

Petra Swiderek

CONTROLLING MOLECULAR FRAGMENTATION AND SYNTHESIS BY LOW-ENERGY ELECTRONS

INTRODUCTION

The selective cleavage and well-defined formation of bonds is the key issue of chemical synthesis. Such processes may be initiated by controlled changes of the molecular electron density distribution. Ideally, this change weakens specific bonds or creates new reactive sites within a molecule, an idea which has long ago been recognized in the area of catalysis. More recently, it was shown that it is possible to control a chemical reaction by ultrashort laser pulses which manipulate, at precisely defined times, the charge density of a molecule [1].

Electron-molecule interactions offer an alternative approach to control the electronic structure and thus the reactivity of molecules [2]. They prepare molecules in different states depending on the initial kinetic energy of the electron (E_0) [3-7]. Energy transfer to the molecule can induce electronic excitation if E_0 is higher than the excitation energy. This may weaken specific bonds and thus induce reactions also known from photochemistry including dissociation to neutral fragments [8]. However, particularly large changes in charge density occur upon addition or removal of an electron. Electrons with E_0 up to a few eV can attach to molecules to yield reactive short-lived anion states that may decay by dissociation. This is known as dissociative electron attachment (DEA) [7, 9-11]. In the other extreme of the so-called dissociative ionisation (DI) process, electron impact at E_0 above the ionisation threshold yields cation states which subsequently undergo fragmentation. In consequence, a wide range of different chemistries can be initiated by electron-molecule interactions at E_0 below about 20 eV.

Reactions induced by such low-energy electron-molecule interactions in fact drive various processes in nature and technology (Fig. 1). Secondary electrons with E_0 typically between 0 eV and 50 eV but maximum yield at E_0 below 10 eV are released abundantly when ionising radiation interacts with matter. For example, they are recognized as important agents in radiation damage of DNA [12-15] and contribute to the degradation of materials under exposure to X-rays or high-energy electron beams as used in surface analysis [16-18]. However, this degradation is a desired effect in focused electron beam induced deposition (FE/BEID) where organometallic precursors adsorbed

on a surface are fragmented under a focused keV electron beam to form solid deposits [19, 20]. Again, secondary electrons from the underlying solid are involved in the reactions [19]. As an example of wide technical relevance, low-energy electron-molecule interactions contribute to the formation of neutral or charged reactive molecules and fragments in plasmas [5]. However, it has also been proposed that low-energy electron-molecule interactions contribute to atmospheric processes leading to ozone depletion [21].

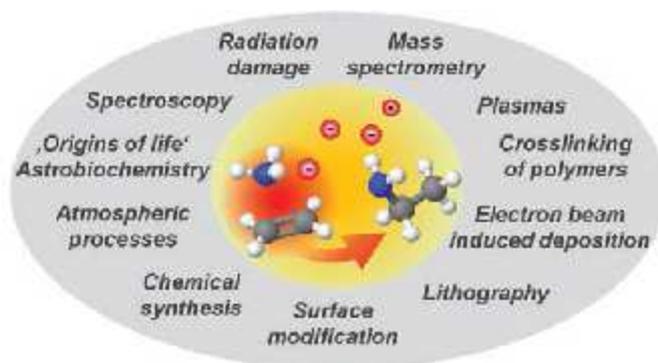


Fig. 1: Representative phenomena and areas of technology relying on low-energy electron-molecule interactions and, in particular, on chemical reactions initiated by these interactions.

Although these examples suggest that the effect of low-energy electron irradiation is predominantly destructive, the produced fragments may undergo reactions leading to the synthesis of larger stable products. This is relevant to different areas of research. For example, astrochemistry considers low-energy electron-induced reactions in ices occurring in the interstellar medium as one of the possible origins of larger molecules [22, 23]. Also, the functionalisation of surfaces can be viewed as synthesis in the sense that new bonds are formed to yield a more complex chemical entity. In fact, in several cases, such surface functionalisation has been initiated by electron irradiation [24-26].

Formation of larger molecules has repeatedly been observed upon low-energy electron irradiation. However, these reactions which have been summarized in previous reviews [3, 4, 22, 27] often have a statistical outcome. In contrast, strategies towards a controlled and predictable formation of larger products from small parent compounds are outlined here. These rely on the selectivity of fragmentation reactions or even the lack of fragmentation upon interaction with low-energy electrons and lead, in the optimal case, to the formation of products that incorporate all atoms of the initial reactants. This may

Prof. Dr. Petra Swiderek
Universität Bremen, Institut für Angewandte und Physikalische Chemie,
Fachbereich 2 (Chemie/Biologie),
Leobener Straße / NW 2, Postfach 330440, 28334 Bremen, Germany
E-Mail: swiderek@uni-bremen.de

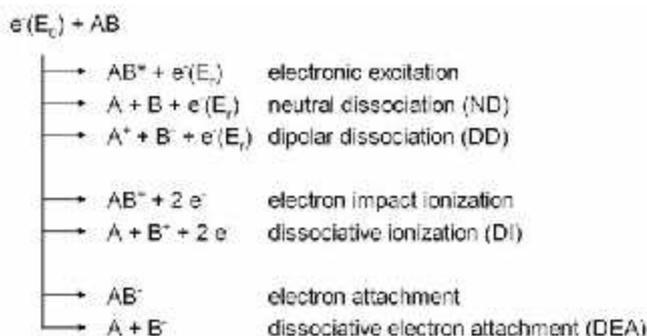
be considered as an *atom-efficient synthesis*. However, as also reviewed briefly, the same selectivity poses challenges in areas such as FEBID where the complete fragmentation of a molecular precursor is the desired outcome [19, 20, 28].

REACTIVE ELECTRON-MOLECULE INTERACTIONS

Control over electron-initiated reactions is possible when the initiating electron-molecule interaction predominantly produces a specific reactive state or fragment of a molecule. Whether this is the case depends on the selection of an appropriate electron kinetic energy (E_0) as becomes clear by considering in more detail some principles of electron-molecule scattering.

As it approaches, a free electron exerts a force onto a molecule. At long distance this interaction is primarily of Coulomb type but when the electron enters the region where the charge density of the molecule is not negligible, it becomes indistinguishable from the molecular electrons so that additional quantum mechanical exchange interactions become effective. Furthermore, at specific E_0 , the electron may even be trapped in an empty orbital of the molecule for a short time yielding a metastable and thus short-lived anion also referred to as temporary negative ion, negative ion resonance, or resonance [5-7, 9-11].

Electron scattering from a molecule [3, 5, 7] is often predominantly elastic, i.e., the electron does not lose energy. If energy is transferred this often merely leads to vibrational excitation. However, the electron can also induce a transition to a more reactive or even dissociative state of the molecule. This can either be an electronically excited neutral state, a cation state produced by ionisation, or an anion state resulting from electron attachment. These states may subsequently dissociate into different fragments as summarized in Scheme 1 for a fictitious molecule AB. Considering that stable molecules typically have an even number of electrons, neutral states may dissociate either into neutral fragment radicals (ND) or, by so-called dipolar dissociation (DD), into an ion pair. On the other hand, DI and DEA produce both an ion and a radical.



Scheme 1.

It may be noted that ND processes following electronic excitation are, in principle, the same as those known from photochemistry involving the same excited states. However, electron impact excitation does not obey the strict selection rules of photoexcitation [8]. For example, triplet states that are often

relevant to photochemical processes but are forbidden in optical excitation from the ground state may be directly populated by electron impact [29, 30].

The probability that dissociation takes place and proceeds via a specific dissociation channel depends on the electron kinetic energy E_0 in a characteristic manner as shown schematically in Fig. 2 [5-7]. DEA occurs within well-defined and narrow ranges of E_0 and may have a threshold as low as 0 eV. Furthermore, DEA is particularly efficient near 0 eV if an anion state exists at this energy [7, 9-11]. In contrast, ND and DI require at least E_0 as high as the lowest electronic excitation energy (a few eV) and ionisation potential (typically around 10 eV), respectively, while DD can have a threshold of up to 15 eV.

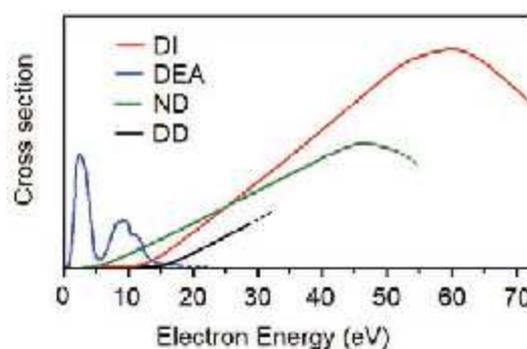


Fig. 2: Schematic of typical energy dependences of cross sections for dissociative electron-molecule interactions, namely dissociative electron attachment (DEA), neutral dissociation (ND), dissociative ionization (DI), and dipolar dissociation (DD). Note that while the energy ranges of the processes are representative, the relative intensities and the location of the maxima may vary from molecule to molecule. Here, the intensities were arbitrarily chosen to visualize the different thresholds. (Reprinted with permission from Ref. 2)

A schematic potential energy diagram of the states involved in the different types of dissociation processes (Fig. 3) helps to understand the differences in the E_0 dependences (Fig. 2) [7].

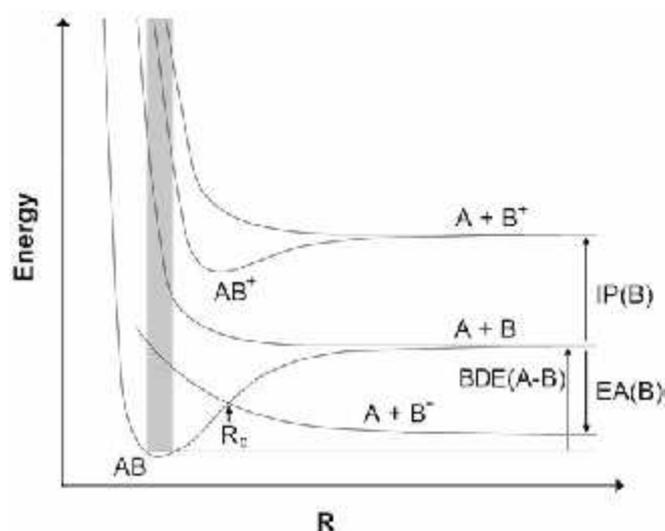


Fig. 3: Potential energy diagram for a polyatomic molecule AB representing a cut through electronic potential energy surfaces along the A-B bond direction. Shown are typical potential energy curves for bound and unbound states of the neutral AB molecule and the cation, as well as an unbound state of the anion. IP(B) is the ionisation potential of the B fragment, EA(B) the electron affinity of B, and BDE(A-B) is the A-B bond dissociation energy. (Reprinted with permission from Ref. 2)

Thermodynamic low-energy limits for the dissociation thresholds can be estimated from bond dissociation energies (BDEs), ionisation potentials (IPs), and electron affinities (EAs) [10]. This shall be illustrated by some representative values for formamide (HCONH₂) [31, 32]. Here, it is important to realize that Scheme 1 and Fig. 3 represent a simplified view that strictly holds only for a diatomic molecule. In the case of larger molecules, additional bond reorganisation may accompany a dissociative process. Also, this picture omits higher-lying neutral, cation, and anion states that may be accessed depending on the amount of energy transferred to the molecule. For the sake of clarity, the following examples focus on the lowest states but consider, beside simple dissociation, also a case of bond reorganisation.

For example, the low-energy limit for ND of HCONH₂ along the CN bond yielding the fragments in their respective ground states is given by the CN bond dissociation energy, BDE(HC(O)-NH₂), of roughly 4.4 eV. Dissociation must proceed via an excited state with an antibonding potential energy surface because a direct transition to vibrational levels of the ground state above the dissociation limit has a negligible probability. An additional amount of energy is required to ionise one of the fragments. Formation of HCO⁺ is thus possible above E₀ of

$$\text{BDE}(\text{HC}(\text{O})\text{-NH}_2) + \text{IP}(\text{HCO}) = 4.4 \text{ eV} + 8.1 \text{ eV} = 12.5 \text{ eV}.$$

In contrast, the dissociative limit of an anion potential energy curve lies below that of the neutral molecule in its ground state if one of the fragments has a positive electron affinity (Fig. 3). As an example, the thermodynamic low-energy limit for formation of NH₂⁻ from HCONH₂ is given by

$$\text{BDE}(\text{HC}(\text{O})\text{-NH}_2) - \text{EA}(\text{NH}_2) = 4.4 \text{ eV} - 0.8 \text{ eV} = 3.6 \text{ eV}.$$

In line with the Franck-Condon principle, the experimental thresholds often result from vertical transitions between the involved potential energy curves and are thus often located considerably above these thermodynamic limits. However, in polyatomic molecules, experimental thresholds can sometimes be surprisingly low. For example, formation of CN⁻ from HCONH₂ occurs with maximum yield at E₀ as low as 2 eV [31]. This fragment can only be formed by dissociating all three bonds to H atoms and the CO double bond which would require an excessive amount of bond energy. Some energy is gained back by formation of the CN triple bond and by the large positive electron affinity of CN of 3.9 eV. Still, recombination of the neutral fragments to H₂O must be invoked to explain the low threshold. Finally, it is important to note that an alternative and more accurate approach to the calculation of thermodynamic thresholds relies on heats of formation of the species involved in a specific fragmentation reaction. The readers are referred to Ref. 31 for examples.

Distinctly, anion formation via DEA is only observed within a certain range of E₀ around a maximum corresponding to the vertical transition [3, 9, 10]. In contrast, ND and DI yields or cross sections do not show maxima corresponding to specific vertical transitions. One reason for this lies in overlapping contributions of a manifold of electronically excited neutral and cationic states that may produce the same fragments. In addition, and in contrast to DEA, the free electron can accommo-

date excess energy so that transitions leading to ND and DI are also initiated by electrons with E₀ above the vertical transition. These two factors account for a continuous increase of ND and DI cross sections above the threshold.

The different E₀ dependences of the various dissociation channels present an opportunity to control electron-initiated reactions by preparing specific reactive molecular states or fragments. However, the discussion so far concerns interactions of electrons with isolated molecules. With respect to reactions in condensed phase, we briefly note that electron-molecule interactions may be modified by a medium to appear at different E₀ or with a different cross section than in the gas phase [2, 3, 9, 11, 27].

