

# **Elektroneninduzierte Reaktionen in dünnen organischen Molekülfilmen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Vorgelegt dem Promotionsausschuss  
des Fachbereichs 2 (Chemie/Biologie)  
der Universität Bremen

von

**Claudia Jäggle**

Köln, Dezember 2006

# Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit liefert Einblicke in die Mechanismen elektroneninduzierter Reaktionen dünner Molekülfilme. Dazu wurden verschiedene organische Verbindungen mit Hilfe der HREEL-Spektroskopie untersucht und die Produkte unter Bestrahlung identifiziert. Die beobachteten Reaktionen sind bei vielen der in dieser Arbeit untersuchten Beispiele oberhalb von etwa 10 eV besonders ausgeprägt.

Einfache Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan und Ethylen) scheinen relativ stabil gegenüber Bestrahlung zu sein. Aldehyde (Acet- (AA), Propion- (PA) und Butyraldehyd (BA)) spalten CO ab. Die daraus entstehenden Fragmente reagieren mit den Nachbarmolekülen zu länger-kettigen Aldehyden. Im Falle der zyklischen Ether (Ethylenoxid (EO) und Tetrahydrofuran (THF)) bildet sich als Hauptprodukt ein Aldehyd, welches seinerseits unter weiterer Bestrahlung zu CO und ungesättigten Verbindungen weiterreagiert. Ein mögliches Nebenprodukt ist eine alkoholische Verbindung oder die Enolform des Aldehyds, welches als Zwischenprodukt gebildet wird. Bei EO zeigt sich nach längerer Bestrahlung eine Vernetzung.

Im Fall des THF wurden zusätzlich Reaktionsquerschnitte bestimmt, um zu überprüfen, inwieweit Information über Reaktionssequenzen mittels HREELS zu erhalten ist. Es wurde gezeigt, dass CO nicht nur aus dem primär gebildeten Aldehyd stammt, sondern auch direkt aus THF entsteht.

Bei der Untersuchung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) lag das Hauptaugenmerk in dem Versuch, die aus der Literatur bekannten Gasphaseergebnisse auf die kondensierte Phase zu übertragen. Bei der Bestrahlung mit niedrigen Primärenergien legen Effekte, die auf eine Aufladung des Films zurückgeführt werden, die Bildung von negativen Intermediaten in kondensierter Phase nahe, jedoch können keine bestimmten Produkte identifiziert werden. Bei hohen Primärenergien wurde die Produktion von Ethylen beobachtet, welches vermutlich nach sukzessiver CO Abspaltung, über PA als Zwischenprodukt, entsteht.

Acetonitril wurde letztlich im Zusammenhang mit der Funktionalisierung von Oberflächen unter Einsatz elektroneninduzierter Reaktionen untersucht. Es wurde die Chemisorption von  $\text{CH}_2\text{CN}$  Fragmenten, über das C- oder N-Atom an die freie Bindung des Diamants beobachtet und ein Reaktionsmechanismus formuliert.

# Abstract

This work provides an insight in the mechanisms of electron-induced reactions of thin films. For this, different organic substances were investigated using HREEL spectroscopy and products formed during bombardment were identified. Most of the substances are modified significantly when the incident electron energy is increased above 10 eV.

Simple hydrocarbons like methane, ethane and ethylene seem to be relative stable with respect to electron bombardment. Aldehydes (acet- (AA), propion- (PA) and butyraldehyde (BA)) release CO. Other fragments formed together with CO react with adjacent molecules to a produce longer aldehydes. In the case of cyclic ethers (ethlyeneoxide (EO) and tetrahydrofurane (THF)), the main product is an aldehyde which reacts further to yield CO and unsaturated products. Other less prominent products are alcoholic substances or the enolic form of the aldehyde. After longer bombardment of EO a network is formed.

In addition, cross sections were determined in the case of THF to give information about a reaction sequence. It was shown, that CO is not only formed from the initially produced aldehyde but also from THF itself.

The investigation of  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) aimed at linking known gas phase results to the condensed phase. A charging during bombardment with low-energy electrons indicates the production of negative intermediates in the condensed phase. However, no products could be identified unequivocally. At high energies the formation of ethylene was observed and ascribed to successive CO release, with PA as intermediate.

Finally acetonitrile was studied as a potential agent for the functionalization of surfaces during bombardment with electrons. The chemisorption of  $\text{CH}_2\text{CN}$  fragments on diamond through  $\text{C}_{\text{diam}}\text{-C}$  and  $\text{C}_{\text{diam}}\text{-N}$  linkages was observed and a reaction mechanism was formulated.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>5</b>
<b>1. Elektron-Molekül- Wechselwirkungen</b>	<b>5</b>
1.1 Dipolstreuung	6
1.2 Stoßstreuung	11
1.3 Resonante Streuung	11
<b>III. EXPERIMENTE UND METHODEN</b>	<b>14</b>
<b>1. Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-(HREEL-) Spektroskopie</b>	<b>14</b>
1.1 Allgemeine Funktionsweise eines HREEL-Spektrometers und seiner Komponenten	14
1.2 Unterschiede der verwendeten Spektrometer	18
1.3 Vakuumaufbauten der verschiedenen Apparaturen	22
1.3.1 Aufbau der Apparatur in Deutschland	23
1.3.2 Aufbau der Apparatur in Frankreich	24
1.3.3 Aufbau der Apparatur in Kanada	25
1.4 Methode zur Bestimmung der Schichtdicken	26
1.5 Probenpräparation und verwendete Substanzen	27
1.6 Erstellung der Modellmischungen zur Produktidentifikation in der Auswertung	29
<b>IV ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>31</b>
<b>1. Elektroneninduzierte Reaktionen in Alkanen und Alkenen</b>	<b>31</b>
1.1 Alkane	31
1.1.1 Zuordnung der Schwingungsspektren	31
1.1.2 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung	35
1.2 Ethylen als Repräsentant für Alkene	39
1.2.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums	39
1.2.2 Veränderung der Schwingungsspektren bei Bestrahlung	41

<b>2. Elektroneninduzierte Reaktionen in Aldehyden</b>	<b>44</b>
2.1 Die Spektren von Aldehyden	44
2.1.1 Zuordnung der Schwingungsspektren	44
2.1.2 Zuordnung der elektronischen Spektren	49
2.2 Veränderungen unter Bestrahlung	50
2.2.1 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung	50
2.2.2 Veränderungen der elektronischen Spektren bei Bestrahlung	57
2.3 Identifizierung der Produkte	60
2.3.1 Acetaldehyd (AA)	64
2.3.2 Propionaldehyd (PA)	67
2.3.3 Butyraldehyd (BA)	70
2.4 Formulierung eines Reaktionsmechanismus	72
<b>3. Elektroneninduzierte Reaktionen in zyklischen Ethern und Estern</b>	<b>77</b>
3.1 Ethylenoxid	77
3.1.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums	77
3.1.2 Veränderung der Schwingungsspektren bei Bestrahlung	79
3.1.3 Analyse der Produkte bei $E_0 = 15.5$ eV	81
3.2 Tetrahydrofuran	89
3.2.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums	89
3.2.2 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung	92
3.2.3 Das elektronische Spektrum und Veränderungen bei Bestrahlung	97
3.2.4 Analyse der Produkte anhand der Schwingungsspektren bei Bestrahlung mit $E_0 = 15.5$ eV	100
3.2.5 Analyse der Produkte anhand der elektronischen Spektren bei Bestrahlung mit $E_0 = 14$ eV	106
3.3 $\gamma$ -Butyrolacton (GBL)	110
3.3.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums	111
3.3.2 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung	114
3.3.3 Zuordnung des elektronischen Spektrums und Veränderungen bei Bestrahlung	120
3.2.1 Identifikation der Produkte und Vergleich mit Gasphasenexperimenten	122

<b>4. Bestimmung der Streuquerschnitte und Formulierung eines Reaktionsmechanismus</b>	<b>130</b>
4.1 Methode zur Bestimmung von Streuquerschnitten	130
4.2 Ausschluss von Effekten des Restgases	133
4.3. Bestimmung der bestrahlten Fläche	135
4.4 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die Bildung von Aldehyden aus THF	137
4.5 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die Bildung von CO aus PA	138
4.6 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für den Zerfall von PA	142
4.7 Abschätzung der Bildung von CO aus THF	144
4.8 Kinetisches Modell der Reaktionsabfolge und Diskussion der Wirkungsquerschnitte	145
<b>5. Acetonitril (AN)</b>	<b>147</b>
5.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums	147
5.2 Elektroneninduzierte Reaktionen im Multilagenfilm	149
5.2.1 Veränderungen des Schwingungsspektrums und Analyse der Produkte	149
5.3 Funktionalisierung einer hydrierten Diamantoberfläche	159
5.3.1 Veränderungen im Schwingungsspektrum	159
5.3.2 Vorschlag eines Reaktionsmechanismus	162
<b><u>V. ZUSAMMENFASSUNG</u></b>	<b><u>164</u></b>
<b><u>VI. LITERATUR</u></b>	<b><u>167</u></b>
<b><u>ERKLÄRUNG</u></b>	<b><u>174</u></b>
<b><u>DANK</u></b>	<b><u>175</u></b>

# I. Einleitung

Die Grundlage für chemische Vorgänge sind Veränderungen in der Elektronenhülle eines Atoms oder Moleküls. Sämtliche Faktoren, welche die Elektronendichte in einer bestimmten Bindung oder an bestimmten Atomen einer Substanz beeinflussen, führen zu einer starken Veränderung in der Reaktivität. Mit dieser Sichtweise wird klar, dass auch die Wechselwirkung von freien Elektronen mit einem Molekül chemische Reaktionen auslösen kann.

Diese elektroneninduzierten Reaktionen spielen eine wichtige Rolle in Prozessen zur Oberflächenmodifizierung [1,2,3]. Technische Anwendungen sind zum Beispiel auf dem Gebiet der Elektronenstrahlolithographie zu finden [4,5]. Ebenfalls sind elektroneninduzierte Reaktionen von Bedeutung beim Auftreten von Strahlenschäden in biologischer Materie, was im Hinblick auf die Krebsforschung von Interesse ist [6,7]. Des Weiteren wird über ihre Einflüsse bei atmosphärischen Zerfallsprozessen diskutiert [8,9]. Die meisten dieser Prozesse finden unter dem Einfluss hochenergetischer Röntgen- oder UV-Strahlung statt oder es werden Elektronen im keV Bereich eingesetzt. Unter diesen Bedingungen werden jedoch in hohem Maße Sekundärelektronen mit Energien unterhalb 20 eV erzeugt [10,11,12,13], welche für die eigentlichen Reaktionen verantwortlich sind. Daher ist es wichtig, elektroneninduzierte Reaktionen bei Energien unterhalb von 20 eV zu untersuchen. In diesem Energiebereich spielen auch resonante Prozesse, das heißt, die Wechselwirkung zwischen Elektron und Molekül durch Ausbildung kurzlebiger anionischer Zustände, eine wichtige Rolle. Schon in den 60er Jahren wurde erkannt, dass Moleküle bei der Wechselwirkung mit niederenergetischen Elektronen unter Elektronenanlagerung und Bildung negativer Fragmentationen zerfallen können [14]. Diese Reaktionswege spielen neben direkten Kanälen, bei denen durch elektronische Anregung reaktive neutrale Spezies entstehen, eine wichtige Rolle bei der Chemie, die durch niederenergetische Elektronen ausgelöst wird. Für ein umfassendes Verständnis der stattfindenden Prozesse ist allerdings zum einen eine qualitative Analyse anhand der Identifikation entstehender Produkte erforderlich. Zum anderen ist es wichtig, kinetische Parameter, wie zum Beispiel Streuquerschnitte der Produktbildung, zu bestimmen.

Viele Experimente zu elektroneninduzierten Reaktionen werden mittels elektronenstimulierter Desorption (ESD) durchgeführt [15,16]. Dabei wird ein auf ein Substrat kondensierter Molekülfilm mit Elektronen einer bestimmten Energie bestrahlt. Gleichzeitig findet die Detektion desorbierender Fragmente mittels Massenspektrometrie statt. Mit dieser Methode fehlt allerdings die Information der in kondensierter Phase zurückbleibenden Substanzen. Mittels hochaufgelöster Elektronen-Energieverlust- (HREEL-) Spektroskopie ist es möglich, die Veränderungen in einem Molekülfilm durch die Aufnahme von Spektren im vibronischen, sowie elektronischen Bereich zu verfolgen. Dabei findet die Detektion unter gleichzeitiger Bestrahlung mit Elektronen einer definierten Energie statt [17,18,19]. Ein Vorteil gegenüber der optischen Spektroskopie ist, dass aufgrund Austauschwechselwirkungen oder resonanter Prozesse, die üblichen Auswahlregeln nicht vorhanden sind. Des Weiteren ist diese Methode aufgrund ihrer hohen Oberflächenempfindlichkeit von Interesse. In einem kondensierten Film hängt die Tiefe, in welcher noch Produkte gebildet werden, von der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Film ab. Da die Reaktion somit hauptsächlich an der Oberfläche stattfindet [20], bilden sich - relativ zur gesamten Masse - sehr geringen Mengen an Produkt, welche nur mittels einer ausreichend oberflächensensitiven Analysetechnik detektiert werden können.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Teilaspekte elektroneninduzierter Reaktionen behandelt. Zum einen wurden die unter Bestrahlung gebildeten Produkte einfacher Modellsubstanzen anhand vibronischer und elektronischer HREEL-Spektren identifiziert und verschiedene Mechanismen für die Reaktion diskutiert. Zum anderen wurde versucht, die aus der Literatur bekannten Gasphasenergebnisse auf die kondensierte Phase zu übertragen.

Das Gebiet der elektroneninduzierten Reaktionen ist sehr breit gefächert. Bekannt ist, dass Elektronen je nach Energie in einem Molekül verschiedene Reaktionen auslösen. Beispiele hierfür sind die Abspaltung von H in Alkanen durch dissoziative Elektronenanlagerung [21], von CO in sauerstoffhaltigen Alkylderivaten [22,23] oder die Umsetzung von Cyclopropan zu Propen [19]. Um das Gebiet der elektroneninduzierten Reaktionen zu überschauen, ist es wichtig, ein Basiswissen der Reaktionen verschiedener Substanzklassen zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit werden Ergebnisse zu Bestrahlungen an zyklischen Ethern (Tetrahydrofuran und Ethylenoxid), sowie Aldehyden (Acet-, Propion- und Butyraldehyd) vorgestellt. Weitere Untersuchungen betreffen Methan und Ethan als Repräsentanten für Alkane und Ethylen als Beispiel einer ungesättigten Verbindung. Zur Formulierung der



hierbei stattfindenden Reaktionsmechanismen werden aus der organischen Chemie bekannte Reaktionen herangezogen.

Ein interessanter Aspekt elektroneninduzierter Reaktionen besteht darin, dass es prinzipiell möglich ist, die Reaktionswege unter Bestrahlung mit Hilfe der Primärenergie der Elektronen zu steuern. Zum Beispiel bildet  $\gamma$ -Butyrolacton in der Gasphase bei verschiedenen Primärenergien der Elektronen unterschiedliche Fragmente [22]. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Substanz untersucht, um zu überprüfen, ob sich diese Ergebnisse aus der Gasphase auf die kondensierte Phase übertragen lassen.

Um Strahlenschäden in biologischer Materie zu verstehen, arbeiten verschiedene Arbeitsgruppen an Fragmenten der DNA mit dem Ziel, die Elementarschritte der Zerstörungsprozesse im kompletten DNA Strang zu verstehen [24-46]. In dieser Arbeit wird THF untersucht, welches den Desoxyriboseabschnitt der DNA repräsentieren soll. Dabei wurden die Produkte unter Bestrahlung mit Elektronen verschiedener definierter Energien anhand von HREEL Schwingungsspektren identifiziert. Zusätzlich wurde für eine Primärenergie von 14 eV der Streuquerschnitt für die Produktbildung mittels Analyse der elektronischen Spektren ermittelt. Eine Methode zur Bestimmung absoluter Reaktionsquerschnitte mit Hilfe der HREEL-Spektroskopie wurde erst im Laufe der letzten Jahre entwickelt [18,23,47]. Dabei wird die Intensität einer Produktbande in der Reaktionsmischung mit seiner Intensität in einer hergestellten Mischung bekannter quantitativer Zusammensetzung verglichen. Über die bekannte Stromdichte und auf der Basis einfacher kinetischer Modelle kann die Bestimmung des Streuquerschnittes erfolgen. Allgemein existieren Bestimmungen von Streuquerschnitten mit Hilfe der HREEL-Spektroskopie für die Bildung von CO in dünnen Aceton- [23] und Methanolfilmen [18], sowie von Propen in Multilagenfilmen von Cyclopropan [19]. Diese Untersuchungen beschränken sich jedoch auf die Bildung eines einzigen Produktes, während es offensichtlich ist, dass die Bestrahlung mit Elektronen eine Mischung verschiedener Substanzen liefert. Zum Beispiel wurden Oligomere in Cyclopropan detektiert [48] und die Abspaltung von CO aus Aceton impliziert, dass Kohlenwasserstoffe im Film zurückbleiben. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor Leon Sanche in Sherbrooke/Kanada war es möglich, Reaktionsstreuquerschnitte zu bestimmen, wobei der Schwerpunkt in der Aufklärung ganzer Reaktionssequenzen lag. Als Erweiterung erster Studien an THF [49], in welcher die Bildung eines Aldehyds quantifiziert wurde, beinhaltet diese Arbeit daher eine zusätzliche

Streuquerschnittsbestimmung der Produkte von Propionaldehyd, um genauere Aussagen über stattfindende Folgereaktionen zu erhalten.

Von technischem Interesse ist die Funktionalisierung von halbleitenden Materialien mit kleinen organischen Gruppen, besonders in Hinsicht auf eine mögliche Anwendung der Bildung chemischer oder biologischer Sensoren oder in der Molekularelektronik [50-52]. Des Weiteren eröffnet die Funktionalisierung mit kleinen organischen Gruppen einen Weg zur weiteren chemischen Modifizierung der Halbleiteroberflächen, wie zum Beispiel die Anbindung der DNA an mit Carbonsäuregruppen funktionalisierte Substratoberflächen [53]. Nasse und trockene chemische Methoden wurden entwickelt, welche teilweise mittels Photonen oder Elektronen ausgelöst werden [54,55]. Dabei wurden Siliziumsubstrate am ausgiebigsten studiert [50]. Zum Beispiel werden amorphe hydrierte Silizium Oberflächen nach Abscheidung eines dünnen  $\text{CF}_4$  Films unter Bestrahlung mit langsamen Elektronen floriert [1]. In den letzten Jahren jedoch gewann Diamant immer mehr an Bedeutung aufgrund seiner guten elektrischen, chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften und seiner biologischen Verträglichkeit [56]. Ein weiteres Interesse, Diamant als Substrat zu verwenden, ist die gut entwickelte Herstellung von Diamantfilmen auf mikroelektronisch kompatiblen Substraten mit Hilfe der Chemischen Gasphasenabscheidungsmethode aus Methan- und Wasserstoffgasmischungen [57]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusammen mit der Arbeitsgruppe von Roger Azria an der Université Paris Sud ein Versuch unternommen, eine inerte hydrierte Diamantoberfläche durch die Abscheidung weniger Monolagen Acetonitril unter Bestrahlung mit langsamen Elektronen zu funktionalisieren. Anhand der Ergebnisse wird ein Mechanismus der in diesen Prozess involvierten Reaktionsschritte vorgeschlagen.

Die durch diese Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse liefern eine breit gefächerte Einsicht in die Komplexibilität elektroneninduzierter Reaktionen. Über die Bestrahlungsexperimente wird eine Übersicht der Reaktionen verschiedener Substanzklassen erhalten. Des Weiteren werden Aussagen über die Unterschiede von Experimenten in der Gasphase und kondensierter Phase gegeben. Die Bestimmung von Reaktionsquerschnitten und neu entwickelte Methoden der Auswertung entschlüsseln Reaktionswege in Folgereaktionen. Darüber hinaus zeigen die Experimente, dass es möglich ist, Oberflächen nicht nur mit einzelnen Atomen, sondern auch mit kleinen chemischen Gruppen zu funktionalisieren.

## II. Theoretische Grundlagen

### 1. Elektron-Molekül- Wechselwirkungen

Die unter Bestrahlung mit Elektronen den Molekülen zugeführten Energien können leicht über den typischen Aktivierungsenergien thermischer Reaktionen und sogar den Dissoziationsenergien chemischer Bindungen liegen, die 250 kJ/mol (2.6 eV) bis 500 kJ/mol (5.2 eV) betragen. Somit könnte man annehmen, dass bei höheren Elektronenenergien alle chemischen Bindungen gespalten werden. Das ist jedoch nicht der Fall, weil Elektronen zum einen in der Regel nur einen Bruchteil ihrer Energie abgeben und zum anderen – ähnlich der Photochemie – zu elektronisch angeregten Zuständen führen können. Da für eine Verbindung ein Grundzustand und mehrere angeregte Zustände möglich sind, ist der Umfang der möglichen elektroneninduzierten Reaktionen weitaus größer als in der Photochemie oder dem Gebiet der rein thermischen Reaktionen. Hinzu kommt die Möglichkeit, dass das Elektron kurzzeitig in einem unbesetzten Molekülorbital eingefangen wird. Das entstehende temporäre negative Ion (TNI) wird als Resonanz bezeichnet [58]. Der Zerfall des TNIs kann die gleichen Prozesse nach sich ziehen wie die nichtresonanten Anregungen (Abb. 1), nämlich den Rotations-, Vibrations oder elektronischen Übergängen. Zusätzlich kann die Anlagerung des Elektrons zur Dissoziation des Moleküls führen.

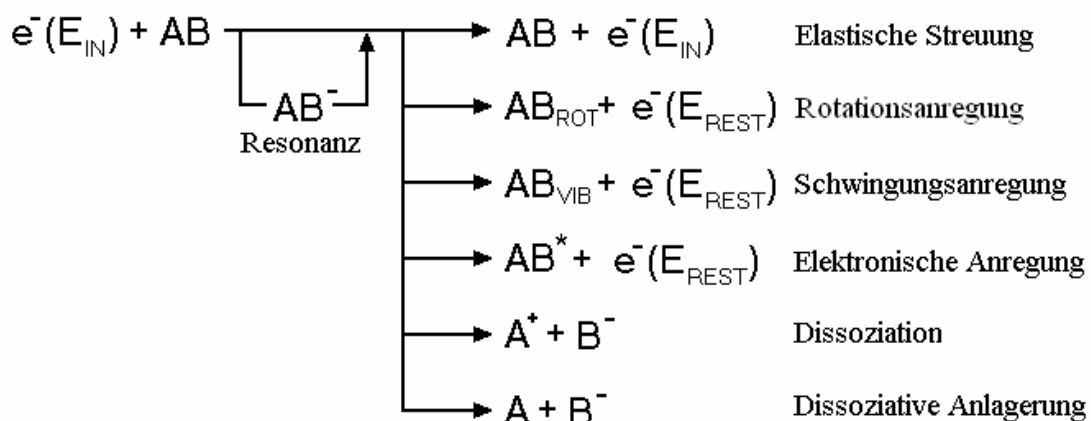


Abbildung 1: Folgeprozesse der Wechselwirkung von Elektronen mit Molekülen

Im Folgenden werden die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen der Dipolstreuung, der Stoßstreuung und der resonanten Streuung vorgestellt und deren physikalische Grundlagen erläutert. Experimentell lassen sich die einzelnen Mechanismen jedoch nicht immer scharf trennen. Zusätzlich kann in Multilagenfilmen ein Elektron durch Eindringen in den Film mehrmals einen Energiebetrag abgeben [59,60]. Diese Mehrfachstreuung soll hier nicht ausführlicher behandelt werden.

## 1.1 Dipolstreuung

Unter dem Begriff Dipolstreuung versteht man eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen Elektron und Molekül, bei der das Elektron ab einem Abstand von etwa  $100 \text{ \AA}$  Übergänge im Molekül induzieren kann [61]. Die effektivste Wechselwirkung zur Anregung im Molekül findet in einem Abstand von  $60 - 100 \text{ \AA}$  statt [62,63]. Zur Beschreibung dieser Anregung mit Hilfe des Bildladungskonzeptes werden folgende Voraussetzungen benötigt: Die Moleküle adsorbieren auf einer idealen, das heißt vollkommen glatten und nicht absorbierenden Oberfläche, deren Reflexionskoeffizient  $R$  unabhängig von der Elektronenenergie ist. Diese Annahme ist zulässig, wenn die wechselwirkenden Elektronen eine kinetische Energie im Bereich weniger eV aufweisen [63,64]. Weiterhin werden Wechselwirkungen der Probenmoleküle untereinander vernachlässigt [61,63,65].

Ein auf die Oberfläche einfallendes Elektron erzeugt ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld  $E(t)$ , auf das die Elektronen im Metall reagieren. Diese induzierte Ladungsdichte liefert am Ort des Moleküls einen additiven Beitrag zum Gesamtfeld und kann durch eine Bildladung des einfallenden Elektrons ersetzt werden (Abb. 2).

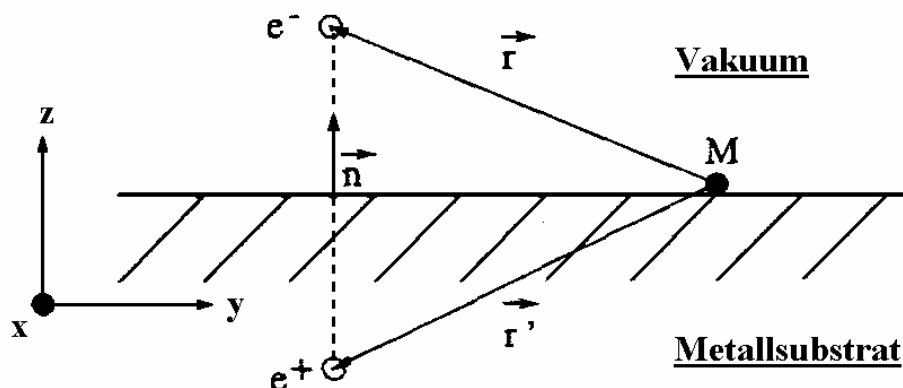


Abbildung 2: Graphische Darstellung des Bildladungskonzeptes

Dieses Konzept gilt nur, wenn die Frequenz  $\Omega$  für eine Anregung im Molekül sehr viel kleiner ist als die Plasmafrequenz  $\omega_p$  des Metalls ( $\hbar\Omega \approx 0,1 \text{ eV}$  aber  $\hbar\omega_p \approx 10 \text{ eV}$ ) [65]. Die Elektronen im Metall können so dem langsam variierenden externen Feld folgen und zu jeder Zeit eine statisch induzierte Ladungsdichte aufbauen. Das daraus resultierende Feld am Ort des Moleküls steht senkrecht auf der Oberfläche und berechnet sich nach [65]:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{e\vec{r}}{r^3} - \frac{e(\vec{r} - 2\vec{n}\vec{n} \cdot \vec{r})}{r^3} \right] = \frac{e}{2\pi\epsilon_0} \vec{n} \frac{\vec{n} \cdot \vec{r}}{r^3} \quad (1)$$

mit:  $\vec{E}$  Vektor des elektrischen Feldes

$\vec{n}$  Einheitsvektor in z-Richtung

$\vec{r}(x, y, z)$  Ortsvektoren des Elektrons bezüglich des Moleküls M

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen und dem Molekül M kann durch den Hamiltonoperator

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (2)$$

beschrieben werden. Hierbei ist  $\vec{\mu}$  der Vektoroperator des Übergangsdipolmoments und  $\vec{E}$  ist die Superposition der elektrischen Felder des externen Elektrons und seiner Bildladung. Um eine quantenmechanische Beschreibung des inelastischen Streuprozesses durchzuführen, werden die Elektronen als ebene Welle beschrieben. Die auf die Oberfläche einfallenden Elektronen befinden sich in einem zylindrischen Strahl mit makroskopischem Radius (0,1 bis 1 mm). In dieser Größenordnung ist es möglich, den Impuls der Elektronen fast vollständig zu bestimmen [65]. Die Wellenfunktion lautet somit:

$$\Psi(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (3)$$

mit:  $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  Energie des Elektrons

m Masse des Elektrons

$\hbar\vec{k}$  Impuls des Elektrons

Die unter dem Spiegelwinkel reflektierten Elektronen sind ebenfalls durch einen zylindrischen Strahl derselben Größenordnung begrenzt und die Wellenfunktion lautet [65]:

$$\Psi(\vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi)} \quad (4)$$

mit:  $\vec{k}' = \vec{k} - 2\vec{n}\vec{n} \cdot \vec{k}$

$\varphi$  ist hierbei die Phasenverschiebung durch die Reflexion der Elektronen an der Substratoberfläche. Mit der Interferenz der einfallenden und ausfallenden Wellen am Ort des Moleküls (Abb. 3) ergibt sich die Gesamtwellenfunktion als Superposition:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} (e^{i\vec{k}\vec{r}} + e^{i(\vec{k}'\vec{r} + \varphi)}) e^{-i\omega t} \quad (5)$$

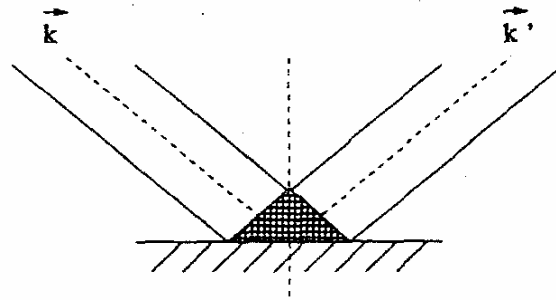


Abbildung 3: Interferenzregion des einfallenden und gestreuten Elektrons

Die Anzahl der Elektronen, die eine Flächeneinheit der Metalloberfläche in einer Zeiteinheit treffen, ist gegeben durch [65]:

$$I = |\Psi(\vec{k}_0)|^2 \frac{p_0}{m} \cos \alpha = \frac{p_0}{m(2\pi)^3} \cos \alpha \quad (6)$$

wobei  $\alpha$  den Winkel zwischen einfallendem Elektronenstrahl und der Oberflächennormalen beschreibt.

Es sei nun  $|A\rangle$  der Grundzustand und  $|B\rangle$  der angeregte Zustand des Moleküls. Die Übergangsrate  $\dot{P}$  für einen Prozess, in welchem das Molekül von  $|A\rangle$  nach  $|B\rangle$  angeregt wird und gleichzeitig ein Elektron während des Streuvorgangs vom Zustand  $\Psi(\vec{k}_0)$  in den Zustand  $\Psi(\vec{k}_1)$  übergeht, wird mit Fermis Goldener Regel erhalten:

$$\dot{P} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle B\Psi(\vec{k}_1) | H' | A\Psi(\vec{k}_0) \rangle \right|^2 \delta(\Omega + \omega_1 - \omega_0) \quad (7)$$

Um den Streuquerschnitt für einen Anregungsprozess zu erhalten, muss  $\dot{P}$  über alle möglichen Endzustände des Elektrons integriert und durch I geteilt werden:

$$\sigma = \frac{m^2 (2\pi)^4}{\hbar^4 \cos \alpha} \frac{p_1}{p_0} \int \left| \langle B\Psi(\vec{k}_1) | H' | A\Psi(\vec{k}_0) \rangle \right|^2 d\Omega(\vec{k}_1) \quad (8)$$

Dabei sind  $p_0$  und  $p_1$  die Impulse des Elektrons vor beziehungsweise nach der Anregung des Moleküls. Mit den Gleichungen (1), (2) und (8) erhält man einen differentiellen Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m\mu e}{\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \frac{p_1}{p_0} \frac{1}{\cos\alpha} \left| 2\pi^2 \left\langle \Psi(\vec{k}_1) \left| \frac{z}{r^3} \right| \Psi(\vec{k}_0) \right\rangle \right|^2 \quad (9)$$

Hierbei ist  $\mu = \langle B | \mu_z | A \rangle$  die z-Komponente des dynamischen Dipolmoments des Moleküls.

Da das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche steht (siehe oben), finden nur Anregungen im Molekül statt, die ein nichtverschwindendes Übergangsdipolmoment entlang der z-Richtung haben. Dies ist die Oberflächenauswahlregel, die analog in der IR-Spektroskopie bei Reflexionsgeometrie existiert. Die Bedingungen, unter denen diese Regel gültig ist, werden später noch genauer diskutiert.

Mit Gleichung (5) ergibt sich ein Ausdruck für den Streuquerschnitt, der die verschiedenen in Abbildung 4 dargestellten Reflexionsprozesse berücksichtigt:

$$\left\langle \Psi(\vec{k}_1, \vec{k}'_1) \left| \frac{z}{r^3} \right| \Psi(\vec{k}_0, \vec{k}'_0) \right\rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{z \geq 0} \frac{z}{r^3} \left( e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} + e^{i(\vec{k}_0 - \vec{k}'_1) \cdot \vec{r}} + e^{i[(\vec{k}'_0 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r} + \phi]} + e^{i[(\vec{k}'_0 - \vec{k}'_1) \cdot \vec{r} - \phi]} \right) d^3\vec{r} \quad (10)$$

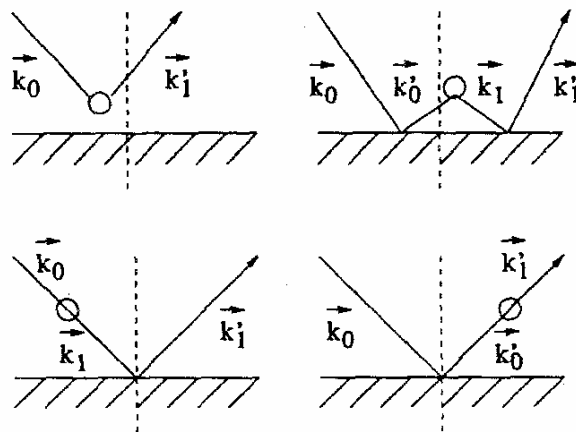


Abbildung 4: Reflexionsprozesse

Bei nicht zu großen Winkelabweichungen vom Spiegelstrahl [61] wird der Streuquerschnitt in guter Näherung gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m\mu e}{\pi\epsilon_0\hbar^2} \right)^2 \frac{p_1}{p_0} \frac{1}{\cos\alpha} \frac{|\vec{k}'_0 - \vec{k}'_1|^2}{|\vec{k}_0 - \vec{k}_1|^4} \quad (11)$$

Der im Zähler stehende Ausdruck gibt die Änderung der Wellenvektoren parallel zur Oberfläche an, wenn das Elektron inelastisch am Molekül gestreut wird. Im Nenner steht die Änderung der Gesamtwellenvektoren während des Prozesses, die ihr Minimum am Spiegelwinkel hat. Ist die Primärenergie der Elektronen  $E_0$  viel größer als der Energieverlust,

werden die dipolgestreuten Elektronen mit hoher Intensität in Reflexionsrichtung beobachtet. Abbildung 5 zeigt die aus Gleichung (11) resultierende Intensitätsverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen in der Ebene des einfallenden Elektronenstrahls für  $\alpha = 47,7^\circ$ ,  $E_0 = 1,4 \text{ eV}$  und  $\Delta E = 0,25 \text{ eV}$  [65]. Berechnungen mit Gleichung (11) zeigen, dass sich die Winkelverteilung verbreitert und die Intensität in Reflexionsrichtung abnimmt, wenn der Energieverlust bei konstanter Primärenergie  $E_0$  größer wird [66]. Dipolerlaubte Schwingungen werden also mit hoher Intensität in Reflexionsrichtung (specular) beobachtet. Bei abweichenden Winkelgeometrien (off-specular) zeigen diese Banden einen Intensitätsverlust.

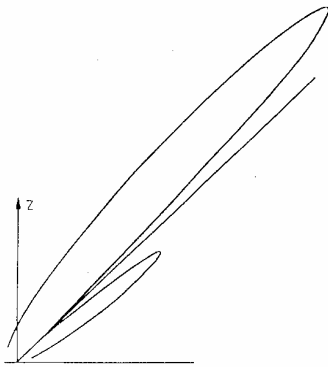


Abbildung 5: Intensitätsverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen in der Ebene des einfallenden Elektronenstrahls gemäß Gleichung (11) für  $\alpha = 47,7^\circ$ ,  $E_0 = 1,4 \text{ eV}$  und  $\Delta E = 0,25 \text{ eV}$

Die oben abgeleitete Oberflächenauswahlregel, nach der die Dipolstreuung nur IR-aktive Schwingungen mit einem Übergangsdipolmoment in z-Richtung anregen kann, beruht auf dem Bildladungskonzept. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen ist diese Konzept jedoch nicht mehr anwendbar, so dass die Oberflächenauswahlregel ihre Gültigkeit verliert:

- Befindet sich das Molekül weiter entfernt von der Oberfläche, so hat das E-Feld, mit dem das Molekül wechselwirkt, neben seiner z-Komponente auch noch eine x- und y-Komponente. Somit können nicht nur IR-aktive Schwingungen angeregt werden, deren Übergangsdipolmoment in z-Richtung orientiert ist, sondern auch solche, die ein Übergangsdipolmoment entlang der x- oder y-Richtung haben.
- Ist die Anregungsfrequenz  $\omega_{\text{exc}}$  nicht mehr klein gegen die Plasmafrequenz  $\omega_p$ , können die Elektronen im Metallsubstrat dem E-Feld des einfallenden Elektrons nicht mehr folgen und das Konzept der Bildladung bricht zusammen.
- Ist die Reflektivität der Probe verringert, muss Gleichung (5) mit einem Reflexionskoeffizienten korrigiert werden, entsprechend:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{k}') = \Psi(\vec{k}) + R \cdot \Psi(\vec{k}')$$



## 1.2 Stoßstreuung

Die Stoßstreuung ist im Gegensatz zu der Dipolstreuung eine kurzreichweitige Wechselwirkung im Bereich atomarer Größenordnungen. Das Elektron wird im Gegensatz zur Dipolstreuung direkt an den Atompotentialen des Adsorbats gestreut [67]. In der quantenmechanischen Beschreibung müssen neben höheren Multipolen und Polarisationswechselwirkungen ebenfalls auch Austauschwechselwirkungen berücksichtigt werden, die die Anregung spinverbotener Übergänge ermöglichen [58]. Eine mathematische Beschreibung ist dementsprechend aufwendig, daher beschränkt sich seine Beschreibung hier auf qualitative Aspekte.

Mit der Stoßstreuung ist eine große Impulsänderung des Elektrons verbunden, wodurch das gestreute Elektron in der Regel stark aus seiner ursprünglichen Flugbahn abgelenkt wird. Folglich ergibt sich im Vergleich zur Dipolstreuung eher eine isotrope Winkelverteilung. Schwingungen, die durch Stoßstreuung angeregt werden, zeigen in Spiegelgeometrie weniger Intensität als durch Dipolstreuung angeregte Banden. Allerdings sinkt die Intensität der Dipolstreuung bei anderen Winkeln so stark, dass Schwingungen in off-specular Position mit vergleichbarer Intensität zu beobachten sind wie durch Dipolstreuung angeregte Banden. In dieser Position ist dann keine scharfe Trennung der Anregungsmechanismen möglich, da in der Regel sowohl Stoß- als auch Dipolstreuung einen Beitrag leisten [68]. Bei geordneten Proben kann eine Unterscheidung zwischen Dipol- und Stoßstreuung anhand des unterschiedlichen Winkelverhaltens vorgenommen werden. Untersuchungen an dünnen Filmen von Cyclopropan zeigen, dass durch Analyse des Mehrfachverlustes im Schwingungsspektrum auch bei ungeordneten Proben qualitativ zwischen stoßbeziehungsweise dipolangeregten Schwingungen unterschieden werden kann [69].

## 1.3 Resonante Streuung

Die resonante Streuung ist wie die Stoßstreuung eine kurzreichweitige Wechselwirkung. Das hierbei entstehende temporäre negative Ion (TNI) besitzt eine Lebensdauer zwischen  $10^{-10}$  und  $10^{-15}$  s [58]. Zur Klassifizierung ist das Konzept des Elternzustandes (*parent state*) nützlich (Tab. 1). Dies ist der Zustand des neutralen Moleküls, bevor ein Elektron eingefangen wird [70]. Bei einer Ein-Teilchen- (*1-particle*) Resonanz ist der Elternzustand

der Grundzustand des Moleküls. Ein eintreffendes Elektron wird in einem unbesetzten Orbital eingefangen. Die Zwei-Teilchen-Ein-Loch- (*2-particle-1-hole*) Resonanz hat einen elektronisch angeregten Elternzustand, der durch Anregung eines Elektrons von einem besetzten in ein unbesetztes Orbital erhalten wird.

Tabelle 1: Klassifikation von Resonanzen

<u>Konfiguration</u>	<u>Energie vgl. mit Elternzustand</u>	<u>Elternzustand</u>	<u>Name der Resonanz</u>
1p	Höher	Elektronischer Grundzustand	„Simple“ shape
2p, 1h	Höher	Elektronisch angeregter (oft Valenz-) Zustand	Core excited shape
2p,1h	Niedriger	Elektronisch angeregter (oft Rydberg-) Zustand	Feshbach

Bei *Shape*-Resonanzen wird das Elektron aufgrund der Form des Elektronen-Molekül-Potentials eingefangen. Durch Überlagerung des attraktiven Polarisations- und des repulsiven Zentrifugalpotentials des Elektrons ergibt sich eine Potentialbarriere. Dies bedingt die quasistationäre Bindung des Elektrons [68]. Die *Core excited shape* ist im Unterschied zur *Simple shape* eine *2p,1h* Resonanz, deren Elternzustand oft ein Valenzzustand ist. Ausgangszustand bei der *2p,1h Feshbach* Resonanz ist oft ein hochangeregter Rydberg-Zustand. Hier ist die Energie des Anions geringer als die des Elternzustandes. Aus diesem Grund haben *Feshbach*-Resonanzen eine längere Lebensdauer (bis  $10^{-10}$  s) als *Shape*-Resonanzen (1-100 fs) [67]. Allgemein hängt die Lebensdauer der *Shape* Resonanzen von der Energie des Anions und der Höhe der Barriere ab.

Im Gegensatz zu Dipol- und Stoßstreuung treten Resonanzen nur bei bestimmten Stoßenergien  $E_0$  auf und erhöhen die Streuquerschnitte einzelner Anregungsprozesse drastisch. Beim Einfang des Elektrons geht das Molekül vom Elternzustand in einen elektronischen Zustand des Molekülanions über. Bei diesem Vorgang passt sich die Molekülgeometrie der neuen elektronischen Struktur an. Beim nichtdissoziativen Zerfall des Anions bleibt das Molekül in verschiedenen Moden der Schwingungsanregung zurück, die durch auf Symmetrieargumenten basierenden Auswahlregeln festgelegt sind [71,72]. Bei *1p-shape* Resonanzen werden nur jene Schwingungen angeregt, die bei der Besetzung des virtuellen Molekülorbitals in ihren Normalkoordinaten der Änderung der Gleichgewichtsabstände folgen. Sofern die Moleküle in wohldefinierter Geometrie auf einer

Oberfläche adsorbieren, reflektiert die Messung der Winkelverteilung der gestreuten Elektronen dann die Symmetrie der resonanten Zustände (auf der Oberfläche) und die Orientierung der Molekülachse [71]. Bei einem bestimmten Energieverlust zeigt die Energieabhängigkeit der resonanten Streuquerschnitte je nach Lebensdauer des Anions Schwingungsstrukturen mit einzeln isolierten Peaks oder breite Signale [73].

Zusätzlich gibt es noch den Fall der dissoziativen Anlagerung (DA), bei der das TNI in neutrale und geladene, thermodynamisch stabile Fragmente zerfällt. Ein einfaches Beispiel hierfür ist die 10 eV Resonanz bei Alkanen [21]. Mit Hilfe der Massenspektrometrie wurde unter der Bestrahlung mit Elektronen die Produktion von  $H^-$ -Ionen detektiert. Ein Maximum dieser Produktion findet sich immer bei Primärenergien um 10 eV. Bei dieser Energie besetzt das einfallende Elektron ein antibindendes C-H-Orbital. Dies führt zu einer niedrigeren Bindungsordnung und somit ist die Wahrscheinlichkeit eines Bindungsbruchs erhöht. Einen ausgiebigen Einblick in die Mechanismen solcher DEA Prozesse liefert [74].

## **III. Experimente und Methoden**

### **1. Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-(HREEL-) Spektroskopie**

In dieser Arbeit wurden aufgrund der Kooperation mit anderen Forschungsgruppen verschiedene Apparaturen verwendet. Aus diesem Grund folgt zunächst eine Beschreibung der allgemeinen Funktionsweise eines HREEL-Spektrometers und seiner Komponenten. Im Anschluss wird kurz auf die Besonderheiten der verwendeten Apparaturen und Vakuumaufbauten eingegangen.

#### **1.1 Allgemeine Funktionsweise eines HREEL-Spektrometers und seiner Komponenten**

Die wesentlichen Komponenten des HREEL-Spektrometers sind der Monochromator, die Probenkammer und der Analysator. Im Monochromator wird der Elektronenstrahl erzeugt, monochromatisiert und auf die Probe fokussiert. In der Probenkammer werden die Elektronen an der zu untersuchenden Substanz gestreut. Der Analysator erfasst die gestreuten Elektronen und selektiert sie nach der Energie. Abbildungen der verwendeten Spektrometer befinden sich im nächsten Abschnitt.

Der Elektronenstrahl wird im Monochromator mittels einer Kathode durch thermische Emission erzeugt. Ein zusätzliches negatives Potential am sogenannten Repeller dient zur Abstoßung der Elektronen. Im anschließenden Blendensystem (elektrostatische Linse) wird an die mittlere Blende ein vergleichsweise hohes Potential angelegt, um die Elektronen zu beschleunigen und um eine hohe Raumladung an der Kathode zu verhindern. Die anderen Blenden dienen der horizontalen und vertikalen Fokussierung des Strahls auf den Eingangsspalt des Deflektor-Energie-Analysators [75], in dem die Elektronen monochromatisiert werden. Ein zweites Blendensystem dient zur Fokussierung des monochromatischen Elektronenstrahls auf die zu untersuchende Substanz in der Probenkammer, wo die in Kapitel II beschriebenen Streuvorgänge stattfinden. Die

Primärenergie wird mit Hilfe des Potentials zwischen dem letzten Element der Blende und der Probenkammer festgelegt.

Der Analysator erfasst die unter einem bestimmten Winkel gestreuten Elektronen und fokussiert sie zur Energieselektion mittels eines dritten Blendensystems in einen weiteren Deflektoranalysator. Je nach Spektrometertyp befindet sich hinter dem Austrittsspalt des Deflektors ein weiteres Blendensystem, das die Elektronen zur Detektion auf den Eingang eines Channeltrons abbildet.

Zur Selektion der Elektronen nach der Energie werden verschiedene Arten von Analysatoren benutzt, wobei hier nur auf zylindrische und hemisphärische Deflektoranalysatoren eingegangen wird (Abb. 6). Zylindrische Deflektoranalysatoren (CDA) bestehen aus zwei konzentrisch angeordneten Platten, welche die Form von Zylinderausschnitten mit einem typischen Winkel von  $127^\circ$  besitzen. Oberhalb und unterhalb dieser Anordnung befinden sich zwei planare, der Geometrie zugeschnittene Deckelplatten. Der hemisphärische Analysator (CHA) besteht dagegen aus zwei konzentrischen Halbkugeln (Abb. 6(b)).

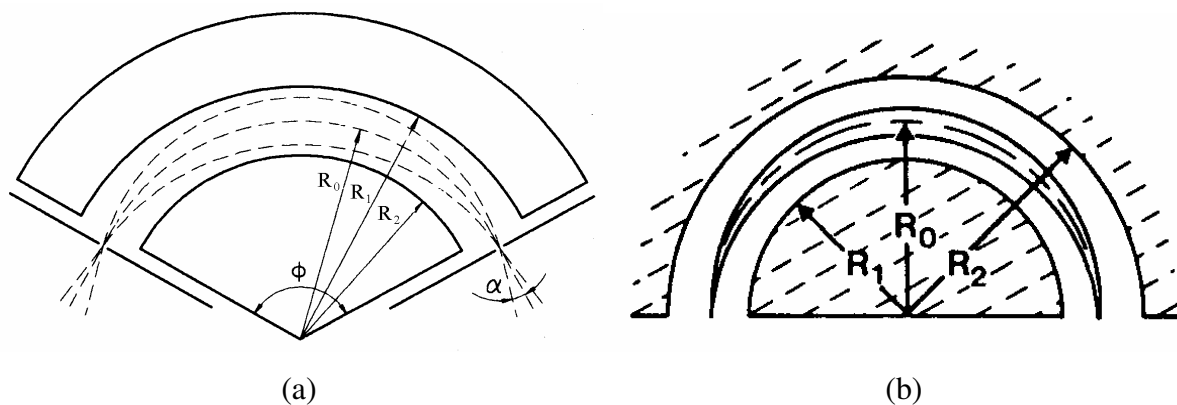


Abbildung 6: (a) Der zylindrische Deflektoranalysator (b) Der hemisphärische Deflektoranalysator

Im Inneren der Kondensatoren wird die Bewegung der Elektronen entlang der Äquipotentiallinien des elektrischen Feldes durch das Gleichgewicht zwischen der Zentrifugalkraft und der Ablenkung im elektrischen Feld bestimmt. Abbildung 6(a) zeigt, dass zylindrische Deflektoranalysatoren Elektronen auf den Austrittspalt fokussieren, welche in einem gewissen Bereich der Winkel  $\alpha$  in der Hauptebene (hier Papierebene) in den Eintrittspalt eintreten. Der Potentialunterschied der Deckelplatten dient hauptsächlich zur Kompression des passierenden Elektronenstrahls. Durch direktes Hintereinanderschalten

zweier zylindrischer Analysatoren erhält man eine schrittweise Verringerung der energetischen Halbwertsbreite des Elektronenstrahls. Die Flächen im Zylinder sind mit einer Sägezahnstruktur versehen, welche zu einer Minimierung der Untergrundstruktur führt, die durch sogenannte *ghost-peaks* entsteht. Diese beruhen auf Elektronen, die die Energiebedingung nicht erfüllen, aber auf die Deflektionsflächen aufprallen und zufällig durch den Ausgangsschlitz reflektiert werden. Hemisphärische Deflektoranalysatoren besitzen aufgrund ihres Aufbaus den Vorteil der zweidimensionalen Fokussierung, das heißt dass auch Elektronen in den Austrittsspalt fokussiert werden, deren Eintrittswinkel von der Papierebene abweicht.

Die Durchgangsenergie  $E_0$  eines zylindrischen Analysators ist gegeben durch [62]

$$E_0 = \frac{e\Delta V}{2\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (32)$$

$$\text{Mit } \Delta V = V_2 - V_1 \quad \text{und} \quad V_1 = V\left(1 + 2\ln\frac{R_1}{R_0}\right)$$

$$V_2 = V\left(1 + 2\ln\frac{R_2}{R_0}\right),$$

während die eines hemisphärischen Analysators gegeben ist mit [76]:

$$E_0 = \frac{e\Delta V}{\left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (32)$$

$$\text{Mit } \Delta V = V_2 - V_1 \quad \text{und} \quad V_1 = V\left(3 + 2\frac{R_0}{R_1}\right)$$

$$V_2 = V\left(3 + 2\frac{R_0}{R_2}\right)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $\Delta V$  die Potentialdifferenz zwischen den Deflektorplatten,  $R_1$  beziehungsweise  $R_2$  sind die Radien und  $R_0$  ist die Mittenbahn (Abb. 6). Die Energieselektion erfolgt somit durch Anlegen verschiedener Potentiale an die äußeren und inneren Platten.

In der HREEL-Spektroskopie wird die Auflösung durch die Halbwertsbreite  $\Delta E_{1/2}$ , das heißt die Peakbreite bei halber Höhe, angegeben. Der allgemeine Ausdruck für die relative Auflösung lautet:

$$\frac{\Delta E}{E} = a\omega + b(\Delta\alpha)^2 + c(\Delta\beta)^2 \quad (33)$$

Dabei hängt  $\omega$  mit der Breite des Eintritts- beziehungsweise Austrittsspalts zusammen und  $\Delta\alpha$  beziehungsweise  $\Delta\beta$  sind die horizontale und vertikale Winkelabweichung des eintretenden Strahls.

Die Fokussierung des Elektronenstrahls wird mit Hilfe von elektrostatischen Linsen erreicht. Dabei ist die Ablenkung von Elektronen sowohl mittels eines Magnetfeldes als auch eines elektrischen Feldes möglich [77,78]. In den verwendeten HREEL-Spektrometern werden jedoch nur elektrostatische Linsen zum Einsatz gebracht. Es existieren verschiedene Variationen von Linsen. So genannte Zylinderlinsen sind aufgebaut aus koaxialen Zylindern. Als Spezialfall davon können Apertur- oder Lochlinsen angesehen werden, deren Elektroden aus dünnen Platten mit einem Loch bestehen und somit eine sehr geringe Zylinderlänge im Vergleich zum Durchmesser besitzen. Eine weitere Variation besteht in der Anzahl der Elektroden. Die einfachsten Fälle bilden Doppel- und Dreielementlinsen. Die Grundlagen der Verhaltensweise von Elektronen in solchen Dreielement- oder Zoomlinsen werden in [78] ausführlich beschrieben. Des Weiteren hängen die Fokussierungseigenschaften solcher Linsensysteme sehr stark von den Verhältnissen der Zylinderlänge, des Abstandes zwischen den Elektroden, der angelegten Spannungen und des Lochdurchmessers zueinander ab [79,80]. Die Komplexität dieses Gebiets zeigt sich besonders in dem Buch von Harting und Read [81], welches sich ausschließlich der Berechnung von so genannten Zoomkurven von Linsen mit verschiedenen Parametern widmet und deshalb in dieser Arbeit nicht ausführlich beschrieben wird.

Die Elektronenoptik zeigt viele Parallelen mit der Lichtoptik. In der Lichtoptik ändert ein Strahl seine Richtung, wenn er von einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_1$  in ein Medium mit anderem Brechungsindex  $n_2$  geht entsprechend dem Snellius Gesetz  $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$ . Analoges gilt für Elektronen, welche aus einem Gebiet mit dem Potential  $V_1$  in ein Gebiet mit  $V_2$  gelangen. Der aus dem optischen Gesetz dem Brechungsindex analoge Parameter ist hierbei die Geschwindigkeit der Elektronen, welche proportional zur Quadratwurzel ihrer Energie ist und somit ergibt sich für den Ausfallswinkel  $\alpha_2$  eines zur Hauptebene im Winkel  $\alpha_1$  einfallenden Strahls folgendes Gesetz [82]:

$$\sqrt{E_1} \cdot \sin \alpha_1 = \sqrt{E_2} \cdot \sin \alpha_2$$

Die Detektion der Elektronen erfolgt mit einem Channeltron. Allgemein werden zur Detektion geringer Ströme (weniger als  $10^{-14}$  A) Elektronen-Vervielfacher benutzt [82]. Der

Aufbau besteht aus einer Reihe von Elektroden, die als Dynoden bezeichnet werden. Die Primärelektronen, das heißt, die an der Oberfläche gestreuten und energiselektierten Elektronen, schlagen auf die Metalloberfläche einer Dynode. Dabei werden Sekundärelektronen ausgestoßen, welche auf eine weitere Dynode beschleunigt werden und dort ebenfalls durch Stoß weitere Sekundärelektronen herausschlagen. Detektiert wird die entstandene Lawine der Sekundärelektronen. Channeltrons sind eine wichtige Variante des Elektronenvervielfachers. Sie besitzen anstatt mehrerer Dynoden eine kreisförmig durchgehende Dynode aus einem halbleitenden Material [83].

## 1.2 Unterschiede der verwendeten Spektrometer

Für diese Arbeit wurden drei verschiedene Spektrometer verwendet, deren technischen Unterschiede im folgenden genauer beschrieben werden. Für die Untersuchung elektroneninduzierter Reaktionen aller hier beschriebenen Substanzen anhand von Schwingungsspektren wurde die zuvor in Köln und mittlerweile in Bremen stehende Anlage verwendet. Für die quantitativen Untersuchungen zur Bestimmung der Streuquerschnitte wurde die Apparatur in Sherbrooke/Kanada herangezogen und die Versuche zur Funktionalisierung einer Diamantoberfläche wurden an der Université Paris Sud in Frankreich durchgeführt.

Die in Frankreich und Deutschland verwendeten Spektrometer sind verschiedene Generationen des Ibach-Typs [84] und sind somit im technischen Aufbau fast identisch. In Abbildung 7 ist deshalb nur der Aufbau des Spektrometers in Deutschland skizziert und beschriftet. Zur Erzeugung der Elektronen dient ein Repeller-Typ-Kathoden-Emissionssystem [85], welches aus einer Wolfram-Haarnadelkathode und drei anschließenden Deflektorplatten besteht, um eine Verstellung des Strahls parallel und senkrecht zum Eintrittsspalt des Energieselektors zu ermöglichen. Ein Unterschied des in Frankreich verwendeten Modell IB500 [86], besteht darin, dass dort eine  $\text{LaB}_6$ - anstelle einer Wolfram-Kathode verwendet wird. Die Vorteile von  $\text{LaB}_6$ -Kathoden sind ein stärkeres Emissionsvermögen aufgrund niedrigerer Austrittsarbeit der Elektronen, bei entsprechender Behandlung eine längere Lebensdauer und eine schmalere Energieverteilung der emittierten Elektronen. Jedoch sind sie viel teurer als Wo-Haarnadelkathoden und aufwendiger in der Handhabung. Zum Beispiel muss die Spannung aufgrund der Empfindlichkeit des Materials über Stunden langsam bis zur Betriebsfertigkeit schrittweise erhöht werden, während eine Wo-Haarnadelkathode innerhalb



weniger Minuten einsatzbereit ist. Hinter dem Emissionssystem folgen zwei hintereinander geschaltete Zylinderanalysatoren als Vor- und Hauptmonochromator. Zur Fokussierung des Strahls auf die Probe, sowie zur Erfassung der gestreuten Elektronen dienen jeweils Linsen, die aus drei Elementen bestehen und symmetrisch zueinander aufgebaut sind. Ein weiterer Unterschied des IB500 zu dem in Deutschland verwendeten Spektrometer liegt in einem mit den A-Blenden des Repellers identischen C-Linsensystem, das sich zwischen Analysator und Channeltron befindet. In der Praxis wird das Potential des C-Linsensystems jedoch nicht verändert, da die Elektronen nach dem Passieren des Analysators bereits die gewünschte Energie, Auflösung und Richtung besitzen.

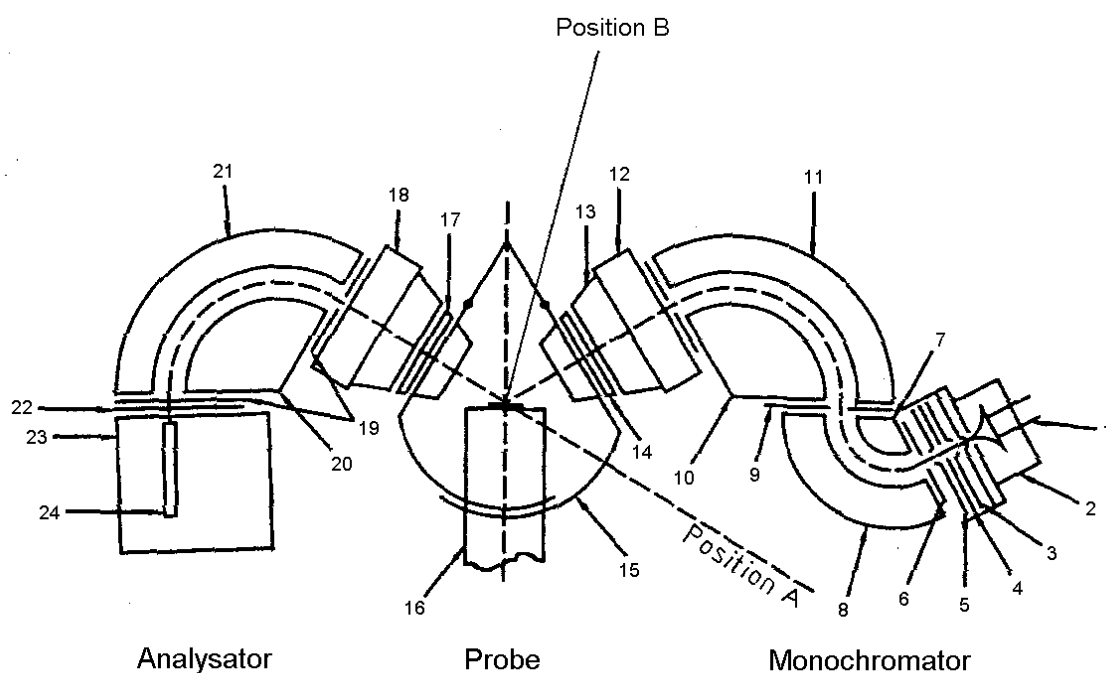


Abbildung 7: Das Ibach - HREEL-Spektrometer in Deutschland

- |    |                            |    |   |
|----|----------------------------|----|---|
| 1  | Wolfram-Haarnadelkathode   | 13 | Blende B <sub>1</sub>   |
| 2  | Repeller                   | 14 | Blende B <sub>2</sub>   |
| 3  | A <sub>1</sub> -Blende     | 15 | Probenkammer  |
| 4  | A <sub>2</sub> -Blende     | 16 | Kaltkopfprobenhalter mit Probe                                      |
| 5  | A <sub>3</sub> -Blende     | 17 | Blende B <sub>3</sub>   |
| 6  | Vormonochromator-Eingang   | 18 | Blende B <sub>4</sub>   |
| 7  | Vormonochromator-Innen     | 19 | Eintritts- und Austrittsblende des<br>Analysators (kurzgeschlossen) |
| 8  | Vormonochromator-Außen     | 20 | Analysator-Innen  |
| 9  | Hauptmonochromator-Eingang | 21 | Analysator-Außen  |
| 10 | Hauptmonochromator-Innen   | 22 | Channeltron-Blende  |
| 11 | Hauptmonochromator-Außen   | 23 | Channeltron-Gehäuse   |
| 12 | Hauptmonochromator-Ausgang | 24 | Channeltron   |

Das in Deutschland verwendete Spektrometer ist auf einem Justiertisch aus nicht-magnetischem Edelstahl montiert. So ist die Bewegung parallel und horizontal zur Bewegungsrichtung des Kryostaten gegeben. Der Monochromator lässt sich in einem Winkelbereich von  $14^\circ$  (Position A in Abb.1) bis  $120^\circ$  (Pos. B) zur Probennormalen verstellen. Der Analysator ist fest bei  $60^\circ$  eingestellt. Eine sogenannte Spiegelgeometrie (specular) wird somit durch Einstrahlen der Elektronen im Winkel von  $60^\circ$  zur Oberflächennormalen erhalten. Andere Winkel führen zu off-specular Geometrien. Eine Power-Supply-Einheit (PS-ELS) liefert die zur Steuerung des Spektrometers benötigten Spannungen. Die Kommunikation des PS-ELS mit dem Rechner erfolgt über eine IEEE-Buskarte [75]. Über ein Mess- und Steuerprogramm können alle experimentell erforderlichen Parameter festgelegt und Daten erfasst werden. Die Auflösung der mit diesem Instrument typischerweise erhaltenen Spektren liegt im Bereich von 8 bis 15 meV.

In der französischen Apparatur ist das Spektrometer fest und die Probe kann in ihrer Position verändert werden. Während der Analysator wiederum eine feste Position besitzt, ist der Monochromator von direkter Durchschussposition ( $0^\circ$ ) an bis zu  $78^\circ$  verstellbar. Specular Messungen werden mit einem Winkel von  $55^\circ$  zur Probennormalen durchgeführt. Die Verarbeitung der Signale, sowie die Regelung der Optik werden per Computer durchgeführt, welcher direkt die Anzahl der Elektronen (Counts) in Abhängigkeit ihres Energieverlustes liefert. Das Spektrometer erreicht Auflösungen von bis zu 2 meV.

Das Spektrometer der Arbeitsgruppe aus Sherbrooke/Kanada ist ein Eigenbau und unterscheidet sich somit von den Ibachspektrometern. In Abbildung 8 befindet sich der Aufbau mit einer genauen Beschriftung der einzelnen Elemente.

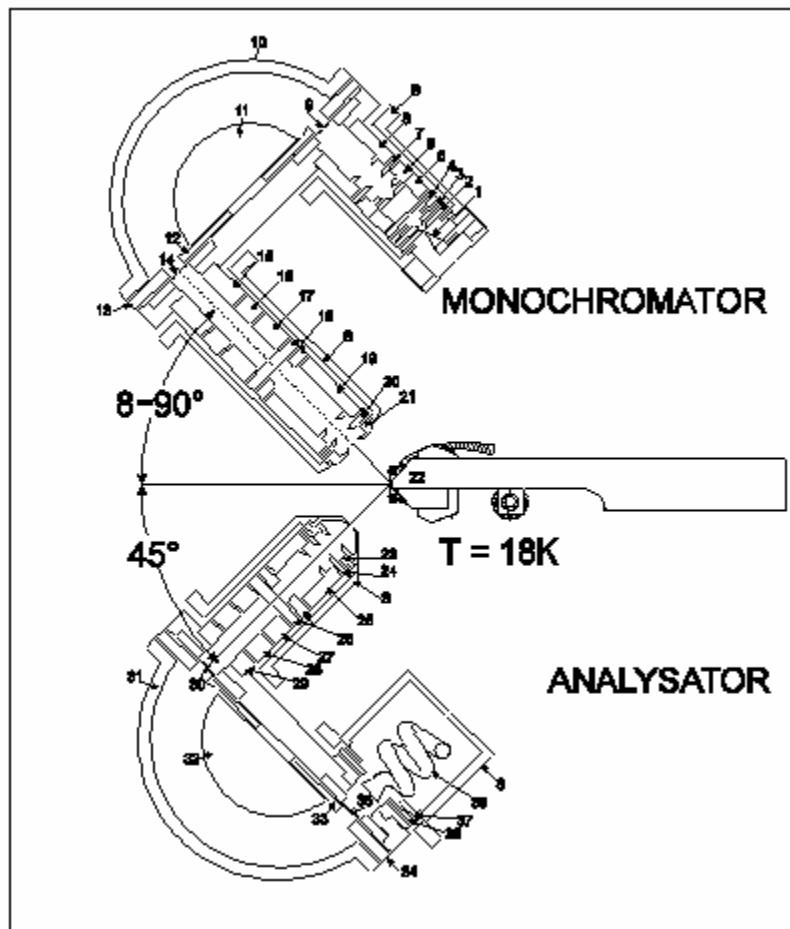


Abbildung 8: Das Spektrometer in Kanada

- |          |   |
|----------|---|
| 1        | Wolfram-Filament  |
| 2        | Anode zur Extraktion der Elektronen                       |
| 3,4,5    | Deflektorplatten zur Richtungsjustierung                  |
| 6,7,8    | Fokussierungslinse mit drei Elektroden                    |
| 9        | Eintrittsspalt in den Monochromator                       |
| 10,11    | Deflektorplatten des hemisphärischen Deflektoranalysators |
| 12,13    | Ringe zur Korrektur der Randfehler                        |
| 14       | Ausgangsspalt des hemisphärischen Deflektoranalysators    |
| 15,16,17 | Zylinderlinse mit $P = 2$ und $Q = 2$                     |
| 18,26    | Deflektorplatten  |
| 19,20,21 | Lochlinsen mit $P=6$ und $Q=5$                            |
| 22       | Probe   |
| 23,24,25 | Lochlinsen mit $P = 4$ und $Q = 6$                        |
| 27,28,29 | Zylinderlinse mit $P = 2$ und $Q = 2$                     |
| 30       | Eintrittsspalt in den Analysator (0.015" x 0.045")        |
| 31,32    | Deflektorplatten des hemisphärischen Deflektoranalysator  |
| 33,34    | Ringe zur Korrektur der Randfehler                        |
| 35       | Ausgangsspalt der hemisphärischen Deflektoranalysatoren   |
| 36       | Deflektorplatten  |
| 37       | Gehäuse Channeltron                                       |
| 38       | Channeltron   |
| S        | Abschirmungsgehäuse                                       |

Zur Elektronenemission dient ein Wolfram-Filament (1). Im Anschluss befindet sich ein übliches Repellersystem. Der Hauptunterschied zu den Ibach-Spektrometern besteht darin, dass zur Energieselektion sowohl im Monochromator als auch im Analysator mit hemisphärischen Deflektoranalysatoren eingesetzt wird. Da sich bei diesen Analysatortypen meist Störungen an den Rändern bilden, sind zur Korrektur Ringe (12,13,33,34) am Ausgang der Selektoren angebracht. Eine ausführlichere Studie zu den Effekten von Randstörungen wird in [87] beschrieben.

