

Koinzidenzmessungen an chiralen Molekülen: Absolutkonfiguration und Zirkulardichroismus

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Martin Alexander Pitzer

aus

Freiburg im Breisgau

Frankfurt 2015
(D 30)

Vom Fachbereich Physik der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:	Prof. Dr. René Reifarth
Gutachter:	Prof. Dr. Reinhard Dörner
	PD Dr. Till Jahnke
Datum der Disputation:	11. Mai 2015

Inhaltsverzeichnis

Einführung	5
1 Chiralität - von Louis Pasteur bis heute	7
1.1 Geschichte	8
1.2 Chemische und physikalische Perspektiven	9
1.3 Homochiralität und Paritätsverletzung	13
1.3.1 Biologische Homochiralität	13
1.3.2 Paritätsverletzung	15
1.4 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Händigkeit	17
1.4.1 Unterscheidung der Enantiomere	17
1.4.2 Bestimmung der Absolutkonfiguration	19
2 Ionisation und Fragmentation von Molekülen	23
2.1 Ionisation durch Synchrotronstrahlung	23
2.1.1 Störungstheorie	23
2.1.2 Photoelektron-Zirkulardichroismus (PECD)	25
2.1.3 Mehrfache Ionisation	26
2.2 Ionisation durch Laserpulse	28
2.2.1 Strong Field Approximation	28
2.2.2 Dichroismus bei der Laser-Ionisation	31
2.3 Fragmentation und Coulomb-Explosion des Molekülions	31
3 Experimenteller Aufbau	35
3.1 Erzeugung von Laser- und Synchrotronstrahlung	35
3.1.1 Grundlagen des Lasers	35
3.1.2 KMLabs Wyvern500	39
3.1.3 Synchrotronstrahlung	41
3.2 Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)	43
3.2.1 Vakuumkammer	43
3.2.2 Überschall-Gasstrahl	45
3.2.3 Spektrometer	47
3.2.4 Detektoren	48
3.2.5 Signalverarbeitung	50

3.2.6	Datenaufnahme	51
4	Datenanalyse	53
4.1	Berechnung der Auftrefforte und Kalibrierung des Detektors	53
4.1.1	Kalibrierung des Detektors	54
4.1.2	Bestimmung der Flugzeit	55
4.2	Impulsberechnung	56
4.2.1	Ionenimpulse	57
4.2.2	Elektronenimpulse	58
4.3	Kalibrierung des Spektrometers	59
4.3.1	Ionenseite	59
4.3.2	Elektronenseite	63
4.4	Analyse von Vielteilchen-Aufbrüchen	64
4.5	Normierte Differenz	66
5	Bestimmung der Absolutkonfiguration	69
5.1	CHBrClF	69
5.1.1	Simulation der Coulomb-Explosion	70
5.1.2	Vollständige Fragmentation in fünf Ionen	74
5.1.3	Partielle Fragmentation in vier Ionen	80
5.1.4	Unvollständige Detektion der Fragmente	86
5.1.5	Vergleich mit folieninduzierter Coulomb-Explosion	94
5.1.6	Dichroismus in der Ionenverteilung	95
5.2	CHBrCl ₂	100
5.3	CHFC ₂ und CDFCl ₂	104
6	Photoelektronen-Zirkulardichroismus (PECD)	107
6.1	CHBrClF	107
6.1.1	Zirkulardichroismus in der vollständigen Fragmentation	109
6.1.2	Zirkulardichroismus bei der Fragmentation in {H ⁺ , Cl ⁺ , Br ⁺ }	111
6.2	Propylenoxid	113
7	Zusammenfassung und Ausblick	121
A	Eigenschaften der verwendeten Substanzen	125
B	Experimentelle Parameter	127
C	Koordinatentransformationen in das Molekülsystem	131
	Index	133
	Abbildungsverzeichnis	135

Referenzen	139
Danksagung	151
Wissenschaftlicher Lebenslauf	153

Einführung

Die Existenz von Symmetrien hat den menschlichen Geist schon immer beschäftigt, sowohl in ästhetischer als auch in intellektueller Hinsicht. Ein markantes Beispiel ist die Spiegelsymmetrie, also das Vorhandensein von Objekten, die sich durch Spiegelung an einer Ebene ineinander überführen lassen. Während einfache Objekte - wie beispielsweise ein Würfel oder ein Tetraeder - durch Spiegelung in sich selbst überführt werden, gibt es andere Formen, die nicht mit ihrem Spiegelbild identisch sind. Das anschaulichste Beispiel dafür sind unsere Hände: Obwohl sie gleich aufgebaut sind, lassen sie sich doch nicht durch Drehung oder Verschiebung im Raum in Kongruenz bringen. Das griechische Wort für „Hand“ war folglich auch Namensgeber für diese Art der Asymmetrie, die Chiralität.

Chiralität tritt nicht nur bei makroskopischen Objekten auf, sondern lässt sich auch in den Bausteinen der Materie finden. In der Geschichte der Chemie war die Erforschung der Händigkeit entscheidend bei der Entwicklung der modernen dreidimensionalen Molekülvorstellung in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts: Ausgehend von Pasteur, der die optischen Eigenschaften von Zuckerlösungen mit der Struktur der gelösten Kristalle in Verbindung brachte, verabschiedeten sich van't Hoff (der 1901 den ersten Nobelpreis für Chemie für Forschungen auf anderem Gebiet erhielt) und Le Bel von den planaren Molekülmodellen und begründeten damit das Gebiet der Stereochemie, d.h. der Untersuchung der räumlichen Struktur von Molekülen.

Durch raffinierte Abfolgen von Reaktionsschritten konnten in den folgenden Jahrzehnten Struktur und Händigkeit zahlreicher Moleküle untereinander verknüpft werden. Während die geometrische Struktur beispielsweise mittels Röntgenbeugung recht gut zu bestimmen ist, können Bild und Spiegelbild von den meisten experimentellen Techniken nicht unterschieden werden. In der Chemie ist dies als Problem der Absolutkonfiguration bekannt. Erst 1951 gelang es Bijvoet und Kollegen, die Händigkeit einer Struktur absolut zu bestimmen, und so die vorherigen Zuschreibungen der Händigkeit auf eine unabhängige Grundlage zu stellen.

Der wohl erstaunlichste Aspekt der chiralen Moleküle ist die Tatsache, dass auf der Erde viele organische Moleküle hauptsächlich oder ausschließlich in einer Händigkeit auftreten (biologische Homochiralität). Es lässt sich erklären, dass eine vorhandene Bevorzugung einer Händigkeit in biologischen Prozessen erhalten bleibt. Nach wie vor ungeklärt ist aber die Frage, warum die Moleküle in der heute beobachteten Konfiguration und nicht in deren Spiegelbild auftreten. Handelt es sich um Zufall oder liegt

die Ursache in einer fundamentalen Asymmetrie der Natur?

In der Physik ging man lange davon aus, dass die Naturgesetze keine Händigkeit besitzen - alle Wechselwirkungen sollten gleich bleiben, wenn man den Raum spiegelt. Schließlich entsprach diese Annahme der Idee von Newtons absoluten Raum. In den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts stellte sich jedoch heraus, dass die schwache Kernkraft asymmetrisch in Bezug auf eine Raumspiegelung ist. Dieser Sachverhalt ist unter dem Namen Paritätsverletzung bekannt. Bislang wurde die Verletzung der Parität nur in Reaktionen von Elementarteilchen gefunden. Kann es dennoch sein, dass die Asymmetrie des Lebens mit dieser fundamentalen Eigenschaft der Naturgesetze verknüpft ist?

Angesichts dieser spannenden Fragen ist es nicht verwunderlich, dass eine Vielzahl von experimentellen Techniken entwickelt wurde, um chirale Moleküle und ihre Eigenschaften zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird erstmals eine recht junge Technik auf die Untersuchung chiraler Moleküle angewendet, die in vielen Fragen zu neuen Erkenntnissen führen kann: In den letzten knapp 20 Jahren hat sich in der Atomphysik das Prinzip der Koinzidenzmessung mittels COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) etabliert. Dabei werden einzelne Moleküle durch Laser- oder Synchrotronstrahlung oder mittels schneller Ionen ionisiert und die dreidimensionalen Impulsvektoren der Fragmente gemessen. Da diese Information für jedes einzelne Molekül vorliegt, können aus den Impulsen zahlreiche weitere Größen (Energie, Winkel, Vektorprodukte) abgeleitet und ihre Abhängigkeiten voneinander untersucht werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist es, durch Messung der Ionenimpulse aus der Fragmentation einfacher chiraler Moleküle auf die ursprüngliche Händigkeit der Moleküle zurückzuschließen: Falls die Ionisation schnell ist im Vergleich zu Schwingungs- oder Rotationsdauern des Moleküls, ist zu erwarten, dass die Impulse der Ionen Information über die geometrische Anordnung der Atome enthalten. Dieses sogenannte Coulomb Explosion Imaging wurde bereits vielfach zur Untersuchung zwei- und dreiatomigen Molekülen angewendet, und wird nun auf komplexere Strukturen erweitert.

Mit COLTRIMS ist es außerdem möglich, die zugehörigen Elektronen aus dem Ionisationsprozess zu detektieren. Die gleichzeitige Messung von Elektronen und Ionen ermöglicht es, zahlreiche bekannte Effekte genauer zu untersuchen. So sind beispielsweise Asymmetrien in der Elektronenverteilung chiraler Moleküle bekannt. Durch Selektion bestimmter Ionenzustände könnten diese Effekte besser verstanden werden. Zuletzt lassen sich auch etwas utopischere Fragen stellen: Kann man aus den gemessenen Impulsen Vektorgrößen konstruieren, die Hinweise geben können auf eine Verknüpfung von Paritätsverletzung und biologischer Homochiralität? Gibt es unbekannte Korrelationen zwischen den verschiedenen Bausteinen eines Moleküls, die etwas über die Mechanismen bei der Formung der ersten chiralen biologischen Moleküle verraten?

Kapitel 1

Chiralität - von Louis Pasteur bis heute

I call any geometrical figure, or group of points, chiral, and say that it has chirality if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself.¹

Lord Kelvin (1894)

Dieses Zitat von Lord Kelvin ist nach wie vor die wohl beste Definition dessen, was man in der Chemie unter Chiralität versteht. Der Begriff selbst ist aus dem griechischen Wort für Hand, $\chi\epsilon\iota\rho$, abgeleitet. Offensichtlich sind aber auch unsere Füße „händig“ . Wenn man sich in der Natur umsieht, wird man zahlreiche weitere Beispiele für Chiralität antreffen. Besonders spiralförmige Objekte, von Schneckenhäusern über Schlingpflanzen bis zu Spiralgalaxien, sind Manifestationen eines rechts- bzw. linkshändigen Drehsinns. Eine sehr schöne Zusammenstellung von Chiralität im Alltag findet sich in [Bru99]. Erstaunlicher als die Existenz chiraler Objekte ist aber die Tatsache, dass die



Abbildung 1.1: Händigkeit am Beispiel rechts- und linksdrehender Schneckenhäuser. Abbildung mit Genehmigung des Autors aus [Bru99]

¹aus [Kel94], S. 27

1.1. Geschichte

beiden Ausprägungen nicht gleich häufig vorkommen. Allgemein bekannt ist, dass mehr Menschen Rechts- als Linkshänder sind. Bei Schneckenhäusern ist das Ungleichgewicht deutlich ausgeprägter: So sind Weinbergschnecken mit rechtsdrehendem Gehäuse etwa 20000-mal häufiger als mit linksdrehendem [Bru99]; aber auch Spiralgalaxien scheinen einen (weit weniger markanten) bevorzugten Drehsinn zu haben [Lon11]. Auf biomolekularer Ebene ist diese Einseitigkeit absolut: Zuckermoleküle und Aminosäuren sind bis auf wenige Ausnahmen chiral, und es hat sich herausgestellt, dass diese Bausteine des Lebens in der Natur ausschließlich in einer Händigkeit auftreten.

Angesichts der Tatsache, dass Symmetrien und Symmetriebrüche die menschliche Neugier schon immer angezogen haben, verwundert es nicht, dass die Untersuchung der Chiralität in den letzten 200 Jahren viele Forscher in ihren Bann gezogen hat.

1.1 Geschichte

Das Bemühen, die molekulare Chiralität zu verstehen, ist beinahe so alt wie die moderne Chemie selbst, und viele bekannte Namen waren an ihrer Untersuchung beteiligt. Jean-Baptiste Biot - bekannt durch das Biot-Savart-Gesetz in der Magnetostatik - beobachtete zu Beginn des 19. Jahrhunderts, dass manche Zuckerlösungen die Polarisatonebene von sichtbarem Licht drehen, und dass der Drehwinkel von der Konzentration der Lösung abhängt [Bri]. Diese Eigenschaft wird optische Aktivität genannt.

Ein ähnlicher Effekt wurde auch in der Kristallographie Anfang des 19. Jahrhunderts durch Arago und Malus entdeckt: Bestimmte, sogenannte hemiedrische Kristalle drehen ebenfalls die Polarisatonebene des transmittierten Lichts (s. beispielsweise [vH77, S. 32ff.]). Ausgehend von diesen Beobachtungen gelang es Pasteur, auch für Moleküle eine Verbindung zwischen Struktur und optischer Aktivität herzustellen. Zu diesem Zweck untersuchte er Salze der Weinsäure ($C_4H_6O_6$), auch Tartrate genannt, in Lösung und in kristalliner Form. Dabei beobachtete er, dass die optisch aktive Lösung asymmetrische Kristalle formte. Er wiederholte das Experiment mit einer ähnlichen Substanz, die damals unter dem Namen „Paratartrat“ bekannt war und die nicht optisch aktiv ist. Wie Pasteur feststellte, bildete sie zwei Arten asymmetrischer spiegelbildlicher Kristalle in gleicher Menge. Diese Kristalle sortierte er sorgfältig nach ihrer Händigkeit und löste sie erneut auf. Die beiden Lösungen drehten die Polarisation des einfallenden Lichts um den gleichen Betrag, allerdings in entgegengesetzte Richtungen. Pasteur erkannte klar, dass eine Asymmetrie zwischen den zwei molekularen Grundbausteinen der Grund für die beobachteten Effekte sein musste [Pas22]. Das Verständnis der Molekülstruktur war zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht weit genug gediehen, um seine Beobachtung präzise zu formulieren.

Dies geschah 1874 durch die unabhängigen Arbeiten von Le Bel und van't Hoff². In seinem Buch „La Chimie dans l'Espace“ (deutsch: „Die Lagerung der Atome im Raume“ [vH77]) zeigte van't Hoff, dass das damalige zweidimensionale Modell der Molekülstruk-

²Es erscheint bemerkenswert, dass diese Fortschritte im selben Jahrzehnt gemacht wurden, in dem auch das Periodensystem der Elemente durch Mendelejew und Meyer etabliert wurde [Stö99, S. 434].

tur im Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen stand, und schlug eine tetraedrische Struktur für die vier Bindungen des Kohlenstoffs vor. Für ein Kohlenstoffatom, das vier unterschiedliche Bindungspartner besitzt, prägte er den Begriff „asymmetrisches Kohlenstoff“. In diesem Fall gibt es genau zwei Möglichkeiten, die vier Bindungspartner anzuordnen. Diese zwei Strukturen sind Spiegelbilder voneinander. Van't Hoff wies nach, dass alle damals bekannten optischen aktiven Substanzen mindestens ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Durch eine geometrische Überlegung kam er zu dem Schluss, dass polarisiertes Licht von einem asymmetrischen Molekül in eine bestimmte Richtung gedreht wird, unabhängig von der Orientierung des Moleküls. Daraus schloss er, dass die optische Aktivität tatsächlich eine intrinsische Eigenschaft der Moleküle ist und nicht von ihrer Anordnung in der Lösung herrührt.

Damit stellte sich natürlich die Frage: Welche der beiden möglichen Strukturen bewirkt die Rechts- bzw. die Linksdrehung? Van't Hoff's Überlegungen waren nur qualitativ; zudem war das Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung noch nicht umfassend genug, um Molekülstruktur und optische Eigenschaften zu verknüpfen - und auch heute ist dies oft nur unter Zuhilfenahme numerischer Methoden möglich. Ein großer Fortschritt hinsichtlich der Systematisierung der optisch aktiven Substanzen ist Emil Fischer zu verdanken: Durch mühevollen Analyse und Vergleiche gelang es ihm 1891, die räumliche Struktur vieler natürlich vorkommender Zucker relativ zueinander zu bestimmen. Damit legte er das Fundament, um die Händigkeit weiterer Substanzen aus diesen abzuleiten. Allerdings fehlte auch ihm der absolute Bezugspunkt, da es noch keine Technik gab, die die mikroskopische Konfiguration hätte bestimmen können. So ordnete er der natürlichen, rechtsdrehenden Glucose willkürlich eine der beiden möglichen Strukturen zu [Fis91]. Im weiteren Verlauf wurde Fischers Konvention als Bezugspunkt genommen, sodass die Händigkeit aller bekannten chiralen Substanzen nur relativ zu seiner Festsetzung bestimmt waren. Erst 1951 stellte sich heraus, dass sie tatsächlich richtig war (s. Kapitel 1.4.2).

Eine weitere Eigenschaft der optisch aktiven Substanzen wurde 1895 von Aimé Cotton nachgewiesen [Cot95]: Bei Bestrahlung dieser Substanzen durch Licht mit zirkularer Polarisation unterscheidet sich die Absorption, je nachdem, ob es sich um rechts oder links zirkular polarisiertes Licht handelt. Diesen Effekt nannte Cotton **Zirkulardichroismus**.

1.2 Chemische und physikalische Perspektiven

Die Fragen der Molekülstruktur, wie sie van t'Hoff und Fischer erörterten, haben sich zum Gebiet der sogenannten Stereochemie weiterentwickelt. Für die weitere Diskussion ist es zweckmäßig, einige der Grundbegriffe zu erläutern.³

Das grundlegendste Charakteristikum eines Moleküls ist die Summenformel. Sie beschreibt, aus welchen Atomen das Molekül überhaupt aufgebaut ist. Für Milchsäure

³Diese sind jedem Chemie-Lehrbuch zu entnehmen; hier verwendet: Mortimer „Chemie“ [MM07]

1.2. Chemische und physikalische Perspektiven

lautet sie beispielsweise $C_3H_6O_3$. Es ist leicht vorstellbar, dass die Summenformel bei größeren Molekülen in vielen verschiedenen Strukturen realisiert werden kann. Diese verschiedenen Strukturen nennt man **Isomere**. Für die vorliegende Arbeit ist nur der

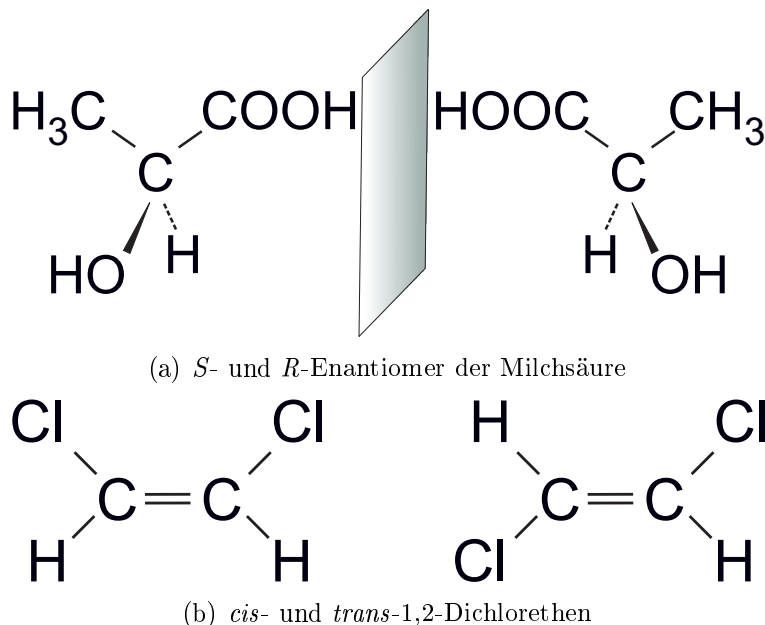


Abbildung 1.2: Enantiomere (a) und Diastereomere (b). Die beiden Enantiomere lassen sich durch Spiegelung ineinander überführen, während dies für die Diastereomere nicht möglich ist.

Fall der **Konfigurationsisomere** (auch **Stereoisomere** genannt) relevant. So werden Verbindungen genannt, bei denen alle Atome jeweils gleiche Bindungspartner haben, welche sich aber aufgrund unterschiedlicher Anordnung dieser Bindungen unterscheiden.

Dies kann auf zwei Weisen geschehen: Entweder sind die beiden Isomere genaue Spiegelbilder voneinander oder nicht. Der aufmerksame Leser wird bemerkt haben, dass der erste Fall die **Chiralität** bezeichnet. Die beiden Spiegelbilder werden **Enantiomere** genannt (Abb. 1.2(a)). Eine Mischung mit gleichen Anteilen beider Enantiomere ist unter dem Begriff **Razemat** bekannt. Die beiden Enantiomere sind (im Rahmen der bisherigen Messgenauigkeit) in allen makroskopischen Eigenschaften identisch, außer in der Wechselwirkung mit anderen chiralen Systemen oder Umgebungen.

Anders bei den **Diastereomeren**, dem zweiten Fall der Konfigurationsisomerie. Mikroskopisch unterscheiden sie sich durch eine Umgruppierung der Bindungspartner; makroskopisch weisen sie in einer Vielzahl physikalischer und chemischer Eigenschaften Unterschiede auf. Abbildung 1.2(b) zeigt als Beispiel die Struktur von 1,2-Dichlorethen. Ein Zusammenhang zwischen Diastereomeren und Enantiomeren ist für das Verständnis vieler Effekte und Untersuchungsmethoden wichtig: Wird ein Enantiomer eines bestimmten Stoffes A mit einem Enantiomer eines anderen Moleküls B verknüpft, so

entsteht eines der Diastereomere der Verbindung AB; wird das gleiche Enantiomer von A mit dem anderen Enantiomer von B verknüpft, erhält man das andere Diastereomer von AB.

Definition der Händigkeit

Angesichts der zunehmenden Anzahl der als chiral erkannten Moleküle wurde es nötig, ein Schema zu finden, um sich darüber zu verständigen, welche Struktur „linkshändig“ bzw. „rechtshändig“ zu nennen ist. Die heute übliche Konvention wurde von Cahn, In-

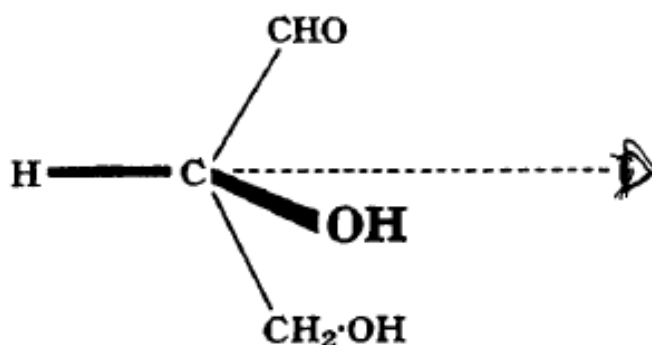


Abbildung 1.3: Illustration der CIP-Regeln am Beispiel Glyceraldehyd. Die OH-Gruppe zeigt aus der Bildebene heraus. Somit bilden OH, CHO und CH_2OH vom Betrachter aus eine Rechtsdrehung, es handelt sich also um das *R*-Enantiomer. Abbildung aus [CI51] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

gold und Prelog in den 50er und 60er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt [CI51]. Diese sogenannten CIP-Regeln sind auch für komplexe Moleküle und Sonderfälle anwendbar. Für die hier besprochenen Moleküle genügt es, die Prinzipien darzulegen:

1. Zunächst wird das chirale Zentrum (meist ein vierwertiges Kohlenstoffatom) identifiziert.
2. Die direkten Bindungspartner werden nach ihrer Ordnungszahl geordnet, absteigend von der größten zur kleinsten. Falls zwei Substituenten die gleiche Ordnungszahl besitzen, werden deren Substituenten nach dem gleichen Prinzip geordnet und verglichen. Dabei zählt ein Atom mit Doppelbindung zweifach. Wenn zwei Atome die gleiche Ordnungszahl besitzen, so erhält das Isotop mit der größeren Masse Priorität. Falls sich immer noch keine Unterscheidung ergibt, werden die übernächsten Nachbarn herangezogen usw.
3. Das Molekül wird so gedreht, dass der Substituent mit der geringsten Priorität (meist ein H-Atom) vom Betrachter wegzeigt. Die Reihenfolge der anderen drei Substituenten bildet nun entweder eine Rechtsdrehung (im Uhrzeigersinn) oder eine Linksdrehung (gegen den Uhrzeigersinn). Im ersten Fall wird das Molekül rechtshändig genannt, im zweiten linkshändig. Abbildung 1.3 zeigt dies exemplarisch für das rechtshändige Gly-

1.2. Chemische und physikalische Perspektiven

eraldehyd⁴. In der ursprünglichen Publikation [CI51] wurden die Bezeichnungen D für lateinisch *dexter* (rechts) und L für *laevus* verwendet; diese Nomenklatur ist für Aminosäuren weiterhin verbreitet. Für viele andere Substanzen haben sich hingegen die Bezeichnung *R*- und *S*-Enantiomer (*rectus* für rechts und *sinister* für links) durchgesetzt.

Händigkeit und Symmetrien

Bisher wurde die Chiralität aus der Perspektive der Chemie diskutiert. Als Physiker interessiert uns in erster Linie eine andere Frage: Wie können diese Struktureigenschaften in die Sprache von Symmetrien und Erhaltungssätzen übersetzt werden, die bekanntlich zu den fundamentalen Bausteinen physikalischer Theorien gehören? Können derartige Überlegungen zu einem besseren Verständnis der Chiralität beitragen? Der übliche Weg bei dieser Herangehensweise ist es, das Verhalten eines Systems oder eines Naturgesetzes unter einer bestimmten Symmetrietransformation zu untersuchen. Da die beiden Enantiomere durch Spiegelung ineinander überführt werden, bietet sich als Transformation die Rauminversion, das heißt, die Punktspiegelung am Ursprung des gewählten Koordinatensystems, an. Man überlegt also, wie ein Objekt (ein Teilchen, eine Kraft, eine Messgröße ...) sich bei einer Raumspiegelung verhält, und klassifiziert es entsprechend.

Der Ortsvektor selbst wird natürlich sein Vorzeichen umkehren, d.h. in sein Spiegelbild transformiert werden: $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Anders verhält es sich mit dem Drehimpuls, der als Kreuzprodukt zweier solcher **Polarvektoren** definiert ist: $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$. Eine Rauminversion führt ihn in sich selbst über. Ein solcher Vektor wird **Axialvektor** genannt. Der Spin eines Elementarteilchens oder die Polarisationsrichtung von zirkular polarisiertem Licht sind klassische Beispiele für Axialvektoren.

Eine **skalare Größe** bleibt bei Raumspiegelung erhalten; allerdings kann es auch Skalare geben, die bei Rauminversion das Vorzeichen wechseln. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn ein Skalarprodukt aus einem Polar- und einem Axialvektor gebildet wird. Ein solches Objekt wird **Pseudoskalar** genannt. Tabelle 1.2 fasst das Verhalten verschiedener Größen unter der Raumspiegelung nochmals zusammen. Größen, die sich bei Raumspiegelung nicht ändern, besitzen gerade **Parität**, solche, die ihr Vorzeichen umkehren, besitzen ungerade Parität.