For example, energies of ion states are lowered to a larger extent by a polarisable medium than those of neutral states. This, in turn, can change the dissociation cross section of a metastable anion by shifting the crossing point R_c of its potential energy curve with that of a neutral state (Fig. 3) towards smaller bond distance. Following electron attachment through vertical transition from the ground state, bond elongation following the slope of the anion potential energy curve occurs. The electron may detach from the molecule only as long as the energy of the anion is above that of the neutral state, i.e., at shorter distances than R_c. In consequence, as R_c shifts to shorter distances, the probability increases that the anion state survives beyond R_c to consequently dissociate thus increasing the DEA cross section [9]. However, energy and charge transfer to adjacent molecules or an underlying surface may counteract this effect by shortening the lifetime of the anion state [11].

In the extreme case, the stabilising interaction with a polarisable medium may lower the energy of an anion state so much that its potential energy curve drops below that of the neutral ground state. In this case, the anion state can only be formed if energy is dissipated in the medium. This results in a stable molecular anion state if this state is non-dissociative, a situation that is, for instance, encountered in aromatic molecules when the additional electron occupies a π* orbital. However, if the free electron is also stabilised sufficiently by solvation in the medium, the anion state may exist in equilibrium with a solvated neutral molecule and the solvated electron [10, 33].

CHEMICAL SYNTHESIS INITIATED BY ELECTRON IMPACT IONISATION

Considering its relevance in mass spectrometry, electron impact ionisation is usually associated with fragmentation of molecules. When this electron-molecule interaction occurs in condensed phase, radicals and cations produced through such dissociative ionisation (DI) can react with adjacent molecules or fragments. Radical recombination is a frequent outcome while the cations will typically be attracted towards molecular sites with high electron density, i.e. a nucleophile. Both types of reactions can lead to the formation of new products. However, regarding the aim of finding approaches to an *atom-efficient synthesis*, it is highly appealing to consider electron impact ionisation at sufficiently low E₀ to yield intact molecular radi-

cal cations. These represent the largest possible building block to add to a second reactant. An example of such an electron-induced reaction is the formation of ethylamine ($C_2H_5NH_2$) upon electron exposure of condensed mixtures of ethylene (C_2H_4) and ammonia (NH_3) at E_0 above the ionisation threshold. This reaction has been identified by thermal desorption spectrometry (TDS) (Fig. 4) [34]. The same reaction has also been observed between C_2H_4 and different amines [35] and, more recently, between C_2H_4 and H_2O , yielding ethanol [36] and pointing to the generality of the concept.

In a TDS experiment aiming at these and other electron-induced reactions, thin layers of the reactants are deposited from the vapour phase onto the surface of a conductive material. Without electron exposure, the reactants typically desorb as intact molecules when the temperature of the surface is increased, with desorption being monitored using a quadrupole residual gas analyser (blue data set in Fig. 4b).

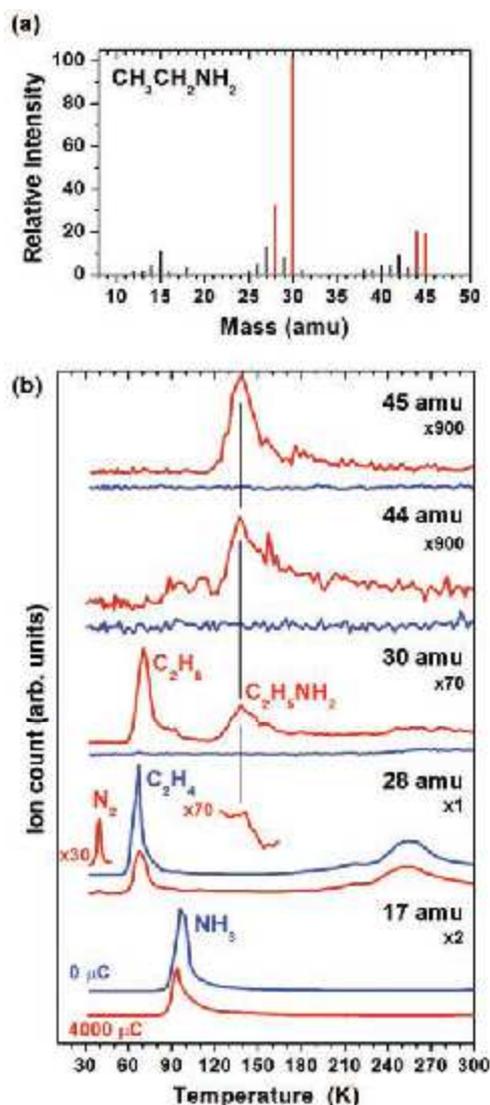


Fig. 4: (a) Positive ion mass spectrum of ethylamine [32]. Peaks marked in red were used to identify ethylamine in TDS experiments. (b) TDS curves before (blue) and after (red) electron exposure of 4000 μC at 15 eV onto condensed mixed layers of ethylene and ammonia (1:1) [34]. Peaks at different temperatures represent desorption of initial reactants (blue) and products (red). (Reprinted with permission from Ref. 2)

After electron exposure, new desorption signals with relative intensities reflecting those of the mass spectrum of ethylamine (Fig. 4a) appear in the TDS curves recorded at the dominant m/z values (red data set in Fig. 4b). Formation of ethylamine is initiated by strong Coulomb forces arising after ionisation and leading to attractive interactions and subsequent reaction between adjacent molecules. In the case of encounter of the neutral reactants, this reaction is suppressed by a high activation barrier resulting from repulsion between the lone pair of NH_3 and the electron-rich double bond of C_2H_4 . The formation of ethylamine provides an obvious example of an *atom-efficient synthesis* as all atoms of the reactants are incorporated in the product. As suggested by their similar ionisation energies [34] and as shown in Fig. 5, both reactants can assume the role of either radical cation or nucleophile. The stable neutral product is then most likely formed upon neutralisation of the ethylamine radical cation by recombination with thermalized electrons present in the molecular layer during electron exposure. However, it must be noted that reduction of C_2H_4 to ethane (C_2H_6) is observed as a concurrent reaction, suggesting that part of the NH_3 dissociates to yield the required hydrogen. This is also supported by the observation that some N_2 remained trapped within the condensed films (Fig. 4b) [34].

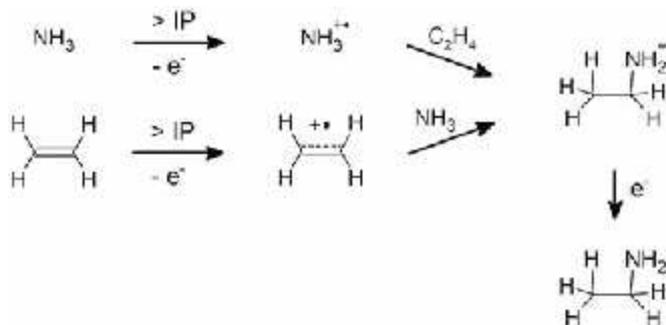


Fig. 5: Proposed reaction mechanism for the electron impact ionisation induced formation of ethylamine from ethylene and ammonia [34]. (Reprinted with permission from Ref. 2)

CHEMICAL SYNTHESIS INITIATED BY ELECTRON ATTACHMENT

Initiating chemical reactions by DEA is particularly appealing because of the resonant nature of this process. In consequence, different fragmentation channels yielding specific reactive intermediates can be addressed depending on the choice of E_0 . The negative ion fragments resulting from the initiating electron-molecule interaction are typically monitored by mass spectrometry in crossed molecular and electron beam experiments [14, 27, 31]. As an example, DEA measurements on formamide and two partially deuterated derivatives (Figs. 6) reveal that the NH bond dissociates at a different E_0 than the CH bond. While loss of H from the N site and the C site cannot be distinguished in the case of $HCONH_2$ as they both produce anions with $m/z = 44$ (Fig. 6, top), H loss in the partially deuterated derivatives is selective, i.e., takes place only around 2.7 eV in $DCONH_2$ (Fig. 6, middle) and around 7 eV in $HCOND_2$ (Fig. 6, bottom). This gives evidence that the lower DEA channel cleaves an NH bond while the higher one dissociates CH [31].

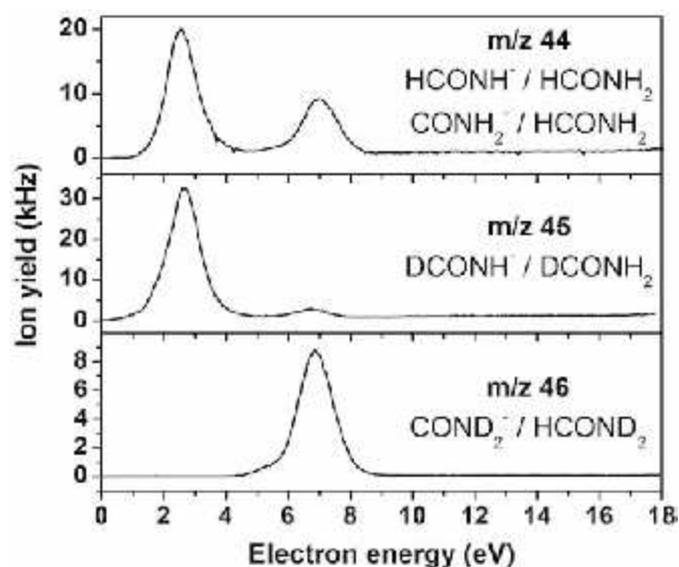
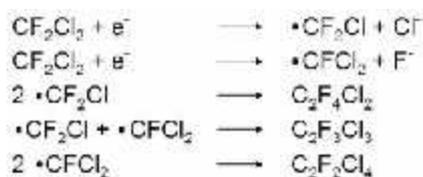


Fig. 6: Loss of neutral H observed in dissociative electron attachment (DEA) in the gas phase to formamide (HCONH_2) and its two partially deuterated isomers 1D-formamide, DCONH_2 , and N,N,D-formamide, HCOND_2 , demonstrating site selectivity of H abstraction. (Adapted from ref. 31 and reprinted with permission from Ref. 2)

Most of the products of reactions initiated by DEA that have been identified so far result from reactions of the radical fragments [3]. As for DI, these radicals may react with adjacent molecules or recombine with other radicals when the reaction proceeds in condensed phase. Here, the recombination of two radicals readily leads to stable products because the excess energy released upon formation of the new bond can be accommodated by the dense medium. However, such reactions are only useful for controlled synthesis when one specific radical species is produced by the initial electron-molecule encounter and decays through a particular and dominant reaction channel. More often, statistical product formation is observed. This is obvious when considering the example of halocarbons such as CF_2Cl_2 . Experiments on condensed films of this compound using post-irradiation TDS have revealed the formation of the C_2 halocarbons $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$, and $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ at E_0 between 2 eV and 4.5 eV with maximum yield near 3 eV [3]. The different products are formed because already the initiating reaction is not unique. Earlier gas-phase experiments have revealed, in the same range of E_0 , DEA processes leading, among others, to the release of both F and Cl. In the condensed phase, the resulting radicals can arbitrarily recombine yielding the different products (Scheme 2).



Scheme 2.

Interestingly, the formation of ethanol in condensed mixtures of C_2H_4 and H_2O proceeds not only at E_0 above the ionisation threshold but also below 6 eV (Fig. 7) [36]. In this regime, the reaction must be initiated by a known non-dissociative electron

attachment process to C_2H_4 . The resulting radical anion is a sufficiently strong base to accept a proton from surrounding water. This initiates a radical chain reaction involving OH radicals as active species that add to further C_2H_4 yielding ethanol after abstraction of a hydrogen atom from another H_2O (Fig. 8).

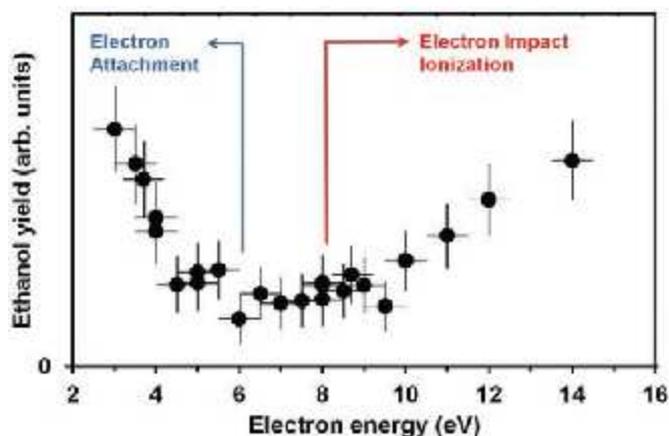


Fig. 7: Ethanol yields as function of electron energy (E_0) as represented by integrated TDS peak areas at $m/z = 31$ obtained from 30 monolayer films of a 1:1 mixture of C_2H_4 and H_2O after electron exposures of $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The increase above 8 eV is attributed to a reaction initiated by electron impact ionisation while the ethanol formation below 6 eV is driven by an electron attachment process to C_2H_4 . (Adapted from ref. 36)

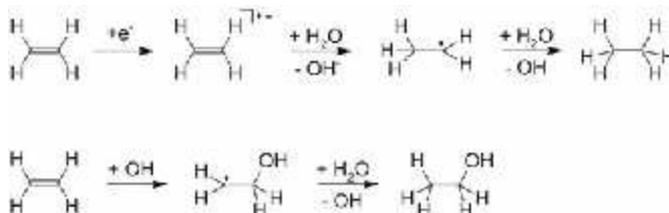


Fig. 8: Proposed reaction mechanism for the formation of ethanol from ethylene and water induced by electron attachment to ethylene. (Adapted from ref. 36)

SURFACE FUNCTIONALISATION

The functionalisation of a surface is synthesis in a wider sense because the surface becomes more complex when new chemical entities are covalently attached to it. Fragments formed within specific ranges of E_0 by DEA to adsorbed molecules can in fact react with an underlying surface. As an example, it has been deduced from vibrational spectra obtained by high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) that DEA to acetonitrile (CH_3CN) adsorbed on a hydrogen-terminated diamond surface induces a reaction that covalently binds the adsorbate to the surface [4, 26].