Die Bestimmung von Streuquerschnitten erfordert die genaue Fokussierung des Strahls auf die Probe ohne Veränderung der Position und des Durchmessers des Elektronenstrahls über einen größeren Primärenergiebereich (1-25 eV). Aus diesem Grund enthält dieses Spektrometer mehr elektrostatische Zoomlinsen, deren Parameter (P und Q) genau bestimmt sind. Ein erstes Linsensystem bilden drei Elektroden (6,7,8.) vor dem Deflektoranalysator, welche den Elektronenstrahl in den Eintrittsspalt fokussieren. Am Ende des Monochromators, sowie am Anfang des Analysators befinden sich zwei hintereinander geschaltete Linsensysteme, welche symmetrisch zueinander aufgebaut sind. Das Hintereinanderschalten einer Zylinder- und einer Lochlinse erlaubt die genaue Fokussierung des Strahls auf die Probe. Die an den einzelnen Elektroden angelegten Spannungen werden hier manuell über Potentiometer eingestellt. Zur Erfassung der gemessenen Daten dient ebenfalls ein Computer. Eine ausführliche Beschreibung des Spektrometers befindet sich in [88].

Bei diesem Spektrometer kann der Monochromator von  $8^\circ$  bis zu  $80^\circ$  zur Probennormalen verändert werden, während der Analysator bei  $45^\circ$  fest steht. Die erreichbare Auflösung liegt im selben Bereich wie bei der Aparatur aus Deutschland.

### **1.3 Vakuumaufbauten der verschiedenen Apparaturen**

Damit die Elektronen ungehindert das gesamte Spektrometer passieren können, dürfen sie auf ihrem Weg nicht mit Gasmolekülen zusammenstoßen. Ihre mittlere freie Weglänge muss größer sein als die zu durchlaufende Bahn. Für Untersuchungen an Oberflächen müssen diese möglichst rein sein. Daher wird in der Oberflächenspektroskopie meist im Ultrahochvakuum ( $p < 10^{-9}$  Torr) gearbeitet.

### 1.3.1 Aufbau der Apparatur in Deutschland

Diese Apparatur besteht aus einem Schleusensystem, Gaseinlasssystem und der Vor- und Hauptkammer (Abb. 9). Das Schleusensystem wurde für keine der vorgestellten Untersuchungen verwendet, deshalb soll hier nur erwähnt werden, dass es ermöglicht, extern präparierte Proben am verlängerten Ende eines Kryostaten in der Vorkammer anzubringen. Die Verlängerung des Kryostaten besteht aus Kupfer und ist vollständig mit einem Strahlenschild aus eloxiertem Aluminium ummantelt. Am Ende ist eine Saphirscheibe angebracht, über die mit zwei Kupferklemmen eine polykristalline Platinfolie gespannt ist, welche als Substrat der präparierten Filme dient. Sie ist bis auf die Kupferklemmen von den übrigen Bauteilen der Anlage elektrisch isoliert. Stromzuleitungen an den Klemmen ermöglichen es, an der Platinfolie ein beliebiges Potential anzulegen und diese durch einen ausreichend starken Heizstrom zur Reinigung auszuglühen.

Das Gaseinlasssystem besteht aus einem Rohrsystem, in dem zwei Vorratsgefäße, die die Substanzen beinhalten, durch Feindosierventile von einer volumenkalierten Dosiereinheit [75] separiert sind. Zur Präparation wird zunächst das Feindosierventil für die entsprechende Probe geöffnet und eine bestimmte Gasmenge, die über die Druckzunahme bestimmt wird, in die Dosiereinheit eingelassen. Zur Bedampfung des Probenträgers wird dann das Eckventil zur Vorkammer geöffnet und bei Erreichen des gewünschten Druckabfalls wieder geschlossen. Nach dem Präparationsvorgang wird das Gaseinlasssystem mittels einer 2 l-Ionenpumpe auf einen Druck von etwa  $1 \times 10^{-6}$  Torr evakuiert.

Der Kryostat ist an einem Faltenbalg montiert, so dass die Probe zwischen Vor- und Hauptkammer über einen Schrittmotor verschoben werden kann. Die Vorkammer wird mittels einer 45-l-Ionenzerstäuberpumpe auf einen Druck von  $10^{-9}$  Torr gebracht. In der Hauptkammer befindet sich das HREEL-Spektrometer. Eine 230-l-Ionenzerstäuberpumpe erzeugt ein Vakuum von  $(1-6) \times 10^{-10}$  Torr. Mit einer zusätzlichen Titan-Sublimationspumpe wird ein Enddruck von etwa  $5 \times 10^{-11}$  Torr erreicht. Da Elektronen mit für das Experiment relevanten kinetischen Energien durch das Erdmagnetfeld stark abgelenkt werden, ist die Innenwand der Hauptkammer mit einer doppelten  $\mu$ -Metallauskleidung beschichtet. Innerhalb der Kammer wird das Magnetfeld damit auf etwa 10 bis 15 mG begrenzt.

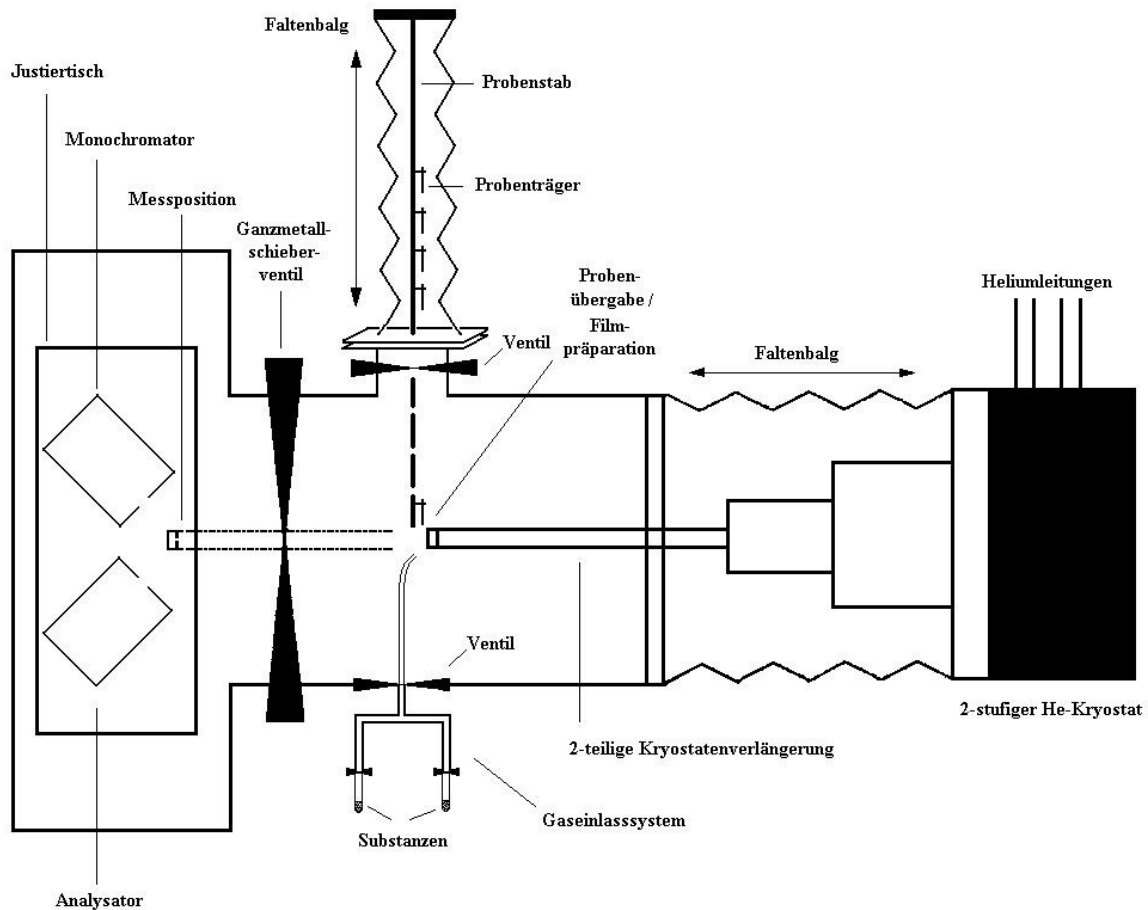


Abbildung 9: Vakuumaufbau der Apparatur in Deutschland

### 1.3.2 Aufbau der Apparatur in Frankreich

Diese Apparatur besteht aus drei Kammern. Auf die Präparationskammer (Abb. 10(1)), welche eine Argon Sputterkanone, eine Quelle für atomaren Wasserstoff, sowie Geräte für LEED (Low Energy Electron Diffraction) und Augerspektroskopie enthält, wird hier nicht genauer eingegangen, da sie für keine der vorgestellten Untersuchungen verwendet wurde. Die zweite Kammer besteht aus Edelstahl und umfasst ein Volumen von 316 L. Sie enthält ein System zur Untersuchung von elektronenstimulierter Desorption (ESD), sowie ein Wo-Wendel, mit dem die Bestrahlung der zu modifizierenden Oberflächen durchgeführt wurde. Die Primärenergie der Elektronen wurde hierbei durch Anlegen eines Beschleunigungspotentials zwischen Wendel und Probe erhalten. Die ganze Kammer ist zur Abschirmung des Erdmagnetfeldes mit  $\mu$ -Metall ausgekleidet. Gepumpt wird diese Kammer mit einer 1000 L/s Turbomolekularpumpe, sowie einer 400 L/s Ionenpumpe. Zum Erreichen eines Enddrucks von  $5 \times 10^{-11}$  Torr ist zusätzlich eine Titan-Sublimationspumpe angebracht, welche leichte Gase wie zum Beispiel  $H_2$  entfernt. In dieser Kammer wurde die

Filmpräparation, sowie die Hydrierung der Diamantoberfläche durchgeführt. Über ein Ventil besteht eine Verbindung zu einem Swagelok- und Cajon-Rohrsystem, welches als Gaseinlasssystem für die zur Film- und Oberflächenpräparation benötigten Substanzen dient. Die Probe ist am Ende eines vertikalen Transferstabs angebracht, welcher um 180° drehbar ist und nach unten in die HREELS Kammer (3) verschoben werden kann. Ein Helium-Kryostat ermöglicht die Kühlung der Probe bis zu 30 K. In der dritten Kammer befindet sich das in Kapitel III-1.2 beschriebene HREEL-Spektrometer. Sie ist ebenfalls komplett mit  $\mu$ -Metall ausgekleidet und mit einer 400 L/s Turbomolekularpumpe wird ein Druck von  $1 \times 10^{-10}$  Torr erhalten.

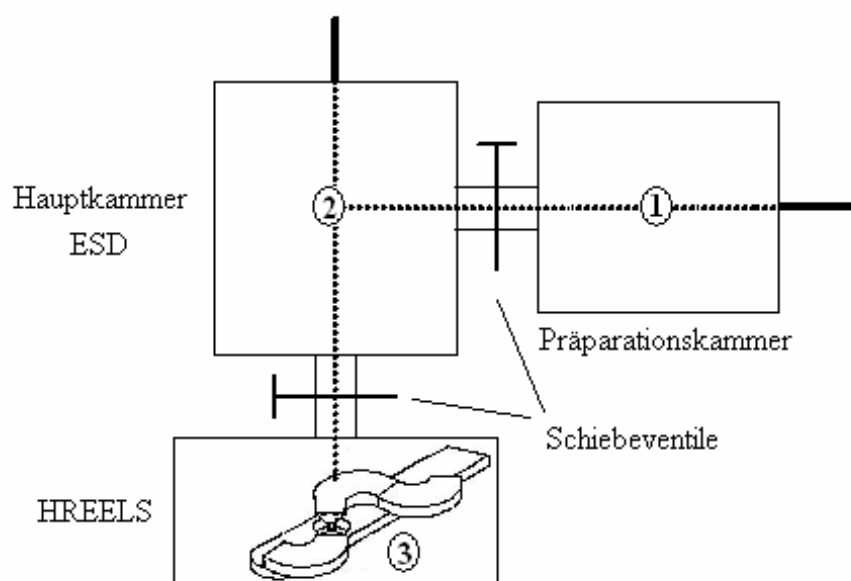


Abbildung 10: Vakuumaufbau der Apparatur in Frankreich

### 1.3.3 Aufbau der Apparatur in Kanada

Diese Apparatur besteht aus einer Hauptkammer, in der Filmpräparation und Experimente stattfinden. Die Abschirmung des Erdmagnetfeldes erfolgt wieder mit einer Auskleidung mit  $\mu$ -Metall. Die Kammer wird mit Hilfe einer Ionenpumpe und einer Titan-Sublimationspumpe, welche zusätzlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, auf einen Druck von  $6 \times 10^{-11}$  Torr gebracht. Durch ein ähnlich wie zu den anderen Apparaturen aufgebautes Gaseinlasssystem wird die abzuscheidende Substanz über ein Stahlröhrchen auf die Probenoberfläche geleitet. Die Molekülfilme werden auf einem Pt(111) Kristall (Johnson und Matthey) abgeschieden, der auf einem Manipulator angebracht ist, so dass eine Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen X, Y und Z erlaubt (Abb. 11) [89]. Zusätzlich kann die Probe um die Z und

X Achse gedreht werden. Zur Kühlung der Probe dient eine Verbindung über einen Kupferblock zu einem Helium-Kryostaten (APD Cryogenicsinc. Allentown, PA), welcher es erlaubt, Temperaturen von bis zu 25 K zu erhalten. Die Reinigung des Kristalls erfolgt zum einen durch Erwärmung auf 1100 K mittels elektrischem Widerstand und zum anderen von Zeit zu Zeit durch Sputtern mit  $\text{Ar}^+$ , gefolgt von einer Erwärmung auf 900 K in Anwesenheit einer Sauerstoffatmosphäre.

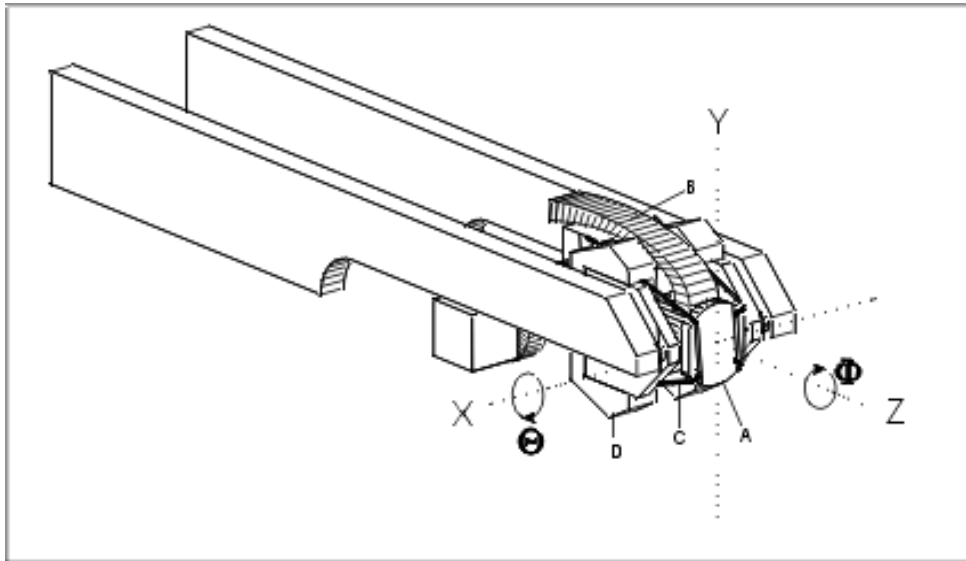


Abbildung 11: Probenhalter der Apparatur in Kanada

#### 1.4 Methode zur Bestimmung der Schichtdicken

Die Bestimmung der Schichtdicken für die Experimente, welche in Kanada durchgeführt wurden, verlief über Transmissionsspektren. Dabei wurde ein Multilagenfilm auf der kalten Probenoberfläche abgeschieden. Im Anschluss wurde der Kryostat abgeschaltet und während des Abdampfens kontinuierlich Transmissionsspektren aufgenommen. Mit immer geringerer Schichtdicke verändern sich diese Spektren. Eine Monolage charakterisiert sich dadurch, dass die Moleküle an die Oberfläche chemisorbiert sind und nicht wie in höheren Lagen physisorbiert. Die Moleküle verbleiben somit mit der zunehmenden Temperatur länger an der Oberfläche haften. Die Transmissionsspektren während dieses Zeitabschnitts bleiben somit unverändert und nach dem Abdampfen der Monolage zeigt sich das bekannte Transmissionsspektrum des Pt-Kristalls. Aus dieser Messung ist somit das Transmissionsspektrum der Monolage bekannt. Um nun eine in die Hauptkammer eingelassenen Gasmenge mit einer Monolage zu korrelieren, wird im Anschluss versucht, das



Transmissionsspektrum durch sukzessives Abscheiden der Substanz zu reproduzieren. Die Abscheidung von Multilagenfilmen erfolgt somit mit der mehrfachen Menge an Gas.

Der Haftkoeffizient ist definiert als Verhältnis der Teilchenstöße, die zu einem Adsorptionskomplex an der Oberfläche führen, zur Gesamtzahl der Stöße aus der Gasphase [83]. Für einen Wert von 1 wird somit ausgegangen, dass jeder Stoss eines Moleküls mit der Oberfläche zur Adsorption führt. Dies ist die Voraussetzung zur Definition eines Langmuirs. Damit erfolgt die Abscheidung einer Monolage innerhalb einer Sekunde bei einem Druck von  $10^{-6}$  Torr. Über diese Rechnung wurden die verwendeten Schichtdicken der Acetonitrilmessungen in Frankreich abgeschätzt.

An der Apparatur aus Bremen wurde eine genaue Schichtdickenbestimmung mittels Benzol vorgenommen [75]. Die Umrechnung auf andere Substanzen erfolgte über eine Abschätzung der Molekülgröße. Da die Schichtdicken somit nicht genau zu bestimmen waren, wird in dieser Arbeit nur angegeben, dass es sich um Multilagenfilme handelt. Sicher ist jedoch, dass die Filme dick genug sind, um keine Effekte des Pt-Substrat zu sehen, das heißt, keine Banden eventuell vorhandener Komplexbildungen der ersten Lage der Moleküle mit dem Metall. Dies wurde verifiziert durch sukzessives Abscheiden der Substanzen unter Aufnahme von Schwingungsspektren, solange bis eine Sättigung der Banden zu erkennen war.

## 1.5 Probenpräparation und verwendete Substanzen

Zur Herstellung der Filme für die HREELS-Experimente in Deutschland wurde zunächst eine bestimmte Gasmenge in das volumenkalibrierte Präparationssystem der Apparatur eingelassen. Anschließend wurde die Stabilisierung des Drucks, aufgrund von Adsorptionsprozessen an den Wänden des Systems, abgewartet. Die Abscheidung der Substanz auf dem Substrat findet statt, bis ein gewünschter Druckabfall im Präparationssystem erreicht war. Der Druck wurde dabei mit einem Baratron gemessen. Während des Einlassens betrug der Vorkammerdruck zwischen  $1 \times 10^{-8}$  und  $5 \times 10^{-8}$  Torr. Nach der Filmpräparation wurde gewartet, bis der Vorkammerdruck unter einen Wert von  $1 \times 10^{-8}$  Torr gefallen war, anschließend die Schleuse zwischen Vor- und Hauptkammer geöffnet und der Film in Messposition gebracht.

Die Filmpräparation an der Apparatur aus Kanada erfolgte analog. Der Druck während des Einlassens betrug hier zwischen  $5 \times 10^{-9}$  Torr und  $1 \times 10^{-8}$  Torr. Da die Filmpräparation hier jedoch in der Hauptkammer stattfand, wurde nach dem Abscheidevorgang eine bestimmte Zeit gewartet, bis nachträglich diffundierende Restbestände des Gases im Zuleitungsrohr auf die Probe eine vernachlässigbare Veränderungen der Schichtdicke ergaben. Die Wartezeiten wurden experimentell bestimmt und betragen bei THF und PA eine halbe Stunde und bei GBL 45 min.

Die Präparation der Filme in Frankreich erfolgte unter Verwendung der Definition eines Langmuir [83]. Hierzu wurde mittels eines Dosierventils ein konstanter Druck der abzuschneidenden Substanz in der Hauptkammer während des gewünschten Zeitintervalls eingestellt. Das Substrat hatte dabei eine Temperatur von 35 K. Zur Herstellung einer hydrierten Diamantoberfläche wurde der Kristall vorher mehrmals kurzzeitig auf  $1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt, um eine nackte Oberfläche zu erhalten. Die Hydrierung erfolgte mittels zwei heißer Wolframfilamente ( $1850^{\circ}\text{C}$ ) 3 cm vor der Probe, über die während eines Zeitraums von 90 min ein konstanter Wasserstoffdruck von etwa  $1 \times 10^{-6}$  Torr aufrechterhalten wurde. Der an den Filamenten entstehende naszierende Wasserstoff reagiert somit mit der Diamantoberfläche und führt zur Hydrierung.

Alle Substanzen wurden wie geliefert, das heißt, ohne weitere Vorreinigung, an der Apparatur angebracht und anschließend in der Dosiereinheit mit flüssigem Stickstoff eingefroren, das überstehende Gas abgepumpt und die Probe danach wieder aufgetaut. Diese so genannten „freeze-pump-thaw-Zyklen“ wurden so oft wiederholt, bis beim Auftauen keine Gasentwicklung aus der flüssigen Phase mehr festgestellt werden konnte. Bei Gasen wurde das ganze Gaseinlasssystem mehrmals mit der Substanz geflutet und anschließend wieder abgepumpt. Bei jedem Wechsel der Verbindung wurde zusätzlich eine Nacht bei einer Temperatur von etwa  $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt. Die Herkunft und Reinheiten der verwendeten Substanzen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Reinheit und Herkunft verwendeter Substanzen

Substanz	Reinheit	Herkunft
Methan	99.995 %	Messer Griesheim
Ethan	99.95 %	Messer Griesheim
Hexan	spectroscopic grade	Fluka
Ethylen	99.95 %	Messer Griesheim
Ethylenoxid (EO)	99.5 + %	Aldrich
Acetaldehyd (AA)	99.5 %	Fluka
Acetaldehyd (AA)*	99.5 + %	Aldrich Chemical
Propionaldehyd (PA)	99 + %	Acros Organics
Propionaldehyd (PA)*	97 %	Aldrich Chemical
Butyraldehyd (BA)	> 99 %	Merck
Butyraldehyd (BA)*	99.5 + %	Aldrich Chemical
Tetrahydrofuran (THF)	> 99.5 %	Fluka
Tetrahydrofuran (THF)*	99.9 %	Aldrich Chemical
$\gamma$ -Butyrolacton (GBL)	> 99 %	Fluka
$\gamma$ -Butyrolacton (GBL)*	> 99 %	Aldrich Chemical
Acetonitril (AN)	99.995 %	Aldrich Chemical

\* Zur Aufnahme der elektronischen Spektren verwendeten Substanzen

## 1.6 Erstellung der Modellmischungen zur Produktidentifikation in der Auswertung

Um eine genauere Vorstellung der Einflüsse von Produktbanden auf das Spektrum der Edukte unter Bestrahlung zu erhalten wurden zur Produktidentifikation so genannte Modellmischungen erstellt. Diese Art der Analyse wurde bereits in früheren Arbeiten herangezogen [19]. Dazu wurden Versuche unternommen, das Spektrum des bestrahlten Edukts zu reproduzieren, indem eine gewichtete Summe aus dem Spektrum des frischen Edukts und einem Referenzspektrum des vermutlich entstehenden Produkts gebildet wurde. Die besten Übereinstimmungen, welche dabei für die betreffenden Substanzen erhalten wurden, sind in den jeweiligen Abschnitten dargestellt.

Um die Analyse zu erleichtern und um einen Einblick in die frühen Schritte der Reaktion zu bekommen, wurde zunächst oft versucht, das Spektrum des Edukts nach geringerer Bestrahlungszeit zu reproduzieren. Bezogen auf frühere Experimente [19] und unter der Annahme, dass die Größenordnung des absoluten Streuquerschnitts für Edukte und Produkte ähnlich ist [für Cyclopropan und PA: 90,91], sollte eine typische Bestrahlungszeit an der Apparatur aus Deutschland zu einer Bildung anfänglicher Produkte mit nur einer geringen Konzentration an Sekundärprodukten führen. Da einige dieser möglichen Reaktionsprodukte

unter Bestrahlung mit Elektronen ebenfalls eine Reaktion erfahren, wurden nicht nur die Spektren der frischen Filme, sondern auch diejenigen nach langer Bestrahlung eingefügt und zur weiteren Analyse benutzt. Es wurde zuvor schon gezeigt, dass solche Sekundärprodukte zum Spektrum der bestrahlten Substanz beitragen können [19].

Da diese beschriebene Prozedur nur einer qualitativen Analyse dient, werden die Bestrahlungszeiten für die Referenzspektren nicht explizit angegeben. Spektren, welche nicht mit bestrahlt (exp) gekennzeichnet werden, wurden aus Daten erhalten, welche in einem Zeitintervall aufgenommen wurden, in dem noch keine Veränderungen zu erkennen waren. Die Bestrahlungszeiten für die mit „exp“ gekennzeichneten Spektren sind in derselben Größenordnung wie diejenigen des bestrahlten Edukts. Diese Näherung erlaubt zumindest zu beurteilen, ob die Übereinstimmung der Modellmischung mit dem Spektrum des bestrahlten Edukts durch die Beachtung von Sekundärreaktionen verbessert werden kann. Teilweise wurden auch Literaturspektren verwendet, welche bei gering unterschiedlichen Primärenergien aufgenommen wurden (Propen [19], Methanol [92], Aceton [93]). Für eine qualitative Analyse ist dies gerechtfertigt, da die Spektren aller Substanzen dieser Arbeit zeigen, dass die Veränderungen der Intensitätsverhältnisse für diese geringen Unterschiede in der Primärenergie unerheblich sind.

Des Weiteren wird der absolute Prozentanteil der zwei gemischten Spektren nicht mit angegeben. Diese Zahlen sind nicht aussagekräftig, weil die absoluten Intensitäten der einzelnen Spektren unbekannt sind. Anstatt dessen wird ein qualitativer Vergleich der relativen Intensitäten zwischen den Modellmischungsspektren und dem Spektrum des bestrahlten Edukts vorgenommen. Dafür wurden die in der Intensität auf die intensivste Bande im Spektrum des bestrahlten Edukts normiert. Für einen vereinfachten Vergleich wurden die einzelnen Spektren zusätzlich leicht durch Bildung des Mittelwerts über benachbarte Punkte geglättet.

## IV Ergebnisse und Diskussion

Das wichtigste Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war es, Einblicke in die Mechanismen elektroneninduzierter Reaktionen in dünnen Molekülfilmen zu erhalten. Damit soll die Basis für eine bessere Kontrolle der Modifizierung solcher Schichten geschaffen werden. Dazu wurde eine Reihe verschiedener organischer Verbindungen mit dem Ziel untersucht, Produkte der Bestrahlung zu identifizieren. Die beobachteten Reaktionen sind bei vielen der in dieser Arbeit untersuchten Beispiele oberhalb von etwa 10 eV besonders ausgeprägt. Exemplarisch werden daher hier in der Regel die Veränderungen bei einer Primärenergie ( $E_0$ ) von 15.5 eV gezeigt und analysiert. Im Fall des Tetrahydrofuran wurden zusätzlich Reaktionsquerschnitte bestimmt, um zu überprüfen, inwieweit Information über Reaktionssequenzen mittels HREELS zu erhalten ist. Acetonitril wurde letztlich auch im Zusammenhang mit einer möglichen Funktionalisierung von Oberflächen unter Einsatz elektronen-induzierter Reaktionen untersucht.

### 1. Elektroneninduzierte Reaktionen in Alkanen und Alkenen

#### 1.1 Alkane

Alkane sind als mögliche stabile Endprodukte zu erwarten bei elektroneninduzierten Reaktionen, die zu einer Spaltung von organischen Molekülen oder einer Oligomerisierung der dabei entstehenden Fragmente führen. Daher werden in diesem Abschnitt die Spektren, sowie die Ergebnisse von Bestrahlungsexperimenten an Methan und Ethan vorgestellt. Zusätzlich wird das Schwingungsspektrum von Hexan mit einbezogen, da es in späteren Abschnitten, im Zusammenhang mit der Bestrahlung größerer Moleküle, mehrfach zur Produktanalyse herangezogen wird.

##### 1.1.1 Zuordnung der Schwingungsspektren

Abbildung 12 zeigt das HREEL-Schwingungsspektrum bei  $E_0 = 15.5$  eV von Multilagenfilmen von Methan (C1), Ethan (C2) und Hexan (C6), abgeschieden auf einer polykristallinen Platinfolie. In Tabelle 3 sind die Bandenlagen aufgelistet und den

entsprechenden Schwingungsmoden zugeordnet. Des Weiteren wird ein Vergleich mit Literaturdaten gegeben [94]. Anzumerken ist, dass entartete Frequenzen nur einmal aufgeführt und zudem nicht alle theoretisch existierenden  $3N-6$  Normalmoden enthalten sind, da die in der Literatur vorhandenen Daten für die größeren Alkane ausschließlich aus IR-Experimenten stammen.

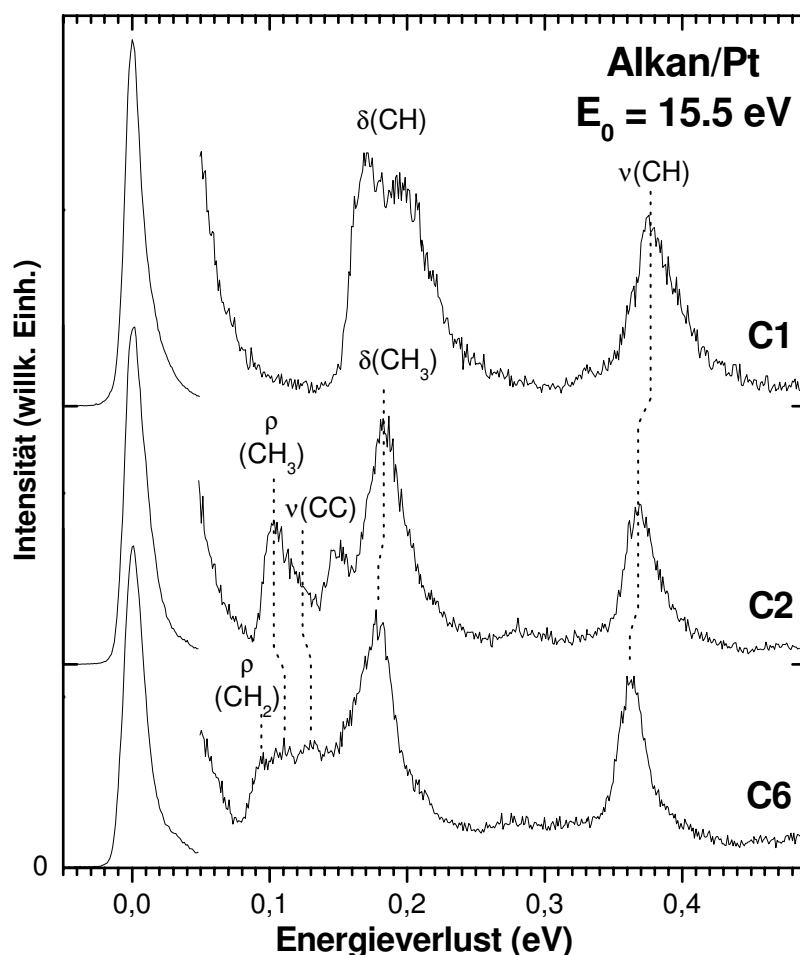


Abbildung 12: HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von Methan (C1), Ethan (C2) und Hexan (C6), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV.

Ein Vergleich der Bandenlagen der verschiedenen Alkane zeigt, dass sich die Bande der CH-Streckschwingungen mit zunehmender Kettenlänge zu immer niedrigeren Energien verschiebt. Während sie im Spektrum von Methan bei 377 meV detektiert werden, befinden sie sich im Ethan- und Hexanspektrum bei 368 bzw. 361 meV. Des Weiteren wird deutlich, dass die jeweils intensivste Bande im Spektrum den entsprechenden  $\text{CH}_x$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden kann (Methan:  $\delta(\text{CH}) = 162$  meV, Ethan:  $\delta(\text{CH}_3) = 183$  meV, Hexan:  $\delta(\text{CH}_3) = 179$  meV). Zusätzlich ist zu erkennen, dass diese Bande aufgrund hinzukommender  $\text{CH}_2$ -Deformationsmoden mit zunehmender Kettenlänge zu

niedrigeren Energien verbreitert ist. Dies wird besonders im Spektrum von Hexan deutlich. Ebenfalls bedingt durch die zunehmende Kettenlänge des Moleküls zeigen sich unterhalb von 150 meV weitere Schwingungsmoden, so dass die Strukturen im Spektrum immer stärker verschmelzen. Bei Hexan führt die Überlagerung der vielen Gerüstschwingungen zu einem breiten, von 93 bis 150 meV verlaufenden Bereich, in dem sich die CC-Streck-, CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-rocking Moden als etwas intensivere Banden um 130, 111 und 91 meV erkennen lassen.

Tabelle 3: Zuordnung der Banden von Methan CH<sub>4</sub>, Ethan C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und Hexan C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Mode	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>		Mode	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		Mode	CH <sub>4</sub>	
	IR <sup>a</sup> [meV]	HREELS <sup>b</sup> [meV]		IR <sup>c</sup> [meV]	HREELS <sup>b</sup> [meV]		IR <sup>c</sup> [meV]	HREELS <sup>b</sup> [meV]
			CH <sub>3</sub> tors.	36 (ν <sub>4</sub> )	(36)			
CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> twist	89 99	94						
CH <sub>3</sub> rock	109 110	111	CH <sub>3</sub> rock	102 (ν <sub>12</sub> )	103			
CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> twist	124							
CC streck	129 132	130	CC streck	123 (ν <sub>3</sub> )	124			
CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> twist	152		CH <sub>3</sub> rock	148 (ν <sub>9</sub> )	147			
CH <sub>2</sub> wag	154	(156)						
CH <sub>2</sub> rock CH <sub>2</sub> twist	161 162							
CH <sub>2</sub> wag	168							
CH <sub>3</sub> bend	169 170							
CH <sub>2</sub> bend CH <sub>3</sub> bend	179 180 181	179	CH <sub>3</sub> bend	171 (ν <sub>6</sub> ) 172 (ν <sub>2</sub> ) 182 (ν <sub>8</sub> ) 182 (ν <sub>11</sub> )	183	CH s def as def	162 (ν <sub>2</sub> ) 190 (ν <sub>4</sub> )	162* 172* 195
CH <sub>2</sub> bend	183							
CH <sub>2</sub> streck CH <sub>3</sub> streck	368 364 362 360 359 354	362	CH <sub>3</sub> streck	359 (ν <sub>5</sub> ) 366 (ν <sub>1</sub> ) 370 (ν <sub>10</sub> ) 368 (ν <sub>7</sub> )	368	CH s streck as streck	362 (ν <sub>1</sub> ) 374 (ν <sub>3</sub> )	(362) 377

<sup>a</sup> feste Phase [95,96], <sup>b</sup> diese Arbeit, <sup>c</sup> Gas [94], \* beobachtete Lage ist abhängig von der Primärenergie

Abbildung 13 zeigt die Spektren von Methan und Ethan, aufgenommen bei verschiedenen Primärenergien. Das Spektrum von Methan bei E<sub>0</sub> = 4 eV fällt im Vergleich zu den bei höheren Primärenergien aufgenommenen Spektren vor allem durch die hohe Intensität der symmetrischen CH-Deformationsschwingung auf. Während diese Bande außerdem bei E<sub>0</sub> = 4 eV mit einer Frequenz von 162 meV mit dem Wert aus der Gasphase übereinstimmt, wird sie im Fall höherer Primärenergien, vermutlich aufgrund ihrer geringeren Intensität und

des Überlapps mit der Bande bei 190 meV, bei 171 meV detektiert. Demgegenüber steigt die Intensität der CH-Streckschwingungsbande zunächst von  $E_0 = 4$  eV bis  $E_0 = 6.5$  eV an, um bei höherem  $E_0$  abzunehmen. Dies steht im Gegensatz zu den übrigen in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, bei denen in der Regel mit immer niedrigerer Primärenergie eine Zunahme dieser Bande relativ zum Gerüstbereich beobachtet wird. Auffällig ist auch die sehr breite Bandenstruktur besonders im 15.5 eV Spektrum. Dieser Habitus wurde ebenfalls in der Gasphase detektiert [97] und einer nicht aufgelösten Rotationsfeinstruktur zugeschrieben. Es wird somit vermutet, dass die Methanmoleküle genügend klein sind, um selbst in kondensierter Phase noch eine Rotation ausführen zu können.

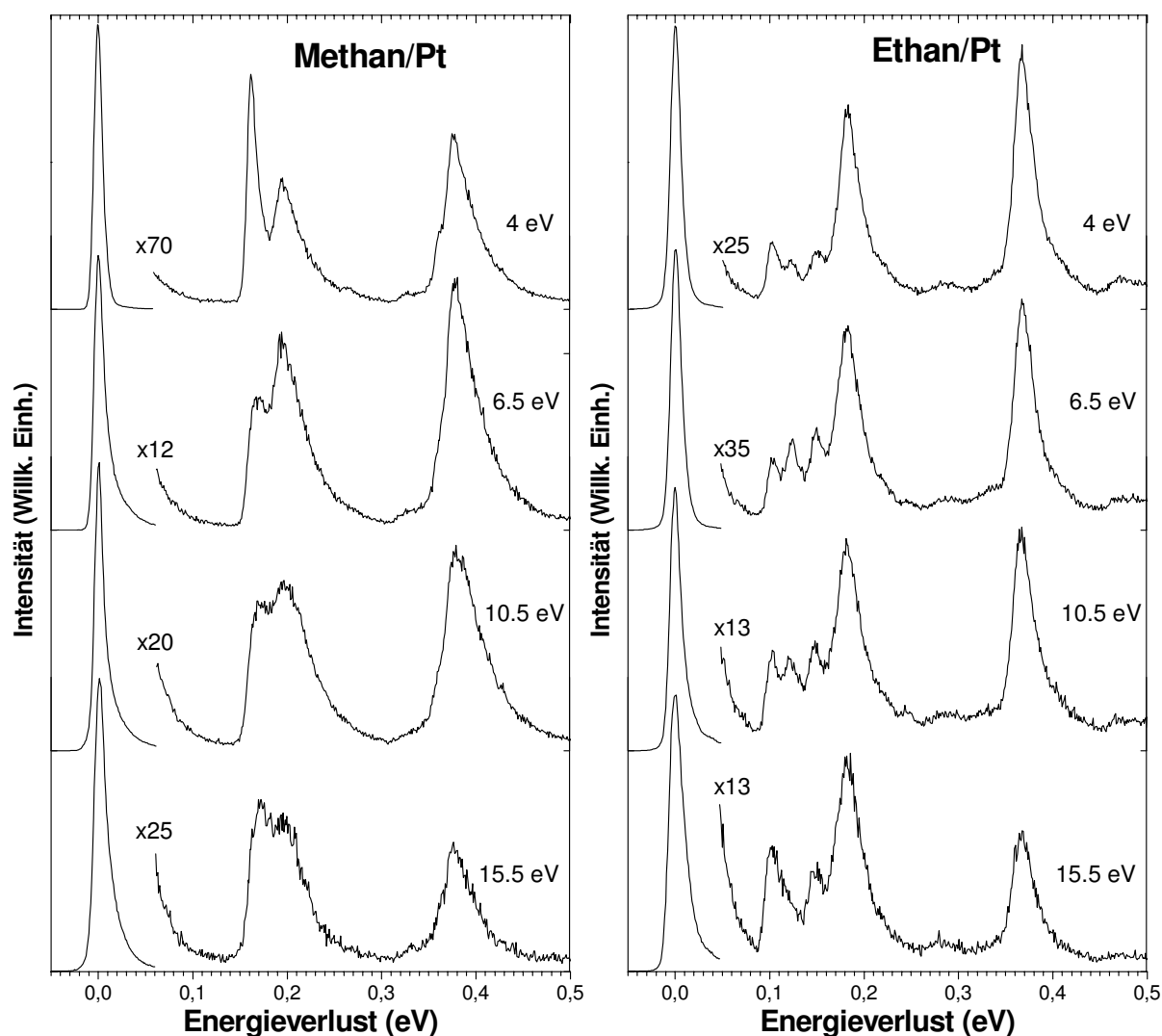


Abbildung 13: HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von Methan und Ethan, kondensiert auf einer polykristallinen Pt bei verschiedenen  $E_0$ .



Das Spektrum von Ethan bei verschiedenen Primärenergien ist ebenfalls in Abbildung 13 dargestellt. Die vier eindeutigen Banden im Gerüstbereich können den  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen bei 183 meV,  $\text{CH}_3$ -*rocking*-Moden bei 147 und 103 meV und der CC-Streckschwingungen bei 124 meV zugeordnet werden. In den Spektren bei höheren Primärenergien ist zusätzlich die  $\text{CH}_3$ -Torsionsmode bei 36 meV als geringe Schulter am Fuße des elastischen Peaks zu erkennen. Die auffälligste Veränderung mit der Primärenergie zeigt die CC-Streckschwingung, welche im 15.5 eV Spektrum nicht mehr als eindeutige Bande zu erkennen ist, vermutlich aufgrund der Überlappung mit der stark zunehmenden  $\text{CH}_3$ -Deformationsbande bei 103 meV.

### 1.1.2 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung

Die HREEL-Schwingungsspektren von Methan und Ethan zu verschiedenen Zeiten der Bestrahlung mit Elektronen bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$  sind in Abbildung 14 zu sehen. Um eine Veränderung der relativen Intensitäten besser erkennen zu können, wurde den Spektren bei längeren Bestrahlungszeiten das Spektrum des frischen Films, welches auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert wurde, in grau hinterlegt.

Die auffälligste Veränderung unter Bestrahlung ist bei Methan eine starke Abnahme der Intensität des elastischen Peaks. Allgemein werden zwar oft Veränderungen der Intensität des elastischen Peaks unter Bestrahlung mit Elektronen detektiert, da eine Aufladung des Films zur Ablenkung des Elektronenstrahls führen kann. Diese Veränderungen wurden jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen in der Regel erst nach längerer Bestrahlung beobachtet. Im Fall von Methan besteht die Anomalie darin, dass die Intensität des elastischen Peaks bereits innerhalb der ersten 60 min auf 50 % der Anfangsintensität sinkt. Des Weiteren zeigt sich beim Vergleich der jeweiligen Spektren mit dem auf den elastischen Peak normierten Spektrum eine Zunahme der Banden und Basislinie relativ zum elastischen Peak. Effekte aufgrund der Ablenkung des Elektronenstrahls sollten jedoch prozentual für die Basislinie und den elastischen Peak zu gleichen Veränderungen führen, so dass das normierte Spektrum zu Beginn der Bestrahlungsreihe dieselbe Basisliniehöhe aufweisen sollte wie die Spektren, die nach längerer Bestrahlungszeit aufgenommen wurden. Prinzipiell können entstehende Produkte zu einer veränderten Reflektivität des Films führen und somit die Intensität des elastischen Peaks beeinflussen. Die beschriebenen Beobachtungen liefern daher Hinweise auf Veränderungen im Film, welche sehr schnell unter

Bestrahlung geschehen. Jedoch können aufgrund des Fehlens eindeutiger neuer Banden Produkte nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Aufsummierung der Spektren im Bestrahlungszeitraum von 615 bis 762 min zeigt zwar, dass im Bereich von etwa 85 bis 135 meV eine geringe Intensitätserhöhung auftritt (Abb. 15), welche auf eine mögliche Oligomerisierung in Form der Ausbildung von C-C-Streckschwingungen oder  $\text{CH}_3$ -rocking-Moden hinweist. Die Produktkonzentration ist jedoch gering, so dass von keiner eindeutigen Reaktion ausgegangen werden kann.

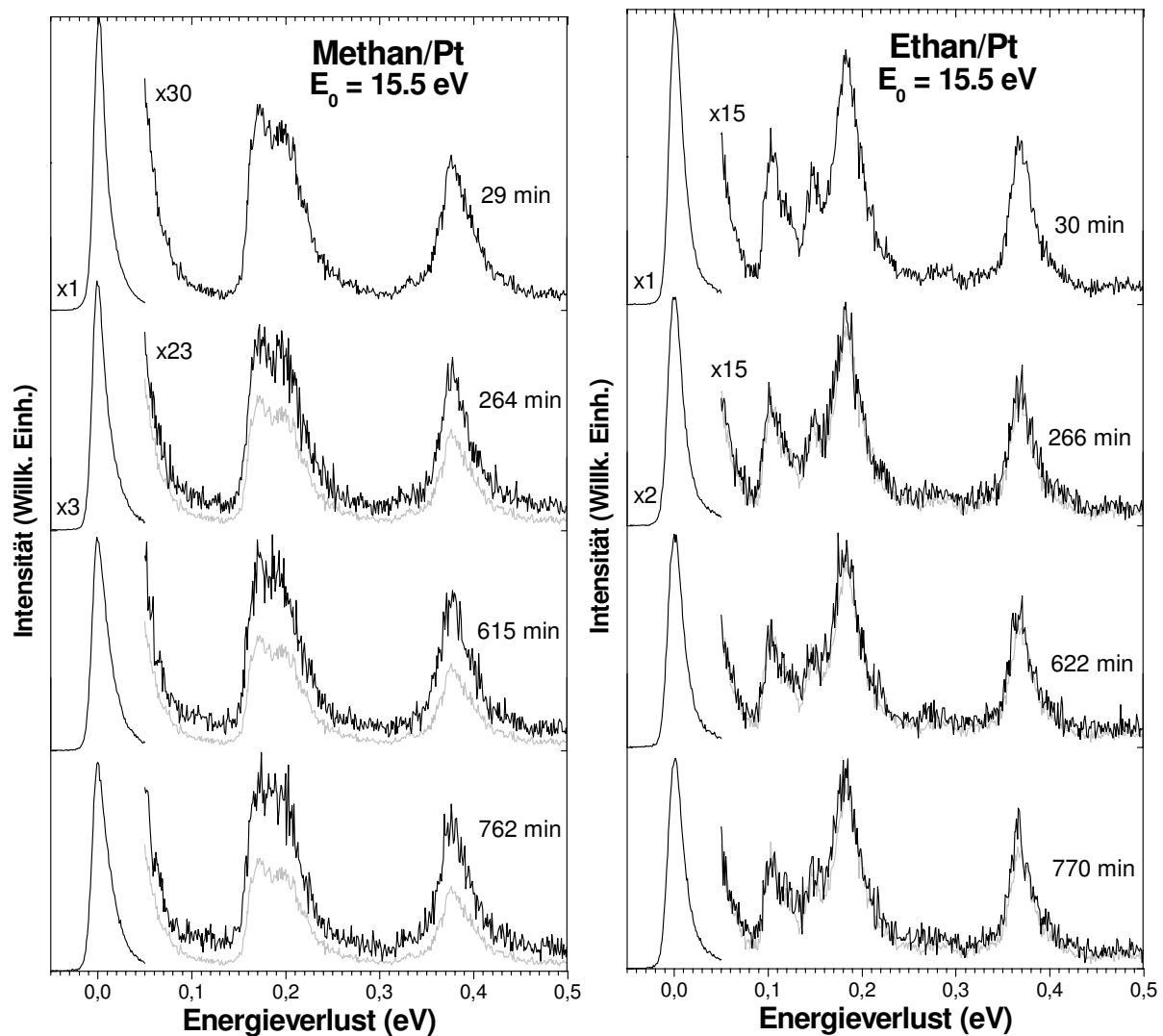


Abbildung 14: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von Methan und Ethan, kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$ , unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

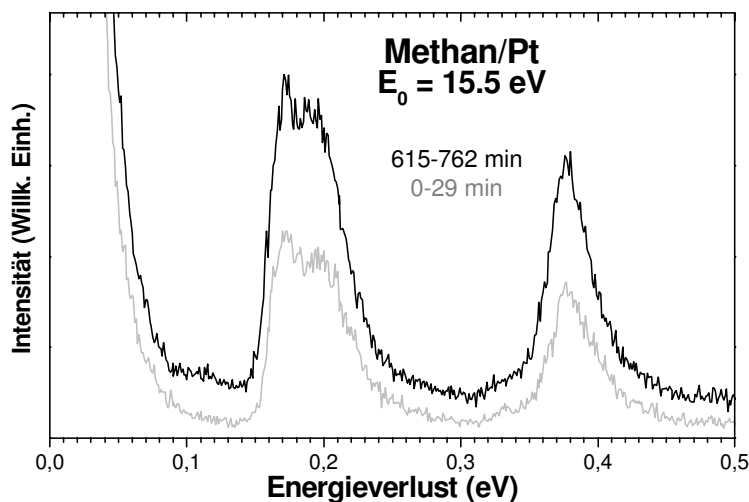


Abbildung 15: Summe mehrerer Spektren von Methan im Bestrahlungszeitraum von 615 bis 762 min (schwarz) im Vergleich zu dem Spektrum des frischen Films nach 29 min Bestrahlung (grau).

Die Spektren von Ethan zu verschiedenen Zeiten der Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 15.5 eV sind ebenfalls in Abbildung 14 dargestellt. Einen Hinweis auf eine Veränderung im Film liefert wieder die Abnahme des elastischen Peaks um 66 % innerhalb der ersten 60 min der Bestrahlung. Wiederum wurden den Spektren nach längerer Bestrahlungszeit das normierte Spektrum des frischen Films in grau hinterlegt. Wie bei Methan sind nur sehr geringe Intensitätsveränderungen zu beobachten. Abbildung 16 zeigt zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses die Summe mehrerer Spektren. Eine geringe Intensitätserhöhung ist im Bereich von 120 bis 140 meV an einer Verbreiterung der Bande bei 103 meV zu höheren Energien zu erkennen. Dies ist wieder ein Hinweis auf eine geringe Konzentration von Oligomerisierungsprodukten. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Hexans zeigt, dass in diesem Bereich die CC-Streckschwingungen längerkettiger Alkane zur Intensität beitragen können. Des Weiteren ist eine geringe Erhöhung der Intensität zwischen 390 und 400 meV zu erkennen. Im Folgenden wird eine Erklärungsmöglichkeit für diese geringen Veränderungen diskutiert.

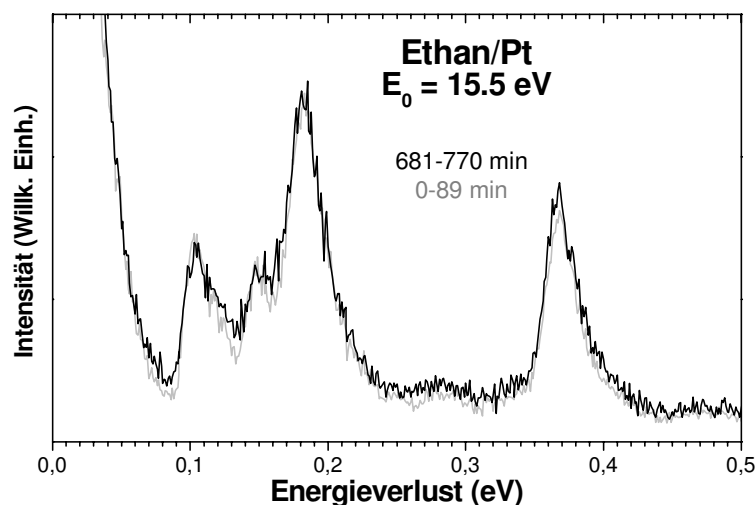
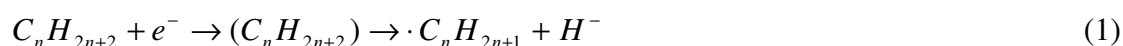


Abbildung 16: Summe mehrerer Spektren von Ethan im Bestrahlungszeitraum von 681 bis 770 min (schwarz) im Vergleich zu dem Summenspektrum des frischen Films nach 89 min Bestrahlung (grau).

Eine bei Alkanen bekannte Reaktion, die in kondensierter Phase beobachtet wurde ist die dissoziative Elektronenanlagerung, welche zur Abspaltung eines  $H^-$ -Ions führt [98]:



Dieser resonante Prozess findet hauptsächlich bei Elektronenenergien um 10 eV statt. Für Energien ab etwa 15 eV ist zusätzlich ein nicht-resonanter Dissoziationsprozess zugänglich. Die Erklärung für die anfänglich starke Veränderung des elastischen Peaks kann somit in der schnellen Bildung von  $H^-$ -Ionen liegen. Im späteren Verlauf der Bestrahlung ist eine Oligomerisierung über die Rekombination zweier Alkylradikale zu erklären, welche im Falle von Methan zu Ethan und im Falle von Ethan zu Butan führt. Für das Zusammentreffen zweier Alkylradikale muss jedoch die Radikaldichte hoch genug sein. Bekannte Schwingungsanregungen von Methylradikalen liegen um 392, 373, 173 und 76 meV [94], während im Fall von Ethylradikalen Banden bei 388, 377, 362, 352, 179, 141, 127 und 66 meV beobachtet wurden [94]. Eine eindeutige Intensitätserhöhung in den Bereichen der Schwingungsbanden dieser Radikale wird jedoch in den Spektren von Methan und Ethan unter Bestrahlung nicht beobachtet. Dies deutet auf eine geringe Radikalkonzentration hin. Es kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, ob nur eine sehr langsame Reaktion stattfindet oder ob viele entstehende Radikale schnell abreagieren, denn Konkurrenzreaktionen wie die Wasserstoffabspaltung aus einem Nachbarmolekül und die Rekombination mit einem der mobilen Wasserstoffatome im Film führen wieder zu Eduktmolekülen.

Bei Ethan ist zusätzlich noch die Spaltung der CC-Bindung möglich, was energetisch günstiger ist als die Spaltung einer CH-Bindung. Dies würde zur Bildung zweier Methylradikale führen:



Eine Rekombination würde allerdings lediglich das Eduktmolekül zurückbilden. Ein weiterer Reaktionsweg ist die Disproportionierung der zwei entstehenden Radikale in Form von:



Das gebildete Methylen könnte dabei die Erhöhung der Intensität im Bereich um 396 meV, sowie bei 119 meV erklären [94]. Ebenso kann durch Insertion eine Kettenverlängerung eines benachbarten Ethanmoleküls zu Propan auftreten, was wiederum die beobachtete Intensitätserhöhung im Bereich von 120 bis 140 meV erklären würde.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Veränderungen in den Spektren der Alkane unter Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 15.5 eV sehr gering sind und somit auf keine starken Veränderungen der Moleküle im Film hinweisen. Dies ist wichtig für die Analyse des in späteren Kapiteln diskutierten Verhaltens unter Bestrahlung von Substanzen, welche Sauerstoffatome enthalten.

## 1.2 Ethylen als Repräsentant für Alkene

Frühere Arbeiten und auch Ergebnisse, die in späteren Abschnitten diskutiert werden, haben gezeigt, dass die Bestrahlung organischer Verbindungen mit niederenergetischen Elektronen oft zur Bildung von ungesättigten molekularen Einheiten führt [48,99]. Ebenso führt möglicherweise die elektroneninduzierte Spaltung größerer Moleküle zu kleinen, ungesättigten Fragmenten. Daher wurde Ethylen als einfacher Vertreter von Olefinen untersucht.

### 1.2.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums

Abbildung 17 zeigt das HREEL-Schwingungsspektrum bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$  eines Multilagenfilms von Ethylen, abgeschieden auf einer polykristallinen Platinfolie. Zum Vergleich sind Literaturdaten zu den Bandenlagen [94] als vertikale Striche eingefügt und in Tabelle 4 mit den hier erhaltenen Werten aufgelistet.

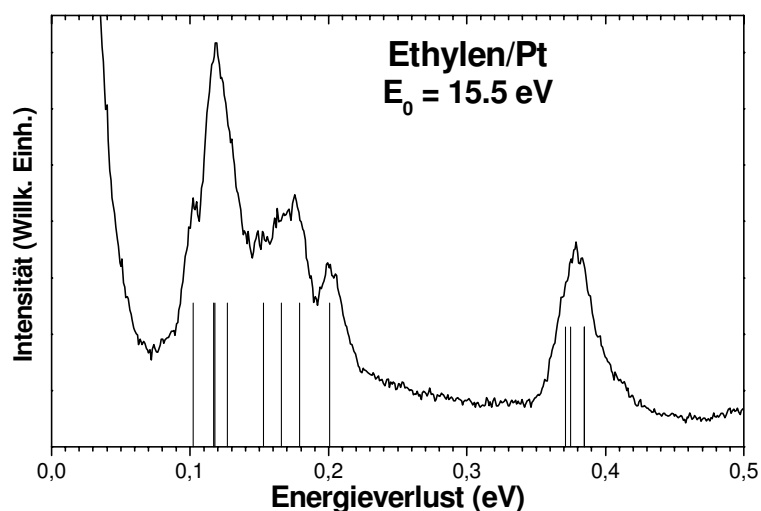


Abbildung 17: HREEL-Spektrum eines Multilagen-films von Ethylen, kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$ . Die vertikalen Striche entsprechen Literaturwerten zu den Bandenlagen [94].

Die intensivste Bande bei 119 meV ist den  $\text{CH}_2$ -wagging-Schwingungen zuzuordnen. Die vier CH-Streckschwingungen sind bei der gegebenen Auflösung (FWHM) von 14.3 meV nicht zu trennen, sondern bilden eine Bande bei 379 meV. Weitere eindeutige Banden sind die C=C-Streckschwingung bei 201 meV, die  $\text{CH}_2$ -rocking-Mode bei 103 meV und die  $\text{CH}_2$ -scissoring-Mode bei 179 meV. Des Weiteren lassen sich zwei schwache Banden bei 152 und 164 meV, zwei weiteren in der Literatur beschriebenen  $\text{CH}_2$ -scissoring- und  $\text{CH}_2$ -rocking-Moden zuordnen.

Tabelle 4: Zuordnung der Schwingungsbanden von Ethylen

Mode	IR <sup>a</sup> [meV]	HREELS <sup>b</sup> [meV]
$\text{CH}_2$ rock	102 ( $\nu_{10}$ )	103
$\text{CH}_2$ wagg	117 ( $\nu_8$ )	119
	118 ( $\nu_7$ )	
$\text{CH}_2$ twist	127 ( $\nu_4$ )	-
$\text{CH}_2$ rock	153 ( $\nu_6$ )	(152)
$\text{CH}_2$ sciss	166 ( $\nu_3$ )	(164)
	179 ( $\nu_{12}$ )	176
C=C streck	201 ( $\nu_2$ )	201
$\text{CH}_2$ s streck	371 ( $\nu_{11}$ )	379
	375 ( $\nu_1$ )	
$\text{CH}_2$ a streck	385 ( $\nu_5$ )	
	385 ( $\nu_9$ )	

<sup>a</sup> [94], <sup>b</sup> diese Arbeit

### 1.2.2 Veränderung der Schwingungsspektren bei Bestrahlung

Abbildung 18 zeigt die Veränderungen des HREEL-Schwingungsspektrums von Ethylen bei Bestrahlung mit Elektronen bei  $E_0 = 15.5$  eV. Dabei ist für die längeren Bestrahlungszeiten das erste Spektrum der Reihe in seiner ursprünglichen Skalierung in grau hinterlegt, um die Veränderungen deutlicher sichtbar zu machen. Die Zersetzung des Ethylens ist besonders an der Abnahme der intensiven  $\text{CH}_2$ -wagging-Schwingung bei 119 meV, sowie der C=C-Streckbande bei 201 meV zu erkennen. Charakteristische Produktbanden erscheinen im Bereich von 70 bis 90 meV. Eine eindeutige Verschiebung der CH-Streckschwingung zu niedrigeren Energien weist auf die Bildung gesättigter Moleküleinheiten hin. Weiterhin ist im Spektrum von Ethylen nach längerer Bestrahlung (773 min) eine geringe Schulter im Bereich von 400 bis 420 meV zu sehen, welche in den Bereich der CH-Streckschwingung von CC-Dreifachbindungen fällt [94]. Im Vergleich zu den Spektren der Alkane fällt auf, dass hier keine starke Bande um 180 meV zu sehen ist und auch nicht gebildet wird. Die Analyse der Spektren verschiedener Substanzen in dieser Arbeit zeigt, dass in diesem Bereich die  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen eine starke Intensität aufweisen. Hieraus kann geschlossen werden, dass sich keine oder nur ein sehr geringer Anteil an Alkanen mit endständigen  $\text{CH}_3$  Gruppen bilden.

Die Einfachheit des Ethylenmoleküls bietet nicht sehr viele Möglichkeiten der Reaktion. Zum einen ist eine aus der konventionellen Chemie bekannte Polymerisation zu Polyethylen möglich [100,101]. Die Verschiebung der CH-Streckschwingung zu niedrigeren Energien, sowie die geringe Veränderung um 180 meV, das heißt, im Bereich der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen würde eine solche Reaktion stützen. Das IR Spektrum von Polyethylen zeigt drei charakteristische Bandenbereiche [102], nämlich die CH-Streckschwingungen um 365 meV, sowie  $\text{CH}_2$ -Deformationen um 182 meV und  $\text{CH}_2$ -rocking Schwingungen bei 91 und 89 meV. Ein Vergleich dieser Werte mit dem HREEL-Spektrum ist allerdings nicht unbedingt aussagekräftig, weil die Bandenintensitäten in IR- und HREEL-Spektren nicht direkt miteinander vergleichbar sind, da allgemein Symmetrienauswahlregeln in der IR-, jedoch nicht in der HREEL Spektroskopie gültig sind. Weitere, im IR Spektrum nicht beobachtbare Banden, liefert das Raman Spektrum [103]. Hier treten, abweichend vom IR-Spektrum, Gerüstschwingungen um 132 und 140 meV, sowie eine  $\text{CH}_2$ -wagging- und eine  $\text{CH}_2$ -twisting-Bande bei 170 meV und 161 meV auf. Weitere  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingungen liegen bei 176 und 179 meV. In diesen Bereichen sind jedoch im

HREEL-Spektrum keine eindeutig hervortretenden Banden unter Bestrahlung festzustellen. Wichtig ist hierbei, dass der Vergleich mit den IR- und Raman-Spektren von Polyethylen die hier beobachtete Intensitätserhöhung bei 80 meV nicht erklären kann.

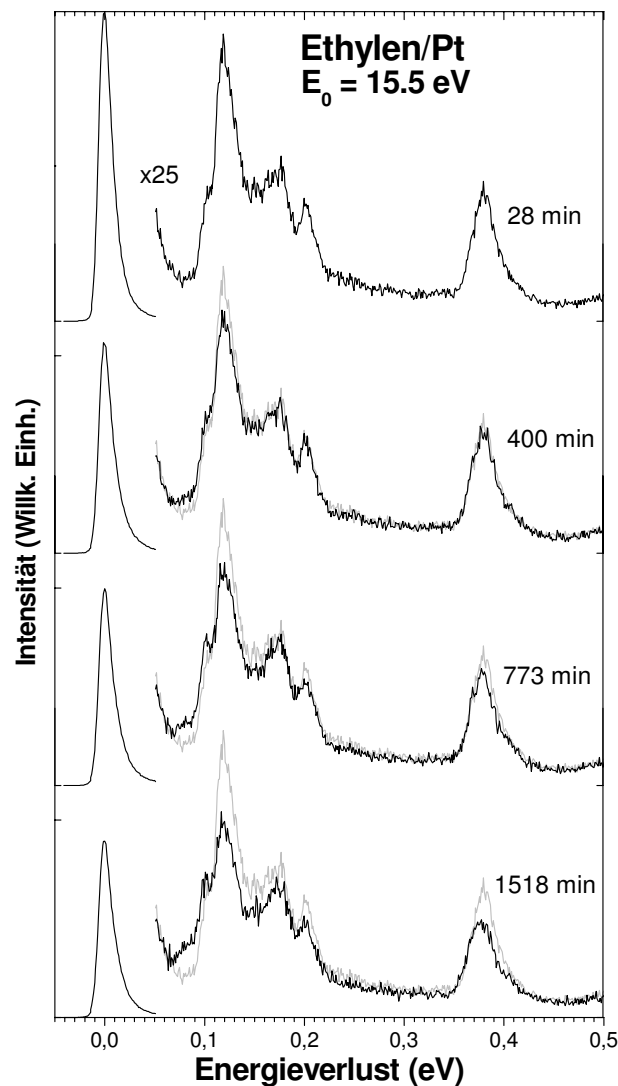


Abbildung 18: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektrn eines Multilagenfilms von Ethylen, kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV, unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

Aus der Photochemie sind [2+2] Cycloadditionsreaktionen von Alkenen bekannt [100,101]. Ein über diese Reaktion entstehendes Cyclobutan würde die Intensitätszunahme im Bereich zwischen 70 und 90 meV durch die bei 78 meV auftretende  $\text{CH}_2$ -rocking-Schwingungsmode erklären [94]. Die CH-Streckschwingungen dieses Moleküls liegen bei 359 bis 369 meV und können somit auch die Verschiebung der CH-Streck-Bande zu niedrigeren Energieverlusten erklären. Analog zu Untersuchungen von elektroneninduzierten Reaktionen an Cyclopropan



[19,48] könnte jedoch eine Weiterreaktion des Cyclobutans anhand einer Ringöffnung erwartet werden, da sich die Spannungsenergie des Cyclobutans (111 kJ/mol) von der des Cyclopropan (115 kJ/mol) nur gering unterscheidet. [100]. Hierbei wären, analog zu der dort beobachteten Isomerisierung von Cyclopropan zu Propen wieder Verbindungen mit C=C-Bindungen zu erwarten, welche jedoch im Ethylenspektrum nicht zu charakterisieren sind, da Ethylen selbst eine intensive C=C-Streckschwingung besitzt. Weitere in Cyclopropan nachgewiesene Produkte sind Oligomere, welche im Analogieschluss bei Ethylen zu Produkten ähnlich den oben diskutierten Polymeren führen würden.