Größe	Verhalten unter \mathcal{P}	Beispiele
Vektor	$\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ (u)	Ort, Impuls
Axialvektor	$\vec{l} \rightarrow \vec{l}$ (g)	Drehimpuls, Magnetfeld
Skalar	$s \rightarrow s$ (g)	Energie
Pseudoskalar	$p \rightarrow -p$ (u)	

⁴Interessanterweise schreiben Cahn und Ingold 1951 in [CI51]: „The time will come when absolute configuration can be determined with certainty[...]“. Tatsächlich wurde im gleichen Jahr die erste Methode gefunden, die dies ermöglichte ([BPvB51], s.u.).

Auf diese Weise können beispielsweise Messgrößen definiert werden, die Aufschluss darüber geben, welche Symmetrie das untersuchte Molekül besitzt (vgl. Kapitel 5.1). Zudem hat man mit diesen Überlegungen das Konzept der Händigkeit von einer rein geometrischen Struktur gelöst und kann Verbindungen zu anderen Gebieten der Physik schließen.

Tatsächlich wird auch in der Quantenfeldtheorie häufig der Begriff „chiral“ verwendet. Dort ist es ein Kennzeichen der Elementarteilchen, die ja punktförmig sind und folglich keine geometrische Struktur besitzen. Dennoch kann ihr Verhalten unter Raumspiegelung untersucht werden. Es stellt sich heraus, dass die Teilchen tatsächlich in rechter und linker Händigkeit vorkommen. Formal ist diese Parität als Eigenwert ± 1 der Dirac-Matrix (γ^5) definiert. Eine anschauliche Interpretation dieses Sachverhalts bildet die **Helizität**, die proportional zum Skalarprodukt aus Spin und Impuls ist⁵. Welche Relevanz haben diese teilchenphysikalischen Eigenschaften für das Thema chiraler Moleküle? Wie das folgende Kapitel zeigen wird, gibt es tatsächlich Überlegungen, die eine Brücke zwischen Quantenfeldtheorien und molekularer Chiralität schlagen.

1.3 Homochiralität und Paritätsverletzung

Die vorangegangenen Abschnitte befassten sich mit der Entdeckung und Beschreibung der Chiralität. Sie konnten hoffentlich zeigen, dass die Untersuchung der Händigkeit an sich ein spannendes intellektuelles Unterfangen ist. Das folgende Kapitel soll zeigen, dass es sich um mehr als eine „Spielerei“ handelt, und die „großen Fragen“ diskutieren, die auf diesem Gebiet nach wie vor ungeklärt sind.

1.3.1 Biologische Homochiralität

In der Einleitung wurden einige Beispiele gegeben für chirale Objekte in der Natur, die nicht in gleicher Häufigkeit rechts- und linkshändig auftreten. Schon Pasteur stellte fest, dass viele organische Substanzen ausschließlich in einer Händigkeit, das heißt als reines Enantiomer vorkommen. Erst durch künstliche Synthese konnte auch das Spiegelbild gewonnen werden. Dieser Sachverhalt ist in der Biochemie und Pharmazie als **biologische Homochiralität** weithin bekannt. So treten Aminosäuren in der Natur nur als L-Enantiomere auf, Zucker hingegen als D-Enantiomere.

Konsequenzen für die Herstellung chiraler Substanzen

Dies hat weitreichende Folgen für die pharmazeutische, aber auch für die Lebensmittelindustrie: In den meisten künstlichen Synthesen im Labor werden von einer Substanz

⁵Die Helizität ist im Gegensatz zur Chiralität vom Bezugssystem abhängig: Das Vorzeichen des Impulses hängt von der Relativbewegung ab, sodass die Helizität nicht lorentz-invariant und somit keine intrinsische Eigenschaft des Teilchens ist.

1.3. Homochiralität und Paritätsverletzung

a priori beide Enantiomere erzeugt, von denen aber nur eines der natürlich vorkommenden Substanz entspricht. Was passiert nun, wenn das „falsche“ Enantiomer in den Körper gelangt?

Wie in Kapitel 1.2 erläutert, führt die Wechselwirkung zweier Enantiomere mit einem händigen Reaktionspartner zur Bildung von Diastereomeren, die sich in vielen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Allerdings werden viele der „falschen“ Enantiomere vom Körper ignoriert oder in das andere, natürliche Enantiomer umgewandelt. Dies ist zum Beispiel bei Thalidomid der Fall [EBRH00], das unter dem Namen „Contergan“ bekannt ist, und bei dem zunächst vermutet wurde, dass das falsche Enantiomer Fehlbildungen des Fötus verursacht⁶. Im allgemeinen stellt die Einnahme des falschen Enantiomers dennoch ein potenzielles Risiko dar, das in der Pharmazie möglichst zu vermeiden ist. Da viele organische Moleküle chiral sind, handelt es sich hierbei keineswegs um Sonderfälle: Laut [Pow08] sind sieben der zehn häufigsten medizinischen Wirkstoffe chiral. Oft enthalten die Präparate noch beide Enantiomere, doch der Marktanteil an enantiomerreinen Medikamenten steigt ständig, nicht zuletzt aufgrund strengerer Regularien [LSM14]; 2008 wurden die Umsätze mit diesen Substanzen auf 15-25 Milliarden US-\$ geschätzt [Pow08]. Dies zeigt, dass es einen großen Bedarf an sogenannten asymmetrischen Synthesen gibt, bei denen nur ein Enantiomer erzeugt wird, sowie an Methoden, Razemate zu trennen [LSM14]. Da die Ergebnisse dieser Prozesse überprüft werden müssen, ist das Interesse an weiteren, unabhängigen Techniken zur Bestimmung der Händigkeit groß.

Ursprung der Homochiralität

Abgesehen von der praktischen Motivation stellt sich natürlich die Frage: Wie kam es eigentlich zur Präferenz für eine Händigkeit? Und warum sind es die L-Aminosäuren und nicht die D-Aminosäuren, die das Leben bilden? Handelt es sich dabei um Zufall oder Notwendigkeit? Im Jahre 2005 wurde die Frage nach dem Ursprung der biologischen Homochiralität vom Magazin *Science* zu den 125 wichtigsten Fragen der Wissenschaft gezählt [KN05].

Schon Pasteur stellte mehrere Hypothesen auf, ohne sie im Detail zu diskutieren:

*Ces actions dissymétriques, placées peut-être sous des influences cosmiques, résident-elles dans la lumière, dans l'électricité, dans le magnétisme, dans la chaleur? Seraient-elles en relation avec le mouvement de la terre, avec les courants électriques par lesquels les physiciens expliquent les pôles magnétiques terrestres?*⁷

⁶Mittlerweile ist man zu dem Schluss gekommen, dass die heilende und schädigende Wirkung von Thalidomid nicht enantiomerspezifisch ist [WZ97].

⁷„Diese asymmetrischen Wirkungen, die womöglich unter kosmischen Einflüssen stehen, sind sie im Licht, in der Elektrizität, im Magnetismus, in der Wärme zu finden? Könnten sie in Beziehung stehen zur Bewegung der Erde, zu den elektrischen Strömen, mit denen die Physiker die irdischen Magnetpole erklären?“ [Pas22, Kap. 2.XI]

Viele dieser Ansätze wurden mittlerweile qualitativ und quantitativ genauer untersucht [CR05, Kap. 3]. So könnte bei der Entstehung der ersten Vorformen des Lebens eine lokale Asymmetrie, beispielsweise eine asymmetrische Kristallstruktur, eine Rolle gespielt haben (enantioselektive Adsorption, [HFG01]). Einige Autoren zeigen, wie sich eine kleine Asymmetrie in der Händigkeit selbst verstärkt, sodass bereits statistische Fluktuationen in der „Ursuppe“ ausreichen könnten, um dem Leben seine Händigkeit zu verleihen [Mil32, S. 758].

Ein weiterer Erklärungsstrang beruht auf der Wechselwirkung chiraler Moleküle mit zirkular polarisiertem Licht. Bereits 1929 wurde festgestellt, dass eine ursprünglich racemische Mischung durch die Bestrahlung mit zirkular polarisierter UV-Strahlung einen Enantiomerenexzess aufwies (enantioselektive Photolyse [KB29]). Dies hat möglicherweise zu einer Asymmetrie in den organischen Molekülen geführt, aus denen später Leben entstand, entweder mittels Sonnenstrahlung auf der Erde oder bereits in der kosmischen Staubwolke vor Entstehung des Sonnensystems. Tatsächlich existiert in einigen kosmischen Regionen zirkular polarisierte Strahlung [BCH⁺98]. Schließlich könnte auch der Photoelektron-Zirkulardichroismus (s. Kapitel 2.1.2) im interstellaren Medium zur Bevorzugung einer bestimmten Händigkeit im Sonnensystem geführt haben: Aufgrund der Impulserhaltung haben bei einer asymmetrischen Emission von Elektronen auch die Ionen der beiden Enantiomere entgegengesetzte Impulse. Diese könnte einen Enantiomerenüberschuss auf großen räumlichen Skalen bewirken [TdMD⁺13]. Die meisten dieser Effekte erzeugen nur einen minimalen Unterschied in der Häufigkeit der beiden Enantiomere; in der heutigen Biosphäre ist die Asymmetrie jedoch vollständig. Können die obigen Erklärungsversuche also helfen, die Frage zu klären? Auch hierfür gibt es diverse Ansätze. Grob gesagt beruhen sie darauf, dass sich ein einmal vorhandener Enantiomerenüberschuss in den biologischen Reaktionen selbst verstärkt (für eine Übersicht, s. [Bon91]).

Allen obigen Überlegungen ist gemeinsam, dass sie die Wahl der biologischen Händigkeit als zufällig erachten. Dass wir aus L-Aminosäuren und nicht aus D-Aminosäuren bestehen, liege an den zufälligen Anfangsbedingungen auf der Erde oder in den kosmischen Nebeln, aus denen sie entstand. In der Sprache der Physik wird dies als spontane Symmetriebrechung bezeichnet. Dieser Standpunkt ist nicht weiter verwunderlich. Schließlich gingen Physiker lange Zeit davon aus, dass die Naturgesetze selbst symmetrisch unter Raumspiegelung sind, dass also eine Welt, die komplett aus rechtshändigen Bausteinen besteht, sich nicht von einer, die komplett linkshändig ist, unterscheiden ließe. Etwa 100 Jahre nach Pasteurs Untersuchungen stellte sich aber heraus, dass dies nicht der Fall ist.

1.3.2 Paritätsverletzung

Um ein Problem aus der Teilchenphysik zu lösen, schlugen T. D. Lee und C. N. Yang 1956 vor, dass die schwache Wechselwirkung der Kernphysik die Parität verletzen könnte. Sie würde also anders wirken, wenn der Raum invertiert wäre [LY56]. Diese Hypothese könne getestet werden, indem man die Winkelverteilung von Elektronen misst,

1.3. Homochiralität und Paritätsverletzung

die aus dem β -Zerfall von ^{60}Co stammen. Das Experiment wurde nur ein Jahr später von C. S. Wu durchgeführt [WAH⁺57] und ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Die Kernspins von ^{60}Co werden in einem Magnetfeld ausgerichtet und die Emissionsrichtung der Elektronen gemessen. Da der Kernspin ein Axialvektor ist (vgl. 1.2), behält er unter einer hypothetischen Rauminversion seine Richtung bei. Die Detektoren 1 und 2 werden bei dieser Inversion hingegen vertauscht; deshalb sollten bei Paritätserhaltung beide Detektoren die gleiche Elektronenrate zeigen. Die Resultate zeigen aber eine perfekte Asymmetrie in der Elektronen-Verteilung. Dies bedeutet, dass der zugrundeliegende β -Zerfall eine absolute Raumrichtung „spürt“ und somit die Paritätserhaltung nicht gilt.

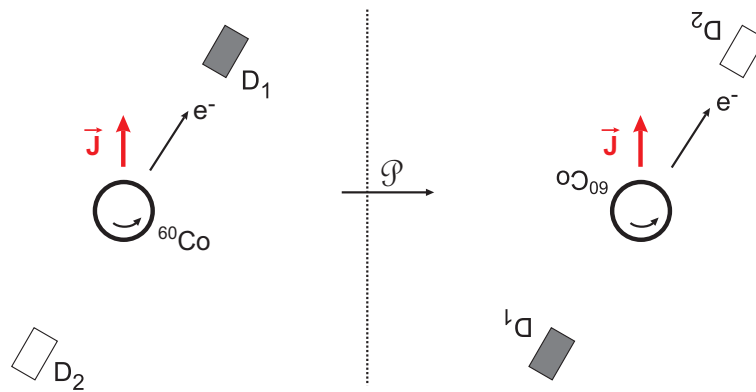


Abbildung 1.4: Prinzip des Experiments von Wu et al. zum Nachweis der Paritätsverletzung. Der Kernspin \vec{J} von ^{60}Co ist in einem Magnetfeld ausgerichtet. Unter Rauminversion bleibt die Richtung von \vec{J} gleich, die beiden Detektoren hingegen werden vertauscht. Wäre der β -Zerfall paritätserhaltend, so würden folglich die Detektoren D_1 und D_2 gleich viele Ereignisse zählen. Tatsächlich zeigt sich jedoch eine perfekte Asymmetrie. Abbildung nach [FH95].

Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass der Raum eine intrinsische Orientierung hat: Die Naturgesetze bevorzugen tatsächlich eine Händigkeit gegenüber der anderen. Bislang wurde dies jedoch nur für Elementarteilchen nachgewiesen. Es liegt dennoch nahe, die ungleiche Häufigkeit rechts- und linkshändiger biologischer Moleküle ebenfalls auf diese Asymmetrie zurück zu führen. Die Präferenz für eine Händigkeit in der Biologie wäre dann mit einer fundamentalen Eigenschaft des Universums verknüpft. Allerdings ist nur die schwache Wechselwirkung paritätsverletzend und diese ist tatsächlich viel schwächer als die elektromagnetischen Kräfte, die gewöhnlich zur Beschreibung der Moleküle herangezogen werden. Lässt sich die biologische Homochiralität trotzdem auf die Asymmetrie der schwachen Wechselwirkung zurückführen? Dazu muss untersucht werden, welche Eigenschaft der Moleküle wie stark von der Paritätsverletzung betroffen wäre, und ob dieser Unterschied ausreichen würde, die biologische Homochiralität zu erklären.

Ein erster Übersichtsartikel zu Konsequenzen der Paritätsverletzung für chirale Moleküle und zu möglichen Experimenten erschien bereits 1959 [Ul59]. Der Autor diskutiert unter anderem, ob die Händigkeit der Elektronen aus dem β -Zerfall das ungleich

häufige Vorkommen der Enantiomere in der Biosphäre erklären kann (Vester-Ulbricht-Hypothese, s.a. [VUK59]). Auch eine Austausch-Wechselwirkung analog zum Pauli-Prinzip, die die Asymmetrie ohne direkte Kräfte vermittelt, wird erörtert. Bis heute ist noch kein Effekt gefunden, der eindeutig eine fundamentale Asymmetrie zwischen den Enantiomeren eines Moleküls aufzeigt. Einige Autoren streiten deshalb einen Zusammenhang zwischen der Paritätsverletzung und der biologischen Homochiralität vehement ab [Bon00]. Die meisten Bemühungen gehen momentan dahin, die sogenannte paritätsverletzende Energiedifferenz (PVED) zu bestimmen [Qua02]: Um wieviel sind die Energiezustände von Atomen und Molekülen aufgrund der schwachen Wechselwirkung verschoben, und wie groß ist der Unterschied zwischen den beiden Enantiomeren? Berechnungen sagen für experimentell zugängliche Moleküle wie CHBrClF ein $\Delta_{pv}E$ in der Größenordnung von 10^{-17} bis 10^{-16} eV voraus; die relative Genauigkeit der entsprechenden Laserspektroskopie beträgt derzeit allerdings nur etwa 10^{-14} eV [DSS⁺10]. Zudem gibt es Berechnungen zu Effekten der Paritätsverletzung in NMR- und Mößbauer-Spektroskopie [NBS14]. Aber auch in diesen Fällen sind die theoretisch erwarteten Effekte kleiner als die bislang erreichbare experimentelle Genauigkeit. Zudem ist nach wie vor auf theoretischer Ebene nicht eindeutig geklärt, ob die natürlich vorkommenden L-Enantiomere der Aminosäuren tatsächlich diejenigen sind, die aufgrund der Energieniveaus bevorzugt sein sollten [MFH⁺09].

Da die Effekte in den bisher verwendeten Methoden verschwindend gering sind, wären auch an dieser Stelle neue experimentelle Ansätze und alternative Messgrößen hilfreich.

1.4 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Händigkeit

Wie der vorige Abschnitt zeigt, berührt die Untersuchung der molekularen Chiralität sehr unterschiedliche Gebiete der Physik, Chemie und Biologie. In diesem Abschnitt werden verschiedene aktuelle Techniken kurz besprochen, die es erlauben, die beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung zu unterscheiden.

1.4.1 Unterscheidung der Enantiomere

Da das Problem der Enantiomerbestimmung und der Herstellung enantiomerreiner Proben zumeist in der organischen Chemie auftritt, sind dort zahlreiche Methoden entwickelt worden, um die Händigkeit aus der Abfolge chemischer Reaktionen abzuleiten (s. z.B. [LSM14]). Eine andere, verbreitete chemische Methode ist die **chirale Chromatographie**. Allgemein handelt es sich bei der Chromatographie um eine Methode, mit der verschiedene Substanzen in einer Mischung getrennt werden können. Dabei wird die zu untersuchende Substanz als „mobile Phase“ durch die sogenannte „stationäre Phase“ geleitet. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkung mit der stationären Phase propagieren verschiedene Moleküle unterschiedlich schnell durch die Apparatur und

1.4. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Händigkeit

können so separiert werden. Wenn die stationäre Phase nun selbst chiral ist, beispielsweise wenn man chirale Moleküle mit einem signifikanten Enantiomeren-Überschuss verwendet, ist es möglich, die Enantiomere in einer Probe zu trennen. Mittlerweile ist die Verwendung chiraler stationärer Phasen für verschiedene Formen der Chromatographie, wie z.B. Gas-Chromatographie [Sch94] oder HPLC (High-Performance Liquid Chromatography) [GS01] etabliert. Allerdings muss für jede Substanz zunächst die passende stationäre Phase gefunden werden. Ähnliche Probleme treten für die meisten anderen chemischen Verfahren auf.

Aus diesem Grund, und auch um die Chiralität auf fundamentaler Ebene besser zu verstehen, gibt es ein großes Interesse an alternativen, physikalischen Methoden. Wie in Kapitel 1.1 beschrieben, ist die Wechselwirkung von Licht mit chiralen Proben seit über 150 Jahren Gegenstand der Forschung. Ausgehend von der Arbeit Cottons [Cot95] hat sich der „konventionelle“ Zirkulardichroismus unter Zuhilfenahme numerischer Methoden zu einem weitverbreiteten Ansatz für die Untersuchung von Händigkeit und Struktur komplexer Proteine entwickelt [WW08].

Eine verwandte Methode ist die **optische Rotationsdispersion** (optical rotatory dispersion, ORD) [DRR56]⁸. Dabei wird die spezifische optische Rotation in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Die Verläufe sind charakteristisch für bestimmte funktionelle Gruppen. Durch Vergleich der Kurven mit bekannten Substanzen können so Rückschlüsse auf die stereochemische Konfiguration der untersuchten Proben gezogen werden. Aufgrund der elektronischen Energieniveaus der Moleküle wird hier meist Strahlung im UV- oder nahen Röntgenbereich verwendet. Um auch im Spektralbereich des sichtbaren Lichts arbeiten zu können, ist der **Vibrationszirkulardichroismus** (vibrational circular dichroism, VCD) [Ste85] eine beliebte Methode. Da die Stärke des Signals proportional zur Konzentration des jeweiligen Moleküls ist, lässt sich auch mit den optischen Methoden der Enantiomerüberschuss bestimmen [GSD⁺04]. Mit allen diesen Techniken wird jedoch eine skalare Größe, gemittelt über die beliebigen Orientierungen in der Flüssigphase bzw. Lösung, beobachtet. Dies hat zur Folge, dass der Effekt typischerweise nur etwa 10^{-4} [Pow08] beträgt.

Ein weitaus größerer Effekt tritt auf im Fall des sogenannten **Photoelektron-Zirkulardichroismus** (PECD). Bereits 1976 erkannte Ritchie [Rit76], dass die Winkelverteilung von Photoelektronen aus einer chiralen Probe eine starke Asymmetrie aufweisen kann, selbst bei isotroper Orientierung der Moleküle. Dies konnte 2001 erstmalig beobachtet werden bei der Valenzschalenionisation von Bromcampher [BLS⁺01]. Seitdem ist dieser Effekt in vielen Systemen nachgewiesen worden, sowohl bei der Ionisation mit Synchrotronstrahlung als auch mit kurzen Laserpulsen [LWB⁺12]. Auch hier ist eine Bestimmung des Enantiomerenüberschuss prinzipiell möglich, wurde aber bislang noch nicht berichtet. Obgleich sich diese Technik noch nicht für die routinemäßige Analyse chiraler Proben etabliert hat, erhofft man sich weitere Einsichten in die Wechselwirkung von zirkular polarisiertem Licht mit händigen Systemen. Eine genauere theoretische Be-

⁸Interessanterweise ist der Erstautor dieser Studie, Carl Djerassi, besser bekannt als „Mutter“ der oralen Kontrazeptiva (Anti-Baby-Pille).

schreibung der verschiedenen Dichroismus-Effekte folgt in den Abschnitten 2.1.2 und 2.2.2.

Zudem gibt zahlreiche Arbeiten, die **Kernspinresonanz** (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) zur Identifizierung von Enantiomeren und zur Bestimmung des Enantiomerenüberschuss heranziehen. Dabei wird meist das Prinzip der chemischen Verschiebung von Energieniveaus (chemical shift) ausgenutzt: Abhängig von den Bindungspartnern des untersuchten Atomkerns ändert sich dessen Resonanzfrequenz. Wenn man nun ein chirales Molekül mit einem bekannten chiralen Partner reagieren lässt, entsteht ein Diastereomer (vgl. 1.2). Dies führt zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die verschiedenen Enantiomere. Es ist ebenfalls möglich, diese chemische Verschiebung ohne kovalente Bindung nur mittels einer chiralen Umgebung (z.B. ein chirales Lösungsmittel) zu erzeugen, wo sie allerdings deutlich schwächer ist [SQR04].

Die Wechselwirkung einer chiralen Probe mit einer anderen chiralen Spezies wird auch in massenspektroskopischen Methoden vielfach ausgenutzt. Hier lassen sich die Diastereomere aufgrund ihrer Masse nicht direkt unterscheiden. Allerdings kann durch Vergleich der relativen Häufigkeit oder der Lebensdauer einer bestimmten Masse in Abhängigkeit von der Händigkeit der Referenzsubstanz bestimmt werden, welches der beiden Enantiomere in der Probe vorliegt [Zeh10]. Aufgrund der Geometrie wird erwartet, dass sich eines der Diastereomere leichter bildet als sein Gegenstück. Diese massenspektroskopischen Untersuchungen lassen sich in der Gasphase durchführen, wodurch die Wechselwirkung der chiralen Moleküle aus der Probe untereinander vernachlässigt werden kann.

Während die vorliegende Arbeit verfasst wurde, konnte erstmalig mit Hilfe von **Mikrowellenspektroskopie** die Händigkeit und der Enantiomerüberschuss von 1,2-Propanediol bestimmt werden [PSD13, PS14]. Im Allgemeinen beruht die Mikrowellenspektroskopie auf der Anregung verschiedener Rotations- und Vibrationszustände mittels Mikrowellenstrahlung. Zur Bestimmung der Händigkeit wird die Tatsache ausgenutzt, dass das Produkt $\mu_a\mu_b\mu_c$ aus den Komponenten des elektrischen Dipolmoments für die beiden Enantiomere ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzt (wobei A,B und C die Trägheitsachsen des Moleküls bezeichnen und somit die Struktur widerspiegeln). Durch geschickte Anregung der Rotationszustände erhält man ein Mikrowellen-Signal, dessen Phase proportional zu $\mu_a\mu_b\mu_c$ ist, und das somit für die Enantiomere um 180° phasenverschoben ist.

1.4.2 Bestimmung der Absolutkonfiguration

Alle diese Methoden erlauben zwar eine mehr oder weniger eindeutige Unterscheidung der Enantiomere, allerdings ist nicht unmittelbar ersichtlich, um welches der beiden mikroskopischen Spiegelbilder es sich jeweils handelt. Dieser Sachverhalt ist als „Problem der Absolutkonfiguration“ bekannt und in Abb. 1.5 anhand des PECD illustriert: Welche der beiden Strukturformeln verursacht welche Elektronenverteilung?

Mit Hilfe theoretischer Modelle lässt sich zwar berechnen, wie die Molekülstruktur und die Winkelverteilung zusammenhängen. Bei komplexeren Molekülen ist dies jedoch sehr

1.4. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Händigkeit

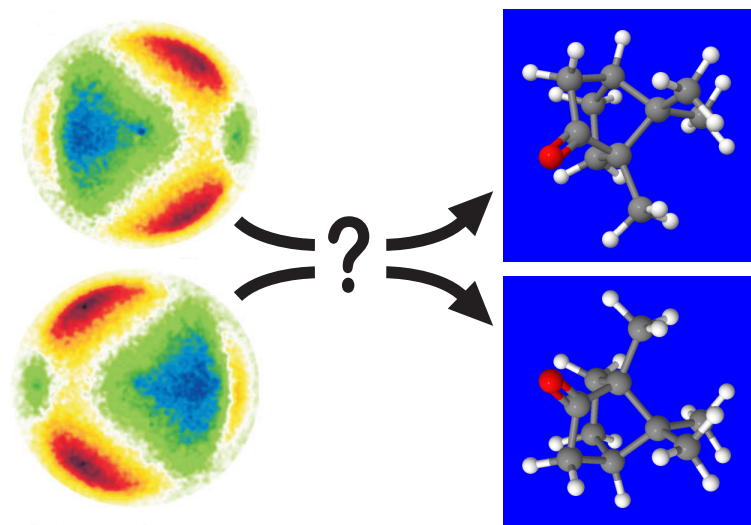


Abbildung 1.5: Das Problem der Absolutkonfiguration: Die Messung des Photoelektron-Zirkulardichroismus (links) erlaubt zwar die Unterscheidung zwischen den beiden Enantiomeren eines chiralen Moleküls (hier Campher, Abbildung aus [LWB⁺12] mit Genehmigung des Verlags). Allerdings kann den Spektren nicht unmittelbar die entsprechende mikroskopische Struktur des Moleküls (rechts) zugeordnet werden.

aufwendig und auf Näherungen angewiesen. Auch bei den anderen besprochenen Techniken sind entweder quantenchemische Berechnungen (NMR, VCD, Mikrowellen) oder eine bekannte Referenz (Chromatographie) nötig, um aus dem beobachteten Effekt auf die geometrische Händigkeit des Strukturmodells zu schließen.