The suggested mechanism (Fig. 9) involves DEA to CH_3CN yielding H radicals and $\text{CH}_2\text{CN}^\cdot$. This DEA process is induced at E_0 around 3.2 eV in the gas phase and is by far the dominant fragmentation channel. It provides ideal conditions for a controlled formation of new bonds because only one reactive radical, namely H, is released, while a large molecular fragment remains behind as potential reagent to be linked to the surface. Following DEA, the H radical is assumed to activate the surface yielding a radical site to which the organic fragment can bind in the final step. The surface reaction was initiated by electron

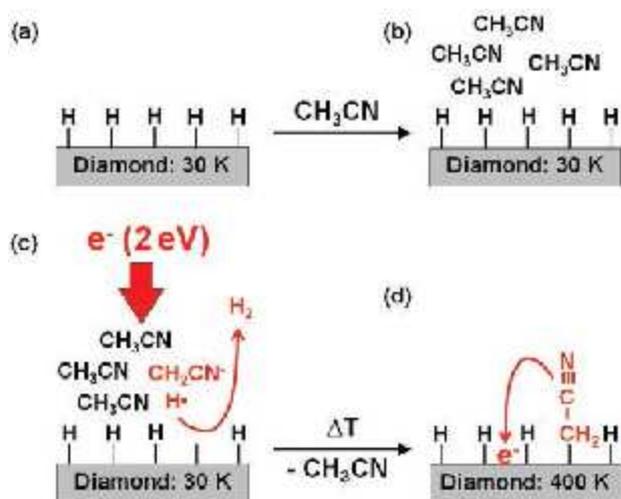


Fig. 9: Electron-initiated functionalisation of (a) hydrogen-terminated diamond: (b) Condensation of acetonitrile. (c) Formation of reactive fragments via DEA by electron exposure at 2 eV and activation of diamond surface by resulting atomic hydrogen. Subsequent thermal desorption of remaining acetonitrile to unveil (d) a surface to which CH_2CN fragments have become attached [4, 26]. (Reprinted with permission from Ref. 2)

exposure at $E_0 = 2$ eV to account for the expected stabilisation of ions by polarization effects in the condensed phase.

Electron impact ionisation and its subsequent reactions can equally be applied to the functionalisation of surfaces. Employing the strategy to use E_0 just above the ionisation threshold as discussed above and relying on the reaction shown in Fig. 5, an alkenethiol self-assembled monolayer (SAM), i.e., a molecular layer with CC double bonds as terminal groups, was functionalised by electron exposure of a multilayer of NH_3 condensed on top of the SAM (Fig. 10) [37]. Most interestingly, NH_3 also protects the SAM from radiation damage during electron exposure. Such damage manifests itself in XPS of the SAMs by loss of carbon after electron exposure and consequent rapid oxidation of the sulfur upon contact with air [16, 37]. In contrast, both effects are absent if the SAM is covered by a sufficiently thick layer of NH_3 [37]. NH_3 is thus not only the functionalisation agent but also serves, due to its reducing action, as process gas that suppresses damage in the SAM.

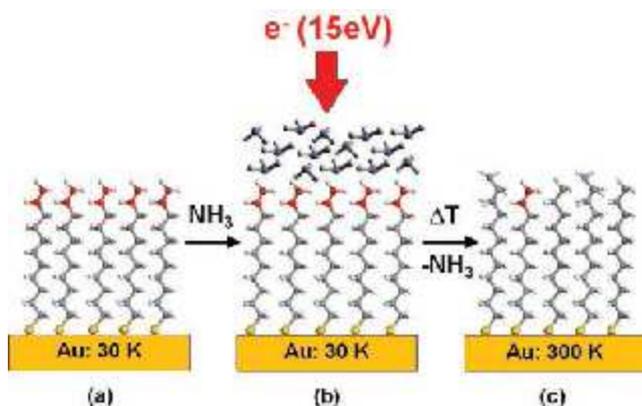


Fig. 10: Electron-initiated functionalisation of an alkanethiol self-assembled monolayer with terminal CC double bond (a): Condensation of ammonia and electron exposure at 15 eV (b). Subsequent thermal desorption of remaining ammonia to unveil a surface terminated by nitrogen-containing functional groups resulting from attachment of NH_3 and saturated hydrocarbon units produced by the reducing action of ammonia under exposure to electrons (c) [37]. (Reprinted with permission from Ref. 2)

FOCUSED ELECTRON BEAM INDUCED DEPOSITION

The selectivity of reactions initiated by electron-molecule interactions that enables the examples of electron-induced syntheses discussed so far is not always a favourable effect. In fact, it poses challenges to focused electron beam induced deposition (FEBID) processes. In FEBID, volatile organometallic precursor molecules are introduced into a reaction chamber and continuously generate an adsorbate layer at a surface [19, 20]. The molecules are dissociated under a tightly focused electron beam impinging on the surface with E_0 in the keV range. This leads, in the ideal case, to deposition of a pure material on the surface while the organic ligands remain volatile and thus desorb completely. This process can generate metallic nanostructures that include arbitrarily shaped freestanding three dimensional devices with applications in nanoelectronics, nanomechanics, nanophotonics, or as nano(bio)sensors [38].

$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ is an example of a precursor used in FEBID. DEA studies on this precursor have shown that the number of ligands removed upon electron impact can be controlled by selecting E_0 [39]. In fact, only one Co-CO bond dissociates at E_0 around 1 eV yielding $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}^\cdot$ but this channel is already closed at 2 eV where either one NO or two CO ligands are removed. Finally, setting E_0 to 3.5 eV leads exclusively to the formation of $\text{Co}(\text{CO})_2^\cdot$. However, this work also has shown that complete removal of all ligands is difficult to achieve [39]. The same is true for other FEBID precursors [28]. Therefore, the purity of deposits fabricated by FEBID still poses challenges, which is one of the problems inherent in FEBID that is presently tackled by COST Action CELINA [40]. As an example, the precursor trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platinum(IV) (Fig. 11) typically yields deposits with metal content of only 10-20 % [19]. Surface science studies under ultrahigh vacuum on the same precursor have shown that this problem results from ligands that do not desorb [20]. In addition, a DEA study has revealed that loss of only one CH_3 ligand dominates the electron-induced fragmentation at low E_0 (Fig. 11) [41]. This is highly relevant to FEBID because low-energy secondary electrons produced from the underlying solid under the effect of the keV beam play an important role in FEBID chemistry. Finding new approaches to control the electron-initiated chemistry of precursor molecules that enable a complete dissociation is thus a central issue of FEBID research. For example, continued electron exposure of the carbon-rich deposit in the presence of water vapour yields pure Pt deposits in the case of trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platinum(IV) [42]. The underlying electron-induced chemistry of this process as well as its transfer to other FEBID precursors is subject of ongoing research activities that already begin to reveal that such purification processes are governed by a complex interplay between electron-induced processes and thermal surface chemistry.

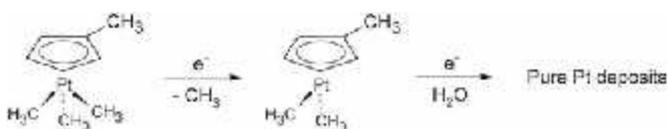


Fig. 11: When exposed to electron irradiation, trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platinum(IV) predominantly loses only one methyl ligand thus explaining the low purity of FEBID deposits fabricated using this precursor [20, 41]. However, electron exposure in the presence of water vapour leads to pure Pt deposits [42].

CONCLUSIONS

A fundamental perspective on the chemistry initiated by electron-molecule interactions is relevant to apparently unrelated topics such as astrochemistry, surface functionalisation, and focused electron beam induced deposition processes. Awareness of the underlying common concepts of electron-molecule interactions and of the resulting electron-induced chemistry helps to achieve a broader understanding of each of these fields and others. Electron-initiated chemistry therefore remains an active and dynamic research area and many more interesting discoveries and applications can be expected.

ACKNOWLEDGEMENTS

This article is based on extracts from a previous review on *Control of chemical reactions and synthesis by low-energy electrons* (E. Böhler, J. Warneke, P. Swiderek, *Chem. Soc. Rev.* 2013, **42**, 9219, <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60180C>). Work on FEBID described in this article was conducted within the framework of the COST Action CM1301 (CELINA).

REFERENCES

- [1] T. Brixner, G. Gerber, *ChemPhysChem*, 2003, **4**, 418-438.
- [2] E. Böhler, J. Warneke, P. Swiderek, *Chem. Soc. Rev.* 2013, **42**, 9219-9231.
- [3] C.R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R.B. Nelson, D.R. Haines, R.P. Gunawardane, *Surf. Sci. Rep.*, 2010, **65**, 1-44.
- [4] A. Lafosse, M. Bertin, R. Azria, *Prog. Surf. Sci.*, 2009, **84**, 177-198.
- [5] L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*, Kluwer Academic / Plenum, New York, 2004.
- [6] J.W. McConkey, C.P. Malone, P.V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy, I. Kanik, *Phys. Rep.*, 2008, **466**, 1-103.
- [7] J.H. Moore, P. Swiderek, S. Matejčik, M. Allan, *Fundamentals of interactions of electrons with molecules, in Nanofabrication using focused ion and electron beams: Principles and applications*, P. Russell, I. Utke, S. Moshkalev (Eds.), Oxford University Press, New York, 2012, pp. 184.
- [8] N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, 1991.
- [9] I. Bald, J. Langer, P. Tegeder, O. Ingólfsson, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2008, **277**, 4-25.
- [10] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions*, Steinkopff, Darmstadt, 1992.
- [11] A.D. Bass, L. Sanche, *Low Temp. Phys.*, 2003, **29**, 202-214.
- [12] L. Sanche, *Eur. Phys. J. D*, 2005, **35**, 367-390; and references cited therein.
- [13] L. Sanche, *Nature*, 2009, **461**, 358-359.
- [14] I. Bald, I. Dabkowska, E. Illenberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 8518-8520.
- [15] P. Swiderek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4056-4059; and references cited therein.
- [16] R. L. Graham, C. D. Bain, H. A. Biebuyck, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9456-9464.
- [17] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim, 1985.
- [18] K.W. Kolasinski, *Surface Science*, Wiley, Chichester, 2002.
- [19] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2008, **26**, 1197-1276.
- [20] J.D. Wnuk, S.G. Rosenberg, J.M. Gorham, W.F. van Dorp, C.W. Hagen, D.H. Fairbrother, *Surf. Sci.*, 2011, **605**, 257-266.
- [21] Q.-B. Lu, L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 078501.
- [22] M. A. Huels, L. Parenteau, A. D. Bass, L. Sanche, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2008, **277**, 256-261.
- [23] A. Lafosse, M. Bertin, A. Domaracka, D. Pliszka, E. Illenberger, R. Azria, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 5564-5568.
- [24] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 805.
- [25] W. Di, P. Rowntree, L. Sanche, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, 16618-16622.
- [26] A. Lafosse, M. Bertin, D. Caceres, C. Jäggle, P. Swiderek, D. Pliszka, R. Azria, *Eur. Phys. J. D*, 2005, **35**, 363-366.
- [27] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2004, **233**, 267-291.
- [28] R. M. Thoman, Ragesh Kumar T. P., D. H. Fairbrother, O Ingólfsson, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015, **6**, 1904-1926.
- [29] M. Allan, *J. Electron Spectrosc.*, 1989, **48**, 219-351.
- [30] P. Swiderek, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* 1996, **105**, 6724-6732.
- [31] T. Hamann, A. Edtbauer, F. Ferreira da Silva, S. Denifl, P. Scheier, P. Swiderek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12305-12313; and references cited therein.
- [32] NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, *Mass Spectra* and S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard, *Ion Energetics Data* in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved May 28, 2013).
- [33] R.A. Marasas, T. Iyoda, J.R. Miller, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2033-2038.
- [34] T. Hamann, E. Böhler, P. Swiderek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4643-4645.
- [35] E. Böhler, J.H. Bredehöft, P. Swiderek, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 6922-6933.
- [36] J. Warneke, Z. Wang, P. Swiderek, J.H. Bredehöft, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, **54**, 4397-4400.
- [37] T. Hamann, L. Kankate, E. Böhler, J.-H. Bredehöft, F. Zhang, A. Götzhäuser, P. Swiderek, *Langmuir*, 2012, **28**, 367-376.
- [38] I. Utke and A. Götzhäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 9328-9330.
- [39] S. Engmann, M. Stano, S. Matejčik and O. Ingólfsson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 9475-9477.
- [40] <http://celina.uni-bremen.de/celina/>
- [41] S. Engmann, M. Stano, S. Matejčik, O. Ingólfsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14611-14618.
- [42] B. Geier, C. Gspan, R. Winkler, R. Schmied, J.D. Fowlkes, H. Fitzek, S. Rauch, J. Rattenberger, P.D. Rack, H. Plank, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 14009-14016.

Alkwin Slenczka

VON DER PHOTOCHEMIE ZUR MIKROSOLVATION IN SUPERFLÜSSIGEN HELIUMTROPFEN

EINLEITUNG

Spektroskopische Untersuchungen der Struktur und dynamischer Prozesse von Molekülen erfordern eine optimierte Energieauflösung. Während die dafür notwendige elektromagnetische Strahlung mit extrem geringer Bandbreite in Form von Laserstrahlung in dem für solche Untersuchungen relevanten Frequenzbereich zur Verfügung steht, liegt die Grenze der energetischen Präzision oft in der Präparation der molekularen Probe. Der ideale Ausgangspunkt wäre der absolute Grundzustand eines Moleküls, der im Labor durch Kühlung der molekularen Probe angenähert wird. Als Standardtechniken haben sich die Überschalldüsenstrahlexpansion und die Matrixisolation zur Präparation isolierter kalter Moleküle etabliert. Jede dieser Methode hat ihre Schranken. Die Düsenstrahlexpansion kann für viele molekulare Systeme, vor allem größere Biomoleküle, nicht angewendet werden. Matrixisolation kann vor allem dynamische inter- und intramolekulare Prozesse wegen der fehlenden Diffusion erheblich stören. Superflüssige Heliumnanotropfen als Wirtssystem für die Präparation kalter Moleküle verbinden viele der Vorteile beider Methoden, während einige der Nachteile ausgeräumt werden. So ist es im Rückblick kaum verwunderlich, dass mit den ersten Publikationen von rotationsaufgelösten IR-Spektren von Molekülen in Heliumtropfen diese experimentelle Technik eine positive Rezeption innerhalb der Molekülspektroskopie gefunden hat, die sich auch in der rapiden Zunahme an Publikationen zu dieser Thematik dokumentiert. Trotz der nahezu idealen Bedingungen, die superflüssige Heliumtropfen als Wirtssystem auszeichnen, ist deren Einfluss auf eingebettete Moleküle messbar vorhanden. Heliumtropfen dienen also einerseits als eine vergleichsweise störungsarme Kryomatrix. Umgekehrt können in spektroskopischen Experimenten Moleküle als Sonde zur Untersuchung der Heliumtropfen bzw. der Solvation in Heliumtropfen genutzt werden. Im Folgenden werden zunächst wesentliche Aspekte der Molekülspektroskopie in Heliumtropfen erläutert. Dem folgen ausgewählte spektroskopische Experimente aus der eigenen Arbeitsgruppe.