Mit der Beobachtung einer geringen Schulter bei 400 bis 420 meV kann ein CH-Bindungsbruch, welcher zu Dreifachbindungen führt, nicht ausgeschlossen werden. Die Intensität dieser Schulter gegenüber anderen Veränderungen im Spektrum zeigt jedoch, dass dieses Produkt höchstens in geringem Maße gebildet wird. Die stärkste Intensität im IR Spektrum weisen die CH-*bending*-Moden bei Acetylen um 90 meV und bei längeren Ketten um 80 meV auf [94], welche somit ebenfalls einen Beitrag zur Intensitätszunahme in diesem Bereich leisten können. Bei einer geringen Konzentration an CC-Dreifachbindungen ist auch keine Intensität im Bereich der CC-Streckschwingungen um 263 meV zu erwarten, da diese Bande schon im IR Spektrum sehr geringe Intensität besitzt und ebenfalls im HREEL-Spektrum von Acetylen schwach ist [104].

Abschließend ist festzustellen, dass die Veränderungen im Spektrum des Ethylens unter Bestrahlung mit 15.5 eV Elektronen sehr gering sind im Vergleich zu den später zu diskutierenden Substanzen, welche Sauerstoffatome beinhalten. Ethylen scheint somit relativ stabil gegenüber der Bestrahlung zu sein.

## 2. Elektroneninduzierte Reaktionen in Aldehyden

Die bisherigen Untersuchungen zu elektroneninduzierten Reaktionen von sauerstoffhaltigen organischen Molekülen in kondensierter Phase haben sich hauptsächlich auf die Bildung von CO konzentriert. Im Fall von Aceton und Methanol lag das besondere Augenmerk auf der quantitativen Bestimmung des absoluten Wirkungsquerschnitts dieses Prozesses [18,23]. Dabei blieb die Analyse entstehender Neben- oder Folgeprodukte im Hintergrund. In Kapitel IV-3.2 wird beschrieben, dass die Bestrahlung von THF als primäres Produkt ein Aldehyd liefert. Um allerdings die gesamte Reaktionssequenz besser zu verstehen, werden in diesem Abschnitt zunächst die Veränderungen in den Spektren verschiedener Aldehyde (Acet- (AA), Propion- (PA) und Butyraldehyd (BA)) unter Bestrahlung mit Elektronen analysiert. Zusätzlich wird ein Reaktionsmechanismus für die ersten Reaktionsschritte formuliert.

### 2.1 Die Spektren von Aldehyden

#### 2.1.1 Zuordnung der Schwingungsspektren

Zur Identifizierung der Edukte werden zunächst die im HREEL-Spektrum gemessenen Banden mit Hilfe von Literaturdaten [94,105,106] den Schwingungsmoden, soweit im Detail bekannt, zugeordnet (Tab. 5). Im Fall von Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA) liegen allerdings keine Daten vor, welche alle 3N-6 erwarteten Schwingungen beschreiben. Abbildung 19 enthält die Spektren der verschiedenen Aldehyde, aufgenommen bei einer Primärenergie von 15.5 eV. Zum Erhalt eines besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde in dieser Abbildung jeweils die Summe mehrerer, unter gleichen Bedingungen aufgenommener, Spektren gebildet. Im Folgenden wird die Veränderung des spektralen Habitus innerhalb der Reihe homologer Verbindungen diskutiert.

Tabelle 5: Zuordnung der Schwingungsbanden von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA)

Mode	BA		PA		AA	
	IR <sup>a,b</sup> [meV]	HREELS <sup>c</sup> [meV]	IR <sup>a,b</sup> [meV]	HREELS <sup>c</sup> [meV]	IR <sup>d,e</sup> [meV]	HREELS <sup>c</sup> [meV]
CHO torsion	18 <sup>a</sup>		18 <sup>a</sup>		19 <sup>d</sup> (v <sub>15</sub> )	
CCC def	26 <sup>a</sup> , 27 <sup>b</sup>	31 sh		29 sh		
CH <sub>3</sub> torsion	34 <sup>a</sup> , 32 <sup>b</sup>		31 <sup>b</sup>		-	
CCC def	44 <sup>a,b</sup>		33 <sup>a,b</sup>			
CCO def	82 <sup>a,b</sup>	87 sh	82 <sup>a,b</sup>	82	63 <sup>d</sup> , 64 <sup>e</sup> (v <sub>10</sub> )	63
CH <sub>2</sub> rock	85 <sup>a,b</sup> 86 <sup>b</sup>		82 <sup>a</sup> 83 <sup>b</sup>			
CH wag	97 <sup>a</sup> , 98 <sup>b</sup>	(98)	100 <sup>b</sup>		95 <sup>d,e</sup> (v <sub>14</sub> )	95
CH <sub>3</sub> rock	104 <sup>a</sup> , 106 <sup>b</sup> 119 <sup>a,b</sup>	117	106 <sup>a</sup> , 107 <sup>b</sup> 111 <sup>a,b</sup> , 112 <sup>b</sup>	108	108 <sup>d</sup> , 110 <sup>e</sup> (v <sub>13</sub> ) 114 <sup>d</sup> , 123 <sup>e</sup> (v <sub>9</sub> )	109
CC streck	129 <sup>a</sup> , 128 <sup>b</sup> 138 <sup>a</sup> , 139 <sup>b</sup> 140 <sup>b</sup>	137	135 <sup>a</sup> , 136 <sup>b</sup> 139 <sup>a,b</sup>	136	138 <sup>d,e</sup> (v <sub>8</sub> )	138
CH <sub>2</sub> twist	152 <sup>a</sup> , 153 <sup>b</sup> 159 <sup>a,b</sup>		156 <sup>a,b</sup>			
CH <sub>3</sub> def	168 <sup>a,b</sup>		166 <sup>a,b</sup>	(168)	168 <sup>d</sup> , 166 <sup>e</sup> (v <sub>7</sub> )	
CH <sub>2</sub> wag	169 <sup>a,b</sup> 171 <sup>a,b</sup>		171 <sup>a</sup> , 170 <sup>b</sup>			
CH wag	172 <sup>a,b</sup>		173 <sup>a</sup> , 172 <sup>b</sup>		174 <sup>d</sup> , 172 <sup>e</sup> (v <sub>6</sub> )	
CH <sub>3</sub> def	175 <sup>a,b</sup> 176 <sup>b</sup>	177	176 <sup>a</sup> , 175 <sup>b</sup> 175 <sup>b</sup>	177	176 <sup>d</sup> , 177 <sup>e</sup> (v <sub>12</sub> ) 179 <sup>d</sup> , 177 <sup>e</sup> (v <sub>5</sub> )	175
CH <sub>2</sub> def	179 <sup>b</sup> 180 <sup>b</sup> 181 <sup>a,b</sup>		181 <sup>a</sup> , 182 <sup>b</sup> 183 <sup>b</sup>			
CO streck	211/213 <sup>a,*</sup> 210/213 <sup>b,*</sup>	212	210/214 <sup>a,*</sup> 210/215 <sup>b,*</sup>	212	216 <sup>d</sup> , 213 <sup>e</sup> (v <sub>4</sub> )	214
CH streck	337/370 <sup>a,*</sup> 342/349 <sup>b,*</sup>		337/350 <sup>a,*</sup> 341/349 <sup>b,*</sup>		350 <sup>d</sup> , 353 <sup>e</sup> (v <sub>3</sub> )	(350)
CH <sub>3</sub> streck	355 <sup>b</sup> 367 <sup>a,b</sup> 368 <sup>b</sup>	363	355 <sup>b</sup> 368 <sup>b</sup> 370 <sup>a,b</sup>	365	362 <sup>e</sup> (v <sub>2</sub> ) 368 <sup>d,e</sup> (v <sub>11</sub> ) 373 <sup>d</sup> , 372 <sup>e</sup> (v <sub>1</sub> )	368
CH <sub>2</sub> streck	357 <sup>a,b</sup> 359 <sup>b</sup> 360 <sup>b</sup> 363 <sup>a</sup> 364 <sup>b</sup> 364 <sup>b</sup>		360 <sup>a</sup> , 359 <sup>b</sup> 361 <sup>b</sup> 365 <sup>a</sup> , 364 <sup>b</sup>			

<sup>a</sup> flüssig [105], <sup>b</sup> feste Phase [105], <sup>c</sup> diese Arbeit, <sup>d</sup> gas [94], <sup>e</sup> flüssig [94], \* aufgrund von Fermi-Resonanz nicht eindeutig in [105]

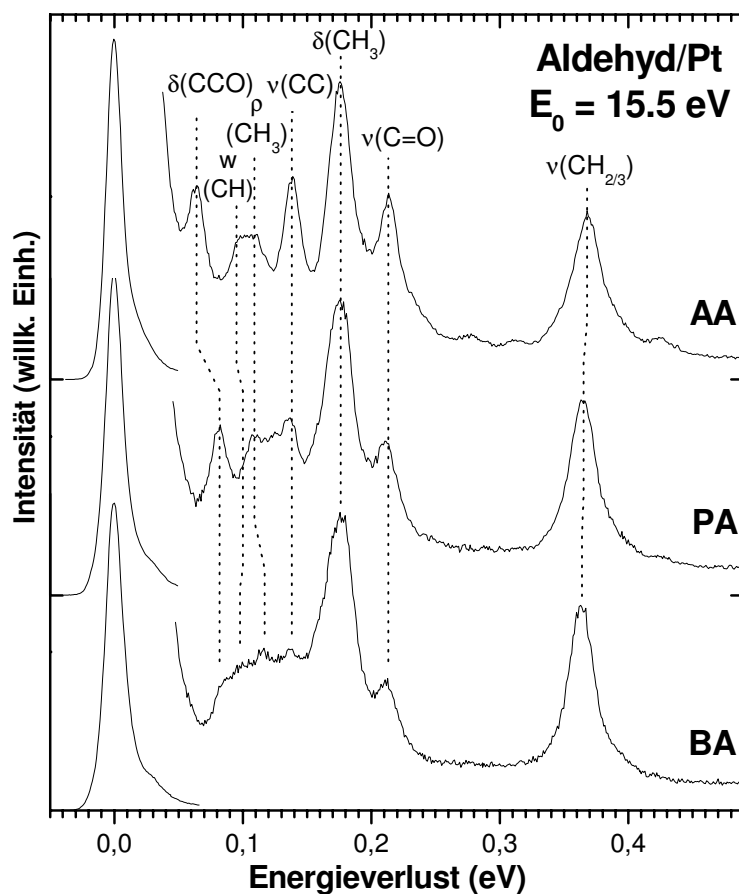


Abbildung 19: HREEL Spektren von Multilagen-filmen von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyr-aldehyd (BA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV.

Besonders charakteristisch für die Aldehyde ist die C=O-Streckschwingung bei 214 meV in AA und 212 meV in PA und BA, deren relative Intensität mit zunehmender Kettenlänge sinkt. Die höherenergetischen Banden verändern ihre Lage bei Verlängerung der Alkylkette nur um wenige meV. Im unteren Teil des Gerüstschwingungsbereichs kommt es jedoch zu deutlichen Veränderungen. Am auffälligsten ist hierbei die CCO-Deformationsschwingung. Während sie im Spektrum des AA bei 63 meV detektiert wird, ist sie in den Spektren der länger-kettigen Aldehyde um etwa 22 meV zu höheren Energien verschoben und weist eine immer geringere Intensität auf. Das Maximum der CH-Streckschwingungsbande verschiebt sich dagegen mit zunehmender Kettenlänge nur leicht von 368 meV bei AA zu 363 meV bei BA. Die Bande für die CH-Streckschwingung der Aldehydfunktion wird nur in den AA Spektren mit bester Auflösung (8.5, 12.5 eV in Abb. 20) als schwache Schulter bei 350 meV erkennbar.

Der Fingerprintbereich unterhalb 185 meV ist dominiert von einer sehr intensiven Bande, die in AA bei 175 meV und in PA und BA bei 177 meV auftritt. Aus der Lage des Maximums lässt sich beim Vergleich mit Literaturdaten schließen, dass hier die CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen in der Intensität gegenüber CH<sub>2</sub>-Gruppenschwingungen dominieren. Die von AA nach BA hinzukommenden Methylengruppen führen zu einer Verbreiterung dieser Bande zu niedrigeren Energien hin. Unterhalb von 150 meV treten mit zunehmender Kettenlänge des Moleküls weitere Schwingungsmoden auf, die immer weniger ausgeprägte Strukturen hervorrufen. In AA existiert nur eine CC-Streckschwingung, welche im Spektrum bei 138 meV sehr intensiv und scharf abgetrennt von den Nachbarbanden zu sehen ist. Im Spektrum des PA füllt sich das Minimum oberhalb der CC-Streckbande (136 meV) aufgrund einer weiteren CC-Streckschwingung sowie zusätzlicher CH<sub>2</sub>-Deformationen. Es ist anzumerken, dass die Zuordnung der Schulter bei 125 meV unklar ist. Ferner treten CH<sub>3</sub>-*rocking*-Moden von PA und AA bei 108 bzw. 109 meV auf.

Im Gegensatz zu den gut aufgelösten Strukturen der Spektren von AA und PA überlagern sich bei BA die Gerüstschwingungen zu einem breiten, von 80 bis 150 meV verlaufenden Kontinuum, in dem die CC-Streck- und CH<sub>3</sub>-*rocking*-Moden als etwas intensivere Banden bei 137 und 117 meV herausragen. Ob dieser Bereich ebenfalls eine Intensität der CH-*wagging*-Schwingung beinhaltet ist jedoch fraglich, da diese Bande auch bei PA nicht deutlich zur Intensität beiträgt. Das untere Ende des breiten Plateaus im Spektrum von BA bildet eine weniger intensive Schulter bei 87 meV, welche CH<sub>2</sub>-*rocking*-Moden und der CCO-Deformationsschwingung zugeordnet wird. Zusätzlich treten bei BA, aber auch bei PA niederfrequente Torsions- und CCC-Deformationsschwingungen als breite Schulter am elastischen Peak auf.

Weitere schwache Banden, die nicht den bekannten Molekülschwingungen zugeordnet werden können, befinden sich um 425 meV und bei AA zusätzlich bei 278 und 312 meV. Die Intensität der Bande um 425 meV nimmt von AA nach BA ab. Dieses Verhalten sowie die Position legen nahe, dass hier Mehrfachstreuung unter zweimaliger Anregung je eines Quants der C=O-Streckschwingungen auftritt. Ebenso kann die Intensität bei 278 meV im Spektrum des AA mit der zweifachen Anregung der CC-Streckschwingung erklärt werden (2x138 meV). Sukzessive Anregung der Schwingungen bei 175 meV und 138 meV ergibt die bei 312 meV liegende Bande. Ein Vergleich der relativen Intensitäten der CH<sub>3</sub>-Deformations- und CC-Streckschwingung würde eine stärkere Intensität bei 312 meV als bei 278 meV

erwarten lassen. Jedoch sind die relativen Intensitäten von Banden aufgrund von Mehrfachstreuung gegenüber dem Bereich der Fundamentalschwingungen verzerrt, wenn einzelne beitragende Banden stark dipolaktiv sind [60]. Dies trifft hier für die  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung zu [94].

Die Substanzen AA und PA wurden nicht nur bei  $E_0 = 15.5$  eV, sondern auch bei 8.5, 10.5 und 12.5 eV untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 20 dargestellt.

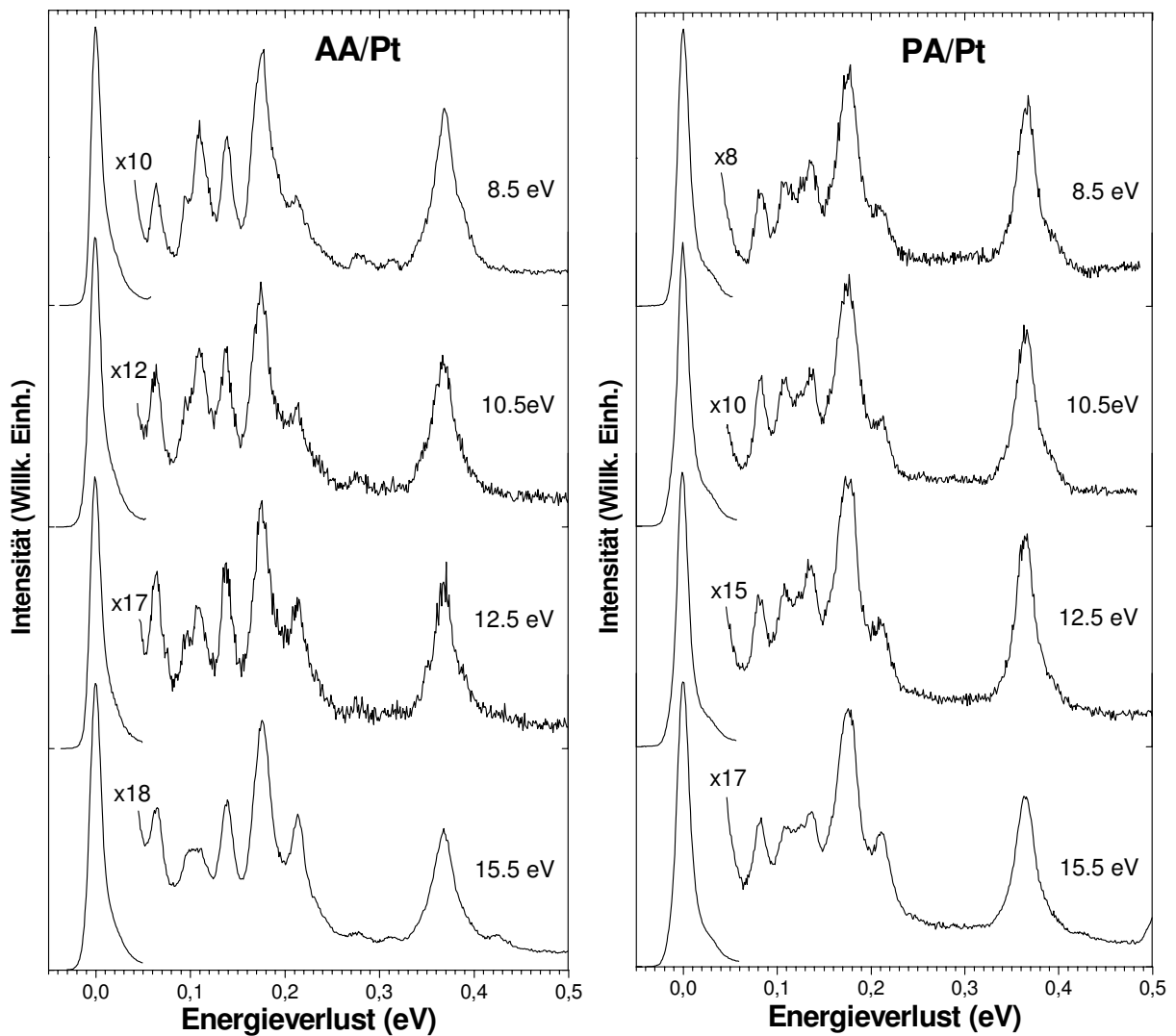


Abbildung 20: HREEL-Spektren von Multilagenfilmen von Acetaldehyd (AA) und Propionaldehyd (PA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei verschiedenen  $E_0$ .

Bei beiden Verbindungen fällt zunächst eine Abnahme der Intensität des CH-Streckschwingungsbereich im Vergleich zum Gerüstschwingungsbereich mit zunehmender Primärenergie auf. Dies steht in Einklang mit allen in dieser Arbeit untersuchten Substanzen. Die C=O-Streckschwingung um 213 meV hingegen gewinnt mit zunehmender Primärenergie an Intensität. Dasselbe Verhalten zeigt die Bande bei 425 meV. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass dieses Signal durch Mehrfachstreuung der C=O-Streckschwingung hervorgerufen wird. Am stärksten mit der Primärenergie verändert sich die Intensität der CH<sub>3</sub>-*rocking*-Mode des AA bei 109 meV bzw. des PA bei 108 meV. Beim AA sinkt diese Bande mit zunehmender Primärenergie bis auf die Höhe der im 8.5 eV Spektrum als Schulter sichtbaren CH-*wagging*-Bande bei 95 meV. Es bildet sich bei 15.5 eV ein Plateau aus, welches sich von 98 bis 112 meV erstreckt. Der Beginn dieses Plateaus bei 98 meV wirft die Frage auf, ob die CH-*wagging*-Bande, aufgrund einer schon stattfindenden Reaktion, überhaupt noch an Intensität beiträgt, da sie bei anderen Primärenergien eindeutig bei 95 meV liegt. In den Spektren des PA ist die Änderung der Intensität der CH<sub>3</sub>-*rocking*-Bande bei 108 meV im Gegensatz zu AA nur sehr schwach ausgeprägt. Die CH-*wagging*-Mode des PA sollte laut Literaturdaten bei 100 meV liegen und wird in den HREEL-Spektren mit keiner der untersuchten Primärenergien detektiert. Die CCO-Deformationsschwingung weist bei beiden Verbindungen keine Veränderung mit der Primärenergie auf.

### 2.1.2 Zuordnung der elektronischen Spektren

Abbildung 21 zeigt die elektronischen Spektren 4 Monolagen dicker Filme der drei verschiedenen Aldehyde, kondensiert auf einer 6 Monolagen dicken Kryptonschicht, im Energieverlustbereich von 3 bis 7.5 eV. Die Spektren wurden mit einer Primärenergie von 14 eV aufgenommen und zeigen insgesamt einen recht ähnlichen Habitus. Die energetisch tiefste Bande zeigt ein Maximum bei etwa 4.25 eV und wird dem <sup>3</sup>nπ\* Übergang bzw. dem etwas höher liegenden <sup>1</sup>nπ\* Übergang zugeordnet [107]. Die in Gasphase beobachtbare schwache Schwingungsstruktur [107,108] wird im HREEL Spektrum der kondensierten Phase nicht beobachtet. Nach einem Minimum der Intensität bei etwa 5.3 eV schließt sich der <sup>3</sup>ππ\* Übergang als breite Bande um 6.2 eV an, gefolgt von verschiedenen überlappenden Rydbergzuständen ab etwa 6.8 eV [107].

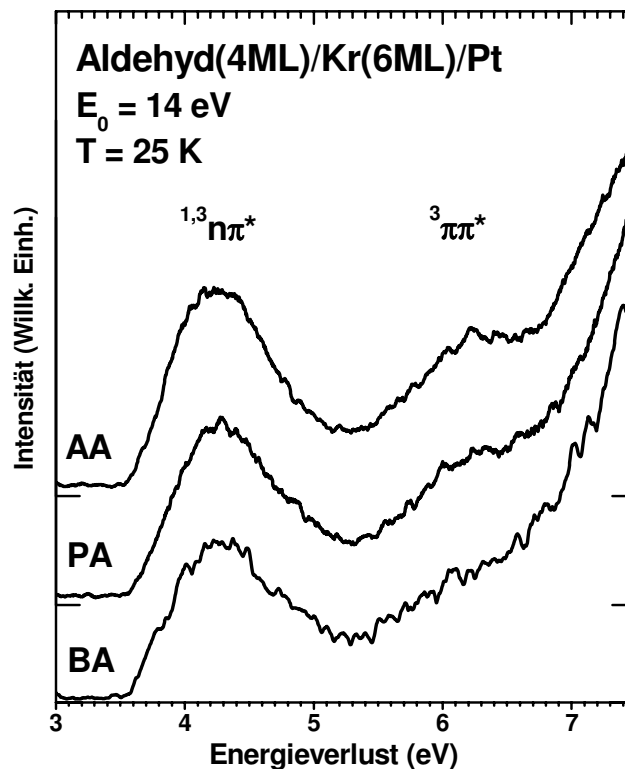


Abbildung 21: Elektronische HREEL-Spektren von 4 Monolagen dicken Filmen von Acetaldehyd, (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA), abgeschieden auf einer 6 Monolagen dicken Kryptonschicht und aufgenommen bei einer Primärenergie von 14 eV.

## 2.2 Veränderungen unter Bestrahlung

### 2.2.1 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung

Dieser Abschnitt dient primär dazu, die Veränderungen in den Spektren unter Bestrahlung mit Elektronen verschiedener Primärenergien darzustellen und zu beschreiben. Eine genauere Identifikation der Produkte bei der Bestrahlung mit Elektronen einer Primärenergie von 15.5 eV erfolgt im anschließenden Abschnitt mit Hilfe von Modellmischungen.

Abbildung 22 zeigt die Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen der jeweiligen Aldehyde unter der Bestrahlung bei  $E_0 = 15.5$  eV. Um eine Veränderung der relativen Intensitäten besser erkennen zu können, wurde den Spektren nach längeren Bestrahlungszeiten jeweils das Spektrum des frischen Films, normiert auf den elastischen Peak des Spektrums nach Bestrahlung, hinzugefügt.



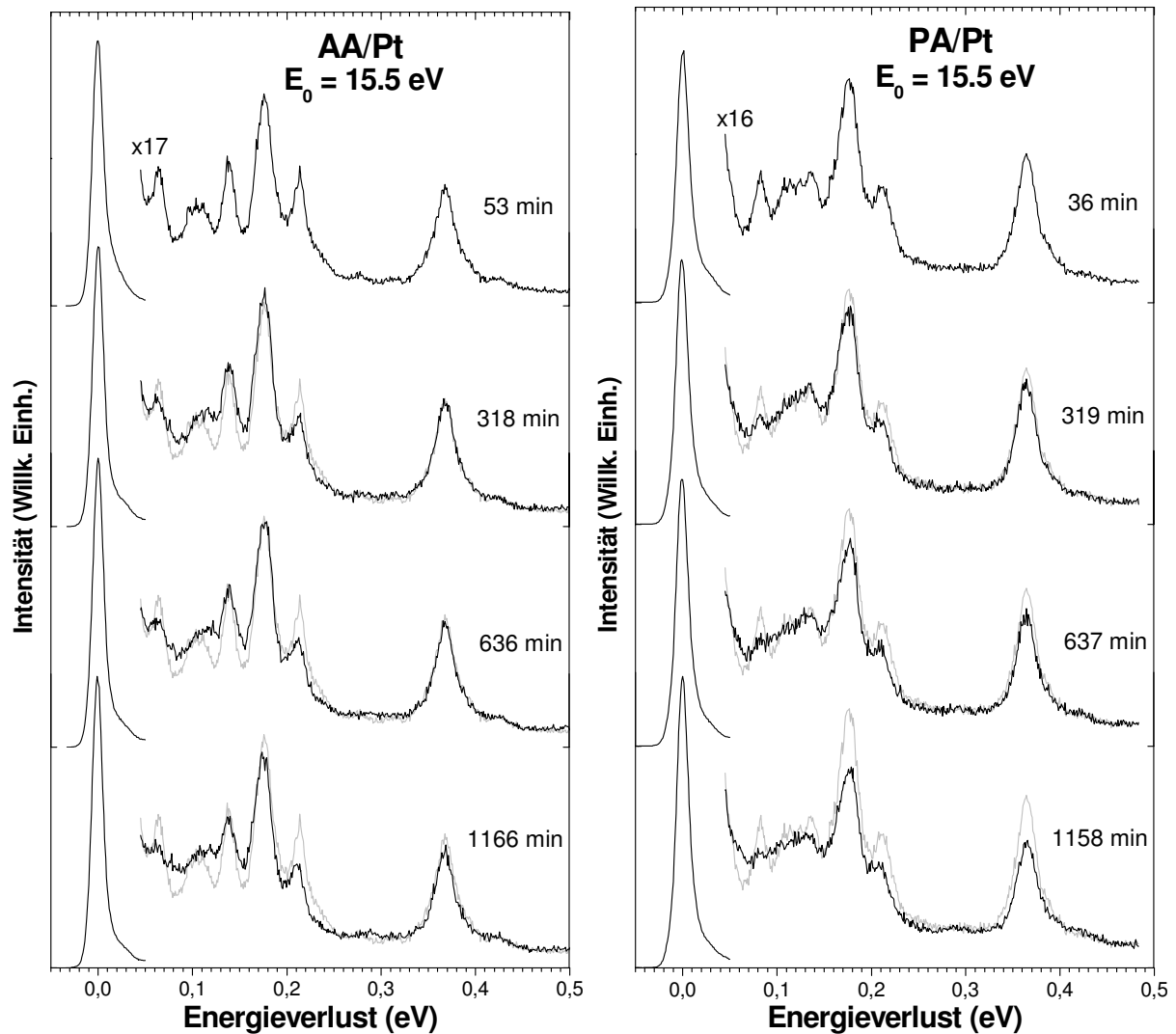


Abbildung 22a: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektren von Multilagenfilmen von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA), kondensiert auf einer polykristallinen Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

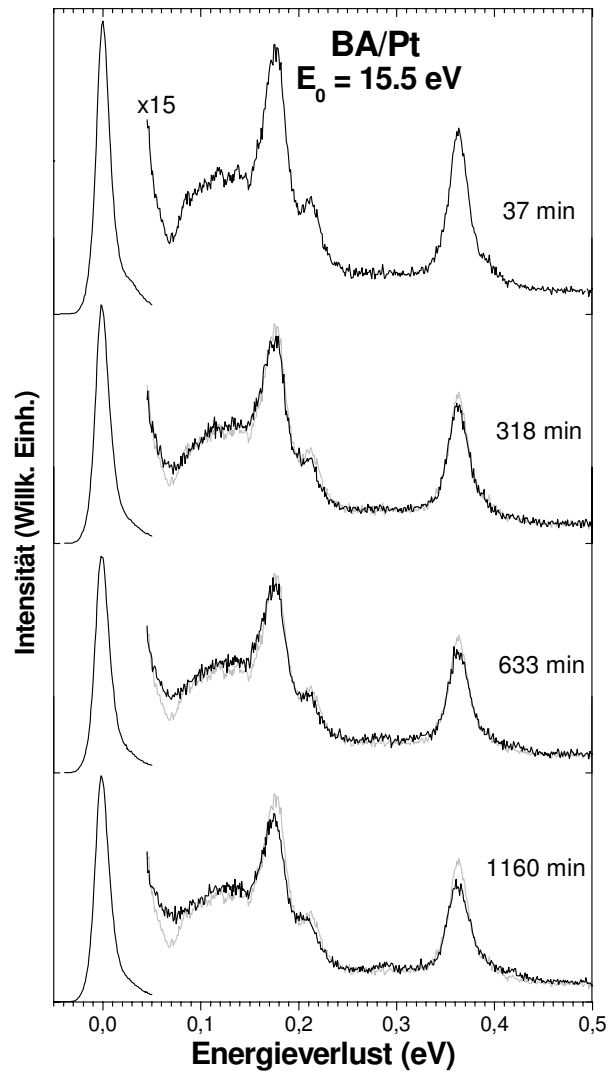


Abbildung 22b: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektren von Multilagenfilmen von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA), kondensiert auf einer polykristallinen Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

Eine Reaktion der Aldehyde zeigt sich zunächst anhand der Abnahme der C=O-Streckschwingungsbande um 213 meV. Zusätzlich weist diese Bande in allen Fällen eine Verschiebung bzw. Verbreiterung zu niedrigeren Energien auf, welche bei PA und BA stärker ausgeprägt ist. Ebenso verringert sich die Intensität der CCO-Deformationsschwingung bei AA und PA deutlich. Eine weitere Abnahme ist in den Bereichen der CH-Streckschwingung und der CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung zu erkennen. Im Fall von PA und BA tritt am Fuße der CH-Streckschwingung zusätzlich eine leichte Zunahme der Intensität auf, welche sich bis zu der Bande bei 425 meV hinzieht, während die CH<sub>3</sub>-Deformationsbande eine Verbreiterung zu niedrigeren Energien zeigt. Des Weiteren bildet sich bei allen drei Substanzen eine schwache Bande bei 290 meV aus. Unterhalb der CH<sub>3</sub>-Deformations-Bande erhöht sich die Intensität in allen Minima. Zusammen mit der Abnahme von Eduktbanden führt dies besonders bei PA und BA zu einer weitgehenden Verschmelzung der Signale im Gerüstschwingungsbereich. Hervorzuheben ist allerdings, dass im Fall von AA die CH-*wagging*-Bande bei 95 meV bereits innerhalb der ersten 159 min der Bestrahlung abnimmt. Dies führt zu einem charakteristisch abflachenden Verlauf im Bereich 90 bis 105 meV. Unter weiterer Bestrahlung wird dieser Bereich wieder intensiver aufgrund der starken Zunahme der Intensität zwischen 50 und 90 meV. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei BA im Bereich der CCO-Deformationsschwingung (80-100 meV).

Abschließend werden in Abbildungen 23 und 24 die Veränderungen in den HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von AA und PA unter der Bestrahlung mit Elektronen der Energien 8.5, 10.5 und 12.5 eV dargestellt. Um eine Veränderung der relativen Intensitäten besser erkennen zu können, wurde auch hier den Spektren nach längeren Bestrahlungszeiten jeweils das Spektrum des frischen Films, normiert auf den elastischen Peak des Spektrums nach Bestrahlung, hinzugefügt. In AA sind vergleichbare Veränderungen wie unter Bestrahlung bei 15.5 eV zu erkennen, allerdings sind diese mit sinkender Primärenergie immer weniger ausgeprägt. Die Bestrahlung bei  $E_0 = 8.5$  eV ruft nur sehr geringe Veränderungen im Spektrum hervor. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion bei dieser Energie nur sehr langsam stattfindet. Im Fall von PA sind dagegen bei  $E_0 = 8.5$  eV eindeutige Veränderungen zu erkennen, welche vermutlich einer höheren Stromdichte und somit einer schnelleren Reaktion als bei AA zuzuschreiben ist. Die Art der Veränderungen sind wiederum die gleichen wie bei  $E_0 = 15.5$  eV. Interessant ist jedoch, dass bei 8.5 und 10.5 eV eine stärkere Zunahme im Bereich um 420 meV erscheint als bei den höheren Primärenergien. Da sich die Intensität der Banden bei einer Substanz jedoch mit der

Primärenergie verändern kann, bleibt die Frage offen, ob dies auf eine höhere Produktkonzentration hindeutet.

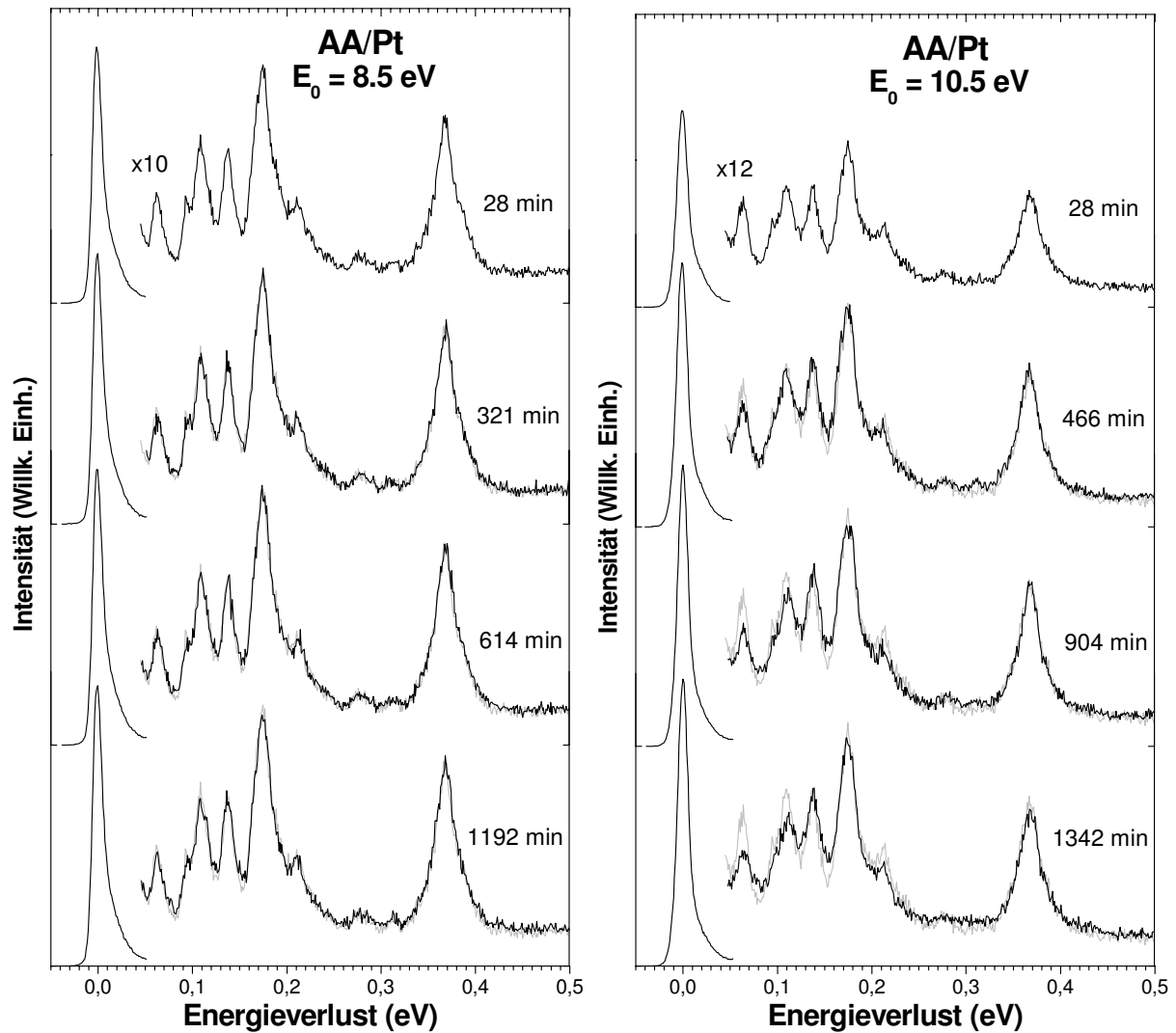


Abbildung 23a: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektren eines Multilagenfilms Acetaldehyd (AA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 8.5, 10.5$  und  $12.5 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

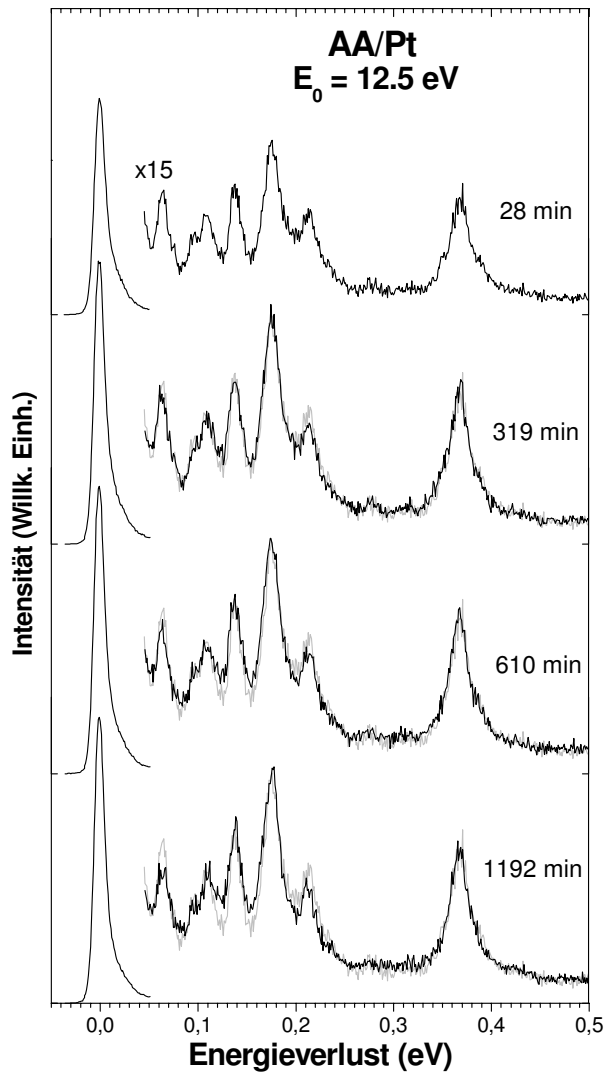


Abbildung 23b: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektren eines Multilagenfilms Acetaldehyd (AA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 8.5, 10.5$  und  $12.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

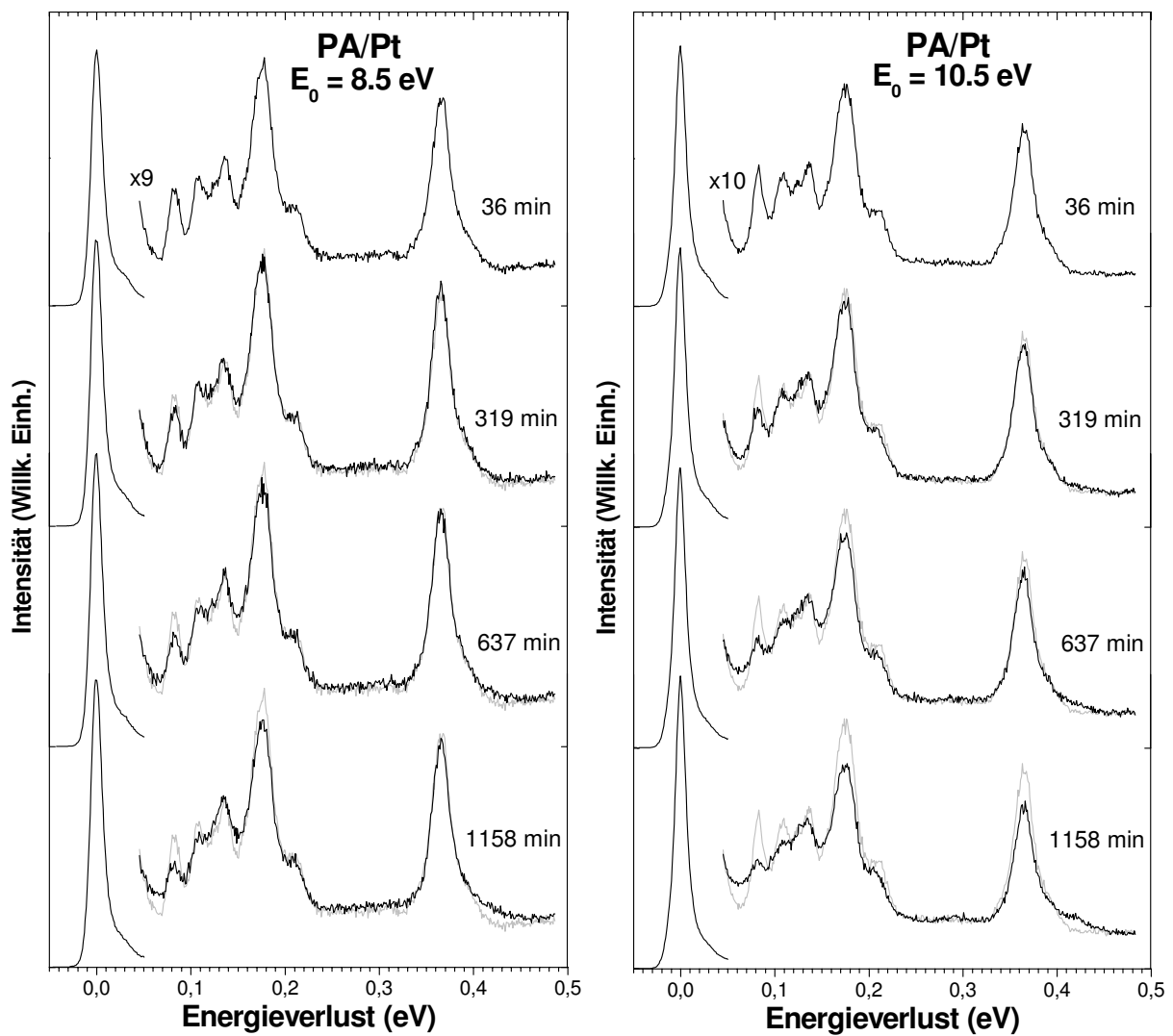


Abbildung 24a: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektren eines Multilagenfilms Acetaldehyd (AA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 8.5$ ,  $10.5$  und  $12.5 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

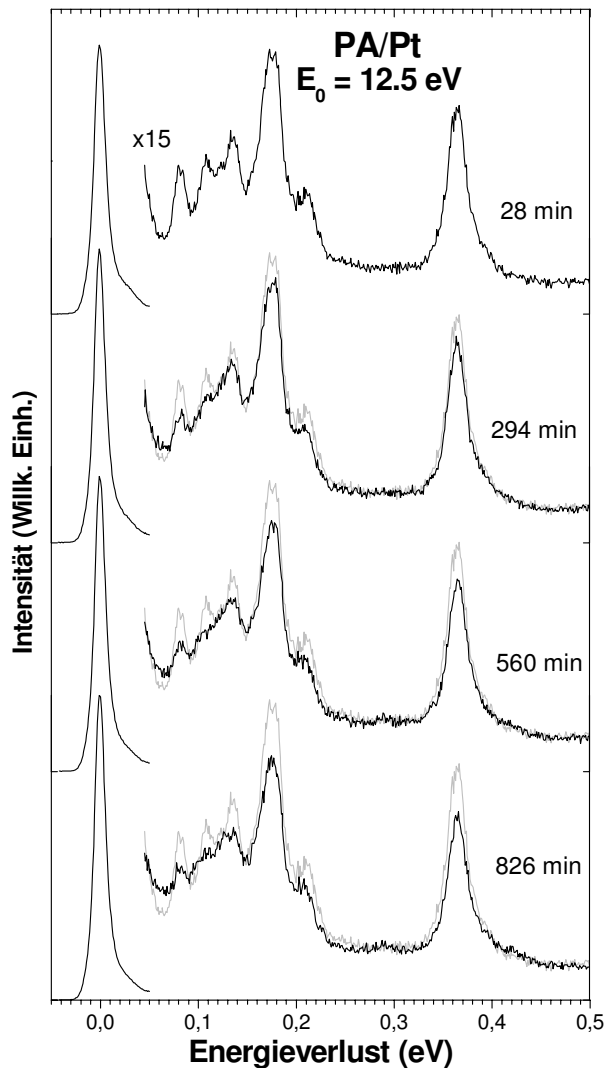


Abbildung 24b: Veränderungen der HREEL-Schwingungs-spektren eines Multilagenfilms Acetaldehyd (AA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 8.5, 10.5$  und  $12.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

### 2.2.2 Veränderungen der elektronischen Spektren bei Bestrahlung

Abbildung 25 zeigt die Veränderungen des elektronischen Spektrums von AA sowie PA unter der Bestrahlung nach 9 bzw. 20 min mit Elektronen einer Primärenergie von 14 eV. Auf eine Reaktion der Moleküle wird aus der Abnahme der  $n\pi^*$ -Bande um 4.25 eV geschlossen. Im Bereich des  ${}^3\pi\pi^*$ -Übergangs (5.3 bis 6.8 eV) ist eine ähnlich starke Abnahme der Intensität wie bei der  $n\pi^*$ -Bande nicht zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass hier Produkte zur Intensität beitragen. Als eindeutiges Produkt kann bei beiden Aldehyden CO identifiziert werden aufgrund seiner markanten Schwingungsstruktur des untersten Tripletzustandes im Bereich von 5.9 bis 6.7 eV [18,23]. Der Beitrag anderer Produktbanden im selben

Energiebereich zeigt sich auch anhand der unteren Spektren von Abbildung 25. Diese Spektren wurden mit der Apparatur in Bremen aufgenommen, welche zur Zeit des Experiments keine ausreichende Kühlkapazität zur Kondensation des gebildeten CO besaß. Ein Unterschied im Verhalten gegenüber Bestrahlung zwischen AA und PA zeigt sich im Bereich von 3 bis 3.5 eV. Während sich dieser Bereich bei der Bestrahlung von AA nicht verändert, tritt bei PA eine leichte Erhöhung der Intensität in Form einer scheinbaren Erhöhung der Basislinie auf. Die Erhöhung der Intensität zwischen 4.7 und 5.9 meV erinnert an eine ähnliche Veränderungen im Spektrum von Propen [48]. Dort wurden die Veränderungen der Bildung konjugierter Diene aufgrund einer Oligomerisierungsreaktion zugeschrieben. Diese Interpretation steht ebenso im Einklang mit der geringen Erhöhung der Basislinie im Bereich unterhalb 3.6 eV Energieverlust bei der Bestrahlung von PA.

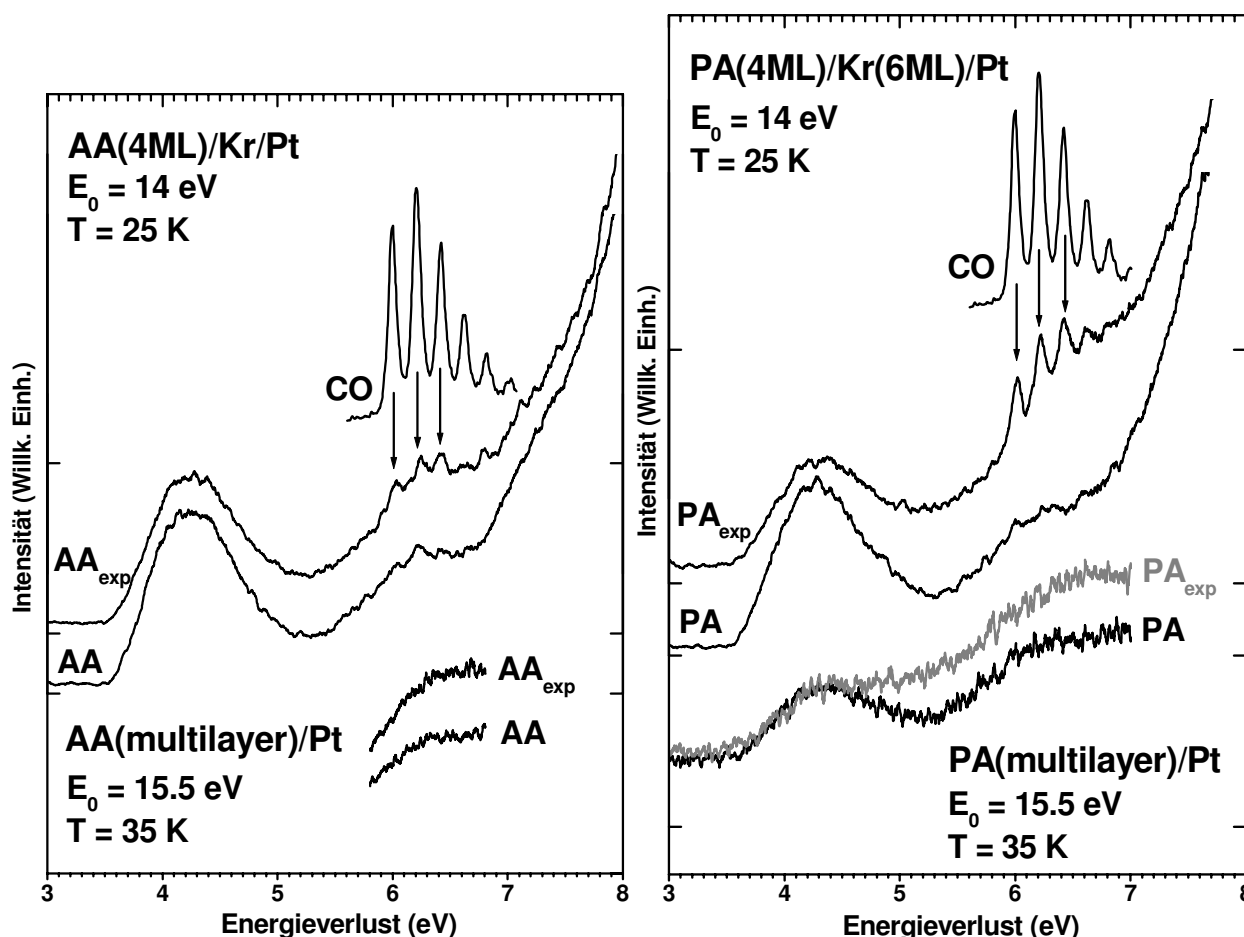


Abbildung 25: Oben: Elektronische HREEL-Spektren 4 Monolagen dicker Filme von Acetaldehyd (AA) und Propionaldehyd (PA), abgeschieden auf einer 6 Monolagen dicken Kryptonsschicht, nach 2 min Bestrahlung mit  $E_0 = 14$  eV und Spektren derselben Filme nach 9 min (AA<sub>exp</sub>) bzw. nach 20 min (PA<sub>exp</sub>) Bestrahlung. Unten: Elektronische HREEL-Spektren von Multilagenfilmen AA und PA, abgeschieden auf polykristallinem Pt, direkt nach dem Abscheiden des Films (AA, PA) und nach etwa 1124 min (AA<sub>exp</sub>) bzw. 643 min (PA<sub>exp</sub>) Bestrahlung bei  $E_0 = 15.5$  eV. Zum Vergleich ist ein Spektrum des niedrigsten elektronischen Übergangs von CO [18,23] enthalten.



Eine weitere im Zusammenhang mit der Analyse wichtige Frage ist, welches Molekül schneller reagiert. Die elektronischen Spektren unter Bestrahlung wurden mit einer Apparatur durchgeführt, welche es erlaubt, eine quantitative Aussage über die absoluten Intensitäten zu ziehen (siehe auch Kap. IV-4). Aus diesem Grund wurden aus den Bestrahlungsreihen für das AA und PA diejenigen Spektren selektiert, welche in etwa der gleichen Bestrahlungsdosis entsprechen. Abbildung 26 zeigt die Spektren für AA, bestrahlt mit einer Dosis von etwa  $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und PA, bestrahlt mit einer Dosis von  $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Um einen Vergleich der absoluten Intensitäten zu erhalten, wurden die Spektren zusätzlich auf einen Referenzstrom von  $0.8 \text{ nA}$  normiert und übereinander gelegt. Diese Auftragung zeigt zunächst, dass die  $n\pi^*$ -Bande des PA, nach gleicher Bestrahlungsdosis wie im AA, sehr viel stärker abgenommen hat wie diejenige des AA. Da Abbildung 21 bereits zeigte, dass die Intensitäten der Banden der reinen Substanzen nur sehr geringe Unterschiede in der Intensität aufweisen, ist aus Abbildung 26 zu schließen, dass das PA schneller abreagiert als AA. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Bandenstruktur des gebildeten CO im PA bereits ausgeprägter ist. In diesem Bereich ist zunächst anzumerken, dass es nicht klar ist, ob der Streuquerschnitt für die Anregung der CO Banden in den zwei Substanzen gleich ist. Der geringe Unterschied beider Substanzen und die Ähnlichkeit der Spektren der frischen Substanzen führen jedoch zu der Vermutung, dass der Unterschied nicht allzu groß ist. Somit weist auch die intensivere CO Struktur im PA auf eine schnellere Reaktion als AA hin. Die Reaktivität der Aldehyde unter Bestrahlung mit Elektronen scheint somit höher zu sein, wenn die Alkankette länger ist.

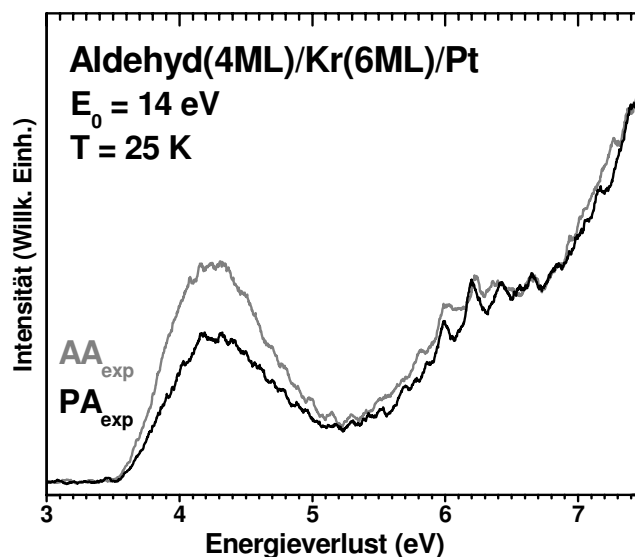
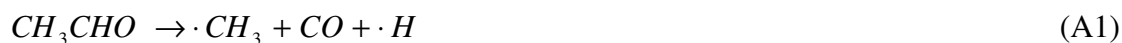


Abbildung 26: Elektronische HREEL-Spektren 4 Monolagen dicker Filme von Acet- (AA) und Propionaldehyd (PA), abgeschieden auf einer 6 Monolagen dicken Kryptonschicht bei  $E_0 = 14$  eV nach einer Bestrahlungsdosis von  $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $\text{AA}_{\text{exp}}$ ) und  $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ( $\text{PA}_{\text{exp}}$ ) mit Elektronen der gleichen Energie. Eine Normierung der Spektren auf einen Referenzstrom von  $0.8$  nA erlaubt den Vergleich der absoluten Intensitäten.

### 2.3 Identifizierung der Produkte

In diesem Abschnitt wird versucht, die Produkte zu identifizieren, welche bei der Bestrahlung von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA) mit Elektronen einer Energie von  $15.5$  eV entstehen. Dazu werden zunächst mögliche erste Schritte der Reaktionen diskutiert. Es folgt ein Vergleich der Spektren nach längerer Bestrahlung mit den Spektren möglicher Produkte. Im Anschluss werden für jede der Substanzen Modellmischungen (siehe auch Kap. III-1.6) mit repräsentativen Produkten, die die beste Reproduktion des Spektrums nach einer bestimmten Bestrahlungszeit liefern, gezeigt und diskutiert,.

Die elektronischen Spektren von AA und PA zeigen, dass unter Bestrahlung mit Elektronen eindeutig CO produziert wird. Das gleiche Experiment wurde zwar für BA nicht durchgeführt, jedoch kann in Analogie zu den kleineren Aldehyden davon ausgegangen werden, dass BA ebenfalls zur Abspaltung von CO neigt. Dies lässt vermuten, dass in allen Fällen im Film reaktive Alkylradikale und Wasserstoffatome verbleiben:



Basierend auf der in der Literatur enthaltenden Interpretation wird angenommen, dass bei den hier verwendeten niedrigen Primärenergien die Reaktion über die Bildung eines temporären negativen Ions (TNI) verläuft [18,23]. Aufgrund der kurzen Lebensdauer solcher resonanten Zustände wird postuliert, dass das Elektron sich ablöst, bevor die Fragmente eine Folgereaktion erfahren. Im einfachsten Fall führt eine Rekombination der aus Reaktion (1) erhaltenen Alkyl- und Wasserstoffatome zur Bildung einfacher Alkane:



während eine Reaktion zweier Alkylradikale zu den längeren Alkanen führen würde:



Des Weiteren kann die Reaktion anfänglich reaktiver Fragmente in kondensierter Phase mit weiteren verbleibenden Aldehydmolekülen zu verschiedenen größeren Additions- oder Substitutionsprodukten führen. Diese Annahme beruht auf früheren Befunden, dass unter Bestrahlung mit Elektronen auch Oligomerisierungsreaktionen stattfinden [48].

Abbildung 27 beinhaltet die HREEL-Schwingungsspektren einer Reihe möglicher Kohlenwasserstoffprodukte, wie die aus einfachen Reaktionen gebildeten Alkane Methan, Ethan, sowie Hexan, welches für kürzere Aldehyde ebenfalls als Repräsentant für gesättigte Oligomerisationsprodukte dient. Ethylen und Propen sind einfache Modellverbindungen für möglicherweise gebildete ungesättigte Produkte. Zum Vergleich der Aldehyde untereinander enthält die Abbildung auch die Spektren von frischen und bestrahlten Aldehydfilmen, weil die Bildung von länger-kettigen Aldehyd-homologen ebenfalls eine denkbare Oligomerisierungsreaktion ist, bei der Alkylradikale die Methylgruppe von noch intakten Aldehydmolekülen angreifen. Zusätzlich sind in der Abbildung die Spektren möglicher Produkte aufgezeigt, welche den Sauerstoff noch enthalten. Eine Hydrierung der CO Doppelbindung in den Aldehyden würde zu einem Alkohol führen. Aus diesem Grund wird als Referenz das Spektrum von Methanol gezeigt [92]. Zuletzt könnten Ketone gebildet werden, falls ein Alkylradikal sich an den Kohlenstoff der Aldehydgruppe anlagert, wobei der aldehydische Wasserstoff abgespalten wird. Als Repräsentant dieser Verbindungen ist das Spektrum von Aceton gezeigt [93]. Betreffend die Zuordnung der Banden von Substanzen,

welche nicht ausführlicher in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, wird auf die Originalarbeiten verwiesen [19,92,93].

Ein Vergleich der Spektren möglicher Produkte aus Abbildungen 27 zeigt bereits, dass die Bildung von Alkanen aufgrund der fehlenden Intensität im niederfrequenten Bereich von 50 bis 90 meV nicht die Veränderungen in den Spektren der Aldehyde unter Bestrahlung erklären können. Die am eindeutigsten zu interpretierende Veränderung ist die für alle drei Verbindungen beobachtete Verschiebung der C=O-Streckschwingung zu etwas geringeren Energien, die nach längerer Bestrahlung beobachtet wird. Dies deutet auf eine Produktion von Verbindungen mit CC-Doppelbindungen hin, deren Streckschwingung knapp oberhalb von 200 meV auftritt [94]. Andererseits ist es schwierig, über die reine Betrachtung der Spektren den möglichen Anteil verschiedener Produkte zu beurteilen. Aus diesem Grund wurden Versuche zur Reproduktion der Spektren der bestrahlten Aldehyde durch Modellmischungen unternommen, welche in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert werden.

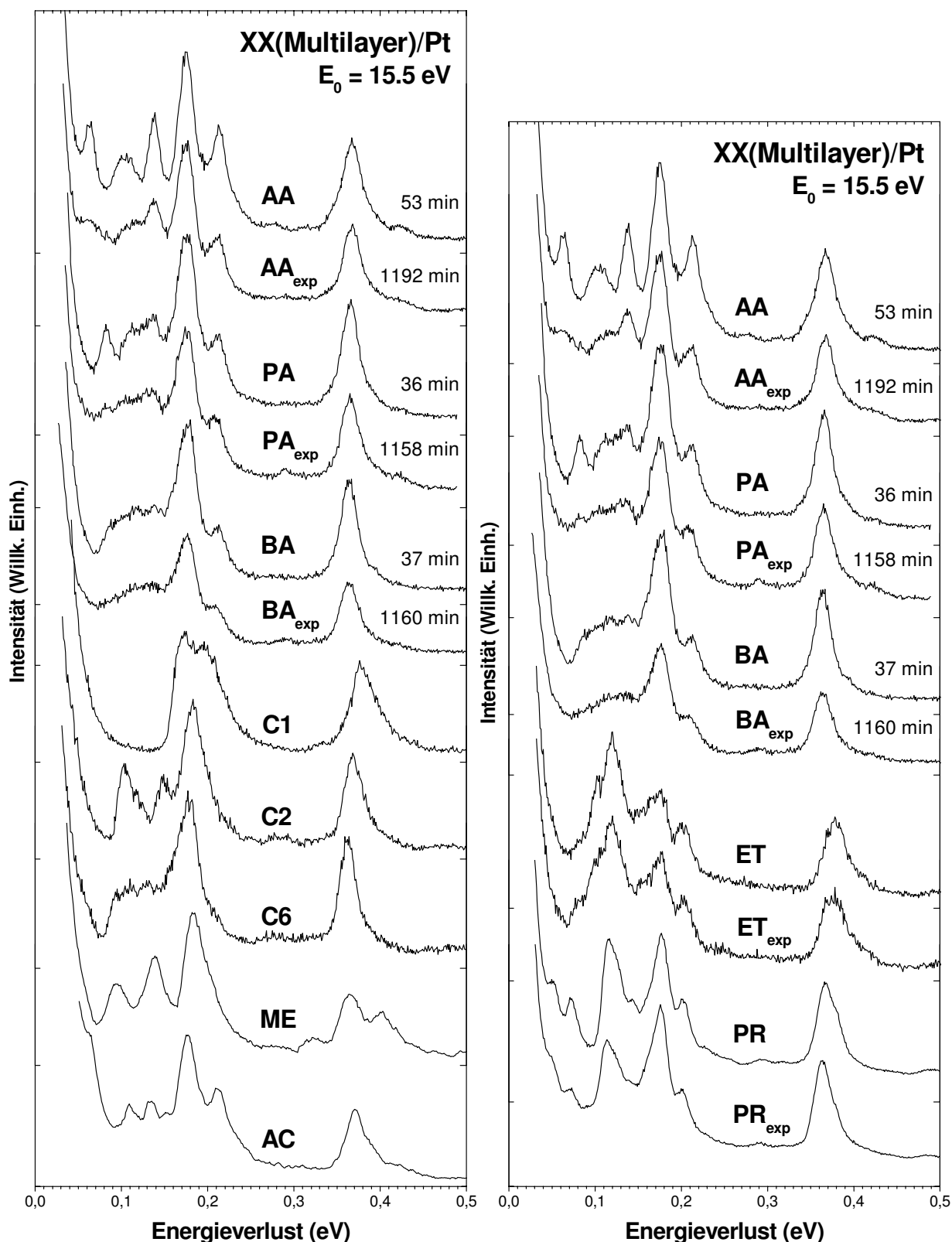


Abbildung 27: HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von frischem Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV, sowie der bei gleicher Energie bestrahlten Substanzen (AA<sub>exp</sub>, PA<sub>exp</sub>, BA<sub>exp</sub>). Ebenfalls enthalten sind die HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von Methanol (C1), Ethan (C2), Hexan (C6), frischem und bestrahltem Ethylen (ET, ET<sub>exp</sub>) bei  $E_0 = 15.5$  eV, sowie frischem und bestrahltem Propen (PR, PR<sub>exp</sub>) bei  $E_0 = 14.7$  eV [19]. Zusätzlich dargestellt sind die HREEL-Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von Methanol (ME) bei  $E_0 = 16.4$  eV [92] und Aceton (AC) [93] bei  $E_0 = 16$  eV.