Bislang gab es nur eine Methode, mit der sich diese Händigkeit direkt herausfinden lässt: 1951 bestimmten Bijvoet et al. [BPvB51] die Absolutkonfiguration von Natrium-Rubidium-Tartrat ($\text{NaRbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) mittels anomaler Röntgenbeugung. Während normale Röntgenbeugung Zugang zur Struktur komplexer Kristallstrukturen bietet, eignet sie sich nicht zur Unterscheidung von Enantiomeren: Die Phasendifferenzen der gestreuten Strahlung, auf denen das Beugungsbild basiert, haben für Bild und Spiegelbild den gleichen Betrag bei entgegengesetztem Vorzeichen. Somit sind die Beugungsbilder identisch. Bei der anomalen Röntgenstreuung wird für die Beugung eine Wellenlänge verwendet, die eines der Atome - in diesem Fall Rubidium - anregt. Dies führt am ausgewählten Atom zu einem zusätzlichen Phasenversatz, der unabhängig von der Händigkeit des Moleküls ist. Dadurch wird die Symmetrie in der Beugung von Bild und Spiegelbild aufgehoben, und die Beugungsmuster der Enantiomere unterscheiden sich. Allerdings ist diese Methode nur begrenzt einsetzbar: Wie bei jeder Röntgenbeugung muss die Probe in Kristallform vorliegen, z. B. als Pulver von Mikrokristallen. Dies ist für viele chirale Substanzen schwierig zu erreichen. Ein Ausweg ist die Ko-Kristallisation der untersuchten Substanz mit einer zweiten Substanz bekannter Händigkeit, sodass Kristalle von Diastereomeren entstehen [BL12]. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass die anomale Röntgenbeugung nur bei schweren Elementen markant ist. Gerade

organische Moleküle enthalten deshalb oft keine geeigneten Streuzentren. Dies kann durch Einfügen eines schweren Atoms an einer spezifischen Bindung umgangen werden [Spe76]. Mittlerweile gibt es außerdem verschiedene Ansätze zur statistischen Untersuchung der Beugungsbilder, sodass auch die anomale Röntgenstreuung am Sauerstoffatom untersucht werden kann [HSS08]. Ein weiterer Ansatz besteht darin, die chirale Spezies in eine Kristallmatrix einzubetten, sodass diese aufgrund der Wechselwirkung chiral wird und sich so die Konfiguration bestimmen lässt [IYA⁺13].

Angesichts dieser Fragestellungen ist hoffentlich klar geworden, dass eine Untersuchung chiraler Moleküle mit neuartigen Methoden ein spannendes Unterfangen ist. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Messung von Ionen und Elektronen nach der Ionisation einzelner Moleküle in der Gasphase. Wie die Messungen durchgeführt werden, und bei welchen der genannten Fragestellungen diese Methode neue Erkenntnisse liefert, wird in den späteren Kapiteln dargestellt. Zunächst muss jedoch geklärt werden, wie die Ionisation eines Moleküls überhaupt zu beschreiben ist, um danach auf die Besonderheiten und Effekte bei chiralen Molekülen einzugehen.

Kapitel 2

Ionisation und Fragmentation von Molekülen

*Depuis de plus de trente années,
M. Biot s'était efforcé vainement de faire partager aux chimistes
sa conviction que l'étude de la polarisation rotatoire
offrait l'un des plus sûrs moyens
de pénétrer dans la connaissance de la constitution moléculaire des corps.*¹
Louis Pasteur (1860)

Der Kern dieser Arbeit ist die Untersuchung chiraler Moleküle mittels Photoionisation. Dabei wird sowohl die Interaktion mit hochenergetischen Photonen (Synchrotronstrahlung) als auch mit intensiven Laserfeldern behandelt. Obwohl es sich in beiden Fällen um die Ionisation durch Wechselwirkung mit Photonen handelt, werden die Prozesse sehr unterschiedlich beschrieben. Um die spezifischen Effekte bei chiralen Molekülen zu verstehen, müssen zunächst die verschiedenen Beschreibungen der Licht-Materie-Wechselwirkung kurz diskutiert werden.

2.1 Ionisation durch Synchrotronstrahlung

2.1.1 Störungstheorie

Der Einfachheit halber betrachten wir zuerst die Ionisation mittels Synchrotronstrahlung². Ihre Beschreibung ist ein schönes Beispiel für die Anwendung der zeitabhängigen Störungsrechnung, wie sie in vielen Kursvorlesungen und Lehrbüchern der Quantenmechanik diskutiert wird. Die folgende Darstellung lehnt sich größtenteils an Sakurai „Modern Quantum Mechanics“ [Sak94] an.

¹„Seit mehr als 30 Jahren hatte sich Biot vergeblich bemüht, den Chemikern seine Überzeugung nahezubringen, dass das Studium der Polarisationsdrehung einer der zuverlässigsten Wege sei, in die Kenntnis der molekularen Beschaffenheit der Körper vorzudringen.“[Pas22, Kap. 1.V.]

²Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung, s. 3.1.3

2.1. Ionisation durch Synchrotronstrahlung

Der Hamilton-Operator für ein geladenes Teilchen im Potenzial $V(\vec{r})$ und äußerem elektrischen Feld lautet

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - V(\vec{r}) \quad (2.1)$$

mit dem kanonischen Impuls \vec{p} und dem elektromagnetischen Vektorpotenzial \vec{A} . In unserem Fall wird mit dieser Formel ein Elektron im effektiven Molekülpotenzial V_{eff} beschrieben. Nach dem Ausmultiplizieren des elektromagnetischen Terms lässt sich der Hamiltonoperator schreiben als:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \frac{1}{2m} \left(\frac{2e}{c} \vec{A} \vec{p} - \frac{e^2}{c^2} \vec{A}^2 \right) \quad (2.2)$$

Im allgemeinen sind die Feldstärken in einem Bereich, in dem der quadratische Term in \vec{A} vernachlässigt werden kann. Da es sich bei der Synchrotronstrahlung um ein periodisches elektromagnetisches Feld handelt³, lautet der Wechselwirkungsoperator

$$H_{\text{Int}} = -\frac{e}{mc} A_0(x, t) \vec{\epsilon} \vec{p} = \frac{e}{mc} A_0 \vec{\epsilon} \left[e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega t} \right] \cdot \vec{p} \quad (2.3)$$

mit dem Polarisationsvektor $\vec{\epsilon}$, der Frequenz ω und dem Wellenvektor \vec{k} . Dieser Operator wird nun als Störung von H_0 betrachtet, sodass Fermis Goldene Regel aus der zeitabhängigen Störungstheorie angewendet werden kann. Für die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ (z.B. einem Molekülorbital) in einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$ (z.B. einen freien Kontinuumszustand) unter Absorption eines Photons gilt:

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &= \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2 c^2} |A_0|^2 \left| \left\langle \Psi_f \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \vec{\epsilon} \vec{p} \right| \Psi_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die δ -Funktion gewährleistet die Energieerhaltung, das Übergangsmatrixelement M_{if} bestimmt die Wahrscheinlichkeiten der möglichen Übergänge und damit die Eigenschaften des zu messenden Endzustands. Sobald die Photonenenergie die Bindungsenergie überschreitet, ist der Übergang in den Kontinuumszustand möglich; die Wahrscheinlichkeit fällt zu größeren Photonenenergien wieder proportional zu $E^{-7/2}$ ab.

Da die Wellenlänge groß ist gegenüber der Ausdehnung des Moleküls, ist der Exponentialfaktor $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$, sodass eine Reihenentwicklung naheliegend ist. Der erste Term $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$ wird als Dipolnäherung (abgekürzt E1) bezeichnet. Dies rührt daher, dass sich das Matrixelement aufgrund der Vertauschungsrelation $[x, H_0] = \frac{i\hbar p_x}{m}$ folgendermaßen umformen lässt:

$$\left\langle \Psi_f \left| e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{p} \right| \Psi_i \right\rangle \approx \left\langle \Psi_f \left| \vec{p} \right| \Psi_i \right\rangle = -\hbar\omega_{if} \left\langle \Psi_f \left| \vec{r} \right| \Psi_i \right\rangle \quad (2.5)$$

³Tatsächlich werden im Synchrotron-Experiment Pulse von wenigen bis einigen hundert Picosekunden Dauer verwendet. Dies ist aber im Vergleich zur Frequenz der Strahlung immer noch ausreichend lang, um näherungsweise von einem periodischen Feld auszugehen.

Somit enthält die Übergangsrates den elektrischen Dipol-Operator $e\vec{r}$. Wenn man die Reihenentwicklung fortsetzt, lassen sich die weiteren Terme so umformen, dass der Wechselwirkungsoperator sich mit magnetischem Dipolmoment (M1) und elektrischem Quadrupolmoment (E2) ausdrücken lässt [Che82]. Die relevanten Terme im Wechselwirkungsoperator mit zirkularer Polarisation lauten also:

$$H_{\text{Int}} = \vec{\epsilon} \vec{p} e^{i\vec{k}\vec{r}} \approx -\hbar\omega \left[\vec{\epsilon} \cdot \vec{r} \pm \vec{\epsilon} \vec{\mu} + \frac{1}{2} i \left(\vec{k} \cdot \vec{r} \right) (\vec{r} \cdot \vec{\epsilon}) \right] \quad (2.6)$$

wobei das Vorzeichen die Richtung der zirkularen Polarisation angibt und $\vec{\mu}$ das magnetische Dipolmoment bezeichnet.

Auf einen Sachverhalt sei an dieser Stelle noch hingewiesen: Wenn man von der Absorption eines Photons spricht, kann das elektromagnetische Feld streng genommen nicht mehr als klassische Größe behandelt werden, sondern muss quantisiert werden. Dies geschieht, indem das Feld in Gleichung 2.3 mit Hilfe von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren beschrieben wird (s. beispielsweise [PT74]). Da sich die Eigenschaften des emittierten Elektrons hierdurch nicht ändern, wird der Einfachheit weiterhin die Schreibweise des klassischen Feldes verwendet.

2.1.2 Photoelektron-Zirkulardichroismus (PECD)

Die bisherigen Schritte sind für alle Atome und Moleküle anwendbar. Die spezifischen Eigenschaften des untersuchten Systems manifestieren sich im Anfangszustand $|\Psi_i\rangle$ sowie im Potenzial des Molekülions $V_{\text{ion}}(\vec{r})$, das die Form des Endzustands $|\Psi_f\rangle$ festlegt. Bei chiralen Molekülen besitzen auch diese Größen eine Händigkeit. Was folgt aus dieser Symmetrieeigenschaft für die Interaktion mit elektromagnetischer Strahlung?

Bei fester Orientierung des Moleküls im Raum ist zu erwarten, dass die räumliche Wahrscheinlichkeitsdichte des Endzustands und damit die Verteilung der gemessenen Elektronen von $|\Psi_i\rangle$ und $V_{\text{ion}}(\vec{r})$ abhängt. Allerdings sind die Moleküle in den meisten Experimenten zufällig orientiert, sodass die Mittelung über alle Raumrichtungen auch in der theoretischen Beschreibung schon berücksichtigt werden muss⁴.

Beim konventionellen Zirkulardichroismus wird nur die Absorption von rechts bzw. links zirkular polarisiertem Licht durch eines der Enantiomere betrachtet - die Messgröße ist also die integrale Übergangsrates aus Gleichung 2.4. Ein Unterschied zwischen rechts und links zirkular polarisiertem Licht kommt hier nur zustande aufgrund der Interaktion von elektrischem und magnetischen Dipolmoment. Die Herleitung ist mathematisch recht umfangreich und lässt sich beispielsweise in [PT74] und einfacher in [HUWK11] finden. Entscheidend ist, dass sich beim Wechsel von links zu rechts zirkularer Polarisation das Vorzeichen vor dem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ in Gleichung

⁴Falls die Orientierung der Moleküle bekannt ist, kann eine Asymmetrie in der Winkelverteilung der Elektronen sogar für achirale Moleküle wie CO auftreten [JWL⁺02]. Dieser als CDAD (Circular Dichroism in Angular Distribution) bezeichnete Effekt wird jedoch als Interferenz zwischen Elektronen aus dem σ - und dem π -Übergang interpretiert.

2.1. Ionisation durch Synchrotronstrahlung

2.6 umkehrt, und dass dieser Effekt bei der Mittelung über alle Raumrichtungen bestehen bleibt. Da jedoch der magnetische Dipoloperator für den Effekt eine Rolle spielt, ist die relative Asymmetrie typischerweise in der Größenordnung 10^{-4} .

In der Winkelverteilung der emittierten Elektronen hingegen tritt bereits durch die elektrischen Dipolwechselwirkung eine Asymmetrie in der Ionisation chiraler Moleküle auf - ebenfalls bei beliebiger Orientierung der Moleküle [Rit76]. Die Winkelverteilung der Elektronen im Endzustand lässt sich in Legendre-Polynome P_i entwickeln [Pow08, S. 321ff.], sodass sich die Elektronenverteilung beschreiben lässt durch

$$I_p(\theta) = 1 + b_1^{\{p\}} P_1(\cos\theta) + b_2^{\{p\}} P_2(\cos\theta) \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet θ den Winkel zwischen der Emissionsrichtung des Elektrons und dem Propagationsvektor \vec{k} des Photons und p die Polarisation: $p = 0$ steht hierbei für lineare Polarisation, $p = \pm 1$ für links bzw. rechts zirkulare Polarisation. Für die Parameter b_i gilt:

$$b_1^{\{0\}} = 0 \quad (2.8a)$$

$$b_1^{\{+1\}} = -b_1^{\{-1\}} \quad (2.8b)$$

$$b_2^{\{+1\}} = b_2^{\{-1\}} = -\frac{1}{2} b_2^{\{0\}} \quad (2.8c)$$

Der Dichroismus, definiert als Differenz der Verteilungen bei rechts bzw. links zirkular polarisiertem Licht, hat somit die Form

$$I_{\text{diff}}(\theta) = 2b_1^{\{p\}} \cos(\theta) \quad (2.9)$$

Messungen und Berechnungen haben gezeigt, dass der Effekt im Bereich einiger Prozent liegen kann. Auch aus diesem Grund hat sich die Erforschung des PECD in den letzten Jahren rapide entwickelt [JP14].

2.1.3 Mehrfache Ionisation

Die beiden vorigen Abschnitte lieferten eine Beschreibung, wie ein Molekül mittels Synchrotronstrahlung ionisiert wird, und erklärten die Energie- und Winkelverteilung des Photoelektrons. Tatsächlich tritt bei der Bestrahlung von Molekülen mit hochenergetischen Strahlung oft Mehrfachionisation auf, obwohl nur ein Photon absorbiert wird. Dieses Phänomen wird insbesondere bei der Bestimmung der Händigkeit (Kapitel 5) ausgenutzt. Welche zusätzlichen Ionisationsprozesse können hierfür eine Erklärung bieten?⁵

⁵Da die Untersuchung der Ionisationsmechanismen nicht Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war, beschreiben die nachfolgenden Erläuterungen die Prozesse eher auf eine anschauliche Art ohne Anspruch auf theoretische Exaktheit.

Auger-Effekt

Wenn der Zustand, aus dem das Elektron ionisiert wurde, in einer inneren Schale lag, befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand. Schließlich gibt es nun in einem energetisch niedrigeren Orbital einen „freien Platz“. Das System wird nach einer gewissen Zeit in einen Zustand mit geringerer Gesamtenergie relaxieren, indem ein Elektron aus einer höheren Schale in das „Loch“ fällt. Die dabei frei werdende

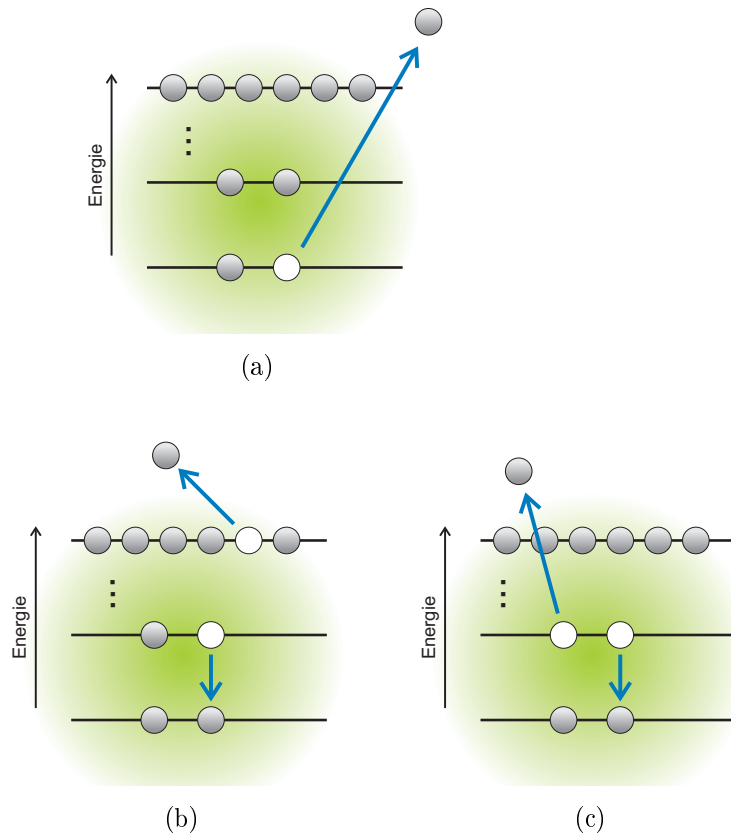


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Augerprozesses. Nach der Ionisation aus einer inneren Schale 2.1(a) wird die Vakanz durch ein Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die freiwerdende Energie wird an ein weiteres Elektron abgegeben, das somit die Bindungsenergie überwinden kann 2.1(b). Wenn letzteres nicht aus einem äußeren Orbital stammt 2.1(c), ist das System weiterhin angeregt. Somit können zusätzlich Zerfälle stattfinden. Abbildung nach [Kre09].

Energie kann durch ein Photon abgegeben werden (strahlender Zerfall) oder durch den sogenannten Auger-Prozess [Aug25]. Bei letzterem wird die Energie an ein weiteres Elektron transferiert, welches das Atom oder Molekül verlässt. Abbildung 2.1 zeigt dies am Beispiel von Neon. Charakteristisch für die sogenannten Auger-Elektronen ist ihre diskrete Energie entsprechend dem jeweiligen Anfangszustand. Der Auger-Zerfall kann

2.2. Ionisation durch Laserpulse

auch als Kaskade auftreten: Wenn das relaxierende Elektron nicht aus der äußersten Schale stammt, ist das Molekül nach wie vor angeregt. Somit kann ein weiterer Auger-Zerfall stattfinden.

Mechanismen für direkte Doppelionisation

Zusätzlich zu den oben genannten Relaxationseffekten besteht auch die Möglichkeit, dass ein Photon instantan zwei Elektronen freisetzt. Hierbei sind vor allem zwei Prozesse relevant: Zum einen der „Two-Step-One“ (TS1) oder „Knock-Off“, zum anderen der „Shake-off“ (SO). Bei ersterem interagiert das ionisierte Elektron mit einem anderen Elektron und bewirkt eine weitere Ionisation, ähnlich einem Elektron-Elektron-Stoß. Der Shake-Off-Prozess ist weniger anschaulich. Hierbei handelt es sich im Grunde um die Wechselwirkung des Photons mit der Mehr-Teilchen-Wellenfunktion der Elektronen: Wenn ein Elektron ionisiert wird, ändern sich effektives Potenzial und Gesamtwellenfunktion, sodass mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch ein zweites Elektron in einen Kontinuumszustand gelangt. Eine genauere Beschreibung dieser Prozesse findet sich in [Kna05, Spi96]. Im Gegensatz zum Auger-Prozess ist hier eine eher kontinuierliche Verteilung der Elektronenenergien zu erwarten. Dabei dominiert bei niedrigen Photonenenergien (<100 eV bei He) der TS1-Prozess, bei höheren Energie der Shake-Off [Kna05].

Wenn mit einem Photon vier oder fünf Elektronen aus einem Molekül entfernt werden, sind auch Szenarien denkbar, in denen sowohl ein Auger-Prozess als auch direkte Doppelionisation stattfinden.

2.2 Ionisation durch Laserpulse

Auch bei der Bestrahlung mit einem ultrakurzen Laserpuls handelt es sich um eine Interaktion des Moleküls mit Licht. Allerdings ist in diesem Fall die Frequenz des Lichts deutlich geringer, die Feldstärke jedoch weitaus größer als im Fall der Synchrotronstrahlung. Aus letzterem Grund lässt sich die störungstheoretische Behandlung von Gleichung 2.1 nicht mehr ohne weiteres anwenden.

2.2.1 Strong Field Approximation

Der am weitesten verbreitete Ansatz, die Ionisation von Atomen und Molekülen nicht-perturbativ zu lösen, ist die sogenannte Starkfeld-Näherung oder „Strong Field Approximation“ (SFA). Sie verdankt ihren Namen der Tatsache, dass das externe Feld hier so groß ist, dass das Bindungspotenzial nach der Ionisation vernachlässigt werden kann [ISS05]. Es lässt sich zeigen, dass sowohl Tunnel- als auch Multi-Photon-Ionisation als Grenzfälle aus der Starkfeldnäherung folgen.

Als Pioniere der Starkfeldnäherung gelten Leonid V. Keldysh, Farhard H.M. Faisal und

Howard R. Reiss [Kel65, Fai73, Rei80]. Leider hat sich noch keine einheitliche, lehrbuchartige Erläuterung dieser Theorie durchgesetzt. Ein guter Mittelweg zwischen Anschaulichkeit und theoretischer Untermauerung lässt sich im Übersichtsartikel [ISS05] finden, dem die folgende Darstellung angelehnt ist.

Da sich die Störungstheorie nicht anwenden lässt, wird der Endzustand nach der Ionisation zunächst mit dem formalen Zeitentwicklungsoperator aus der Quantenmechanik beschrieben:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t H(t') dt'} |\Psi_i\rangle \quad (2.10)$$

Dieser Operator kann nun wie folgt umgeformt werden:

$$|\Psi(t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \left[e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t H(t'') dt''} \right] V_L(t') \left[e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} H_0(t'') dt''} \right] |\Psi_i\rangle \quad (2.11)$$

wobei $V_L(t) = e\vec{r} \cdot \vec{E}(t)$ den Wechselwirkungsoperator für das elektrische Feld (in Dipolnäherung) bezeichnet. Wie kann diese Gleichung motiviert und anschaulich gemacht werden? Die Ionisation selbst findet zum Zeitpunkt t' durch den Wechselwirkungsoperator V_L statt. Davor propagiert das Elektron mit dem feldfreien Hamilton-Operator H_0 , danach mit dem Gesamt-Hamilton H . Da die Ionisation zu jedem Zeitpunkt innerhalb des Laserpulses geschehen kann, muss über t' integriert werden.

Wie oben erwähnt, besteht der entscheidende Punkt der Starkfeldnäherung nun darin, für die Propagation nach der Ionisation das Bindungspotenzial zu vernachlässigen und nur das Potenzial des Laserfeldes zu verwenden, d.h. im linken Exponenten von Gleichung 2.11 $H = V_L$ zu setzen.

Somit kann man den Endzustand in Eigenzuständen des Feldoperators, in sogenannten Volkov-Zuständen $|\Psi^V\rangle$, entwickeln und erhält:

$$|\Psi(\vec{v}, t)\rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' e^{-\frac{i}{2\hbar m} \int_{t'}^t (\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A})^2 dt''} \langle \Psi^V | V_L(t') | \Psi_i \rangle e^{iI_P/\hbar \cdot t'} \quad (2.12)$$

In diesem Modell hängt es von den Werten des Ionisationspotenzial I_P , der Feldstärke E und der Laserfrequenz ω ab, ob die Endzustände diskrete Energien aufweisen (Multi-Photon-Regime) oder eine kontinuierliche Verteilung zeigen (Tunnel-Regime). Zur quantitativen Unterscheidung hat sich der sogenannte Keldysh-Parameter bewährt:

$$\gamma = \sqrt{\frac{2m\omega^2}{e^2 E^2}} I_P = \sqrt{\frac{I_P}{2U_P}} \quad (2.13)$$

mit dem sogenannten ponderomotiven Potenzial U_P :

$$U_P = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2} = \frac{e^2 I^2}{2m\epsilon_0 c \omega^2} \quad (2.14)$$

Für $\gamma > 1$ kann man Gleichung 2.12 so umstellen, dass man für das Übergangsmatrixelement einen Ausdruck

$$W_{i \rightarrow f} \propto \sum_{N=-\infty}^{\infty} \delta \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + U_P + I_P - N\hbar\omega \right) (U_P - N\hbar\omega) \langle \Psi_{\vec{k}}^V | \Psi_i \rangle \quad (2.15)$$

2.2. Ionisation durch Laserpulse

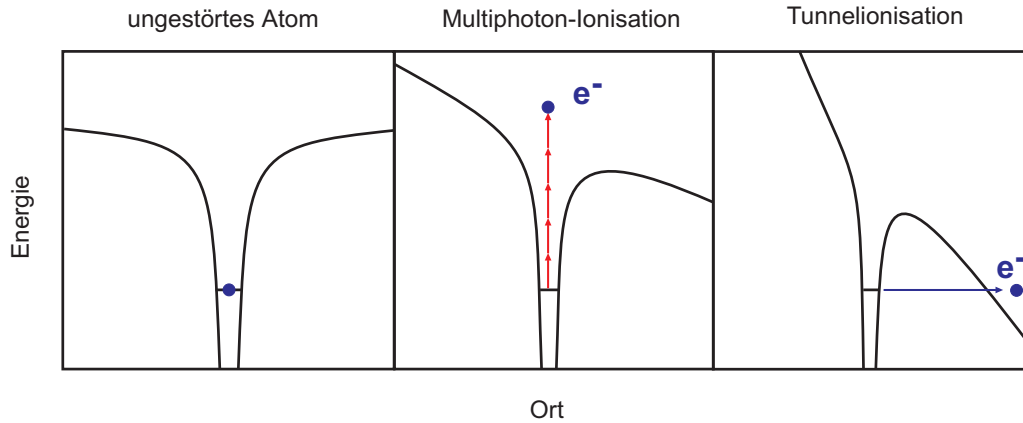


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ionisationsmechanismen im Laserfeld. Links das gebundene Elektron im ungestörten Potenzial des Atoms oder Moleküls. Wenn das elektrische Feld des Laserpulses nicht zu groß ist, lässt sich die Ionisation im Photonenbild verstehen (Mitte). Bei höheren Feldstärken überwiegt die Tunnelionisation (rechts). Zeichnung nach [Sta05].

erhält, wobei N als Anzahl der absorbierten Photonen interpretiert werden kann (für Details, s. [BF05, S.12ff.]). Entscheidend an dieser Stelle ist die Tatsache, dass die δ -Funktion tatsächlich zu diskreten Elektronenergien führt.

Für den Fall $\gamma \ll 1$ lässt sich die Ionisation als Tunnelprozess verstehen: Das atomare oder molekulare Potenzial wird durch das externe Feld so stark verbogen, dass das Elektron durch den entstandenen Potenzialwall tunneln kann. Abbildung 2.2 zeigt dies anschaulich. Für diesen Fall lässt sich aus Gl. 2.12 folgende Impulsverteilung herleiten (in atomaren Einheiten, vgl. [BF05, S.14ff.]):

$$\Gamma_{\text{quasistat}} = \frac{B_0^2 \sqrt{2I_p}}{4} \frac{E}{E_B} \sqrt{\frac{3E}{\pi E_B}} \cdot e^{\left(-\frac{2E_B}{3E}\right)} \quad (2.16)$$

mit einer Normierungskonstante B_0 und der charakteristischen atomaren Feldstärke $E_B = (2I_p)^{3/2}$ (in atomaren Einheiten). Der Exponentialterm ist charakteristisch für den Tunnelprozess, der Faktor $\sqrt{\frac{3E}{\pi E_B}}$ beinhaltet den Effekt des oszillierenden Laserfelds. Gleichung 2.16 wurde ebenso von Ammosov, Delone und Krainov mit einem semiklassischen Tunnelmodell gefunden [ADK86].