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Prinzipiell besteht eine Heliumtropfenapparatur, wie sie schematisch in Bild 1 zu sehen ist, aus mindestens zwei differentiell

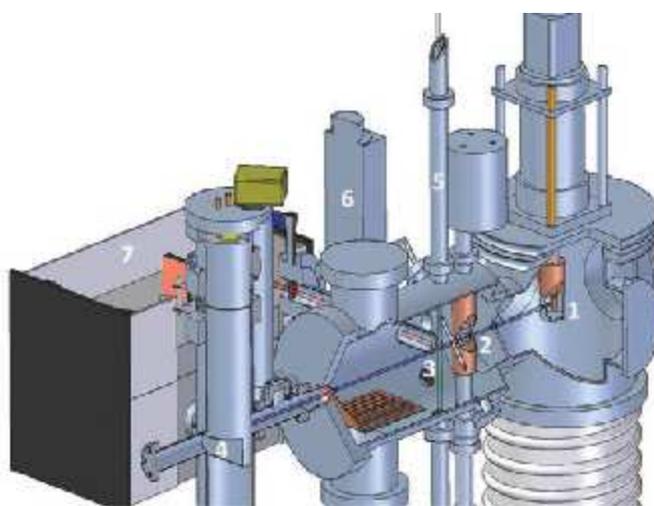


Abb. 1: Schnittbild einer Heliumtropfenapparatur mit Tropfenquelle (1), Pick-up Ofen (2) und Detektionsoptik (3), Blendenrohr (5) mit Brewsterfenster für Lasereinkoppelung, Detektoreinheiten mit Photomultiplier (6), Spektrograph (7) mit CCD Kamera und Bolometer (4).

gepumpten Vakuumkammern. In der ersten befindet sich eine Heliumtropfenquelle (1), in der durch adiabatische Expansion von gasförmigem Helium oder der Expansion flüssigen Heliums ein Strahl von Heliumtropfen erzeugt wird. Nach Passieren eines Skimmers werden die Heliumtropfen in einer zweiten Vakuumkammer im sogenannten Pick-up Verfahren mit Molekülen dotiert und schließlich in einem Detektionsbereich (3) der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zur Aufnahme von Spektren ausgesetzt. Elektronische Spektren werden in der Regel über die induzierte Fluoreszenz mit einem Photomultiplier (6) oder über einen Spektrographen (7) gemessen. Die Aufnahme von IR-Spektren erfolgt mit einem Bolometer, das indirekt die resonante Absorption elektromagnetischer Strahlung durch das eingebettete Molekül registriert. Da diese Messtechnik im Folgenden keine Rolle spielt, sei hier auf entsprechende Literaturquellen verwiesen [1, 11, 12, 34].

HELIUMTROPFEN ALS WIRTSSYSTEM

Mit der Entwicklung einer Quelle zur Erzeugung eines intensiven Strahls superflüssiger Heliumtropfen stand ein neues und in seinen physikalischen Eigenschaften sehr interessantes Wirtssystem zur Präparation kalter Moleküle zur Verfügung [1]. Während alle anderen Edelgase bei ausreichend niedriger Temperatur zu einem Festkörper kondensieren, in den Moleküle zu spektroskopischen Untersuchungen voneinander isoliert eingebettet werden können [2], bleibt Helium bei Drücken unterhalb von

Prof. Dr. rer. nat. Alkwin Slenczka
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg
 Universitätsstr. 31, D-93053 Regensburg
 Telefon: +49 941 943 4483, Fax: +49 941 943 4488
 E-Mail: Alkwin.Slenczka@chemie.uni-regensburg.de

25 bar bis zum absoluten Temperaturnullpunkt flüssig. Somit fällt es als Matrixmaterial zunächst aus. Matrixisolationsspektroskopie hat breite Anwendung in der Molekülphysik [3], der Physikalischen Chemie [4-8] generell und auch speziell z.B. der Astrochemie [9, 10] gefunden. Da Helium, unter den Edelgasen das mit der geringsten Masse und Polarisierbarkeit, die geringste Wechselwirkung auf Fremdmoleküle ausübt [11, 12], wäre es ein nahezu ideales Wirtsmaterial. Besonders vielversprechend ist das ^4He Isotop unterhalb einer Temperatur von 2.17 K, dem sogenannten Lambdapunkt [13, 14]. Hier durchläuft Helium einen Phasenübergang verbunden mit Diskontinuität in physikalischen Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, Viskosität, Wärmekapazität und Siedeverhalten. Unterhalb des Lambdapunkts ist das bosonische Helium eine sogenannte Superflüssigkeit. Die verschwindende Viskosität manifestiert sich darin, dass sich Fremdkörper reibungsfrei in superflüssigem Helium bewegen können, solange ihre Relativgeschwindigkeit zum Helium unterhalb der sogenannten Landau-Geschwindigkeit von ca. 60 m/s liegt [15]. Das gilt dann auch für die freie Rotation von Molekülen, die in festen Matrizen ebenso wie in einer klassischen Flüssigkeit verhindert ist. Das Problem bei der Verwendung superflüssigen Heliums als Wirtsmaterial in der Molekülspektroskopie lag jedoch in der Löslichkeit von Fremdstoffen. Auch bei endlicher Viskosität des normalflüssigen Heliums führt die van der Waals Wechselwirkung zweier Fremdmoleküle untereinander bei spektroskopisch praktikabler Teilchendichte zwangsläufig zu deren Kondensation. Dasselbe erfolgt in Wechselwirkung mit Gefäßwänden, sodass kein stabiler Zustand gelöster isolierter Moleküle erreicht wird. Dieses Problem wurde durch die Göttinger Arbeiten in den 1980er Jahren durch die Konstruktion einer Heliumtropfenquelle gelöst [16, 17]. Die Einzigartigkeit superfluider Heliumtropfen als Wirtssystem, die sich schon in den ersten Molekülspektren zeigte [18, 19], haben zu einer schnellen Rezeption dieses Wirtssystems in Molekülphysik und Physikalischer Chemie geführt. Zu den dankbaren Profiteuren der Göttinger Forschungsaktivitäten gehört auch die Regensburger Arbeitsgruppe am Institut für Physikalische Chemie, die sich mit Molekülspektroskopie und Photochemie in superflüssigen Heliumtropfen befasst.

Bei einem Stagnationsdruck von 10^6 Pa bis 10^7 Pa und Düsentemperaturen von 4 K bis 30 K bilden sich bei der Expansion ins Vakuum entweder durch Kondensation des Gases oder durch Fragmentation der Flüssigkeit Tropfen, deren mittlere Größe je nach Stagnationsdruck und Düsentemperatur zwischen 10^2 (niedriger Druck und hohe Temperatur) und 10^8 (niedrige Temperatur und hoher Druck) Heliumatomen variiert [11, 12]. Aufgrund des niedrigen Druckes in der Vakuumapparatur und der damit verbundenen Siedepunktabsenkung kühlen die Heliumtropfen durch Verdampfung auf eine Temperatur von nur 0.37 K ab, also deutlich unter den Lambdapunkt des ^4He Isotops [18].

DOTIERUNG VON HELIUMTROPFEN

Die Dotierung der Tropfen mit Fremdmolekülen erfolgt im sogenannten Pick-up Verfahren [16, 17, 20]. Hierbei wird eine Gaszelle mit Ein- und Ausgangsöffnung auf der Tropfenstrahlachse in der Vakuumapparatur positioniert (Bild 1 (2)) und mit der Fremdstoffsubstanz unter einem wohldefinierten Partialdruck gefüllt. Beim

Durchflug fangen die Heliumtropfen einzelne Moleküle ein. Der Pick-up Vorgang unterliegt der Poissonstatistik, sodass man bei gewählter Tropfengröße und festliegender Weglänge der Tropfen durch die Gaszelle durch die Wahl des Partialdrucks bzw. der Teilchendichte der Fremdmoleküle die Aufnahme für eine definierte Anzahl von Fremdmolekülen optimieren kann [21]. Die Aufnahme von Fremdmolekülen ist mit erheblichem Energieeintrag und folglich Aufheizen des Heliumtropfens verbunden. Durch Abdampfen von Heliumatomen kühlt der dotierte Tropfen innerhalb von Picosekunden wieder auf 0.37 K ab [22]. Mehrfachdotierung führt wie im Gefäß mit flüssigem Helium für fast alle Substanzen zur Kondensation der Fremdmoleküle untereinander. Die vorhandene Mobilität in einem nicht viskosen Wirtsmaterial ermöglicht die Untersuchung chemischer Prozesse, die in festen Matrizen erheblich gestört oder gänzlich verhindert sind [23-26]. Der Dotierungsprozess erlaubt eine perfekte stöchiometrische Identifizierung von Molekülkomplexen einschließlich sehr schwach gebundener van der Waals Cluster [1, 11, 12]. Jeglicher Energieeintrag durch Teilchenaufnahme und frei werdender Bindungsenergie reaktiviert die Verdampfungskühlung, sodass Molekülkomplexe und Cluster in allen inneren Freiheitsgraden auf 0.37 K gekühlt werden. Unter diesen Bedingungen sind auch isomere Konfigurationen der Komplexe und Cluster spektroskopisch individuell adressierbar. Durch die Einbettung in den Heliumtropfen werden auch hochgradig metastabile Konfigurationen der Cluster stabilisiert. Als Beispiel sind lineare Ketten des HCN Moleküls zu nennen [27, 28], mit einer Länge entsprechend dem Durchmesser des Heliumtropfens, sowie der kleinste hexagonale Kristall aus sechs Wassermolekülen [29]. Die Molekülspektroskopie im Frequenzbereich von MW bis UV/vis profitiert nicht nur von der Transparenz des superflüssigen Heliums sondern auch von einem Brechungsindex von nahezu 1. Auf den ersten Blick erfüllen Heliumtropfen die aufgrund der Superfluidität erwarteten idealen Bedingungen für die spektroskopische Untersuchung von Atomen, Molekülen, molekularen und atomaren Clustern sowie von unimolekularen als auch bimolekularen Reaktionen [1, 11, 12, 23, 30 - 36]. In Bild 2 sind zwei Fluoreszenzanregungsspektren von Phthalocyanin- Ar_n Clustern zu sehen. Die Zuordnung der Stöchiometrie der einzelnen Resonanzlinien erfolgt aus einer Messung der Intensitätsprofile dieser Resonanzen unter Variation der Teilchendichte in der Ar-Pick-up-Zelle. Die entsprechende Anpassung an die Poissonkurven für $n = 1, 2, 3$ oder 4 Ar-Atome ist im unteren Teil des Bildes am Beispiel von vier markierten Resonanzen aus dem oberen Spektrum dargestellt. Durch Änderung der Pick-up Sequenz von Ar vor (prior) oder nach (after) der Aufnahme von Phthalocyanin kann die Bildung von Komplexen mit Phthalocyanin an einem Ar_n Cluster gegenüber einer Verteilung von Ar-Atomen auf der Oberfläche des Phthalocyanin Moleküls favorisiert (Bild 2 oben) oder unterdrückt (Bild 2 unten) werden. Diese Konfigurationen unterscheiden sich deutlich in den elektronischen Übergängen, wie aus den beiden Spektren in Bild 2 deutlich wird.

ELEKTRONISCHE SPEKTROSKOPIE VON MOLEKÜLEN IN HELIUMTROPFEN

Das Regensburger Heliumtropfenlabor befasst sich ausschließlich mit elektronischer Spektroskopie von Molekülen in Heliumtropfen. Dabei bedienen wir uns der klassischen Methoden der

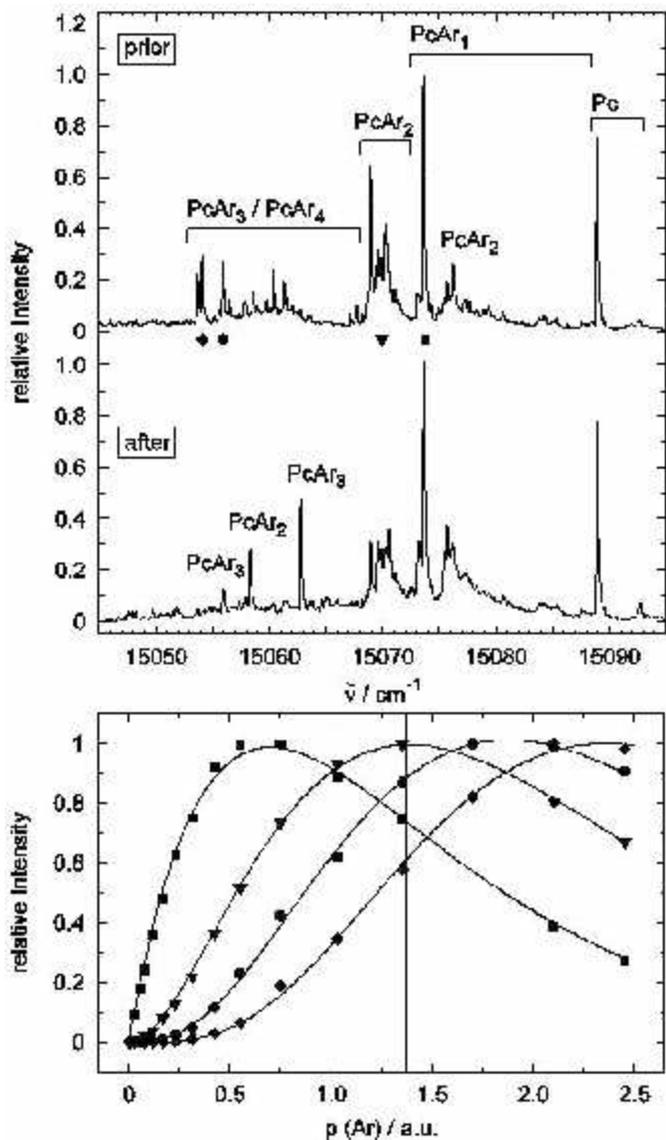


Abb. 2: Oberer Teil: Fluoreszenzanregungsspektren von Phthalocyanin-Ar_n-Clustern. Dotierung mit Ar vor (prior) bzw. nach (after) Phthalocyanin-Dotierung. Unterer Teil: Stöchiometrische Zuordnung mit Poisson-Intensitätsprofil für vier ausgewählte Linien aus oberem Spektrum wie indiziert.