### 2.3.1 Acetaldehyd (AA)

Um den Einfluss von Folgereaktionen anfänglich entstehender Produkte zu minimieren, wurde versucht, das Spektrum von gering bestrahlten AA (265 min) mit Hilfe von Modellmischungen der Referenzspektren aus Abbildung 27 zu rekonstruieren. Die Modellmischungen, die die besten Übereinstimmungen mit dem Spektrum von bestrahltem AA zeigen, sind in Abbildung 28 zu sehen. Die Spektren der Modellmischungen wurden hierbei mit ihrer Intensität auf die Bande bei 175 meV normiert, um einen besseren Vergleich der relativen Intensitäten zu ermöglichen.

Das Spektrum nach geringer Bestrahlung (Abb. 28) zeigt die typischen Veränderungen, wie sie im vorigen Abschnitt beschrieben wurden, jedoch nur weniger ausgeprägt als nach langer Bestrahlung. Es ist klar zu erkennen, dass der Versuch der Rekonstruktion mit Hilfe der Modellmischungen der verschiedenen Alkane fehlschlägt. Für die Mischung mit Ethan wurde das Spektrum der bestrahlten Substanz verwendet, da hiermit geringere Abweichungen als mit frischem Ethan erzielt werden. Jedoch verbleiben in allen drei Fällen die Minima bei 80 und 120 meV zu tief, ebenso ist die Bande bei 139 meV zu schwach. Da bei der CO Abspaltung vermutlich ein Methylradikal und ein Wasserstoffatom in enger Nachbarschaft entstehen, ist Methan ein sehr wahrscheinliches Nebenprodukt der Reaktion (A2). Andererseits ist nicht überraschend, dass Methan die Veränderungen im Spektrum nicht erklären kann, weil die Kondensationstemperatur sehr nahe an der des CO liegt [109,110] und Methan somit - ebenso wie CO (Abb. 25) - nach Entstehung sehr wahrscheinlich desorbiert.

Die Modellmischungen mit Anteilen von Ethylen oder Propen zu frischem AA führen zu einer allgemein besseren Übereinstimmung mit dem Verlauf des Spektrums von AA nach geringer Bestrahlung (Abb. 28), wobei zwischen den Modellmischungen mit frischen und bestrahlten Produkten nur sehr geringe Unterschiede erkennbar sind. Insgesamt zeigen diese Ergebnisse eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment im Bereich der Minima bei niedrigen Energieverlusten. Jedoch verbleiben die Banden bei 63 und 211 meV immer noch leicht zu intensiv, während die Bande bei 139 meV zu schwach ausgeprägt ist. Propen kann dabei die Abnahme der Bande bei 100 meV besser reproduzieren.

Eine ebenso gute Übereinstimmung wie mit Propen wird im Falle der Modellmischungen mit PA gefunden (Abb. 28). Die Bande bei 100 meV weist ebenfalls einen korrekten Verlauf auf.

Des Weiteren kann mit dieser Substanz eine Abnahme der Bande bei 63 meV, sowie eine Zunahme im Minimum um 80 meV erklären. Die beste Übereinstimmung liefert die Mischung mit bestrahltem BA. Hier sind die Abweichungen zum Spektrum der bestrahlten Substanz über das gesamte Spektrum viel geringer. Die Tatsache, dass die Übereinstimmungen besser sind mit Hilfe eines Spektrums einer bestrahlten Substanz, zeigt, dass trotz geringer Bestrahlungszeit zusätzlich weitere Neben- bzw. Folgeprodukte vorhanden sein müssen. Da jedoch nach einem reinen, im ersten Schritt entstehenden Produkt gesucht wird, liefern somit die Modellmischungen mit Propen und reinem PA die besten Übereinstimmungen mit dem Spektrum des AA nach kurzer Bestrahlungszeit.

Die Reproduktion mit Hilfe von Aceton schlägt letzten Endes wieder fehl, wie vor allem anhand der zu intensiven Bande bei 63 meV offensichtlich wird. Die Modellmischung mit Methanol zeigt bei allen Minima unterhalb 175 meV zu wenig Intensität. Diese Verbindung zeigt zudem, dass die OH Streckbande im AA nach geringer Bestrahlung fehlt.

Zusammenfassend wird die beste Übereinstimmung zwischen der Modellmischung und dem Spektrum des gering bestrahlten AA mit den Spektren von Propen und frischem PA erreicht. Da jedoch die Bildung von Propen nicht aus einem ersten Schritt der Reaktion aus AA gebildet werden kann, wird deshalb in Kapitel IV-2.4 ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und diskutiert, welcher die Produktion von PA erklärt. Bei längerer Bestrahlung wird es aufgrund stattfindender Sekundärreaktionen schwieriger, spezifische Produkte, abgesehen von der eingangs beschriebenen Produktion von Olefinen, zu identifizieren. Eine allgemeine Intensitätserhöhung bei niedrigen Energien steht jedoch in Einklang mit den kürzlich erzielten Resultaten, welche auf die Bildung von Substanzen mit längeren Ketten hindeuten [19].

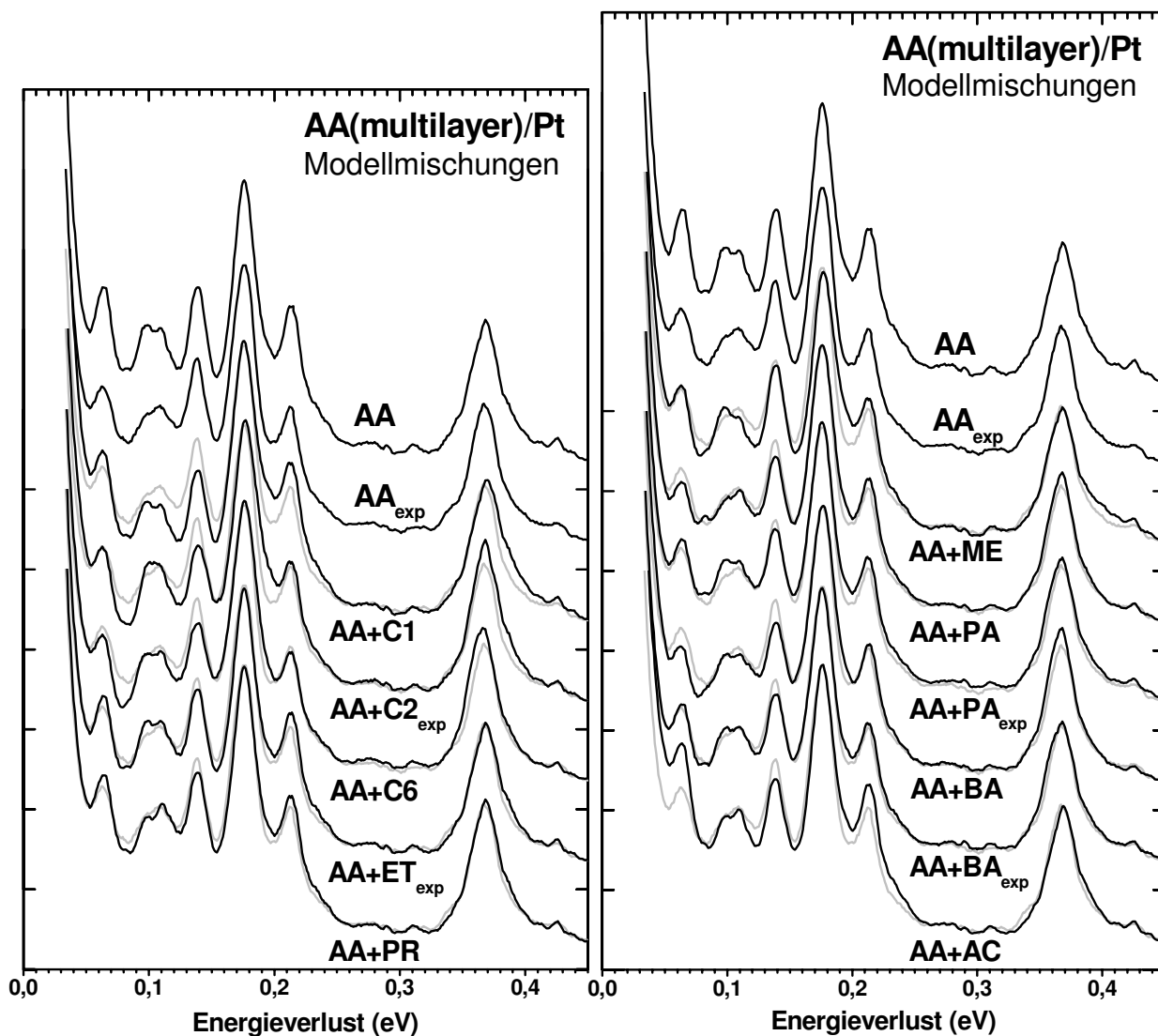


Abbildung 28: HREEL-Schwingungsspektrum eines frisch präparierten Multilagenfilms von Acetaldehyd (AA), kondensiert auf polykristallinem Pt einer  $E_0 = 15.5$  eV, sowie ein Spektrum desselben Films nach einer Bestrahlungszeit von 265 min ( $AA_{exp}$ ) mit Elektronen der gleichen Energie. Zum Vergleich sind die Spektren der Modellmischungen mit Methan (AA+C1), bestrahltem Ethan (AA+C2<sub>exp</sub>), Hexan (AA+C6), bestrahltem Ethylen (AA+ET<sub>exp</sub>), Propen (AA+PR), Methanol (AA+ME), frischem und bestrahltem PA (AA+PA, AA+PA<sub>exp</sub>), frischem und bestrahltem BA (AA+BA, AA+BA<sub>exp</sub>), sowie Aceton (AA+AC) aus Abbildung 27 aufgeführt.



### 2.3.2 Propionaldehyd (PA)

Auch für PA wurde versucht, ein Spektrum nach geringer Bestrahlung (212 min) mit Hilfe von Modellmischungen zu analysieren, um Informationen über die ersten Reaktionsschritte zu erhalten. Abbildung 29 zeigt neben den Spektren von frischem und gering bestrahltem PA diejenigen Modellmischungen mit Referenzspektren aus Abbildung 27, die die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen. Um wieder die relativen Intensitäten leichter vergleichen zu können, wurden die Mischungsspektren auf die Bande bei 177 meV normiert und das Spektrum des PA nach geringer Bestrahlungszeit in grau hinterlegt.

Das Spektrum nach geringer Bestrahlung zeigt wiederum die typischen Veränderungen, wie sie in Kapitel IV-2.2 beschrieben wurden, jedoch nur weniger ausgeprägter als nach langer Bestrahlung. Auffällig ist neben der starken Abnahme der CCO-Streckschwingung, dass zu Beginn der Bestrahlung die  $\text{CH}_3$ -*rocking*-Bande des PA bei 108 meV abnimmt und im Bereich von 110 bis 130 meV eine Intensitätszunahme zu erkennen ist. Abbildung 29 zeigt, dass der Versuch, das Spektrum des gering bestrahlten PA mit Hilfe einer Modellmischung mit Ethan zu rekonstruieren, genau in diesen Bereichen fehlschlägt. Wiederum ist Reaktion (P2) die einfachste denkbare Folgereaktion und Ethan damit ein sehr wahrscheinliches Nebenprodukt nach CO Abspaltung. Die Kondensationstemperatur von Ethan ist im Experiment klar unterschritten [110], so dass es im Spektrum beobachtbar sein müsste. Jedoch zeigt die Modellmischung, dass Ethan mit seiner zu höheren Energien hin verbreiterten Bande bei 103 meV zu einer Zunahme der Intensität bei 108 meV führen würde. Zudem wird das Minimum bei 97 meV nicht ausreichend aufgefüllt und es verbleibt zuviel Intensität bei 82 meV. Vergleicht man die Bandenlagen von Ethylradikalen [94] mit denjenigen des Ethans, so fallen, abgesehen von nur geringen Bandenlagenveränderungen, zwei Bereiche auf. Das Radikal besitzt keine Bande bei 103 meV, dafür aber zusätzliche Banden im Bereich von 65 bis 67 meV, welche der  $\text{CH}_2$ -*umbrella*-Schwingung zugeordnet wird. Somit ist es nicht auszuschließen, dass zu diesem Bestrahlungszeitpunkt gebildete Ethylradikale detektiert werden. Aufgrund der Zunahme im Bereich von 110 bis 130 meV kann Ethan jedoch die Veränderungen auch zu späteren Bestrahlungszeitpunkten nicht erklären.

Die Modellmischung mit Hexan schlägt besonders im niederfrequenten Bereich fehl. Die Intensitäten bei 108 und 82 meV bleiben eindeutig zu markant, zudem ist die Intensitätszunahme im Minimum bei 67 meV nicht vorhanden.

Eine Zunahme der Intensität zwischen 110 und 130 meV kann mit der sehr intensiven CH<sub>2</sub>-*wagging*-Schwingung ungesättigter Verbindungen erklärt werden, wie eine Modellmischung mit bestrahltem und unbestrahltem Ethylen in Abbildung 29 zeigt. Jedoch verbleibt die Bande bei 82 meV noch zu intensiv. Ein Versuch mit Hilfe von Propen wird nicht gezeigt, da diese Verbindung aufgrund der intensiven CH<sub>3</sub>-Deformationsbande die Intensitätsabnahme bei 177 meV nicht erklären kann.

Eine allgemein bessere Übereinstimmung wird im Falle der Modellmischungen mit BA gefunden. Bei Verwendung des frischen BA kann, abgesehen von einer zu geringen Intensität der CC-Streckbande bei 136 meV und im Minimum bei 67 meV, der gesamte Bereich bis hin zu 75 meV, sowie der Verlauf der C=O-Streckschwingung besser als mit anderen Substanzen reproduziert werden. Die Verwendung des Spektrums von bestrahltem BA beschreibt zwar die Erhöhung der Intensität um 67 meV besser, jedoch mit dem Nachteil, dass die C=O-Streckschwingung zu gering, die Bande bei 82 meV zu intensiv und das Minimum bei 97 meV nicht genügend aufgefüllt ist.

Eine Reproduktion mit Hilfe von Aceton schlägt letzten Endes wieder fehlt. Zwar kann eine Zunahme aufgrund der intensiven C=O-*in plane*-Deformationsschwingungsbande bei 63 meV reproduziert werden, jedoch verbleiben die Intensitäten der Bande bei 108 meV und der C=O-Streckschwingungsbande zu intensiv.

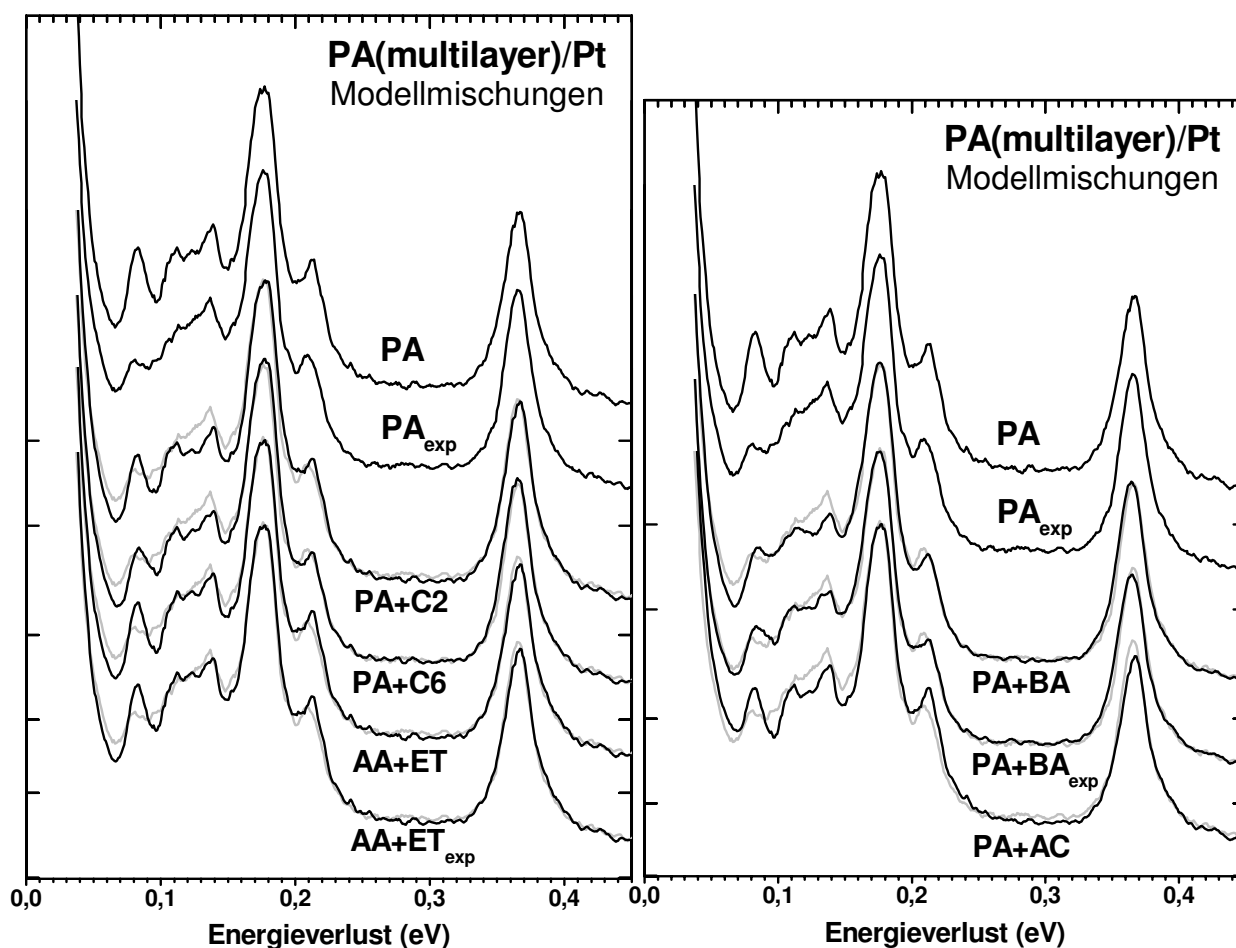


Abbildung 29: HREEL-Schwingungsspektren frisch präparierter Multilagenfilme von Propionaldehyd (PA), kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie und aufgenommen bei einer Primärenergie von 15.5 eV, sowie ein Spektrum desselben Films nach einer Bestrahlungszeit von 212 min ( $PA_{exp}$ ). Zum Vergleich sind die Spektren der Modellmischungen mit Ethan (PA+C2), Hexan (PA+C6), frischem und bestrahltem Ethylen (PA+ET,  $PA+ET_{exp}$ ), frischem und bestrahltem BA (PA+BA,  $PA+BA_{exp}$ ), sowie Aceton (PA+AC) aus Abbildung 27 aufgeführt.

Zusammenfassend liefern die besten Übereinstimmungen der Reproduktion des gering bestrahlten PA die Modellmischungen mit BA. Der Verlauf kann hierbei nicht so gut reproduziert werden wie im Falle von AA bei der Modellmischung mit PA. Dies liegt in der Tatsache, dass die Bindung eines aus Reaktion (P1) verbleibenden Ethylradikals an die  $CH_3$ -Gruppe eines benachbarten PA Moleküls nicht zu BA, sondern zu Pentylaldehyd führt. Zudem besteht die Möglichkeit der Anlagerung an die  $CH_2$ -Gruppe, was zu einem verzweigten BA Molekül führt. Des Weiteren sind Reaktionen möglich, in welchen die C-C-Bindung der Alkylgruppe gebrochen wird, was zu weiteren Nebenprodukten führt. In Kapitel IV-2.4 wird deshalb ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen und diskutiert, welcher die Produktion von höheren homologen Aldehyden erklärt.

### 2.3.3 Butyraldehyd (BA)

Die Veränderungen in den Spektren von BA unter Bestrahlung mit Elektronen wurden in Kapitel IV-2.2 anhand eines Spektrums beschrieben, welches aus der Summe mehrerer Spektren nach langer Bestrahlungszeit entspricht. Mit Hilfe von Modellmischungen wurde versucht, dieses Spektrum aus Abbildung 19 zu rekonstruieren. Die besten Übereinstimmungen für Modellmischungen mit Hexan, welches sich nach Reaktion (B3) bildet, sowie frischem und bestrahltem Propen für ungesättigte Verbindungen, sind in Abbildung 30 gezeigt. Propen wurde dabei Ethylen vorgezogen, weil eine CO-Abspaltung ein C3-Fragment hinterlässt. Die Mischungsspektren wurden auch hier auf die Bande bei 177 meV normiert, um die relativen Intensitäten besser vergleichen zu können.

Die klarste Veränderung unter Bestrahlung ist neben der Abnahme der C=O-Streckschwingung ein Auffüllen des Minimums um 70 meV, das mit zunehmender Bestrahlungszeit prägnanter wird. Zu Anfang der Bestrahlung flacht die Intensität im Bereich von 80 bis 100 meV ab, was einer Abnahme der CCO-Deformationsschwingung entspricht. Die Bildung von Propan nach Reaktion (B2) ist mangels eines Referenzspektrums dieser Substanz nicht eindeutig zu klären.

Der Vergleich mit den Spektren der Alkane (Abb. 27) sowie mit Literaturdaten [94] legt jedoch nahe, dass auch Propan die Intensitätszunahme um 70 meV nicht erklären kann. Ebenfalls ist anfangs der Reaktion gebildetes Propan auszuschließen, da diese Substanz aufgrund einer CH<sub>2</sub>-*rocking*-Schwingung bei 93 meV [94] der Abnahme im Bereich von 80 bis 100 meV entgegen wirken würde. Eine Modellmischung mit Hexan, welches nach Reaktion (B3) gebildet würde, zeigt, dass diese Substanz die beobachteten Veränderungen ebenfalls nicht erklären kann. Mit Hexan kann zwar der Verlauf im Bereich von 100 bis 145 meV sehr gut reproduziert werden. Es ist eine Verschiebung bzw. Verbreiterung der CC-Streckschwingung bei 137 meV sowie der CH<sub>3</sub>-*rocking*-Bande bei 117 meV zu niedrigeren Energien zu erkennen. Unbefriedigend sind jedoch die im Vergleich zu den übrigen Signalen zu intensiven CH<sub>3</sub>-Deformations- sowie CH-Streckschwingungsbanden. Darüber hinaus sinkt durch Beimischung von Hexan zum Spektrum des frischen BA zwar, wie unter Bestrahlung beobachtet, die Intensität der C=O-Streckschwingung und führt zusammen mit der Überlagerung der intensiven CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung ebenfalls zu einer Verbreiterung zu niedrigeren Energien. Wird jedoch das Intensitätsverhältnis dieser zwei Banden in der

Modellmischung mit demjenigen im Spektrum der bestrahlten Substanz verglichen, so ist zu erkennen, dass die CO-Streckschwingung in der Modellmischung viel zu gering ist. Dies ist ein Hinweis, dass die Verbreiterung der C=O-Streckbande unter Bestrahlung nicht nur der Abnahme, sondern zusätzlich einer Zunahme im Bereich der C=C-Streckschwingungen zuzuschreiben ist. Aus diesem Grund wurde eine Modellmischung mit Propen erstellt. Diese Verbindung kann ihrerseits die Abflachung im Bereich von 80 bis 100 meV erklären, jedoch kann nicht zuviel Propen beigemischt werden, da sonst die Intensität der Modellmischung bei 120 meV zu stark ansteigen würde. Somit wird auch die Bandenform im Bereich der C=O- und C=C-Streckschwingungen nicht gut reproduziert. Aufgrund der Größe der zu erwartenden Fragmente bei BA bilden sich allerdings wahrscheinlich verschiedene Isomere, die bei weiterer Bestrahlung und H-Abspaltung ungesättigte Einheiten an verschiedenen Positionen bilden. Die Vielzahl denkbarer Produkte ist vermutlich durch die vorhandenen Vergleichsspektren nicht hinreichend repräsentiert. Eine klare Aussage über die genaue Natur des wichtigsten Produkts kann also nicht getroffen werden.

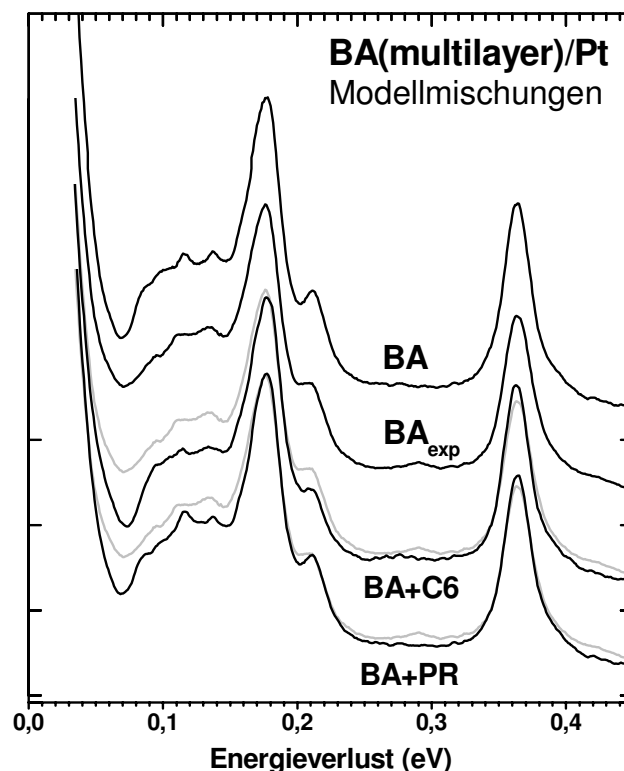


Abbildung 30: HREEL-Schwingungsspektren frisch präparierter Multilagenfilme von Butyraldehyd (BA), kondensiert auf einer polykristallinen Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV sowie ein Spektrum desselben Films nach längerer Bestrahlung ( $BA_{exp}$ ) bei gleicher Energie. Zum Vergleich sind die Spektren der Modellmischungen mit frischem Propen (BA+PR) sowie Hexan (BA+C6) aus Abbildung 27 aufgeführt.

## 2.4 Formulierung eines Reaktionsmechanismus

Die eben beschriebenen Resultate geben einen Einblick in die Folgereaktion der Radikale, welche nach der Produktion von CO nach Reaktion (1) unter Bestrahlung mit Elektronen niedriger Primärenergien stattfinden. Die Identifizierung der Produkte weist auf ähnliche Reaktionen zumindest bei AA und PA hin. Allerdings wird eine eindeutige Identifizierung des Hauptprodukts mit zunehmender Kettenlänge immer schwieriger.

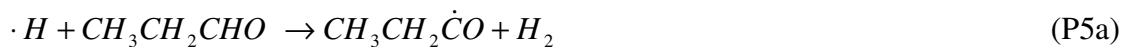
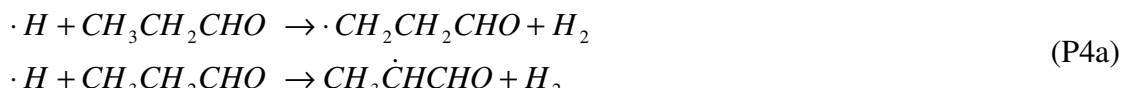
Eine direkte Rekombination der entstehenden Alkyldradikale mit den Wasserstoffatomen zu gesättigten Alkanen nach Reaktion (2) ist nicht zu erkennen. Die Relevanz der Bildung von Methan aus AA kann aus den gegebenen Daten aufgrund der unzureichender Kühlung nicht abgeschätzt werden. Eine Bildung von Ethan im Falle von PA kann mit den vorgestellten Modellmischungen nicht bestätigt werden. Die Bildung von Propan aus BA konnte nicht anhand von Modellmischungen überprüft werden, jedoch legt ein Bandenvergleich mit Literaturdaten [94] nahe, dass eine Rekombination entstehender Propylradikale mit den Wasserstoffatomen unwahrscheinlich ist.

Die Bildung von längeren Alkanen nach Reaktion (3) erfordert das Zusammentreffen zweier Alkyldradikale im Film. Da eine hinreichend tiefe Temperatur für die Kondensation von Ethan gegeben ist, legt die Abwesenheit von Produkten nach Reaktion (3) nahe, dass sterische Faktoren eine Rolle spielen. Bei der in den Experimenten verwendeten niedrigen Stromdichte ist es wahrscheinlich, dass während der ganzen Bestrahlungszeit nur an räumlich voneinander isolierten Plätzen im Film Fragmentierungen auftreten. Die Bildung zweier benachbarter Alkyldradikale, wie sie für Reaktion (3) erforderlich ist, ist somit sehr unwahrscheinlich.

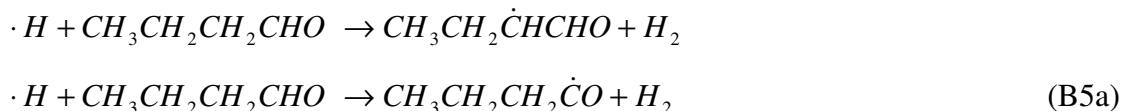
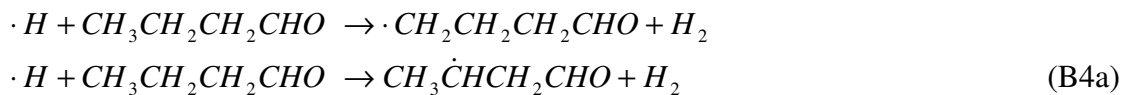
Als Folgereaktion der isolierten, nach CO Abspaltung verbleibenden Fragmente steht somit nur der Angriff an einem der benachbarten Aldehydmoleküle aus. Unter der Annahme, dass die H-Atome die beweglicheren Fragmente sind, wird davon ausgegangen, dass diese den ersten Schritt zu einer Reaktion vollziehen. Dies kann zur Abstraktion eines H-Atoms im AA an zwei möglichen Positionen führen:



Im Falle von PA stehen drei verschiedene Positionen zur Auswahl:



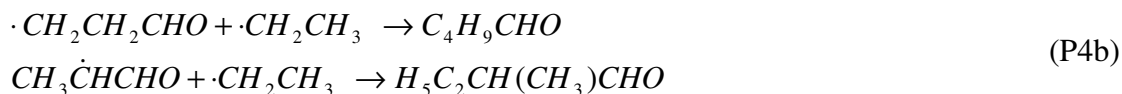
Bei BA kann diese Reaktion an vier Positionen stattfinden:



Im darauf folgenden Schritt können die verschiedenen Produktradikale, welche aus Reaktion (1) zusammen mit den H Atomen gebildet wurden, mit den Aldehydradikalen rekombinieren. Im Fall von AA führt dies nach Reaktion (A4a) zur Bildung von PA, welches in Kapitel IV-2.3.1 als Hauptprodukt identifiziert wurde:



Bei PA führt der analoge Vorgang zu Valeraldehyd (Pentanal) oder 2-methyl-Butyraldehyd:



Mit Möglichkeit der Bildung zwei verschiedener Substanzen erklärt, warum die Modellmischung mit BA in Kapitel IV-2.3.3 nicht so gut mit dem Spektrum der bestrahlten Substanz übereinstimmt, wie die Modellmischung mit PA im Fall von AA. Aus statistischer Sicht müsste Valeraldehyd der Bildung des 2-methyl-Butyraldehyd bevorzugt sein, weil die Abspaltung eines H-Atoms aus einer Methylgruppe drei, aus einer Methylengruppe jedoch nur zwei Möglichkeiten bietet. Inwiefern sich jedoch eine Umlagerung zu einem sekundären und somit stabileren Radikal, welches zur Bildung von 2-methyl-Butyraldehyd führt, stattfindet, ist nicht abzuschätzen. Somit wird davon ausgegangen, dass ein Gemisch dieser Aldehyde vorliegt.

Für die Reaktionen (B5a) des BA sind verschiedene verzweigte Aldehyde zu erwarten, welche hier im Einzelnen nicht dargestellt werden. Eine Modellmischung mit Hilfe eines höher homologen Aldehyds ist hier mangels Vergleichspektren nicht möglich. Aufgrund der Beobachtung solcher Reaktionen bei den kleineren Aldehyden wird auch hier davon ausgegangen, dass der erste Reaktionsschritt unter Bestrahlung mit Elektronen nach der Bildung der Radikale aus Reaktion (B1) ebenfalls zum Angriff an benachbarte

Aldehydmoleküle führt. Eine mögliche Nebenreaktion, welche später diskutiert wird, ist die weitere Abspaltung eines H-Atoms, welche zur Ausbildung von ungesättigten Verbindungen führt.

Eine analoge Rekombinierungsreaktion nach (5a) würde zur Bildung von Ketonen führen:



Jedoch zeigt sich in den Spektren keine Veränderung, welche auf die Bildung von Ketonen, besonders von Aceton in AA, hinweist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass Reaktion (5a) bereits der einleitende Schritt zur Abspaltung von CO ist:

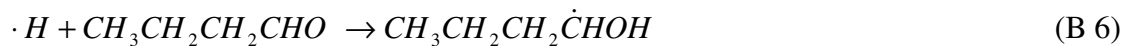


Es ist möglich, dass dieser Schritt schneller als (5b) ist und deshalb die Bildung eines Ketons verhindert. Dieser Reaktionsschritt entspricht einer Kettenfortpflanzungsreaktion und würde zu der Bildung von mehr als einem CO pro reaktivem Elektronenstreuereignis führen. Ebenso würde mit dieser Reaktion die Bildung zweier Alkylgruppen in naher Nachbarschaft bevorzugt, welche für die Bildung der längeren Alkane nach (3) erforderlich ist. Da jedoch der Beweis der Bildung solcher Alkane fehlt, bedeutet das, dass entweder (5c) kein dominierender Reaktionsweg ist oder dass die Radikale überwiegend mit Wasserstoff aus dem Restgas in der Kammer zu Alkanen wie aus (2) reagieren. Da jedoch Alkane nicht als dominierendes Produkt beobachtet werden, ist Reaktionsweg (5c) auszuschließen.

Es muss auch beachtet werden, dass die CH-Bindung der Aldehydgruppe schwächer ist als die CH-Bindung der Methyl- bzw. Methylengruppen. Dies kann zum einen aus der niederfrequenteren liegenden CH-Streckschwingungsbande abgeleitet werden [94] und ist auch aus früheren Studien von Reaktionen in der Gasphase von atomarem Wasserstoff mit AA bekannt [111]. Die bevorzugte Abspaltung aus Methyl- bzw. Methylengruppen kann jedoch wieder mit statistischen Argumenten erklärt werden. Die Wahrscheinlichkeit der Wasserstoffabstraktion aus der Methylgruppe im AA ist unter rein sterischen Gesichtspunkten, die bei fester Orientierung der Moleküle im Film eine große Rolle spielen sollten, dreimal, aus Methyl- und Methylengruppen im PA fünfmal und im BA sogar siebenmal höher als aus der Aldehydgruppe. Außerdem führen die Reaktionen (4a) zu keiner der CO Abspaltung konkurrierenden Reaktion wie (5a). Dies bestärkt die Bildung höherer homologer Aldehyde.



Eine letzte Möglichkeit der nach Reaktion (1) entstehenden Radikale ist die Anlagerung des Wasserstoffatoms an den Sauerstoff eines benachbarten Aldehydmoleküls:



Eine darauf folgende Rekombination des resultierenden Radikals mit einem Alkylradikal würde zur Bildung eines sekundären Alkohols führen. Im Spektrum von AA ist selbst nach langer Bestrahlung kein Hinweis auf die Bildung eines Alkohols vorhanden. Dies ist jedoch anders bei den längeren Aldehyden. Modellmischungen in Kapitel IV-2.3.2 zeigen, dass die schwache Schulter im Spektrum des lang bestrahlten PA von 395 bis 410 meV gut mit Hilfe der OH-Streckbande von Methanol erklärt werden kann. Bei BA kommt keine eindeutige Schulter zum Vorschein, sondern eine allgemeine Erhöhung der Intensität im Bereich von 390 bis 420 meV. Dies könnte auf eine Bildung alkoholischer Spezies hinweisen, allerdings wird die Konzentration dieser Substanzen nicht sehr hoch sein, da die OH-Streckschwingung in den Spektren der reinen Substanzen eine starke Intensität aufweist. Andererseits muss beachtet werden, dass in diesen Bereich auch CH-Streckschwingungsbanden ungesättigter Verbindungen wie CC-Doppel- und Dreifachbindungen fallen. Es kann nun darüber spekuliert werden, dass gebildete sekundäre Alkohole unter Wasserabspaltung zur Bildung ungesättigter Verbindungen führen. Die Tatsache, dass die längere Bestrahlung von AA mit Elektronen eine Erhöhung der Intensität im Bereich von C=C-Streckschwingungen, jedoch keine Erhöhung im Bereich von OH-Streckschwingungen aufweist, schließt die Bildung ungesättigter Verbindungen über eine Wasserabspaltung aus einem Alkohol aus.

Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass ungesättigte Produkte gebildet werden durch H-Abstraktion aus einer genügend langen Alkankette [48]. Da die Bildung von Alkanen nach Reaktion (2) nicht beobachtet wird, scheint eine solche H-Abstraktion zur Bildung von H<sub>2</sub> gegenüber der Verbindung mit einem Alkylradikal bevorzugt zu sein. Dass die H-Abstraktion aus längeren Alkanketten ausgeführt wird, zeigt sich zum einen darin, dass die starke Erhöhung im Bereich der C=C-Streckschwingung nicht mit Hilfe einfacher ungesättigter Moleküle wie Ethylen oder Propen erklärt werden kann, weil sonst die CH<sub>2</sub>-wagging-Schwingung als eindeutige Produktbande unter Bestrahlung zum Vorschein kommen würde. Anhand der elektronischen Spektren in (Kap. IV-2.2.2) wurde gezeigt, dass die Reaktivität bei der Bestrahlung umso stärker ist, je länger das Aldehyd ist. Unter der Annahme, dass sich dies auch auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Abspaltung von CO bezieht, führt dies natürlich

auch zu einer schnelleren Erhöhung der H Konzentration. Dies erklärt die Beobachtung, dass bei der Bestrahlung der verschiedenen Aldehyde, die Intensität im C=C-Streckschwingungsbereich bei den längerkettigen Aldehyden PA und BA sehr viel ausgeprägter ist als bei AA.

Mit der Sichtweise, dass bei PA und BA mehr freie und im Film mobile Wasserstoffatome vorhanden sind als bei AA, ist eine Bildung von Enolen aus den Radikalen der Reaktion (6) über eine H-Abspaltung am  $\alpha$ -C-Atom durch ein weiteres H-Atom im Film nicht auszuschließen. Diese Verbindungen könnten die starke Zunahme im Bereich der C=C-Streckschwingung sowie die Zunahme im Bereich der OH-Streckschwingung erklären. Analog zu Untersuchungen an Methanol [18] ist jedoch auch aus diesen Verbindungen eine CO-Abspaltung unter Bestrahlung mit Elektronen zu erwarten.

Zusammenfassend ist somit zu sagen, dass elektroneninduzierte Reaktionen in Aldehydfilmen umso schneller ablaufen, je höher die Elektronenenergie und je länger das Aldehyd ist. Der initiiierende Schritt des Reaktionsmechanismus ist vermutlich bei allen Aldehyden gleich. Es zeigt sich eine CO Produktion bei einer Primärenergie der Elektronen von 14 eV. Ein Vergleich mit anderen Substanzen [18,23] lässt erwarten, dass diese Reaktion auch über einen weiteren Energiebereich wirksam ist. Die Veränderungen in den Schwingungsspektren für eine Primärenergie von 15.5 eV wurden analysiert und weisen auf die überwiegende Bildung eines längerkettigeren Aldehyds hin. Dieser Befund wird erklärt mit einem Reaktionsmechanismus, welcher mit der Fragmentierung des Aldehydmoleküls startet und unter CO-Abspaltung Alkyl- und H-Radikale bildet. Aus sterischen Gründen ist der Angriff eines H an ein benachbartes intaktes Aldehydmolekül dominant und führt zur Abstraktion eines H-Atoms aus dem Alkylrest. Das somit gebildete Radikal rekombiniert mit dem verbleibenden Alkylradikal zu einem längerkettigen Aldehyd.

## 3. Elektroneninduzierte Reaktionen in zyklischen Ethern und Estern

### 3.1. Ethylenoxid

Bei früheren Arbeiten an Cyclopropan [19] wurde, vermutlich aufgrund der Ringspannung, eine gegenüber anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen deutlich erhöhte Reaktivität beobachtet. Als analoge, sauerstoffhaltige Verbindung wird daher hier Ethylenoxid (EO) untersucht. Der Vergleich mit Tetrahydrofuran (THF) kann Informationen darüber liefern, inwieweit die Ringspannung die Art der entstehenden Produkte beeinflusst.

#### 3.1.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums

Abbildung 31 zeigt die HREEL Schwingungsspektren von EO bei  $E_0 = 6.5, 8.5, 10.5$  und  $15.5$  eV. Tabelle 6 beinhaltet die Zuordnung der Banden sowie den Vergleich mit verschiedenen Literaturdaten [94,112]. Das Spektrum besteht aus vier intensiven Banden, von denen diejenige bei  $378$  meV den CH-Streckschwingungen zugeordnet werden kann, die aufgrund der Ringspannung bei deutlich höheren Energien liegen als in nicht gespannten gesättigten Kohlenwasserstoffen (vgl. THF, Kap. IV-3.2). Ihre Intensität relativ zu den anderen Banden nimmt mit zunehmender Primärenergie deutlich ab. Die restlichen drei Banden liegen im Gerüstschwingungsbereich bei  $104, 142$  und  $183$  meV. Die erste davon ist den  $CH_2$ -*rocking*-Moden zuzuordnen. Wie bei den Aldehyden (Kap. IV-2.1) wird ihre relative Intensität mit zunehmender Primärenergie schwächer. Die  $CH_2$ -*wagging*- und  $CH_2$ -*twisting*-Moden lassen sich bei  $142$  meV detektieren. Mit zunehmender Primärenergie nimmt ihre Intensität zu, so dass sie ab  $8.5$  eV das Spektrum dominiert. Die geringste Intensität der vier markanten Banden besitzen die  $CH_2$ -*scissoring*-Moden bei  $182$  meV. Als zusätzliche Schulter tritt die Ringstreckschwingung bei  $155$  meV auf. Im Bereich von  $230$  bis  $350$  meV erscheinen darüber hinaus schwache Banden aufgrund von Mehrfachstreuung des Gerüstbereichs.

Tabelle 6: Zuordnung der Schwingungsbanden von EO

Mode	IR <sup>a</sup> [meV]	IR <sup>b</sup> [meV]	calc. <sup>b</sup> [meV]	HREELS <sup>c</sup> [meV]
CH <sub>2</sub> asym. streck	380 (ν <sub>6</sub> )	382	379	378
	380 (ν <sub>12</sub> )	380	379	
CH <sub>2</sub> sym. streck	373 (ν <sub>1</sub> )	374	378	142
	373 (ν <sub>9</sub> )	373	372	
CH <sub>2</sub> sciss	186 (ν <sub>2</sub> )	185	183	183
	183 (ν <sub>10</sub> )	182	182	
CH <sub>2</sub> twist	161 (ν <sub>7</sub> )	167	168	
Ring streck	158 (ν <sub>3</sub> )	157	157	155
CH <sub>2</sub> wag	143 (ν <sub>11</sub> )	143	144	142
CH <sub>2</sub> twist	142 (ν <sub>14</sub> )	142	144	
CH <sub>2</sub> wag	139 (ν <sub>4</sub> )	139	143	
Ring deform	111 (ν <sub>12</sub> )	111	111	
Ring deform	109 (ν <sub>5</sub> )	109	103	
CH <sub>2</sub> rock	107 (ν <sub>8</sub> )	102	101	104
	102 (ν <sub>15</sub> )	100	98	

<sup>a</sup> flüssig [94], <sup>b</sup> Gas [112], <sup>c</sup> diese Arbeit

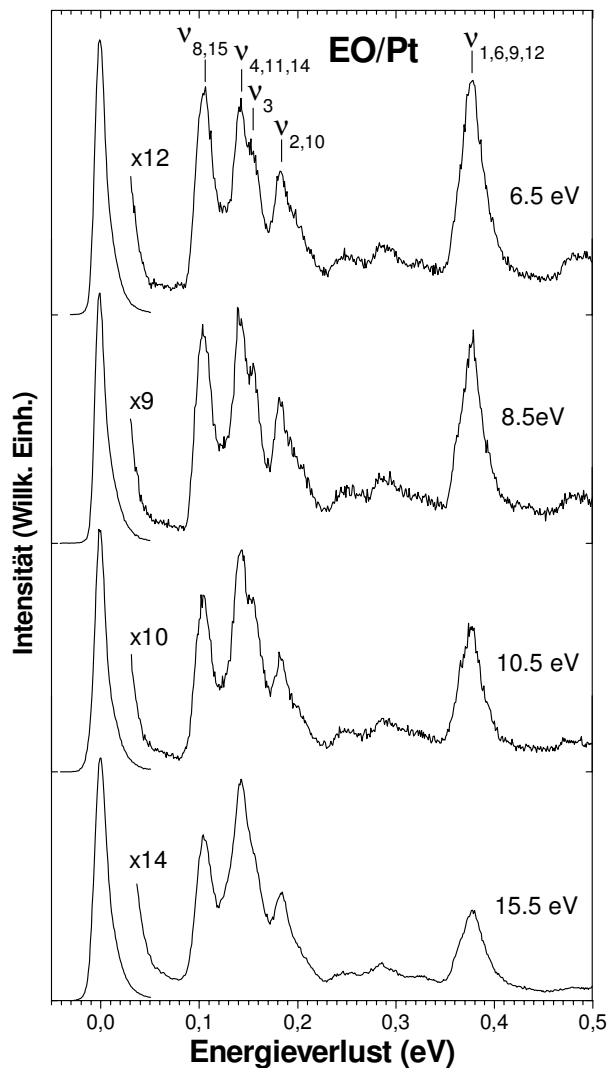


Abbildung 31: HREEL-Spektren eines Multilagenfilms Ethylenoxid (EO), kondensiert auf polykristallinem Pt bei verschiedenen  $E_0$ .

### 3.1.2 Veränderung der Schwingungsspektren bei Bestrahlung

In Abbildung 32 sind die Veränderungen der Schwingungsspektren von EO unter Bestrahlung bei  $E_0 = 8.5$ ,  $10.5$  und  $15.5$  eV dargestellt. Bei den Spektren nach längerer Bestrahlung ist jeweils zusätzlich das erste Spektrum der Reihe, normiert auf den elastischen Peak des Spektrums nach Bestrahlung in grau eingefügt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen. Die beobachteten Veränderungen sind umso deutlicher, je höher die gewählte Primärenergie ist.

Unter Bestrahlung bei  $E_0 = 8.5$  eV ist lediglich eine geringe Zunahme der Intensität im Minimum bei  $120$  meV und im Bereich von  $50$  bis  $90$  meV zu erkennen. Der zuletzt genannte Bereich zeigt bei höheren Primärenergien einen sehr starken Anstieg. Auffällig ist hier, dass bei  $E_0 = 15.5$  eV nach  $280$  min eine kleine Bande bei etwa  $65$  meV erscheint, welche nach längerer Bestrahlungszeit wieder mit der Gesamtzunahme verschmilzt. Die Zunahme bei  $120$  meV ist deutlicher in der Bestrahlungsreihe bei  $E_0 = 10.5$  eV zu erkennen, da bei  $E_0 = 15.5$  eV die Abnahme der Eduktbanden entgegen wirkt.

Eine Reaktion der Moleküle bei höheren Primärenergien ist an der Abnahme der Eduktbanden bei  $104$ ,  $142$  und  $155$  meV zu erkennen. Die Bande bei  $182$  meV, die in reinem EO der  $\text{CH}_2$ -*scissoring*-Mode zugeordnet wird, gewinnt aufgrund Überlagerung mit einer Produktbande an Intensität und verschiebt sich zu geringerer Energie ( $179$  meV). Mit immer längerer Bestrahlung dominiert diese Bande letztlich mit ihrer Intensität das Spektrum.

Sehr charakteristische Produktbanden sind zum einen im Bereich der CH-Streckschwingungen zu beobachten. Sie führen zu einer Verschiebung dieser Bande um etwa  $12$  meV zu niedrigerer Energie. Zum anderen tritt eine eindeutige Zunahme der Intensität im Bereich von  $200$  bis  $220$  meV auf. Eine geringe Zunahme zeigt sich auch im Bereich von  $400$  bis  $440$  meV. Insgesamt ist festzustellen, dass die Bestrahlung bei verschiedenen Primärenergien zu gleichartigen Veränderungen führt, welche mit zunehmender Primärenergie immer markanter werden.

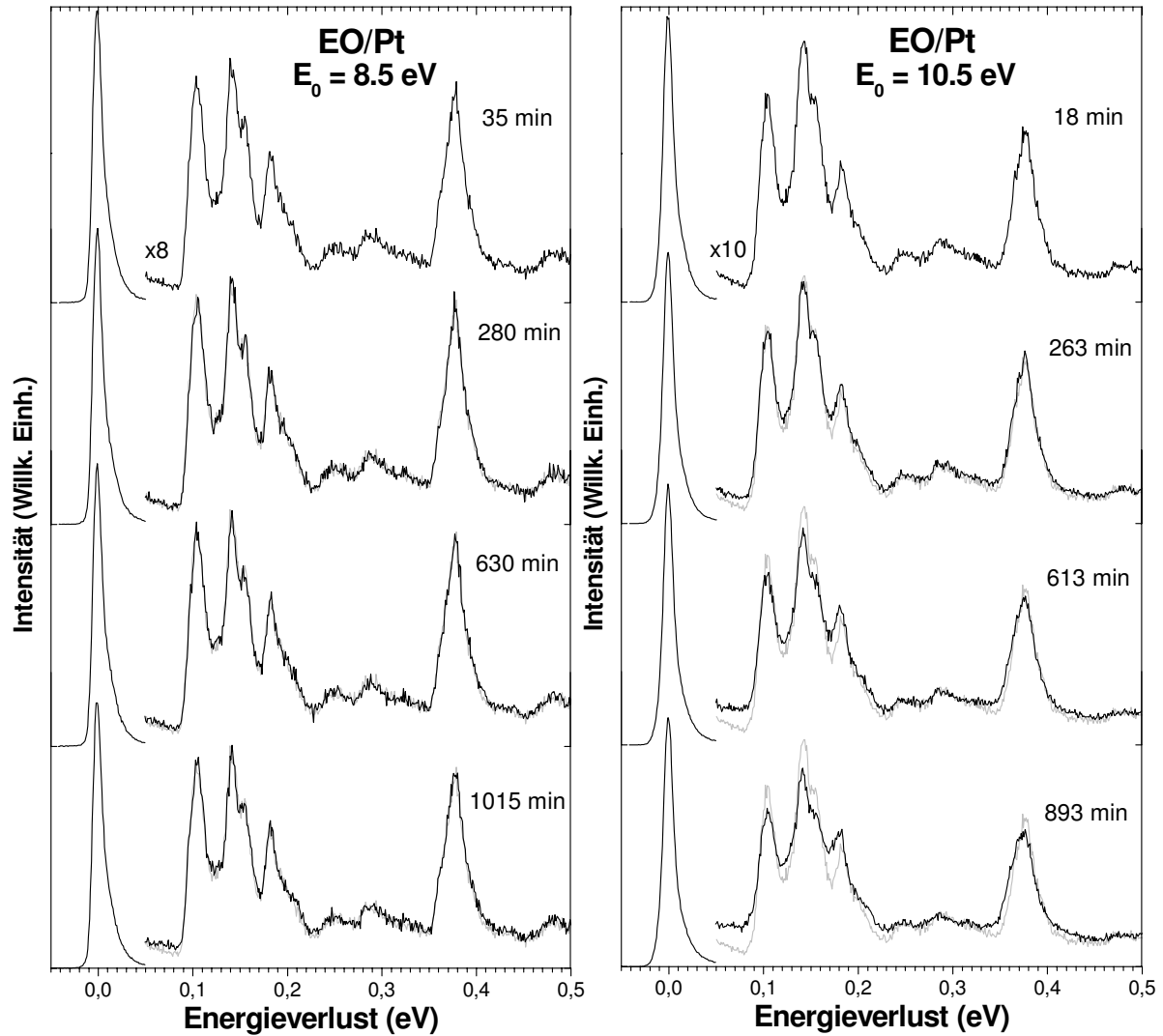


Abbildung 32a: Veränderungen im Ethylenoxid (EO) Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen Primärenergien. Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

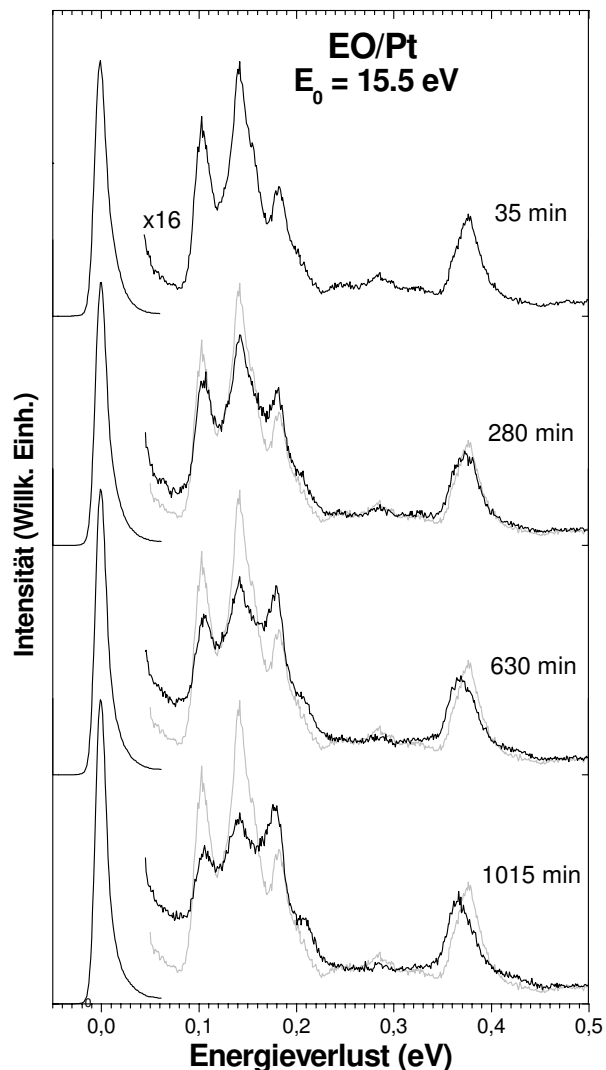


Abbildung 32b: Veränderungen im Ethylenoxid (EO) Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen Primärenergien. Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

### 3.1.3 Analyse der Produkte bei $E_0 = 15.5 \text{ eV}$

Da die spektralen Veränderungen unter Bestrahlung bei den verschiedenen untersuchten Energien ähnlich sind, aber bei  $15.5 \text{ eV}$  besonders ausgeprägt, wird bei dieser Energie eine detaillierte Analyse durchgeführt mit dem Ziel, Produkte der Bestrahlung zu identifizieren. In Abbildung 33 sind noch einmal die Schwingungsspektren eines frischen EO-Multilagenfilms, kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie, sowie das Spektrum desselben Films nach längerer Bestrahlung bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$  dargestellt. Zusätzlich wird ein Differenzspektrum gezeigt, das durch Subtraktion eines gewissen Anteils des Spektrums von frischem EO

erhalten wurde. Dieser Anteil wurde so lange variiert, bis die Eduktbanden verschwunden waren, aber gerade noch keine ausgeprägten negativen Signale auftraten. Dabei ist natürlich nicht auszuschließen, dass Intensitäten der Produkte ebenfalls eliminiert wurden, jedoch können damit Bereiche sichtbar gemacht werden, in welchen eine starke Abnahme der Eduktbanden die Zunahme von Produktbanden verhindert. Somit können die verbleibenden Intensitäten des Differenzspektrums charakteristischen Banden der unter Bestrahlung auftretenden Produkte zugeordnet werden.

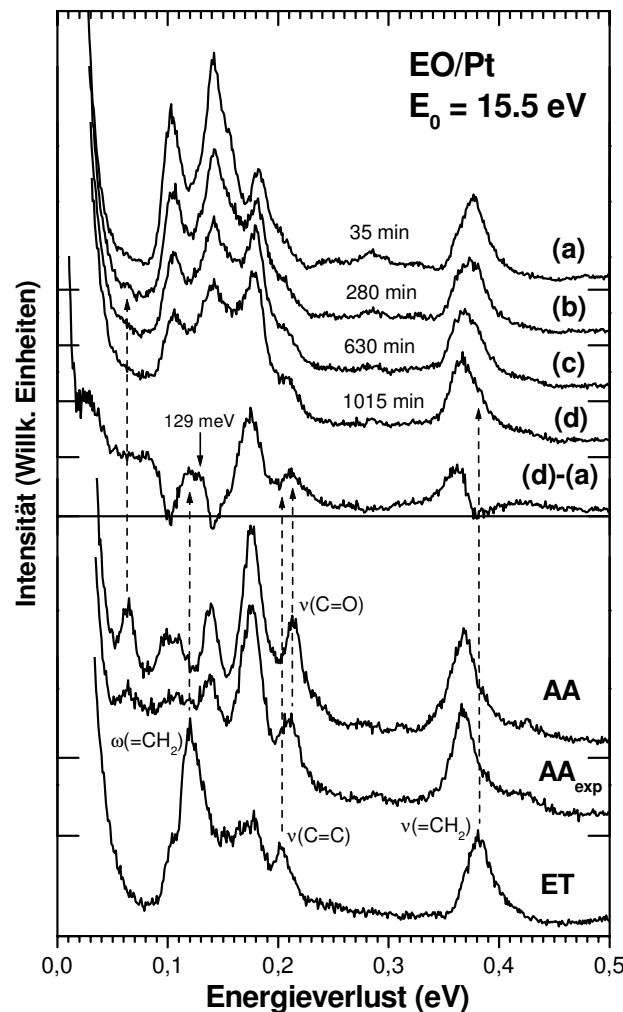


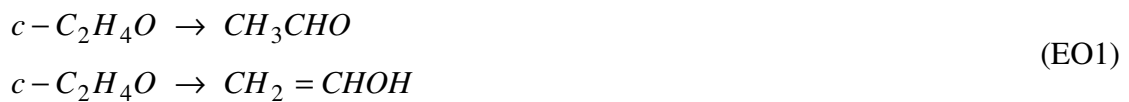
Abbildung 33: HREEL Schwingungsspektrum von Ethylenoxid (EO) nach (a) 35, (b) 280, (c) 630 und (d) 1015 min Bestrahlung bei  $E_0 = 15.5$  eV aufgenommen bei der gleichen Energie. Das Differenzspektrum ((d)-(a)) besitzt die gleiche y-Skalierung wie die Spektren selbst. Kurze horizontale Striche zeigen jeweils die Nulllinie in der Intensität an. Für das Differenzspektrum wurde diese Linie durchgezogen. Zum Vergleich sind die Schwingungsspektren von frischem und bestrahltem Acetaldehyd (AA und AA<sub>exp</sub>) (Kap. 2.2) sowie von Ethylen (ET) (Kap. 1.2), aufgenommen bei einer Primärenergie von 15.5 eV, enthalten.



Unter Bestrahlung erscheinen neue charakteristische Signale bei 115 – 130 meV, 176 meV und zwischen 200 und 220 meV. Der zuletzt genannte Bereich entspricht den Frequenzen für die Streckschwingungen von C=O- und C=C-Bindungen [94]. Eine Zunahme in diesem Bereich weist somit auf die Bildung von Produkten mit Carbonylfunktionen und möglicherweise auch ungesättigten C=C-Bindungen hin. Im Fall von Cyclopropan führt die elektroneninduzierte Ringöffnung zu einer Isomerisierung unter Bildung von Propen [19], wobei es zu H-Wanderung kommt:



In Analogie könnte daher für Ethylenoxid Ringöffnung unter Bildung von Acetaldehyd oder dem entsprechenden Enol, ebenfalls unter Umlagerung von H erwartet werden:



In der Regel liegt das entsprechende Keto-Enol-Gleichgewicht jedoch stark auf der Seite der Keto-Form. Alternativ könnte sich bei Abspaltung des Sauerstoffatoms Ethylen bilden:



Dabei wird vorausgesetzt, dass die C-O-Bindung leichter zu spalten ist als die C-C-Bindung [7]. Daher wird zunächst das Spektrum des bestrahlten EO mit Spektren von Acetaldehyd (AA) und Ethylen bei einer Primärenergie von 15.5 eV verglichen.

Das Differenzspektrum ((d)-(a)) in Abbildung 33 zeigt Maxima im Bereich charakteristischer Banden von Carbonylen und Olefinen. Die Lage des Maximums im Differenzspektrum bei 211 meV liegt im Bereich der C=O-Streckschwingung von Aldehyden (siehe auch Kap. IV-2.1.1). Ebenso könnte die intensive Aldehydbande bei 176 meV die Intensitätserhöhung bei der Bestrahlung von EO im selben Energieverlustbereich erklären. Besonders auffällig ist eine kleine Bande bei 63 meV im Spektrum nach einer Bestrahlungszeit von 280 min, welche mit der Lage der intensiven CCO-Deformationsschwingung von Acetaldehyd übereinstimmt. Längere Bestrahlungszeiten lassen diese Bande jedoch wieder mit der gleichmäßigen Zunahme im Bereich von 50 bis 90 meV verschmelzen. Die Abnahme der Bande bei 63 meV wird auch in Acetaldehyd (Kap. IV-2.2.1) beobachtet, was darauf hindeutet, dass zunächst Acetaldehyd gebildet, dann aber in einer Folgereaktion wieder verbraucht wird. Somit würden Folgeprodukte von Acetaldehyd mit zum Spektrum von EO nach längerer Bestrahlung beitragen. Eine Beteiligung der eingangs erwähnten Enol-Form des Acetaldehyds wird aufgrund der geringen Intensitätszunahme im Bereich der OH-Streckschwingungen als gering eingestuft.

Obwohl die C=O-Streckbande die Intensität im Bereich von 200 bis 220 meV im Differenzspektrum dominiert, ist die Bildung zusätzlicher ungesättigter Verbindungen nicht auszuschließen. Im Spektrum des reinen Ethylens (Abb. 32) besitzt die C=C-Streckschwingung eine relativ geringe Intensität gegenüber der CH<sub>2</sub>-*wagging*-Bande bei 119 meV. Im Differenzspektrum ((d)-(a)) ist eine Restintensität im Bereich von 105 bis 140 meV mit Maxima um 119 und 129 meV zu erkennen. Ersteres deckt sich mit der intensiven CH-*wagging*-Schwingung der Olefine.

Um zu verifizieren, wie gut ein bestimmtes Produkt die Veränderungen im Schwingungsspektrum erklären kann, wurden Modellmischungen erstellt. Um einen Einblick in den ersten Schritt der Reaktion zu erhalten, wird in Abbildung 34 zunächst versucht, das Spektrum des nach 280 min bestrahlten EOs mit Hilfe von AA zu reproduzieren. Es zeigt sich, dass die Modellmischung mit reinem AA zu einer zu markanten Bande bei 63 meV führt im Vergleich zu der Intensitätszunahme bei 182 meV. Zudem kann der Anstieg im gesamten Bereich von 50 bis 90 meV nicht erreicht werden. Mittels einer Modellmischung mit bestrahltem AA kann eine weitaus bessere Übereinstimmung erzielt werden. Es ist somit nicht auszuschließen, dass sich in einem ersten Schritt nach Reaktion (EO1) AA bildet, welches nach den Befunden in Kapitel IV-2.3.1 unter weiterer Bestrahlung CO abspaltet.

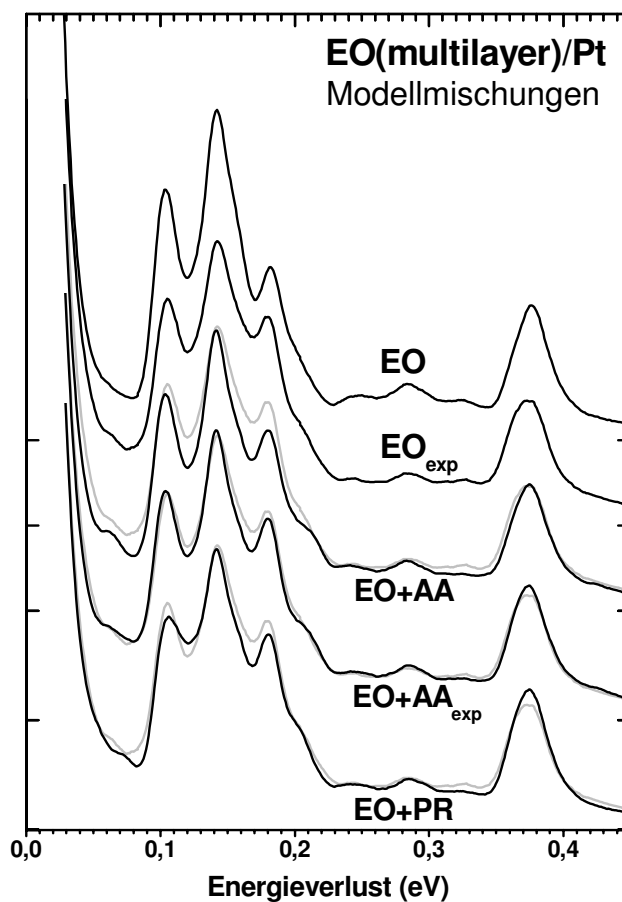


Abbildung 34: HREEL-Schwingungsspektrum eines frisch präparierten Multilagenfilms von Ethylenoxid (EO), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV, sowie ein Spektrum desselben Films nach einer Bestrahlungszeit von 280 min ( $EO_{exp}$ ) mit Elektronen der gleichen Energie. Zum Vergleich sind die Spektren der Modellmischungen mit frischem und bestrahltem Acetaldehyd (AA und  $AA_{exp}$ ), sowie Propen (PR) gezeigt.

Die Bildung von Ethen nach Reaktion (EO<sub>2</sub>) wird bereits ohne Modellmischung ausgeschlossen, da diese Verbindung die starke Zunahme der Bande um 180 meV nicht erklären kann. Eine Modellmischung mit Propen (Abbildung 34), welches im Vergleich zum Ethylenspektrum neben der markanten CH<sub>2</sub>-wagging-Schwingung bei 119 meV zusätzlich eine intensive CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingung um 180 meV besitzt, soll zur Abschätzung des Anteils ungesättigter Verbindungen dienen. Die mangelnde Intensität um 220 meV zeigt zunächst, dass auf jeden Fall die CO-Streckschwingung einer Carbonylverbindung vorhanden sein muss. Des Weiteren kann der Verlauf im Bereich von 200 bis 210 meV besser reproduziert werden als mit AA. Da jedoch um 119 meV in der Modellmischung bereits zuviel Intensität vorhanden ist, können ungesättigte Verbindungen nicht den Hauptanteil an Produkten im ersten Schritt der Reaktion repräsentieren.