Für beide Grenzfälle der Starkfeldionisation stellt sich heraus, dass Elektronen mit einer geringen Ionisationsenergie I_p bevorzugt in das Kontinuum gelangen. Auch wenn die obigen Rechnungen nur für ein einzelnes freies Elektron (single active electron, SAE) gelten, kann man zeigen, dass weitere Elektronen auf ähnliche Weise freigesetzt werden können [BF05].

Zusätzlich kann es aufgrund des oszillierenden Laserfelds zu einer Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Ion kommen („recollision“). Auch hierbei kann ein zweites Elektron ionisiert werden („Non-sequential double ionisation“, NSDI). Dieser Mecha-

nismus wurde erstmal 1993 beschrieben [Cor93] und ist mittlerweile selbst Gegenstand intensiver Forschung.

2.2.2 Dichroismus bei der Laser-Ionisation

Obwohl die Starkfeldnäherung mittlerweile auch auf die Ionisation von Molekülen erweitert wurde [MBBF00], gab es lange keine Literatur zur Beschreibung eines Photoelektron-Zirkulardichroismus. Dichroismus-Effekte bei der Laserionisation wurden beispielsweise mit dem Einfluss von resonanten Zwischenzuständen erklärt (Resonance-enhanced multi-photon ionisation, REMPI [LWB⁺12]). Während die vorliegende Arbeit entstand, veröffentlichten Dreissigacker und Lein einen Ansatz, um PECD in der Starkfeld-Näherung zu erklären, und zwar im Grenzfall der Multiphoton-Ionisation [DL14]. Die Besonderheit ist hierbei, dass als Basis für die Kontinuumszustände nicht mehr ebene Wellen (Volkov-Zustände) verwendet werden, sondern die Bornsche Reihe, analog zur Streutheorie. Dies bedeutet, dass das Molekülpotenzial in die Endzustände einfließt, und kann somit als Widerspruch zu den Annahmen der Starkfeld-Näherung gesehen werden. Es bleibt also abzuwarten, ob diese Beschreibung in Übereinstimmung mit experimentellen Daten gebracht werden kann. Zudem ist weiterhin unklar, ob ein Dichroismus im Grenzfall der Tunnelionisation zu erwarten ist.

2.3 Fragmentation und Coulomb-Explosion des Moleküls

In den vorigen Abschnitten wurde diskutiert, wie sich die Eigenschaften der Elektronen nach der Ionisation eines Moleküls beschreiben lassen. Wie verhält sich nun das verbliebene, positiv geladene Molekül? Da die Valenzbindungen, die das Molekül zusammenhalten, auf Wechselwirkung der Elektronen beruhen, ist zu erwarten, dass abhängig von der Anzahl der entfernten Elektronen einige der Bindungen zerstört werden. Typischerweise wird dies mit effektiven Potenzialkurven zwischen den Atomen beschrieben, die die Wechselwirkung von Kernen und Elektronen beinhalten (Born-Oppenheimer-Näherung). Abbildung 2.3 zeigt dies am Beispiel von H_2 . Bei Wegnahme eines Elektrons und Anregung in einen energetisch höheren Zustand H_2^{+*} verändert sich das effektive Potenzial: Die Trennung ist energetisch günstiger, sodass sich die Atome abstoßen. Bei der Doppelionisation schließlich existiert nur noch eine repulsive Potenzialkurve.

Bei komplexeren Molekülen gibt es offenbar weitaus mehr Koordinaten, von denen die potenzielle Energie des Systems abhängt. Zur Beschreibung ist deshalb statt einer Potenzialkurve eine komplizierte Potenzialhyperfläche notwendig ist, deren Verlauf selbst numerisch kaum zu bestimmen ist. Dennoch ist weiterhin zu erwarten, dass umso mehr Fragmente entstehen, je mehr Elektronen entfernt wurden. Über welche Ladungs- und Bindungszustände diese Fragmentation genau abläuft, ist für die meisten Moleküle und

2.3. Fragmentation und Coulomb-Explosion des Moleküliions

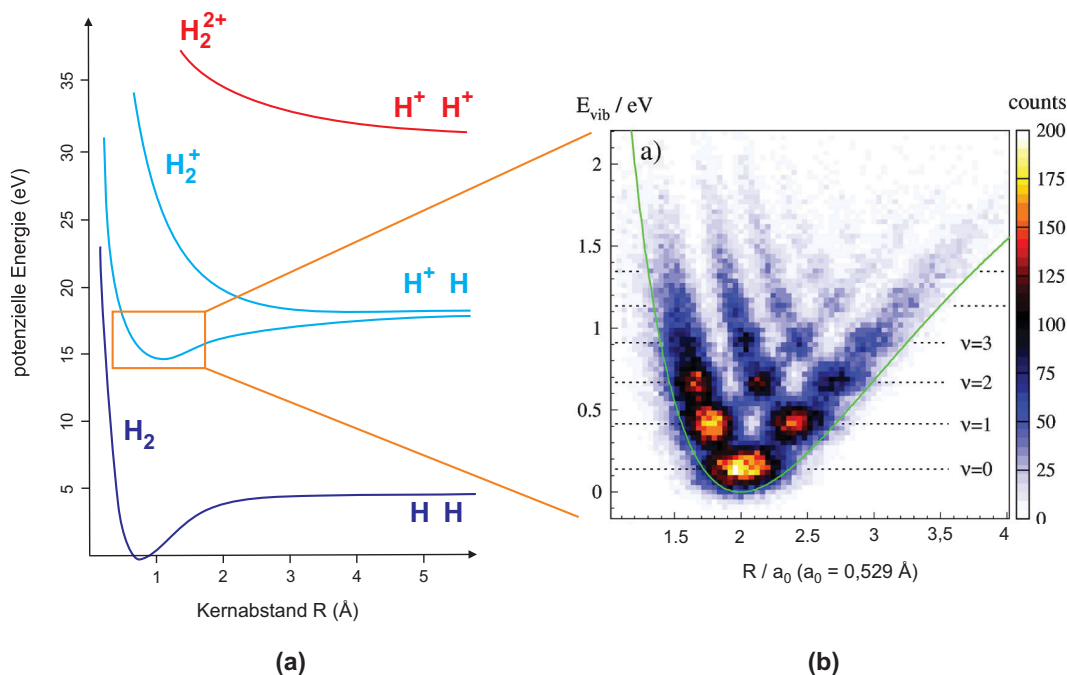


Abbildung 2.3: Potenzialkurven im sogenannten Korrelationsdiagramm am Beispiel des einfachsten Moleküls H_2 (a). Je höher der Ladungszustand ist, desto repulsiver ist die Kurve; beim einfach geladenen Moleküliion gibt es je nach Anregung bindende oder repulsive Zustände. Zeichnung nach [Sta05]. Abbildung (b) zeigt die gemessene Wahrscheinlichkeitsdichte für verschiedene Vibrationszustände des H_2^+ (aus [SJC⁺12] mit Genehmigung der Autoren). Der Kernabstand wurde nach einer weiteren Ionisation aus der *reflection approximation* (s. Text) bestimmt.

Fragmentationskanäle nicht bekannt. So ist beispielsweise unklar, ob kurzzeitig mehrfach geladene Molekülionen existieren, die im Anschluss weiter zerfallen.

Anschaulich lässt sich die Fragmentation jedoch mit der Abstoßung positiver Ladungen verstehen. Oft wird sogar angenommen, dass die Abstoßung durch das $1/R$ -Potential der klassischen Coulomb-Wechselwirkung beschrieben werden kann - eine Näherung, die selbst für mehratomige Moleküle noch erstaunlich gut funktioniert (vgl. Kapitel 5.1.1). Hier setzt nun das Prinzip des sogenannten „Coulomb Explosion Imaging“ (CEI) an: Wenn mehrere Elektronen innerhalb eines Zeitraums entfernt werden, der klein ist im Vergleich zu den Schwingungsperioden des Moleküls, sollte das Molekül in seiner gegenwärtigen Konfiguration explodieren, sodass die Richtung der Fragmente Aufschluss gibt über die räumliche Anordnung zum Zeitpunkt der Ionisation. Wenn man die Impulse einzelner Ionen misst, wie dies bei der Koinzidenzspektroskopie möglich ist, können also Aussagen über die Struktur des Moleküls getroffen werden. Bei zweiatomigen Molekülen lässt sich im Rahmen der Coulomb-Näherung der Bindungsabstand aus dem „Kine-

tic Energy Release“ (KER) der beiden Fragmente bestimmen: $KER = E_1^{\text{kin}} + E_2^{\text{kin}} \propto 1/R$ („reflection approximation“). Bei mehratomigen Molekülen lässt sich der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Bindungslängen und der kinetischen Energie der einzelnen Ionen allerdings selbst im Fall des einfachen Coulomb-Potenzials nicht mehr analytisch lösen - hier kann eine Simulation zumindest darüber Aufschluss geben, welche Impulse bei der Fragmentierung zu erwarten sind.

Bereits Mitte der 1970er Jahre wurde die Coulomb-Explosion zur Strukturbestimmung zweiatomiger Ionen verwendet; zunächst konnten allerdings nur Energien und Winkelverteilungen der Ionen mithilfe elektrostatischer Analysatoren gemessen werden [VGZ76]. Schon 1986 berichteten Vager et al. über von der stereochemischen Bestimmung des CH_4^+ -Ions mittels Koinzidenz-Methoden [VKB⁺86]. Mit einem Detektor am Argonne National Laboratory waren sie in der Lage, alle fünf Ionen in Koinzidenz zu messen. Aufgrund der Verteilung der Impulse konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur des CH_4^+ aufgrund einer sogenannten Jahn-Teller-Verzerrung von der des neutralen Methans unterscheidet.

Diese ersten Experimente nutzten die sogenannte folieninduzierte (foil induced) Coulomb-Explosion. Die quasi instantane Ionisation wird herbeigeführt, indem man ein einfach geladenes Molekülion beschleunigt und durch eine wenige 100 nm dünne Folie schießt, sodass die Valenzelektronen „abgestreift“ werden. Mittlerweile ist das CEI auch bei anderen Ionisationsmechanismen erfolgreich angewendet worden. Als Inspiration für die vorliegende Arbeit seien insbesondere zwei Veröffentlichungen genannt: 2001 untersuchten Kitamura et al. [KNS⁺01] die Coulomb-Explosion von CD_4 nach der Ionisation mittels Ar^{8+} -Ionen und bestimmten den Grad der „dynamischen Chiralität“, die aufgrund der zu jedem Zeitpunkt unterschiedlichen Bindungslängen auftritt. 2008 ionisierten Gagnon et al. [GLR⁺08] das Halogenmethan CH_2Cl_2 mittels fs-Laserpulsen und beobachteten die vollständige Fragmentation in fünf einfach geladene Ionen. Sie nutzten die Impulserhaltung, um echte von falschen Koinzidenzen zu trennen. Zudem wurde versucht, die Struktur der Moleküle vor der Coulomb-Explosion zu bestimmen. Dazu wurden Impulse durch klassische Propagation der Ionen für eine Anfangsgeometrie berechnet und mit den gemessenen Impulsen verglichen; ein Optimierungsalgorithmus suchte dann nach den Ausgangskordinaten, die die beste Übereinstimmung liefern. Während die Energien der Fragmente recht gut mit der Messung übereinstimmten, ergaben sich bei Bindungslängen und -winkeln Abweichungen von teilweise mehr als 50 %.

Parallel und unabhängig von den hier dargestellten Ergebnissen gelang einer Kollaboration um den Pionier Vager die Bestimmung der Absolutkonfiguration von Dideutero-Oxiran $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2\text{O}$ mittels folieninduzierter Coulomb-Explosion [HZG⁺13]. Auch wenn die Absolutkonfiguration dank einer enantiomerenreinen Probe bestimmt werden konnte, ist die Trennung der Enantiomere dort weitaus weniger deutlich als in der vorliegenden Arbeit. Die Resultate der beiden Ansätze werden in Kapitel 5.1.5 im Detail verglichen.

Generell besitzt die folieninduzierte Coulomb-Explosion für die Koinzidenzmessungen

2.3. Fragmentation und Coulomb-Explosion des Moleküllions

chiraler Moleküle zwei Vorteile gegenüber der lichtinduzierten Ionisation eines Molekularstrahls, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde: Zum einen kommt erstere mit deutlich geringeren Probenmengen aus. Während für den Überschallgasstrahl mehrere Gramm der untersuchten Substanz benötigt wurden, genügten im Fall der folieninduzierten Coulomb-Explosion etwa 100 mg [HZG⁺13]. Da insbesondere die Trennung der Enantiomere im großen Maßstab schwierig ist, ist eine Reduzierung der Probenmenge für eine erfolgreiche Anwendung der Methode essenziell. Zum anderen erfolgt das Abstreifen der Elektronen in der Folie in weniger als einer Femtosekunde, also sehr viel schneller als im Fall der Ionisation mit Laser- oder Synchrotronstrahlung und auf einer deutlichen kürzeren Zeitskala als die Schwingungsdauern der Ionen. Es ist also zu erwarten, dass die gemessenen Impulse die Molekülstruktur im Fall der folieninduzierten Coulomb-Explosion besser abbilden.

Ein Nachteil ist hingegen der komplexe experimentelle Aufbau und die Targetpräparation: Zunächst werden die chiralen Moleküle ionisiert, um dann mit mehreren MeV beschleunigt und mit Magneten massensepariert zu werden. Dies limitiert die Gesamtmasse, die untersucht werden kann. Zudem muss sichergestellt werden, dass die Einfachionisation, die zwangsläufig vor der Beschleunigung erfolgt, die Konfiguration des Moleküls erhält.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Erzeugung von Laser- und Synchrotronstrahlung

In Kapitel 2 wurde die Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischer Strahlung von theoretischer Seite diskutiert. Je nach Wellenlänge und Intensität der Strahlung sind verschiedene Beschreibungsweisen angemessen: Bei kurzer Wellenlänge (ultraviolette oder Röntgenstrahlung) ist im Allgemeinen das Photonenbild adäquat, bei hoher Intensität und einer Wellenlänge im sichtbaren oder infraroten Spektralbereich das Wellen- bzw. Feldbild. Dieser Unterteilung entsprechen auch die experimentellen Techniken: Während zur Untersuchung der Ionisation bei kurzen Wellenlängen in der Regel Experimente an Synchrotrons durchgeführt werden, können die Bedingungen für die Starkfeld- oder Tunnelionisation durch sehr intensive, ultrakurze Laserpulse erzeugt werden. Zunächst soll die Erzeugung kurzer Laserpulse beschrieben werden, bevor ein kurzer Abschnitt zum Synchrotron folgt.

3.1.1 Grundlagen des Lasers

Der Begriff „Laser“ wird wohl einiger der wenigen in dieser Arbeit sein, der auch einem Laien geläufig ist. Schließlich finden Laser seit einigen Jahrzehnten in vielen Bereichen des täglichen Lebens Anwendung, unter anderem in CD-Spielern, in der Fertigung und in der Medizin.

Im Gegensatz zu üblichen Lichtquellen emittieren Laser (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) kohärente Strahlung. Dies bedeutet vereinfacht gesagt, dass alle Photonen mit der gleichen Phase schwingen. Der prinzipielle Aufbau einer Laserkavität ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Zwischen zwei hochreflektierenden Spiegeln befindet sich das Verstärkermedium, das von außen energetisch angeregt wird (Besetzungsinversion), beispielsweise durch Dioden. Sobald sich Photonen in der Kavität befinden, regen sie einen Übergang von einem energetisch höheren in einen tieferen Zustand an, der mit Emission eines weiteren Photons einhergeht (stimulierte Emission). Die Besonderheit ist hierbei, dass sich das emittierte Photon im gleichen Zustand

3.1. Erzeugung von Laser- und Synchrotronstrahlung

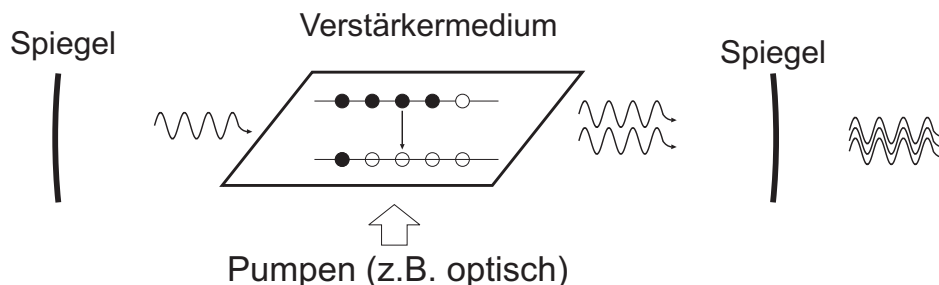


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Laserkavität. Zwischen zwei hochreflektierenden Spiegeln befindet sich ein Verstärker-Medium, das durch Energiezufuhr (Pumpen) in eine Besetzungsinversion gebracht wird. Sobald sich Photonen in der Kavität befinden, kommt es zur stimulierten Emission: das emittierte Photon ist kohärent zum Anregungsphoton. Somit ist auch die Strahlung, die durch einen der Spiegel (rechts) ausgekoppelt wird, kohärent.

befindet wie das anregende, und folglich die gleiche Frequenz und Phase besitzt. Abhängig von Verlusten in der Kavität und der Stärke der Besetzungsinversion (gain) bildet sich i.a. ein Gleichgewicht, und durch einen der beiden Spiegel kann die Laserstrahlung ausgekoppelt werden.

Ein kontinuierlicher Betrieb kann dabei nur gewährleistet werden, wenn mindestens ein weiteres Energieniveau beteiligt ist (3- bzw. 4-Niveau-Laser): Dabei wird zunächst ein höheres Niveau angeregt, von dem aus eine Relaxation (beispielsweise durch Stöße) zum oberen Laser-Niveau stattfindet. Nur so kann eine stabile Besetzungsinversion erreicht werden. Auch unterhalb des unteren Laser-Niveaus kann ein weiteres Niveau beteiligt sein, in das die abgeregten Elektronen weiter relaxieren, bevor sie durch Pumpen wieder in den obersten Zustand gebracht werden.

Ultrakurze Laserpulse

Im vorigen Abschnitt wurde der kontinuierliche Modus eines Lasers, auch „cw-mode“ für „continuous wave“, beschrieben. Die besondere Attraktivität von Laserstrahlung für die nachfolgenden Experimente liegt jedoch im Pulsbetrieb. Hier können Pulslängen von etwa 40 fs und Intensitäten von über 10^{15} W/cm^2 erreicht werden.

Da Zeit und Frequenz über die Fourier-Transformation miteinander verknüpft sind, können solch kurze Pulse nur mit einem breiten Frequenzspektrum erzeugt werden. Abbildung 3.2 zeigt dies schematisch: Die Laserkavität kann Schwingungsmoden im Abstand von $\Delta\omega = 2\pi \left(\frac{c}{2L}\right)$ unterstützen, wobei L die optische Weglänge in der Kavität ist und c die Lichtgeschwindigkeit. Diese Moden werden sich aber nur bei Frequenzen ausbilden, bei denen der gain des verstärkenden Mediums größer ist als die Verluste in der Kavität. Das Material des Verstärkerkristalls ist also entscheidend für die Erzeugung kurzer Pulse. Seit Anfang der 1990er Jahre haben sich hierfür mit Titan dotierte

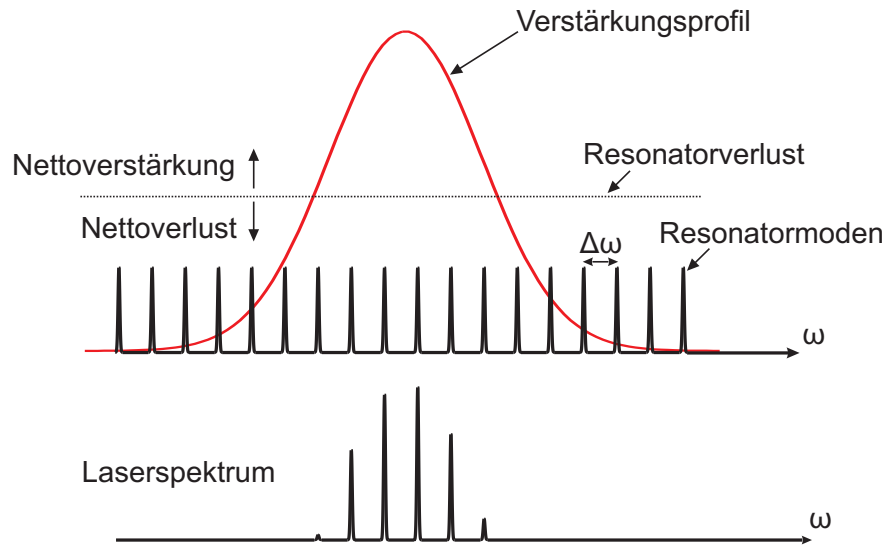


Abbildung 3.2: Spektrum eines gepulsten Lasers: In rot ist die Bandbreite des Verstärkermediums dargestellt, in schwarz die Moden, die aufgrund der Geometrie der Kavität möglich sind. Nur die Frequenzen, bei denen die Verstärkung größer ist als die Verluste in der Kavität, tragen zum Ausgangsspektrum (unten) bei. Abbildung nach [Rei05].

Sapphir-Kristalle (Titan-Sapphir, $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) mit einer typischen Bandbreite von über 100 nm und einer zentralen Wellenlänge etwa 780 nm durchgesetzt.

Die Breite des Spektrums ist allerdings noch keine hinreichende Bedingung für kurze Pulse; wenn die Phase der verschiedenen Moden zufällig verteilt ist, fluktuiert die Intensität unregelmäßig in der Kavität und folglich auch am Ausgang. Um eine Abfolge kurzer Pulse mit gleichem Zeitabstand dazwischen zu erreichen, muss die Phase zwischen den verschiedenen Moden festgehalten werden. Dies wird im Allgemeinen als „mode-locking“ bezeichnet (vgl. Abbildung 3.3).

Wie kann diese Betriebsart des Lasers initiiert werden? In praktisch allen modernen fs-Lasersystemen macht man sich eine weitere Eigenschaft des Verstärkermediums Ti:Sa zu nutze, den sogenannten Kerr-Lens-Effekt. Dabei handelt es sich um die intensitätsabhängige Modulation des Brechungsindex n , einen nichtlinearen optischen Effekt 3. Ordnung:

$$n = n_0 + n_2 \cdot I \quad (3.1)$$

mit dem linearen Brechungsindex n_0 , der Intensität I und dem quadratischen Brechungsindex n_2 . Aus Gleichung 3.1 folgt, dass höhere Intensitäten stärker fokussiert werden. Wenn man geeignete Blenden in die Kavität einfügt, führt dies dazu, dass eine anfänglich leicht unterschiedliche Intensität der Moden sich selbst verstärkt, sodass schließlich ein stabiler Pulsbetrieb erreicht wird.

3.1. Erzeugung von Laser- und Synchrotronstrahlung

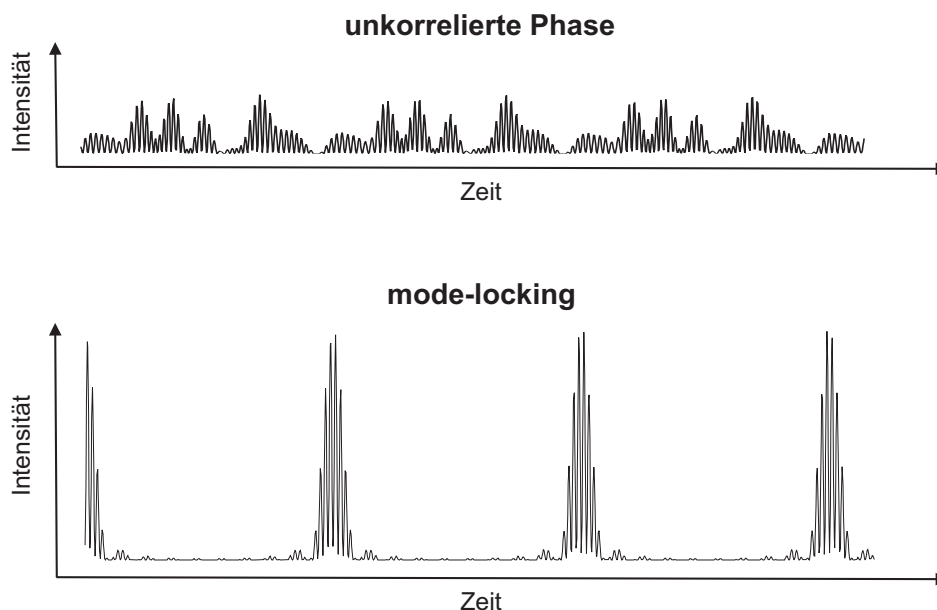


Abbildung 3.3: Prinzip des mode-locking: Wenn die Phase zwischen den verschiedenen Moden zufällig ist, erzeugt der Laser eine unregelmäßige Ausgangsleistung (oben). Nur bei einem festen Phasenversatz (mode-locking) kommen Pulse zustande (unten). In diesem Beispiel wurden 10 Moden verwendet; der Effekt wird umso stärker, je mehr Moden beteiligt sind.

Chirped Pulse Amplification

Der zuvor beschriebene Aufbau wird im Jargon meist als „Oszillator“ bezeichnet. Typischerweise liefert er eine Repetitionsrate zwischen 10 und 100 MHz (d.h. 10 - 100 Millionen Pulse pro Sekunde), und eine Ausgangsleistung von einigen 100 mW. Die Pulslänge beträgt für Ti:Sa-Oszillatoren üblicherweise zwischen 10 und 40 fs. Für Anwendungen in der Atom- und Molekülphysik ist die resultierende Pulsenergie von wenigen Nanojoule jedoch nicht ausreichend. Um eine höhere Pulsenergie zu erreichen, kann der vorhandene Puls verstärkt werden, indem er mehrfach einen zweiten besetzungsinvertierten Kristall passiert. Dies kann durch zwei Bauweisen realisiert werden: Entweder durch einen Multipass- oder durch einen regenerativen Verstärker. In Abbildung 3.4 sind die beiden Methoden schematisch gegenübergestellt. Da für diese Arbeit ein regenerativer Verstärker genutzt wurde, wird der Gesamtaufbau anhand des konkreten Modells im folgenden Kapitel diskutiert.

