

Britta Göötz: Die Schwingungsanregung kleiner hochsymmetrischer Moleküle in kondensierter Phase durch Elektronenstoß. 2001

In dieser Arbeit wurden die Schwingungsspektren der festen Molekülfilme von Ethylen, Cyclopropan und Schwefelhexafluorid mittels Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) gemessen und untersucht. Ziel der Arbeit ist es, die auftretenden Anregungsmechanismen, die Dipol- und die Stoßstreuung, zu charakterisieren und den Einfluss der kondensierten Phase auf die Schwingungsanregung festzustellen. Da insbesondere für die nicht-resonante Stoßstreuung keine allgemeinen Auswahlregeln bekannt sind, wird gezielt nach einer möglichen Modenselektivität gesucht. Die vorgestellten Moleküle wurden ausgewählt, da sie Schwingungen besitzen, die mittels IR- oder Raman-Spektroskopie nicht zu beobachten sind, und aufgrund ihrer hohen Symmetrie zu erwarten ist, dass die Anregung dieser Schwingungen so wenig wie möglich von anderen Banden überlagert ist.

Für die Untersuchungen wurden die Präparationsbedingungen der Molekülfilme und die Aufnahmebedingungen der Spektren variiert. Die Analyse der Spektren unterschiedlich dicker Filme zeigt, dass durch Stoßstreuung hervorgerufene Intensitäten schnell gesättigt sind, bei Dipolstreuung hingegen viele Moleküllagen erfasst werden. Bei gleichmäßigem Filmwachstum zeigt die Dipolstreuung einen linearen Anstieg der Schwingungsintensitäten mit der Schichtdicke, beispielsweise trifft dies bei Schwefelhexafluorid zu, wohingegen Cyclopropan eine geänderte Reflektivität und damit einen Wechsel in der Ordnung der Oberfläche aufweist. Auf diese Weise kann das Wachstum von Molekülfilmen studiert werden. Die Ordnung der Oberfläche wurde zusätzlich durch die Veränderung der Abscheidetemperatur variiert und unter Ausnutzung der Winkelabhängigkeit charakterisiert.

Für alle untersuchten Moleküle wird eine detaillierte Energieabhängigkeit vorgestellt, die die bisher umfangreichsten Studien auf diesem Gebiet darstellen. Schwingungen, die über den Dipolmechanismus angeregt werden, zeigen insbesondere bei niedrigen Stoßenergien eine starke Intensitätsabnahme mit zunehmender Stoßenergie. Die auftretenden Resonanzen konnten zugeordnet werden, sie sind aufgrund von Polarisierungseffekten in der festen Phase im Vergleich zur Gasphase um 1 eV bis 1.5 eV abgesenkt. Für die optisch inaktiven Schwingungen des Ethylens und des Schwefelhexafluorids, letztere wurde erstmalig beobachtet, wurde ein linearer Anstieg mit der Stoßenergie festgestellt.

Zur Analyse des Mehrfachstrebereichs wurde ein einfaches Modell entwickelt, anhand dessen Dipol- und Stoßstreuung unabhängig von der Ordnung der Probe unterschieden werden können, was sonst nur bei geordneten Proben durch die Winkelabhängigkeit möglich ist. Zusätzlich wird die Identifizierung von Obertönen und Kombinationsbanden erleichtert, was für das Auffinden von Resonanzen nützlich ist.

The vibrational electron energy loss (EEL) spectra of solid multilayer films have been investigated for ethylene, cyclopropane, and sulfurhexafluoride. The main intention was to study the characteristics of the excitation mechanisms dipole and impact scattering and the influence of the condensed phase on the vibrational excitation. Because of a lack of general selection rules in non-resonant impact scattering, the spectra have been searched carefully for an unknown selectivity in the vibrational excitation. In each of the presented molecules, there are vibrations which are inactive in optical experiments, and because of the high molecular symmetry the influence of overlapping bands due to dipole scattering or resonant effects is expected to be small.

The molecular films have been prepared under different conditions and were investigated with regard to impact energy, scattering angle, film thickness and order. In addition, the multiple loss region was analysed. The dependence of the film thickness can be exploited for studies concerning molecular film growth. Impact scattering saturates quickly, while dipole scattering affects many layers. In sulfurhexafluoride a gradually increasing dipole intensity indicates a uniform film growth, whereas the

intensity behaviour in cyclopropane points to a change in reflectivity and, therefore, to a change in the order of the topmost layer. The order of the surface is varied by changing the deposition temperature and characterised by means of the angular dependence of the acquired spectra.

For all of the investigated molecules the energy dependence of the vibrational excitation is presented in detail. This is the most comprehensive study concerning vibrational electron impact excitation in these molecules so far. A strongly decreasing intensity is observed for dipole excited vibrations at low incident energies. An enhancement of certain vibrations at specific energies could be attributed to resonances, which have been stabilised by 1 eV to 1.5 eV through polarization effects of the condensed phase. Inactive vibrations could be observed in ethylene and sulfurhexafluoride. In the latter case, this mode was observed for the first time. These modes show a steady increase with impact energy and their appearance supports the assumption of specific selection rules in the vibrational excitation by electron impact.

The multiple scattering region has been analysed by means of a simple model that has been developed during this work. It allows the distinction between dipole and impact scattering in completely disordered films from a comparison of the fundamental pattern with the relative intensities of the twofold inelastic losses. So far, this distinction could be only obtained in ordered films by the use of the angular dependence of dipole scattering. Furthermore it is shown, that this model can be exploited to detect contributions of overtones and combination band which helps to identify resonances.