Das Vorhandensein von Folgeprodukten nach längerer Bestrahlung erschwert die Identifizierung von bestimmten Produkten. Die auffälligste Veränderung unter Bestrahlung bei  $E_0 = 15.5$  eV zeigt die Bande um 180 meV in Form einer charakteristischen Intensitätszunahme. Um diese Veränderung zunächst für das Spektrum nach einer Bestrahlungszeit von 1015 min zu modellieren, wurden Mischungsspektren mit den verschiedenen Aldehyden unter Einbeziehung der längerkettigen Homologen von Acetaldehyd erstellt (Abb. 35), denn wie sich beim Vergleich der HREEL-Spektren immer längerer Verbindungen in den vorigen Kapiteln zeigte, verschmelzen die Banden im Gerüstbereich zunehmend miteinander, wobei die  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen als intensivste und markanteste Bande verbleiben. Aus der Tatsache, dass eine Mischung von EO und  $\text{BA}_{\text{exp}}$  die beste Reproduktion des Spektrums von EO nach längerer Bestrahlung liefert, ist zu schließen, dass sich längerkettige Produkte bilden. Eine Modellierung mit mehr als zwei Verbindungen ist allerdings aufgrund der größeren Zahl von anzupassenden Parametern schwierig und wurde daher nicht versucht.

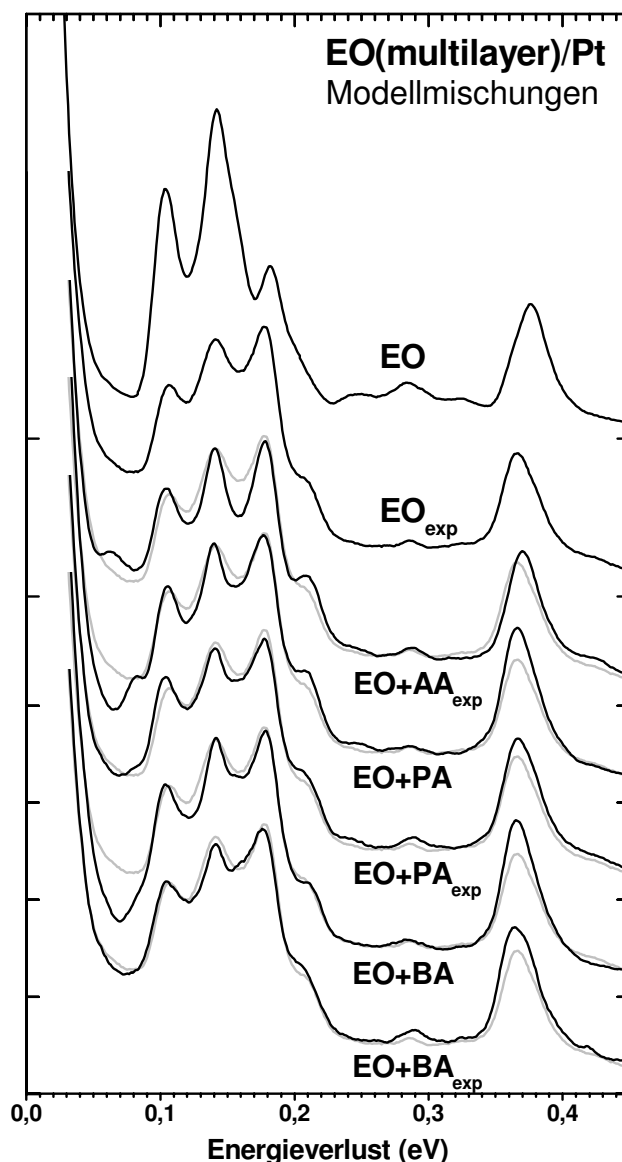


Abbildung 35: HREEL-Schwingungsspektrum eines frisch präparierten Multilagenfilms von Ethylenoxid (EO), kondensiert auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 15.5$  eV, sowie ein Spektrum desselben Films nach einer Bestrahlungszeit von 280 min ( $EO_{exp}$ ) mit Elektronen der gleichen Energie. Zum Vergleich sind die Spektren der Modellmischungen mit frischem und bestrahltem Acet- (AA und  $AA_{exp}$ ), Propion- (PA und  $PA_{exp}$ ) und Butyraldehyd (BA und  $BA_{exp}$ ) gezeigt.

Da es nicht möglich ist, ein spezifisches Produkt nach langer Bestrahlung zu identifizieren, verbleibt nur die Möglichkeit mit Hilfe der markanten Banden im Differenzspektrum aus Abbildung 33 über mögliche funktionelle Gruppen innerhalb der Vernetzung zu spekulieren. Der Beitrag von  $=CH_2$ -Gruppen zu einer Intensität um 119 meV wurde bereits oben erwähnt. Eine Intensitätserhöhung im Bereich von 400 bis 420 meV schließt die Bildung geringer Mengen von alkoholischen Produkten nicht aus.

Angesichts dessen, dass Ethylenoxid zur Polymerisation neigt [113], ist es zu einem späteren Zeitpunkt der Bestrahlung möglich, dass sich als Nebenreaktion Oligomere ausbilden. Die Streckschwingung der C-O-Einfachbindung von Polyethylenoxid liegt im Bereich von 130 bis 135 meV [102] und könnte die mit ungesättigten oder Carbonylverbindungen nicht erhaltene geringe Intensität in diesem Bereich erklären.

Eine Literaturrecherche im Bereich der IR-Spektren von Polymeren [102] ergab, dass [-CH<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>)H-]-Ketten eine starke Intensität bei etwa 83 meV besitzt. Die vorhandenen -O-CH<sub>3</sub>-Seitenketten könnten mit ihren CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen - zusätzlich zu der um 130 meV liegenden C-O Streckschwingung - die allein von Aldehyden nicht zu erklärende Intensität um 179 meV erklären.

Zusätzlich sei erwähnt, dass eine Intensität im Bereich um 179 meV auch durch bei der Bestrahlung entstehende Methylradikale erklärt werden könnte. Über IR Untersuchungen wurden für diese Spezies Schwingungen bei 393, 174 und um 75-77 meV gefunden [94], welche einen Teil der Erhöhung im Bereich von 50 bis 90 meV sowie die Verbreiterung der Bande bei 179 meV zu niedrigeren Energien erklären könnte. Jedoch zeigt die eindeutige Verschiebung der CH-Streckbande zu niedrigeren Energien, dass gesättigte Alkanketten vorhanden sein müssen. Methan als Produkt der Bestrahlung wird erneut ausgeschlossen, da diese Substanz bei einem Druck von 10<sup>-10</sup> Torr und einer Temperatur von 35 K sehr wahrscheinlich nicht im Film verbleibt.

Zusammenfassend ist somit festzustellen, dass eine Vernetzung stattfindet, welche über AA als Zwischenprodukt verläuft. Die gleichmäßige Zunahme im Bereich von 50 bis 90 meV wird ebenfalls bei Bestrahlung von Aldehyden beobachtet (Kap. IV-2.2) und durch die Bildung von länger-kettigen und zumindest zum Teil ungesättigten Verbindungen nach CO-Abspaltung erklärt. Im Fall von EO kann diese spektrale Veränderung somit Produkten zugeordnet werden, welche aus einer Folgereaktion von Aldehyden entstehen.

## 3.2 Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran (THF) kann als einfachstes Modell für den Zuckerring im Gerüst von DNA angesehen werden. Daher wurde diese Verbindung bereits früher mit HREEL-Spektroskopie untersucht [7,114,115,116]. Dabei wurden Hinweise auf die Bildung von Aldehyden gefunden [7]. Ebenfalls wurden energieabhängige Wirkungsquerschnitte für diese Reaktion bestimmt [116]. Die hier vorgestellten Arbeiten gehen weiter, indem versucht wurde, weitere Produkte der Reaktion zu identifizieren sowie Wirkungsquerschnitte für verschiedene reaktive Prozesse zu etablieren.

### 3.2.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums

Abbildung 36 zeigt die HREEL Spektren von THF-Multilagenfilmen für verschiedene Primärenergien von 2.5 bis 15.5 eV sowie deren Zuordnung. Die beobachteten Banden zeigen eine gute Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen der HREEL-Spektroskopie [114]. Tabelle 7 enthält zum Vergleich zusätzlich Daten aus optischen Spektren von flüssigem THF [117].

Die vier verschiedenen CH-Streckschwingungsmoden sind bei der im aktuellen Experiment gegebenen Auflösung von 9-14 meV nicht trennbar und treten als eine Bande mit Maximum bei 365 meV auf. Somit tragen wahrscheinlich die asymmetrischen Streckschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen in  $\alpha$ -Stellung am meisten zur Intensität bei. Auffällig ist die Intensitätszunahme im Bereich der Gerüstschwingungen mit zunehmender Primärenergie relativ zu den CH-Streckschwingungen. Dies steht in Einklang mit allen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen.

Im Gerüstschwingungsbereich sind im Spektrum bei  $E_0 = 2$  eV zunächst vier Banden gleicher Intensität zu erkennen, deren Maxima bei 113, 132, 155 und 182 meV liegen und nach [114] den CC-Streckschwingungen ( $\nu_{13}$ ,  $\nu_{30}$ ), einer Überlagerung der asymmetrischen C-O-C-Streckschwingung ( $\nu_{28}$ ) mit einer C-C-Streckschwingung ( $\nu_{12}$ ), sowie CH<sub>2</sub>-*twisting*- ( $\nu_{26}$ ) und *-bending*-Moden ( $\nu_6$  und andere) zugeordnet werden. Die Breite der Bande bei 155 meV ( $\nu_{26}$ ) weist auf die Überlappung mit weiteren CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen ( $\nu_{10}$ ,  $\nu_8$  und andere) hin. Mit zunehmender Primärenergie verändern sich die Intensitätsverhältnisse dieser Banden zueinander stark. Es fällt zunächst das charakteristische Verhalten der C-O-C-

Streckschwingung ( $\nu_{28}$ ) auf, die bei 3.5 eV eine maximale Intensität besitzt und anschließend abnimmt, so dass sie ab etwa 10 eV kaum noch sichtbar ist. Der Abfall mit zunehmender Primärenergie deutet auf eine dominierende Anregung durch Dipolwechselwirkung hin. Die Intensität der  $\text{CH}_2$ -*bending*-Mode ( $\nu_6$ ) nimmt mit zunehmendem  $E_0$  relativ zu den restlichen Banden ab. Zwei nicht voneinander aufgelöste *ringbending*-Moden um 76 meV ( $\nu_{16}$ ,  $\nu_{32}$ ) zeigen eine leichte Zunahme der Intensität mit  $E_0$ . Die Verzerrung des Rings ( $\nu_{33}$ ) zeigt sich als Schulter am elastischen Peak bei 37 meV.

Tabelle 7: Zuordnung der Schwingungsbanden von THF

Mode	IR [meV] <sup>a</sup>	HREELS [meV] <sup>b</sup>	HREELS [meV] <sup>c</sup>
$\beta$ -CH <sub>2</sub> asym. streck	370 ( $\nu_{18}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> asym. streck	369 ( $\nu_1$ )		
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> asym. streck	366 ( $\nu_2$ )	366	365 ± 2
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> asym. streck	364 ( $\nu_{19}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> sym. streck	362 ( $\nu_{20}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> sym. streck	362 ( $\nu_3$ )		
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> sym. streck	357 ( $\nu_4$ )	357	
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> sym. streck	354 ( $\nu_{21}$ )		
$\alpha$ - und $\beta$ -CH <sub>2</sub> bend	187 ( $\nu_5$ )	187	
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> bend	185 ( $\nu_{22}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> bend	183 ( $\nu_6$ )	181	182
$\beta$ -CH <sub>2</sub> bend	179 ( $\nu_{23}$ )		
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> wag	170 ( $\nu_7$ )		
$\alpha$ - und $\beta$ -CH <sub>2</sub> wag	166 ( $\nu_{24}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> wag + und $\beta$ -CH <sub>2</sub> twist	163 ( $\nu_8$ )	163	(163)
$\beta$ - und $\alpha$ -CH <sub>2</sub> wag	161 ( $\nu_{25}$ )		
$\beta$ - und $\alpha$ -CH <sub>2</sub> twist	155 ( $\nu_{26}$ )	156	155
$\alpha$ - und $\beta$ -CH <sub>2</sub> twist	154 ( $\nu_9$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> twist + und $\beta$ -CH <sub>2</sub> wag + ...	147 ( $\nu_{10}$ )	146	(146)
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> twist und $\alpha$ -CH <sub>2</sub> rock	144 ( $\nu_{27}$ )		
$\alpha$ -CH <sub>2</sub> rock und $\beta$ -CH <sub>2</sub> rock	142 ( $\nu_{11}$ )		
C-O-C asym. Streck	131 ( $\nu_{28}$ )	131	132
$C_\alpha C_\beta$ sym. Streck + $\beta$ -CH <sub>2</sub> wag	129 ( $\nu_{12}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> rock + $C_\alpha C_\beta$ asym streck	119 ( $\nu_{29}$ )		
$C_\alpha C_\beta$ streck + $C_\alpha C_\beta$ sym. Streck	115 ( $\nu_{13}$ )	114	113
$C_\alpha C_\beta$ asym. Streck + $\beta$ -CH <sub>2</sub> twist	113 ( $\nu_{30}$ )		
C-O-C sam. Streck	109 ( $\nu_{14}$ )		
$\beta$ -CH <sub>2</sub> rock + ring bend	107 ( $\nu_{31}$ )		
$\beta$ - und $\beta$ -CH <sub>2</sub> rock	104 ( $\nu_{15}$ )	102	
Ring bend	83 ( $\nu_{16}$ )	81	81
Ring bend + $\beta$ -CH <sub>2</sub> rock	73 ( $\nu_{32}$ )	73	(74)
Ring pucker	37 ( $\nu_{17}$ )	37	37
Ring pucker + $\beta$ -CH <sub>2</sub> twist	17 ( $\nu_{33}$ )	?	

<sup>a</sup> [117], <sup>b</sup> [114], <sup>c</sup> diese Arbeit, eingeklammerte Werte sind nicht eindeutig aufgelöst.



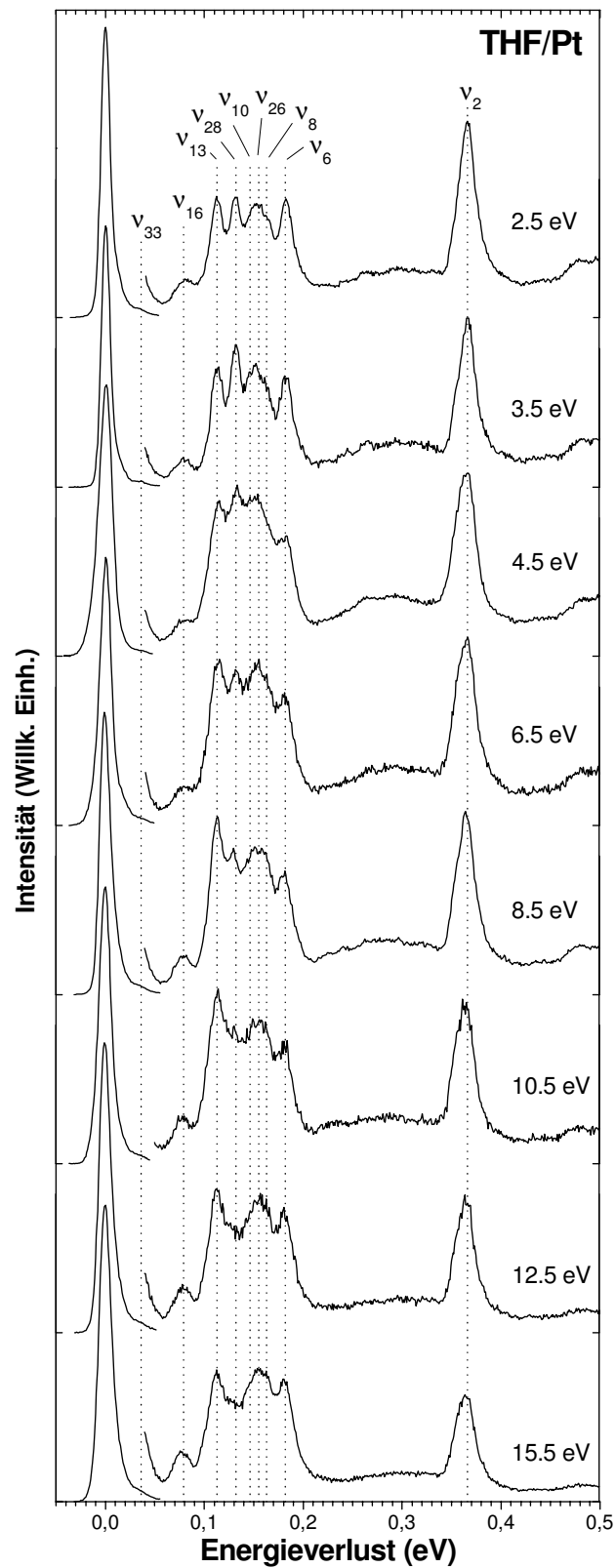


Abbildung 36: HREEL-Spektren eines THF-Multilagfilms, kondensiert auf polykristallinem Pt und aufgenommen bei verschiedenen  $E_0$ .

### 3.2.2 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung

In den Abbildungen 37 bis 39 sind die HREEL-Spektren von frisch präparierten THF-Filmen sowie der gleichen Filme nach längerer Bestrahlung mit Elektronen von Primärenergien ( $E_0$ ) zwischen 2.5 und 15.5 eV dargestellt. Dabei wurden immer das erste Spektrum der Bestrahlungsreihe (grau) und das des aktuellen Intervalls (schwarz) auf gleiche Höhe des elastischen Peaks normiert und aufeinander gelegt. Veränderungen der Spektren sind ab  $E_0 = 8.5$  eV zu erkennen und werden mit zunehmendem  $E_0$  deutlicher. Die Veränderungen sind bei allen Energien identisch mit denen, die im Folgenden für  $E_0 = 15.5$  eV im Detail beschrieben werden.

Eine auffällige Abnahme der Intensität ist bei 155 meV ( $\text{CH}_2$ -*twisting* und -*wagging*) und 113 meV (C–C-Streckschwingung) zu erkennen. Diese Veränderungen weisen auf eine Zersetzung der THF Moleküle während der Bestrahlung mit Elektronen hin. Die *ringbending*-Moden um 76 meV verschmilzt mit gleichzeitig zunehmenden neuen Banden zwischen 50 und 60 meV sowie um 90 meV. Diese Abnahme der *ringbending*-Moden um 76 meV weist ebenfalls auf eine Reaktion des THF hin, in welcher der Ring aufgebrochen wird. Eine Intensitätszunahme wird insbesondere zwischen 200 und 220 meV beobachtet, allerdings erscheinen nach längerer Bestrahlung auch neue charakteristische Produktbanden um 130 meV und 176 meV. Diese Veränderungen werden später (Kap. IV-3.2.4) anhand von Differenzspektren und Modellmischungen genauer analysiert. Im Bereich der CH-Streckschwingung ist eine Abnahme der Intensität und eine geringe Verbreiterung der Bande zu höheren Energien zu erkennen. Eine weitere geringe Zunahme der Intensität tritt im Bereich von etwa 380 bis 430 meV auf.

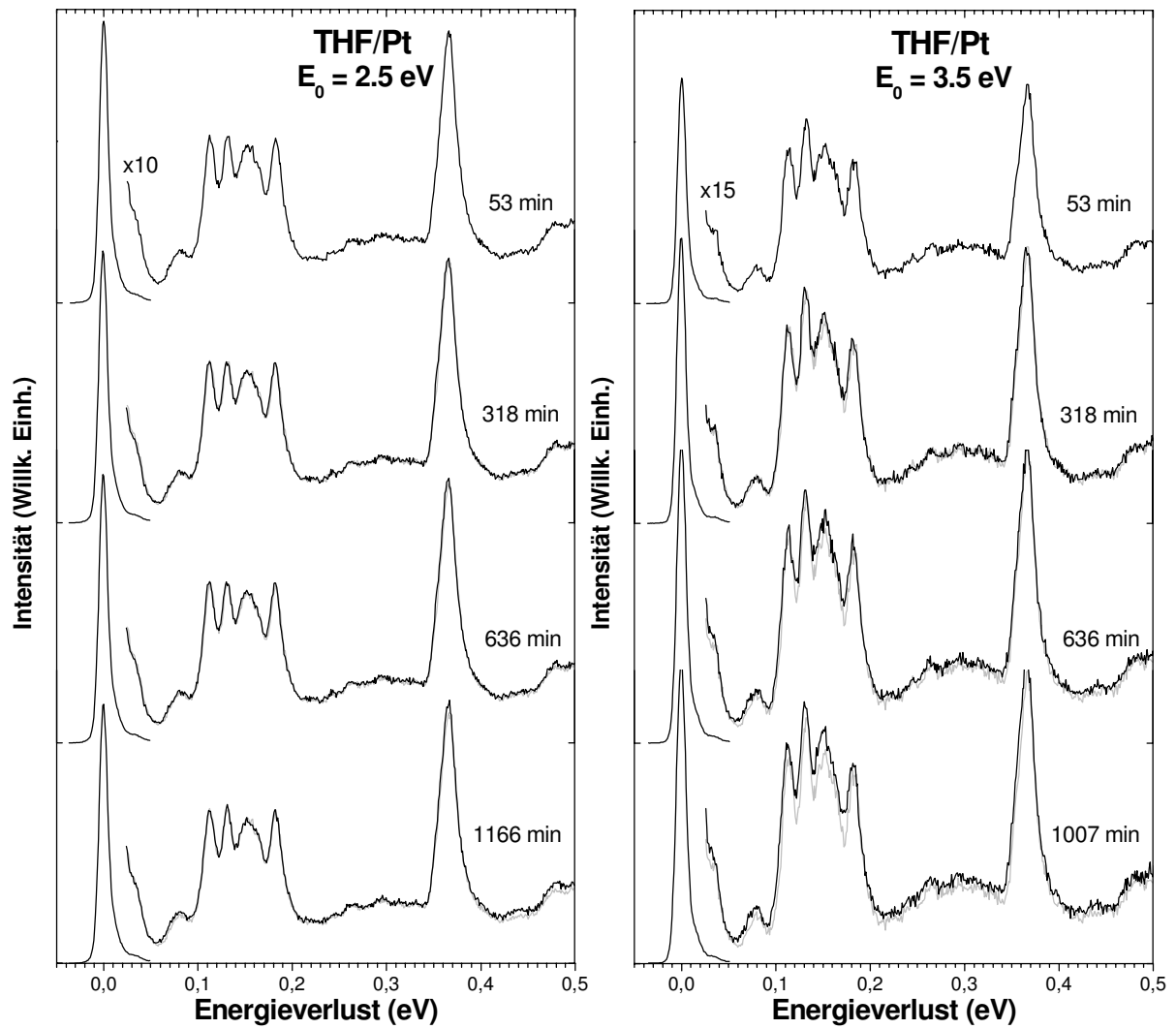


Abbildung 37a: Veränderungen im THF Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen  $E_0$ . Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

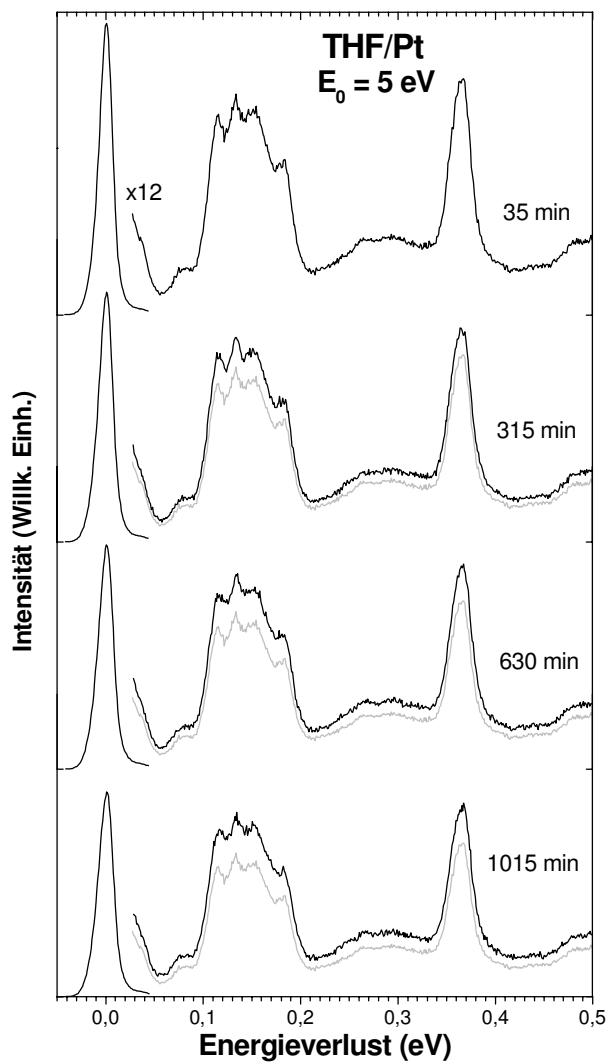


Abbildung 37b: Veränderungen im THF Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen  $E_0$ . Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

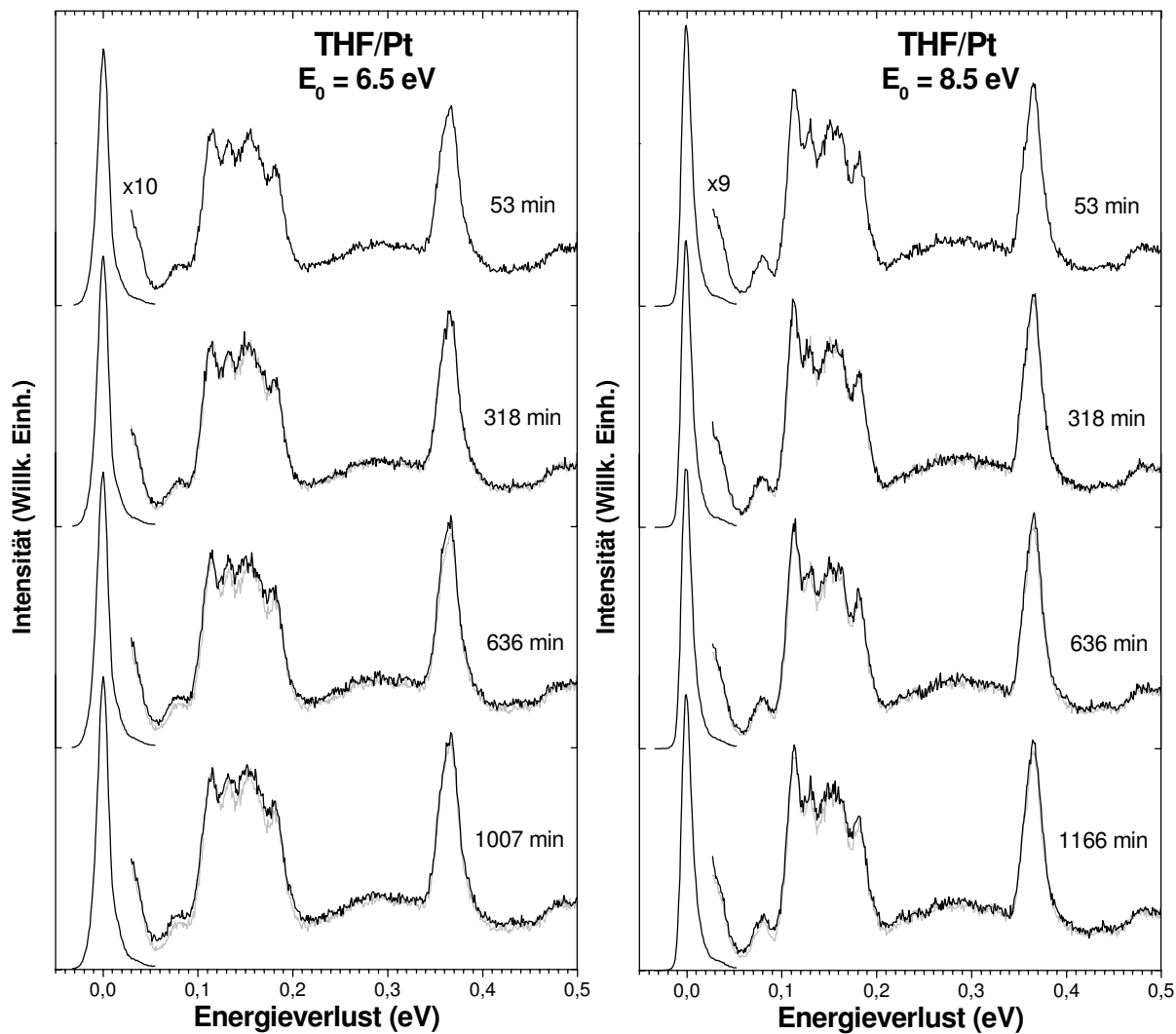


Abbildung 38a: Veränderungen im THF Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen  $E_0$ . Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

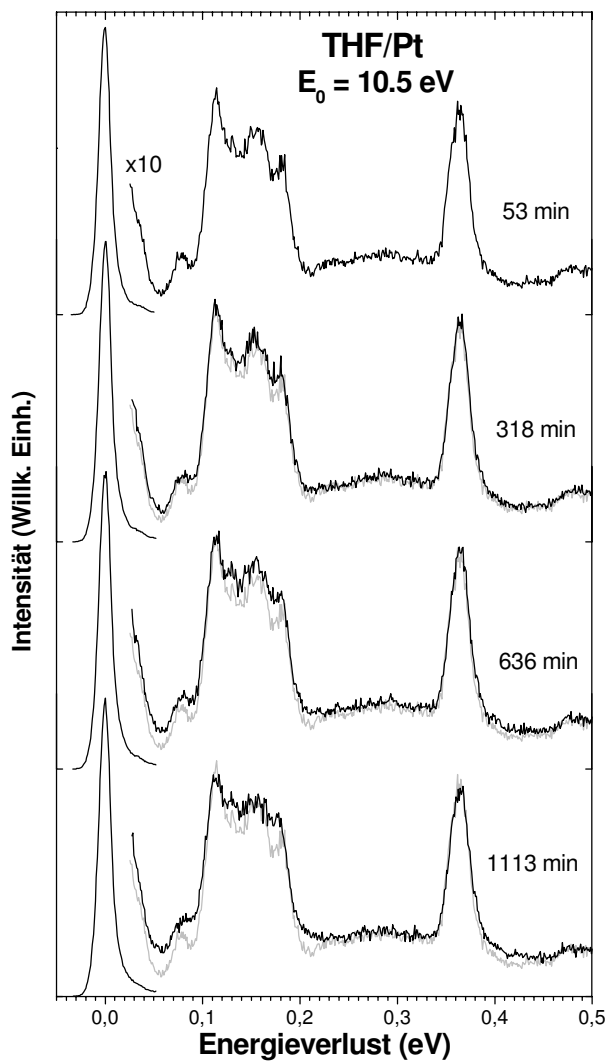


Abbildung 38b: Veränderungen im THF Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen  $E_0$ . Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

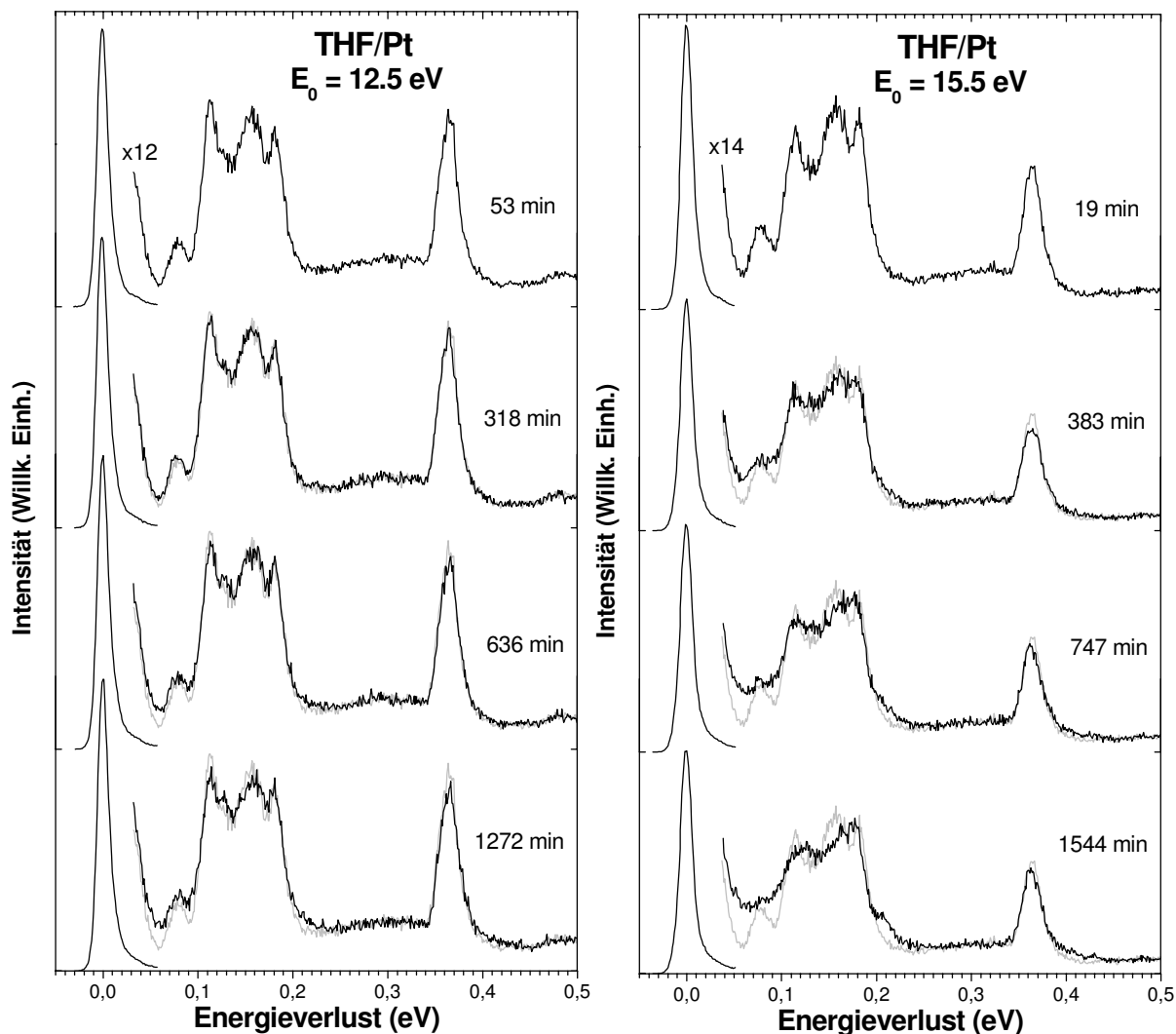


Abbildung 39: Veränderungen im THF-Spektrum unter Bestrahlung mit verschiedenen  $E_0$ . Bei längeren Bestrahlungszeiten wurde das erste Spektrum der Reihe auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums normiert und in grau hinterlegt, um die relativen Intensitätsveränderungen besser zu erkennen.

### 3.2.3 Das elektronische Spektrum und Veränderungen bei Bestrahlung

Abbildung 40 zeigt als graue Kurven elektronische Spektren von THF-Filmen einer Dicke von 4 Monolagen, abgeschieden auf einer 6 Monolagen dicken Argonschicht, für verschiedene  $E_0$  im Bereich von 7 bis 18 eV. Die Daten für  $E_0 = 14$  eV in Abbildung 40 repräsentieren aufgrund des guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses am besten das elektronische Spektrum der unbestrahlten Substanz. Ab einem Energieverlust von 6 eV ist eine monoton ansteigende Bande zu sehen, welche mehreren überlappenden elektronischen Anregungen zuzuschreiben ist [116]. Die in Gasphasen-UV- und HREEL-Spektren

beobachteten Rydberg-Banden [7,118,119] werden in der kondensierten Phase nicht detektiert.

Die Spektren bei anderen  $E_0$  im Bereich von 13 bis 18 eV sind identisch mit dem Spektrum bei  $E_0 = 14$  eV. Unterhalb von 12 eV verändern sich die Spektren demgegenüber. Zum einen erkennt man bei  $E_0$  unterhalb von 9 eV einen plötzlichen Abfall der Intensität der THF Bande auf Null bei  $\Delta E$  von 1.2 eV unterhalb der verwendeten Primärenergie. Dies beruht auf einem Cut-off-Effekt der Linsen für sehr langsame Elektronen.

Im Bereich von  $\Delta E = 3 - 5$  eV ist mit sinkendem  $E_0$  ein immer stärkerer Anstieg der Intensität zu beobachten. Es wird vermutet, dass dieses Phänomen auf inelastischer Mehrfachstreuung unter Anregung von Schwingungszuständen herrührt [59]. Mit zunehmender Primärenergie der Elektronen wird die Anregung immer energiereicherer elektronischer Zustände wahrscheinlicher. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit der mehrfachen Abgabe kleinerer Energiebeträge eines Elektrons und somit auch die Intensität der Mehrfachstreubanden. In THF werden ab  $E_0 = 9$  eV die untersten elektronischen Übergänge sichtbar und die Intensität der Mehrfachstreubande sinkt. Diese Intensität wird mit immer höherem  $E_0$  geringer, ist bei 12 und 13 eV – welches in etwa dem zweifachen Betrag des Onsets der elektronischen Zustände von THF entspricht - kaum noch ausgeprägt und ab 14 eV ganz verschwunden. Aufgrund dieses Verhaltens wurden bereits in einer früheren Arbeit Spektren bei  $E_0 = 14$  eV für die Bestimmung von Streuquerschnitten verwendet [116], da hier die Banden von Produkten besser zu erkennen sind.

Abbildung 40 enthält als schwarze Kurven für jedes  $E_0$  das Spektrum der jeweils gleichen Filme nach 30 min Bestrahlung beim angegebenen  $E_0$ . Wie bereits für den Fall eines 10 Monolagen dicken Films bei  $E_0 = 14$  eV beobachtet [7], erhöht sich unter Bestrahlung mit Elektronen die Intensität oberhalb 3.6 eV. Die aktuellen Ergebnisse zeigen ähnlich zu den Schwingungsspektren bereits bei  $E_0 = 9$  eV klar eine Zunahme der Intensität aufgrund entstehender Produkte. Als Folge sinkt auch im unteren Energiebereich des elektronischen Spektrums die Intensität der durch Mehrfachstreuung verursachten Bande, da nun bereits ab einer Energie von 3.6 eV elektronische Zustände angeregt werden können. Somit sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron mehrmals niederenergetische Schwingungsniveaus anregt. Dieser Befund liefert ein weiteres Indiz, dass die Intensität im niedrigeren



Energieverlustbereich der hier dargestellten elektronischen Spektren wirklich durch Mehrfachstreuung hervorgerufen wird.

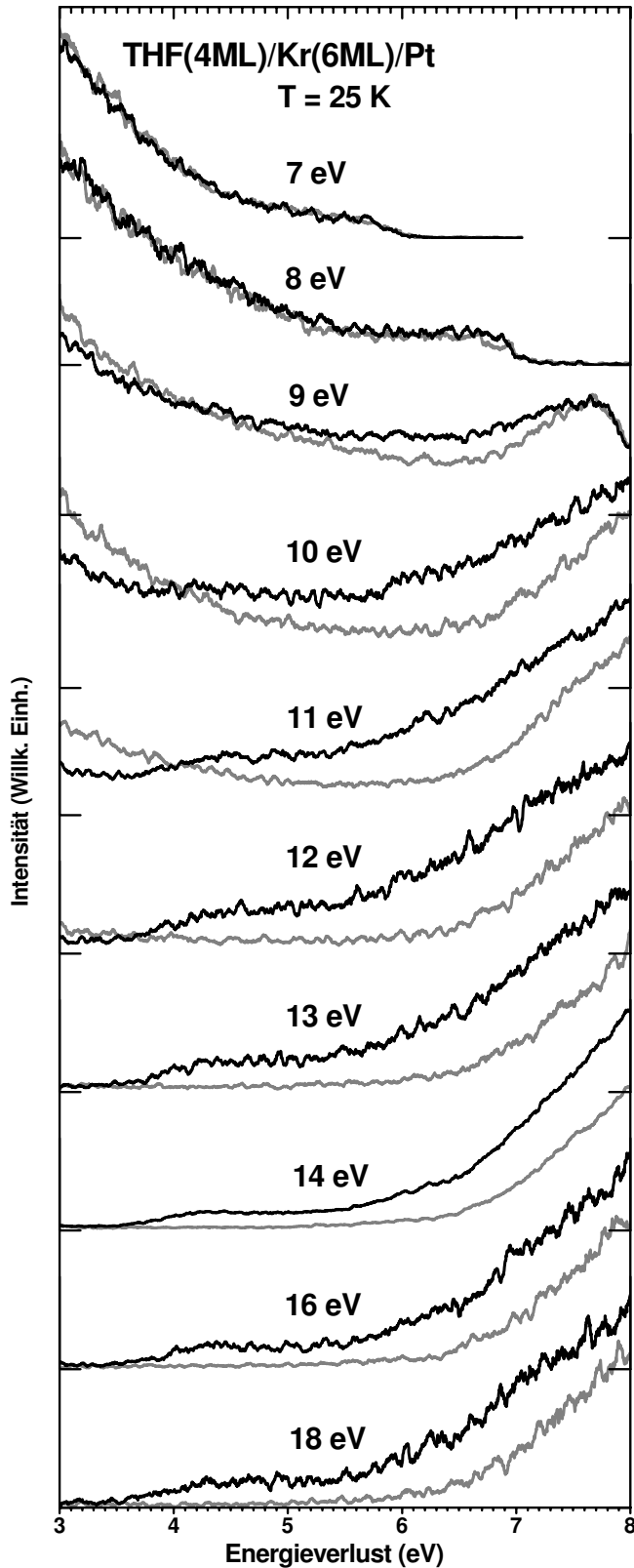


Abbildung 40: Das elektronische Spektrum eines 10 Monolagen dicken THF-Films, kondensiert auf einer 6 ML dicken Kryptionschicht, vor (grau) und nach (schwarz) 30 minütiger Bestrahlung bei den angegebenen Primärenergien.

### 3.2.4 Analyse der Produkte anhand der Schwingungsspektren bei Bestrahlung mit $E_0 = 15.5 \text{ eV}$

Die charakteristischen Veränderungen der HREEL-Spektren bei Bestrahlung mit Elektronen sollten Informationen über die entstehenden Produkte liefern. Da im Fall von THF bei den verschiedenen  $E_0$  vergleichbare spektrale Veränderungen beobachtet wurden (Kap. IV-3.2.2), werden hier exemplarisch die unter Bestrahlung mit  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$  erhaltenen Daten analysiert. Dazu sind in Abbildung 41(a) erneut das Schwingungsspektrum eines frischen 10 Monolagen dicken THF-Films, kondensiert auf ein Pt-Substrat, sowie das Spektrum desselben Films nach 1053 min Bestrahlung dargestellt. Zur besseren Visualisierung der Veränderungen und insbesondere der neu auftretenden Banden enthält Abbildung 41(a) auch ein Differenzspektrum. Dieses wurde berechnet, indem vom Spektrum des bestrahlten Films ein Bruchteil des Spektrums von frischem THF subtrahiert wurde, wobei dieser Bruchteil solange variiert wurde, bis negative Banden des THF gerade verschwinden.

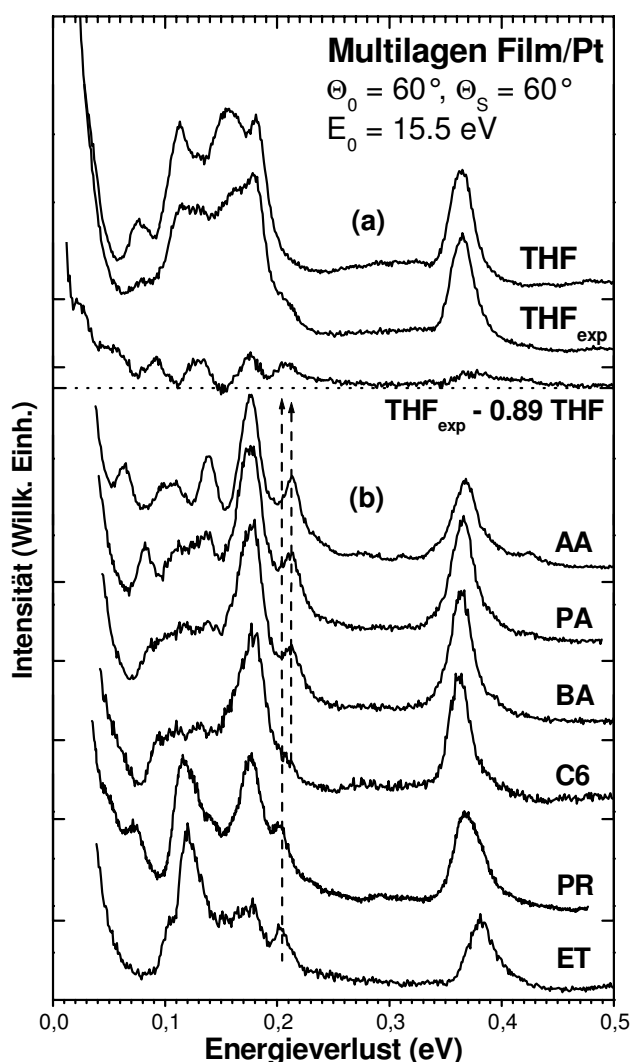


Abbildung 41:

(a) HREEL – Schwingungsspektrum eines frischen 10 Monolagen dicken THF-Films aufgenommen bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$  (THF) und Spektrum desselben Films nach etwa 1000 min Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie (THF<sub>exp</sub>). Zusätzlich ist das Differenzspektrum gezeigt (vgl. Text), welches in der Intensität auf die obigen Spektren normiert wurde.

(b) HREEL-Schwingungsspektren von Multilagen-Filmen von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA), Butyraldehyd (BA), Hexan (C6), und Ethylen (ET), aufgenommen bei gleichem  $E_0$  sowie von Propen (PR), aufgenommen bei  $E_0 = 15 \text{ eV}$ .

Neben der bereits beschriebenen Intensitätsabnahme (Kap. IV-3.2.2) bei 155 meV und 113 meV, die auf eine Zersetzung der THF Moleküle während der Bestrahlung mit Elektronen hinweist, zeigt das Differenzspektrum neue charakteristische Produktbanden bei 130, 176 und zwischen 200 und 220 meV. Der zuletzt genannte Bereich entspricht den Frequenzen für die Streckschwingungen von C=O- und C=C-Bindungen [94]. Eine Zunahme in diesen Bereichen lässt vermuten, dass in THF unter Bestrahlung Produkte mit Carbonylfunktionen und möglicherweise auch ungesättigten C=C-Bindung gebildet werden. Um diese Produkte zu identifizieren, werden das Spektrum des bestrahlten THF sowie das Differenzspektrum mit Spektren möglicher Produkte wie verschiedenen Aldehyde sowie Ethylen und Propen als Repräsentanten für Olefine verglichen (Abb. 41(b)). Die meisten dieser Spektren wurden bei den gleichen  $E_0$  wie die Spektren von THF aufgenommen. Das Spektrum von Propen wurde bei etwas geringerem  $E_0$  vermessen, was allerdings die relativen spektralen Intensitäten praktisch nicht verändert. Ketone werden bei diesem Vergleich ausgeschlossen, da die C-O Bindung die schwächste in THF ist [7,116]. Somit ist der Bindungsbruch an dieser Stelle am wahrscheinlichsten, was zu einer Sauerstoff-terminierten C- Kette führt.

Die in bestrahltem THF neu auftretende Bande zwischen 200 und 220 meV (Abb. 41(a)) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den C=O-Streckschwingungen der Aldehyde, die ein Maximum bei 212 meV aufweisen. Ähnlich erklärt die intensive Aldehydbande bei 176 meV die Intensitätserhöhung im Spektrum von THF im selben Energiebereich bei Bestrahlung. Bei niedrigeren Energieverlusten ist die Zuordnung zu Produktbanden nicht so eindeutig. Allerdings spricht das Fehlen einer eindeutigen neuen Bande im Bereich unterhalb 100 meV gegen die Bildung von Acetaldehyd und Propionaldehyd. Dies wäre auch zu erwarten, da die Bildung von Butyraldehyd nur einer Umlagerung eines H-Atoms einhergeht und somit weniger Bindungsbrüche erfordert.

Obwohl die C=O Streckbande sich gut mit dem Bereich der neuen Intensität zwischen 200 und 220 meV deckt, zeigt sich im Differenzspektrum jedoch ein breiteres Maximum als in dem Spektren der Aldehyde. Dies weist auf eine Bildung zusätzlicher Produkte hin. Eine Überlagerung mit C=C Streckbanden, wie der Vergleich mit den Spektren von Ethylen und Propen zeigt, kann diese Verbreiterung sowie die Verbreiterung der CH-Streckbande zu höheren Energien erklären. Weder Ethylen noch Propen können jedoch die Intensitätszunahme im Bereich geringer Energieverluste sinnvoll erklären. Allerdings sind zur

Bildung dieser kurz-kettigen Olefine mehrere Bindungsbrüche erforderlich. Längerkettige Olefine zeigen die C=C und CH Streckschwingungen bei ähnlichen Frequenzen wie Ethylen, jedoch ist eine andere Struktur im Fingerprintbereich zu erwarten, wie bereits der Vergleich zwischen Ethylen und Propen zeigt.

Der Vergleich des Differenzspektrums mit den Spektren der verschiedenen Aldehyde und Olefine in Abbildung 41 legt nahe, dass in bestrahltem THF beide Spezies gebildet werden. Um diese Vermutung zu stützen und Beiträge anderer Produkte als Aldehyde zu identifizieren, wurden wieder Modellmischungen mit den Spektren von frischen Aldehydfilmen (Kap. IV-2.1) erstellt. Die Ergebnisse, die zu einer bestmöglichen Übereinstimmung führen, sind in Abbildung 42 dargestellt als Kurven THF+AA, THF+PA und THF+BA. Allerdings sind noch gewisse Abweichungen zu erkennen, die beim Vergleich mit dem Spektrum des bestrahlten THFs, welches in grau hinterlegt wurde, deutlich werden.

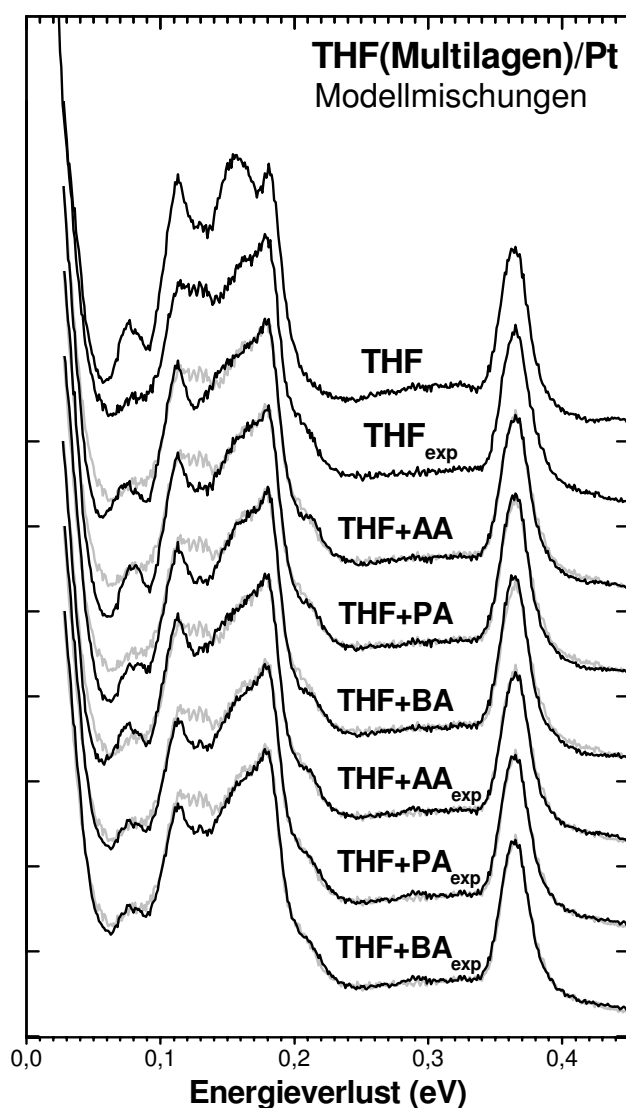


Abbildung 42:  
HREEL-Schwingungsspektrum eines 10 Monolagen dicken THF-Films aufgenommen bei  $E_0 = 15.5 \text{ eV}$  nach etwa 1000 min Bestrahlung bei gleichem  $E_0$  ( $\text{THF}_{\text{exp}}$ ) sowie Mischungsspektren, erhalten durch gewichtete Addition der Spektren von frischem THF und verschiedener Aldehyde vor ( $\text{THF}+\text{AA}$ ,  $\text{THF}+\text{PA}$ ,  $\text{THF}+\text{BA}$ ) und nach längerer Bestrahlung (20,1 h bei AA, 19,3 h bei PA, 14,8 h bei BA:  $\text{THF}+\text{AA}_{\text{exp}}$ ,  $\text{THF}+\text{PA}_{\text{exp}}$ ,  $\text{THF}+\text{BA}_{\text{exp}}$ ). Zum besseren Vergleich wurde das Spektrum  $\text{THF}_{\text{exp}}$  jeweils in grau hinterlegt.

Am auffälligsten ist eine Bande zwischen 120 und 140 meV, sowie der Intensitätsanstieg bei 50-60 meV und um 90 meV, welcher mit keinem der Aldehyde erklärt werden kann. Zusätzlich verbleibt eine kleine Restintensität bei 203 meV, welche wieder auf die Bildung ungesättigter Verbindungen hinweist. Da, wie bereits in Kapitel IV-2 beschrieben, die längere Bestrahlung der reinen Aldehyde bei  $E_0 = 15.5$  eV zur Bildung von Olefinen führt, können die Intensitäten in den Differenzspektren (Abb. 42) zumindest teilweise einer Verbindung zugeschrieben werden, welche aus einer Sekundärreaktion des aus THF gebildeten Aldehyds resultiert. Daher kann vermutet werden, dass die gewichtete Addition des Spektrums von frischem THF mit den Spektren von bestrahlten Aldehydfilmen zu Mischungsspektren führen sollte, die besser mit dem Spektrum von bestrahlten THF übereinstimmen. Solche Mischungsspektren (THF+AA<sub>exp</sub>, usw.) sind daher ebenfalls in Abbildung 42 dargestellt. Die Übereinstimmung von Mischungsspektrum und dem Spektrum des bestrahlten THF verbessert sich tatsächlich, wenn anstelle eines frischen Aldehydspektrums dasjenige eines bestrahlten Aldehyds zum THF hinzuaddiert wird (Abb. 42 THF+AA<sub>exp</sub> bis THF+BA<sub>exp</sub>). Dies ist an einem geringeren Intensitätsunterschied der C=C Streckbande zum grau hinterlegten Spektrum zu erkennen. Ebenfalls eine bessere Übereinstimmung wird erhalten, wenn ein bestimmter Betrag des Ethylenspektrums zum simulierten Spektrum der Reaktionsmischung hinzuaddiert wird (Abb. 43). Dies führt zu einer viel besseren Reproduktion der 200-220 meV Bande und bestätigt wieder die Bildung von C=C ungesättigten Verbindungen während der Bestrahlung.

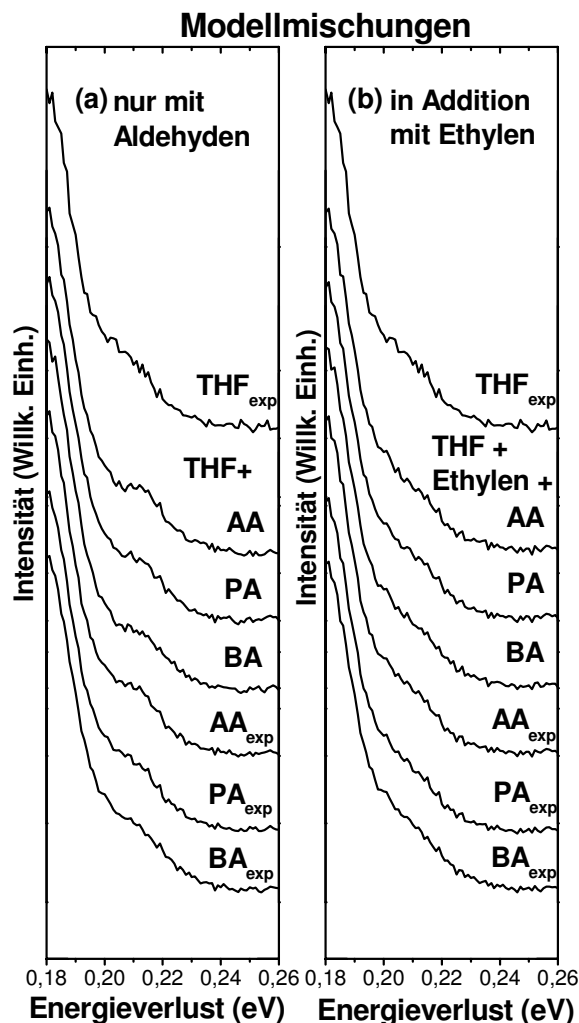


Abbildung 43: Verbesserte Rekonstruktion des Verlaufs der Produktbande in Spektren von bestrahltem THF ( $E_0 = 15.5$  eV) im Bereich von 200 bis 220 meV durch Modellmischungen, die zusätzliche einen Beitrag des Spektrums von Ethylen enthalten.

Während deutliche Hinweise auf die Bildung von Aldehyden und Olefinen in THF unter Bestrahlung mit Elektronen bei  $E_0 = 15.5$  eV erhalten wurden, können diese Verbindungen die zunehmende Intensität um 130 meV und unterhalb von 100 meV nicht erklären. Somit können diese Banden nicht von Sekundärprodukten aus den Aldehyden herrühren (Abb. 41(b)). Daher ist zu vermuten, dass diese Banden von Produkten stammen, welche direkt aus THF produziert werden. Um diese Idee zu unterstützen, wurde die Intensitätszunahme im Bereich von 200-225 meV und zwischen 120 und 140 meV integriert und, normiert auf die Zahl der Datenpunkte im jeweiligen Intervall, als Funktion der Zeit aufgetragen (Abb. 44). Zur besseren Darstellung wurde der erste Punkt auf Null verschoben. Abgesehen von einer anfänglichen Intensitätsabnahme, die möglicherweise von der Ausbildung eines gewissen stationären Aufladungszustands der Probe herrührt, steigt die

Intensität der neuen Bande bei 120 bis 140 meV an, erreicht ein Maximum und fällt dann langsam wieder ab. Im Gegensatz hierzu steigt die Intensität zwischen 200 und 225 meV kontinuierlich während des gesamten Experiments an. Dies zeigt eindeutig, dass die Bande um 130 meV nicht einem Sekundärprodukt, das sich aus dem Aldehyd bildet, zuzuschreiben ist, sondern höchstwahrscheinlich einem Zwischenprodukt, welches sich schnell aus THF bildet und dann weiterreagiert. Die Position dieser Bande stimmt mit der C-O-Streckschwingung einer Reihe von Alkoholen überein [94]. Zusammen mit der geringen Erhöhung der Intensität oberhalb 400 meV deutet dies darauf hin, dass nach der anfänglichen Ringöffnung des THF eine H-Wanderung im entstehenden Biradikal stattfindet, die zur Bildung einer Verbindung mit einer OH-Gruppe führt. Ähnlich zu bisherigen Ergebnissen in Methanol [18] kann dieses Zwischenprodukt einer Sekundärreaktion unterliegen, indem CO während der Bestrahlung abgespalten wird. Jedoch muss beachtet werden, dass zur Bildung einer gesättigten alkoholischen Spezies stöchiometrisch gesehen Wasserstoffatome fehlen. Eine Verbindung, welche die Stöchiometrie erfüllt, OH Gruppen und sogar ungesättigte Verbindungen enthält, wäre die Enolform des gebildeten Aldehyds.

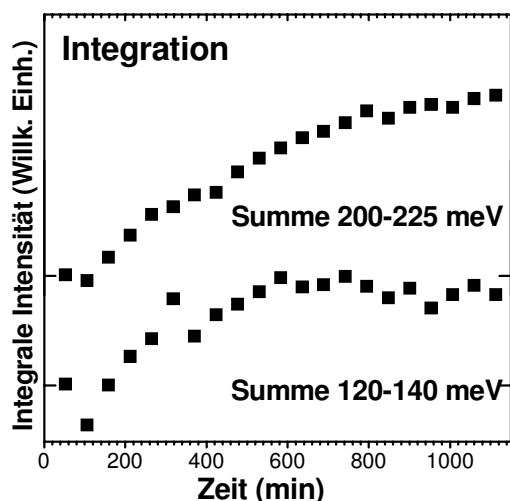


Abbildung 44: Integrierte Intensität über den C=O Streckbereich (200 bis 225 meV) sowie den Bereich des unidentifizierten Produkts (120 bis 140 meV)

Der Intensitätsanstieg am höher frequenten Fuß der CH-Streckbande reicht bis zu 430 meV, also in den Bereich der OH Streckschwingungen von Wasser. Aufgrund der langen Experimente über mehrere Stunden ist es nicht auszuschließen, dass sich Wassermoleküle aus der Hauptkammer auf dem Film abscheiden. Wasser besitzt ebenfalls eine breite Bande im Bereich von 65-90 meV [120], welche zusätzlich für die Intensitätserhöhung im niederfrequenten Bereich verantwortlich sein kann. Jedoch zeigt die Analyse der Bestrahlung

anderer Substanzen wie Ethylen oder Alkane, dass die abgeschiedene Menge an Wasser sehr gering ist und den im THF beobachteten Anstieg nicht allein zu erklären vermag.

Des Weiteren können auch längere Alkanketten den Anstieg im niederfrequenten Bereich erklären. Am Beispielspektrum von Hexan in Abbildung 41 ist zu erkennen, dass  $\text{CH}_2$ -*rocking*- und *twisting*-Banden um 90 meV an Intensität beitragen können. Je länger die Alkanketten werden, desto mehr niederfrequente Gruppenschwingungen existieren [95,96,121,122], welche zwar in IR-Spektren aufgrund von Symmetrierauswahlregeln nicht sichtbar sind, jedoch im HREEL-Spektrum vermutlich Intensitäten zeigen und somit für den Anstieg im gesamten Bereich bis 90 meV verantwortlich sein können.

### **3.2.5 Analyse der Produkte anhand der elektronischen Spektren bei Bestrahlung mit $E_0 = 14 \text{ eV}$**

Abbildung 45 zeigt das elektronische Spektrum eines 4 Monolagen dicken THF Films, abgeschieden auf einem 4 ML Film Krypton, im Energieverlustbereich von 3 – 8 eV, sowie das Spektrum desselben Films nach 10 und nach 20 min Bestrahlung mit Elektronen bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$ . Unter Bestrahlung nimmt die Intensität oberhalb von 3.6 eV zu. Der niederenergetische Anstieg dieser Bande stimmt sowohl mit dem  $^3n\pi^*$ -Übergang von Aldehyden [107], als auch mit dem  $^3\pi\pi^*$ -Übergang in Olefinen mit isolierter Doppelbindung überein [123,124]. Die elektronischen Spektren von einfachen Vertretern dieser Substanzklassen sind ebenfalls in Abbildung 45 dargestellt.

Die vorangegangene Analyse der Schwingungsspektren legt ein Aldehyd als Hauptprodukt nahe. Zur Analyse der elektronischen Spektren wird daher ebenfalls zunächst versucht, das Spektrum des bestrahlten THF durch Mischung von Spektren des reinen THF mit Spektren der verschiedenen Aldehyde zu reproduzieren.



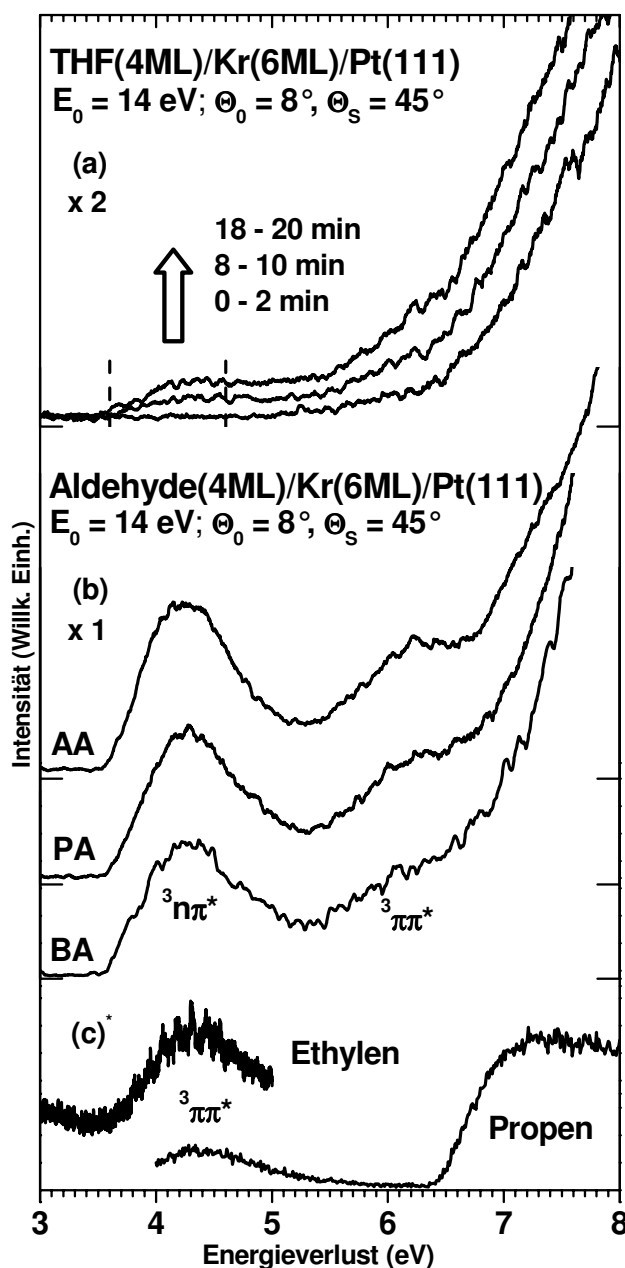


Abbildung 45: (a) Elektronisches HREEL-Spektrum eines 4 Monolagen dicken THF-Films, kondensiert auf einem 6 Monolagen dicken Krypton-Film nach einer Bestrahlungszeit von 2, 10 und 20 min mit Elektronen bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$ . (b) Vergleichsspektren von Acetaldehyd (AA), Propionaldehyd (PA) und Butyraldehyd (BA) einer Dicke von 4 Monolagen auf einem 6 Monolagen dicken Krypton-Film, aufgenommen unter den gleichen Bedingungen wie in (a). (c) Spektrum eines Multilagen dicken Ethylenfilms geglättet über zwei benachbarte Punkte, sowie Propen [48]. \* Diese Spektren sind in der Intensität nicht vergleichbar mit den anderen Spektren, da sie mit dem Spektrometer in Deutschland (Ethylen) bzw. mit anderen Einstellungen am Spektrometer in Sherbrooke (Propen) aufgenommen wurden.