Aufgrund der hohen Intensität würde jedoch bei beiden Techniken die Verstärkung des wenige fs langen Pulses zur Schädigung des Verstärkerkristalls führen. Als Abhilfe wurde die sogenannte „Chirped Pulse Amplification“ eingeführt: Durch Gitter im sogenannten „stretcher“ werden die Pulse vor dem Verstärker zeitlich verbreitert, und zwar so, dass entweder die höheren Frequenzen zeitlich zuerst („negative chirp“) oder die niedrigen Frequenzen zuerst („positive chirp“) kommen [Rul05, S.177]. Der verbreiterte Puls kann nun gefahrlos verstärkt werden und nach der Verstärkung im „Compressor“ wieder auf wenige fs gestaucht werden. Somit können Pulsenergien von einigen Milli-

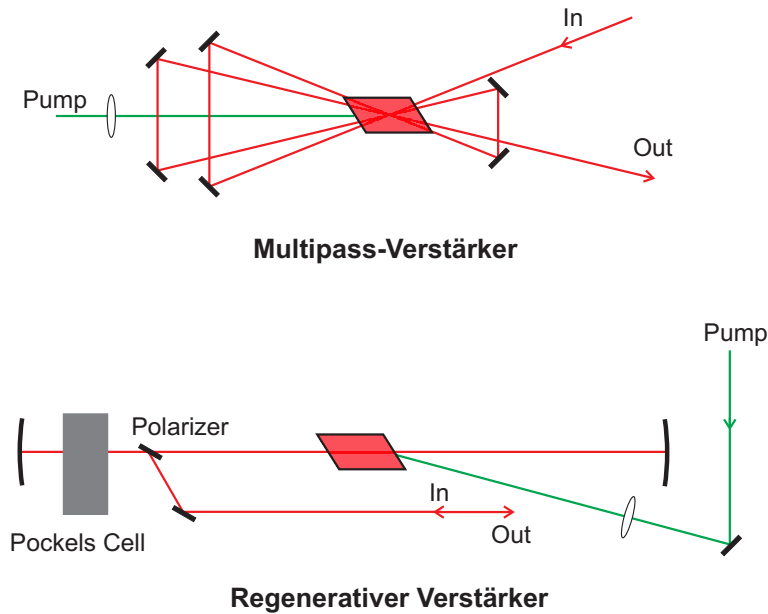


Abbildung 3.4: Gegenüberstellung der verschiedenen Verstärkerkonzepte. Beim Multipass-Verstärker wird der Strahlweg so gelegt, dass er den Verstärkerkristall mehrfach kreuzt. Beim regenerativen Verstärker wird ein fester Weg mehrfach durchlaufen. Die Auskopplung geschieht in diesem Fall über die Polarisation: Nach einem bestimmten Zeitintervall dreht die Pockelszelle die Polarisation, sodass der Polarisator wie ein Spiegel wirkt und den Puls aus der Kavität auskoppelt. Abbildung nach [Ru105].

joule und bei entsprechender Fokussierung Intensitäten von über 10^{15} W/cm² erreicht werden - genug um beispielsweise einen Plasmaball in der Raumluft zu erzeugen.

3.1.2 KMLabs Wyvern500

Die vorgestellten Experimente wurden mittels eines Lasers des Typs *Wyvern500* der Firma KMLabs (Boulder, Colorado) durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme gab es weltweit nur einen weiteren Laser dieses Typs. Im Gegensatz zu den meisten anderen Lasern mit vergleichbaren Pulsenergien und -dauern besitzt der *Wyvern500* eine etwa zehnfach höhere Repititionsrate (100-200 kHz). Die gleiche Messdauer liefert somit eine entsprechend höhere Anzahl an relevanten Ereignissen, was insbesondere für seltene Molekülaufbrüche ein entscheidender Faktor für den Erfolg des Experiments ist.

Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau schematisch. Die fs-Pulse werden im Oszillator (KMLabs *Griffin*) mit einer Repititionsrate von 80 MHz erzeugt. Zum Pumpen des Titan-Sapphir-Kristalls wird ein kontinuierlicher, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532$ nm) mit einer Leistung von etwa 4 Watt verwendet (LaserQuantum *Opus*). Das Mode-Locking wird durch motorisiertes Verschieben von Prismen aus dem Steuerungsprogramm heraus initiiert. Die Halbwertsbreite beträgt etwa 60 nm bei einer zentralen

3.1. Erzeugung von Laser- und Synchrotronstrahlung

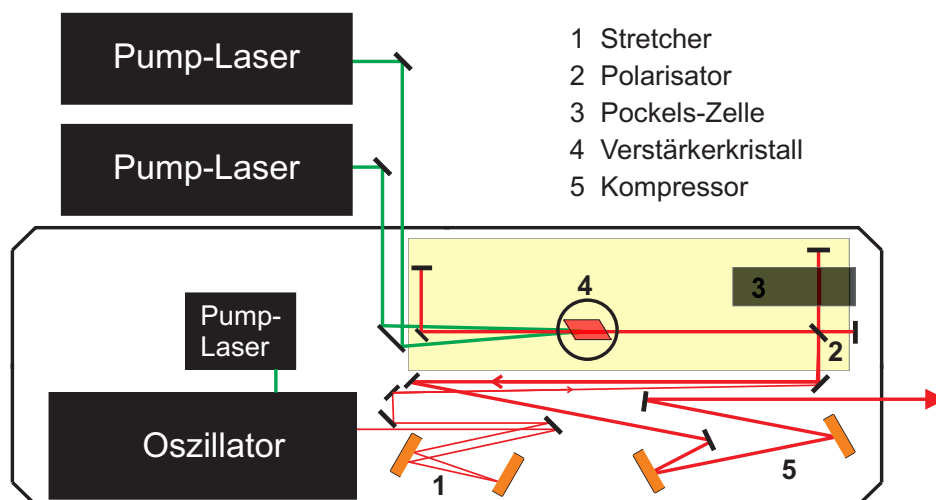


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des verwendeten Lasers *Wyvern500*. Nachdem die Pulse mit großer spektraler Bandbreite im Oszillator erzeugt wurden, werden sie im Stretcher zeitlich gedehnt und in die Verstärkerkavität (gelb hinterlegt) eingekoppelt. Nach einigen Durchgängen wird der verstärkte Puls wieder ausgekoppelt und zeitlich komprimiert. Abbildung vereinfacht nach [KML].

Wellenlänge von 800 nm. Bei einem idealen Gauß-Profil ermöglicht dies theoretisch eine Pulsdauer von etwa 15 fs: $\Delta\tau = 0,44/\Delta\nu = 0,44 \cdot (c/\lambda_1 - c/\lambda_2)^{-1} \approx 15 \text{ fs}$ [Rul05, S.32]. Die Leistung am Ausgang beträgt etwa 200 mW.

Nachdem der Puls im „Stretcher“ gedehnt wurde, wird er in die Verstärkerkavität eingekoppelt. Dies geschieht mit Hilfe einer Pockels-Zelle. Dabei handelt es sich um ein elektrooptisches Element, das die Polarisation bei angelegter Spannung um 90° dreht. Wenn der Strahl eingekoppelt werden soll, wird eine Hochspannung (etwa 3 kV) angelegt. Dadurch dreht sich die Polarisation, und der Polarisator wirkt als Spiegel, sodass der Puls in der Kavität verbleibt. Der Verstärkerkristall befindet sich im Vakuum (10^{-7} mbar) und wird durch einen Kryokompressor auf etwa 50 K gekühlt. Die Besetzungsinversion wird durch zwei frequenzverdoppelte Nd:Yag-Laser (Photonics Industries *DS20HE-532*) mit einer Leistung von jeweils knapp 30 Watt erreicht, deren Strahlen im Verstärkerkristall überlappen. Diese beiden Laser sind gepulst; das Trigger-Signal wird - wie für die Pockelszelle - vom Oszillator geliefert. Nach etwa zehn Durchläufen ist die maximale Verstärkung erreicht. Die Spannung der Pockelszelle wird abgeschaltet, der Polarisator wird durchlässig und der Puls verlässt die Verstärkerkavität. Im Kompressor wird er zeitlich wieder gestaucht und anschließend auf einen Strahldurchmesser von etwa 10 mm aufgeweitet. Die Ausgangsleistung für 100 kHz ist mit 9 Watt spezifiziert, was einer Pulsenergie von 90 μJ entspricht.

3.1.3 Synchrotronstrahlung

Unter dem Begriff „Synchrotronstrahlung“ wird im Allgemeinen alle elektromagnetische Strahlung zusammengefasst, die durch die Ablenkung hochenergetischer Elektronen oder Positronen erzeugt werden. Ursprünglich war diese Strahlung ein unerwünschtes Nebenprodukt der Beschleunigerphysik: Um Elementarteilchen bei hohen Energien zu untersuchen, wurden diese in Ringbeschleunigern auf Energien von mehreren GeV gebracht. Gemäß der Elektrodynamik erzeugt eine beschleunigte Ladung elektromagnetische Strahlung, sodass bei relativistischer Energie durch die Ablenkung im Ring ein breites Spektrum intensiver Strahlung abgegeben wird [Jac06]. Dank der tangentialen Abstrahlung kann man an jedem Umlenkmagneten („bending magnet“) des Beschleunigerrings ein Strahlrohr aufbauen und die entstandene Photonenstrahlung nutzen. Da in diesem Fall die Polarisierung nicht einstellbar und die Energieauflösung sehr schlecht ist, wurde dazu übergegangen, die Bewegung der Elektronen durch speziell gestaltete Magnetfelder zu kontrollieren. Zunächst wurden dazu „Wiggler“ verwendet; heute sind an den meisten Strahlrohren Undulatoren (Abbildung 3.6) installiert. Durch periodische Oszillationen der Elektronen können hier Winkel- und Energieauflösung verbessert werden. Für eine Übersicht über die Eigenschaften der verschiedenen „insertion devices“ sei auf [Jac06] verwiesen, für eine ausführliche Darstellung auf [Cla04]. Typischerweise sind

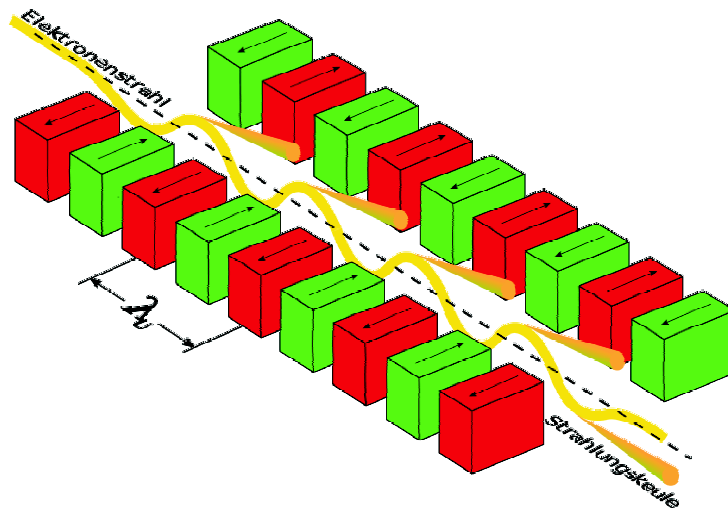


Abbildung 3.6: Funktionsweise eines Undulators. In einem periodischen Magnetfeld bewegen sich die hochenergetischen Elektronen auf einer sinusförmigen Bahn. Aufgrund von Interferenzeffekten wird Strahlung in einem schmalen Raumwinkel und Energiebereich erzeugt. Bildnachweis s. [Hol]

an einem Synchrotron zahlreiche Strahlrohre installiert, die sich durch unterschiedliche Energiebereiche (von wenigen eV bis zu vielen keV) oder Polarisierungseigenschaften des Lichtes auszeichnen.

Im Normalbetrieb befinden sich zahlreiche Elektronenpakete im Beschleunigerring, um

3.1. Erzeugung von Laser- und Synchrotronstrahlung

eine hohe Intensität zu erreichen. Dies führt zu einer zeitlich nahezu konstanten Verteilung der Photonen. Für Flugzeitexperimente ist jedoch ein kurzer Puls notwendig, da sonst der Zeitpunkt der Ionisation nicht bestimmt werden kann. Viele Synchrotrons werden deshalb zeitweise im sogenannten „timing“-Modus betrieben, bei dem sich nur eines (oder wenige) Elektronenpakete im Ring befindet.

Strahlrohr SEXTANTS am Synchrotron SOLEIL

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden am Synchrotron SOLEIL¹ gewonnen. Die Umlaufzeit eines Elektronenpakets im Speicherring beträgt 1181,4 ns; während des Experiments befanden sich acht Elektronenpakete im Ring („8-bunch mode“), sodass sich ein Pulsabstand von 147,6 ns ergibt². Das Strahlrohr SEXTANTS

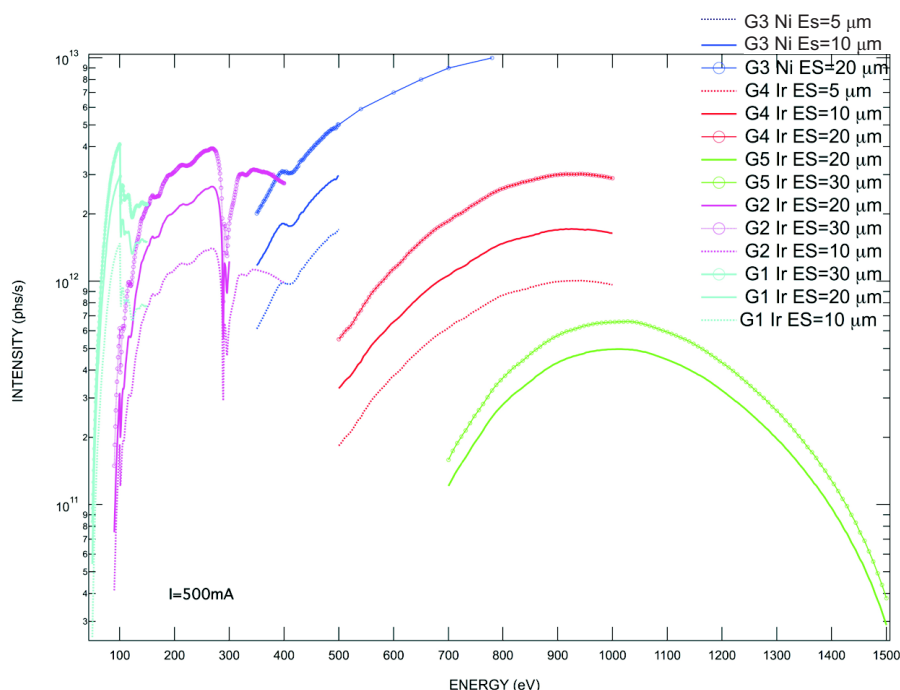


Abbildung 3.7: Flusskurve am Strahlrohr SEXTANTS (Abbildung [Jao]). Dargestellt ist der Photonenfluss in Abhängigkeit von der Energie für verschiedene Gitter (G1 bis G5) und Schlitzbreiten (ES). Die Werte wurden bei einem Ringstrom von 500 mA aufgenommen; beim verwendeten „8-bunch mode“ beträgt der Ringstrom typischerweise 100 mA.

verfügt über zwei Undulatoren mit einem Energiebereich zwischen 50 und 1700 eV. Der Photonenfluss in Abhängigkeit von der Energie ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die maximale Energieauflösung ist mit $E/\Delta E = 10^4$ angegeben, die Polarisation kann

¹www.synchrotron-soleil.fr

²Der größere Abstand beim „single bunch mode“ stellt für das Experiment keinen Mehrwert dar und wurde wegen des geringeren Photonenflusses nicht verwendet.

zirkular (rechts- und linkszirkular) sowie linear (horizontal und vertikal) eingestellt werden. Die Fokusgröße am Ort des Experiments ist kleiner als $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ [Solb], die Dauer eines Pulses beträgt etwa 25 ps [Sola].

Die Experimentierkammer (s. u.) wurde für die Dauer des Experiments mitgebracht und über eine differenzielle Pumpstufe direkt mit dem Strahlrohr verbunden.

3.2 Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Impulsspektroskopie an einzelnen Molekülen auf die Untersuchung chiraler Moleküle anzuwenden. Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Ionisation von theoretischer und experimenteller Seite beleuchtet wurde, wird nun erläutert, wie die Messung der Ionen- und Elektronenimpulse technisch umgesetzt wird.

Die Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS) wurde ursprünglich entwickelt, um den Impulstransfer in Stößen mit schnellen, hochgeladenen Ionen zu messen [DMJ⁺00, UMD⁺03]. Diese Herkunft ist nach wie vor in dem Begriff „recoil ion“ (Rückstoßion) präsent. Mittlerweile hat sich COLTRIMS - auch unter dem Namen Reaktionsmikroskop bekannt - zu einer unverzichtbaren Technik in der Atom- und Molekülphysik entwickelt und wird in fast 100 Laboren weltweit eingesetzt.

Im Gegensatz zu vielen vergleichbaren Techniken, wie beispielsweise „Velocity Map Imaging“ (VMI) [EP97], werden bei COLTRIMS die Elektronen und ionischen Fragmente aus jeweils einem einzelnen Moleküle in Koinzidenz gemessen. Damit lassen sich zahlreiche Eigenschaften und Korrelationen der Atome und Elektronen untersuchen, die bei der gleichzeitigen Messung vieler Moleküle nicht zugänglich sind. In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie diese Messmethode praktisch umgesetzt wird.

3.2.1 Vakuumkammer

Um die Wechselwirkung eines Laser- oder Synchrotronstrahls mit einzelnen Molekülen zu beobachten, müssen diese in geeigneter Weise isoliert und präpariert werden. Dies geschieht in einer eigens konstruierten Vakuumkammer aus Edelstahl, wie in Abbildung 3.8 dargestellt. Die Moleküle expandieren aus einem Reservoir durch eine Düse in die sogenannte Expansionskammer und bilden dabei einen Überschallgasstrahl (s. nächster Abschnitt). In diesem Teil der Apparatur fällt die größte Gasmenge an. Um eine Diffusion dieses Hintergrundgases in die Wechselwirkungszone zu verhindern, folgt eine kleine, separat gepumpte zweite Jetstufe. In der Haupt- oder Targetkammer wird der Gasstrahl mit dem Photonenstrahl zum Überlapp gebracht. Hier befinden sich folglich auch das Spektrometer und die Detektoren zur Messung der Fragmente. Damit die Moleküle, die keiner Wechselwirkung unterlegen sind, in der Hauptkammer nicht zu einer Erhöhung des Hintergrunddrucks führen, wird der Jet durch ein Rohr mit etwa

3.2. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

1 cm Durchmesser in den sogenannten „Jetdump“ gelenkt und dort separat abgepumpt.

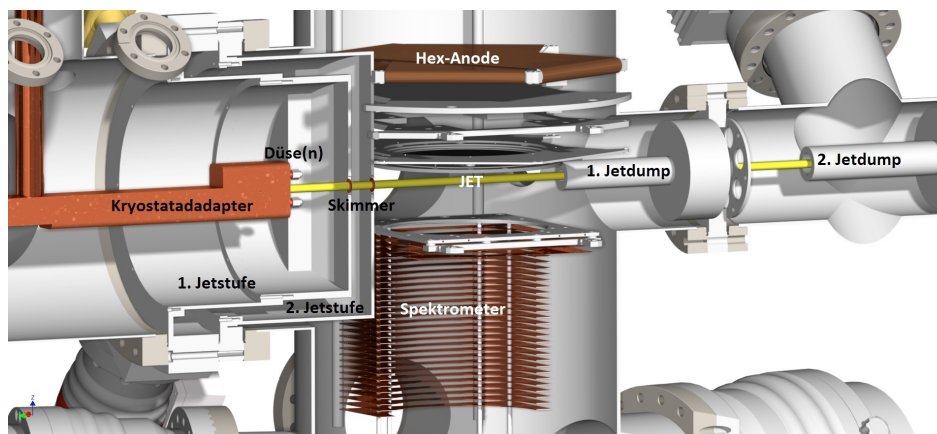


Abbildung 3.8: Aufbau einer Vakuumkammer wie sie für die beschriebenen Experimente verwendet wurde. Die verwendete Probe expandiert durch die Düse (links) in das Vakuum. Der entstandene Gasstrahl wird durch zwei Skimmer kollimiert und in die Hauptkammer gelenkt, wo sich Spektrometer und Detektoren befinden. Hier wird der Gasstrahl mit dem Laser- oder Synchrotronstrahl gekreuzt (nicht dargestellt). Das überschüssige Gas wird im sogenannten Jetdump abgepumpt. Abbildung mit Genehmigung des Autors aus [Kas14].

Wie in Kapitel 2.2 diskutiert, werden bei der Laserionisation typischerweise Valenzelektronen aus dem System entfernt. Dies bedeutet, dass die Ionisation recht unspezifisch ist: Die Wahrscheinlichkeit, im Laserfokus ionisiert zu werden, hängt vom Ionisationspotenzial I_p und der Intensität des Lasers ab. Bei der für unsere Experimente notwendigen Intensität liegt sie für viele Moleküle nahe 1. Um möglichst wenig Untergrund aufgrund des Restgases zu erhalten, muss der Hintergrunddruck also so weit wie möglich abgesenkt werden, bis in den Bereich des Ultrahochvakuum (UHV). Bei diesem Druck befindet sich durchschnittlich weniger als ein Teilchen im Fokus. Für unsere Experimente hat sich ein Wert von etwa $1 \cdot 10^{-10}$ mbar als angemessen erwiesen. Dieser kann nur erreicht werden, wenn bei der Montage UHV-geeignete Materialien verwendet werden und die Kontamination mit Fingerabdrücken und anderen Fett- oder Ölsuren vermieden wird. Zudem muss die Kammer etwa 10 Tage bei etwa 120°C geheizt werden, um vor allem die Wassermoleküle möglichst vollständig von den Oberflächen zu entfernen.

Da bei der Ionisation am Synchrotron nur bestimmte Energieniveaus des zu untersuchenden Atoms bzw. Moleküls angeregt werden, lässt sich eine Ionisation des Restgases meist deutlich besser vermeiden. Somit genügt ein Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-9}$ mbar, um die unerwünschte Ionisation des Hintergrundgases vernachlässigen zu können. Da die Wirkungsquerschnitte insgesamt deutlich geringer sind als bei der Laserionisation, muss der Gasstrahl hier weitaus dichter sein.

3.2.2 Überschall-Gasstrahl

Um molekulare Systeme in der Gasphase zu untersuchen, ist es vorteilhaft, diese bei möglichst geringen Temperaturen zu präparieren, um die Effekte der thermischen Anregung zu verringern. Bei den hier vorgestellten Messungen kommt es in erster Linie darauf an, die Verbreiterung des Impulses aufgrund der thermischen Translationsenergie zu reduzieren. Eine weit verbreitete Technik zum Kühlen des Targets ist der sogenannte Überschall-Gasstrahl (supersonic jet).

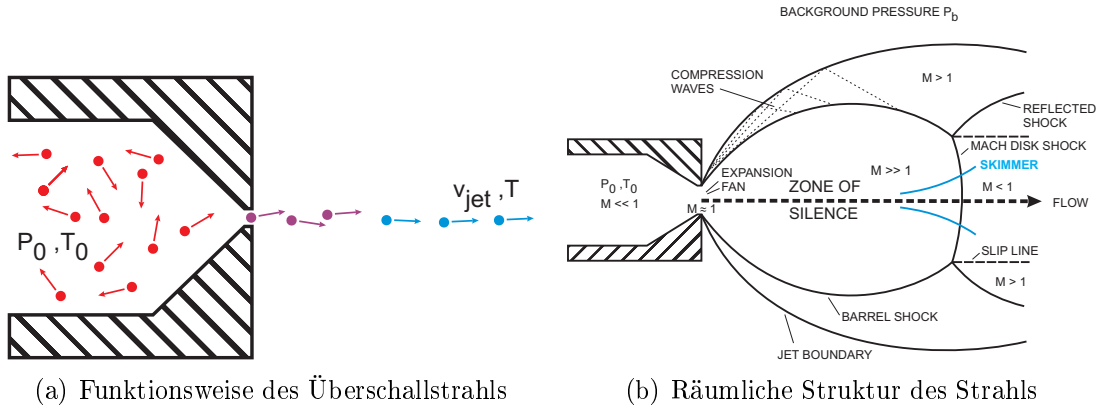


Abbildung 3.9: Überschall-Expansion eines Gases. Dabei wird die thermische Bewegung im Reservoir in eine gerichtete Geschwindigkeit umgewandelt (a). In Abbildung (b) die räumliche Struktur des Gasstrahls nach [Mil88] mit $M = v/v_{\text{schall}}$.

Durch eine kleine Düse (in unserem Fall zwischen 20 und 60 μm Durchmesser) expandiert die gasförmige Probe in das Vakuum. Dabei wird die ungeordnete thermische Bewegung in eine überwiegend gleichförmige, gerichtete Geschwindigkeit umgewandelt. Abbildung 3.9(a) veranschaulicht dies in einer mikroskopischen Beschreibung: Da der Anteil der ungeordneten, relativen Bewegung der Teilchen untereinander drastisch reduziert wird, sinkt gemäß der kinetischen Gastheorie auch die Temperatur.

Aus der Energieerhaltung lässt sich folgender Zusammenhang zwischen Anfangs- und Endtemperatur sowie der Jetgeschwindigkeit bestimmen [Mil88]

$$\frac{1}{2}mv^2 = H_0 - H = m \int_T^{T_0} C_p dT \quad (3.2)$$

mit der Enthalpie H und der spezifischen Wärmekapazität C_p . Unter der Annahme, dass C_p über den betrachteten Temperaturbereich konstant bleibt, ergibt sich folgender Zusammenhang

$$v = \sqrt{\frac{2k_B}{m} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) (T_0 - T)} = \sqrt{\frac{2k_B}{m} \left(\frac{f + 2}{2} \right) (T_0 - T)} \quad (3.3)$$

wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade des Moleküls bezeichnet und $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$ den sogenannten Adiabatenexponenten. Leider ist es in einer COLTRIMS-Apparatur

3.2. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

sowohl für die Geschwindigkeit v als auch für die Endtemperatur T schwierig, die Zahlenwerte experimentell genau zu bestimmen.

Aus diesem Grund hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Verhältnis aus mittlerer Geschwindigkeit v und thermischer Geschwindigkeitsverbreiterung, das sogenannte „speedratio“ S , zu definieren:

$$S \equiv \frac{v}{\sqrt{2k_B T/m}} \quad (3.4)$$

Für viele Gase gibt es Literatur, die den Zusammenhang zwischen Vordruck p_0 , Düsendurchmesser d_{nozzle} und S durch empirisch bestimmte Funktionen beschreibt. Somit lässt sich 3.3 umschreiben zu:

$$T = T_0 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma} S^2\right)^{-1} = T_0 \left(1 + \frac{2}{f + 2} S^2\right)^{-1} \quad (3.5)$$

Für atomare Gase, die nur Translationsfreiheitsgrade ($f = 3$) besitzen, ist die Annahme $C_p = const$ gerechtfertigt. In diesem Fall, und für $S \gg 1$, ergibt sich der bekannte Zusammenhang [Jah05]

$$T \approx 2,5 T_0 S^{-2} \quad (3.6)$$

Da jedoch bei tiefen Temperaturen weniger Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade besetzt werden können, ist die Wärmekapazität bei Molekülen im allgemeinen nicht konstant. Für komplexe Moleküle, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, lässt sich die Temperatur, und damit der Anteil der thermischen Bewegung an der Impulsverbreiterung nur schwer abschätzen, weswegen an dieser Stelle darauf verzichtet wurde.

Bei vielen COLTRIMS-Experimenten wird die Düse mit Hilfe eines Kryostaten gekühlt, um eine tiefere Temperatur und eine größere Dichte des Gasstrahls zu erreichen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden jedoch überwiegend Substanzen untersucht, bei denen der Dampfdruck bereits bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck liegt, sodass eine weitere Kühlung zum Ausfrieren in der Düse führen würde.

Aufgrund der physikalischen Randbedingungen und der Wechselwirkung mit dem Restgas ist die räumliche Charakteristik des Gasstrahls recht komplex. Abbildung 3.9(b) zeigt dies schematisch. Die Bedingung des kalten, geradlinig propagierenden Strahls ist nur innerhalb der sogenannten „zone of silence“ erfüllt. Deswegen wird innerhalb dieser Zone ein Metalltrichter, der „Skimmer“, montiert. An seiner Spitze befindet sich eine etwa $300 \mu\text{m}$ große Öffnung, sodass nur das Zentrum des Gasstrahls zur Wechselwirkungszone gelangt und der Rest abgepumpt wird. In der praktischen Umsetzung lässt sich die Düse mittels eines Manipulators in allen drei Raumrichtungen gegen den fest montierten Skimmer verschieben.