Fluoreszenzanregung und der dispergierten Emission (vgl. Bild 3). Für ein Fluoreszenzanregungsspektrum wird die integrale Fluoreszenz als Funktion der Frequenz des Anregungslasers gemessen (Bild 3 links). Bei einer Tropfentemperatur von 0.37 K sind nur wenige der Rotationszustände eines Moleküls im Schwingungsgrundzustand populiert. Die langwelligste Resonanz ist folglich der schwingungslose Übergang in den ersten elektronisch angeregten Zustand. Je nach Größe des Moleküls kann dieser auch rotationsaufgelöst gemessen werden. Diesem sogenannten elektronischen Ursprung folgen weitere Resonanzen in angeregte Schwingungszustände des elektronisch angeregten Moleküls. Das Anregungsspektrum kalter Moleküle beginnt also bei der Frequenz des elektronischen Ursprungs und liefert die Frequenzen der gemäß Auswahlregeln erlaubten Schwingungen des ersten angeregten elektronischen Zustands (Bild 3 links oben). Bei zunehmender Frequenz des Anregungslasers können weitere elektronische Zustände angeregt werden. Für ein dispergiertes Emissionsspektrum wird der Anregungslaser

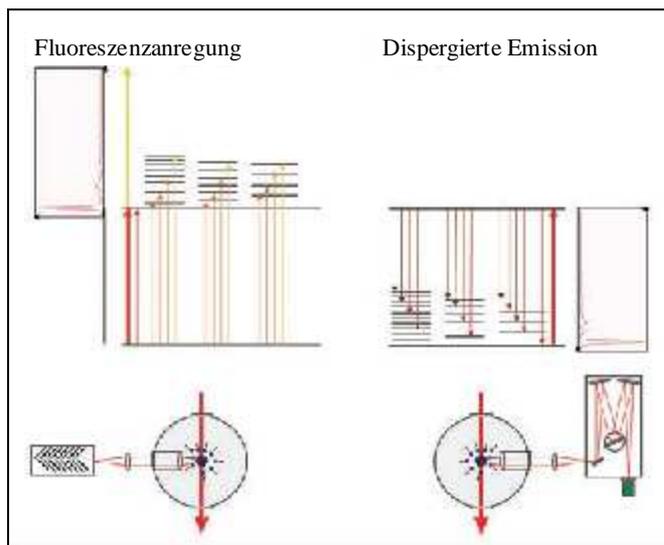


Abb. 3: Fluoreszenzanregung (links) und dispergierte Emission (rechts) im molekularen Energieniveauschema (oben) und apparativer Realisierung (unten) mit Blick entlang der Tropfenstrahlachse. Die Energieniveauschemata mit elektronischen Niveaus ergänzt durch die relevanten Schwingungszustandsleitern sind durch entsprechende Spektren ergänzt. Der Laser ist in beiden Bildteilen als dicker roter Pfeil und die Fluoreszenz in dünnen Linien dargestellt.

er auf eine molekulare Resonanz abgestimmt (Bild 3 rechts). Die dadurch erzeugte Fluoreszenz wird mit einem Gitterspektrographen dispergiert und wellenlängenabhängig mit einer CCD Kamera nachgewiesen. Bei Einbettung in ein dissipatives Medium, also Heliumtropfen oder auch Festkörpermatrix, dissipiert der Schwingungs- und Rotationsanteil einer vibronischen Anregung sehr effizient in das Wirtsmaterial, sodass der Strahlungszerrfall ausschließlich aus dem Grundniveau des ersten elektronisch angeregten Zustands erfolgt. Unabhängig von der gewählten Anregungsfrequenz entspricht folglich die kurzwelligste Resonanz im Emissionsspektrum dem elektronischen Ursprung. Alle weiteren längerwelligen Resonanzen liefern die gemäß Auswahlregeln erlaubten Schwingungsfrequenzen des elektronischen Grundzustands (Bild 3 rechts oben). Unterschiede in den Schwingungsfrequenzen beider Spektren spiegeln die Unterschiede der Molekülstruktur in beiden beteiligten elektronischen Zuständen. Fluoreszenzanregungsspektrum und dispergiertes Emissionsspektrum decken sich in der Frequenz des elektronischen Ursprungs. Fehlt diese Frequenzdeckung, ist das ein Indiz für dynamische Prozesse im elektronisch angeregten System. Das können intramolekulare photochemische Prozesse aber auch Prozesse in der Wechselwirkung mit dem Wirtsmaterial sein, wie im Folgenden ausgeführt wird.

PHOTOCHEMIE IN HELIUMTROPFEN

Arbeiten zur Spektroskopie in superflüssigen Heliumtropfen umschließen inzwischen den thematischen Spannungsbogen von elementaren chemischen Prozessen über die Molekularbiologie bis in die Molekülphysik [1, 11, 12, 23, 30 - 45]. Das primäre Interesse der Regensburger Arbeitsgruppe galt zunächst der Photochemie in superflüssigen Heliumtropfen. Im Folgenden wird ein photochemisches Experiment vorgestellt, das uns schließlich zur Untersuchung der Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtropfen motivierte.

In Ergänzung zu Untersuchungen in Matrizen [49, 50] und im Moleküldüsenstrahl [46, 47, 48] haben wir den ESIPT (excited state intramolecular proton transfer) des 3-Hydroxyflavon in Heliumtropfen untersucht. Auf Anregung am elektronischen Ursprung bei 351 nm wird eine um ca. 8000 cm^{-1} rotverschobene Emission als Folge des Protonentransfers beobachtet. Nach dem Strahlungszerrfall relaxiert das Molekül durch Protonenrücktransfer (BPT) wieder in den Ausgangszustand. Damit ergibt sich der in Bild 4 oben dargestellte Photozyklus dieses Moleküls. Von Interesse sind die Ratenkonstanten der beiden nicht-radiativen Protonentransferprozesse. In einem Molekularstrahl konnte aus der homogenen Linienbreite des elektronischen Ursprungs und der ausschließlichen Beobachtung der um 8000 cm^{-1} rotverschobenen Emission die Ratenkonstante des ESIPT zu ca. $0,3\text{ THz}$ bestimmt werden [46, 47, 48]. Da in diesem Experiment die Energetik des ESIPT ein intern heißes Tautomeres generiert, können im Düsenstrahl experiment entsprechend Resonanzen im dispergierten Emissionsspektrum nicht aufgelöst werden [48]. Zur Bestimmung der Zeitkonstante des BPT aus homogenen Linienbreiten der Emission müsste das Tautomere vor dem Strahlungszerrfall effizient gekühlt werden. Hierfür bietet sich die Einbettung in superflüssige Heliumtropfen an. Darüber hinaus kann der bekannte Einfluss von Lösungsmittelmolekülen wie z. B. Wasser auf den ESIPT des 3-Hydroxyflavons [49, 50] im molekularen Maßstab an $3\text{-Hydroxyflavon-(H}_2\text{O)}_n$ Clustern nicht nur hinsichtlich der Stöchiometrie sondern prinzipiell auch konfigurationssensitiv untersucht werden. Die Effizienz der Kühlung betrifft jegliche Anregungsenergie über den elektronischen Ursprung hinaus [51], sodass der folgende Strahlungszerrfall ausschließlich aus dem Grundniveau des ersten elektronisch angeregten Zustands des Moleküls bzw. des Clusters erfolgt. So konnte im Heliumtropfen auch auf Anregung in höhere elektronische Zustände das dispergierte Emissionsspektrum aus dem ersten elektronisch angeregten Zustand des kalten Tautomeren des 3-Hydroxyflavons gemessen werden [52] (vgl. Bild 4 Mitte). Wie in der Gasphase oder in einer Ar-Matrix zeigt sich auch in Heliumtropfen ausschließlich die tautomere Emission des Moleküls. Wie erwartet konnte eine Schwingungsfeinstruktur aufgelöst werden und eine erste Resonanz auf der kurzwelligen Seite dem elektronischen Ursprung zugeschrieben werden [52]. Jedoch zeigte dieser Ursprung eine Linienform, die einer Faltung aus einer Lorentz- und einer Gauß-Kurve, also einem Voigt-Profil entspricht. Die Halbwertsbreite beträgt ca. 40 cm^{-1} mit ähnlicher Linienbreite im Lorentz- und Gaußanteil. Neben dem homogenen (Lorentz) geht ein inhomogener (Gauß) Beitrag aus der Linienform hervor. Überraschender war das Fluoreszenzanregungsspektrum des 3-Hydroxyflavons in Heliumtropfen, das nichts mehr von der Schwingungsfeinstruktur des Molekularstrahlenspektrums erkennen lässt (vgl. Bild 4 unten). Die fehlende Schwingungsfeinstruktur im Anregungsspektrum könnte auf heliuminduzierte Beförderung des ESIPT zurückgeführt werden [52]. Der inhomogene Beitrag in der Emission spricht eher für Effekte in der Wechselwirkung des 3-Hydroxyflavons mit der Heliumumgebung, die sich im elektronischen Übergang beider Strukturvarianten des 3-Hydroxyflavons graduell unterschiedlich bemerkbar macht [53]. Im Blick auf weitere Untersuchungen zu heliuminduzierten spektroskopischen Signaturen in elektronischen Spektren von Molekülen scheint die Änderung der Ladungsverteilung beim elektronischen Übergang, die ja auch für den Protonentransfer verantwortlich ist, eine Störung auf

die direkte Heliumsolvathülle auszuüben, was sich dann in der inhomogenen Linienverbreiterung niederschlägt. Trotz der unerwarteten Linienverbreiterungen zeigt dieses Experiment exemplarisch, dass die effiziente Kühlung durch die Heliumumgebung prinzipiell ermöglicht, die Schwingungsfeinstruktur des elektronischen Grundzustands metastabiler Spezies nachzuweisen.

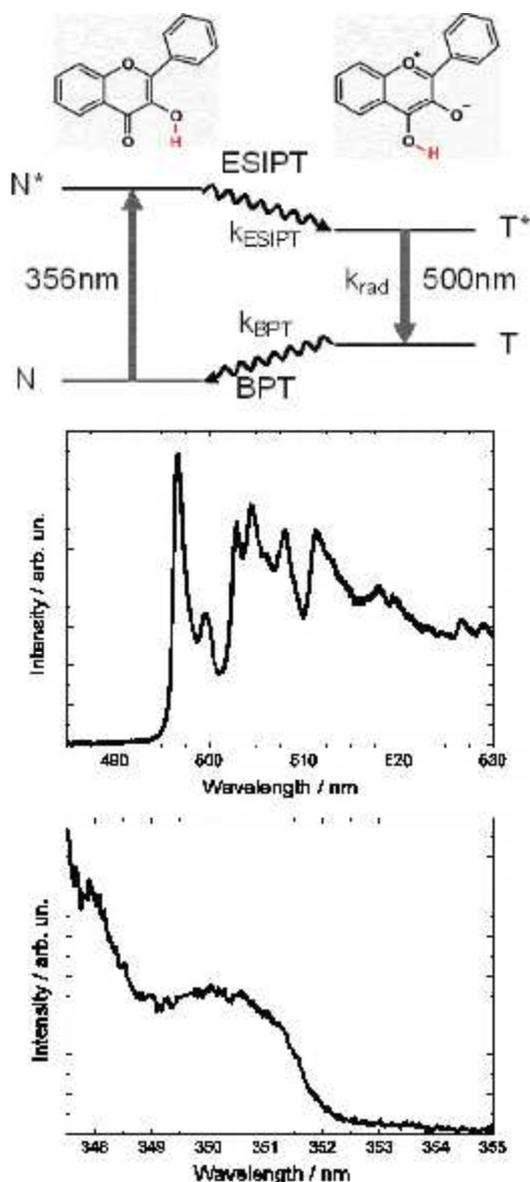


Abb. 4: Tautomerisierungszyklus (oben) des 3-Hydroxyflavons mit den Protonentransferprozessen ESIPT und BPT (vgl. Text). Dispergiertes Emissionsspektrum (Mitte) des Tautomeren (T^{*}) und das Fluoreszenzanregungsspektrum der Normalform (N) des 3-Hydroxyflavons gemessen in Heliumtropfen.

Mit Hilfe einer zweiten mit Wasserdampf gefüllten Pick-up Zelle können Cluster bestehend aus einem 3-Hydroxyflavon und einer definierten Anzahl weiterer Wassermoleküle im Heliumtropfen generiert werden. Das Auftreten eines UV Signals in der dispergierten Emission der Cluster wäre hier Indiz, dass die Wassermoleküle den ESIPT verhindern. Bei einer Optimierung der H₂O Dotierung auf ein Verhältnis der Cluster mit einem und zwei Wassermolekülen von 2:1 wurde auf nicht selektive elektronische Anregung aller Clustergrößen und Konfigurationen ausschließlich Emission im grünen Spektralbereich

nachgewiesen. Erst bei einer Erhöhung der Dotierung auf im Mittel 4 Wassermoleküle konnte eine Emission im nahen UV nachgewiesen werden, welche wiederum keine Schwingungsfeinstruktur zeigte [52, 53]. Eine partielle oder vollständige Deuterierung aller am Protonentransfer beteiligter Wasserstoffatome der Cluster sowie des 3-Hydroxyflavons selber ergab keine wesentliche Änderung zum protonierten System [55]. Unseren Untersuchungen zum Einfluss von Wasser auf den Protonentransfer im 3-Hydroxyflavon stehen Daten aus der Gasphase gegenüber. Ältere Messungen konstatieren für ein einziges Wassermolekül eine Behinderung des ESIPT [48, 49] während jüngere Arbeiten erst ab zwei Wassermolekülen hindernden Einfluss feststellen [56, 57]. Neben experimentellen Spezifika muss an dieser Stelle die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass ein Unterschied der Experimente in Heliumtropfen und der Gasphase in der Konfiguration der Wasserkomplexe liegen kann, was sich dann im Einfluss des Wassers auf die Photochemie des 3-Hydroxyflavon bemerkbar macht. Quantenchemische Rechnungen zu der stabilsten Konfiguration der Cluster des 3-Hydroxyflavons mit einem oder zwei Wassermolekülen allerdings ohne dissipative Heliumumgebung finden keine Behinderung des Protonentransfers in den beteiligten elektronischen Zuständen [52]. Dass die Untersuchung der Photochemie des 3-Hydroxyflavons mit und ohne den Einfluss eines Lösungsmittels die Erwartungen an superflüssige Heliumtropfen als Wirtsmaterial nicht erfüllt, führen wir auf den unerwartet deutlichen Einfluss der Heliumumgebung auf das zu untersuchende System zurück. Bevor jedoch experimentelle Details dieses Einflusses diskutiert werden, soll noch ein Beispiel für hochaufgelöste elektronische Spektroskopie in superflüssigen Heliumtropfen diskutiert werden.