Die elektronischen Spektren von 4 ML Filmen verschiedener Aldehyde, die bereits in Kapitel IV-2.1.2 genauer diskutiert wurden, sind zum genaueren Vergleich nochmals in Abbildung 45(b) gezeigt. Ebenso enthält Abbildung 45 ein Spektrum von Ethylen im Energieverlustbereich von 4 bis 5 eV und ein Spektrum von Propen zwischen 4 und 8 eV [48]. Letztere zeigen den  ${}^3\pi\pi^*$  Übergang mit einem breiten Maximum um 4.5 eV. Die Alkylsubstitution in Propen führt zu einer Verschiebung der Bande um etwa 100 meV. Der nächsthöhere elektronische Übergang beginnt bei 6.4 eV in Propen und bei 6.7 eV in Ethylen [125].

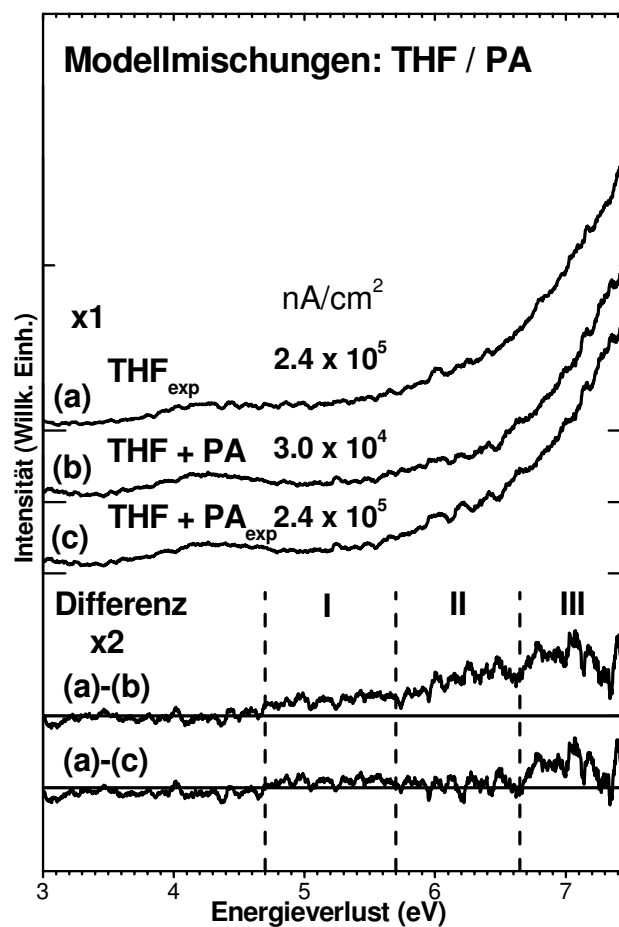


Abbildung 46: (a) Elektronisches HREEL-Spektrum eines 4 Monolagen dicken THF-Films auf 6 Monolagen Krypton aufgenommen bei  $E_0 = 14$  eV nach einer Bestrahlungszeit von 12 min bei gleichem  $E_0$ . (b) Mischungsspektrum, erhalten durch gewichtete Addition der Spektren von frischem THF und PA bei  $E_0 = 14$  eV, das das Spektrum (a) bestmöglich reproduziert. (c) Mischungsspektrum, erhalten durch gewichtete Addition der Spektren von frischem THF sowie von PA nach einer Bestrahlungszeit von 16 min bei  $E_0 = 14$  eV, das das Spektrum (a) bestmöglich reproduziert. Zusätzlich dargestellt sind Differenzspektren, erhalten durch Subtraktion des Spektrums von bestrahltem THF von den jeweiligen Mischungsspektren. Die Differenzspektren sind auf die Skala der Originalspektren normiert.

Aufgrund der weitgehenden Übereinstimmung zwischen den Spektren der verschiedenen Aldehyde wurde zur Reproduktion des Spektrums eines bestrahlten THF-Films nach einer Bestrahlungszeit von 12 min (Abb. 46(a)) PA herangezogen. In einem ersten Versuch wurden Spektren von unbestrahltem PA und des unbestrahlten THF gemischt. Die beste Reproduktion des Spektrums von bestrahltem THF ist in Abbildung 46(b) dargestellt. Das Differenzspektrum (Abb. 46(a)-(b)) zeigt jedoch, dass zwar der Bereich des  $n\pi^*$  Übergangs bis 4.7 eV gut beschrieben wird, jedoch eine Restintensität im höherenergetischen Bereich verbleibt, welche nicht durch das Aldehyd zu erklären ist. Die Analyse der Schwingungsspektren hat gezeigt, dass zusätzlich ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen. Eine Beimischung eines Anteils der Spektren von Ethylen oder Propen zur Mischung würde jedoch nicht die fehlende Intensität um 5 eV erklären. Eine bessere Reproduktion des bestrahlten Spektrums wird bei Verwendung des Spektrums eines bestrahlten PA-Films erhalten (Abb. 46(c)). In diesem Fall ist die Intensität oberhalb 4.7 eV höher und somit näher am Spektrum des bestrahlten THF Films, was ebenfalls aus dem Differenzspektrum (Abb. 46(a)-(c)) hervorgeht. Dies zeigt wieder, dass Reaktionsprodukte des Aldehyds einen Beitrag zum Spektrum von bestrahltem THF liefern.

Die Differenzspektren können zur weiteren Diskussion in drei Bereiche (I = 4.7 – 5.7 eV, II = 5.7 – 6.65 eV, III = 6.65 eV) eingeteilt werden. Das Differenzspektrum (a)-(b) weist in allen vier Bereichen noch Intensität auf, während eine kleinere Restintensität in (a)-(c) hauptsächlich in Bereich III zu erkennen ist. Die in (a)-(c) verbleibende Restintensität in Bereich III impliziert, dass das Signal Produkten zuzuschreiben ist, welche über einen anderen Reaktionsweg gebildet werden als diejenigen, die für die Restintensität in den anderen Bereichen verantwortlich sind. Wenn mehrere Produkte aus dem Aldehyd geformt würden, müsste ihre relative Intensität stets dieselbe sein, egal ob das Aldehyd ein Edukt der Reaktion oder ein Zwischenprodukt ist. Das Produkt, welches zur Restintensität in Bereich III führt, muss deshalb direkt aus THF gebildet werden. Die Restintensität in Bereich II ist demgegenüber überwiegend einem direkt aus PA gebildeten Produkt zuzuordnen, da diese im Differenzspektrum (a)-(c) nahezu verschwindet. Sie ist durch die bereits beschriebene Bildung von CO aus dem Aldehyd gut zu erklären.

Zur Identifikation des Produkts, das für die Restintensität in Bereich III verantwortlich ist, wurde eine ausführliche Literaturrecherche durchgeführt. Einfache gesättigte Alkohole können eine Erklärung liefern. Der Anstieg der elektronischen Anregungen in Methanol liegt

bei etwa 6.7 eV [18,126] und verschiebt sich nicht merklich mit zunehmender Kettenlänge [123]. Diese Interpretation stützt auch die bereits anhand der Schwingungsspektren aufgestellte Vermutung, dass Alkohole direkt aus THF gebildet werden.

Die Analyse der Schwingungsspektren hat gezeigt, dass in THF unter Bestrahlung auch Verbindungen mit C=C Bindungen entstehen. Das Maximum des  ${}^3\pi\pi^*$ -Übergangs der Olefine liegt zwar nahe bei dem Maximum des  ${}^3n\pi^*$ -Übergangs der Aldehyde, allerdings fällt erstere Bande auf der hochenergetischen Seite langsamer ab. Olefine können somit für die Restintensität in Bereich I verantwortlich sein. Die Verringerung dieser Restintensität bei Übergang vom Differenzspektrum (a)-(b) zu (a)-(c) steht in Einklang mit dem früheren Befund (Kap. IV-2.3), dass auch in reinem Aldehyden Olefine gebildet werden, allerdings muss aufgrund des in (a)-(c) noch verbleibenden Signals ein Teil des hier auftretenden Olefingehalts aus THF selber entstehen.

Zusammenfassend ergeben diese Feststellungen ein einfaches Bild einer Folgereaktion. Die Bestrahlung von THF mit 14 eV Elektronen führt zur Bildung eines Aldehyds als Hauptprodukt. Ein mögliches Nebenprodukt ist eine alkoholische Verbindung oder die Enolform des Aldehyds, welches als Zwischenprodukt gebildet wird. Das Aldehyd reagiert unter der Bestrahlung weiter zu vermutlich ungesättigten Verbindungen und CO. Auf die möglichen Reaktionen von Aldehyden wurde bereits in Kapitel IV-2 genauer eingegangen.

### 3.3 $\gamma$ -Butyrolacton (GBL)

Untersuchungen zur dissoziativen Elektronenanlagerung (DEA) in der Gasphase erlauben es, resonante Zerfallskanäle zu identifizieren [74]. Es wird angenommen, dass diese Prozesse prinzipiell auch in der kondensierten Phase effizient chemische Reaktionen einleiten können, allerdings stellt sich die Frage, ob die ablaufenden Reaktionen tatsächlich in der Gasphase und in der kondensierten Phase vergleichbar sind. Das würde bedeuten, dass durch DEA auch in kondensierter Phase die gleichen reaktiven Fragmente wie in der Gasphase gebildet werden, diese in der kondensierten Phase jedoch Folgereaktionen, unter anderem mit benachbarten Molekülen, eingehen.

Im Fall von  $\gamma$ -Butyrolacton wurden in der Gasphase durch massenspektrometrischen Nachweis der nach Elektronenanlagerung gebildeten negativen Ionen [22] eine besonders

effiziente Abspaltung von Wasserstoff in der  $\alpha$ -Position sowie, in geringerem Maße, ein zweifacher Bindungsbruch unter Bildung des Fragments  $\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  und daher vermutlich auch von  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei Elektronenenergien um 2-3 eV nachgewiesen. Bei Energien zwischen 6 und 10 eV treten dagegen neben diesen Produkten weitere negative Fragmente auf. Mit den Experimenten dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob sich diese Prozesse auch in der kondensierten Phase nachweisen lassen und welche Reaktionen darüber hinaus bei höheren Energien nachzuweisen sind.

### 3.3.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums

Abbildung 47 gibt eine Übersicht über die Schwingungsspektren von GBL-Multilagenfilmen auf polykristallinem Pt bei verschiedenen Primärenergien. Eine Zuordnung der Banden ist in Tabelle 8 gegeben. Zum Vergleich enthält diese Tabelle auch Daten aus ab initio Rechnungen [127], wobei die höherfrequenten Schwingungen mittels eines konstanten Faktors skaliert wurden [127,128], sowie experimentelle Daten aus IR-Messungen an der flüssigen Substanz [129].

In den HREEL-Spektren sind die asymmetrischen und symmetrischen CH-Streckschwingungen als eine Bande bei 369 meV zu erkennen. Es zeigt sich, dass die Intensität mit zunehmender Primärenergie im Vergleich zu den Gerüstschwingungen geringer wird. Die Intensität der C=O-Streckschwingung bei 219 meV durchläuft ein Minimum in den mittleren Energiebereichen und nimmt bei höherem  $E_0$  in Analogie zu den Aldehyden (Kap. IV-2) wieder zu. Die Bande bei 179 meV ist den  $\text{CH}_2$ -*bending*-Moden zuzuordnen. Allgemein können Ester in der IR Spektroskopie identifiziert werden aufgrund zwei intensiver Streckschwingungen der C-O Einfachbindungen im Bereich von 130 bis 161 meV [130]. Diesen Schwingungen werden die beiden intensiven Banden bei 146 meV (O-CO-Streckschwingung) und 126 meV (O- $\text{CH}_2$ -Streckschwingung) zugeordnet. Letztere zeigt die gleiche Intensitätsabnahme mit steigender Primärenergie wie die analoge Bande des THF (Abb. 36, Kap. IV-3.2.1). Beiträge von  $\text{CH}_2$ -Deformations- und C-C-Streckschwingungen zur Intensität dieser Banden sind jedoch nicht auszuschließen. Weitere, schwächere Banden treten bei 111 meV aufgrund von  $\text{CH}_2$ -*rocking*-Schwingungen und bei 79 (Ringdeformation) sowie 63 meV (C=O-Deformationsschwingungen) auf.

Tabelle 8: Zuordnung der Schwingungsbanden von GBL

Mode	Calc. <sup>a</sup> [meV]	IR <sup>b</sup> [meV]	EELS <sup>c</sup> [meV]
CH <sub>2</sub> asym. Streck	395 (375)	372 (v <sub>1</sub> )	369
	395 (375)	372 (v <sub>2</sub> )	
	393 (373)	372 (v <sub>3</sub> )	
CH <sub>2</sub> sym. Streck	385 (366)	363 (v <sub>4</sub> )	
	384 (365)	363 (v <sub>5</sub> )	
	383 (364)	363 (v <sub>6</sub> )	
C=O Streck	229 (217)	219 (v <sub>7</sub> )	219
CH <sub>2</sub> bend	191 (182)	184 (v <sub>8</sub> )	179
	187 (178)	181 (v <sub>9</sub> )	
	183 (174)	177 (v <sub>10</sub> )	
CH <sub>2</sub> wagg	176 (167)	171 (v <sub>11</sub> )	(161)
	169	163 (v <sub>12</sub> )	
	164	160 (v <sub>13</sub> )	
CH <sub>2</sub> twist	159	159 (v <sub>14</sub> )	148
	153	154 (v <sub>15</sub> )	
	151	149 (v <sub>16</sub> )	
OC-O Streck	146	146 (v <sub>17</sub> )	
CH <sub>2</sub> rock	137	141 (v <sub>18</sub> )	
O-CH <sub>2</sub> Streck	135	135 (v <sub>19</sub> )	
C-C Streck	127	129 (v <sub>20</sub> )	126
	119	123 (v <sub>21</sub> )	
CH <sub>2</sub> rock	113	116 (v <sub>22</sub> )	111
	110	108 (v <sub>23</sub> )	
Ring Atmung/C-C Streck	102	100 (v <sub>24</sub> )	79
Ring streck	85	84 (v <sub>25</sub> )	
Ring Verzerrung	79	79 (v <sub>26</sub> )	
Ring-C=O Torsion oop	66	69 (v <sub>27</sub> )	63
Ring-C=O bend ip	61	61 (v <sub>28</sub> )	
Ring twist	29	25 (v <sub>29</sub> )	
Ring-C=O Torsion ip	19	- (v <sub>30</sub> )	

<sup>a</sup> Gaussian 98, 6-311G-Basis [127], eingeklammerte Werte wurden mit einem konstanten Faktor von 0.95 skaliert [127,128], <sup>b</sup> flüssig [129], <sup>c</sup> diese Arbeit

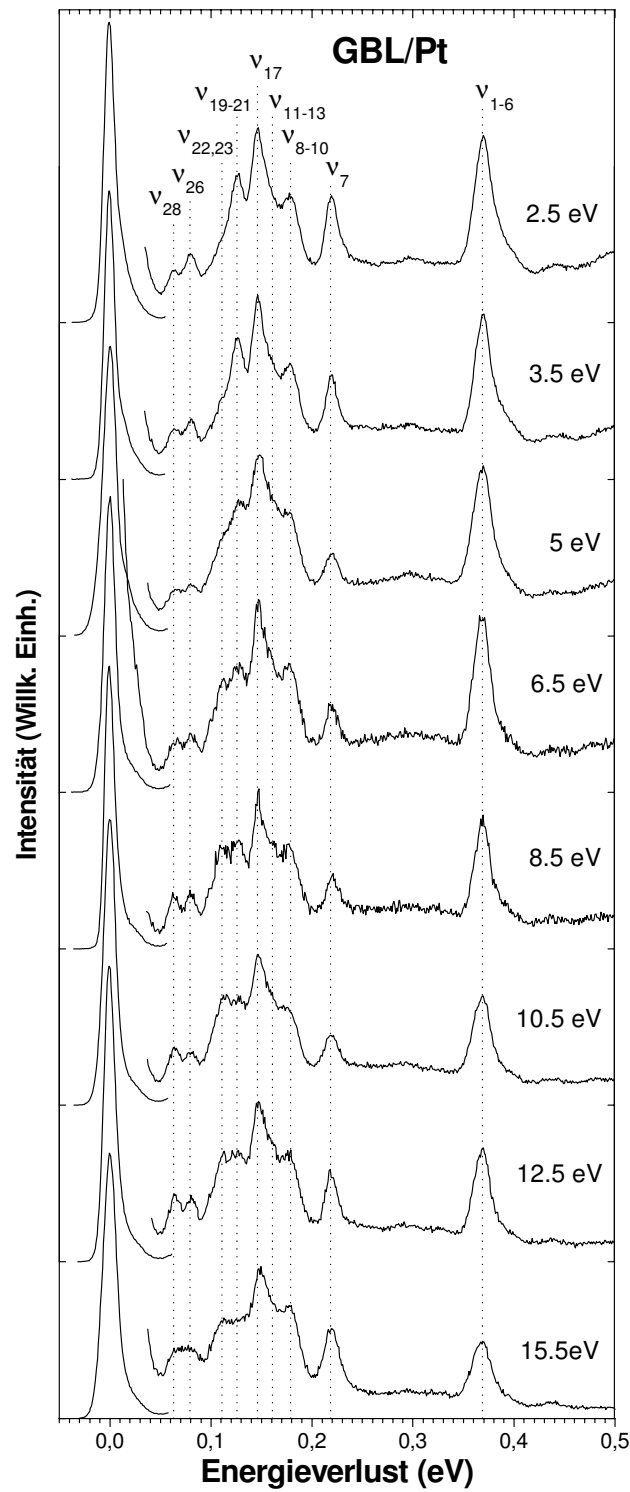


Abbildung 47: HREEL-Spektren im Schwingungsbereich von Multilagenfilmen von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) auf polykristallinem Pt bei verschiedenen  $E_0$ .

### 3.3.2 Veränderungen der Schwingungsspektren bei Bestrahlung

Multilagenfilme von GBL wurden mit Elektronen verschiedener Primärenergien bestrahlt. Die dabei auftretenden Veränderungen unterscheiden sich, je nachdem, ob die Bestrahlung bei niedrigen (2, 2.5 und 3.5 eV; Abb. 48), mittleren (5 und 8.5 eV; Abb. 49) oder hohen Primärenergien ( $\geq 10.5$  eV; Abb. 50) erfolgt. Um eine Veränderung der relativen Intensitäten besser erkennen zu können, wurde den Spektren nach längeren Bestrahlungszeiten jeweils das Spektrum des frischen Films, normiert auf den elastischen Peak des Spektrums nach Bestrahlung, hinzugefügt.

Bei fortschreitender Bestrahlung mit niedrigen Primärenergien erkennt man besonders bei 2 und 2.5 eV eine mit zunehmendem Energieverlust immer stärkere Abnahme der Intensität sowohl der einzelnen Signale als auch zwischen den ausgeprägten Schwingungsbanden. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt für die C-H-Streckschwingungen. Diese Veränderung lässt vermuten, dass eine Aufladung des Films stattfindet. In diesem Fall werden langsamere Elektronen, die im Spektrum bei größerem Energieverlust auftreten, stärker beeinflusst als schnellere Elektronen, so dass insgesamt eine Verzerrung des Spektrums mit nach größerem Energieverlust immer stärker abfallenden Intensitäten zu erwarten ist. Auffällig ist allerdings die bei 2.5 eV besonders deutliche Beobachtung, dass die Intensität der C=O-Streckschwingung bei 219 meV im Gegensatz zu den anderen Banden nicht abnimmt. Dies lässt vermuten, dass eine veränderte Fokussierung der Elektronen aufgrund einer Aufladung nicht der einzige beobachtete Effekt ist. In Einklang damit nimmt die schwache Bande bei etwa 440 meV, die der zweimaligen Anregung der C=O-Streckschwingung aufgrund von Mehrfachstreuung zuzuschreiben ist, weniger stark mit der Bestrahlungszeit ab als die Mehrfachstreubande bei 495 meV durch Anregung der CH-Streckschwingung (369 meV) sowie der C-O-Streckschwingung (126 meV). Eine Aufladung, die bei den hier betrachteten Energien auf negativen Ladungen beruhen muss, würde allerdings auch zu einer Abbremsung der Elektronen vor der Probe führen, was die Anregungswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Schwingungsbanden verändern kann. Eine Zunahme der relativen Intensität der C=O-Streckschwingung im Verlauf der Bestrahlung bei  $E_0 = 2.5$  eV steht in Einklang mit dieser Annahme, da diese Bande auch bei Übergang von  $E_0 = 2.5$  eV zu  $E_0 = 2.0$  eV im unbestrahlten Film anwächst. Allerdings schreitet die Zunahme dieser relativen Intensität bei  $E_0 = 2.5$  eV deutlich weiter fort als bei  $E_0 = 2.0$  eV, obwohl bei einem reinen Effekt der Abbremsung durch fortschreitende Aufladung ab einem gewissen Zeitpunkt für beide



Experimente der gleiche Effekt zu erwarten wäre. Ein Anwachsen der relativen Intensität der laut Vergleich mit IR-Daten [129] besonders stark dipolerlaubten C=O-Streckschwingung könnte letztlich auch noch auf einer veränderten Winkelverteilung dipolgestreuter Elektronen beruhen. Allerdings ist zu vermuten, dass eine elektroneninduzierte Veränderung im Molekülfilm, sei es durch Aufladung oder durch eine Reaktion, eher zu einer stärker diffusen Streuung führen würde und somit die Zunahme der C=O-Streckschwingung nahe der Spiegelgeometrie, wie hier verwendet, nicht erklären kann.

Über die bisher beschriebenen charakteristischen Veränderungen hinaus zeigt sich bei niedrigen Primärenergien eine Abflachung der CH<sub>2</sub>-*bending*-Bande bei 179 meV. Bei  $E_0 = 3.5$  eV sind alle Veränderungen deutlich weniger ausgeprägt, abgesehen von einem hier erstmals beobachteten leichten Auffüllen der Minima zwischen den tiefstliegenden Banden im Verlauf der Bestrahlung.

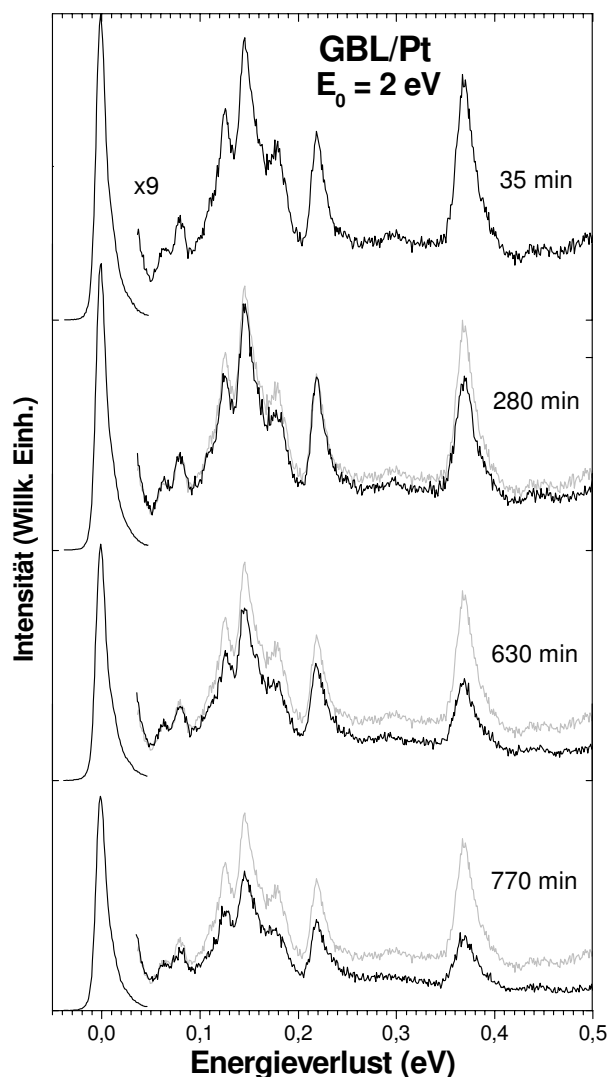


Abbildung 48a: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren von GBL-Multilagenfilmen auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 2.0$  eV, 2.5 eV und 3.5 eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

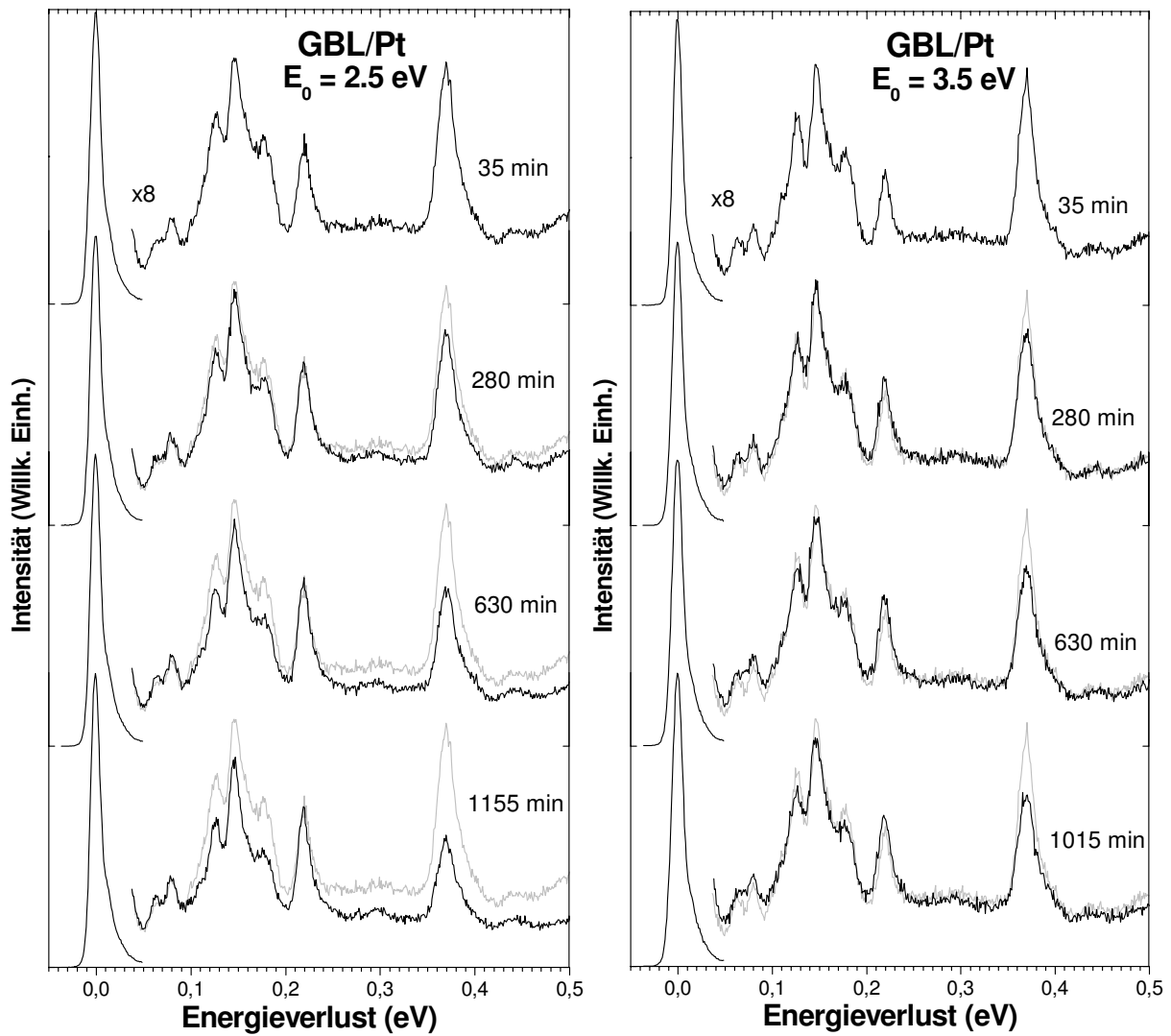


Abbildung 48b: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren von GBL-Multilagenfilmen auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 2.0 \text{ eV}$ ,  $2.5 \text{ eV}$  und  $3.5 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

Die Veränderungen im Spektrum unter der Bestrahlung mit mittleren Primärenergien sind in Abbildung 49 gezeigt. Bei  $E_0 = 5$  eV ist nur eine sehr geringe Erhöhung der Intensität im Bereich von 40 bis 100 meV zu sehen. Alle anderen Banden zeigen jedoch keine Veränderung, womit angenommen werden kann, dass bei 5 eV keine Reaktion stattfindet. Bei  $E_0 = 8.5$  eV sind ebenfalls kaum Veränderungen im Verlauf der Bestrahlung zu beobachten. Hier geht allerdings das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis mit einer im Vergleich zu den anderen Messungen sehr geringen Intensität des elastischen Peaks einher. Dies ist die Folge eines ebenfalls geringen Stroms auf der Probe bei diesem Experiment. Somit besteht die Möglichkeit, dass bei 8.5 eV zwar eine Reaktion abläuft, jedoch in diesem Experiment die Stromdichte und die Bestrahlungszeit zu gering waren, um eindeutige Veränderungen im Film zu verursachen.

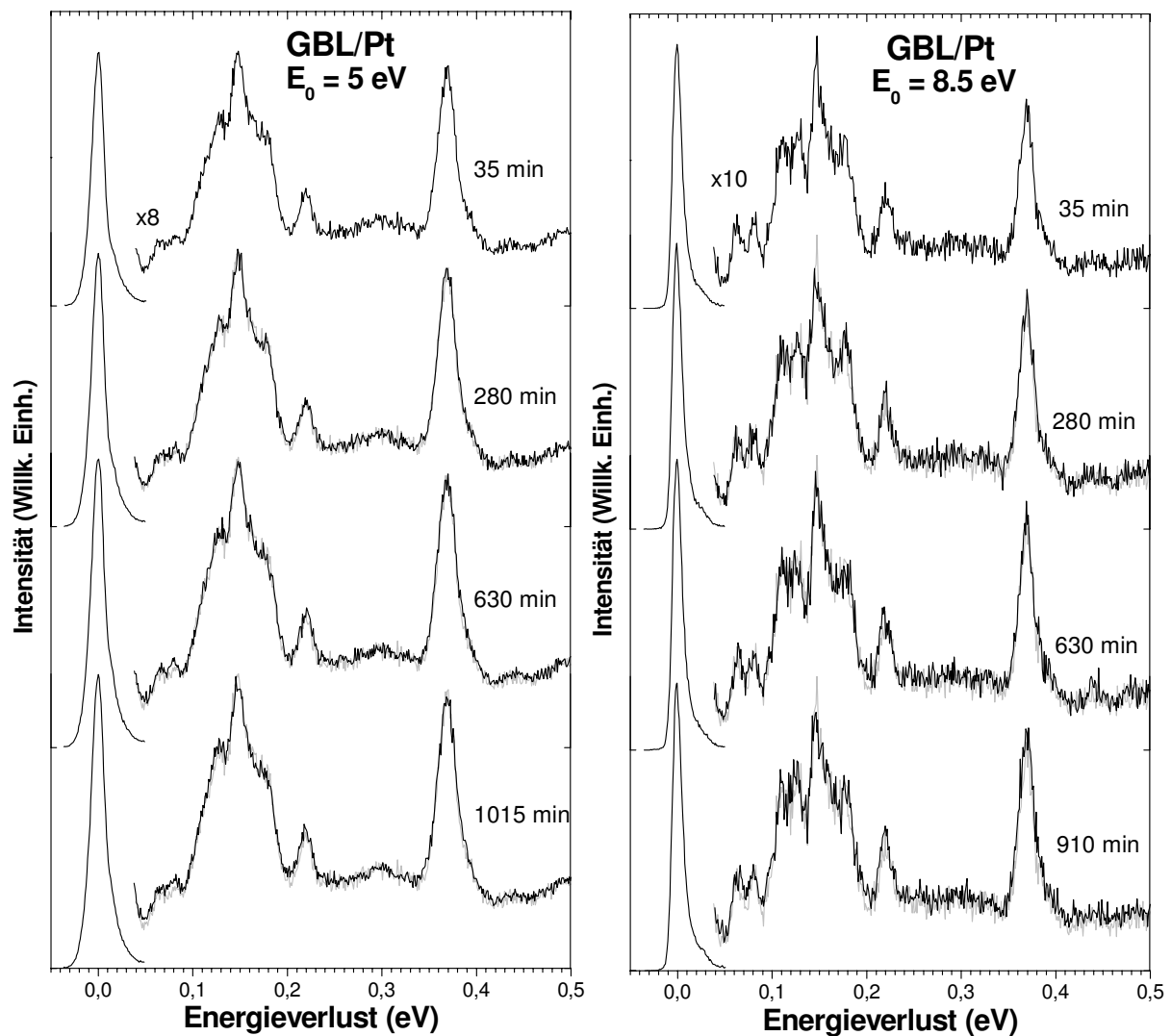


Abbildung 49: HREEL-Schwingungsspektren von GBL-Multilagenfilmen auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 5.0$  eV und 8.5 eV bei fortschreitender Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

Die Bestrahlungsexperimente bei höheren Energien (Abb. 50) weisen vergleichbare, jedoch verschieden ausgeprägte Veränderungen auf, welche auf eine Reaktion der Moleküle hindeuten. Am deutlichsten zu erkennen ist die Abnahme der C-C=O Deformationsschwingung bei 63 meV, der C=O- und CH- Streckbanden bei 219 und 369 meV, sowie der Bande bei 148 meV, welche CH<sub>2</sub>-Deformations- und OC-O Streckschwingungen beinhaltet.

Eine Abnahme der Bande bei 63 meV ist besonders klar bei  $E_0 = 10.5$  und  $12.5$  eV zu erkennen, während gleichzeitig die benachbarte Ringdeformations-Bande bei 79 meV ihre Intensität beibehält und die Intensität der Minima im Bereich von 40 bis 100 meV ansteigt. Dies weist auf die Zunahme von Produktbanden hin. Bei  $E_0 = 15.5$  eV sind diese Effekte stärker, so dass die Banden im gesamten Bereich von 40 bis 100 meV rasch verschmelzen. Im Bereich der C=O-Streckbande tritt allgemein neben der Abnahme der Intensität auch eine leichte Verschiebung des Maximums zu geringer Energie, bedingt durch ein Anwachsen der Intensität im Bereich von C=C-Streckschwingungen um 200 meV, auf. Dieser Effekt ist ebenfalls bei  $E_0 = 15.5$  eV am deutlichsten. Hier ist zusätzlich eine Verschiebung der CH-Streckbande um etwa 3 meV zu niedrigeren Energien zu erkennen. Darüber hinaus ist im Bereich der CH<sub>2</sub>-*scissoring* Bande (179 meV) bei  $E_0 = 12.5$  eV eine Verbreiterung zu niedrigen Energien zu erkennen, die auf eine Überlagerung mit neuen Produktbanden hindeutet. Ebenso nimmt die CH<sub>2</sub>-*rocking*-Bande (111 meV) bei  $E_0 = 10.5$  eV unter Bestrahlung ab, während sie bei höheren Primärenergien nicht klar aufgelöst ist und somit unter Bestrahlung hier nur eine gewisse Abflachung beobachtet wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass deutliche Veränderungen im Schwingungsspektrum von GBL um  $E_0 = 2.5$  eV und oberhalb von 10 eV auftreten. Bestrahlung bei  $E_0 = 2.5$  eV führt zu einem Anwachsen der C=O-Streckbande im Vergleich zu den anderen Schwingungsbanden, während bei Primärenergien oberhalb von 10 eV Hinweise auf die Bildung C=C-ungesättigter Verbindungen erhalten werden.

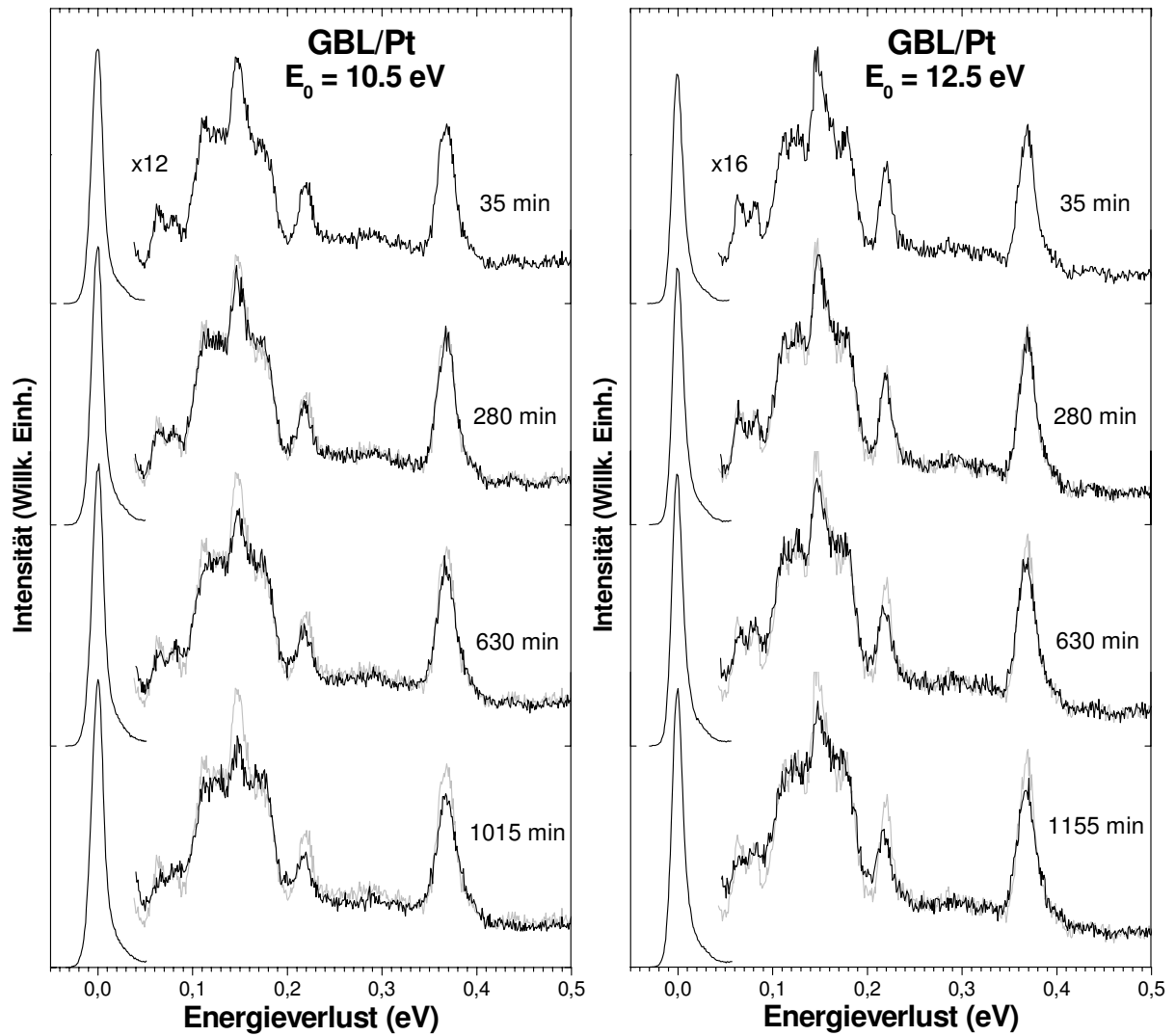


Abbildung 50a: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren von GBL-Multilagenfilmen auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 10.5 \text{ eV}$ ,  $12.5 \text{ eV}$  und  $15.5 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

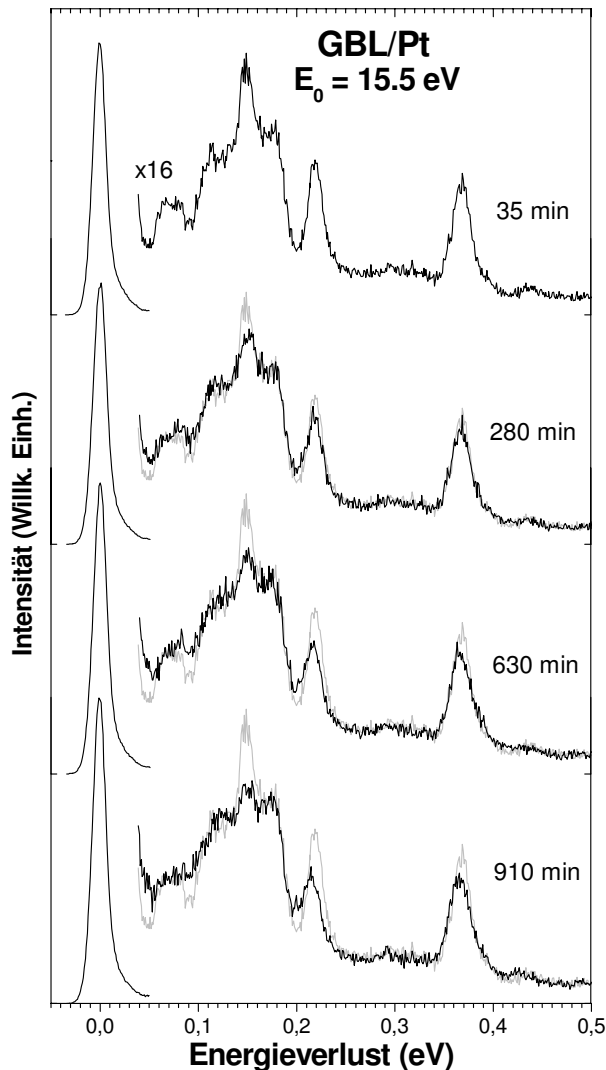


Abbildung 50b: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren von GBL-Multilagenfilmen auf polykristallinem Pt bei  $E_0 = 10.5$  eV,  $12.5$  eV und  $15.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

### 3.3.3 Zuordnung des elektronischen Spektrums und Veränderungen bei Bestrahlung

Abbildung 51 zeigt das elektronische Spektrum eines 6 Monolagen dicken GBL-Films, abgeschieden auf einer 6 Monolagen dicken Kryptonschicht, aufgenommen bei einer Primärenergie von 14 eV. Auffällig ist, dass im Bereich bis etwa 4.5 eV Energieverlust keine Intensität des  $n\pi^*$ -Übergangs zu erkennen ist und es stellt sich zunächst die Frage, ob die Substanz bereits zersetzt ist. Jedoch wurden während der Durchführung der Experimente mit dieser Substanz an der Apparatur in Sherbrooke auch Schwingungsspektren aufgenommen, welche mit einer Bande im Bereich der C=O-Streckschwingung bestätigen, dass die

Carbonylgruppe vorhanden sein muss. Des Weiteren zeigt die  $n\pi^*$ -Bande auch im UV-Spektrum keine sehr starke Intensität [131].

Ebenfalls wird in Abbildung 51 die Bestrahlung desselben Films mit 14 eV Elektronen gezeigt. Dies führt zur Zunahme einer breiten Bande im Bereich von 3.8 – 5.1 eV. Ebenfalls ist eine CO-Produktion an der eindeutigen Struktur des untersten Triplettzustandes zu erkennen. Die Zersetzung des GBL-Moleküls ist anhand einer Abnahme der Intensität oberhalb 6.8 eV zu beobachten.

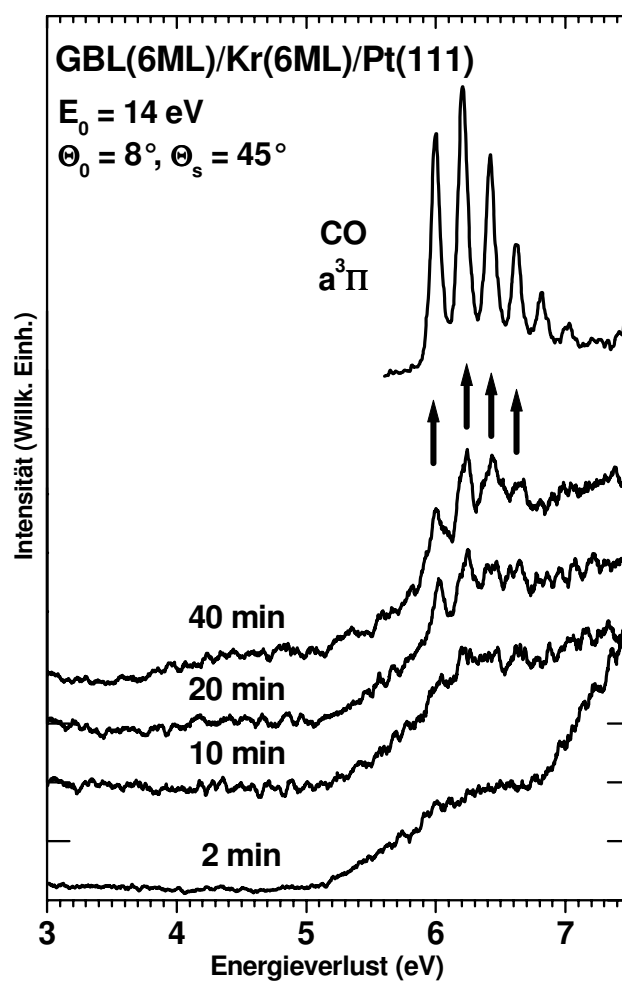


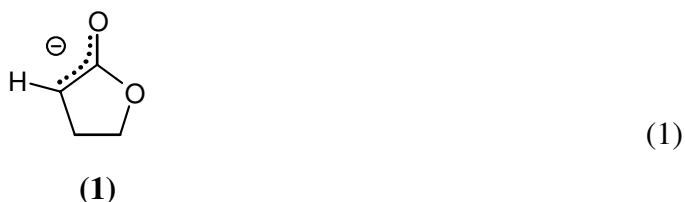
Abbildung 51: Bestrahlung eines 6 Monolagen dicken GBL Films, abgeschieden auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht mit Elektronen einer Primärenergie von 14 eV im Vergleich zu dem CO Spektrum.

### 3.2.1 Identifikation der Produkte und Vergleich mit Gasphasenexperimenten

Im vorherigen Abschnitt wurden Veränderungen in den HREEL-Spektren von kondensiertem GBL beschrieben. Für Primärenergien unterhalb von 10 eV ist nun zu diskutieren, ob diese Veränderungen auf die Bildung von aus der Gasphase bekannten Fragmenten [22] zurückgeführt werden kann. Für höhere Primärenergien liegen keine Daten aus der Gasphase vor. Hier werden anhand der beobachteten spektralen Veränderungen Rückschlüsse auf die entstehenden Produkte gezogen.

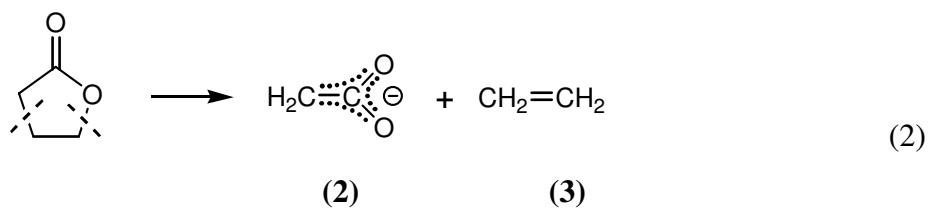
#### Bestrahlung mit Elektronen niedriger Energie:

Bei Primärenergien um 2.5 eV wird für GBL in der Gasphase vor allem die Abspaltung des  $\alpha$ -H Atoms der Carbonylgruppe beobachtet. Im daraus resultierenden Ion **(1)** ist die negative Ladung über das C Atom und die Carbonylgruppe delokalisiert:



Die EEL Schwingungsspektren dieser Arbeit zeigen im gleichen Energiebereich Hinweise für eine Aufladung des Films, welche sich durch die Bildung von Ionen erklären ließe. Mit der Bildung von Ion **(1)** kann auch die Abnahme von Schwingungen der CH-Bindungen erklärt werden. Jedoch ist zum einen keine Zunahme der C=O-Streckschwingung zu erwarten und es ist fraglich, ob aufgrund der Bindungsschwächung nicht eine stärkere Verschiebung der Carbonylstreckschwingung zu erwarten wäre.

Ein weiterer Prozess, welcher in Gasphase bei diesen niedrigen Energien beobachtet wird, ist die Spaltung von zwei Bindungen, die zu dem Anion  $\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  **(2)** führt:

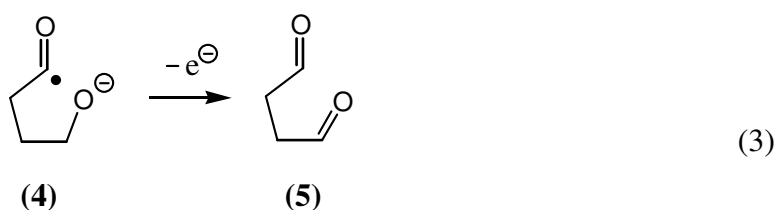


Aus dieser Spaltung muss ebenfalls das neutrale Produkt Ethylen resultieren, welches mit Hilfe der HREEL-Spektroskopie aufgrund charakteristischer Banden bei 119 meV ( $\text{CH}_2$ -wagging) und 201 meV (C=C-streck) gut detektierbar sein sollte. Jedoch zeigen die in



Abbildung 48 gezeigten Spektren keine Veränderungen, welche auf eine Produktion von Ethylen hindeuten. Die Entstehung dieses Moleküls würde besonders im Bereich um 120 meV eine eindeutige Zunahme erwarten lassen. Auch ist die Intensität von GBL im Bereich um 200 meV zu gering, um die C=C-Streckschwingung eines möglichen ungesättigten Produkts überdecken zu können. Ebenso wird in fester Phase auch das Anion (2) nicht eindeutig detektiert. Zwar ist fraglich, inwiefern die Delokalisation der Ladung über beide Sauerstoffatome eine Erhöhung der absoluten Intensität der C=O-Streckschwingung hervorruft, jedoch ist zu vermuten, dass die Frequenz dieser Schwingung bei deutlich niedrigerer Energie liegen müsste als in GBL selbst. Zum Beispiel liegt diese Frequenz bei Natriumacetat, in dem  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  Ionen vorliegen, bei etwa 196 meV [94].

Ein bekannter Prozess bei linearen Estern, wie zum Beispiel Methylacetat ist die Spaltung der Esterbindung [132,133]. Der analoge Prozess würde bei GBL zur Bildung des Anions  $\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$  (4) führen. Dieses Anion wird in der Gasphase nicht detektiert [22], was mit einer zu kurzen Lebensdauer erklärt werden kann, wodurch es zu einer Freisetzung des Elektrons oder einer Fragmentierung des Moleküls kommt, bevor dieses den Detektor erreicht. In kondensierter Phase ist eine Verlängerung der Lebensdauer möglich, zum einen aufgrund der niedrigen Temperatur und zum anderen aufgrund von Stabilisationseffekten über benachbarte Moleküle. Zudem ist es möglich neutrale Fragmente zu detektieren. Die Bildung von Anion (4) bzw. seines neutralen Pendant würde vermutlich nur zu einer Verschiebung der Carbonylstreckbande zu niedrigeren Energien führen. Eine Intensitätserhöhung wäre mit einer möglichen Umlagerung zu Butandial (5) zu erklären:



Jedoch ist die Lage der Streckschwingungen in diesem Molekül nicht bekannt. In Ethandial liegen sie bei 215 und 216 meV [94]. In Butandial sind die CO-Gruppen aber weiter auseinander und sollten sich gegenseitig kaum beeinflussen. Damit wäre eine stärkere Verschiebung zu den Energien der einfachen Aldehyde zu erwarten (PA, BA: 212 meV). Außerdem würde bei dieser Reaktion eine eindeutige Abnahme der OC-O Bande bei 149 meV zu erwarten sein, wie sie hier erst unter Bestrahlung bei höheren Primärenergien beobachtet wird.

Zusammenfassend ist somit zu sagen, dass Effekte, die auf eine Aufladung des Films zurückgeführt werden, die Bildung von negativen Intermediaten in kondensierter Phase unter Bestrahlung mit Elektronen niedriger Energie nahelegt, jedoch können keine Veränderungen im Schwingungsspektrum ausfindig gemacht werden, die eindeutig auf bestimmte Produkte hindeuten. Es ist zu vermuten, dass es zu Elektronenanlagerungsprozessen kommt, wobei die gebildeten Ionen aufgrund der niedrigen Temperatur eingefroren sind und somit nicht die Energiebarriere zur Fragmentierung überwinden zu können. Besonders auffällig ist außerdem, dass die Bildung des in der Gasphase leicht zu beobachtenden Anions (**2**) und die damit zu erwartende Bildung von Ethylen eindeutig nicht beobachtet wird.

#### Bestrahlung mit Elektronen hoher Energie:

Für höhere Primärenergien ab 6.9 eV werden in der Gasphase ebenfalls die Ionen (**1**) ( $m = 85$ ) und (**2**) ( $m = 58$ ) detektiert, jedoch mit geringerer Intensität als im Bereich um 2.5 eV. Zusätzlich werden Ionen der Masse 57 und 27 beobachtet. Der Bruch der Esterbindung wird auch hier nicht beobachtet [22].

In kondensierter Phase fällt zunächst ab  $E_0 = 10.5$  eV die Verbreiterung der CO-Streckschwingung zu niedrigeren Energien, sowie die Zunahme der Intensität im Minimum um 200 meV auf. Dies liegt im Bereich der C=C-Streckschwingung ungesättigter Verbindungen. Somit liegt nahe, dass Ethylen ein Produkt der Bestrahlung ist. Abbildung 52 zeigt einen direkten Vergleich der Spektren der Bestrahlung von GBL bei 15.5 eV und Ethylen. Die Zunahme im Bereich der Streckschwingungen ungesättigter Verbindungen ist eindeutig. Zusätzlich ist nach langer Bestrahlungszeit auch eine Intensitätserhöhung im Bereich der =CH<sub>2</sub>-wagging-Schwingung um 120 meV zu erkennen.

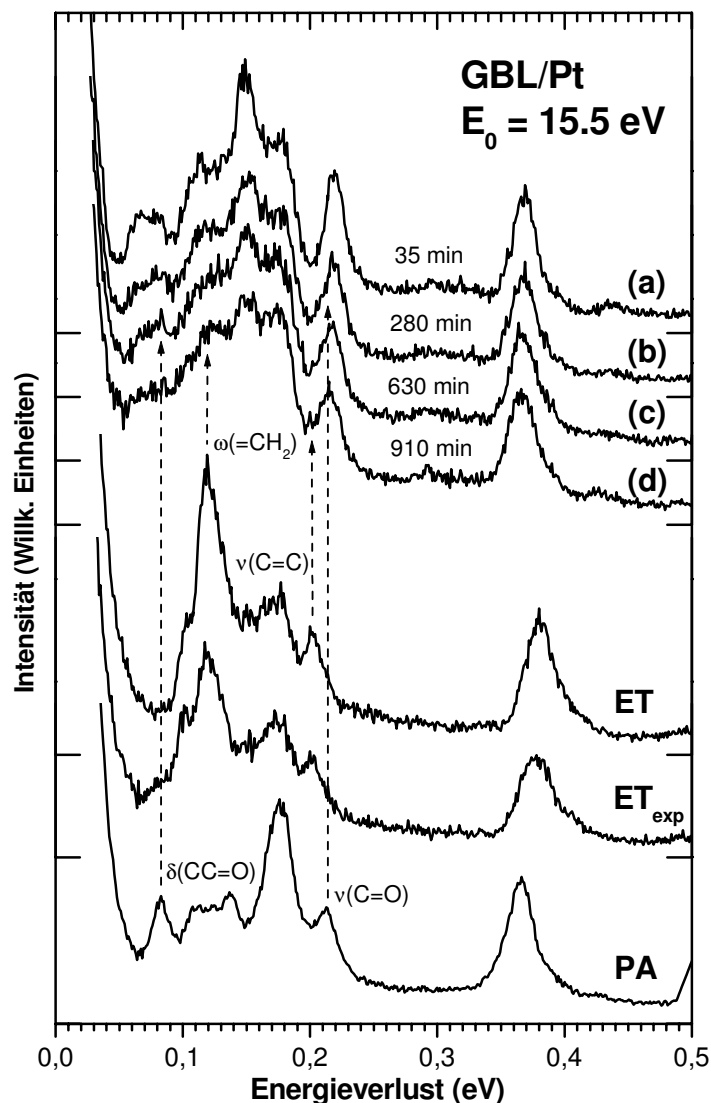
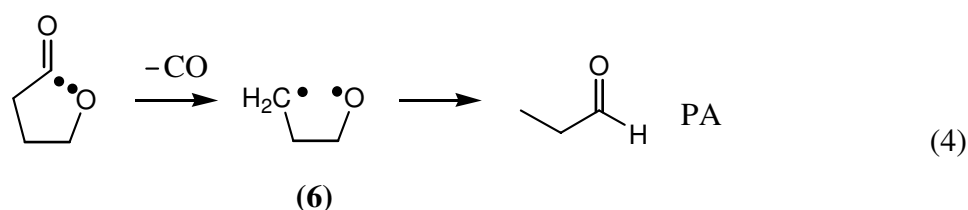


Abbildung 52: HREEL Spektrum für den Schwingungsbereich von GBL nach (a) 35, (b) 280, (c) 630 und (d) 910 min Bestrahlung mit  $E_0 = 15.5$  eV. Kurze horizontale Striche zeigen die Nulllinie in der Intensität an. Zusätzlich sind die Schwingungsspektren von frischem und bestrahltem Ethylen (ET,  $ET_{exp}$ ), sowie von Propionaldehyd (PA) aufgenommen bei einer Primärenergie von 15.5 eV enthalten.

Die Entstehung von Ethylen in der Gasphase bei niedrigen Energien wurde über Reaktionsweg (2) erklärt. In der kondensierten Phase ab  $E_0 = 10.5$  eV ist jedoch auffällig, dass die Eduktbande bei 148 meV schnell abnimmt. Diese Bande beinhaltet die Intensität der Streckschwingung der C-O Einfachbindung der Estergruppe. Ihre starke Abnahme weist also auf einen Bruch dieser Bindung hin, welcher jedoch zur Bildung von Anion (2) nicht erforderlich ist. Zudem ist eine mögliche CO Produktion, wie sie in Abbildung 51 nachgewiesen ist, aus Anion (2) schwer nachzuvollziehen, aufgrund der dazu erforderlichen Bindungsbrüche, Umlagerungen und Aufhebung der stabilisierenden Ladungsdelokalisation.

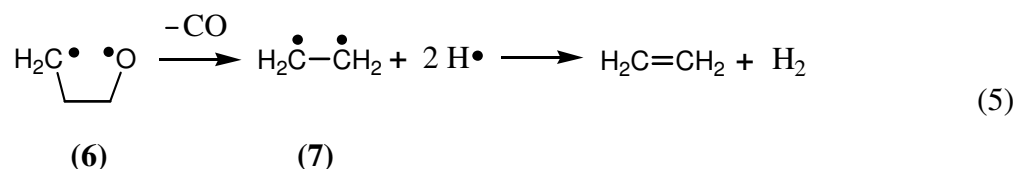
Angaben über die Produktion von CO in der Gasphase liegen nicht vor, vermutlich aufgrund dessen, dass dieses als neutrales Fragment entsteht und somit nicht detektiert werden kann.

Es kann ein anderer Reaktionsweg zu Bildung von Ethylen formuliert werden, welcher die Abnahme der Bande bei 148 meV sowie die CO Produktion erklärt. Bei Bestrahlung mit hohen Primärenergien ist zu vermuten, dass gebildete Anionen sehr kurzlebig sind und sich aufgrund einer Fragmentation oder aufgrund Abgabe des Elektrons neutrale Substanzen bilden. Im Folgenden werden mögliche Reaktionen deshalb anhand neutraler Fragmente beschrieben.



Nach dem Bruch der Esterbindung ist aufgrund einer geringeren Bindungsreorganisation die Abspaltung von CO am Carbonyl-Ende wahrscheinlicher als am Alkoholat-Ende, was zu einem Biradikal (6) führt. Aus diesem besteht die Möglichkeit zur Umlagerung zu Propionaldehyd (PA). Die Produkte (6) und PA besitzen dieselbe Masse wie das Anion (2), welches bei niedrigen  $E_0$  in der Gasphase als zweites Hauptfragment detektiert wurde und zu geringeren Anteilen bei Energien ab 6.9 eV auftritt. Es stellt sich somit prinzipiell die Frage, ob das in der Gasphase beobachtete Anion tatsächlich die Struktur (2) aufweist. Diese Frage wäre nur durch analoge Experimente an der deuterierten Substanz zu klären. Ein in der Gasphase bei Energien ab 6.9 eV detektiertes Hauptfragment besitzt die Masse 57. Dies entspricht einer Wasserstoffabstraktion aus einem Ion der Masse 58 und ist wieder eine Bestätigung der bevorzugten Bildung von (6) oder PA, aus welchem eine  $\alpha$ -H-Abstraktion besser vorstellbar ist, als aus dem stabilen Anion (2).

Die Entstehung von Ethylen kann nun durch eine weitere CO Abspaltung aus (6) erklärt werden:



Dies führt zusätzlich zur Bildung zweier Wasserstoffatome, welche die Möglichkeit zur Rekombination zu Wasserstoffgas haben.

Ob dieser Mechanismus zur Bildung von ET tatsächlich über das Umlagerungsprodukt PA führt, soll anhand der Reproduktion eines Spektrums von gering bestrahltem GBL (280 min) mit Hilfe von Modellmischungen analysiert werden (Abb. 53).

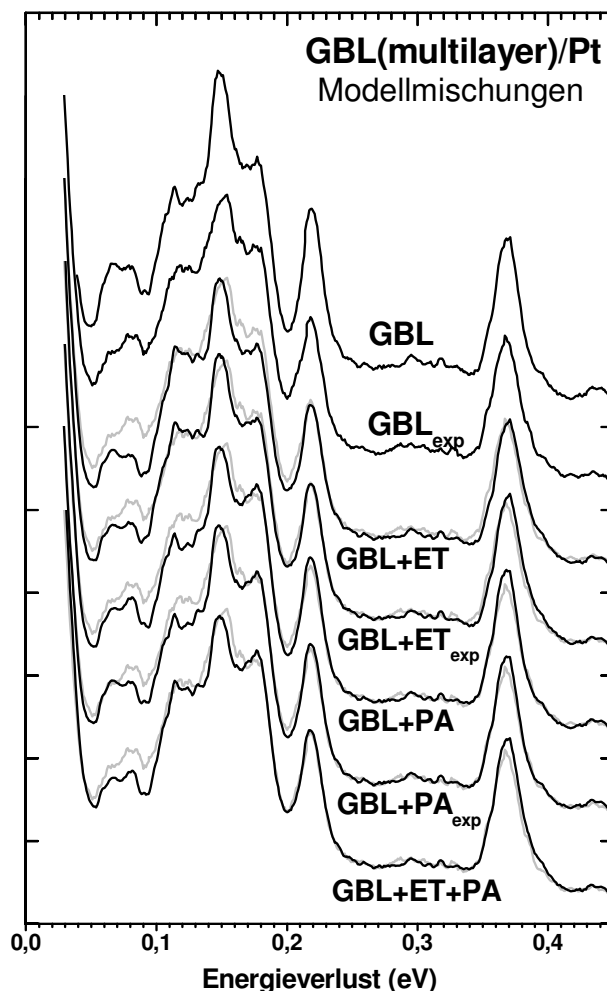


Abbildung 53: Versuch der Simulation des Spektrums eines nach 280 min mit Elektronen einer Primärenergie von 15,5 eV bestrahlten GBL Films ( $GBL_{exp}$ ) über hinzumischen von PA,  $PA_{exp}$ , ET und  $ET_{exp}$  zu einem Spektrum des frischen GBL Films.

Beide Modellmischungen - mit frischem, sowie mit bestrahltem ET – zeigen, dass im Bereich von 200 – 220 meV immer noch Restintensität verbleibt, verglichen mit der Zunahme, welche von der  $CH_2$ -wagging-Schwingung des Ethylens um 119 meV erwartet wird. Dieser Bereich könnte zusätzlich der Bildung eines Aldehyds zugewiesen werden.

Die Modellmischungen nur mit PA weisen einen Intensitätsmangel um 200 meV auf, verglichen mit der Zunahme, welche von der  $CH_3$ -Deformationsschwingung bei 175 meV

erwartet wird. Zusätzlich kann PA alleine die Zunahme im Bereich um 119 meV nicht beschreiben. Aus der Modellmischung GBL+ET+PA ist zu erkennen, dass die Addition beider Produkte die jeweiligen Intensitätsmängel der Einzelmischungen ausgleicht und somit die beste Übereinstimmung mit dem Spektrum des bestrahlten GBL liefert.

Im unteren Bereich bis 100 meV können jedoch beide Produkte die Intensitätserhöhung nicht ausreichend erklären. Jedoch fällt aus den Veränderungen der Spektren mit der Zeit (Abb. 50) auf, dass die Ringdeformationsschwingung bei 79 meV ihre Intensität beibehält. Eine Ringöffnungsreaktion würde jedoch eine eindeutige Abnahme der Bande bei 79 meV erwarten lassen. Die Bildung von PA, dessen CCO-Deformationsschwingung bei 82 meV liegt, könnte der Abnahme dieser Ringdeformationsbande entgegen wirken.

Trotzdem müssen noch weitere Produkte vorhanden sein. Dies ist nicht verwunderlich, zumal bei den bisher beschriebenen Substanzen grundsätzlich Oligomerisierungsprodukte beobachtet wurden. Die aus der Gasphase bekannte Fragmente können auch hier entstehen und zu weiteren Reaktionswegen führen. Bei hohen Energien wurden zusätzlich die Massen 14, 29, 39, 41, 43 und 55 detektiert. In [22] wurden keine Angaben über die Summenformeln gemacht, weshalb in Tabelle 9 eine mögliche Zuordnung gegeben wird.