Meist wird vor der Wechselwirkungskammer ein zweiter Skimmer montiert. Neben einem besseren Hintergrundvakuum hat dies zwei weitere Vorteile: Zum einen wird Temperatur senkrecht zur Ausbreitungsrichtung aufgrund der Geometrie weiter reduziert. Nur Moleküle, deren Schwerpunktsimpuls kleiner als ein bestimmter Wert ist,

gelangen durch beide Skimmer und damit in die Wechselwirkungszone. Zudem ist die Wechselwirkungszone räumlich besser lokalisiert, was insbesondere bei Synchrotronexperimenten vorteilhaft ist.

3.2.3 Spektrometer

Das Herzstück des COLTRIMS-Aufbaus bildet die sogenannte Targetkammer mit Spektrometer und Detektoren. Nachdem die Moleküle des Gasstrahls durch die Wechselwirkung mit dem Laser- oder Synchrotronstrahl ionisiert wurden, werden Elektronen und Ionen mithilfe des Spektrometers auf die Detektoren projiziert. Dies geschieht durch ein homogenes elektrisches Feld³. Wie bei einem gewöhnlichen Flugzeitspektrometer (Time-of-flight mass spectroscopy, TOF-MS) können die Massen der Ionen getrennt werden: Leichte Ionen erreichen den Detektor früher, schwere Ionen später. Während konventionelle TOF-Massenspektrometer auf eine möglichst gute Massenauflösung zielen und die Anfangsenergien der Ionen zu kompensieren versuchen, ist die Herangehensweise bei COLTRIMS gerade umgekehrt: Man begnügt sich mit einer Massenauflösung von etwa 1:100 und kann im Gegenzug die Anfangsimpulse der Teilchen gut bestimmen. Um dies zu erreichen, werden ein relativ geringes elektrisches Feld (einige V/cm) und Beschleunigungsstrecken von wenigen Zentimetern verwendet. Die genauen Parameter hängen von der experimentellen Fragestellung ab. In Anhang B sind die Werte für die hier beschriebenen Messungen aufgelistet.

Das homogene Feld wird durch äquidistante Kupferplatten realisiert, die über Widerstände miteinander verbunden sind. Zwischen der letzten Platte des Spektrometers und dem Detektor wird eine dünnes, gewobenes Metallgitter eingefügt, um Feldeingriffe des auf hohem Potenzial gelegenen Detektors zu vermeiden (s. folgenden Abschnitt).

Senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes bewegen sich Ionen und Elektronen mit der Geschwindigkeit weiter, die sie bei der Wechselwirkung erhalten haben. Die Geschwindigkeit der Ionen nach Ionisation und Molekülaufbruch ist dabei meist so gering, dass alle Fragmente durch das elektrische Feld auf die Fläche des Detektors gelenkt werden. Anders bei den Elektronen: Hier könnten nur die Elektronen detektiert werden, die innerhalb eines sehr kleinen Winkels in Richtung des Detektors starten. Aus diesem Grund wird ein magnetisches Feld parallel zum elektrischen Feld angelegt. Die Lorentzkraft zwingt die Elektronen auf eine Spiralbahn (Gyrationsbewegung), sodass auch hier der volle Raumwinkel gemessen werden kann. Um über die ganze Flugstrecke der Elektronen ein möglichst homogenes Magnetfeld zu erhalten, wird dies durch ein großes Spulenpaar in Helmholtz-Geometrie (Abstand = Radius) realisiert, das außerhalb der Vakuumkammer montiert ist.

³In vielen COLTRIMS-Aufbauten wird ein fokussierendes Spektrometer verwendet, das aus einer homogenen Beschleunigungsstrecke und einer feldfreien Driftstrecke im Längenverhältnis 1:2 besteht. Dieser Aufbau dient dazu, die von 0 verschiedene Ausdehnung der Wechselwirkungszone zu kompensieren. Für Experimente mit dem Laser ist dies nicht notwendig, da der Laserfokus nur wenige μm groß ist.

3.2. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

3.2.4 Detektoren

Um möglichst genaue Werte für die Impulse der Ionen und Elektronen zu erhalten, benötigt man Detektoren sowohl mit guter Zeit- als auch mit guter Ortsauflösung. Aus diesem Grund werden sogenannte „Delayline-Anoden“ eingesetzt, die typischerweise eine Ortsauflösung von $100\ \mu\text{m}$ und eine Zeitauflösung von besser als $1\ \text{ns}$ erreichen. Abbildung 3.10 zeigt den Aufbau eines Delayline-Detektors. Er besteht aus zwei Haupt-

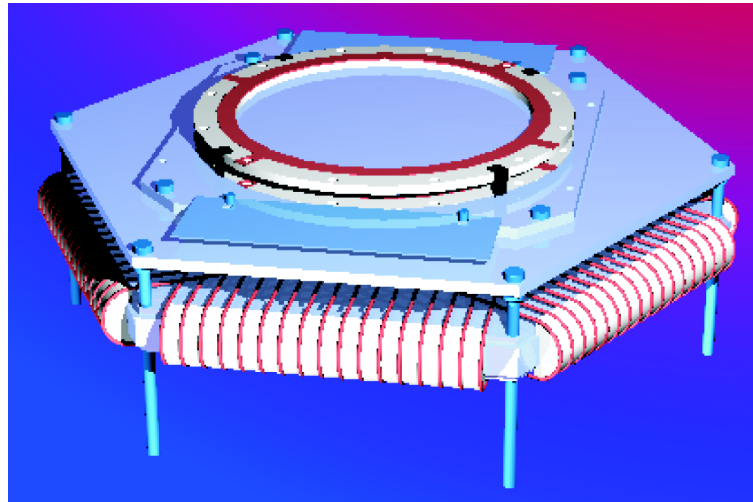


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Delayline-Detektors. Oben ist das Multi-Channel-Plate (MCP) in einer ringförmigen Halterung zu erkennen, darunter die Delayline-Anode selbst (hier im hexagonalem Aufbau). Der Abstand zwischen den Drähten ist deutlich vergrößert dargestellt (Abbildung mit Genehmigung von RoentDek aus [Hex]).

komponenten: einem Multi-Channel-Plate (MCP) und den spiralförmigen Drähten der Delayline-Anoden selbst.

Das MCP dient als Sekundärelektronen-Vervielfacher [Wiz79]. Es besteht aus dünnen Poren, die um etwa 8° gegen die Oberflächennormale gekippt und mit leitfähigem Material beschichtet sind. Zwischen den beiden Flächen wird eine Spannung von etwa $1\ \text{kV}$ angelegt. Wenn ein geladenes Teilchen auf die Porenoberfläche trifft, werden mehrere Elektronen ausgelöst und aufgrund der angelegten Spannung beschleunigt. Jedes weitere Auftreffen auf der Oberfläche der Poren bewirkt somit eine Vervielfachung der Elektronenwolke. Im vorliegenden Experiment wurden zwei Multi-Channel-Plates übereinander verwendet, um eine ausreichende Verstärkung (etwa 10^7) zu erhalten.

Die austretende Elektronenwolke wird auf die Drähte der Delayline-Anode beschleunigt, wo sie einen kurzen Spannungspuls erzeugt. Dieser Puls propagiert in beide Richtungen zu den Enden des Drahtes, sodass sich aus den Zeitpunkten der Auftreffort rekonstruieren lässt⁴. Der Abstand der Wicklungen beträgt in der Regel $1\ \text{mm}$. Dass

⁴Tatsächlich besteht jede Lage der Anode aus zwei parallelen Drähten, die Signal und Referenz genannt werden. Der Signal-Draht liegt auf einem etwas höheren Potenzial und nimmt deshalb die

die Ortsauflösung dennoch deutlich besser ist, wird durch Schwerpunktbildung erreicht: Die Elektronenwolke hat beim Auftreffen auf die Anode mehrere Millimeter Durchmesser und erzeugt folglich in mehreren benachbarten Wicklungen einen Puls. Aufgrund der Dispersion im Draht laufen diese Pulse ineinander, sodass das abgegriffene Signal am Ende des Drahtes bereits den Schwerpunkt der Verteilung und damit den Auftreffort auf dem MCP abbildet.

Eigentlich genügen zwei rechtwinklig angeordnete Drahtwicklungen, um die zweidimensionale Ortsinformation zu rekonstruieren. Falls zwei Teilchen innerhalb der Signallaufzeit auf dem Detektor auftreffen, kann die Zuordnung der Pulse jedoch schwierig werden [JCC⁺02]. Dieses Problem wird umgangen, indem drei Anoden-Ebenen in einer hexagonalen Anordnung verwendet werden („Hexanode“). Die redundante Information der dritten Ebene kann genutzt werden, um Zweideutigkeiten zu vermeiden, aber auch, um verlorengegangene Signale zu rekonstruieren (vgl. Kapitel 4.1).

Folglich hat jeder Detektor sieben Signalausgänge: sechs Kanäle für die Enden der drei Anodendrähte und einen Kanal für das MCP, der den Auftreffzeitpunkt definiert.

Spannungsverlauf

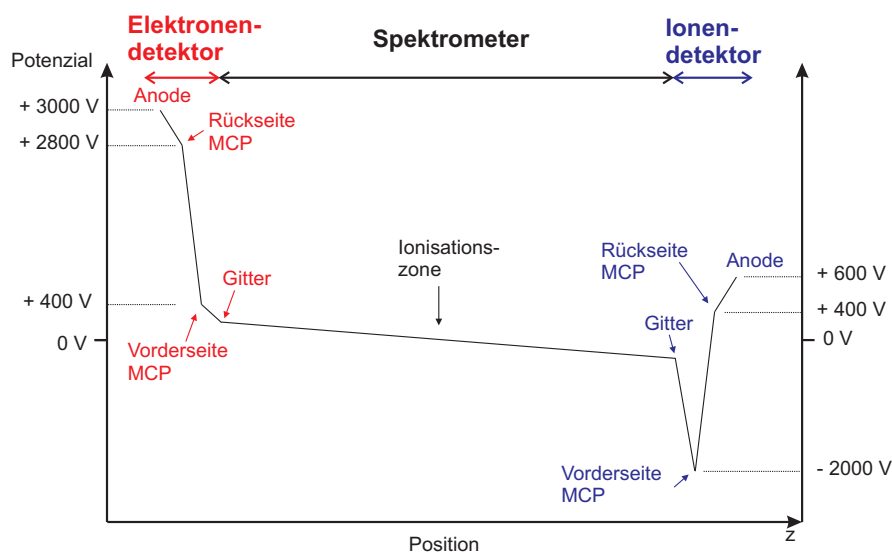


Abbildung 3.11: Potenzialverlauf von Spektrometer und Detektoren. Hierbei handelt es sich um ungefähre Werte. Das Potenzial an den beiden Gittern hängt von der Länge und dem gewählten Feldverlauf im Spektrometer ab. Auch die Lage der Ionisationszone hängt von der jeweiligen experimentellen Fragestellung und der daraus folgenden Spektrometergeometrie ab.

Abbildung 3.11 zeigt den Potenzialverlauf von Spektrometer und Detektoren. Da schwere Ionen nur effizient detektiert werden, wenn sie genügend kinetische Energie haben,

Elektronenwolke auf. Das elektrische Signal selbst wird dann durch Differenzbildung der beiden Spannungen gewonnen, sodass Hochfrequenzstörungen besser kompensiert werden können.

3.2. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

müssen sie in der Regel zusätzlich auf das MCP beschleunigt werden. Die Spannung, die über das Spektrometer anliegt, hängt von der experimentellen Fragestellung ab. So haben sich für das Coulomb-Explosion-Imaging hohe Feldstärken im Bereich 50-150 V/cm bewährt. Für eine gute Auflösung der Elektronenimpulse sind hingegen Felder von wenigen V/cm besser geeignet. Auch der Nullpunkt des Potentials kann angepasst werden, und liegt nicht zwangsläufig in der Ionisationszone.

Detektionseffizienz

Insbesondere für Vielteilchen-Koinzidenzen wird die Frage relevant, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein in der Wechselwirkungszone erzeugtes Ion auch tatsächlich gemessen wird. Schließlich müssen die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten miteinander multipliziert werden, um die Wahrscheinlichkeit für die vollständige Detektion des Aufbruchs zu erhalten.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit des MCP hängt stark von der Masse des Ions und seiner kinetischen Energie ab [Sch06, KZTD05]. Sie beträgt maximal 60 % für Protonen und nimmt mit zunehmender Masse ab. Die Detektionseffizienz wird zusätzlich verringert durch ein Gitter, das das hohe Feld der Nachbeschleunigung gegen das Spektrometer abschirmt. Hier wird als Transmissionswahrscheinlichkeit der Flächenanteil der Öffnungen angenommen (etwa 80 %). Für die gleichzeitige Detektion der Ionen C^+ , H^+ , F^+ , Cl^+ und Br^+ (vgl. Kapitel 5.1) beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit weniger als 1 %.

3.2.5 Signalverarbeitung

Bisher wurde beschrieben, wie die Detektoren das Auftreffen der Ionen und Elektronen in elektrische Signale umwandeln. Um eine Analyse zu ermöglichen, müssen diese Signale verarbeitet, digitalisiert und gespeichert werden.

Signaltransmission und -verstärkung

Da in der Hauptkammer, in der sich die Detektoren befinden, sehr gutes Vakuum herrschen muss, werden die Enden der Anodendrähte ohne zusätzliche elektronische Schaltungen an eine sogenannte UHV-Durchführung kontaktiert und nach außen geführt. Die weitere Signalverarbeitung findet also außerhalb des Vakuums statt. Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass bei eventuellen Fehlern in der Elektronik die Kammer nicht geöffnet werden muss.

Zunächst werden die Signale in den „Koppelboxen“ von der Gleichspannung entkoppelt. Die Pulse sind typischerweise nur wenige Millivolt hoch. Diese geringe Pulshöhe und die typische Pulsbreite von wenigen Nanosekunden machen die Signalwege anfällig für Hochfrequenzstörungen. Aus diesem Grund sind eine gute Abschirmung der Kabel und eine Impedanzanpassung an den Kontakten wichtig. Für die weitere Verarbeitung müssen die Pulse auf etwa 1 Volt verstärkt werden, was in unserem Fall mittels eines

„Fast Amplifier“ (FAMP) der Firma RoentDek geschieht. An dieser Stelle kann die Signalqualität mit einem Oszilloskop überprüft werden.

Zeitbestimmung

Wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, ist die Ortsinformation in den relativen Zeitpunkten der Signale enthalten. Dabei ist zu beachten, dass sich diese Zeiten auf das Auftreffen auf dem Detektor beziehen und nichts mit der Flugzeit im Spektrometer zu tun haben (zur Flugzeitbestimmung s. Kapitel 4.1.2). Wie können die Zeitpunkte der Signale möglichst genau und zuverlässig bestimmt werden?

Aufgrund der statistischen Natur der Elektronenwolke haben die resultierenden Signale eine sehr breite Pulshöhenverteilung. Somit kann der Zeitpunkt des Maximums (das ja den Schwerpunkt der Elektronenwolke und damit den Auftreffort abbildet) nicht durch eine einfache Schwelle bestimmt werden. Es hat sich herausgestellt, dass ein sogenannter Constant Fraction Discriminator (CFD) eine geeignete Methode zur Bestimmung des Pulszeitpunkts ist [CFD].

Dabei wird das ursprüngliche Signal aufgeteilt. Der eine Teil wird um wenige Nanosekunden verzögert, der andere Teil wird etwas verkleinert und invertiert. Anschließend werden die beiden Signale wieder zusammengeführt. Der Nulldurchgang des resultierenden Signals steht mit dem Zeitpunkt des Maximums in fester Beziehung, unabhängig von der Pulshöhe. Welcher genaue Spannungswert für den Durchgang verwendet wird, kann über den Parameter „walk“ eingestellt werden. Da auch das elektronische Rauschen ständig Nulldurchgänge verursacht, wird zusätzlich gefordert, dass das Eingangssignal über einer bestimmten Schwelle (threshold) liegen muss. Wenn beide Bedingungen erfüllt sind, gibt der CFD ein NIM-Signal⁵ (Rechteck-Puls mit einer Höhe von -0,9 Volt und einer Breite von mehr als fünf Nanosekunden). Dieses Signal wird dann zur Weiterverarbeitung an den Messrechner gegeben.

Das korrekte Einstellen der CFD-Parameter ist ein wichtiger Teil bei jedem Experiment. Wenn beispielsweise die Schwelle zu niedrig eingestellt ist, wandelt der CFD zufällige Fluktuationen (Rauschen) in Signale um, denen keine physikalischen Ereignisse entsprechen. Bei zu hoher Schwelle gehen wiederum echte Treffer verloren, sodass die Effizienz der Messung sinkt und die Koinzidenzen mitunter verfälscht werden. Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wird, gibt es jedoch Software-Routinen, die die Redundanz der Hexanode ausnutzen, um diese Probleme teilweise kompensieren.

3.2.6 Datenaufnahme

Die NIM-Pulse werden nun wiederum über Kabel an einen TDC (Time-to-digital Converter) übergeben. Für diese Arbeit wurden TDC-Karten der Firma cronologic verwendet, die über die PCI-Schnittstelle an einen PC angeschlossen waren. Die TDC-Karte besitzt eine interne Uhr, sodass für jeden Kanal die jeweilige Zeit mit einer Auflösung

⁵NIM steht für „Nuclear Instrumentation Module“, eine in der Atomphysik weitverbreitete Sammlung von Standards.

3.2. *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)*

von 25 ps bestimmt werden kann. Da kontinuierlich Signale auflaufen, muss der Benutzer Kriterien angeben, welche Treffer auf dem Detektor zu einem physikalischen Ereignis gehören. Dazu wird ein Trigger-Kanal ausgewählt (in unserem Fall das MCP-Signal des Ionendetektors), sowie ein Zeitfenster. Alle Signale, die innerhalb dieses Zeitfensters eintreffen, werden zu einem Ereignis (event) zusammengefasst.

Als Software für die Aufnahme der Daten und die Online-Analyse während des Experiments wurde Cobold (RoentDek) verwendet. Die Rohdaten werden in sogenannten List-Mode-Dateien (LMF) gespeichert, die für jedes Ereignis die TDC-Daten aller Kanäle enthalten. Dieses Vorgehen resultiert zwar in recht großen Datenmengen (mehrere Gigabyte pro Stunde Messzeit), erlaubt es aber, das Experiment im Nachhinein nochmals „durchzuführen“ und eine Vielzahl an experimentellen Parametern im Nachhinein zu optimieren (s. Kapitel 4.1 und 4.3).

Kapitel 4

Datenanalyse

4.1 Berechnung der Auftrefforte und Kalibrierung des Detektors

In Abschnitt 3.2.4 wurde beschrieben, wie das Auftreffen eines Teilchens auf dem Detektor elektronische Signale erzeugt, deren Zeitpunkt mit dem Rechner aufgenommen und in List-Mode-Dateien gespeichert wird. Die erste Fragestellung der Datenanalyse lautet demnach: Wie lässt sich die tatsächliche Position und die Zeit des Treffers rekonstruieren, und wie überprüft man, ob die Rekonstruktion korrekt ist?

Rekonstruktion des Auftrefforts

Für eine Delayline-Hexanode wird der Auftreffort des Teilchens folgendermaßen aus den Zeitsignalen der verschiedenen Drahtebenen (Layer) u, v, w berechnet [Hex]:

$$x_{uv} = u \quad (4.1a)$$

$$y_{uv} = \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v) \quad (4.1b)$$

$$x_{uw} = u \quad (4.1c)$$

$$y_{uw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u) \quad (4.1d)$$

$$y_{vw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(v + w) \quad (4.1e)$$

$$y_{vw} = \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) \quad (4.1f)$$

wobei

$$u = (u_1 - u_2) \cdot f_u \quad (4.2a)$$

4.1. Berechnung der Auftrefforte und Kalibrierung des Detektors

$$v = (v_1 - v_2) \cdot f_v \quad (4.2b)$$

$$w = (w_1 - w_2 + w_{\text{offset}}) \cdot f_w \quad (4.2c)$$

mit den Zeitpunkten der Signale u_i und den Umrechnungsfaktoren f_u von Laufzeit (ns) in Position (mm). Die x-Richtung wird also parallel zur u-Ebene definiert; die Definition der y-Koordinate folgt aus der geometrischen Anordnung der Drahtwicklungen und der Forderung, dass das Detektorabbild dem Blick von außen in das Experiment entspricht. Für die dritte Ebene ist meist ein Verschiebungsfaktor w_{offset} nötig, um konsistente Werte für alle Gleichungen in 4.1 zu erhalten.

Im Idealfall erzeugt ein Treffer auf dem MCP in allen drei Ebenen ein Signal, sodass eine Ebene in den meisten Fällen redundant ist. Häufig gehen jedoch ein oder mehrere Signale verloren, oder es entstehen Phantomsignale durch elektronisches Rauschen. Bei vielen Treffern innerhalb kurzer Zeit kann es zudem Schwierigkeiten geben, die Signale an den Drahtenden einer Ebene einander zuzuordnen. Dies ist insbesondere bei der Messung von Elektronen ein Problem. Aus diesem Grund hat Achim Czasch (RoentDek) eine sogenannte „Resort-Routine“ entwickelt, die überprüft, ob die Signale plausibel sind, und die die Ortsberechnung der drei Ebenen miteinander in Einklang bringt. Für eine korrekte Anwendung dieser Routine und für die korrekte Berechnung der Auftrefforte gemäß Gleichung 4.1 müssen einige Parameter des Detektors kalibriert werden.

4.1.1 Kalibrierung des Detektors

Da die Zeitsignale aller Kanäle als Rohdaten gespeichert sind, lässt sich das Experiment so oft am Rechner wiederholen, bis alle Parameter korrekt sind. Somit kann die Kalibrierung auch nach dem Experiment durchgeführt werden. Hierfür gibt es einige Kriterien, die aus den physikalischen Parametern des Detektors folgen.

Laufzeit der Signale: Das mögliche Zeitfenster ist durch die Länge des Anodendrahtes vorgegeben. Signale mit außergewöhnlich großen Zeitwerten können so ausgeschlossen werden.

Zeitsumme: Die Summe der Laufzeiten beider Signale sollte aufgrund der konstanten Länge des Anodendrahtes unabhängig vom Auftreffort sein. Diese Tatsache ist entscheidend, um bei Vielteilchen-Ereignissen die korrekten Signale der Drahtenden einander zuzuordnen: Nur wenn die Zeitsumme korrekt ist, gehören die beiden Signale zum gleichen physikalischen Treffer. Tatsächlich stellt sich heraus, dass die Zeitsumme nicht über den ganzen Detektor konstant ist, sondern je nach Auftreffort um einige Nanosekunden variieren kann. Mittels einer Korrekturtabelle kann diese Ungenauigkeit ausgeglichen werden.

Skalenfaktor f_i : Da der Durchmesser des MCP bekannt ist, kann die Umrechnung von ns in mm mit Hilfe eines Detektorabbilds grob abgeschätzt werden. Allerdings ist der Skalenfaktor für alle drei Ebenen leicht unterschiedlich. Um eine konsistente Ortsberechnung zu erhalten, wird einer der Skalenfaktoren konstant gehalten und die

anderen zwei leicht variiert, bis eine plausible Kombination gefunden ist. Da bereits zwei Drahtebenen das Koordinatensystem festlegen, muss die dritte Ebene gegebenenfalls relativ zu diesen verschoben werden. Diese Schritte sind Teil der oben genannten Resort-Routine.

Ortsnullpunkt: Dieser Nullpunkt ist nicht zu verwechseln mit der Position der Ionisationszone. Wie in Kapitel 4.3.1 diskutiert wird, kann diese vom Mittelpunkt des Detektors abweichen. An dieser Stelle geht es darum, das Detektorbild um den Ursprung des Koordinatensystems zu zentrieren. Dies wird mittels einer konstanten Verschiebung in x - und y -Richtung erreicht.

Wenn diese Parameter gefunden sind, können die Korrekturen auf alle Daten der Messung angewendet werden. In den nächsten Schritten kann dann mit den Ortskoordinaten x, y und der Flugzeit weiter gerechnet werden.

4.1.2 Bestimmung der Flugzeit

Aufgrund des elektrischen Feldes im Spektrometer werden Ionen und Elektronen auf den jeweiligen Detektor gelenkt. Um die Flugzeit zu bestimmen, müssen also die Zeitpunkte der Ionisation und des Auftreffens auf dem Detektor bestimmt werden. Letzterer wird aus den Detektorsignalen rekonstruiert, ersterer ist durch den Zeitpunkt des Lichtpulses gegeben. Hierbei gibt es leichte Unterschiede zwischen der Ionisation am Laser und derjenigen am Synchrotron.

Laser

Im Fall des Lasers wird der Zeitpunkt der Ionisation durch eine Photodiode vor der Kammer bestimmt, die eine Reflexion des Laserstrahls aufnimmt. Aufgrund des Laufzeitunterschiedes des Lichts und der unterschiedlich langen Signalwege ist dieses Signal um einige ns gegenüber der tatsächlichen Ionisation verschoben. Die Flugzeit von Elektronen und Ionen hängt also folgendermaßen mit den gemessenen Zeiten von Photodiode τ_{diode} und Detektor τ_{det} zusammen:

$$\text{TOF} \equiv \tau_{\text{det}} - t_{\text{ionization}} = \tau_{\text{det}} - \tau_{\text{diode}} + t_0 \quad (4.3)$$

Die Verschiebung des Nullpunkts t_0 kann in der Analyse mit guter Genauigkeit bestimmt werden (s. Kapitel 4.3). Für die Elektronen verläuft die Berechnung analog. Allerdings funktioniert dies nur, wenn die Flugzeit aller relevanten Fragmente kleiner ist als der Abstand zwischen zwei Laserpulsen (in unserem Fall $10 \mu\text{s}$). Falls dies nicht der Fall ist, muss die Berechnung wie beim Synchrotron erfolgen.

Synchrotron

Bei Synchrotronexperimenten liefert die Elektronik des Strahlrohrs das sogenannte „bunchmarker“-Signal (Zeitreferenz der Maschine) für die Zeitbestimmung. Während

4.2. Impulsberechnung

der Pulsabstand beim Laser typischerweise $10 \mu\text{s}$ oder mehr beträgt, sind dies beim Synchrotron nur etwa 100 ns . Dies wesentlich kürzer als die Flugzeit der Ionen. Für Elektronen ist die Flugzeit typischerweise kleiner, sodass sich das korrekte Bunchmarker-Signal und die Flugzeit mit einer Modulo-Funktion finden lassen¹

$$\text{TOF}_e = \text{mod}((\tau_{\text{det},e^-} - \tau_{\text{BM}}), \Delta\tau_{\text{BM}}) + t_{0,e} \quad (4.4)$$

Die Flugzeit der Ionen relativ zu den Elektronen lässt sich aus den Zeitsignalen der beiden Detektoren bestimmen. Die absolute Elektronenflugzeit erhält man dann einfach mit

$$\text{TOF}_{\text{Ion}} = \tau_{\text{det,Ion}} - \tau_{\text{det},e^-} + \text{TOF}_e \quad (4.5)$$

Hierbei ist zu beachten, dass in $\tau_{\text{det,Ion}}$ aufgrund unterschiedlicher Signalwege ein weiterer Zeitversatz zwischen den beiden Detektoren enthalten sein kann, sodass auch für die Ionen ein Zeitnullpunkt $t_{0,\text{Ion}}$ zu bestimmen ist.