SCHWINGUNGSABHÄNGIGES PROTONENTUNNELN IN PORPHYCEN

Das Potential hochaufgelöster elektronischer Spektroskopie von Molekülen in superflüssigen Heliumtropfen wird an Molekülen wie Phthalocyanin, Porphyrin sowie Porphycen deutlich [58-66]. Zunächst soll das Porphycen (vgl. Bild 5) diskutiert werden, das sich durch eine rechteckige Basis auszeichnet, deren geometrische Maße und energetischen Bedingungen das Tunneln der inneren beiden Protonen zulässt. Eine Dublettaufspaltung im elektronischen Spektrum des Porphycens

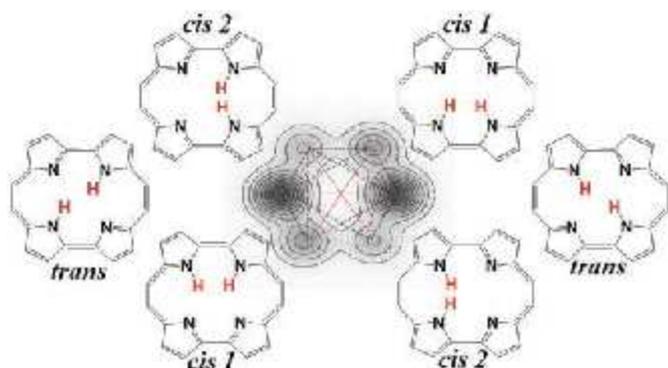


Abb. 5: Mögliche Isomere des Porphycens mit relativer energetischer Lage im empirischen Potential in Grauton und Kontur angedeutet. Die Linien stellen prinzipiell mögliche Tunnelwege zur Konversion unter den Isomeren dar.

zens hat ihre Ursache im Tunneln der inneren Protonen dieses Moleküls. In Bild 5 sind die vier Cis- und zwei Trans-Isomere des Moleküls gruppiert um ein empirisches Modellpotential, in das die möglichen Tunnelkoordinaten als Linien eingetragen sind. Rote Linien markieren die Tunnelkoordinaten zwischen spiegelsymmetrischen Isomeren. Energetisch bevorzugt ist die diagonale Gegenüberstellung beider Protonen (trans). Eine Beteiligung der Cis-Konformere kann in der Aufspaltungssignatur des Fluoreszenzanregungsspektrums nicht festgestellt werden. Die entsprechende Aufspaltung im Tunneldoublett wurde in einem Moleküldüsenstrahl mit $4,4 \text{ cm}^{-1}$ gemessen [67].

Obwohl in Heliumtropfen aufgrund der Temperatur von $0,37 \text{ K}$ nur das untere der beiden Tunnelniveaus im Grundzustand populiert ist, zeigt das dispergierte Emissionsspektrum des Porphycens in Heliumtropfen im elektronischen Ursprung und in vibronischen Resonanzen die Tunneldoublets [65] (Bild 6 rotes Spektrum). Im Ursprung ist die Tunnelaufspaltung identisch zu den Gasphasenmessungen. Während einige der vibronischen Übergänge eine Tunnelaufspaltung identisch zum elektronischen Ursprung ($4,4 \text{ cm}^{-1}$) zeigen, zeigt eine der Schwingungen eine nahezu dreifach vergrößerte Aufspaltung ($12,0 \text{ cm}^{-1}$) und eine weitere Schwingung keine Tunnelaufspaltung (n.r.). Der Tunnelprozess erfolgt offensichtlich modenspezifisch, meist neutral hinsichtlich der Tunnelwahrscheinlichkeit (Aufspaltung identisch zum Ursprung), oder fördernd (größere Aufspaltung), oder ganz ver hindernd (keine Aufspaltung). Wie in Bild 6 ebenfalls dargestellt konnte bei einfacher (blau) bzw. zweifacher (schwarz) Deuterierung eine Reduktion der Tunnelaufspaltung/Tunnelwahrscheinlichkeit entsprechend dem Masseneffekt nachgewiesen werden. Nach kontrollierter Mehrfachdotierung der Heliumtropfen durch Lösungsmittelmoleküle wurde deren Einfluss auf den Tunnelprozess im Maßstab einzelner Moleküle untersucht. Wie aus der Tunnelaufspaltung im Ursprung abzulesen, beeinflusst der Heliumtropfen den Tunnelprozess nicht. Im Falle von Wasser hingegen reichte ein einziges Molekül, um jegliche Tunnelaufspaltung im elektronischen Spektrum zu unterbinden. Mit einem oder auch zwei Ar-Atomen wiederum konnte kein wesentlicher Einfluss auf den Tunnelprozess festgestellt werden [68].

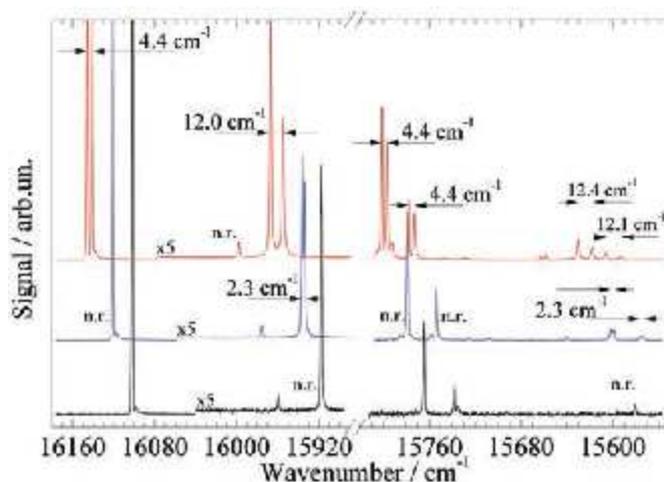


Abb. 6: Dispergierte Emissionsspektren des protonierten (rot), einfach deuterierten (blau) und zweifach deuterierten (schwarz) Isomeren des Porphycens in superflüssigen Heliumtropfen. Tunnelaufspaltungen sind in cm^{-1} angegeben. n.r. bedeutet nicht aufgelöst.

Aus den Signalintensitäten im Fluoreszenzanregungsspektrum und im dispergierten Emissionsspektrum des reinen Porphycens konnte die Aufspaltung der Tunnelniveaus in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen abgeschätzt werden [65]. Die Aufspaltung des Tunneldoublets in den elektronischen Spektren ist Resultat der Tunnelaufspaltung beider elektronischer Niveaus. Wie oben erwähnt, erfolgt die Anregung aus dem unteren der beiden Tunnelniveaus des Grundzustands. Folglich wird nur eines der beiden Niveaus im angeregten Zustand populiert. Der Nachweis von Tunneldoublets in der Emission ist Folge einer schnellen Besetzungsverteilung auf beide Tunnelniveaus im angeregten Zustand. Ähnlich wie die Dissipation einer Schwingungsenergie erfolgt eine Anpassung der Population der Tunnelniveaus an die Tropfentemperatur von 0.37 K. Aus dem Intensitätsverhältnis im Tunneldoublet kann dann gemäß einer Boltzmannverteilung bei einer Temperatur von 0.37 K der Energieabstand der Tunnelniveaus im elektronisch angeregten Zustand berechnet werden. Mit diesem Energieabstand kann dann aus der experimentellen Tunnelaufspaltung auf den Energieabstand der Tunnelniveaus im Grundzustand geschlossen werden [65]. Einige der Möglichkeiten, die Heliumtropfen als Kryomatrix bieten, werden an diesen ausgewählten Teilergebnissen deutlich.

MIKROSOLVATATION VON MOLEKÜLEN IN HELIUMTROPFEN

Allen bislang diskutierten Experimenten in Heliumtropfen ist gemeinsam, dass die Spektren sowohl über das Dotierungssystem wie auch über dessen Wechselwirkung zum umgebenden Helium informieren. Das gilt generell und insbesondere bei hoher spektraler Auflösung [66, 69, 70]. So konnte aus dem ersten rotationsaufgelösten IR-Spektrum des SF₆ Moleküls nicht nur die Temperatur des Systems von 0.37 (1) K direkt abgelesen werden [18], die bis heute durch alle entsprechenden Experimente bestätigt wurde [27, 71]. Die Rotationsfeinstruktur liefert weiterhin das effektive Trägheitsmoment, das im Falle des SF₆ jedoch fast um einen Faktor 3 gegenüber dem in der Gasphase vergrößert ist. Dieses Trägheitsmoment passt zu einem oktaedrischen SF₆-He₈ Komplex [18, 72]. Die gegenüber der reinen Helium-Helium Wechselwirkung deutlich stärkere van der Waals Wechselwirkung zum Gastmolekül führt zur Ausbildung einer Heliumsolvathülle um das Gastmolekül. Anstatt eines im nicht viskosen superflüssigen Heliumtropfen frei rotierenden Moleküls hat man es mit einem Komplex des Gastmoleküls umgeben von einer nicht superfluiden Heliumsolvatschale zu tun, der im sonst superfluiden Heliumtropfen frei rotiert. Nahezu alle heliuminduzierten Signale können mit diesem Modell erklärt werden. Heliuminduzierte Signalbeiträge finden sich in Form der auch für Festkörpermatrizen bekannten Phononenseitenbande. Aber auch das in der Matrixspektroskopie bekannte Phänomen unterschiedlicher Einbaulagen des Moleküls in das Wirtssystem muss in modifizierter Form bei der Interpretation der heliuminduzierten Signale berücksichtigt werden. Für das Modell eines im superfluiden Heliumtropfen eingebetteten Moleküls werden im elektronischen Spektrum neben dem rein molekularen Übergang (ZPL : zero phonon line) als weitere heliuminduzierte Signale Phononenseitenbanden (PW : phonon wing) erwartet. Das sind Anregungen der Heliumumgebung gekoppelt an die molekulare

Anregung. Gemäß dem obigen Modell besteht die Heliumumgebung aus der nicht superfluiden Solvathülle und dem restlichen superflüssigen Heliumtropfen. Für den Heliumtropfen ist alleine wegen der hohen Zahl schwach gebundener und leichter Atome eine spektral kaum auflösbare Zustandsdichte und damit eine spektral breite und wenig strukturierte PW zu erwarten. Dagegen erwartet man für die nicht superfluide Heliumsolvathülle mit einer begrenzten Anzahl auf der Moleküloberfläche lokalisierter Heliumatome ein schärfer strukturiertes Phononenspektrum. Diese Phononen werden in der Clusterspektroskopie als van der Waals Moden bezeichnet.

Die einzige quantitative Interpretation einer Phononenseitenbande in Heliumtropfen liegt für Glyoxal vor [73]. Ihre spektrale Struktur konnte mit dem Spektrum elementarer Anregungen superflüssigen Heliums, das aus Neutronenstreuexperimenten an superfluidem Helium bekannt war [74], simuliert werden. Dieser experimentelle Befund gilt neben der freien Rotation als wesentliches Indiz für die Superfluidität der Heliumtropfen. Inzwischen liegen als weitere Manifestation der Superfluidität Bilder von Röntgenbeugung an Heliumtropfen vor, in denen Quantenwirbel, sogenannte Vortices, zu erkennen sind [39], wie sie auch in Bose-Einstein Kondensaten beobachtet werden. Die spektrale Form der Phononenseitenbande, wie sie für das Glyoxal gemessen wurde, ist jedoch eine Singularität unter den in Heliumtropfen beobachteten Phononenseitenbanden. Alle weiteren bislang gemessenen Phononenseitenbanden weichen in ihrer spektralen Form deutlich davon ab, was gemäß dem Modell eines Solvatkomplexes durch den Einfluss der nicht superfluiden Heliumsolvathülle empirisch erklärt wird [75, 76]. Neben den Beiträgen der Solvathülle und des Tropfenvolumens zur PW ist noch das Phänomen der Einbaulage zu berücksichtigen, das hier passender als Konfigurationsvariante des Heliumsolvatkomplexes zu bezeichnen ist. Mit der Struktur der Heliumsolvathülle ändert sich auch die Frequenz elektronischer Übergänge, sodass jede Konfiguration mit einer eigenen ZPL beiträgt. Damit erklären sich identische Multipleraufspaltungen aller Resonanzen in elektronischen Spektren, wie am Beispiel des Phthalocyanins gleich diskutiert wird. Wesentlich ist nun die Zuordnung der spektroskopischen Signale zu ZPL und PW der Solvathülle bzw. des Tropfenvolumens. An wenigen ausgewählten Beispielen soll gezeigt werden, dass die experimentellen Zuordnungskriterien nicht immer zwingend sind, sondern Alternativen zulassen.

Liegt unter den heliuminduzierten Signalen eine gegenüber den rein molekularen Übergängen spektral sehr breite Signalstruktur vor, hat das empirische Solvatationsmodell keine Alternative zur Zuordnung zu einer Phononenseitenbande des Heliumtropfenvolumens, auch wenn die spektrale Form von der am Glyoxal gemessenen abweichen sollte. Spektral schärfere heliuminduzierte Resonanzen werden meist hinsichtlich der Oszillatorenstärke mit der ZPL verglichen. Im Falle einer geringeren Oszillatorstärke erfolgt aufgrund ähnlicher Beobachtung an der PW des Glyoxal eine Zuordnung zu Phononen, dieses Mal jedoch der Solvathülle. Das sind dann van der Waals Moden des Heliumsolvatkomplexes. Seltener wird aus einer Rotverschiebung der Emission auf Anregung solcher Resonanzen auf Dissipation der Phononenenergie vor dem Strahlungszersfall geschlossen, was konkret eine Dissipation

der Anregung der van der Waals Moden und somit eine Zuordnung zur PW bedeutet [64]. Untersuchungen solcher Moden an Clustern bestehend aus einem Chromophormolekül und einer Anzahl von bis zu 10 Heliumatomen [77] stellen jedoch in Frage, ob bei vollständigem Eintauchen in einen Heliumtropfen diese Moden noch als isolierte Resonanzen auftreten. Die Kriterien reduzierte Oszillatorenstärke und rotverschobene Emission schließen jedoch eine Zuordnung zur ZPL einer Strukturvariante des Solvatkomplexes nicht aus. Mit geringer Anregungswahrscheinlichkeit und einer Relaxation des metastabilen Komplexes in eine stabilere Konfiguration noch vor dem Strahlungszerrfall liegt eine alternative Zuordnung im Rahmen des empirischen Solvatationsmodells vor. Es sind also bei der Zuordnung heliuminduzierter Signale die Zuordnungskriterien sehr kritisch prüfen, wie in systematischen experimentellen Studien hochaufgelöster elektronischer Spektren dargestellt [52-54, 66, 69, 70]. Aus diesen Studien soll im Folgenden hauptsächlich auf die Daten zum Phthalocyanin als Gastmolekül eingegangen werden.