Tabelle 9: Im Gasphaseexperiment [22] bei hohen Elektronenenergien detektierten Anionenmassen und die Zuordnung zu möglichen Summenformeln:

Masse	Mögliche Ionen
14	$\text{CH}_2^-$
29	$\text{CHO}^-$ , $\text{C}_2\text{H}_5^-$
39	$\text{C}_3\text{H}_3^-$
41	$\text{C}_3\text{H}_6^-$ , $\text{C}_2\text{HO}^-$
43	$\text{C}_3\text{H}_8^-$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^-$
55	$\text{C}_4\text{H}_7^-$ , $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^-$

Mit dieser Anzahl an Fragmenten wird klar, dass sich weitere Nebenprodukte bilden können. Das Fragment mit der Masse 14 entspricht einem  $\text{CH}_2^-$  Ion, welches sich nach einer  $\text{CO}_2$  Abspaltung aus (2) bilden könnte. In der EEL Schwingungsspektroskopie wäre  $\text{CO}_2$  mit seinen intensiven Banden, besonders bei 81 und 289 meV bei der vorhandenen Kondensationstemperatur eindeutig beobachtbar [110]. Das Fehlen dieser Banden bei der Bestrahlung des kondensierten Films schließt eine Produktion von  $\text{CO}_2$  aus und bestätigt somit nochmals den bevorzugten Bruch der Esterbindung. Fragmente mit 3 Kohlenstoffatomen entsprechen ebenfalls einer  $\text{CO}_2$  Abspaltung, unter der Voraussetzung,

dass keine Oligomerisation kleinerer Fragmente stattfindet. Es ist auffällig, dass die Produktion von  $\text{CO}_2$  nicht beobachtet wird, denn Berechnungen zur Decarbonylierung und Decarboxylierung von GBL zeigten in Übereinstimmung mit Experimenten der Gasphasenpyrolyse, dass der thermodynamisch bevorzugte Weg die Decarboxylierung ist [134]. Die Gasphaseexperimente der Bestrahlung mit Elektronen weisen kein  $\text{CO}_2$  nach, da es vermutlich als neutrales Molekül entsteht und somit nicht detektiert werden kann.

Zusammenfassend ist somit zu sagen, dass die in Gasphase beobachteten Fragmentbildungen in der kondensierten Phase nicht eindeutig nachzuweisen sind. Zwar ist bei der Bestrahlung mit niedrigen Primärenergien eine Aufladung des Films vorhanden, welche auf eventuell gebildete Ionen hinweist, jedoch zeigen sich keine Veränderungen der Banden, welche eine eindeutige Identifizierung von Produkten zulassen. Insbesondere Ethylen, welches als neutrales Produkt nach Reaktion (2) erwartet wurde, konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei hohen Energien konnte sich die Produktion von Ethylen bestätigen, jedoch über einen anderen Reaktionsmechanismus, als in der Gasphase bei niedrigen Energien vermutet wird. Der einleitende Schritt scheint der Bruch der Esterbindung zu sein. Nach einer CO-Abspaltung tritt eine Umlagerung zu dem stabilen Zwischenprodukt PA auf. Eine weitere CO-Abspaltung führt zu Ethylen.

## 4. Bestimmung der Streuquerschnitte und Formulierung eines Reaktionsmechanismus

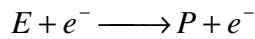
Die qualitative Analyse der Veränderungen in den Spektren von THF unter Bestrahlung mit Elektronen bei Energien von 14 und 15.5 eV ergab, dass als Hauptprodukt ein Aldehyd gebildet wird (Kap. IV-3.2). Allerdings wurden auch geringe Mengen an CO sowie weitere, nicht exakt identifizierbare Produkte nachgewiesen. Die Aldehyde wiederum dissoziieren bei Bestrahlung unter Freisetzung von CO (Kap. IV-2.3). Es stellt sich nun die Frage, ob die Gesamtmenge des in THF gebildeten CO aus der Reaktion der primär gebildeten Aldehyde resultiert oder ob andere, parallele Zerfallskanäle existieren. Daher werden hier die Streuquerschnitte für die Bildung des Aldehyds aus THF, sowie für die Bildung von CO aus dem Aldehyd bestimmt. Da in Kapitel IV-3.2 nicht eindeutig identifiziert werden konnte, welches Aldehyd gebildet wird, verschiedene Aldehyde jedoch nur sehr geringe Unterschiede in den elektronischen Spektren zeigen, wird zur quantitativen Analyse PA als Repräsentant verwendet. Des Weiteren wird die in THF gebildete Menge an CO näherungsweise bestimmt. Die weiteren Produkte zeigen keine ausreichend klaren Signale für eine quantitative Auswertung, ihre Banden überlappen jedoch mit den charakteristischen Banden des gebildeten Aldehyds und CO. Daher wurden Verfahren zur Basislinienkorrektur verwendet, um die verschiedenen Beiträge näherungsweise zu separieren. Ein kinetisches Modell wird verwendet, um die erhaltenen Wirkungsquerschnitte zu diskutieren.

Ehe die einzelnen Ergebnisse beschrieben und diskutiert werden, stellen die folgenden Abschnitte zunächst die Methodik bei der Bestimmung von Wirkungsquerschnitten für elektroneninduzierte Reaktionen sowie grundlegende Experimente zum Ausschluss von Effekten des Restgases und zur Bestimmung der bestrahlten Fläche vor.

### 4.1 Methode zur Bestimmung von Streuquerschnitten

Im einfachsten Fall kann die Bildung eines Produkts in einem kondensierten Film unter Bestrahlung mit Elektronen mit einem so genannten „Single-event“ Prozess beschrieben werden. Dabei transferiert ein Elektron ein Teil oder seine gesamte Energie auf ein Molekül, welches im Anschluss dissoziiert oder fragmentiert, ohne dabei eine weitere Reaktion mit vorhandenen Nachbarmolekülen einzugehen. Die Kinetik für die Zunahme eines Produktes  $P$  nach der Reaktionsgleichung





kann mit folgendem Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden:

$$\frac{dn_P}{dt} = \sigma_P \cdot n_E \cdot \frac{I_0}{S_0} \quad (1)$$

wobei  $n_E$  und  $n_P$  die im Film vorhandenen Moleküldichten von Edukt und Produkt repräsentieren,  $I_0$  den auf die Probe einfallende Strom,  $S_0$  die bestrahlte Fläche und  $\sigma_P$  den Streuquerschnitt der Produktbildung. Die resultierende Stromdichte  $I_0/S_0$  bleibt während des Experiments konstant. Somit reduziert sich Gleichung (1) auf ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Durch Integration dieser Gleichung unter Beachtung, dass  $n_E$  aufgrund des Überschusses als konstant angesehen wird, kann der Streuquerschnitt bestimmt werden mit:

$$\sigma_P = \frac{n_P}{n_E} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{S_0}{I_0} \quad (2)$$

Den Term  $n_P/n_E t$  erhält man durch Vergleich des zeitlichen Intensitätsverlaufs einer Produktbande mit den Intensitäten von Referenzmischungen, welche verschiedene Prozentanteile  $n_P/n_E$  an Produkt enthalten und bei dem derselbe Probenstrom  $I_0$  und Strahldurchmesser  $S_0$  gemessen wurde, wie folgt:

Aus dem Bestrahlungsexperiment erhält man den zeitlichen Anstieg der Intensität einer Produktbande  $M_{BP}$ , welche sich nicht mit einer Eduktbande überlagern sollte:

$$M_{BP} = \frac{S_{BP}}{t} \left[ \frac{Cts}{sek} \right] \quad (3)$$

Dabei ist  $S_{BP}$  die Summe der Counts, welche durch Integration über die Produktbande erhalten wird und  $t$  entspricht der Bestrahlungszeit. Aus den Spektren der Referenzmischung erhält man den Anstieg der Intensität derselben Produktbande in Abhängigkeit von der Produktkonzentration:

$$M_{Mix} = \frac{S_{Mix}}{n_P / n_E} \left[ \frac{Cts}{\%} \right] \quad (4)$$

$S_{Mix}$  ergibt sich aus der Integration über die Produktbande für eine bestimmte Produktmenge in der Mischung  $[Cts]$ . Das Verhältnis  $n_P/n_E$  der molekularen Dichte von Produkt und Edukt repräsentiert den Prozentanteil des Produktes in der Mischung.

Zur Bildung der Produktionsrate  $P$  werden die beiden Steigungen ins Verhältnis gesetzt und man erhält:

$$P = \frac{M_{BP}}{M_{Mix}} = \frac{S_{BP}}{t} \cdot \frac{n_P / n_0}{S_{Mix}} \quad (5)$$

Da der Anteil des Produktes zu einem bestimmten Zeitpunkt einem bestimmten Mischungsverhältnis entspricht und somit unter gleichen Bedingungen (Schichtdicke, Stromdichte) dieselbe Bandenintensität im Spektrum aufweist, gilt in Gleichung (5)  $S_{BP} = S_{Mix}$  und man erhält für die Produktionsrate:

$$P = \frac{n_P / n_E}{t} \left[ \frac{\%}{sek} \right] \quad (6)$$

Daraus resultiert der Streuquerschnitt  $\sigma_P$  durch Multiplikation mit  $\frac{S_0}{I_0 \cdot 100}$ , wobei  $S_0$  der bestrahlten Fläche und  $I_0$  dem in den Experimenten verwendeten Strom entspricht. Der Faktor 100 berücksichtigt die Umrechnung von % in den Bruchteil.

Bei den hier durchgeführten Experimenten wurden für die verschiedenen Mischungs- als auch Bestrahlungsexperimente Schwankungen im Strom beobachtet. Dies muss bei der Auswertung korrigiert werden, indem man die erhaltenen Intensitäten auf einen bestimmten Strom  $I_{Ref}$  normiert. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die Intensität im Spektrum linear mit dem einfallenden Strom ändert. Somit wird die Korrektur folgendermaßen durchgeführt:

$$\text{Korrektur der Intensität für Bestrahlung: } S_{BPCorr} = \frac{I_{Ref}}{I_{BP}} S_{BP} \quad (7)$$

$$\text{Korrektur der Intensität für Mischung : } S_{MixCorr} = \frac{I_{Ref}}{I_{Mix}} S_{Mix} \quad (8)$$

Hierbei ist  $S_{BP}$  die Intensität der Produktbande im Bestrahlungsexperiment mit dem gemessenen Transmissionsstrom  $I_{BP}$ . Die Intensität  $S_{Mix}$  der Produktbande in einer Mischung wurde mit dem Transmissionsstrom  $I_{Mix}$  detektiert.

Diese Produktionsrate ist für alle Experimente auf einen Referenzstrom von 0.8 nA normiert. Diese experimentellen Ströme stellen den Transmissionsstrom dar, welcher vor jedem Experiment auf Pt gemessen wurde. Zur Berechnung des Streuquerschnitts wird jedoch der einfallende Strom  $I_0$  benötigt. Aus früheren Messungen [135] lässt sich ableiten, dass auf Platin der Transmissionsstrom 68 % für die gewählte Energie des einfallenden Stromes repräsentiert. Somit erhält man für  $I_0$ :

$$I_0 = \frac{I_{Ref}}{68} \cdot 100 \text{ [nA]}$$

Für einen Referenzstrom von 0.8 nA ergibt sich somit ein einfallender Strom von  $I_0 = (1.2 \pm 0.2)$  nA. Um bei der Berechnung des Streuquerschnitts eine Einheit von  $\text{cm}^2$  zu erhalten, muss der angegebene Strom in Elektronen pro Sekunde umgerechnet werden. Hierbei wird verwendet:

$$1 \text{ C} \equiv 1 \text{ As} \equiv 6.2415 \cdot 10^{18} \text{ Elektronen.}$$

Der in Ampere angegebene Strom muss somit mit  $6.2415 \cdot 10^{18}$  multipliziert werden um die Anzahl der Elektronen pro Sekunde zu erhalten.

Ein weiterer Parameter zur Berechnung des Streuquerschnitts ist die bestrahlte Fläche  $S_0$ , deren Bestimmung sich im folgenden Abschnitt beschrieben wird. Der Streuquerschnitt berechnet sich somit aus:

$$\sigma_p = P \frac{S_0}{I_0} \quad (9)$$

was identisch mit Gleichung (4) ist.

Für alle quantitativen Experimente, das heißt für die Datenaufnahme der elektronischen Spektren in den Bestrahlungsexperimenten sowie der Referenzmischungen wurden jeweils 9 Positionen auf einem Film ausgewählt, welche sich in einem 3 x 3 Muster mit 1.5 mm Abstand entlang der X-Achse und 1 mm Abstand entlang der Y-Achse anordnen. Dabei fand die Aufnahme immer in derselben Reihenfolge statt, wobei in der Mitte der Probe begonnen und anschließend die Spektren in den äußeren vier Ecken und schließlich an den Seitenrändern aufgezeichnet wurden. Dabei konnte kein Einfluss durch die Bestrahlung benachbarter Flächen festgestellt werden. Mit dieser Strategie wird ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht mit minimaler Filmpräparation.

## 4.2 Ausschluss von Effekten des Restgases

Zur Bestimmung des Streuquerschnitts der Bildung von PA aus THF wird die Zunahme der integralen Intensität im Bereich von 3.6 bis 4.6 eV ( $^3,1n\pi^*$  Übergang des Aldehyds) herangezogen. Die Bildung von CO aus PA wird anhand des Integrals der spektralen Intensität im Bereich der auffälligen Schwingungsstruktur des untersten Tripletzustandes von CO im Bereich von 5.9 bis 6.7 eV verfolgt. Um sicher in der Annahme zu gehen, dass die Erhöhung der Intensität in diesen Bereichen unter Bestrahlung nur Produkten zuzuordnen ist, welche durch die Reaktion entstehen und nicht beeinflusst wird durch die Abscheidung von Substanzen aus dem Restgas der Hauptkammer, wurde folgendes Experiment durchgeführt.

Ein 4 ML dicker THF Film wurde für 10 min mit Elektronen einer Primärenergie von 14 eV bestrahlt. Danach wurde der Elektronenstrahl für 50 min abgeschaltet. Anschließend wurde die Bestrahlung fortgesetzt. Aus Abbildung 54 ist ersichtlich, dass die Intensität weder im Bereich der  $^{3,1}n\pi^*$  Bande des gebildeten Aldehyds noch im Bereich der CO Bande während der Wartezeit signifikant zunimmt. Da die Experimente zur Bestimmung der Streuquerschnitte maximal 20 min dauerten, ist eine Beeinflussung aufgrund von aus dem Restgas der Hauptkammer abgeschiedenen Substanzen somit auszuschließen.

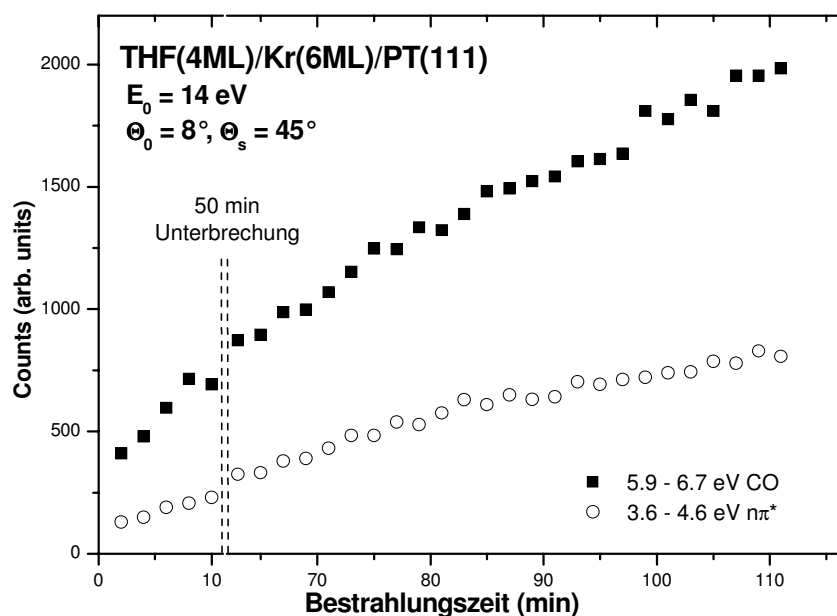


Abbildung 54: Integrale Intensität im den Bereichen der aldehydischen  $^{3,1}n\pi^*$ -Bande und des untersten elektronischen Übergangs von CO in den HREEL-Spektren eines 4 ML dicken THF-Films auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht als Funktion der Bestrahlungszeit mit Elektronen bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$ , aufgenommen bei der gleichen Energie. Die Bestrahlung wurde nach 12 min für 50 min unterbrochen.

Um die Bestrahlungsexperimente mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten auswerten zu können, muss stets die Zeit bestimmt werden, innerhalb derer der Intensitätsanstieg der Produktbande linear verläuft. Hierbei kann auch eine Aufladung der Probe die Daten verfälschen, da diese zu einer Ablenkung des Elektronenstrahls führt, so dass nicht mehr die gesamte Streuintensität vom Analysator detektiert wird. Aus Abbildung 54 ist auch zu erkennen, dass ein linearer Anstieg der Intensität innerhalb der ersten 10 min gegeben ist. Dieser Zeitraum wird daher zur Bestimmung des Streuquerschnitts aus den Bestrahlungsexperimenten an THF herangezogen.

### 4.3. Bestimmung der bestrahlten Fläche

Zur Errechnung der Streuquerschnitte ist es erforderlich, die bestrahlte Fläche  $S_0$  (siehe Gleichung 9) zu kennen. Zur Bestimmung der Bestrahlungsfläche wurde ein Film der gewünschten Schichtdicke 30 min lang mit Elektronen einer Energie von 14 eV bestrahlt, um eine ausreichende Menge an Produkt innerhalb des bestrahlten Flecks zu produzieren. Anschließend wird die Intensität der Produktbande unter Verschiebung der Probe in X- und Y-Richtung gemessen. Die resultierenden Intensitätsprofile für THF und PA wurde anschließend auf das Maximum normiert und werden in Abbildung 55 gezeigt. Dabei wurde für THF der Intensitätsanstieg der  $n\pi^*$ -Bande des Aldehyds mittels Integration im Bereich von 3.6 bis 4.6 eV verwendet. Für PA fand die Integration im Bereich von 5.9 bis 6.7 eV statt, welcher von der Bande des entstehenden CO abgedeckt wird.

Es ergibt sich eine Dreiecksform mit einer Halbwertsbreite von  $(0.79 \pm 0.10)$  mm in X- und  $(0.39 \pm 0.05)$  mm in Y-Richtung. Diese Resultate zeigen, dass die Position sowie die Größe der bestrahlten Fläche auf der Probe für verschiedene Substanzen ausreichend konstant gehalten werden. Des Weiteren wird damit gezeigt, dass die Produkte gleichmäßig im Rahmen des elektrostatischen Bildes des rechteckigen Ausgangsschlitzes des Monochromators (1.14 mm x 0.38 mm) auf der Probe gebildet werden. Aus diesen Werten wird die bestrahlte Fläche zu  $S_0 = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  berechnet.

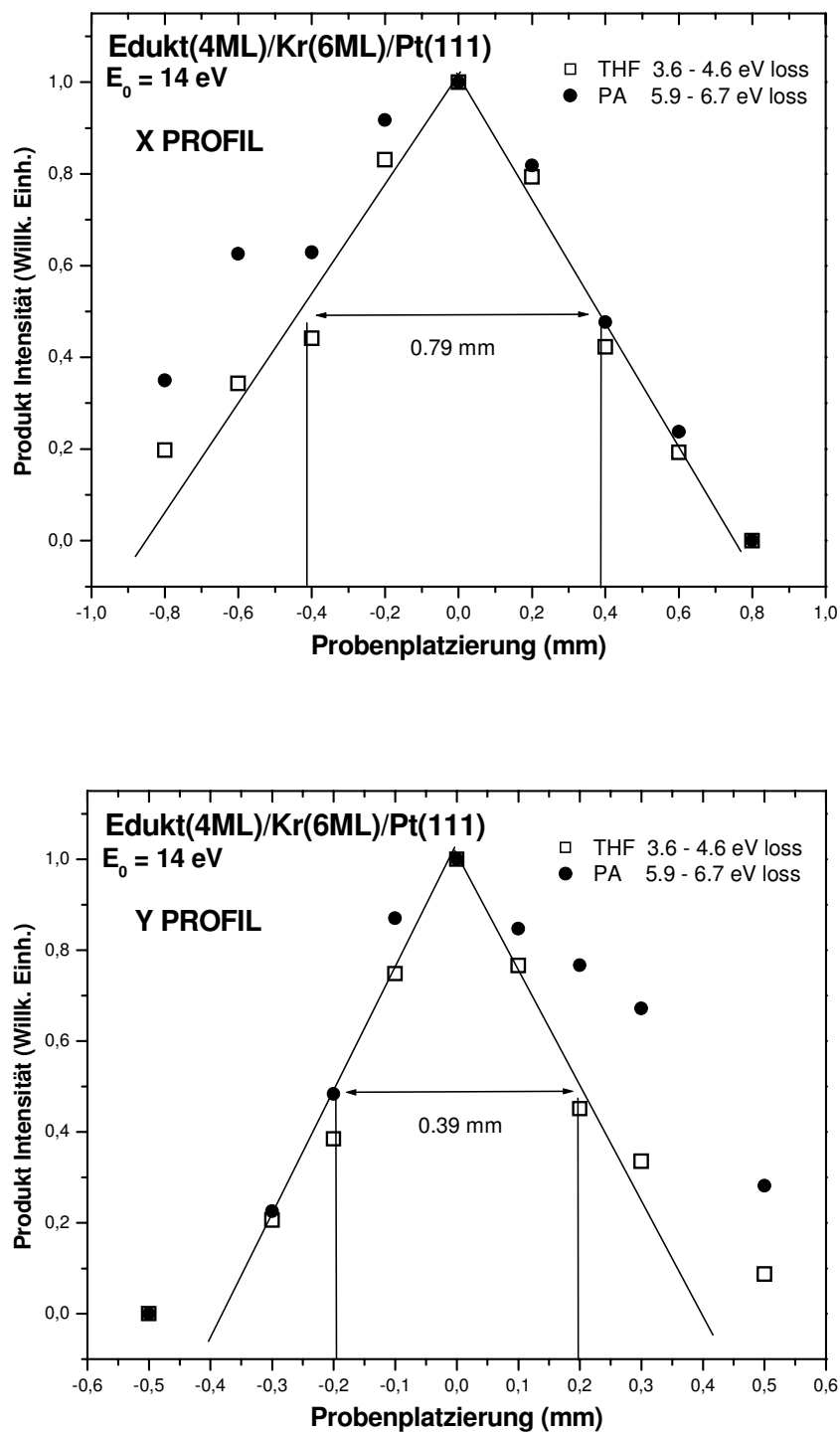


Abbildung 55: Intensität des Produktsignals, welche der Integration im Energieverlustbereich von 3.6 – 4.6 eV für PA aus THF und 5.9 – 6.7 eV für CO aus PA entspricht. Die Bestrahlung fand unter einer Primärenergie von 14 eV statt. Position 0 entspricht derjenigen während des Bestrahlungsvorgangs.

#### 4.4 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die Bildung von Aldehyden aus THF

Die Bestimmung des Querschnitts der Produktion eines Aldehyds aus THF folgt einer etablierten Methode [18,23,116]. Um die Menge des Produktes in der Reaktionsmischung quantitativ zu bestimmen, muss die Intensität der aldehydischen  $^{3,1}n\pi^*$ -Bande, die sich bei Bestrahlung bildet, mit der Intensität derselben Bande von PA in Referenzmischungen verglichen werden. Die Intensität wurde durch Integration des Spektrums zwischen 3.6 und 4.6 eV erhalten. Die Integrationsgrenzen wurden bereits in Abbildung 45(a) (Kap. IV-3.2.5) mit vertikalen Strichen markiert. Alle untersuchten Filme wurden mit einer Schichtdicke von 4 Monolagen auf einer 6 Monolagen dicken Kryptonschicht abgeschieden.

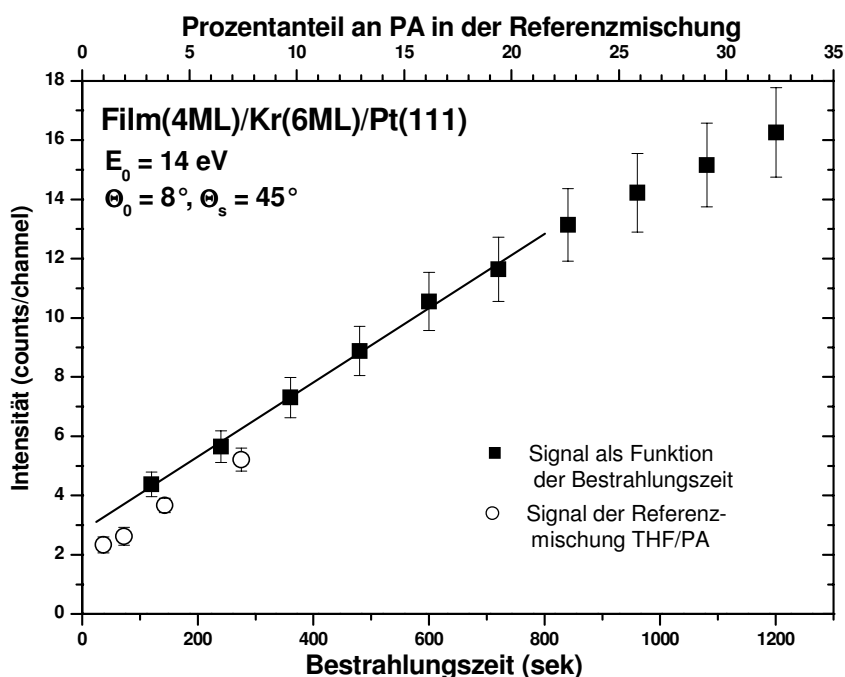


Abbildung 56: Integrale Intensität (■) zwischen 3.6 and 4.6 eV, (d.h. im Bereich der aldehydischen  $^{1,3}n\pi^*$ -Bande, wie in Abbildung 45(a), Kap. IV-3.2.5) mit vertikalen Strichen gezeigt) während der Bestrahlung eines 4 ML dicken THF Films auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht mit Elektronen einer Primärenergie von 14 eV. Intensität (○) im selben spektralen Bereich für 4 ML dicke Filme von Referenzmischungen auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht, aufgenommen bei einer Primärenergie von 14 eV als Funktion des prozentualen Anteils an PA (obere Skalierung). Die Gerade repräsentiert eine lineare Anpassung der Intensität während einer Bestrahlungszeit von 10 min.

Abbildung 56 zeigt den Vergleich der integralen aldehydischen  $^{3,1}n\pi^*$ -Intensität in THF als Funktion der Bestrahlungszeit und in den Referenzmischungen als Funktion des Aldehyd-Gehalts. Der direkte Vergleich dieser Daten liefert eine Produktionsrate für das Aldehyd von  $(0.026 \pm 0.002) \text{ %/s}$ . Nach Gleichung 9 ergibt sich mit einem einfallenden Elektronenstrom von  $I_0 = (1.2 \pm 0.2) \text{ nA}$  und einer bestrahlten Fläche von  $S_0 = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  ein Wirkungsquerschnitt für die Bildung von Aldehyden aus THF von  $\sigma_{\text{PA}} = (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$ . Dieser Wert ist eine obere Grenze für den tatsächlichen Wirkungsquerschnitt, da eine Überlappung mit der  $^3\pi\pi^*$ -Bande von Olefinen nicht auszuschließen ist. Die Analyse der Schwingungsspektren (Kap. IV-3.2.4) legt jedoch nahe, dass der Anteil an Olefinen, welche eine endständige Doppelbindung besitzen, nicht allzu groß ist, da sich keine eindeutige Bande im Bereich der sehr intensiven  $\text{CH}_2$ -wagging-Schwingung um  $119 \text{ meV}$  ausbildet. Der Anteil an Verbindungen, welche eine Doppelbindung innerhalb der Kette besitzen, kann leider nicht abgeschätzt werden. Die Analyse der Bandenform im Bereich der C=C- und C=O-Streckschwingungen in den Spektren von bestrahltem THF deutet allerdings darauf hin, dass Olefine insgesamt unter den hier untersuchten Bedingungen lediglich ein Nebenprodukt darstellen.

#### **4.5 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die Bildung von CO aus PA**

In Kapitel IV-2 wurde gezeigt, dass Aldehyde unter der Bestrahlung mit Elektronen bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$  CO abspalten. Parallel hierzu nimmt die  $^{3,1}n\pi^*$ -Bande des Aldehyds ab. Bei der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für die Bildung von CO aus PA besteht das Problem, dass die charakteristische CO-Bande zwischen  $5.9$  und  $6.7 \text{ eV}$  nicht nur mit der  $^3\pi\pi^*$ -Bande von PA, sondern auch mit elektronischen Übergängen anderer, nicht genau identifizierter Produkte überlappt. Dies wird anhand von Abbildung 57 deutlich, die als Kurve (a) nochmals das Spektrum von PA nach 20-minütiger Bestrahlung bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$  beinhaltet. Um die auf die Produktbildung zurückzuführende Intensität besser sichtbar zu machen, wurde von diesem Spektrum dasjenige des reinen PA (Abb. 21, Kap. IV-2.1.2) abgezogen, wobei letzteres so normiert wurde, dass die integrale Intensität des  $^{3,1}n\pi^*$ -Übergangs derjenigen im Spektrum nach Bestrahlung entspricht. Das Resultat ist in Abbildung 57(c) dargestellt. Auffällig ist, dass auch unterhalb des Bereichs der CO-Bande eine signifikante Intensität verbleibt. Dieselbe Prozedur wurde auch mit dem Spektrum einer Referenzmischung durchgeführt,



welche 2 % CO beinhaltet (Abbildung 57(e)). Hier resultiert, wie zu erwarten, unterhalb von 5.9 eV eine ebene Basislinie. Die Integration des Spektrums zwischen 5.9 und 6.7 eV liefert hier unmittelbar das Signal des CO. Der Vergleich der beiden Differenzspektren legt jedoch nahe, dass ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Intensität im Bereich der CO Banden im Spektrum des bestrahlten PA auf nicht näher identifizierte Produkte zurückzuführen ist. Auffällig ist auch, dass im Fall des bestrahlten PA bei der Differenzbildung im Bereich von 4 bis 4.5 eV ein leicht negatives Signal auftritt, während unter- und oberhalb der  $^{3,1}\pi^*$ -Bande ein positives Signal auftritt. Dies gibt weitere Hinweise auf die schon in Kapitel IV-2 angesprochene mögliche Bildung konjugierter Diene, die somit auch zur Intensität im Bereich der  $^{3,1}\pi^*$ -Bande beitragen.

Aufgrund der markanten Bandenstruktur des Produktes CO ist es bei PA – im Gegensatz zu den Produkten bei THF – möglich, das aus der IR Spektroskopie bekannte Basislinienverfahren [130] anzuwenden, so dass die reine Intensität des CO von derjenigen anderer Produkte separiert werden kann. Um die Basislinie zu bestimmen, wird von den Spektren des bestrahlten PA das in Abbildung 25 (Kap. IV-2.2.2) gezeigte Spektrum von CO, multipliziert mit einem Gewichtungsfaktor, subtrahiert. Der Faktor wird so angepasst, dass weder positive noch negative Signale des CO auftreten (siehe Abb.57(b)). Die Differenz zwischen dem Spektrum des bestrahlten PA und der so für jede einzelne Bestrahlungszeit erzeugten Basislinie liefert dann die Intensität des CO als Funktion der Bestrahlungszeit.

Um das Spektrum des nicht identifizierten Produkts deutlicher sichtbar zu machen, wurde abschließend auch noch das Spektrum des unbestrahlten PA von der hier erzeugten Basislinie subtrahiert (Abb. 57(d)), wobei der Gewichtungsfaktor des ersteren identisch ist mit dem zur Erzeugung von Abbildung 57(c) verwendeten. Dadurch wird gegenüber Kurve (c) der Beitrag von CO eliminiert. Der hohe Anteil der Intensität des zusätzlichen Produkts ist hier noch klarer zu erkennen und unterstreicht die Notwendigkeit zur Anwendung der beschriebenen Basislinienkorrektur.

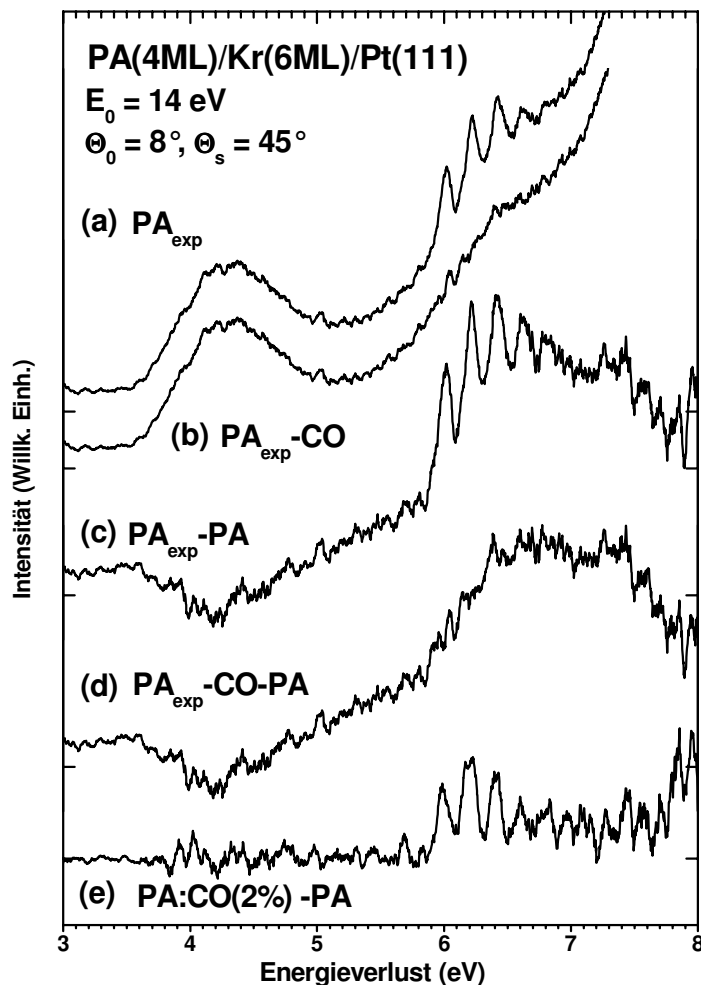


Abbildung 57: (a) Spektrum, welches erhalten wurde nach Abzug des auf die  $^{1,3}n\pi^*$  Bande normierten Spektrum aus Abbildung 54(a). (b) Dasselbe Spektrum nach Abzug der CO Banden (Abb. 54(d)) im Energieverlustbereich von 5.6 bis 7.5 eV. (c) Spektrum eines 4 ML dicken Films einer Referenzmischung, welche 2 % CO beinhaltet, nach Abzug des auf die  $^{1,3}n\pi^*$  Bande normierten Spektrum aus Abbildung 54(a). (Eine genauere Beschreibung der Subtraktion ist im Text enthalten).

Die durch Basislinienkorrektur bestimmten CO-Intensitäten in den Spektren von bestrahltem PA und in den Referenzmischungen können nun prinzipiell direkt miteinander verglichen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nur Daten des noch linear verlaufenden Bereichs der Bestrahlung verwendet werden dürfen. Im Falle von PA besteht jedoch die Möglichkeit der Bildung eines internen Intensitätsstandards, indem für jedes Bestrahlungsintervall das Verhältnis der integralen Intensitäten der CO-Bande zur integralen Intensität der  $^{3,1}n\pi^*$  Bande des PA gebildet wird. Hiermit können Schwankungen der absoluten Intensität, die während der Aufzeichnung der Referenzspektren auftraten, eliminiert werden. Außerdem kann die Auswertung für die komplette Bestrahlungszeit von 20 min vorgenommen werden, da sich

auch Einflüsse von Aufladungseffekten auf diese Weise herausheben. Aufgrund der immer eindeutigeren CO Struktur mit immer längerer Bestrahlungszeit, wird bei der Subtraktion der CO-Bande auch ein immer geringerer Fehler verursacht. Bei der Bestimmung der integralen Intensität der  $^{3,1}\pi^*$ -Bande ist allerdings der eingangs beschriebene Überlapp mit Produktbanden zu berücksichtigen. Die vermutlichen Beiträge von konjugierten Dienen können, wie ein Vergleich mit einem Literaturspektrum von Butadien nahelegt, durch Abzug einer ebenen Basislinie auf Höhe der Intensität unterhalb der  $^{3,1}\pi^*$ -Bande bei 3.6 eV angenähert werden. Allerdings liefert aufgrund der vermuteten zusätzlichen Beiträge von Olefinen mit isolierter Doppelbindung auch diese Prozedur nur einen oberen Grenzwert für die Intensität der  $^{3,1}\pi^*$ -Bande.

Aus dem Vergleich des Verhältnisses der integralen CO- zur ebenfalls basislinienkorrigierten aldehydischen  $^{3,1}\pi^*$ -Intensität in PA als Funktion der Bestrahlungszeit und in den Referenzmischungen als Funktion des CO-Gehalts (Abb. 58) wird eine Produktionsrate von  $(0.0021 \pm 0.0007) \text{ %/s}$  erhalten. Nach Gleichung 9 ergibt sich mit einem einfallenden Elektronenstrom von  $I_0 = (1.2 \pm 0.2) \text{ nA}$  und einer bestrahlten Fläche von  $S_0 = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  ein Wirkungsquerschnitt für die Bildung von CO aus PA von  $\sigma_{\text{CO}} = (8.7 \pm 3.0) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  bei  $E_0 = 14 \text{ eV}$ . Aufgrund der vermutlichen gleichzeitigen Bildung von Olefinen und der dadurch überschätzten Intensität der  $^{3,1}\pi^*$ -Bande von PA entspricht dieser Wert einer unteren Grenze des tatsächlichen Wirkungsquerschnitts.

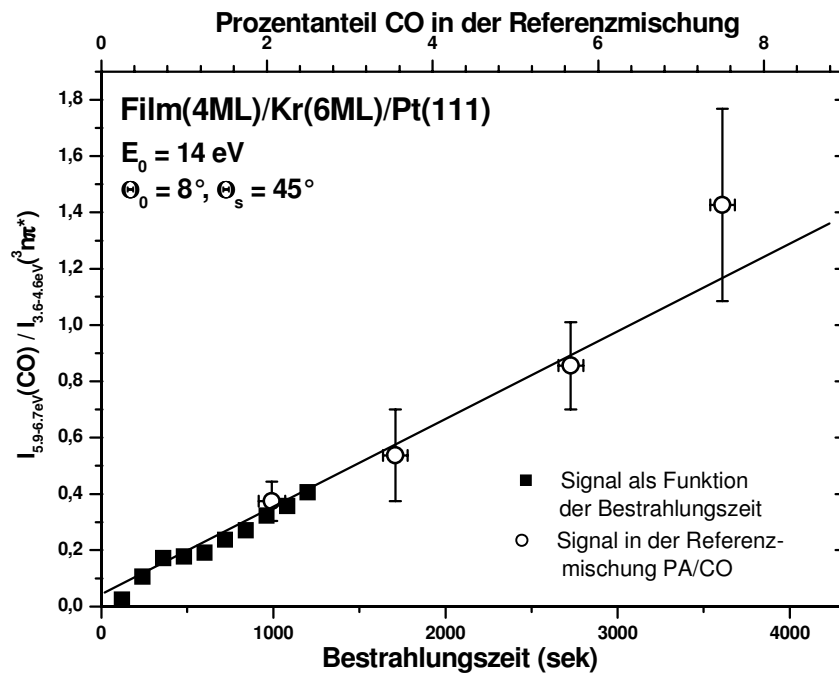


Abbildung 58: Verhältnisse der integralen Intensitäten  $I_{5,9-6,7\text{eV}}(\text{CO})_{x\text{min}} / I_{3,6-4,6\text{eV}}(\text{PA})_{x\text{min}}$  (■) eines 4 ML dicken PA Films auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht unter Bestrahlung bei  $E_0 = 14\text{ eV}$ , aufgenommen bei der gleichen Energie, als Funktion der Bestrahlungszeit und Vergleich mit den Verhältnissen der integralen Intensitäten  $I_{5,9-6,7\text{eV}}(\text{CO})_{x\%} / I_{3,6-4,6\text{eV}}(\text{PA})_{x\%}$  (○) in 4 ML dicken Referenzmischungen (obere Skalierung) auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht und aufgenommen bei  $E_0 = 14\text{ eV}$  als Funktion des CO-Gehalts.

#### 4.6 Bestimmung des Wirkungsquerschnitts für den Zerfall von PA

Zuletzt wurde auch noch direkt der Wirkungsquerschnitt für den Zerfall von PA,  $\sigma_{\text{PA}}$ , unter Bestrahlung mit Elektronen anhand der Abnahme der  $^{3,1}\text{n}\pi^*$ -Bande im Bereich von 3.6 bis 4.6 eV unter Anwendung des Geschwindigkeitsgesetzes

$$\frac{dn_{\text{PA}}}{dt} = -\sigma_{\text{PA}} \cdot n_{\text{PA}} \cdot \frac{I_0}{S_0} \quad (10)$$

beziehungsweise seiner integrierten Form

$$\ln \frac{n_{\text{PA}}}{n_{\text{PA}}^0} = -\sigma_{\text{PA}} \cdot \frac{I_0}{S_0} \cdot t \quad (11)$$

bestimmt.

Hierbei entspricht  $n_{\text{PA}}$  der Intensität des  $^{3,1}\text{n}\pi^*$ -Übergangs zu einem beliebigen Zeitpunkt der Bestrahlung und  $n_{\text{PA}}^0$  der gleichen Intensität zu Beginn des Experiments, das heißt, nach nur

2 min Bestrahlungszeit. Für diese Analyse muss jedoch wieder beachtet werden, dass geringe Anteile an Olefinen und konjugierten Dienen während der Bestrahlung gebildet werden und zu der Intensität im Bereich der  $^{3,1}n\pi^*$ -Bande beitragen. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, tragen Diene zu der Erhöhung der Basislinie bei. Dieser Anteil wurde eliminiert durch den Abzug einer geraden horizontalen Basislinie, auf der Höhe der Intensität im Bereich von 3 bis 3.5 eV. Abbildung 59 zeigt die logarithmische Auftragung der integrierten Intensität der basislinienkorrigierten  $^{1,3}n\pi^*$  Bande des PA als Funktion der Bestrahlungszeit, normiert auf die Intensität der Bande im Spektrum nach 2 min Bestrahlung. Hier ist es nicht möglich, Aufladungseffekte durch Verwendung eines internen Standards zu eliminieren. Aus diesem Grund erfolgt die Bestimmung der Steigung innerhalb des linear verlaufenden Bereichs, das heißt, innerhalb der ersten 10 min. Unter Verwendung des gleichen einfallenden Stroms und der gleichen bestrahlten Fläche wie bei den zuvor beschriebenen Experimenten wird somit ein Streuquerschnitt von  $\sigma_{\text{PA}} = (2.3 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  erhalten, der wiederum aufgrund potentieller Beiträge von Olefinen eine untere Grenze für den Zerfall von PA liefert.

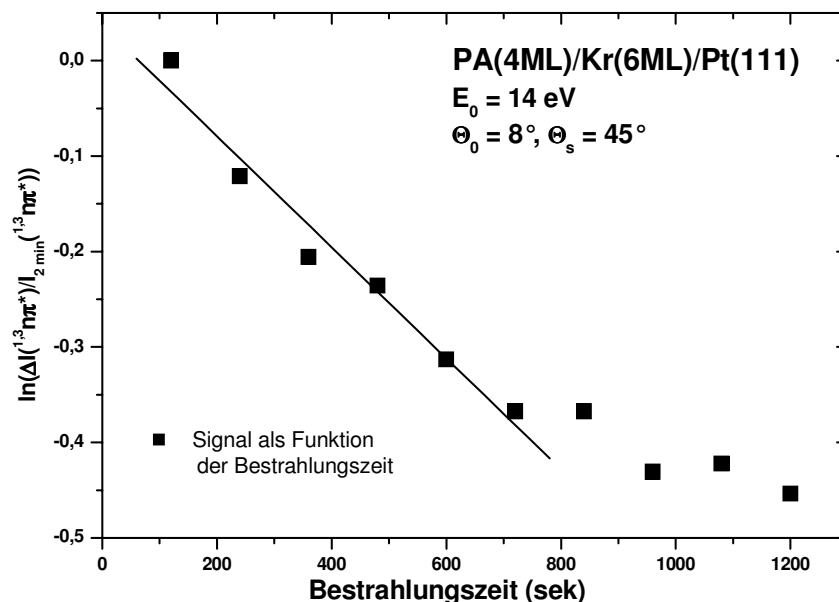


Abbildung 59: Logarithmische Auftragung der integralen Intensitäten im Bereich von 3.6 bis 4.6 eV der basislinienkorrigierten  $^{1,3}n\pi^*$  Bande von PA während der Bestrahlung eines 4 ML dicken PA Films, abgeschieden auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht als Funktion der Bestrahlungszeit. Die Intensität wurde dabei normiert auf die Intensität im selben spektralen Bereich nach 2 min Bestrahlung.

## 4.7 Abschätzung der Bildung von CO aus THF

Die CO Banden treten in THF nach einer Bestrahlungszeit von 20 min nur sehr schwach zutage (Abb. 45(a), Kap. IV-3.2.5), was eine Auswertung nach der Methode, wie sie bei PA durchgeführt wurde, zu unsicher macht. Eine grobe Abschätzung der Produktion von CO aus THF unter Bestrahlung bei  $E_0 = 14$  eV kann mit Hilfe von Referenzmischungen von THF und CO erfolgen. Abbildung 60 zeigt die Spektren der Referenzmischungen von THF mit verschiedenen Anteilen von CO. Die Schwingungsstruktur des CO wird schwach bei einem Anteil von 2 % CO und klar erkennbar bei 4 %. Die sehr geringe CO Bande im Spektrum des THF nach 20 min Bestrahlung (Abb. 45(a), Kap. IV-3.2.5) lässt vermuten, dass zwischen 1 und 2 % CO vorhanden sein müssen.

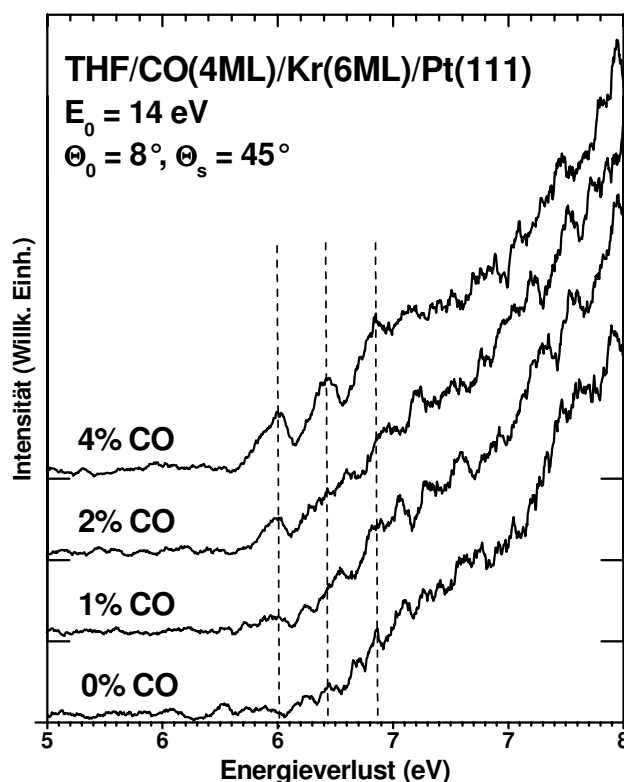


Abbildung 60: Elektronische EEL Spektren 4 ML dicker Filme von Referenzmischungen, welche verschiedene Anteile von CO in THF enthalten auf einer 6 ML dicken Kryptonschicht, aufgenommen bei  $E_0 = 14$  eV.

## 4.8 Kinetisches Modell der Reaktionsabfolge und Diskussion der Wirkungsquerschnitte

Nachdem der Betrag des CO, welches in THF unter Bestrahlung gebildet wird, nur sehr grob abgeschätzt werden kann, ist es nicht einfach zu entscheiden, ob alles CO in der Reaktionsmischung als Sekundärprodukt gebildet wird, das heißt aus einer Folgereaktion des primär gebildeten Aldehyds. Um eine bessere Abschätzung zu erhalten, wird ein kinetisches Modell formuliert und berechnet, basierend auf den in den vorigen Abschnitten bestimmten Wirkungsquerschnitten.

Unter der Annahme, dass aus dem vorliegenden Edukt THF unter Bestrahlung mit Elektronen nur ein Aldehyd mit einer oberen Grenze des Bildungsstreuquerschnitts von  $\sigma_{PA} = (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  gebildet wird, dass CO nur aus PA gebildet wird mit  $\sigma_{CO} = (8.7 \pm 3.0) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  und dass PA mit einer Mindestgeschwindigkeit von  $\sigma_{-PA} = (2.3 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  abreagiert, zeigt eine einfache numerische Behandlung der gekoppelten Geschwindigkeitsgesetze

$$\begin{aligned} \frac{dn_{THF}}{dt} &= -\sigma_{PA} \cdot n_{THF} \cdot \frac{I_0}{S_0} \\ \frac{dn_{PA}}{dt} &= (\sigma_{PA} \cdot n_{THF} - \sigma_{-PA} \cdot n_{PA}) \cdot \frac{I_0}{S_0} \\ \frac{dn_{CO}}{dt} &= \sigma_{CO} \cdot n_{PA} \cdot \frac{I_0}{S_0} \end{aligned} \quad (12)$$

dass maximal 0.1-0.5% CO innerhalb einer Bestrahlungszeit von 20 min in THF gebildet würden. Entsprechend Abbildung 60 ist dies jedoch nicht genug, um die schwache, aber erkennbare Schwingungsstruktur von CO im elektronischen Spektrum von THF nach 20 min Bestrahlungszeit zu erklären (Abb. 45(a), Kap. IV-3.2.5). Aus diesem Grund sollte CO noch aus einer anderen Quelle als dem Aldehyd stammen. Unter der Annahme, dass der Streuquerschnitt zur Bildung von CO für verschiedene Aldehyde annähernd der gleiche ist, muss ein weiterer Reaktionsweg als nur die Bildung von CO aus Aldehyden existieren. Wird eine Reaktion, die die Produktion von CO aus THF beschreibt, zu dem kinetischen Modell (Gleichung 12) hinzugefügt, zeigt sich, dass diese einen Wirkungsquerschnitt von  $2-7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  haben muss, um die beobachtete Menge an CO zu erklären. Die Natur einer solchen Reaktion ist vermutlich sehr komplex, da eine größere Zahl von Bindungsreorganisationen erforderlich ist, um CO aus THF entstehen zu lassen. Andererseits

zeigt die Entstehung von CO aus Methanol, welche eine ähnlich starke Umlagerung benötigt, einen vergleichbaren Streuquerschnitt von etwa  $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  nahe einer Energie von 14 eV [18]. Aus diesem Grund ist der geschätzte Wert für die CO Produktion direkt aus THF nicht unwahrscheinlich.

Andererseits scheint der erhaltene Streuquerschnitt zur CO Produktion aus PA ziemlich gering verglichen mit dem Wert von  $6 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  für die CO Produktion aus Aceton bei 14 eV [23]. Dies kann jedoch relativiert werden, wenn man berücksichtigt, dass die Produktion von CO aus einem Aldehyd einen C-H Bindungsbruch erfordert, wohingegen in Aceton nur C-C Bindung gebrochen werden müssen. Aus der Sicht thermodynamischer Standarddaten erfordert dieser Bindungsbruch weniger Energie. Aus diesem Grund sollte die Bildung von CO aus einem Aldehyd weniger günstig sein als aus einem Keton.



## 5. Acetonitril (AN)

Acetonitril zeigt in der Gasphase in Abhängigkeit von der Elektronenenergie unterschiedliche elektroneninduzierte Reaktionskanäle [136]. Bei Energien um 3 eV kommt es, bedingt durch die hohe Elektronenaffinität dieses Fragments und unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms, zu einer sehr effizienten Bildung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ . Bei höheren Energien (6 bis 10 eV) überwiegen dagegen kleinere Fragmente, von denen  $\text{CN}^-$  das prominenteste ist. Hier eröffnen sich also besonders klare Perspektiven hinsichtlich einer Steuerung der Reaktion. Um zu untersuchen, ob ein derart ausgeprägtes energiespezifisches Verhalten auch in kondensierter Phase auftritt, werden hier zunächst Experimente an Multilagenfilmen präsentiert. Zusätzlich wurden im Rahmen eines internationalen Kooperationsprojekts Anwendungsmöglichkeiten im Hinblick auf eine Funktionalisierung von Oberflächen ausgelotet. Es werden Ergebnisse präsentiert, die zeigen, dass eine hydrierte Diamantoberfläche mit AN modifiziert werden kann.

### 5.1 Zuordnung des Schwingungsspektrums

Abbildung 61 zeigt die HREEL-Schwingungsspektren von AN-Multilagenfilmen, abgeschieden auf einer polykristallinen Platinfolie und aufgenommen bei verschiedenen Primärenergien. In Tabelle 10 sind die Bandenlagen aufgelistet und unter Vergleich mit Literaturdaten [94,137-140] den entsprechenden Schwingungsmoden zugeordnet.

Tabelle 10: Zuordnung der Banden von AN

Mode	Raman <sup>a</sup>	IR <sup>b</sup>	IR <sup>c</sup>	EELS <sup>d</sup>	EELS <sup>e</sup>	EELS <sup>f</sup>
Gitter					15	16
C-CN bend	49	45	45 ( $\nu_8$ )	45	-	46
C-C streck	114	114	114 ( $\nu_4$ )	114	114	114
CH <sub>3</sub> rock	-	129	129 ( $\nu_7$ )	129	129	129
CH <sub>3</sub> sym. def	170	172	172 ( $\nu_3$ )	172	177	178
CH <sub>3</sub> asym. def	(181)	180	180 ( $\nu_6$ )	180		
C≡N streck	279	281	281 ( $\nu_2$ )	281	282	281
CH sym. streck	364	366	366 ( $\nu_1$ )	366	373	373
CH asym. streck	372	373	373 ( $\nu_5$ )	373		

<sup>a</sup> 77 K [137], <sup>b</sup> Gas [139], <sup>c</sup> flüssig [94], <sup>d</sup> Gas [138], <sup>e</sup> 100 K, Pt(111) [140], <sup>f</sup> diese Arbeit.

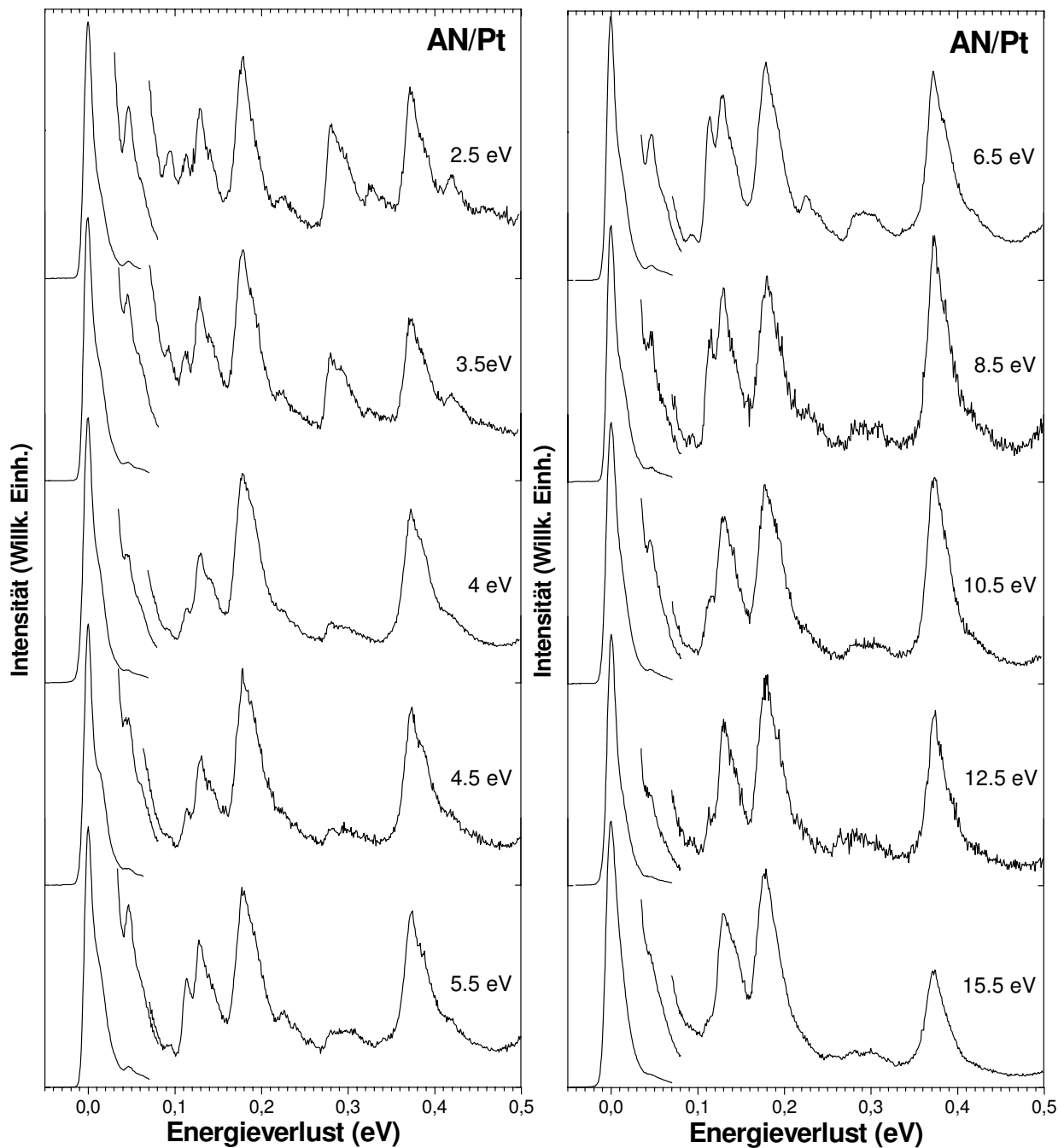


Abbildung 61: HREEL-Schwingungsspektren von AN-Multilagenfilmen, kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie und aufgenommen bei verschiedenen  $E_0$ .

Bei allen untersuchten Primärenergien führen die CH-Streck- ( $\nu_1$ ,  $\nu_5$ ) und  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen ( $\nu_3$ ,  $\nu_6$ ) bei 373 und 178 meV zu den intensivsten Banden. Die verschiedenen C-H-Streckmoden, ebenso wie die  $\text{CH}_3$ -Deformationen, werden bei der gegebenen Auflösung nicht voneinander getrennt, jedoch scheint aufgrund der Lage des Maximums die asymmetrische Streckschwingung ( $\nu_5$ ) zu dominieren. Insgesamt sind alle Bandenlagen in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten (Tab.10). Die auffällige,

allgemeine Verbreiterung der Banden zu höheren Energien wurde ebenfalls bereits in früheren Arbeiten beobachtet [140]. Sie kann erklärt werden durch Mehrfachstreuung, wobei die jeweilige Bande sowie die Gitterschwingung bei 16 meV ( $\nu_9$ ) oder die C-CN-*bending*-Mode bei 46 meV ( $\nu_8$ ) von einem Elektron angeregt werden. Letzterer Prozess tritt bei niedrigen Primärenergien besonders deutlich in Form gut aufgelöster Banden bei 92, 224, 329 und 418 meV hervor. Der einzige Unterschied zum Spektrum aus [140] besteht in der Intensität der C-CN-*bending*-Mode. Während [140] diese Bande trotz besserer Auflösung im Multilagenfilm mit einer Primärenergie von 3.5 eV nicht detektieren, erscheint sie in dieser Arbeit relativ intensiv. Ein Grund hierfür könnte in der Struktur des Films liegen. B. A. Sexton et al. [140] scheiden AN bei 90 – 100 K ab und schließen einem Tempervorgang an, um eine kristalline Struktur zu erhalten. Die Filme in dieser Arbeit sind amorph. Des Weiteren geben B. A. Sexton et al. keinen Messwinkel an. Ein Unterschied hierin könnte ebenfalls zu veränderten Bandenintensitäten führen.

Bei Variation der Primärenergie kommt es bei der CN-Streckschwingung bei 281 meV ( $\nu_2$ ), der CCN-*bending*-Mode bei 46 meV ( $\nu_8$ ), sowie der CC-Streckbande bei 114 meV ( $\nu_4$ ) zu starken Veränderungen der Intensität im Vergleich zu den CH<sub>3</sub>-Deformationen. Während die ersten beiden genannten Banden mit zunehmender Primärenergie der Elektronen eindeutig an Intensität verlieren, besitzt die CC-Streckschwingung bei mittleren Primärenergien um 6.5 eV ein Maximum. Die Intensität der CH<sub>3</sub>-*rocking*-Mode bei 129 meV ( $\nu_7$ ) wird wenig durch die verwendete Primärenergie beeinflusst. Die CH-Streckbande besitzt im Bereich zwischen 8.5 und 10.5 eV gegenüber den Gerüstbanden ein Maximum.

## 5.2 Elektroneninduzierte Reaktionen im Multilagenfilm

### 5.2.1 Veränderungen des Schwingungsspektrums und Analyse der Produkte

Die Abbildungen 62 bis 64 enthalten die HREEL-Spektren von Acetonitril-Multilagenfilmen nach zunehmenden Bestrahlungszeiten mit Elektronen bei verschiedenen Primärenergien im Bereich von 2.5 bis 15.5 eV. Zur besseren Visualisierung der Veränderungen wurden den Spektren nach längeren Bestrahlungszeiten jeweils das Spektrum der frischen Substanz in grau hinterlegt. Die Spektren wurden für alle Bestrahlungsreihen außer mit  $E_0 = 2.5$  und 3.5 eV auf den elastischen Peak normiert. Der Grund für die unterschiedliche Vorgehensweise bei diesen beiden Energien wird später erläutert.

Es fällt zunächst auf, dass nahezu alle Eduktbanden bei den Bestrahlungsexperimenten abnehmen. Im Unterschied zu anderen in dieser Arbeit vorgestellten Bestrahlungsexperimenten erfolgten die Messungen an AN nach dem Einbau eines neuen Kryostaten, welcher eine Temperatur von 20 K anstatt 35 K erreicht. Dies führt zur Abscheidung von Restgasen aus der Vakuumkammer, welche innerhalb der verwendeten Bestrahlungszeiten zu einer nicht unerheblichen Bedeckung des Multilagenfilms zu führen scheint und somit eine allgemeine Abnahme der Bandenintensitäten erklärt. Besonders ist die Abscheidung von CO bei den Bestrahlungsexperimenten mit  $E_0 = 2.5$  und  $3.5$  eV an einer stark zunehmenden Bande bei 263 meV zu erkennen (Abb. 62), da die Anregungsfunktion der Streckschwingungsbande bei diesen Energien ein Maximum besitzt [141]. Dennoch können je nach Primärenergie weitere Veränderungen festgestellt werden.

Bei niedrigen Primärenergien ( $E_0 = 2.5$  und  $3.5$  eV in Abb. 62) wurde bereits erwähnt, dass die Spektren des frischen Films in Abbildung 62 nicht auf den elastischen Peak des jeweiligen Spektrums des bestrahlten Films normiert wurden. Anhand der Veränderung des elastischen Peaks unter Bestrahlung ist zu erkennen, dass eine solche Normierung – besonders bei 2.5 eV - zu einer sehr starken Zunahme der Intensität im gesamten Spektrum führen würde und somit einen Vergleich mit den Banden aus dem Spektrum der bestrahlten Substanz erschwert. Effekte aufgrund der Ablenkung des Elektronenstrahls sollten für die Basislinie und den elastischen Peak zu prozentual gleichen Veränderungen führen, so dass das normierte Spektrum zu Beginn der Bestrahlungsreihe dieselbe Basisliniehöhe aufweisen sollte wie die Spektren, die nach längerer Bestrahlungszeit aufgenommen wurden. Bei dieser Substanz liegt jedoch keine Basislinie, im Sinne eines Bereiches, in welchem nur Grundrauschen vorhanden ist, vor. Das komplette Spektrum ist mit Mehrfachstreuungsbanden durchzogen. Jedoch muss betont werden, dass Experimente bei höheren Primärenergien ebenfalls eine Zunahme des elastischen Peaks während der Messung zeigen, bei der Normierung der Spektren aber keine Probleme auftreten. Es stellt sich somit die Frage, ob dieser Effekt bei 2.5 eV mit einer Veränderung im Film verbunden ist.

Es lässt sich zunächst eine scheinbare Zunahme der CN-Streckschwingung detektieren, die aber mit der Überlagerung der bei diesen Primärenergien sehr intensiven Streckbande des CO bei 263 meV erklärt werden kann. Zusätzlich muss beachtet werden, dass ein Mehrfachverlust in Form der Anregung der CO Streckschwingung und der CN-Torsionsbande bei 16 meV einen zusätzlich Intensitätsbeitrag um 279 meV liefert. Insgesamt ist eine geringe

Veränderung der relativen Intensitäten der Banden zu erkennen. Besonders bei der Bestrahlung mit  $E_0 = 2.5$  eV bleibt die Intensität der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung ( $\nu_3, \nu_6$ ) konstant, während andere Banden im Gerüstbereich ( $\nu_4, \nu_7$ ) abnehmen. Allgemein muss jedoch noch gesagt werden, dass eine unterschiedliche Abnahme der Banden auch durch das Aufkondensieren von CO hervorgerufen werden kann. Dipolerlaubte Banden werden aufgrund der längeren Reichweite von Dipolstreuung (siehe Kap. I-1.1) tiefer im Film detektiert und nehmen somit geringer an Intensität ab als dipolverbotene Banden. Da jedoch nicht bekannt ist, wie sich die einzelnen Banden verhalten, können hier nur Vermutungen geäußert werden.

DEA Experimente in der Gasphase enthüllten die Produktion von  $\text{CN}^-$  Ionen bei Bestrahlung mit 2 eV, sowie  $\text{CHCN}^-$  und  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  bei 3.2 eV [136], wobei der Streuquerschnitt für die Bildung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  etwa um zwei Größenordnungen höher ist als für die anderen Ionen. Da Resonanzen in kondensierter Phase im Allgemeinen bei niedrigeren Energien liegen als in der Gasphase, ist nicht auszuschließen, dass in den vorliegenden Experimenten die Bildung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  Ionen beobachtet wird. Aufgrund der dem AN ähnlichen Struktur dieser Ionen sind im Spektrum keine starken Veränderungen in den meisten Bandenlagen zu erwarten. Das Vorhandensein einer  $\text{CH}_2$ - anstelle der  $\text{CH}_3$ -Gruppe könnte zum einen die erniedrigte Intensität der  $\text{CH}_3$ -*rocking*-Bande erklären. Dabei ist nicht unbedingt eine Abnahme der  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung zu erwarten, da  $\text{CH}_2$ -Deformationen ebenfalls in diesem Bereich liegen. Zum anderen ist eine zusätzliche Intensität im Bereich von 52 bis 82 meV aufgrund der  $\text{CH}_2$ -umbrella-Schwingung zu erwarten [94,142]. Eine Erhöhung der Intensität, welche besonders bei der Bestrahlung mit 2.5 eV nach 1320 min in diesem Bereich zu erkennen ist, könnte somit ein weiteres Indiz auf die Bildung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  Ionen sein. Die auffällige Abnahme der  $\text{CCN}$ -Biegeschwingung bei 46 meV würde dabei die Bildung mesomerer Strukturen in Form von  $\text{H}_2\bar{\text{C}}^- - \text{C} \equiv \bar{\text{N}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C} = \text{C} = \bar{\text{N}}^-$  erklären.