4.2 Impulsberechnung

Nachdem die Auftrefforte und Flugzeiten bestimmt sind, kann nun die Analyse der Physik in Angriff genommen werden. Da man zumeist die dreidimensionalen Impulsvektoren betrachtet, muss an dieser Stelle das Koordinatensystem definiert werden. In dieser Arbeit wird folgende Konvention verwendet, um ein rechtshändiges Koordinatensystem zu erhalten:

- x wird definiert durch die Propagationsrichtung des reflektierten Laserstrahls bzw. durch die Achse des Synchrotronstrahls entgegengesetzt der Ausbreitungsrichtung
- y wird definiert durch die Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls
- z wird definiert durch die Flugrichtung der positiven Ionen von der Wechselwirkungszone zum Detektor.

Während man in vielen COLTRIMS-Experimenten nur die Lage der Achsen definieren muss, ist es bei der Untersuchung chiraler Moleküle, und insbesondere für die Bestimmung der Absolutkonfiguration entscheidend, dass auch die **Richtung** in der Analyse der tatsächlichen Orientierung im Labor entspricht. Da das Vertauschen von Kabeln oder TDC-Kanälen leicht zur Invertierung einer Raumrichtung führen kann, sollte eine Kalibrierungsmessung zur Achsenbestimmung durchgeführt werden:

Für die Ionen kann die y -Richtung aufgrund der Ausbreitung des Molekularstrahls recht einfach bestimmt werden. Beim Laser lässt sich die x -Richtung durch Verschieben des Fokussierspiegels und damit des Laserfokus auf dem Detektor finden. Für die

¹Der zeitliche Abstand der Lichtpulse limitiert folglich die mögliche Flugzeitverteilung der Elektronen: Sobald die Verteilung der Elektronenflugzeiten breiter ist als der Bunch-Abstand, wird eine Bestimmung der Flugzeit fast unmöglich.

z -Richtung existiert eine solche Kalibrierung nicht; hier muss auf das richtige Vorzeichen in der Impulsberechnung geachtet werden (s. Gleichung 4.6c).

4.2.1 Ionenimpulse

Die Flugbahn der Ionen wird als klassische Bewegung im elektrischen Feld beschrieben. Da dieses nur in z -Richtung zeigt und das Magnetfeld für die Ionen vernachlässigbar ist, bewegen sich die Fragmente in x - und y -Richtung mit ihrer Ursprungsgeschwindigkeit weiter. Die Impulse hängen also wie folgt von den Messgrößen x, y und t ab:

$$p_x = \frac{x \cdot m}{t} \quad (4.6a)$$

$$p_y = \frac{y \cdot m}{t} \quad (4.6b)$$

Falls das Spektrometer nur aus einer Beschleunigungsstrecke s_{acc} mit homogenem Feld E besteht, lässt sich der Impuls in z -Richtung berechnen als

$$p_z = -\frac{1}{2}q \cdot E \cdot t + \frac{m \cdot s_{\text{acc}}}{t} \quad (4.6c)$$

Für Spektrometer mit mehreren Regionen unterschiedlicher Feldstärke werden meist iterative Verfahren eingesetzt. Aus den Impulsen lässt sich auch die kinetische Energie der Fragmente berechnen. Eine wichtige Größe in der Analyse ist die Summenenergie aller Ionen, der sogenannte „Kinetic Energy Release“ (KER)

$$KER = \sum_{i=0}^n \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (4.7)$$

wobei p_i die Impulse im Ruhesystem des Moleküls vor der Ionisation bezeichnen. Offensichtlich müssen bei diesen Berechnung zahlreiche experimentelle Unsicherheiten berücksichtigt und korrigiert werden:

- Die Moleküle besitzen einen Schwerpunktsimpuls, der sich aus den Parametern des Molekularstrahls (Molekülmasse, Temperatur) nur ungenau bestimmen lässt. Dies betrifft insbesondere die Ausbreitungsrichtung y , sodass hier ein zusätzlicher Parameter p_0 bzw. v_0 eingeführt werden muss.
- Zudem liegt die Wechselwirkungszone meist nicht zentriert in Bezug auf den Detektor. Um sie auf den Ursprung der Detektorebene $\langle x, y \rangle$ zu schieben, sind die Korrekturfaktoren x_0 und y_0 nötig.
- Die Länge des Spektrometers lässt sich während der Montage nur mit etwa 1 mm Genauigkeit bestimmen; zudem können Laserfokus bzw. Synchrotronstrahl von der vorgesehenen Position im Spektrometer abweichen, und damit auch der Ort der Wechselwirkungszone in der z -Richtung. Diese beiden Effekte bewirken einen Fehler in der Spektrometerlänge s_{acc} .

4.2. Impulsberechnung

- Die elektrische Feldstärke E wird aus der angelegten Spannung und der Spektrometerlänge bestimmt. Beide Größen enthalten eine Unsicherheit, sodass auch E fehlerbehaftet ist.
- Um die Detektionseffizienz des Detektors zu erhöhen, befindet sich zwischen Spektrometer und Detektor eine Nachbeschleunigungsstrecke (vgl. Abschnitt 3.2.4). Für eine genaue Analyse müssen auch hier Länge und Feldstärke bestimmt werden.
- Wie in Abschnitt 4.1.2 diskutiert, enthält die Flugzeit t eine Verschiebung t_0 , die ebenfalls bestimmt werden muss.

Kapitel 4.3.1 beschreibt, wie sich diese Ungenauigkeiten durch geeignete Kalibrierungsmessungen und Auswerteroutinen minimieren lassen.

4.2.2 Elektronenimpulse

In Flugzeitrichtung erfolgt die Berechnung des Elektronenimpulses analog zum Ionenimpuls (Gleichung 4.6c). In der Ebene senkrecht dazu bewirkt das Magnetfeld eine Gyrationbewegung und damit eine Kopplung von x - und y -Richtung. In [Fou03] ist ausführlich hergeleitet, wie die Impulse p_x, p_y von den Ortskoordinaten x und y und der Flugzeit t abhängen:

$$p_x = \frac{1}{2}m\omega \cdot \left(\frac{x}{\tan\frac{\omega t}{2}} - y \right) \quad (4.8a)$$

$$p_y = \frac{1}{2}m\omega \cdot \left(\frac{y}{\tan\frac{\omega t}{2}} + x \right) \quad (4.8b)$$

Die Gyrationfrequenz $\omega = \omega_{\text{gyr}}$ hängt nur von B als experimentellem Parameter ab:

$$\omega_{\text{gyr}} = \frac{e}{m}B = \frac{2\pi}{T_{\text{gyr}}} \quad (4.9)$$

Zusätzlich zu den Parametern, die im Fall der Ionen diskutiert wurden, kommt hier also noch das Magnetfeld als experimentelle Größe hinzu. Dieses muss folglich zuerst bestimmt werden, bevor eine Berechnung von p_x und p_y möglich ist.

4.3 Kalibrierung des Spektrometers

Viele der oben genannten Unsicherheiten können durch Ausnutzen grundlegender physikalischer Eigenschaften stark reduziert werden. Wie bei der Kalibrierung des Detektors spielt man das Experiment am Rechner mehrmals durch und variiert dabei die Parameter.

4.3.1 Ionenseite

Kalibrierung in x- und y-Richtung

Kapitel 4.1 beschreibt, wie die Auftrefforte auf dem Detektor korrekt ermittelt werden. Dabei wurde die bekannte Größe des MCP verwendet, um den Betrag der x - und y -Koordinaten zu berechnen. Dieser Schritt konnte jedoch nicht die genaue Anordnung des Detektors relativ zum übrigen Experimentaufbau bestimmen.

So entsprechen die Achsen x und y nicht zwangsläufig dem Koordinatensystem, das durch Laserpropagation und Gasstrahl definiert wurde. Als nächster Schritt muss daher der Detektor rotiert werden. Der korrekte Drehwinkel kann aus einem Histogramm bestimmt werden, in dem die Position auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen ist. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, ist der Gasstrahl in diesem Spektrum zu erkennen: Größere Massen haben eine längere Flugzeit und treffen folglich weiter außen auf dem Detektor auf. Durch Identifizierung verschiedener Massen ist es möglich, in beiden Spektren eine Gerade durch diese zu legen und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeit in x - und y -Richtung zu bestimmen. Der Drehwinkel ist dann einfach durch $\arctan(v_x/v_y)$ gegeben. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Detektors sollte er immer in etwa ein Vielfaches von 30° betragen. Hierbei ist zu beachten, dass nur Ionen mit einem vernachlässigbaren Anfangsimpuls auf einem gut definierten Punkt auf dem Detektor landen. Bei einem hohen Anteil von Vielfachaufbrüchen sind diese Maxima oft überlagert von den Ionen, die aufgrund einer Coulomb-Explosion viel Impuls tragen. Da der Laserfokus und damit die Ionisationszone nicht zwangsläufig in der Mitte des Spektrometers bzw. Detektors liegen, muss die korrekte Verschiebung in x - und y -Richtung gefunden werden. Auch dies geschieht über die Auftragung des Auftrefforts gegen die Flugzeit; bequemerweise führt man diese Korrektur sowie die genaue Bestimmung von v_{jet} nach der Rotation durch. Man erhält also folgende Korrekturterme für die rotierten Koordinaten:

$$x' = x + x_0 \quad (4.10a)$$

$$y' = y + y_0 + v_{\text{jet}} \cdot t \quad (4.10b)$$

Für die Auswertung der Coulomb-Explosion ist es wichtig, dass die lineare Korrektur mit Hilfe der Gasstrahlgeschwindigkeit angewendet wird, und keine konstante Korrektur für jede Ionenmasse. Da Ionen einer Masse aufgrund des großen Anfangsimpulses ein breites Fenster in der Flugzeit abdecken, sind auch die Auftrefforte in der y -Richtung

4.3. Kalibrierung des Spektrometers

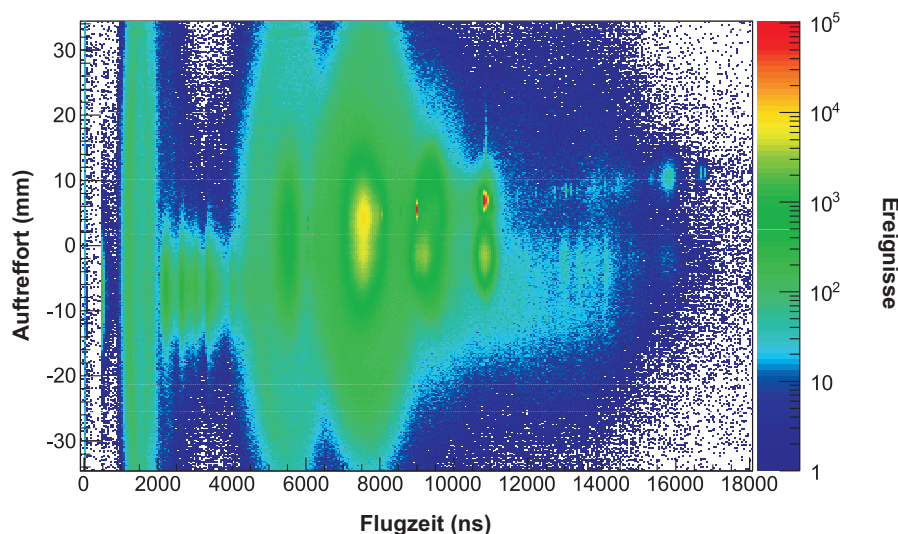


Abbildung 4.1: Beispiel für ein Spektrum, in dem der Auftreffort des ersten Ions auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen ist. Der Auftreffort hängt linear von der Flugzeit ab, sodass sich die Schwerpunktschwindigkeit bestimmen lässt. Die breiten Maxima am Ortsnullpunkt stammen aus der Ionisation des Restgases. Zudem sind bei kleinen Flugzeiten experimentelle Artefakte zu sehen. Die Daten stammen aus einer Messung von Propylenoxid am Laser, durchgeführt am National Research Council (Ottawa). Die Maxima bei großen Flugzeiten stammen vermutlich von einem Stabilisator in der Probe.

entsprechend aufgeweitet, was sich nicht durch eine konstante Korrektur y_0 korrigieren lässt.

Kalibrierung in Flugzeitrichtung z

Die Kalibrierung der dritten Impulskoordinate ist etwas aufwendiger, da bei der Berechnung von p_z die Beschleunigung im Spektrometerfeld berücksichtigt werden muss. Streng genommen muss sie jedoch als erstes durchgeführt werden, da für die Korrektur der Gasstrahlgeschwindigkeit die korrekte Flugzeit benötigt wird. Gemäß Gleichung 4.6c ist p_z gegeben durch

$$p_z = -\frac{1}{2}q \cdot E \cdot t + \frac{m \cdot s_{\text{acc}}}{t}$$

mit den drei experimentellen Parametern E , s_{acc} und t . Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, wird der Zeitpunkt der Ionisation mittels des Signals einer Photodiode bzw. durch die Zeireferenz des Synchrotrons bestimmt. Dieses hat gegenüber dem tatsächlichen Ionisationszeitpunkt eine konstante Verschiebung von wenigen Nanosekunden. Diese kann über eine lineare Anpassung aus dem Flugzeitspektrum gewonnen werden: Im Fall einer einfachen Beschleunigungsstrecke ist die mittlere Flugzeit proportional zu $\sqrt{\frac{m}{q}}$. Typischerweise sind im Flugzeitspektrum zusätzlich zum Maximum der untersuchten Masse

weitere Massen zu erkennen, die aus dem Restgas oder aus Verunreinigungen des Gass-
trahls kommen (typischerweise $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ und H_2O). Die gemessenen Werte für E und
 s_{acc} sind genau genug, um die beobachteten Maxima der jeweiligen Masse zuzuordnen.
Mittels einer linearen Regression lässt sich nun einfach die Nullpunktverschiebung t_0
bestimmen. Die Spektrometerlänge und das elektrische Feld lassen sich auf diese Wei-
se nicht exakt bestimmen, da nur ihr Verhältnis s_{acc}/E in die Formel eingeht. Das

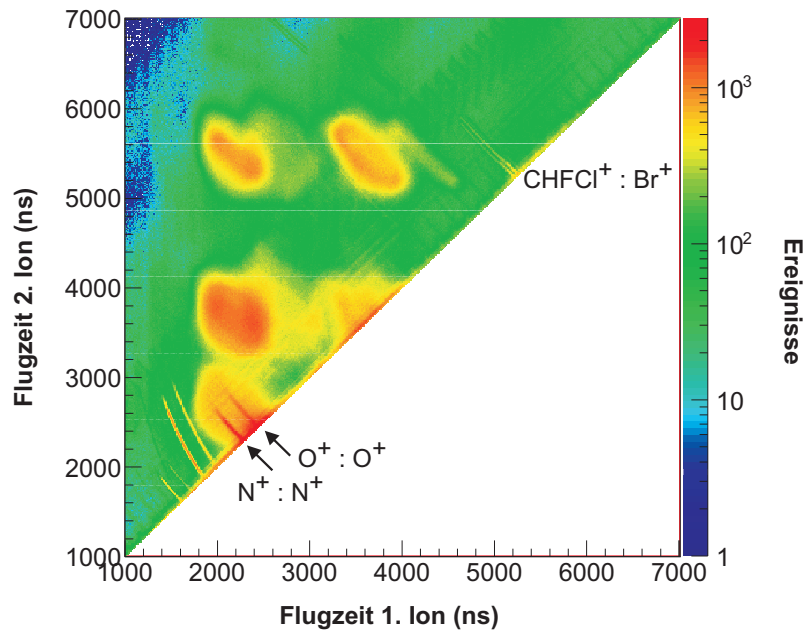


Abbildung 4.2: Beispiel für ein PiPiCo-Spektrum (Photo-Ion-Photo-Ion-Coincidence). Hier
wird die Flugzeit des ersten Ions gegen die Flugzeit des zweiten Ions aufgetragen. Aufbrüche
in zwei Ionen sind in diesem Spektrum als scharfe Linien zu sehen (s. Text). Mit den bekannten
Daten des Spektrometers lassen sich die beiden Massen identifizieren. Bei kleinen Flugzeiten
sind mehrfach geladene Stickstoff- und Sauerstoffionen zu erkennen.

PiPiCo-Spektrum (Photoion-Photoion-Coincidence) bietet prinzipiell die Möglichkeit,
diese beiden Parameter unabhängig zu bestimmen. Dabei wird die Flugzeit des ersten
Ions gegen die Flugzeit des zweiten Ions aufgetragen. Bei einem Aufbruch in zwei Teil-
chen gilt aufgrund der Impulserhaltung $t_2 = f(t_1)$, sodass die Zwei-Teilchen-Aufbrüche
als gekrümmte oder diagonale Linien zu erkennen sind. Wenn der Summenimpuls der
beiden Teilchen 0 ist, sind diese Linien sehr scharf; wenn ein zusätzliches Fragment
Impuls aufnimmt, entstehen breite Strukturen.

Man kann nun $f(t_1)$ für verschiedene Werte von E und s_{acc} zeichnen, sodass die berech-
nete Kurve genau auf den Datenpunkten liegt. Bei hohen Feldstärken sind die Linien
jedoch recht kurz und kaum gekrümmt, sodass es nach wie vor einen recht breiten
Bereich für mögliche Werte von s_{acc} und E gibt.

4.3. Kalibrierung des Spektrometers

Feinschliff

Nachdem diese Schritte durchgeführt wurden, können die berechneten Impulse selbst genutzt werden, um die gefundenen Parameter zu überprüfen und zu optimieren.

Zunächst macht man sich die erwartete **Isotropie der Impulsverteilung** zu nutze: Unabhängig von der Orientierung des Moleküls sollte der Impuls der Fragmente immer den gleichen Betrag aufweisen². Zwei Impulskomponenten gegeneinander aufgetragen sollten eine Projektion der Impulskugel, also eine kreisförmige Struktur, ergeben. Diese

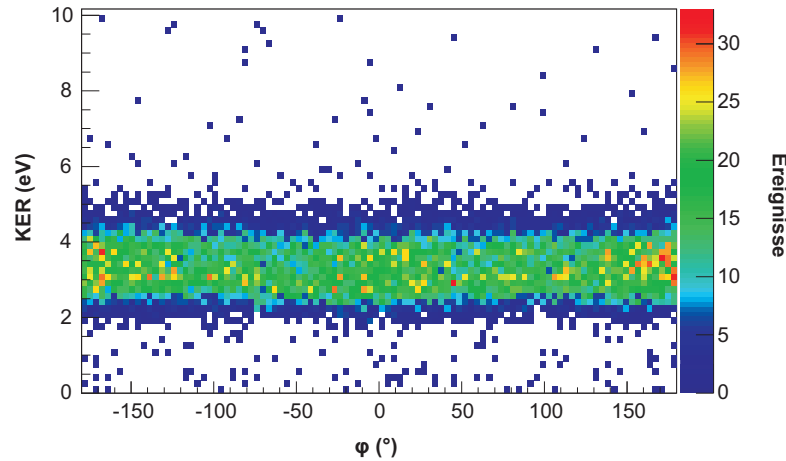


Abbildung 4.3: KER gegen den Winkel im Laborsystem ϕ (Gleichung 4.11b), dargestellt für das Cl^+ aus dem Aufbruch von CHBrCl_2 in zwei Ionen. Man erkennt, dass die Energie unabhängig von der Orientierung im Laborsystem ist.

Isotropie kann auch dadurch überprüft werden, dass der KER, d.h. die gesamte kinetische Energie der Ionen, in Abhängigkeit von den Winkeln im Laborsystem dargestellt wird. Dabei wird üblicherweise definiert [Ulr11]:

$$\theta = \arccos\left(\frac{p_z}{p}\right) \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (4.11a)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{p_x}{p_y}\right) \cdot \frac{180^\circ}{\pi} \quad (4.11b)$$

Bei homogenem Feld und den korrekten Parametern sollte der KER unabhängig vom Winkel sein, sodass in den Spektren eine waagrecht verteilte Verteilung zu erwarten ist (Abbildung 4.3). Im Fall der Coulombexplosion mit vier oder fünf Fragmenten war die Statistik allerdings kaum ausreichend, um in diesen zweidimensionalen Histogrammen klare Strukturen zu erkennen. Zudem ist die Impulsverteilung der einzelnen Fragmente, und damit auch die KER-Verteilung recht breit, da viele verschiedene Zerfallsprozesse

²Die Häufigkeit kann jedoch ungleich im Raum verteilt sein, wenn z.B. aufgrund der Polarisation eine bestimmte Orientierung bevorzugt ionisiert wird.

zum Endzustand führen können.

Hier hat sich die **Impulserhaltung** in allen drei Raumrichtungen als bestes Kriterium für eine korrekte Kalibrierung erwiesen. Durch Anpassen der oben genannten Parameter versucht man, den Summenimpuls in den drei Raumrichtung um 0 zu zentrieren. Gewöhnlich sind mehrere Fragmentationskanäle vorhanden, sodass der Summenimpuls für unterschiedliche Massenkombinationen überprüft werden kann³. Aufgrund von Inhomogenitäten (z.B. der Nachbeschleunigungsstrecke vor dem Detektor, die durch Anpassen von E und s_{acc} genähert werden) kann eine Ungenauigkeit von wenigen atomaren Einheiten Impuls verbleiben, wie man besonders in z -Richtung erkennt. Bei einem Aufbruch in fünf Teilchen tragen die Ionen jedoch zwischen 80 und 300 atomaren Einheiten Impuls, sodass der Fehler im Summenimpuls nur etwa 1 % beträgt.

4.3.2 Elektronenseite

Elektronen: Kalibrierung in Flugzeit-Richtung

Bei der Kalibrierung der Elektronenseite des Spektrometers ist es notwendig, zunächst den Zeitnullpunkt t_0 und das Magnetfeld B zu bestimmen. Da im Gegensatz zur Ionenseite kein Massenspektrum existiert, macht man sich die Gyrationbewegung im Magnetfeld zu Nutze: Wie in Gleichung 4.9 zu erkennen, hängt die Gyrationperiode nur vom magnetischen Feld ab, d.h. nach der Periodendauer T_{Gyr} haben alle Elektronen wieder die gleiche x, y -Position auf dem Detektor⁴. Im „Fisch-Spektrum“ (Auftritt gegen Flugzeit) sind diese Knoten bei festen Zeitabständen zu erkennen. Aus dem Abstand der Knoten kann man B sowie $t_{0,e}$ bestimmen. Da in den Messdaten selbst oft keiner oder nur ein Knoten vorhanden ist⁵, wird meist eine separate Kalibrationsmessung („wiggle run“) bei niedrigem elektrischen Feld durchgeführt, um möglichst viele Knoten sichtbar zu machen.

Nach dem Zeitnullpunkt müssen Spektrometerlänge und elektrisches Feld der Elektronenseite bestimmt werden. Dazu betrachtet man den berechneten Impuls, der aufgrund der erwarteten Isotropie um 0 zentriert sein sollte. Dies funktioniert besonders gut, falls ein deutliches Energiemaximum - beispielsweise von Photoelektronen - vorhanden ist.

Elektronen: Kalibrierung in x - und y -Richtung

Da die Gyrationbewegung die x - und y -Richtung sowie die Flugzeit koppelt, ist es auch hier zweckmäßig, die Impulse zu betrachten und die Parameter x_0 und y_0 so einzustellen, dass die Impulsverteilung zentriert um 0 liegt. Meist verwendet man dazu

³Für einen einzelnen Kanal kann fast immer eine Kombination von E und s_{acc} gefunden, für die der Summenimpuls 0 ist. Allerdings heißt dies nicht zwangsläufig, dass auch die Impulse selbst korrekt berechnet wurden.

⁴Dies gilt nur, wenn elektrisches und magnetisches Feld exakt parallel ausgerichtet sind. Wenn dies nicht der Fall ist, muss die Abweichung durch eine lineare Korrektur ausgeglichen werden.

⁵Dies wird absichtlich so gemacht, da die Impulsaufösung in den Knoten aufgrund der schmalen Ortsverteilung sehr schlecht ist.

4.4. Analyse von Vielteilchen-Aufbrüchen

zweidimensionale Spektren. Bei fester Energie, d.h. einem festen Impulsbetrag, sollten sich hier Kreise ergeben, die um den Nullpunkt zentriert sind. Aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit der verschiedenen Richtungen ist ein iteratives Vorgehen notwendig. Analog zum Vorgehen bei der Kalibrierung der Ionenseite kann auch hier die Energie gegen die Winkel im Laborsystem auftragen werden, um zu überprüfen, ob erstere eine winkelunabhängige Verteilung zeigt.

4.4 Analyse von Vielteilchen-Aufbrüchen

Die bisher geschilderten Schritte der Datenanalyse sind für beinahe alle Experimente mit COLTRIMS anwendbar, unabhängig von der genauen physikalischen Fragestellung. In diesem Abschnitt werden nun die Besonderheiten diskutiert, die bei der Fragmentation in mehr als zwei Ionen auftreten.

Durch die unterschiedliche Flugzeit im Spektrometer sind die Ionen im allgemeinen zeitlich so gut getrennt, dass die Rekonstruktion der Auftrefforte und -zeiten auf dem Detektor keine Probleme bereitet (im Gegensatz zu Elektronen, die in der Regel innerhalb von 50 ns auftreffen und somit Totzeit- und Zuordnungsprobleme verursachen, vgl. Kapitel 4.1).

Ein Problem kann sich allerdings bei der Zuordnung einer bestimmten Fragmentmasse zu einem Treffer auf dem Detektor ergeben. Obwohl leichte Teilchen im Feld des Spektrometers im Mittel eine kürzere Flugzeit haben als schwerere, können die Flugzeiten aufgrund der Richtung ihres Anfangsimpulses überlappen. So kann ein F^+ -Ion mit Impuls in Richtung des Detektors vor einem C^+ -Ion mit entgegengesetztem Impuls auf dem Detektor auftreffen (**Problem der Zuordnung**).

Eine zusätzliche Schwierigkeit tritt auf, wenn eines oder mehrere Ionen in verschiedenen Isotopen vorkommen. Wie wir in Kapitel 5.2 sehen werden, ist dies für die Halogene Cl und Br der Fall. Da keine isotopenreinen Proben verwendet wurden, ist bei einem Aufbruch nicht a priori klar, welche Isotope das Molekül enthielt. Die Auswertung muss also ebenfalls darüber Auskunft geben, welche Ionen überhaupt in einem bestimmten Ereignis detektiert wurden. Dies ist auch der Fall, wenn mehrere Zerfälle für ein gegebenes Molekül existieren (**Problem des Aufbruchkanals**).

Solange alle Fragmente detektiert wurden, ist die Impulserhaltung das beste Kriterium, um die Identifikation der Fragmente auf ihre Richtigkeit zu überprüfen: Man probiert die verschiedenen Möglichkeiten aus und überprüft, welcher Aufbruchkanal und welche Zuordnung den kleinsten Summenimpuls liefern⁶. Während die Kombinationen bei zwei oder drei Fragmenten noch „von Hand“ bestimmt werden können, ist es für komplexere Moleküle zielführend, die Suche nach der korrekten Zuordnung zu automatisieren. Ausgehend von einer Publikation von Wales et al. [WBK⁺12] implementierte Allan

⁶Streng genommen ist der Summenimpuls der Ionen allein nicht exakt 0. Da der Photonenimpuls vernachlässigbar ist, und auch die Elektronenimpulse klein sind im Vergleich zu den Impulsen der Ionen, ist diese Annahme aber ausreichend genau.