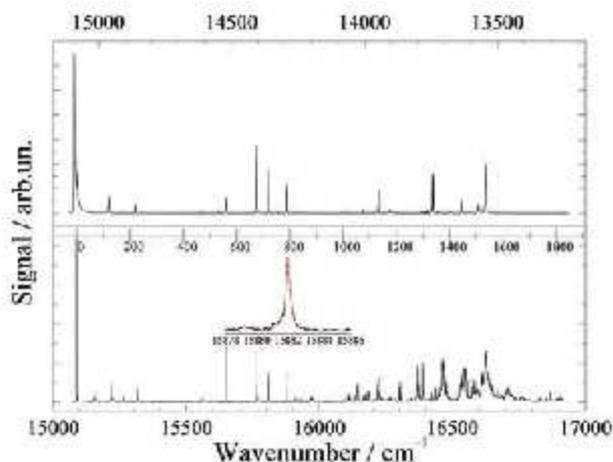


Abb. 7: Spektrum der dispergierten Emission nach Anregung im elektronischen Ursprung (oben) und Fluoreszenzanregungsspektrum (unten) des Phthalocyanin Moleküls in superflüssigen Heliumtropfen mit gemeinsamer auf den Ursprung skalierte relative Wellenzahlachse (Mitte). Der Einsatz zeigt einen vibronischen Übergang in vergrößerter Wellenzahlachse mit einer angepassten Lorentzkurve.

Das im unteren Teil von Bild 7 dargestellte Fluoreszenzanregungsspektrum von Phthalocyanin in Heliumtropfen, das erstmals von J.P. Toennies und A.F. Vilesov gemessen wurde [78, 79], zeigt über einen Bereich von 2000 cm^{-1} das Potential der Heliumtropfen als Cryomatrix. Während der elektronische Übergang mit einer Frequenz von $15088,92\text{ cm}^{-1}$ eine solvatbedingte Rotverschiebung von nur 42 cm^{-1} erfährt, bleiben die Schwingungsfrequenzen innerhalb einer Größenordnung von $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit Gasphasendaten. Beide intramolekularen Energien unterliegen somit einer Solvatverschiebung in der Größenordnung von nur $\pm 1\%$. Das Lorentzprofil vibronischer Übergänge erlaubt die Bestimmung der Lebensdauer der jeweils angeregten Zustände, welches am Beispiel einer vibronischen Resonanz in einem vergrößerten Maßstab in Bild 7 unten dargestellt ist. Wie in Referenz [53] ausgeführt, kann aus der fehlenden Korrelation zwischen homogener Linienbreite bzw. Lebensdauer und Schwingungsenergie auf einen indirekten Mechanismus der Energiedissipation vom Molekül in den Heliumtropfen geschlossen werden. Die Schwingungsfrequen-

zen wiederholen sich im dispergierten Emissionsspektrum, das hier auf Anregung am elektronischen Ursprung aufgenommen wurde und im oberen Teil von Bild 7 zu sehen ist. In diesem Spektrum entsprechen die experimentellen Linienbreiten der Apparatefunktion des Spektrographen. Die Ähnlichkeit der Resonanzfrequenzen beider Spektren reflektiert die Ähnlichkeit in den intramolekularen Bindungsbedingungen beider beteiligter elektronischer Zustände des Phthalocyanins. Abweichungen auf der hochfrequenten Hälfte des Anregungsspektrums gegenüber dem Emissionsspektrum rühren von einem weiteren elektronisch angeregten Zustand her. Die Effizienz der vollständigen Energiedissipation noch vor dem Strahlungszerrfall wurde erstmals am Phthalocyanin beobachtet [51, 60]. Das betrifft nicht nur die Dissipation von Schwingungsenergie sondern auch Überschussenergie in höhere elektronische Zustände.

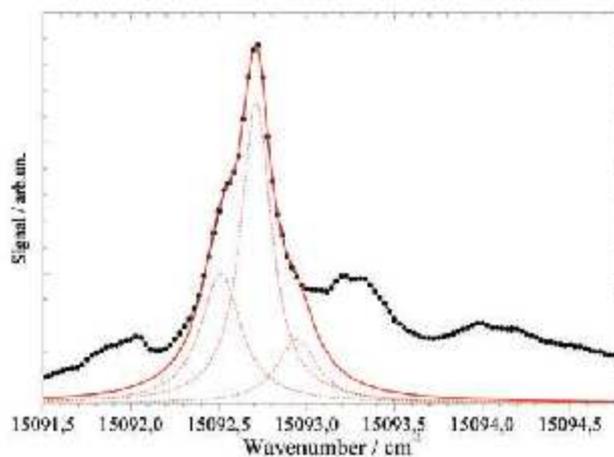


Abb. 8: Hochaufgelöstes Spektrum des heliuminduzierten Signals am elektronischen Ursprung des Phthalocyanins mit einem Fit des zentralen Maximums durch 3 Gaußkurven. Der elektronische Ursprung liegt bei $15088,92\text{ cm}^{-2}$.

Von den heliuminduzierten Signalen im elektronischen Spektrum des Phthalocyanins ist an erster Stelle das einer Phononenseitenbande zugeschriebene Signal zu nennen, dessen Struktur, erstmals mit moderater spektraler Auflösung schon 1997 publiziert [78, 75], bei hoher spektraler Auflösung eine Serie überlappender scharfer Resonanzen erkennen lässt (vgl. Bild 8). Gemäß dieser Zuordnung und der deutlichen Abweichung vom Spektrum elementarer Anregungen superfluiden Heliums wären diese Resonanzen als PW das Spektrum der van der Waals Moden der nicht superflüssigen Heliumsolvat-hülle. Im Falle des Phthalocyanins besteht diese aus einer Anzahl von ca. 40 Heliumatomen [80]. Wie oben erwähnt ist trotz der gegenüber der ZPL reduzierten Oszillatorstärke und einer rotverschobenen Emission eine Zuordnung zu weiteren ZPL metastabiler Konfigurationen des Heliumsolvatkomplexes gegenüber einer PW nicht auszuschließen.

Eine weitere markante Signatur der Heliumsolvatation fand sich in den dispergierten Emissionsspektren des Phthalocyanins. Auf vibronische Anregung wurde eine Verdoppelung des Emissionsspektrums beobachtet, was auf eine Verzweigung des Zerfallswegs des elektronisch angeregten Moleküls vor der Emission von Photonen zurückzuführen ist. Wie in Bild 9 dargestellt, kann dem radiativen Zerfall eine Relaxation des Heliumsolvatkomplexes vorausgehen, die sich in einer Änderung der Solvatver-

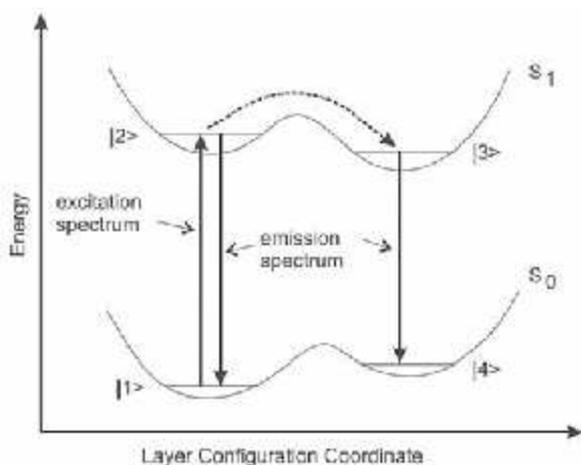


Abb. 9. Relaxationsmodell zur Erklärung der dualen Emission mit globalen und lokalen Minimumzuständen eines Heliumsolvatkomplexes des Phthalocyanins für zwei elektronische Zustände.

schiebung der elektronischen Übergangsfrequenz bemerkbar macht [51, 60, 61, 63]. Während sich das in Bild 7 dargestellte Emissionsspektrum im Ursprung mit dem Ursprung des Anregungsspektrums deckt, ist das zweite Emissionsspektrum um $10,2 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben. Die Effizienz dieses Relaxationsvorgangs ist auf Anregung im Ursprung vernachlässigbar und steigt mit der Überschussenergie in der Anregung des Moleküls. Diese empirische Interpretation der experimentellen Daten ist in Bild 9 verdeutlicht, in dem die energetischen Bedingungen für die Konfiguration des Solvatkomplexes auf eine Dimension reduziert dargestellt sind. Die Barriere im elektronisch angeregten System ist durch die Abhängigkeit der Relaxationswahrscheinlichkeit von der Anregungsenergie und durch die scharfen Resonanzen in der dualen Emission bestätigt. Die Barriere im Grundzustand konnte durch ein Pump-Probe Experiment bestätigt werden [61], in dem eine zum eigentlichen Ursprung des Phthalocyanins identisch scharfe Resonanz mit einer Rotverschiebung von $10,2 \text{ cm}^{-1}$ nachgewiesen wurde. Mit der Verschiebung des Pumpasers entlang der Heliumtropfenstrahlachse konnte für die metastabile Konfiguration im elektronischen Grundzustand eine Lebensdauer von $5 \mu\text{s}$ ermittelt werden [53]. Dies erklärt, warum die zweite Konfigurationsvariante ohne einen Pumpprozess im Fluoreszenzanregungsspektrum nicht nachweisbar ist. Die vier Niveaus des im empirischen Potentialmodell in Bild 9 dargestellten Relaxationszyklus konnten mittels Pfadintegral Monte Carlo Simulationen [80] bestätigt werden. Bislang liegen jedoch keine Rechnungen vor, welche die vollständige Relaxationsdynamik und die damit verbundene Energetik quantitativ simuliert. Dieser Nachweis von Konfigurationsvarianten des Solvatkomplexes unterstreicht die Notwendigkeit, bei der empirischen Zuordnung der in Bild 8 nachgewiesenen Signale neben einer PW der Heliumsolvatshale auch die ZPL metastabiler Konfigurationsvarianten des Solvatkomplexes im Auge zu behalten. Während die Phononenseitenbande das Ausgangsniveau der elektronischen Anregung mit einer ZPL teilt, hätte jede Solvatkomplexvariante ihr eigenes Grundniveau. Eine Klärung der Zuordnung erfordert also Pump-Probe-Spektren. Es bleibt jedoch zu bedenken, dass eine Relaxationsdynamik unter den Solvatkomplexvarianten zu einer Signalcharakteristik im Pump-Probe-Spektrum führen kann, die sich von Resonanzen mit identischem Ausgangsniveau nicht unterscheidet. Bevor darauf nochmals detailliert eingegangen wird,

soll ein letztes Beispiel einer heliuminduzierten Feinstruktur am elektronischen Ursprung des Al-Cl-Phthalocyanins diskutiert werden, bei der eine endgültige Zuordnung nicht möglich ist.

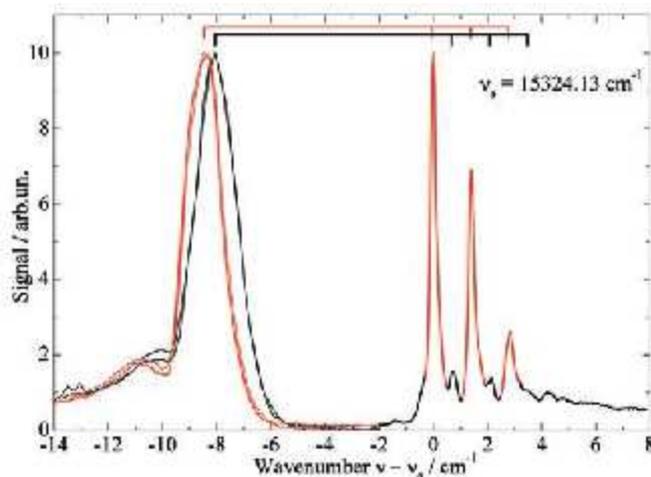


Abb. 10: Elektronischer Ursprung des Al-Cl-Phthalocyanins in Heliumtropfen in Fluoreszenzanregung (-2 cm^{-1} bis 8 cm^{-1}) und dispergierter Emission (-14 cm^{-1} bis -2 cm^{-1}). Die Korrelation der beiden Emissionsspektren zu den Signalen in Anregung ist durch Käme in rot bzw. schwarz angedeutet.

Im elektronischen Ursprung der Fluoreszenzanregung des Al-Cl-Phthalocyanins, der in Bild 10 gemeinsam mit dem Ursprung der dispergierten Emissionsspektren dargestellt ist, sind über ein Fenster von ca. 4 cm^{-1} eine reiche Feinstruktur mit zwei ineinandergreifenden, durch rote und schwarze hervorgehobene Triplets zu sehen. Diese Struktur wiederholt sich in allen vibronischen Übergängen des Fluoreszenzanregungsspektrums. Die Einordnung in zwei Triplets ergibt sich aufgrund der Beobachtung, dass jedes der beiden Triplets jeweils ein eigenes Emissionsspektrum hat, die beide ebenfalls in der niederfrequenten Seite des Bilds 10 in rot bzw. schwarz zu sehen sind. Die spektrale Verschiebung beider Emissionsspektren zueinander ist in den Grenzen der spektralen Auflösung identisch der Verschiebung der beiden Triplets im Anregungsspektrum, wie mit den Kämen in Bild 10 verdeutlicht. Keines der beiden Emissionsspektren teilt eine Resonanzfrequenz mit einer der zugehörigen Anregungsresonanzen. Gemäß spektroskopischem Befund in Anregung und Emission liegen also zwei getrennte Systeme vor, die sich in der relativen Population und in der Solvatverschiebung unterscheiden, bezüglich der Schwingungsfeinstruktur jedoch identisch sind. Diese Beobachtung spricht für unterschiedliche Solvatkomplexvarianten. Gemäß Rotverschiebung in der Emission beider Systeme erfolgt kein Strahlungserfall ohne vorherige Relaxation der jeweiligen Solvatkonfiguration. Die in der Anregung beider Systeme identische Triplettstruktur kann wiederum auf die zwei oben diskutierten Alternativen zurückgeführt werden, nämlich von der Waals Moden oder wiederum Konfigurationsvarianten des Solvatkomplexes. Die Beobachtung identischer Emission für alle drei Resonanzen eines Triplets ist dann Folge eine zusätzliche Dissipation der Anregungsenergie der von der Waals Moden, oder Folge der Relaxation aller jeweils drei Solvatkonfigurationen in eine gemeinsame neue Struktur, die dann durch Strahlung zerfällt. In dieser heliuminduzierten Feinstruktur im elektronischen Ursprung des Al-Cl-Phthalocyanins wird das Dilemma einer Signalzuordnung augenfällig. Auch hier ist eine endgültige Klärung nur aufgrund aufwändiger Pumpprobespektren möglich.