Es ist zwar nicht bewiesen, jedoch gibt es auch keine Argumente gegen die Bildung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  Ionen im Film. Um die Vermutung der Bildung solcher Ionen zu unterstützen, müssten Experimente durchgeführt werden, die Aussagen über das Dipolverhalten der einzelnen Banden liefern.

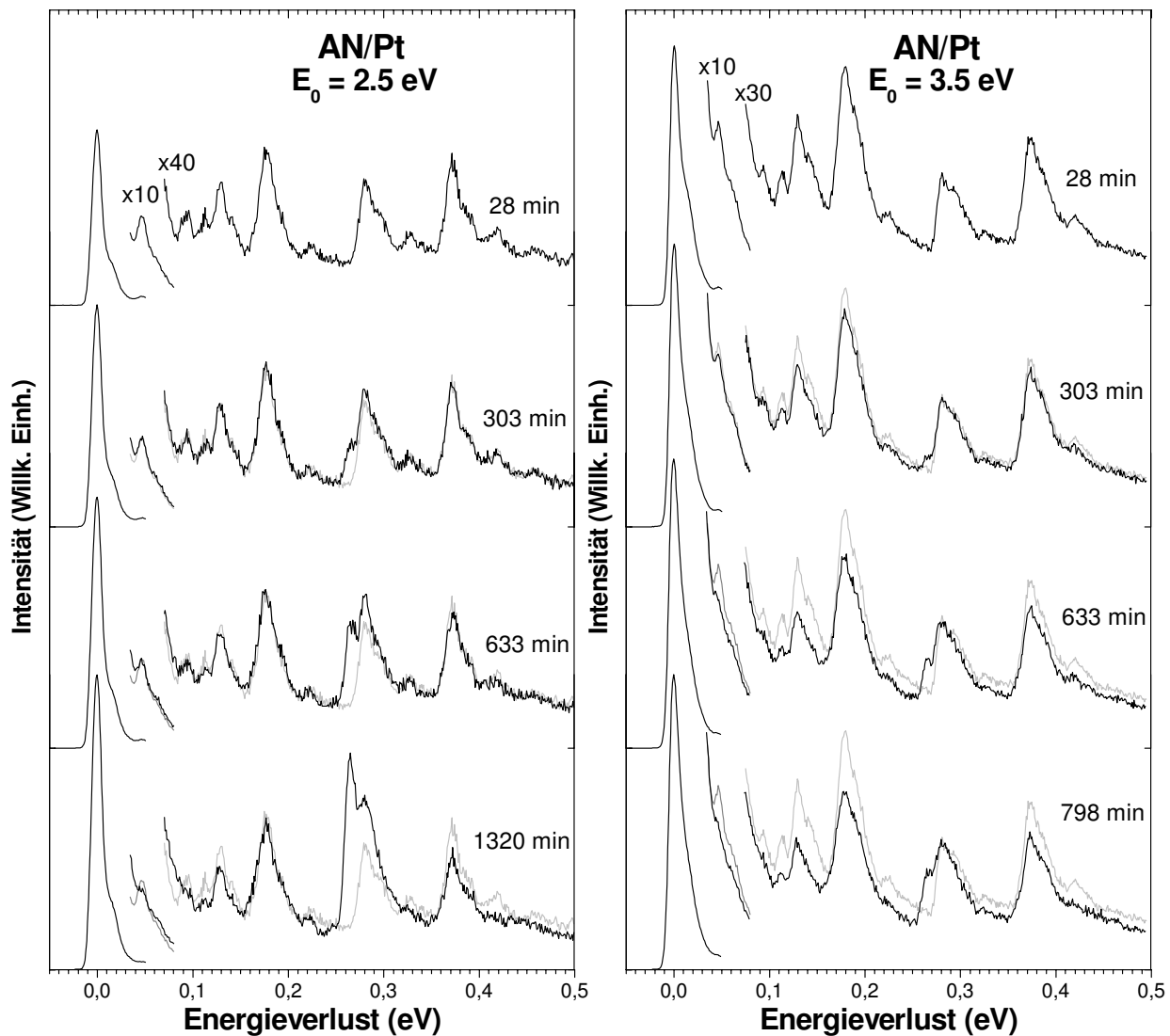


Abbildung 62: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren eines Multilagenfilms von Acetonitril (AN), kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie, bei  $E_0 = 2.5$  und  $3.5 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

Die Spektren für die Bestrahlungen mit mittleren Primärenergien ( $E_0 = 4.0, 4.5$  und  $6.5 \text{ eV}$ ) sind in Abbildung 63 gezeigt und weisen nach der Normierung auf den elastischen Peak dieselben Basislinienhöhen auf. Unter Bestrahlung wird eine gleichmäßige Abnahme der Banden im gesamten Spektrum beobachtet. Besonders auffällig ist, dass bei  $E_0 = 6.5 \text{ eV}$  die CCN-Biegeschwingung nicht abnimmt. Hieraus wird geschlossen, dass bei diesen Primärenergien keine Veränderungen im Film stattfinden.

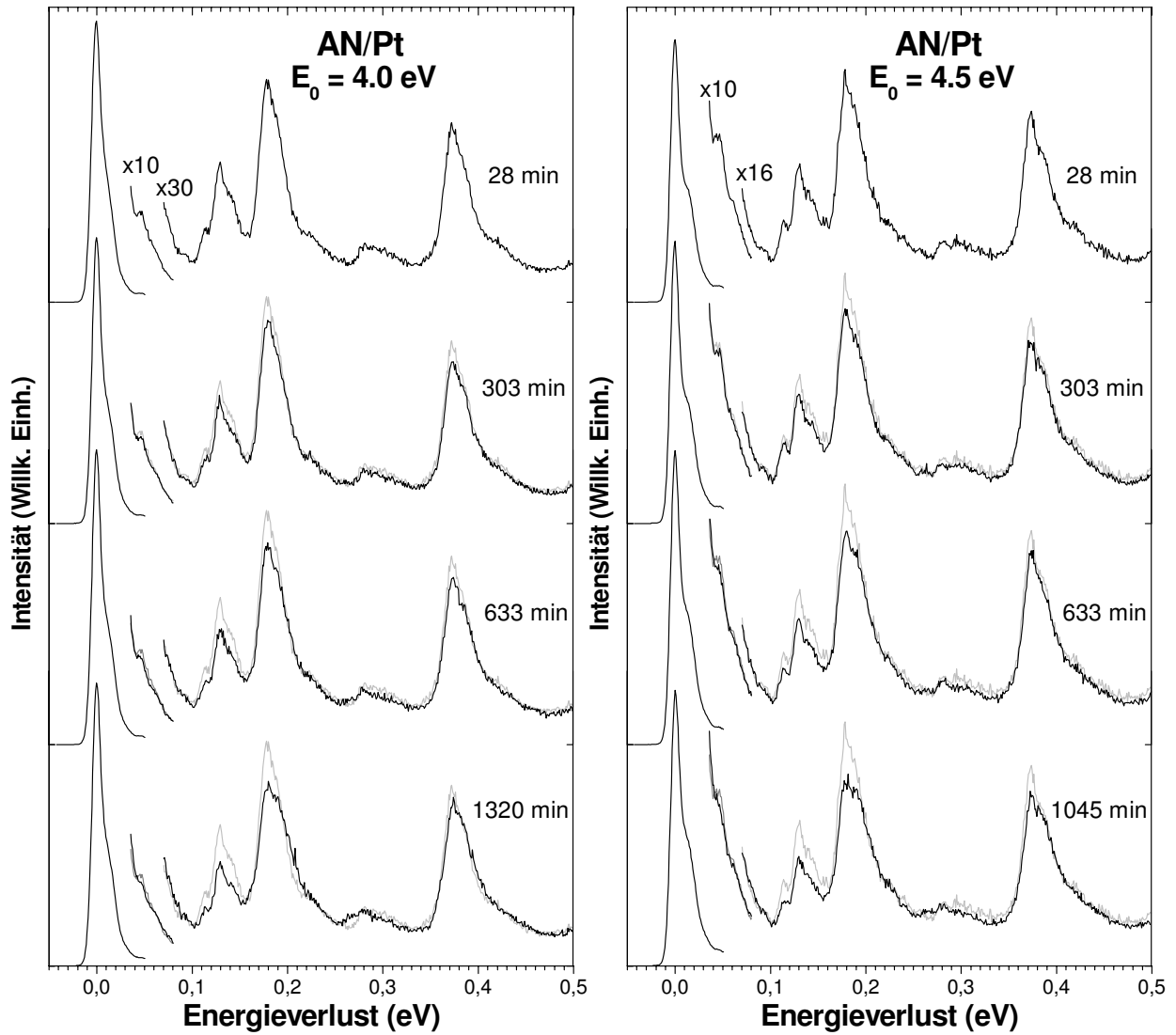


Abbildung 63a: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren eines AN-Multilagenfilms, kondensiert auf polykristallinem Pt und aufgenommen bei  $E_0 = 4.0, 4.5$  und  $6.5 \text{ eV}$  unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

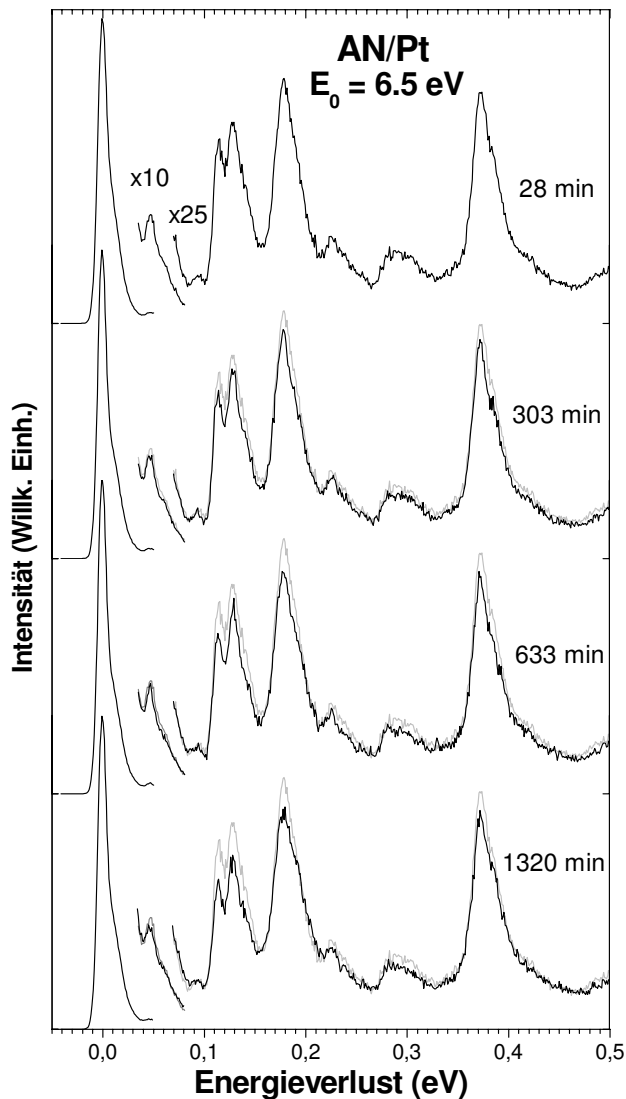


Abbildung 63b: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren eines AN-Multilagenfilms, kondensiert auf polykristallinem Pt und aufgenommen bei  $E_0 = 4.0, 4.5$  und  $6.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

Die Spektren für die Bestrahlungen mit höheren Primärenergien ab  $8.5$  eV sind in den Abbildung 64 und 65 zu sehen. Neben der allgemeinen Intensitätsabnahme aller Banden sind hier zusätzlich Veränderungen zu erkennen, welche auf eine Reaktion der Moleküle hin deuten. Diese sind mit zunehmender Primärenergie immer eindeutiger zu erkennen, deshalb wird im Folgenden eine Beschreibung anhand der Bestrahlungsreihe mit  $E_0 = 15.5$  eV gegeben. Am auffälligsten ist eine starke Zunahme der Intensität im gesamten Bereich von  $70$  bis  $120$  meV, welche analog zu den bisher untersuchten Substanzen auf die Bildung längerer Alkanketten hinweist. Eine Aufsummierung der Spektren im anfänglichen Bestrahlungszeitraum von  $193$  bis  $245$  min (Abb. 65) zeigt, dass die Intensitätserhöhung zunächst hauptsächlich im Bereich von  $83$  bis  $93$  meV stattfindet (Markierung mit Pfeil). Hier



ist nicht auszuschließen, dass die von gebildetem HCN stammende *bending*-Mode bei 88 meV [94] einen Beitrag zur Intensität leistet. HCN besitzt noch zwei weitere Banden bei 259 und 410 meV, welche den CN- und CH-Streckschwingungen zuzuordnen sind [138]. Da adsorbierendes CO jedoch bei 263 meV zu einer Erhöhung der Intensität führt, kann im Bereich der CN-Streckschwingung keine Aussage über die Entstehung von HCN getroffen werden. Im Bereich der CH-Streckschwingung ist keine eindeutige Erhöhung der Intensität zu erkennen. Es ist fraglich, ob diese nur aufgrund zu geringer Intensität nicht zu erkennen ist, denn in Gasphase hat die CH-Streckschwingung von HCN ein Maximum an Intensität bei Primärenergien um 6.7 eV, während die *bending*-Mode bei 88 meV immer die intensivste Bande im Spektrum bleibt [138]. Die Bildung von HCN kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Die Verbreiterung der Bande bei 178 meV in beide Energieverlustbereiche kann ebenfalls einer Verlängerung der Alkankette durch hinzukommende CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen zugeschrieben werden. Aufgrund der Ausbildung einer geringen Schulter um 208 meV im späteren Verlauf der Bestrahlung kann die Bildung von C=C, sowie C=N-Fragmenten nicht ausgeschlossen werden [94]. Die CN-Streckschwingung bei 281 meV weist bei diesen hohen Primärenergien schon von Anfang an keine starke Intensität auf. Die Zunahme einer Bande um 263 meV beinhaltet wieder die Intensität der Streckschwingung von abgeschiedenem CO aus der Hauptkammer, deren abflachender Verlauf zu höheren Energien nach langen Bestrahlungszeiten (1073 min) auf eine Abnahme der CN-Streckschwingung bei 281 meV hinweist. Eindeutig zu erkennen ist die Abnahme der CCN-*bending*-Mode bei 46 meV, welche einem C-C-Bindungsbruch im Molekül zuzuschreiben ist und im Film vermutlich CH<sub>3</sub>- und CN-Radikale hinterlässt. Zusammenfassend liefern die Beobachtungen das Vorhandensein von HCN und längerkettigen Alkanverbindungen, welche vermutlich über CH<sub>3</sub>- und CN-Radikale entstehen. Aufgrund nicht eindeutig identifizierter Produkte wird hier auf eine Diskussion möglicher Reaktionswege verzichtet.

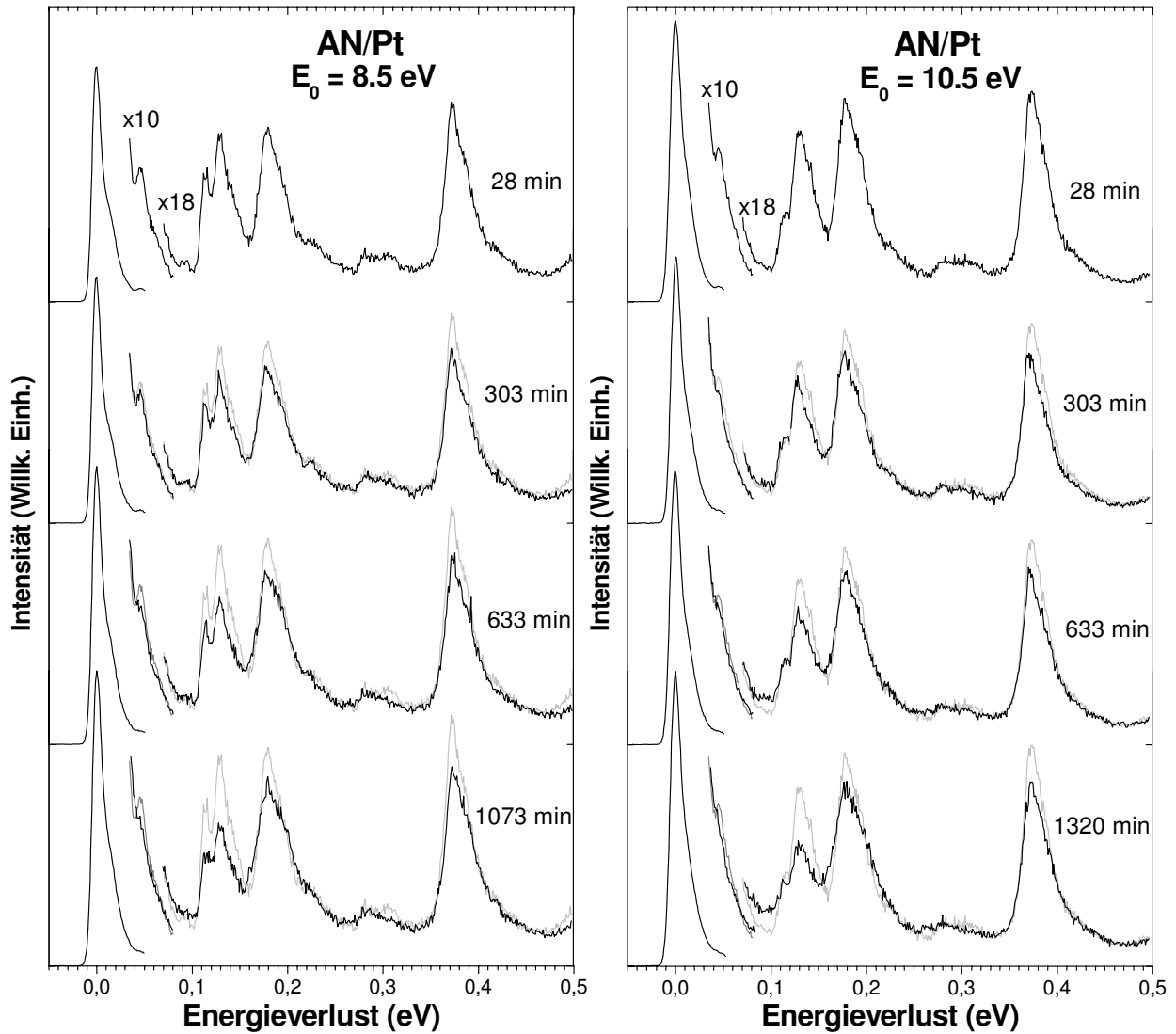


Abbildung 64a: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren eines AN-Multilagenfilms, kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie, bei  $E_0 = 8.5$  10.5 und 12.5 eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

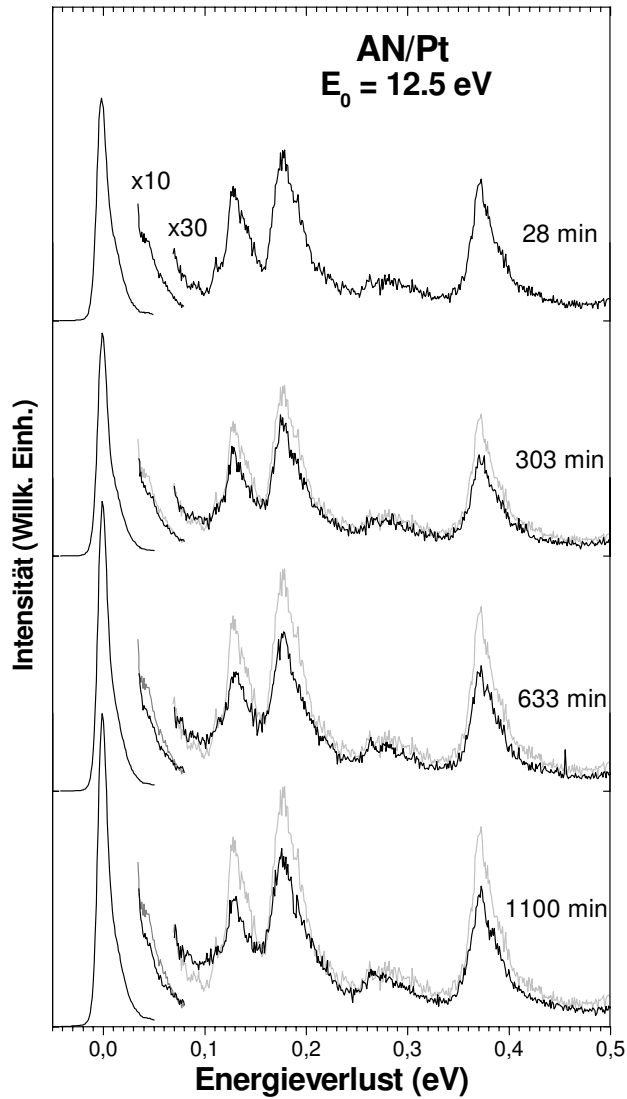


Abbildung 64b: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren eines AN-Multilagenfilms, kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie, bei  $E_0 = 8.5$  10.5 und 12.5 eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

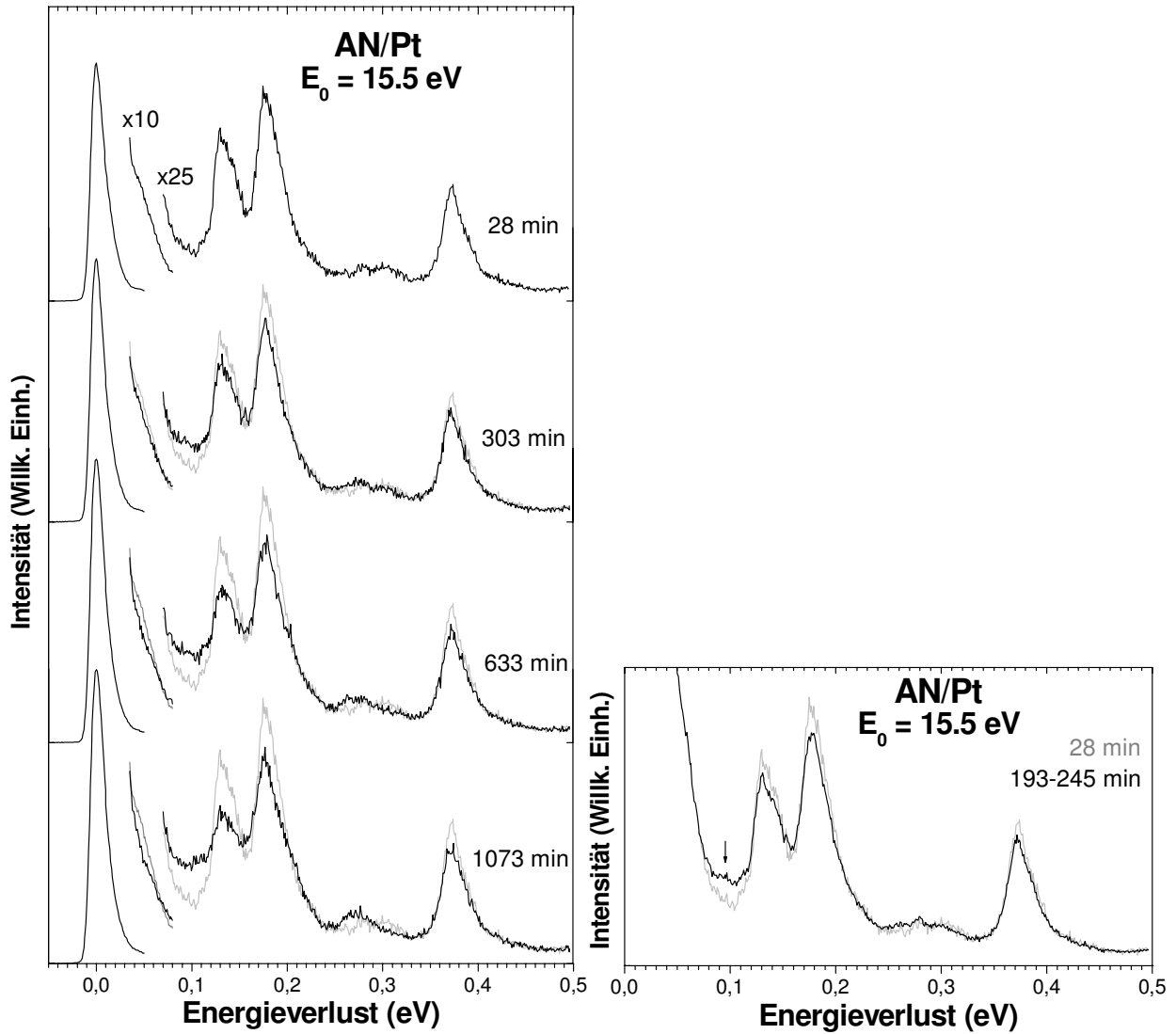


Abbildung 65: Veränderungen der HREEL-Schwingungsspektren eines AN-Multilagenfilms, kondensiert auf einer polykristallinen Platinfolie, bei  $E_0 = 15.5$  eV unter Bestrahlung mit Elektronen der gleichen Energie.

### 5.3 Funktionalisierung einer hydrierten Diamantoberfläche

Die Funktionalisierung von halbleitenden Materialien mit kleinen organischen Gruppen ist ein aktuelles Gebiet besonders mit Hinsicht auf eine mögliche Anwendung der Bildung chemischer oder biologischer Sensoren sowie in der Molekularelektronik [50,51,52]. Des Weiteren eröffnet die Funktionalisierung mit kleinen organischen Gruppen einen Weg zur weiteren chemischen Modifizierung der Halbleiteroberflächen [53]. Nasse und trockene chemische Methoden wurden entwickelt, welche teilweise mittels Photonen oder Elektronen ausgelöst werden [54,55]. Dabei wurden Siliziumsubstrate am ausgiebigsten studiert. In den letzten Jahren jedoch gewann Diamant immer mehr an Bedeutung aufgrund seiner guten elektrischen, chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften, sowie seiner biologischen Verträglichkeit. Ein weiteres Interesse, Diamant zu benutzen, beruht auf der Möglichkeit, dass Diamantfilme leicht auf mikroelektronisch kompatiblen Substraten mit Hilfe von Methan/Wasserstoff - Gasmischungen mittels der Mikrowellen CVD (Chemische Gasphasenabscheidung) abgeschieden werden können [57].

Die Flourierung und Oxidation von Wasserstoff-passivierten Siliziumoberflächen mittels  $\text{CF}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zeigten, dass die dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) eine Rolle in der Funktionalisierung spielen muss [1,143]. In der Gasphase führt DEA an AN bei Bestrahlung mit Elektronen bereits bei Energien unterhalb 4 eV zur Dissoziation des Moleküls [144,136]. Aus diesem Grund wurde die Funktionalisierung einer Diamantoberfläche mit AN versucht.

#### 5.3.1 Veränderungen im Schwingungsspektrum

Zur Funktionalisierung einer hydrierten Diamantoberfläche wurde ein 1-2 Monolagen dicker AN-Film auf dem Substrat abgeschieden und mit Elektronen verschiedener Energien bestrahlt. Die Experimente wurden bereits in Kapitel III-1.5 detailliert beschrieben. Durch Erwärmung des Films auf 400 K nach der Bestrahlung desorbierten alle noch physisorbierten Spezies. Die HREEL-Spektren der hydrierten Diamant-Oberfläche vor und nach dieser Behandlung sowie die Spektren des AN-Films vor und nach der Bestrahlung bei  $E_0 = 2 \text{ eV}$  sind in Abbildung 66 dargestellt. Das Spektrum des 1-2 Monolagen dicken AN-Films (AN) steht im Einklang mit den Untersuchungen am Multilagenfilm und wurde bereits in Kapitel IV-5.2.1 ausführlich beschrieben. Allerdings ist die spektrale Auflösung gerätebedingt hier höher. Unter Bestrahlung mit 2 eV Elektronen werden wie im Multilagenfilm keine

eindeutigen Produktbanden sichtbar ( $AN_{exp}$ ), allerdings verlieren auch hier die CCN-Biegeschwingung (48 meV), die C-C-Streckschwingung (117 meV) und die  $CH_3$ -rocking-Schwingung (129 meV) relativ zu der  $CH_3$ -Deformations-Bande an Intensität.

Das Spektrum der hydrierten Diamantoberfläche (Diam-H) wurde oft untersucht und ist gut verstanden [145,146]. Zu sehen ist eine intensive Bande um 150 meV, welche verschiedenen C-C-Gitterschwingungen und den *bending*-Moden der terminalen Wasserstoffe zuzuordnen ist. Die Obertöne dieser Bande treten bei 300 und 450 meV auf. Ein Signal mit etwas geringerer Intensität bei 180 meV resultiert aus der Kombination der *bending*-Moden von CH-, sowie an Fehlstellen auftretenden  $CH_x$ -Gruppen. Eine weitere intensive Bande bei 362 meV ist den CH-Streckschwingungen zuzuordnen.

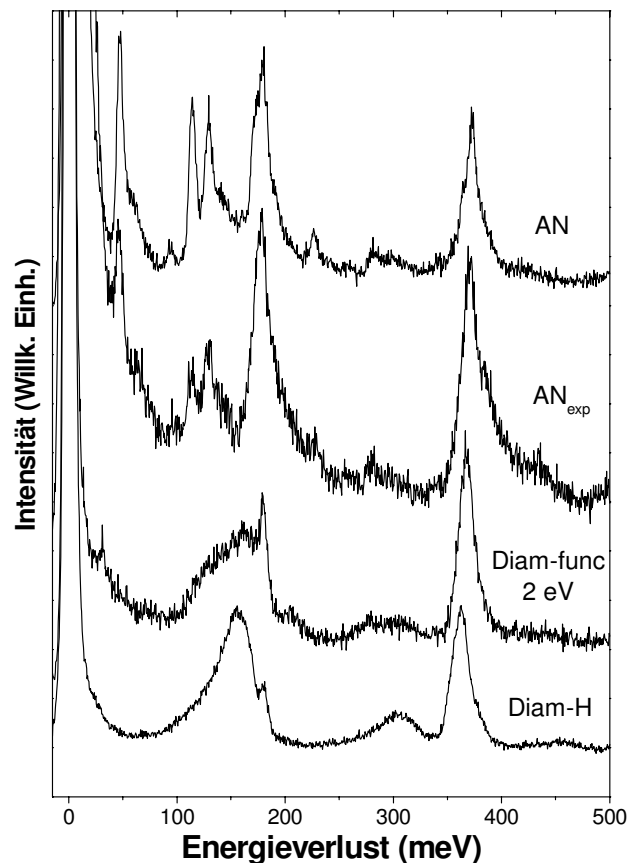


Abbildung 66: HREEL-Spektren eines 2 ML dicken AN-Films kondensiert auf einem hydrierten Diamantsubstrat vor ( $AN$ ) und nach ( $AN_{exp}$ ) Bestrahlung mit  $E_0 = 2$  eV, sowie der hydrierten Diamantoberfläche (Diam-H) vor Abscheiden des AN und der funktionalisierten Oberfläche nach Desorption der physisorbierten Spezies durch Erwärmen auf 400 K (Diam-func).

Das nach Desorption der physisorbierten Species aufgenommene Spektrum (Abb. 66 (Diam-func 2 eV)) zeigt starke Veränderungen im Vergleich zur hydrierten Diamantoberfläche sowie zum kondensierten Film. Die Signale bei 46, 117 und 129 meV treten nicht mehr auf, jedoch ist die  $\text{C}\equiv\text{N}$  Streckbande bei 280 meV immer noch präsent. Neue Banden erscheinen bei 32 und 200 meV. Die letztere Bande liegt im Bereich der Streckschwingungen von  $\text{C}=\text{N}$  und  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich nach dem Abdampfen des Films noch chemisorbierte Spezies auf der Diamant-Oberfläche befinden, welche  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  und  $\text{C}\equiv\text{N}$  Gruppen enthalten. Des Weiteren wird vermutet, dass die Bande bei 32 meV der Diamant- $(\text{CH}_2\text{CN})$ -Streckschwingung zuzuordnen ist, da im allgemeinen Signale unterhalb 60 meV mit Substrat-Adsorbat-Schwingungen in Verbindung gebracht werden [140,147-151]. Verglichen mit dem Spektrum der hydrierten Diamantoberfläche fällt auf, dass die Bande bei 180 meV intensiver wird und die  $\text{CH}$ -Streckschwingungen zu höheren Energien (371 anstatt 362 meV) verschoben sind. Ferner wird der Oberton der  $\text{C}-\text{C}$ -Streckschwingungen bei 450 meV nicht mehr beobachtet. Dies legt nahe, dass die Schwingungsstruktur des hydrierten Diamants im Spektrum der modifizierten Oberfläche nicht mehr sichtbar ist. Diese Veränderungen müssen durch einen elektroneninduzierten Dissoziationsprozess im AN Film zustande gekommen sein, da hydrierte Diamantoberflächen chemisch sehr stabil sind. Zur Kontrolle wurde verifiziert, dass die Abscheidung eines Films auf dem frisch präparierten hydrierten Diamant mit anschließender Desorption bei 400 K keine Veränderungen an der Oberfläche ergab und das ursprüngliche Spektrum der hydrierten Diamantoberfläche lieferte. Zudem führt die Wechselwirkung von 2 eV Elektronen auf hydriertem Diamant nur zur Schwingungsanregung, während die Desorption von  $\text{H}^-$  Ionen erst oberhalb 4.5 eV beobachtet wird [57]. In Kapitel IV-5.3.2 wird ein Mechanismus formuliert, welcher die beobachteten Veränderungen erklärt.

Zusätzlich wurde die Funktionalisierung der hydrierten Diamantoberfläche bei höheren Primärenergien untersucht. In Abbildung 67 sind die Spektren der funktionalisierten Diamantoberfläche nach Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 8 eV (Diam-func 8 eV) und 13 eV (Diam-func 13 eV) gezeigt. Die Chemisorption von Spezies, welche  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{CH})$  beinhalten, ist wieder eindeutig zu erkennen. Obwohl dieselbe Prozedur wie bei  $E_0 = 2$  eV benutzt wurde, scheint das Substrat jedoch nur teilweise funktionalisiert zu sein, da noch Banden der hydrierten Diamantoberfläche besonders um 150 und 360 meV zu erkennen sind. Die unvollständige Funktionalisierung wird auch deutlich im Bereich der  $\text{CH}$ -Streckbanden. Während bei der Bestrahlung mit 2 eV ein scharfes Signal bei

371 meV zu erkennen ist, ist bei höheren Primärenergien eine breite Bande zu erkennen, welche der Überlagerung der CH-Streckbanden des hydrierten Diamanten und der chemisorbierten Spezies entspricht.

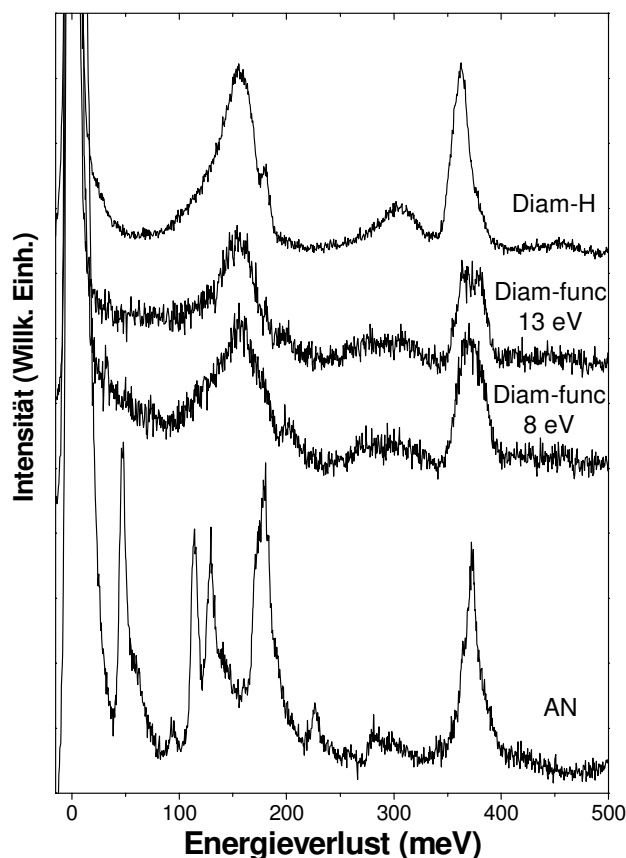


Abbildung 67: HREEL-Spektren einer frisch hydrierten Diamantoberfläche (Diam-H) sowie der gleichen Oberfläche nach der Funktionalisierung mit AN unter Bestrahlung bei  $E_0 = 8 \text{ eV}$  (Diam-func 8 eV) und  $E_0 = 13 \text{ eV}$  (Diam-func 13 eV). Zum Vergleich ist das Spektrum eines 2 ML dicken AN-Films (AN), kondensiert auf dem hydrierten Diamantsubstrat eingefügt.

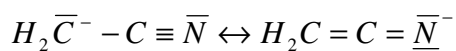
### 5.3.2 Vorschlag eines Reaktionsmechanismus

Der einzige für AN bisher bekannte elektroneninduzierte Dissoziationsmechanismus bei Energien unterhalb 4 eV ist die dissoziative Elektronenanlagerung (DEA). Untersuchungen in der Gasphase haben gezeigt, dass  $\text{CN}^-$  Ionen um  $E_0 = 2 \text{ eV}$ , sowie  $\text{CHCN}^-$  und  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  um  $E_0 = 3.2 \text{ eV}$  auftreten [136]. Da Resonanzen in kondensierter Phase im allgemeinen bei niedrigeren Energien als in der Gasphase detektiert werden und unter Beachtung, dass der Streuquerschnitt für die Bildung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  zwei Größenordnungen höher als die Produktion

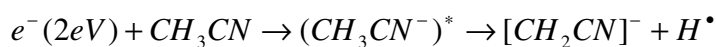


von  $\text{HCCN}^-$  oder  $\text{CN}^-$  ist, wird das Spektrum der Diamantoberfläche nach Bestrahlung des aufkondensierten AN-Films bei  $E_0 = 2 \text{ eV}$  und Desorption der physisorbierten Moleküle (Abb. 67 (Diam-func 2 eV)) anhand der Wechselwirkungen von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  und H-Atomen mit dem hydrierten Substrat diskutiert. Die beobachteten Banden bei 32, 180 und 200 meV werden einer Diamant-( $\text{CH}_2\text{CN}$ )-Streckschwingung,  $\text{CH}_2$ -*scissoring*- sowie  $\nu(\text{C}=\text{C})$  und/oder  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen zugeordnet. Dies lässt sich erklären mit chemisorbierten  $\text{CH}_2\text{CN}$  Fragmenten, welche kovalent über  $\text{C}_{\text{diam}}\text{-C}$ - und  $\text{C}_{\text{diam}}\text{-N}$ -Bindungen an die Diamantoberfläche gebunden sind.

Um diese Befunde zu erklären, ist zu berücksichtigen, dass das  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Ion mittels zweier mesomerer Strukturen



beschrieben werden kann, wobei die negative Ladung zwischen den endständigen C- und N-Atomen verteilt ist. Als erster Schritt des Reaktionsmechanismus wird analog zu den Ergebnissen der Gasphase [136] die dissoziative Elektronenanlagerung angenommen, welche zu  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Ionen und H-Atomen führt:



Das freigesetzte H-Atom depassiviert die hydrierte Diamantoberfläche durch die Abstraktion eines terminalen H-Atoms [152]. Gleichzeitig bindet das  $\text{H}_2\text{CCN}$ -Fragment unter Elektronenverlust über das C- oder N-Atom an die freie Bindung des Diamants.

Im Falle der höheren Primärenergien ist die Formulierung eines Reaktionsmechanismus nicht einfach, da mehrere DEA- und dissoziative Prozesse unter Bildung negativer und neutraler Fragmente der  $\text{CH}_3\text{CN}$  Moleküle existieren, wobei bei diesen Energien auch  $\text{H}^\bullet$  produziert wird [153]. Zusätzlich spielt bei diesen Energien die elektronenstimulierte Desorption von H-Atomen und  $\text{H}^-$ -Ionen aus der Diamantoberfläche eine Rolle [57]. Daher wird hier auf einen expliziten Vorschlag eines Reaktionsmechanismus verzichtet.

## V. Zusammenfassung

Das wichtigste Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war es, Einblicke in die Mechanismen elektroneninduzierter Reaktionen in dünnen Molekülfilmen zu erhalten. Damit soll die Basis für eine bessere Kontrolle der Modifizierung solcher Schichten geschaffen werden. Dazu wurde eine Reihe verschiedener organischer Verbindungen mit dem Ziel untersucht, Produkte der Bestrahlung mit Elektronen mit Hilfe der HREEL-Spektroskopie zu identifizieren. Die beobachteten Reaktionen sind bei vielen der in dieser Arbeit untersuchten Beispiele oberhalb von etwa 10 eV besonders ausgeprägt. Exemplarisch wurden daher in der Regel die Veränderungen bei Primärenergien um 15 eV gezeigt und analysiert.

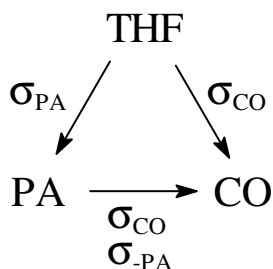
Im Rahmen der Substanzklasse Alkane wurden Methan und Ethan untersucht. Für Alkene wurde als Repräsentant Ethylen gewählt. Die Veränderungen in den Spektren dieser Substanzen unter Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 15.5 eV sind sehr gering und weisen somit auf keine starken Veränderungen der Moleküle im Film hin. Diese Substanzen scheinen - im Vergleich zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen - relativ stabil gegenüber Bestrahlung zu sein.

Elektroneninduzierte Reaktionen in Aldehydfilmen (Acet- (AA), Propion- (PA) und Butyraldehyd (BA)) laufen umso schneller ab, je höher die Elektronenenergie und je länger das Aldehyd ist. Der initiierte Schritt des Reaktionsmechanismus ist vermutlich bei allen Aldehyden gleich. Die Fragmentierung des Aldehydmoleküls bildet CO, Alkyl- und H-Radikale. Aus sterischen Gründen ist der Angriff eines H an ein benachbartes intaktes Aldehydmolekül dominant und führt zur Abstraktion eines H-Atoms aus dem Alkylrest. Das somit gebildete Radikal rekombiniert mit dem verbleibenden Alkylradikal zu einem längerkettigen Aldehyd. Ebenso treten, besonders nach längerer Bestrahlungszeit, ungesättigte Verbindungen als Nebenprodukte auf.

Im Falle der zyklischen Ether (Ethylenoxid (EO) und Tetrahydrofuran (THF)) ist der initiierte Schritt die Ringöffnung an der C-O-Bindung und die anschließende Bildung eines Aldehyds, welches seinerseits wieder weiterreagiert. Bei EO findet eine Vernetzung statt, welche über Acetaldehyd als Zwischenprodukt verläuft. Bei der Bestrahlung von Tetrahydrofuran ist es nicht eindeutig, ob nur eine Umlagerungsreaktion zu Butyraldehyd

entsteht oder ob C-C Bindungsbrüche zusätzlich zur Bildung kürzerer Aldehyde führt. Ein mögliches Nebenprodukt ist eine alkoholische Verbindung oder die Enolform des Aldehyds, welches als Zwischenprodukt gebildet wird. Das Aldehyd reagiert unter der Bestrahlung weiter zu ungesättigten Verbindungen und CO.

Im Fall des THF wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Leon Sanche in Sherbrooke/Kanada zusätzlich Reaktionsquerschnitte bestimmt, um zu überprüfen, inwieweit Information über Reaktionssequenzen mittels HREELS zu erhalten ist. Da die elektronischen Spektren verschiedener Aldehyde sehr ähnlich sind, wurde PA als Repräsentant verwendet, um die Entstehung der Aldehyde aus THF zu quantifizieren. Über die Zunahme der Produktbande im elektronischen Spektrum und den Vergleich mit der Intensität in Spektren von Mischungen bekannter Konzentration konnte folgendes Bild einer Reaktionssequenz ermittelt werden:

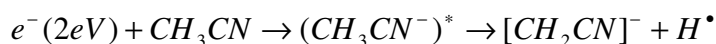


Aus dem vorliegenden Edukt THF bildet sich unter Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 14 eV ein Aldehyd mit einer oberen Grenze des Bildungsquerschnitts von  $\sigma_{\text{PA}} = (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . CO entsteht mit  $\sigma_{\text{CO}} = (8.7 \pm 3.0) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  aus PA, welches seinerseits mit einer Mindestgeschwindigkeit von  $\sigma_{\text{-PA}} = (2.3 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  abreagiert. Die ausstehende Frage, ob sich CO auch direkt aus THF bildet, ließ sich über eine numerische Behandlung der gekoppelten Geschwindigkeitsgesetze beantworten. Hierfür wurde ein Wert von  $2\text{-}7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  ermittelt.

Bei der Untersuchung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) lag das Hauptaugenmerk in dem Versuch, die aus der Literatur bekannten Gasphasenergebnisse [22] auf die kondensierte Phase zu übertragen. Bei der Bestrahlung mit niedrigen Primärenergien legen Effekte, die auf eine Aufladung des Films zurückgeführt werden, die Bildung von negativen Intermediaten in kondensierter Phase nahe, jedoch können keine Veränderungen im Schwingungsspektrum ausfindig gemacht werden, die eindeutig auf bestimmte Produkte hindeuten. Es ist zu vermuten, dass es zu Elektronenanlagerungsprozessen kommt, wobei die gebildeten Ionen aufgrund der niedrigen Temperatur eingefroren sind und somit nicht die Energiebarriere zur

Fragmentierung überwinden können. Besonders auffällig ist außerdem, dass die Bildung des in der Gasphase leicht zu beobachtenden Anions  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2^-$  und die damit zu erwartende Bildung von Ethylen eindeutig nicht beobachtet wird. Bei hohen Primärenergien konnte sich die Produktion von Ethylen bestätigen, jedoch über einen anderen Reaktionsmechanismus, als in der Gasphase bei niedrigen Energien vermutet wurde. Der einleitende Schritt scheint der Bruch der Esterbindung zu sein. Nach einer CO-Abspaltung tritt eine Umlagerung zu dem stabilen Zwischenprodukt Propionaldehyd (PA) auf. Eine weitere CO Abspaltung führt zu Ethylen.

Acetonitril wurde im Zusammenhang mit der Funktionalisierung von Oberflächen unter Einsatz elektroneninduzierter Reaktionen untersucht. Für die beobachtete Chemisorption von  $\text{CH}_2\text{CN}$  Fragmenten an die Oberfläche wurde folgender Reaktionsmechanismus formuliert. Bei einer Primärenergie von 2 eV wird als erster Schritt, analog zu den Ergebnissen der Gasphase [136], die dissoziative Elektronenanlagerung angenommen, welche zu  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Ionen und H-Atomen führt:



Das freigesetzte H-Atom depassiviert die hydrierte Diamantoberfläche durch die Abstraktion eines terminalen H-Atoms [152]. Gleichzeitig bindet das  $\text{H}_2\text{CCN}$ -Fragment unter Elektronenverlust über das C- oder N-Atom an die freie Bindung des Diamants.

Im Falle der höheren Primärenergien scheint das Substrat dagegen nur teilweise funktionalisiert zu sein, da noch Banden der hydrierten Diamantoberfläche zu erkennen sind. Aufgrund der Existenz mehrerer DEA- und dissoziativen Prozessen unter Bildung negativer und neutraler Fragmente der  $\text{CH}_3\text{CN}$  Moleküle, sowie zusätzlicher elektronenstimulierter Desorption von H-Atomen und H-Ionen aus der Diamantoberfläche, wurde hier auf einen expliziten Vorschlag eines Reaktionsmechanismus verzichtet.

## VI. Literatur

- [1] W. Di, P. Rowntree, L. Sanche, *Phys. Rev. B* 52, 16618 (1995).
- [2] E. D. Pylant, M. J. Hubbard, J. M. White, *J. Phys. Chem.* 100, 15890 (1996).
- [3] R. Balog, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* 91, 213201 (2003).
- [4] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mat.* 12, 805 (2000).
- [5] Y.-H. La, H. J. Kim, I. S. Maeng, Y. J. Jung, J. W. Park, *Langmuir* 18, 301 (2002).
- [6] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* 287, 1658 (2000).
- [7] D. Antic, L. Parenteau, M. Lepage, L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* 103, 6611 (1999).
- [8] Q.-B. Lu, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 120, 2434 (2004).
- [9] G. Senn, J. Skalny, A. Stamatovic, N. Mason, P. Scheier, *Phys. Rev. Lett.* 85, 5028 (1999).
- [10] V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M.-J. Fraser, J.-P. Jay-Gerin, *Radiat. Phys. Chem.* 51, 229 (1998).
- [11] S. M. Pimplott, J. A. Laverne, A. Mozumber, *J. Phys. Chem.* 100, 8595 (1996).
- [12] J. A. Laverne, S. M. Pimplott, *Radiat. Res.* 141, 208 (1995).
- [13] B. Völkel, A. Götzhäuser, H. U. Müller, C. David, M. Grunze, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (6), 2877 (1997).
- [14] L. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*, John Wiley & Son Ltd., London (1971).
- [15] J. Langer, S. Matt, M. Meinke, P. Tegeder, A. Stamatovic, E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* 113, 11063 (2000).
- [16] P.-C. Dugal, M. Michaud, L. Sanche, *Radiat. Res.* 151, 325 (1999).
- [17] R. Martel, P. H. McBreen, *J. Chem. Phys.* 107, 8619 (1997).
- [18] M. Lepage, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 107, 3478 (1997).
- [19] H. Winterling, H. Haberkern, P. Swiderek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 4592 (2001).
- [20] A. D. Bass, L. Sanche, *Radiat. Environ. Biophys.* 37, 243 (1998).
- [21] L. Sanche, L. Parenteau, *Phys. Rev. Lett.* 59, 136 (1987).
- [22] M. Stepanovic, Y. Pariat, M. Allan, *J. Chem. Phys.* 110 (23), 11376 (1999).
- [23] M. Lepage, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 113 (9), 3602 (2000).
- [24] M. A. Huels, I. Hahndorf, E. Illenberger, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 108, 1309 (1998).

- [25] D. V. Klyachko, M. A. Huels, L. Sanche, *Radiat. Res.* 151,177 (1999).
- [26] M. A. Herve du Penhoat, M. A. Huels, P. Cloutier, J. P. Jay-Gerin, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 114, 5755 (2001).
- [27] H. Abdoul-Carime, P. Cloutier, L. Sanche, *Radiat. Res.* 155, 625 (2001).
- [28] P. Dugal, M. A. Huels, L. Sanche, *Radiat. Res.* 151, 325 (1999).
- [29] P. Dugal, H. Abdoul-Carime, L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* 104, 5610 (2000).
- [30] H. Abdoul-Carime, S. Ceccini, L. Sanche, *Radiat. Res.* 158, 23 (2002).
- [31] H. Abdoul-Carime, P. C. Dugal, L. Sanche, *Radiat. Res.* 153, 23 (2000).
- [32] H. Abdoul-Carime, P. C. Dugal, L. Sanche, *Surf. Sci.* 451, 102 (2000).
- [33] H. Abdoul-Carime, L. Sanche, *Radiat. Res.* 156, 151 (2001).
- [34] H. Abouaf, J. Pommier, H. Dunet, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 226, 397 (2003).
- [35] B. Coupier, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, F. Gobet, N. V. De Castro Faria, S. Ouaskit, M. Carre, B. Gstir, G. Hanel, S. Denifl, L. Feketeova, P. Scheier, T. D. Märk, *Europ. Phys. J. D* 20, 459 (2002).
- [36] S. Denifl, S. Ptasinska, M. Cingl, S. Matejcik, T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* 377, 74 (2003).
- [37] S. Denifl, S. Ptasinska, G. Hanel, B. Gstir, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, S. Matejcik, E. Illenberger, T. D. Märk, *Physica Scripta T* 110, 252 (2004).
- [38] S. Denifl, S. Ptasinska, M. Probst, J. Hrusak, P. Scheier, T. D. Märk, *J. Phys. Chem A* 108, 6562 (2004).
- [39] S. Ptasinska, S. Denifl, P. Scheier, T. D. Märk, *J. Chem. Phys.* 120, 8505 (2004).
- [40] S. Ptasinska, S. Denifl, V. Grill, T. D. Märk, P. Scheier, S. Gohlke, M. Huels, E. Illenberger, *Angew. Chemie Int. Ed.* 11, 44 (2005).
- [41] S. Gohlke, E. Illenberger, *Europhysics News* 33, 207 (2002).
- [42] S. Gohlke, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* 380, 595 (2003).
- [43] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Fischbach, J. Scheike, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* 387, 267 (2004).
- [44] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 161 (2004).
- [45] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* 92, 168103-1 (2004).
- [46] H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, accepted.
- [47] R. Martel, A. Rochefort, P. H. McBeen, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 5965 (1994).
- [48] P. Swiderek, M. C. Deschamps, M. Michaud, L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* 107, 563 (2003).

- [49] S.-P. Breton, M. Michaud, C. Jäggle, P. Swiderek, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 121, 11240 (2004).
- [50] S. F. Bent, *Surf. Sci.* 500 879 (2002).
- [51] M. A. Filler, S. T. Bent, *Prog. Surf. Sci.* 73, 1 (2003).
- [52] J. M. Buriak, *Chem. Commun.*, 1051 (1999).
- [53] K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsomuri, T. Machinami, T. Ueda, T. Ando, *Chem. Phys. Lett.* 351, 105 (2002).
- [54] J. Terry, M. R. Linford, C. Wigren, R. Cao, P. Pianetta, C. E. D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1056 (1997).
- [55] Y. Chen, Y.-S. Luo, J. M. Seo, J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* 43, 4527 (1991).
- [56] A. Härtl, E. Schmich, J. A. Garrido, J. Hernando, S. C. R. Catharino, S. Walter, P. Feulner, A. Kromka, D. Steinmüller, M. Stutzmann, *Nature Materials* 3, 736 (2004).
- [57] A. Hoffmann, A. Laikhtmann, S. Ustaze, M. Hadj-Hamou, M. N. Hedhili, J.-P. Guillotin, Y. Le Coat, D. Teillet Billy, R. Azria, M. Tronc, *Phys. Rev. B* 63, 045401 (2001).
- [58] F.H. Read, R.J. Hall, *Electron-Molecule Collisions*, Plenum Press, New York (1984).
- [59] M. Michaud, L. Sanche, *Phys. Rev. B* 30, 6067 (1984).
- [60] P. Swiderek, A. Mann, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 122, 37 (2002).
- [61] S. Andersson, B. N. J. Persson, T. Gustafsson, E. W. Plummer, *Solid State Commun.* 34, 473 (1980).
- [62] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York (1982).
- [63] B. N. J. Persson, *Surf. Sci.* 92, 265 (1980).
- [64] D. Sokcevic, Z. Lenac, R. Brako, *Z. Physik B* 28, 273 (1977).
- [65] B. N. J. Persson, *Solid State Commun.* 24, 573 (1977).
- [66] O. Kröhl, *Elektronenstoßspektroskopie an dünnen festen Filmen von Benzol, Nitrobenzol und 2.Indanon*, Dissertation, Universität zu Köln (2000).
- [67] P. Avouris, J. E. Demuth, *J. Chem. Phys.* 75,4783 (1981).
- [68] H. Winterling, *Elektronenstoßspektroskopische Untersuchungen an dünnen festen Filmen von Benzol und Cyclopropan*, Dissertation, Universität zu Köln (1998).
- [69] B. Göötz, H. Winterling, P. Swiderek, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 105, 1 (1999).
- [70] M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 48, 219 (1989).
- [71] R. E. Palmer, P. J. Rous, *Rev. Mod. Phys.* 64, 383 (1992).

- [72] S. F. Wong, G. J. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* 35 (21), 1429 (1975).
- [73] I. Shimamura, K. Takayanagi, *Electron-Molecule Collisions*, Plenum Press, New York (1984).
- [74] O. Ingólfsson, F. Weik, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 155, 1 (1996).
- [75] S. Schürfeld, *Aufbau einer Elektronen-Energie-Verlust-Apparatur*, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [76] Jr. J. T. Yates, T. E. Madley, *Methods of surface characterization Vol. 1: Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces*, Plenum Press, New York and London (1987).
- [77] C. Gertsen, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, 17. Aufl. (1993).
- [78] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *Lectures on Physics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Menlo Park, London, Sydney, Manalia, 3. Aufl. (1967).
- [79] G. F. Rempfer, *J. Appl. Phys.* 57 (7), 2385 (1985).
- [80] O. Klemperer, *Electron Optic*, Cambridge University Press, Cambridge, 3. Aufl. (1971).
- [81] E. Harting, F. H. Read, *Electrostatic Lenses*, Elsevier scientific publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York (1976).
- [82] J. H. Moore, C. C. Davis, M. A. Coplan, *Building Scientific Apparatus*, Addison-Wesley Publishing Company, INC (1989).
- [83] M. Henzler, W. Göpel; *Oberflächenphysik des Festkörpers*; B. G. Teubner Stuttgart (1994).
- [84] H. Ibach, *Electron Energy Loss Spectrometers*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [85] E. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder, H. S. Taylor, *Phys. Rev.* 174, 222 (1968).
- [86] *Handbuch, IB 500 Spektrometer*, Omicron (2000).
- [87] H. Wollnik, H. Ewald, *Nucl. Instr. and Meth.* 36, 93 (1965).
- [88] M. Lepage, *Étude de la formation de résonances électroniques et de leur rôle dans la fragmentation neutre de molécules d'intérêt biologique*, Dissertation, Université de Sherbrooke (1998).
- [89] M. Michaud, P. Cloutier, L. Sanche, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 2661 (1995).
- [90] P. Swiderek, M. C. Deschamps, M. Michaud, L. Sanche, *J. Phys. Chem. B* 108, 11850 (2004).
- [91] C. Jäggle, P. Swiderek, S.-P. Breton, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys. B* 110 (25), 12500 (2006).



- [92] A. T. Wen, M. Michaud, L. Sanche, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 94, 23 (1998).
- [93] M. Lepage, M. Michaud, L. Sanche, J. Chem. Phys. 112, 6707 (2000).
- [94] NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov>).
- [95] R. G. Snyder, J. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta 19, 85 (1963).
- [96] J. H. Schachtschneider, R. G. Snyder, Spectrochim. Acta 19, 117 (1963).
- [97] M. Allan, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 1679 (2005).
- [98] P. Rowntree, L. Parenteau, L. Sanche, J. Phys. Chem. 95, 523 (1991).
- [99] M. Zharnikov, W. Geyer, A. Götzhäuser, S. Frey, M. Grunze, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (13), 3163 (1999).
- [100] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, Organische Chemie, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 2. Aufl. (1994).
- [101] K Peter C. Vollhardt, Organische Chemie, VCH, Weinheim, 1. Aufl. (1988).
- [102] W. W. Simons, The Sadtler Handbook of infrared Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc. (1978).
- [103] D. I. Bower, W. F. Maddams, The vibrational spectroscopy of polymers, Cambridge University Press, Cambridge, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney (1989).
- [104] Mündl. Mitteilung von Prof. Dr. P. Swiderek, Universität Bremen.
- [105] G. Sbrana, V. Schettino, J. Mol. Spect. 33, 100 (1970).
- [106] J. C. Morris, J. Chem. Phys. 11 (5), 230 (1943).
- [107] K. N. Walzl, C. F. Koerting, A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 87 (7), 3796 (1987).
- [108] O. Shestakov, H. G. Libudea, F. Zabel, Atmospheric Fate of Selected Alkoxy Radicals and UV Spektra of saturated and unsaturated Aldehydes, Poster, Symposium on Gas Kinetics, Cambridge 2000.
- [109] R. E. Honig, H. O. Hook, RCA Review 21, 360 (1960).
- [110] Temperaturtabelle, CTI Cryogenetics.
- [111] K. Ohmori, A. Miyoshi, H. Matsui, N. Washida, J. Phys. Chem. 94, 3253 (1990).
- [112] J. H. Wray, J. Phys. B 2 (1), 485 (1968).
- [113] Organikum, Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, 20. Aufl. 1996.
- [114] M. Lepage, S. Letarte, M. Michaud, F. Motte-Tollet, M.-J. Hubin-Franskin, D. Roy, L. Sanche, J. Chem. Phys. 109 (14), 5980 (1998).
- [115] D. Antic, L. Parenteau, L. Sanche, J. Phys. Chem. B 104, 4711 (2000).
- [116] S.-P. Breton, M. Michaud, L. Sanche, C. Jäggle, P. Swiderek, J. Chem. Phys. 121, 11240 (2004).

- [117] B. Cadioli, E. Gallinella, C. Coulombeau, H. Jobic, G. Berthier, *J. Phys. Chem.* 97, 7844 (1993).
- [118] L. J. Bremner, M. G. Curtis, I. C. Walker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 1049 (1991).
- [119] W.-C. Tam, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 3, 263 (1974).
- [120] M. Michaud, L. Sanche, *Phys. Rev. A* 36 (10), 4684 (1987).
- [121] N. Sheppard, G. J. Szasz, *J. Chem. Phys.* 17 (1), 86 (1949).
- [122] L.-C. Brunel, D. A. Dows, *Spectrochim. Acta* 30 A, 929 (1974).
- [123] M. B. Robin, *Higher excited states of Polyatomic Molecules*, Academic Press, New York, London (1974).
- [124] D. G. Wilden, J. Comer, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 12 (12), L371 (1979).
- [125] Messungen von M. Michaud aus Sherbrooke, unveröffentlicht.
- [126] M. Michaud, M. J. Fraser, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 91, 1223 (1994).
- [127] M. Masia, R. Rey, *J. Phys. Chem. B* 108, 17992 (2004).
- [128] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* 100, 16502 (1996).
- [129] D. P. McDermott, *J. Phys. Chem.* 90, 2569 (1986).
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 5. Aufl. (1995).
- [131] J. Schurz, H. Stübchen, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 754 (1957).
- [132] Y. Pariat, M. Allan, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 103, 181 (1991).
- [133] Y. Pariat, Ph.D. thesis, Fribourg, 1991.
- [134] A. Rai-Chaudhuri, W. Shong Chin, C. Yew Mok, H.-H. Huang, *J. Chem. Research (S)*, 378 (1994).
- [135] Mündl. Mitteilung M. Michaud, Sherbrooke.
- [136] W. Sailer, A. Pelc, P. Lima-Vieira, N. J. Mason, J. Limtrakul, P. Scheier, M. Probst, T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* 381, 216 (2003).
- [137] H. Abramczyk, K. Paradowska-Maszkowska, *Chem. Phys.* 265, 177 (2001).
- [138] F. Edard, A. P. Hitchcock, M. Tronc, *J. Phys. Chem.* 94, 2768 (1990).
- [139] J. E. D. Davies, *J. Mol. Struct.* 9, 483 (1971).
- [140] B. A. Sexton, N. R. Avery, *Surf. Sci.* 129, 21 (1983).
- [141] L. Sanche, M. Michaud, *Phys. Rev. B* 30, 6078 (1984).
- [142] S. Moran, Jr. H. Benton Ellis, D. J. DeFrees, A. D. McLean, G. Barney Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 5996 (1987).
- [143] D. V. Klyachko, P. Rowntree, L. Sanche, *Surf. Sci.* 389, 29 (1997).

- [144] M. Heni, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 73, 127 (1986).
- [145] B. D. Thoms, P. E. Pehrsson, J. E. Butler, *J. Appl. Phys.* 75, 1804 (1994).
- [146] J. Ristein, W. Stein, L. Ley, *Diamond Relat. Mater.* 7, 626 (1998).
- [147] J. L. Davis, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1782 (1989).
- [148] R. Shekhar, M. A. Barteau, R. V. Plank, J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* 101, 7939 (1997).
- [149] H. Zhao, J. Kim, B. E. Koel, *Surf. Sci.* 538, 147 (2003).
- [150] Y. Zhou, Z.-M. Liu, J. M. White, *Surf. Sci.* 230, 85 (1990).
- [151] I. C. Bassignana, K. Wagemann, J. Küppers, G. Ertl, *Surf. Sci.* 175, 22 (1986).
- [152] T. Bakos, M. S. Valipa, D. Maroudas, *J. Chem. Phys.* 122, 054703 (2005).
- [153] M. Lachgar, Y. Le Coat, R. Azria, M. Tronc, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* 305, 408 (1999).

## Erklärung

Ich versichere, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat, dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Petra Swiderek betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität sind folgende Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

- „Low-energy electron induced damages in solid films of tetrahydrofurane“, S.-P. Breton, M. Michaud, L. Sanche, C. Jäggle, P. Swiderek, J. Chem. Phys. 121, 11240 (2004).
- „Electron induced funktionalization of diamond by small organic groups“, A. Lafosse, M. Bertin, D. Cáceres, C. Jäggle, P. Swiderek, D. Pliszka, R. Azria, Eur. Phys. J. D 35, 363 (2005).
- „Products and reaction sequences in tetrahydrofuran exposed to low-energy electrons“, C. Jäggle, P. Swiderek, S.-P. Breton, M. Michaud, L. Sanche, J. Chem. Phys. B. 110(25), 12500 (2006).
- „Fate of reactive intermediates formed in acetaldehyde under exposure to low-energy electrons“, P. Swiderek, C. Jäggle, D. Bankmann, E. Burean, J. Chem. Phys. B, im Druck.

Köln, im Dezember 2006

Claudia Jäggle

## Dank

Hiermit möchte ich allen Personen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. Dr. Petra Swiderek für das interessante Thema, die intensive Unterstützung, Hilfe, Geduld und die stete Diskussionsbereitschaft bei der Erstellung dieser Arbeit.

Leon Sanche für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe in Sherbrooke/Kanada sowie Marc Michaud für die gute Betreuung, Simon-Philippe Breton für die Hilfe in der Durchführung der Experimente und allen anderen Mitarbeiter für das angenehme Arbeitsklima.

Roger Azria und Anne Lafosse für die herzliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe in Paris und für die jederzeit gute Betreuung sowie zusätzlich Mathieu Bertin und den anderen Mitarbeitern für anregende Diskussionen und den Spaß während der Durchführung der Experimente.

Ute Jarzak für die Hilfe in administrativen Angelegenheiten und jeglicher anderen Art.

Frau Prof. Dr. Petra Swiderek, Vera Suling und Julius Lipp für die Ermöglichung einer Unterkunft während meiner Aufenthalte in Bremen.

Der feinmechanischen Werkstatt des Instituts für Physikalische Chemie an der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Metzner für die hervorragende Unterstützung bei der Bewältigung apparativer Probleme.

Dennis Bankmann für die anregenden Diskussionen und den Spaß während der Durchführungen dieser Arbeit.

Abschließend danke ich meiner Familie für ihre uneingeschränkte Unterstützung.