Die Simulation der heliuminduzierten Signale in den elektronischen Spektren unterscheidet sich für diese beiden Interpretationsvarianten, metastabile Solvatkomplexvariante gegenüber Phononenseitenbande bzw. van der Waals Moden der Solvat-hülle, wesentlich. Der Unterschied beider Zuordnungen liegt, wie oben schon erwähnt, in den Ausgangsniveaus der Signale. Im Falle von van der Waals Moden handelt es sich um angeregte Zustände im selben meist globalen Minimum, dessen Grundniveau Ziel der Resonanz der ZPL ist. Im Falle von Konfigurationsvarianten hat man es mit Zuständen in unterschiedlichen lokalen und globalen Minima im Konfigurationspotential des Solvatkomplexes zu tun. Obwohl zwei unterschiedliche Konfigurationsvarianten zwei unterschiedliche Systeme darstellen, besteht in diesem Fall die Möglichkeit, nach elektronischer Anregung durch Relaxation von einem in das andere System zu wechseln. Folglich kann ein Pump-Probe-Spektrum trotz unterschiedlicher Ausgangsniveaus eine Signatur gemeinsamer Ausgangsniveaus vortäuschen. Eine endgültige Klärung erfordert eine zweimalige Aufnahme von Pump-Probe Spektren unter Tausch der Pump- und Probe-Resonanzen. Eine theoretische Simulation dieser heliuminduzierten Signale ist eine Herausforderung, da für Helium eine der schwächsten van der Waals Wechselwirkungen in einem Vielteilchensystem zu berücksichtigen ist. Die durch elektronische Anregung induzierte Dynamik in den Solvatkomplexen ist Folge der damit verbundenen Änderung der Ladungsdichteverteilung im Molekül, die im Idealfall aus den heliuminduzierten Signalen ablesbar wäre. Auch für eine Diskriminierung reiner Solvateffekte gegenüber prozessrelevanten Signalen der Gastmoleküle ist die quantitative Simulation heliuminduzierter Signale notwendig. Zur Entwicklung von Modellrechnungen finden sich in fast allen oben zitierten hochaufgelösten elektronischen Spektren von Molekülen in Heliumtropfen interessante experimentelle Details, deren aktuelle empirische Zuordnung, wie oben ausgeführt, unter Umständen zu hinterfragen wäre.

Die Untersuchung photochemischer Prozesse von Molekülen in superflüssigen Heliumtropfen hat uns auf grundsätzlichere Fragestellungen zur Mikrosolvatation in superflüssigen Heliumtropfen gelenkt. Solange die Interpretationen systemspezifischer Signale hauptsächlich empirisch begründet sind, müssen daraus abgeleitete Rückschlüsse immer kritisch hinterfragt werden. Die quantitative Simulation grundlegender Phänomene der Mikrosolvatation erfordert neben weiteren experimentellen Anstrengungen eine intensive Kooperation zwischen Experiment und Theorie. Die aktuellen experimentellen Aktivitäten bezüglich superfluider Heliumtropfen gehen weit über die hier dargestellten Experimente hinaus wie in entsprechenden Übersichtsartikeln nachzulesen ist [1, 11, 12, 25, 27, 30-36, 39, 81].

ANMERKUNG

Der DFG bin ich für kontinuierliche finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Ebenfalls danke ich meinen Doktoranden Tobias Premke, Eva-Maria Wirths, Dominik Pentlechner, Ricarda Riechers und Rudolf Lehnig sowie Alexander Vdovin als Alexander von Humboldt Gastwissenschaftler, die alle mit Energie und Enthusiasmus die Arbeiten im Regensburger Heliumtropfenlabor wie auch mich selber stets vorangetrieben haben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1-41 (1998).
- [2] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *The Journal of Chemical Physics* **22**, 1943 (1954).
- [3] V. E. Bondybey, A. M. Smith, and J. Agreiter, *Chem. Rev.*, **96**, 2113-2134 (1996).
- [4] U. P. Wild, A. Renn, in *Photochromism (Revised Edition)* Ed. H. Duerr, H. Bouas-Laurent, , 931-953 (2003).
- [5] I. Renge, U. P. Wild *Chemical Analysis (New York)*, **156** (*Shpolskii Spectroscopy and Other Site-Selection Methods*), 19-71 (2000).
- [6] M. Croci, T. Irngartinger, A. Renn, U. P. Wild, *Experimental Technique of Physics (Lemgo, Germany)*, **41**, 249-257 (1995).
- [7] B. Dick, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **91**, 1205-1209 (1987).
- [8] B. Dick, N. P. Ernsting, *J. Phys. Chem.* **91**, 4261-4265 (1987).
- [9] A. Nagy I. Garkusha, J. Fulara, Jan, J. P. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19091-19101 (2013).
- [10] L. N. Zack, J. P. Maier, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4602-4614 (2014).
- [11] J. P. Toennies und A. F. Vilesov, *Angew. Chem.* **116**, 2674-2702 (2004).
- [12] J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2622-2648 (2004).
- [13] P. L. Kapitsa, *J. Phys. (Moscow)* **5**, 59-69 (1941).
- [14] P. L. Kapitsa, Akad. Nauk S.S.S.R., Otdelenie Tekh. Nauk, Inst. Mashinovedeniya, Soveshchaniye Vyazkosti Zhidkosti i Kolloid Rastvorov (Conf. on Viscosity of Liquids and Colloidal Solns.), **2**, 8-13 (1944).
- [15] L. D. Landau, I. M. Khalatnikov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya* **12**, 216 (1948).
Landau, L., *J. Phys. (Moscow)* **11**, 91-92 (1947).
- [16] H. Buchenau, R. Goetting, A. Scheidemann, J. P. Toennies, Ed. V. Boffi, C. Cercignani, *Proc. Int. Symp. Rarefied Gas Dyn.*, **2**, 197-207 (1986).
- [17] A. Scheidemann, Bericht 16/1989 - Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, (1989).
- [18] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, A. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1566-1569 (1995).
- [19] S. Grebenev, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Science* **279**, 2083-2086 (1998).
- [20] D. Levandier, R. Pursel, G. Scoles, NATO ASI Series, Series C: *Mathematical and Physical Sciences*, **212**, 525-532 (1987).
- [21] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, *Science* **272**, 1631-1634 (1996).
M. Lewerenz, B. Schilling, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **102**, 8191-8207 (1995).
- [22] M. Hartmann, Bericht 10/1997 Max Planck Institut für Strömungsforschung, Göttingen, (1997).
- [23] A. Slenczka and J. P. Toennies *Chemical Dynamics Inside Superfluid Helium Nanodroplets at 0.37 K*. Ed. Ian Smith, *Low Temperatures and Cold Molecules* : pp. 345-392 (2008).
- [24] A. Braun and M. Drabbels, *J. Chem. Phys.* **127**, 114303 (2007).
- [25] A. Braun and M. Drabbels, *J. Chem. Phys.* **127**, 114304 (2007).
- [26] A. Braun and M. Drabbels, *J. Chem. Phys.* **127**, 114305 (2007).

- [27] M. Y. Choi, G. E. Douberly, T. M. Falconer, W. K. Lewis, C. M. Lindsay, J. M. Merritt, P. L. Stiles and R. E. Miller, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 15–75 (2006).
- [28] K. Nauta and R. E. Miller, *Science* **283**, 1895 (1999).
- [29] K. Nauta and R. E. Miller, *Science* **287**, 293 (2000).
- [30] F. Stienkemeier and K. K. Lehmann, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** R127–R166 (2006).
- [31] J. Küpper and J. M. Merritt, *Int. Rev. Phys. Chem.* **26** 249–287 (2007).
- [32] J. Tiggesbäumker and F. Stienkemeier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4748–4770 (2007).
- [33] S. Denifl, F. Zappa, I. Mähr, A. Mauracher, M. Probst, T. D. Märk, and P. Scheier, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5065–5071 (2008).
- [34] C. Callegari and W. E. Ernst, Helium Droplets as Nanocryostats for Molecular Spectroscopy from the Vacuum Ultraviolet to the Microwave Regime, 1551–1594, in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, Ed. Martin Quack and Frédéric Merkt, 2011 John Wiley & Sons, Ltd.
- [35] S. Yang and A. M. Ellis, *Chem. Soc. Rev.*, **42** 472 (2013).
- [36] M. Mudrich and F. Stienkemeier, *Int. Rev. Phys. Chem.* **33** 301–339 (2014).
- [37] S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **279** 2083–2086 (1998).
- [38] S. Grebenev, B. Sartakov, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Science* **289** 1532–1535 (2000).
- [39] L. F. Gomez, K. R. Ferguson, J. P. Cryan, C. Bacellar, R. Mayro, P. Tanyag, C. Jones, S. Schorb, D. Anielski, A. Belkacem, C. Bernando, R. Boll, J. Bozek, S. Carron, G. Chen, T. Delmas, L. Englert, S. W. Epp, B. Erk, L. Foucar, R. Hartmann, A. Hexemer, M. Huth, J. Kwok, S. R. Leone, J. H. S. Ma, F. R. N. C. Maia, E. Malmerberg, S. Marchesini, D. M. Neumark, B. Poon, J. Prell, D. Rolles, B. Rudek, A. Rudenko, M. Seifrid, K. R. Siefertmann, F. P. Sturm, M. Swiggers, J. Ullrich, F. Weise, P. Zwart, C. Bostedt, O. Gessner, and A. F. Vilesov, *Science* **345**, 906–909 (2014).
- [40] K. von Haefen, T. Laarmann, H. Wabnitz, T. Moeller, *J Phys B* **38**, S373–S386 (2005).
- [41] K. von Haefen, K. Fink, *Eur. Phys. J. D* **43**, 121–124 (2007).
- [42] K. von Haefen, T. Laarmann, H. Wabnitz, T. Moller, K. Fink, *J Phys. Chem. A* **115**, 7316–7326 (2011).
- [43] A. Gutberlet, G. Schwaab, Ö. Birer, M. Masia, A. Kaczmarek, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx, *Science* **324**, 1545–1548 (2009).
- [44] Ana Isabel González Flórez, Doo-Sik Ahn, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Gert von Helden, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 21902–21911 (2015).
- [45] Ana Isabel González Flórez, Eike Mucha, Doo-Sik Ahn, Sandy Gewinner, Wieland Schöllkopf, Kevin Pagel, and Gert von Helden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3295–3299 (2016).
- [46] N. P. Ernsting and B. Dick, *Chem. Phys.* **136**, 181 (1989).
- [47] A. Mühlfordt, T. Bultmann, N. P. Ernsting, and B. Dick, *Chem. Phys.* **181**, 447 (1994).
- [48] A. Ito, Y. Fujiwara, and M. Itoh, *J. Chem. Phys.* **96**, 7474 (1992).
- [49] P. K. Sengupta, M. Kasha, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 382 (1979).
- [50] D. McMorro, M. Kasha, *J. Phys. Chem.* **88**, 2235 (1984).
- [51] R. Lehnig and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **118**, 8256–8260 (2003).
- [52] R. Lehnig, D. Pentlehner, A. Vdovin, B. Dick, and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **131**, 194307 (2009).
- [53] D. Pentlehner, R. Riechers, A. Vdovin, G. M. Pötzl, and A. Slenczka, *J. Phys. Chem. A* **115**, 7034–7043 (2011).
- [54] T. Premke, E.-M. Wirths, D. Pentlehner, R. Riechers, R. Lehnig, A. Vdovin and A. Slenczka, *Frontiers in Chemistry | Physical-Chemistry and Chemical Physics* **2** Article 51 (2014).
- [55] T. Premke, Master Thesis, University of Regensburg, Regensburg, 2009.
- [56] K. Bartl, A. Funk, and M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* **129**, 234306 (2008).
- [57] K. Bartl, A. Funk, K. Schwing, H. Fricke, H.-D. Martin, and M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1173–1179 (2009).
- [58] B. Dick and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **115**, 10206 (2001).
- [59] A. Slenczka, B. Dick, M. Hartmann, and J. P. Toennies, *J Chem. Phys.* **115**, 10199 (2001).
- [60] R. Lehnig and A. Slenczka, *ChemPhysChem* **5**, 1014–1019 (2004).
- [61] R. Lehnig and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **120**, 5064 (2004).
- [62] R. Lehnig, M. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, B. Sartakov, and A. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **121**, 9396 (2004).
- [63] R. Lehnig and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **122**, 244317 (2005).
- [64] R. Lehnig, J. A. Sebree, and A. Slenczka, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7576–7584 (2007).
- [65] A. Vdovin, J. Waluk, B. Dick, and A. Slenczka, *ChemPhysChem* **10**, 761–765 (2009).
- [66] R. Riechers, D. Pentlehner, and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **138**, 244303 (2013).
- [67] J. Sepiół, Y. Stepanenko, A. Vdovin, A. Mordzin’ski, E. Vogel, J. Waluk, *Chem. Phys. Lett.* **296** 549–556 (1998).
- [68] A. Vdovin, J. Waluk, B. Dick, and A. Slenczka, unpublished results, (2007).
- [69] D. Pentlehner, Ch. Greil, B. Dick, and A. Slenczka, *J. Chem. Phys.* **133**, 114505 (2010).
- [70] A. Stromeck-Faderl, D. Pentlehner, U. Kensity, and B. Dick, *Chem. Phys. Chem.* **121**, 969–980 (2011).
- [71] C. Callegari, K. K. Lehmann, R. Schmied, and G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **115**, 10090 (2001).
- [72] J. Harms, M. Hartmann, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, and B. Sartakov, *J. Mol. Spectrosc.* **185**, 204–206 (1997).
- [73] M. Hartmann, F. Mielke, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4560–4563 (1996).
- [74] R. A. Cowley and A. D. B. Woods, *Can. J. Phys.* **49**, 177 (1971).
- [75] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies and A. F. Vilesov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4839–4844 (2002).
- [76] E. Logjinov, D. Rossi, M. Drabbels, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 163401/1–163401/4 (2005).
- [77] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, and C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **112**, 8068–8071 (2000).
- [78] M. Hartmann, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Bericht 10/1997, Göttingen, 1997 (ISSN 0436-1199).
- [79] M. N. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, and A. F. Vilesov, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3600 (2002);
- [80] H. D. Whitley, P. Huang, Y. Kwon, and K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **123**, 054307 (2005).
- [81] Special Topic: Helium Nanodroplets: a Novel Medium for Chemistry and Physics. K. B. Whaley ed. *J. Chem. Phys.* **115**, Issue 22, (2001).