Fragment	D ⁺	0	0	0	1	1
	C ⁺	0	1	1	0	0
	B ⁺	0	1	1	0	0
	A ⁺	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer #				

(a) Ionenmatrix

Fragment	D ⁺	0	0	0	1	1
	C ⁺	0	1	1	0	0
	B ⁺	0	1	1	0	0
	A ⁺	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer #				

(b) Zuordnung I

Fragment	D ⁺	0	0	0	1	1
	C ⁺	0	1	1	0	0
	B ⁺	0	1	1	0	0
	A ⁺	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer #				

(c) Zuordnung II

Abbildung 4.4: Matrix zur Identifikation von Aufbrüchen. Wenn die gemessene Flugzeit eines Treffers zu einem der Fragmente passt, wird in die entsprechende Zelle eine 1 eingefügt. Ein rekursiver Algorithmus sucht dann alle Möglichkeiten, bei denen jedem Fragment eindeutig ein Treffer zugeordnet ist.

Johnson während seines Aufenthalts im Sommer 2012 in Frankfurt einen rekursiven Algorithmus, der für eine beliebige Anzahl an Fragmenten die Impulserhaltung überprüft. Der Autor entwickelte ihn weiter (Schritt 3) und passte ihn den Fragestellungen an.

1. Aus einer Liste der möglichen Fragmentmassen wird mit den Spektrometerdaten ein Flugzeitfenster für jedes der Fragmente bestimmt. Mit dieser Information wird für jedes Ereignis eine Tabelle erstellt, die markiert, welcher Treffer auf dem Detektor für welches Fragment in Frage kommt (s. Abbildung 4.4(a)).
2. Der rekursive Algorithmus bestimmt nun alle Zuordnungen, die logisch konsistent sind - bei denen also jeder Treffer genau einem Fragment zugeordnet ist. Abbildungen 4.4(b) und 4.4(c) verdeutlichen dies für zwei Zuordnungen. Für diese wird nun der Summenimpuls berechnet und in einer Liste gespeichert. Dieses Prozedere kann für andere Aufbruchkanäle wiederholt werden.

4.5. Normierte Differenz

3. Mit der Liste der Summenimpulse kann nun der korrekte Kanal und die korrekte Zuordnung gefunden werden. Dazu wird die Liste der Summenimpulse sortiert und überprüft, ob der kleinste Summenimpuls kleiner ist als ein vorgegebener Wert. Wenn dies nicht der Fall ist, wird das Ereignis verworfen. In bestimmten Fällen (s. Kapitel 5.2) genügt diese Information nicht und die Werte für die verschiedenen Zuordnungen müssen miteinander verglichen werden. Aufgrund der Implementierung ist es jedoch leicht, den Summenimpuls für alle überprüften Zuordnungen zu speichern und auf diese in einem späteren Schritt zurück zu greifen.

Durch die rekursive Implementierung ist der Algorithmus prinzipiell in der Lage, beliebig viele Fragmente, und auch beliebig viele verschiedene Substanzen in einer Probe zu identifizieren.

Er ist aber auch von Nutzen, wenn die Flugzeiten der Fragmente sich nicht überlappen: Gerade bei Vielfachkoinzidenzen gibt es zwischen den echten Treffern immer wieder Signale, die keinem physikalischen Ereignis entsprechen. Wenn nun beispielsweise für einen Aufbruch in fünf Fragmente nur die ersten fünf Detektorsignale verwendet werden, und eines dieser Signale ein Artefakt ist, geht unter Umständen eine echte Koinzidenz verloren. Der obige Algorithmus ist hingegen in der Lage, weitere Kombinationen auszuprobieren und die echte Koinzidenz zu rekonstruieren. In Fünffach-Aufbrüchen am Laser konnte so teilweise eine Effizienzsteigerung um den Faktor 2 erreicht werden.

4.5 Normierte Differenz

Ein Teil dieser Arbeit widmet sich der Untersuchung von Unterschieden zwischen den beiden Enantiomeren eines chiralen Moleküls. Meist sind diese Effekte so klein, dass sie beim bloßen Betrachten zweier Spektren nicht auffallen, sondern erst dann, wenn man Differenzen bildet.

Um die Größe einer solchen Asymmetrie zu quantifizieren, hat sich das Konzept der normierten Differenz bewährt:

$$d = \frac{A - B}{A + B} \quad (4.12)$$

Indem die Differenz zweier Größen durch ihre Summe geteilt wird, erhält man Werte im Bereich zwischen -1 und 1. Die normierte Differenz beziffert also die relative Stärke eines Effekts.

In der vorliegenden Arbeit werden meist normierte Differenzen von Histogrammen untersucht. Die Differenzbildung erfolgt hier für jeden Messpunkt („bin“). Dabei tritt das Problem auf, dass zwei unterschiedlich große Grundgesamtheiten verglichen werden, weil beispielsweise für eines der Enantiomere insgesamt mehr Ereignisse gemessen wurden. In diesem Fall wird jeder Messpunkt mit einem Skalenfaktor f_n multipliziert, meist dem Kehrwert der Gesamtanzahl an Ereignissen. Die normierte Differenz im Punkt (i,j) beträgt also:

$$d_{ij} = \frac{f_a a_{ij} - f_b b_{ij}}{f_a a_{ij} + f_b b_{ij}} \quad (4.13)$$

Gemäß des Gauß'schen Gesetz der Fehlerfortpflanzung beträgt der Fehler in der normierten Differenz [Mec11]

$$\Delta d_{ij} = 2f_a f_b \sqrt{a_{ij} b_{ij}} \frac{\sqrt{a_{ij} + b_{ij}}}{(f_a a_{ij} + f_b b_{ij})^2} \quad (4.14)$$

Als Fehler in der Anzahl der Ereignisse a_{ij} pro Messpunkt wird gewöhnlich $\sqrt{a_{ij}}$ angenommen (Poisson-Statistik). Die Fehler in den Faktoren f_n wurden zu 0 gesetzt, da die statistische Ungenauigkeit in der Gesamtanzahl der Ereignisse vernachlässigbar ist im Vergleich zum Fehler eines einzelnen Messpunkts.

Kapitel 5

Bestimmung der Absolutkonfiguration

Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit bestand darin auszuloten, inwieweit sich Koinzidenzmessungen mit COLTRIMS für die Bestimmung der Absolutkonfiguration eignen, welche Systeme hierfür in Frage kommen und welche Schwierigkeiten dabei auftreten. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird dabei das Prinzip der Coulomb-Explosion genutzt: Das Molekül wird simultan mehrfach ionisiert, sodass sich die verbliebenen positiven Ladungen abstoßen und somit im Idealfall die Ursprungsstruktur abbilden.

Für ein besseres Verständnis folgt die Darstellung nicht exakt der chronologischen Reihenfolge, in der die Experimente durchgeführt wurden. Vielmehr wird zunächst der anschauliche Fall des Bromchlorfluormethan CHBrClF diskutiert, und untersucht, welche Aufbrüche sich dazu eignen, die Händigkeit zu bestimmen. Dabei wird die Ionisation durch Laser- und durch Synchrotronstrahlung verglichen, sowie nach einer möglichen Asymmetrie in der Winkelverteilung der Ionen gesucht. Im Anschluss werden die Besonderheiten bei isotopenchiralen Halogenmethanen behandelt.

5.1 CHBrClF

Um mit einem „proof-of-principle“-Experiment herauszufinden, ob sich die Coulomb-Explosion zur Bestimmung der Absolutkonfiguration überhaupt eignet, ist es naheliegend, zunächst ein möglichst einfaches Molekül zu verwenden. Wie viele (verschiedene) Atome muss ein Molekül mindestens enthalten, um chiral zu sein? Offensichtlich darf es nicht planar sein, und muss folglich aus mehr als drei Atomen bestehen. Eine naheliegende Idee wäre also, von Ammoniak (NH_3) auszugehen und zwei der Wasserstoffatome beispielsweise durch Halogene zu ersetzen. Leider sind diese Halogenamine nicht sehr stabil und bei den einschlägigen Chemie-Lieferanten nicht erhältlich.

Angesichts der Tatsache, dass das Kohlenstoff in vielen Molekülen das chirale Zentrum bildet, bietet es sich an, substituiertes Methan zu verwenden. Tatsächlich werden Halogenmethane der Form CHXYZ mit $X, Y, Z \in \{\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}\}$ als prototypische Systeme vielfach eingesetzt, sowohl für Experimente als auch für theoretische Modelle [QS01]. Um für alle Fragmente eine gute Impulsauflösung zu erreichen, ist es vorteilhaft, wenn

5.1. CHBrClF

die Masseunterschiede zwischen den verschiedenen Ionen nicht allzu groß sind. Somit bietet sich das Methanderivat mit den drei leichtesten Halogenen F, Cl und Br als Ausgangspunkt an. Bromchlorfluormethan (CHBrClF) wurde 1893 erstmals synthetisiert [Swa93] und gilt als Kandidat für die Messung der molekularen Paritätsverletzung [DSS⁺10]. Ein guter Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Bestimmung der Absolutkonfiguration ist in [Pol02] gegeben, mit der Schlussfolgerung, dass die korrekte Zuordnung (S)-(+)-CHBrClF und (R)-(-)-CHBrClF lautet.

Allerdings ist auch diese Substanz in Deutschland nicht kommerziell erhältlich. Aus diesem Grund synthetisierten Kooperationspartner an der Technischen Universität Darmstadt und der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften CHBrClF durch Substitution von CHBr₂Cl mit HgF₂ [HDS56] (Messreihen 2 und 3), bzw. nach der Synthese von Swarts [Swa93] mit SF₆ als Fluorierungsagent und Br₂ als Katalysator (Messreihe 4).

Leider stellte sich die Enantiomerenanreicherung von CHBrClF als sehr schwierig heraus [Kie12]. Die erste erfolgreiche Enantiomerenanreicherung von Doyle und Vogl [DV89] konnte nicht reproduziert werden. Ein anderer Ansatz besteht darin, eine Trennung des Razemats mittels Chromatographie (s. Kapitel 1.4.1) zu erreichen. Es gibt zwar Literatur zur direkten chromatographischen Trennung von CHBrClF-Enantiomeren [JCS05]; diese konnte allerdings nicht auf die Mengen (einige Gramm) hochskaliert werden, die momentan für die Untersuchung per Coulomb Explosion Imaging notwendig sind [Sto]. Deswegen wird alternativ die Enantiomertrennung für den Ester CHClF – COO – CH₃ auf mehreren Wegen versucht. Nach erfolgter Trennung könnte dieser wieder zu CHBrClF umgewandelt werden.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten konnten für die vorliegende Arbeit nur razemische Mischungen verwendet werden. Insgesamt wurden zwei Strahlzeiten mit CHBrClF durchgeführt: Zunächst mit dem Laser und anschließend am Synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, Frankreich). Die experimentellen Parameter der verschiedenen Messreihen sind in Anhang B zu finden.

5.1.1 Simulation der Coulomb-Explosion

Zur groben Orientierung darüber, wie sich die verschiedenen Ionen nach einer Fragmentation von CHBrClF verhalten, wurde zuerst eine klassische Simulation durchgeführt. Dabei wurden folgende Annahmen gemacht:

- Die Bindungslängen und Winkel zum Zeitpunkt der Ionisation entsprechen den Werten, die mit Hilfe von Elektronstreuung in der Gasphase gewonnen wurden [Jac78]. Für Ensemble-Betrachtungen werden die Koordinaten mit einem normalverteilten Zufallsfaktor multipliziert, um die Verteilung um den Gleichgewichtsabstand zu simulieren.
- Bei der Ionisation wird an allen fünf Atomen zeitgleich ein Elektron entfernt. Diese Annahme kann dadurch gerechtfertigt werden, dass die Ionisation innerhalb

der 40 fs eines Laserpulses beziehungsweise durch schnelle Wechselwirkungen der Elektronen (Synchrotron) stattfindet.

- Die Ionen verhalten sich nach der Ionisation wie einfach geladene, klassische Punktteilchen. Mit dieser Annahme werden die komplexen Potenzialkurven durch ein elektrostatisches $1/R$ -Potenzial für jedes der Ionen genähert.

Wie die Messdaten zeigen, können nach der Ionisation auch di- oder triatomare Fragmente auftreten. Da in diesen Fällen aber die obigen Annahmen zu offensichtlich verletzt sind, wurden sie nicht numerisch untersucht.

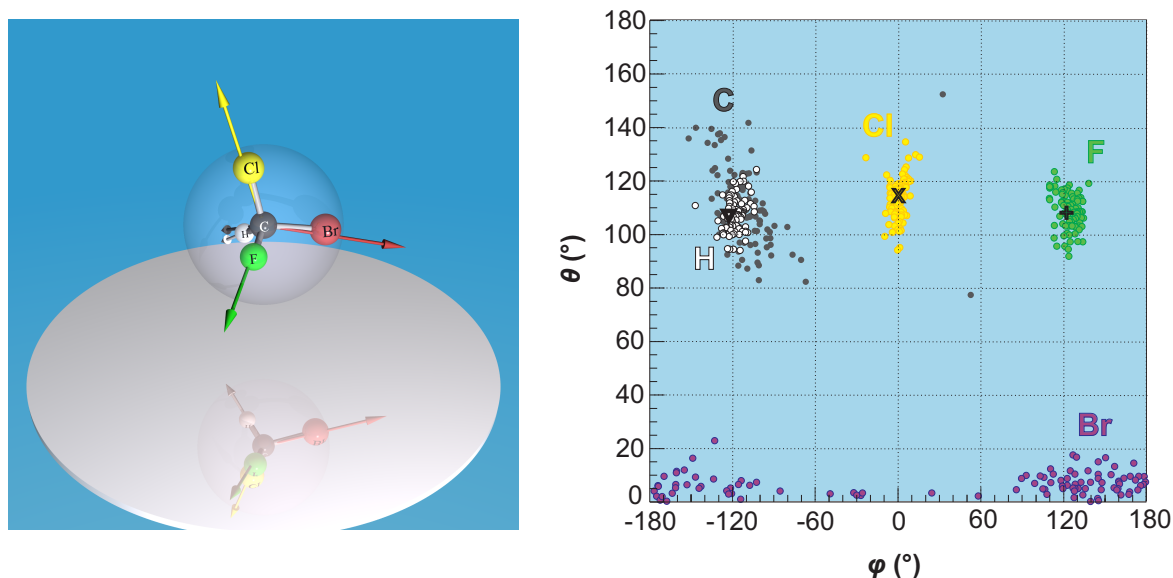


Abbildung 5.1: Geometrische Struktur (Kugeln) und Simulation der Impulse (Pfeile) aus einer Coulomb-Explosion für CHBrClF (links). Die rechte Seite zeigt die Projektion der dreidimensionalen Struktur auf die angedeutete Kugeloberfläche, analog einer Weltkarte. Dabei sind die Positionen so definiert, dass das Kohlenstoffatom im Ursprung („Erdmittelpunkt“) liegt, das Brom bei $\theta = 0$ („Südpol“) und das Chlor (x) bei $\phi = 0$ („Greenwich“). Die Position von Fluor (+) und Wasserstoff (∇) folgen aus der Geometrie. Die simulierten Impulse (Kreise) sind im Schwerpunktssystem definiert. Dabei wurden die Anfangspositionen mit einer Normalverteilung moduliert und anschließend gemäß der Coulomb-Abstoßung propagiert (s. Text). Die scheinbar breite Streuung der Impulse im Fall von Brom ergibt sich aus der verzerrten Projektion in der Nähe der Pole.

Abbildung 5.1 zeigt die geometrische Struktur nach [Jac78], sowie die Impulsvektoren der Ionen im Limes $r \rightarrow \infty$ im Schwerpunktssystem. In Abbildung 5.1 (links) ist eine dreidimensionale Darstellung gewählt, auf der rechten Seite sind die Winkel der verschiedenen Vektoren gegeneinander aufgetragen: Die Schnittpunkte der Vektoren mit der angedeuteten Kugel lassen sich durch Polar- und Azimutwinkel beschreiben.

5.1. CHBrClF

Wie bei einer Weltkarte wurde diese Kugeloberfläche dann in die Ebene projiziert. Der Südpol ist durch die Position des Brom gegeben, der Winkel $\phi = 0$ ist durch das Chloratom definiert. Da der Masseschwerpunkt nicht in der geometrischen Mitte des Moleküls liegt, nimmt auch das Kohlenstoff-Ion Impuls auf. Deshalb wurde in der Impulsdarstellung als Ursprung nicht die Impulsrichtung des Kohlenstoffions sondern der Masseschwerpunkt gewählt. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Wahl insbesondere die Impulse der Halogene Br, Cl und F recht gut mit den Bindungsachsen übereinstimmen, sodass sich diese voraussichtlich zur Bestimmung der Händigkeit eignen. Die verblüffend gute Übereinstimmung zwischen den Ortskoordinaten relativ zum chiralen Zentrum und den Richtungen der Impulse im Schwerpunktsystem ist vermutlich für die wenigsten chiralen Moleküle gegeben. Diese Art der Darstellung kann jedoch helfen, für die Impulse ein geeignetes Koordinatensystem zu finden, um die Absolutkonfiguration im Impulsraum darzustellen.

Um zu überprüfen, ob die Zuordnung auch noch bei Abweichungen von obigen Strukturparametern funktioniert, wurden die Anfangskoordinaten variiert, und für jede Konfiguration eine Coulomb-Explosion simuliert. Um diese Ergebnisse und die späteren Messungen zu evaluieren, ist es zweckmäßig, einen skalaren Parameter einzuführen. Dieser sollte erlauben, *R*- und *S*-Enantiomer zu identifizieren und auch ein Maß für die Eindeutigkeit dieser Identifikation sein.

Abbildung 5.2 illustriert, dass drei linear unabhängige Vektoren ausreichen, um eine

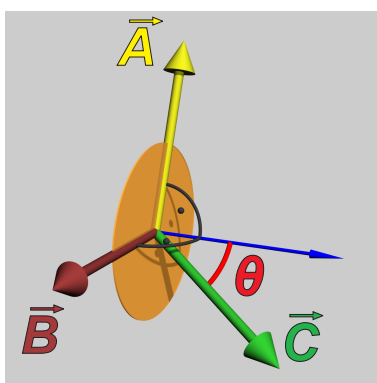


Abbildung 5.2: Definition eines Chiralitätsmaßes gemäß Gleichung 5.1. Wenn die Vektoren \vec{A} , \vec{B} , \vec{C} ein rechthändiges Koordinatensystem bilden, ist $\cos(\theta_{\text{ch}})$ positiv, bei einem linkshändigen Koordinatensystem negativ.

Händigkeit zu definieren: Man legt durch zwei der Vektoren (\vec{A} , \vec{B}) eine Ebene fest und berechnet den Winkel θ_{ch} zwischen dem Normalenvektor \vec{n} und dem dritten Vektor \vec{A} . Mathematisch wird dies durch ein normiertes Skalarprodukt ausgedrückt:

$$\cos(\theta_{\text{ch}}) = \frac{\vec{C} \cdot (\vec{A} \times \vec{B})}{|\vec{C}| \cdot |\vec{A} \times \vec{B}|} \quad (5.1)$$

Ein entgegengesetztes Vorzeichen entspricht entgegengesetzter Händigkeit; ein Wert nahe 0 deutet auf eine nicht gut definierte Händigkeit hin, da in diesem Fall alle drei Vektoren mehr oder weniger in einer Ebene liegen. In unserem Fall werden als Vektoren meist die Impulsvektoren der Fragmentationen verwendet. Der Einfachheit halber wird θ_{ch} im Folgenden oft nur schematisch definiert: Beispielsweise steht

$$\cos(\theta_{\text{ch}}) = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{Cl} \times \mathbf{Br})$$

abkürzend für

$$\cos(\theta_{\text{ch}}) = \frac{\vec{p}_{\text{F}^+} \cdot (\vec{p}_{\text{Cl}^+} \times \vec{p}_{\text{Br}^+})}{|\vec{p}_{\text{F}^+}| \cdot |\vec{p}_{\text{Cl}^+} \times \vec{p}_{\text{Br}^+}|}$$

Aus den allgemeinen Eigenschaften des Spatprodukts folgt, dass eine (nicht zyklische) Vertauschung der Vektoren zu einer Vorzeichenumkehr führt. Die Definition ist deshalb meist so gewählt, dass ein positiver Wert von $\cos(\theta_{\text{ch}})$ dem R-Enantiomer entspricht.

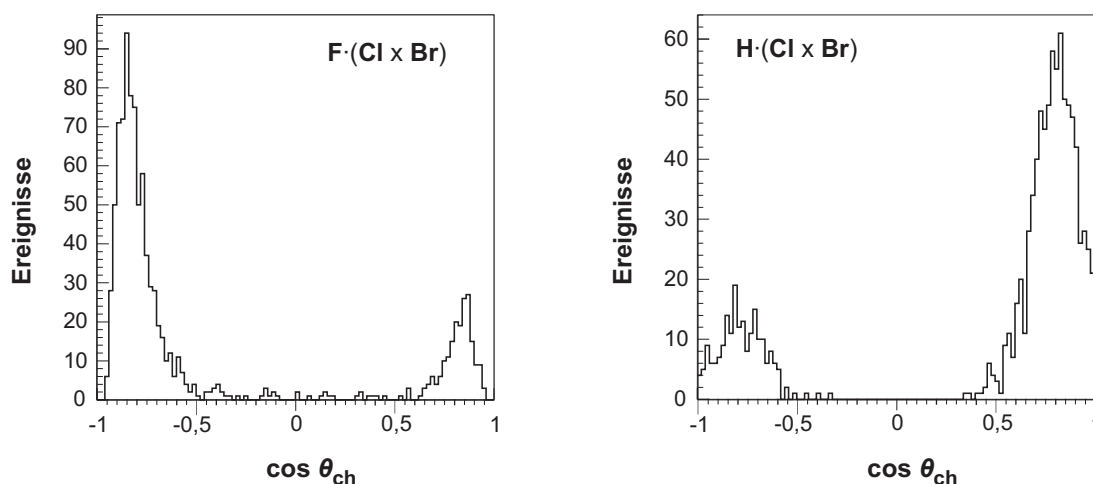


Abbildung 5.3: Simulation des Aufbruchs von CHBrClF in fünf einfach geladene Ionen. Dargestellt ist der Winkel $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für F, Cl und Br (links) und für H, Cl und Br (rechts), die erwartungsgemäÙe umgekehrte Vorzeichen besitzen. Die Anfangspositionen wurden mit einer Normalverteilung variiert, der Anteil der S-Enantiomere betrug 80%.

Abbildung 5.3 zeigt $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die Fragmente F^+ , Cl^+ , Br^+ (links) beziehungsweise H^+ , Cl^+ , Br^+ (rechts). Die Anfangskoordinaten wurden mit einem Zufallsfaktor multipliziert, der einer Normalverteilung mit Mittelwert 1 und $\sigma = 0,2$ entstammt. Für die experimentelle Breite der Maxima wird nicht nur die Variation der Anfangspositionen verantwortlich sein, sondern auch Abweichungen vom $1/R$ -Potenzial und die experimentelle Auflösung. Als erste Abschätzung zeigt die Simulation jedoch, dass der Winkel $\cos(\theta_{\text{ch}})$ ein recht robustes Maß für die Chiralität ist.

Wenn man die simulierte kinetische Energie der einzelnen Fragmente mit den gemessenen Werte (s.u.) vergleicht, stellt sich heraus, dass der Betrag des Impulses beim

5.1. CHBrClF

	Impulsbetrag Simulation	Impulsbetrag Messung (Laser)	Impulsbetrag Messung (Synchrotron)
C ⁺	136 a.u.	146 (± 14) a.u.	153 (± 18) a.u.
Br ⁺	226 a.u.	208 (± 23) a.u.	224 (± 30) a.u.
Cl ⁺	219 a.u.	191 (± 19) a.u.	209 (± 27) a.u.
F ⁺	202 a.u.	160 (± 19) a.u.	181 (± 22) a.u.
H ⁺	66 a.u.	49 (± 4) a.u.	52 (± 5) a.u.

Tabelle 5.1: Vergleich des Impulsbetrags bei Simulation und Messung mit dem Laser bzw. Synchrotron. In der Simulation wurde die Gleichgewichtsgeometrie angenommen; für die Experimente sind Mittelwerte und Standardabweichungen der Impulsverteilungen angegeben. Alle Werte in atomaren Einheiten (a.u.).

Wasserstoff und den Halogenen leicht über- und beim Kohlenstoff leicht unterschätzt wird¹.

5.1.2 Vollständige Fragmentation in fünf Ionen

Wie man in Gleichung 5.1 erkennt, genügen drei linear unabhängige Vektoren zur Definition der Chiralität. Dennoch wurde zunächst die vollständige Fragmentation in fünf Ionen untersucht. Dies ist aus zwei Gründen vorteilhaft: Zum einen sind die genauen Massen aller Fragmente im Voraus bekannt - bei unvollständigen Aufbrüchen gibt es aus kombinatorischen Gründen schnell eine Vielzahl an möglichen Aufbrüchen, die in den Messdaten identifiziert werden müssen. Zum anderen bietet der zusätzliche Freiheitsgrad des fünften Impulsvektors die Möglichkeit, zusätzliche Winkel analog zu Gleichung 5.1 zu definieren und die Bestimmung der Händigkeit auf ihre Konsistenz zu überprüfen.

Ionisation mit dem Laser

Nachdem die geeigneten Parameter für die Messung am Laser durch Vorläuferexperimente an Dichlormethan (CH₂Cl₂) bestimmt waren, wurde CHBrClF mit linearem Licht bei 800 nm ionisiert (Details siehe Anhang B, Messreihe 3). Die Vorgehensweise bei der Analyse ist in Abschnitt 4.4 beschrieben, sodass hier gleich die physikalischen Ereignisse diskutiert werden. Abbildung 5.4 zeigt die Impulssumme aller fünf Ionen in zwei Dimensionen. Die Impulse wurden unter der Annahme berechnet, dass die Isotope ³⁵Cl und ⁷⁹Br vorliegen. Die Maxima bei niedrigeren Impulsen rühren von den Kombinationen ³⁵Cl⁸¹Br, ³⁷Cl⁷⁹Br und ³⁷Cl⁸¹Br her. Man erkennt, dass nur in der z-Richtung die Auflösung ausreichend ist, um die Isotope zu trennen. Für die weitere Analyse wurde nur das leichteste Isotop verwendet. Abbildung 5.5 zeigt den Winkel

¹Hier und im Folgenden werden die Impulse meist in atomaren Einheiten (a.u. für „atomic units“) angegeben. Dabei gilt: 1 a.u. (Impuls) = $\hbar/a_0 \approx 1,992 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

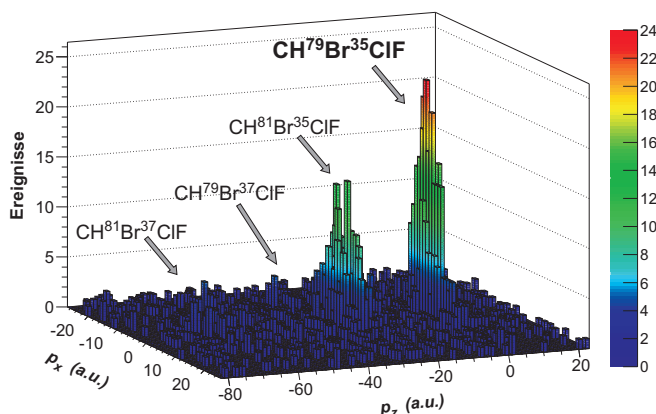


Abbildung 5.4: Impulssumme für den Fünfteilchen-Aufbruch von CHBrClF nach Ionisation mit dem Laser. Die schmalen Maxima in p_z -Richtung erlauben die Trennung der Isotope. Abbildung nach [PKJ⁺13].

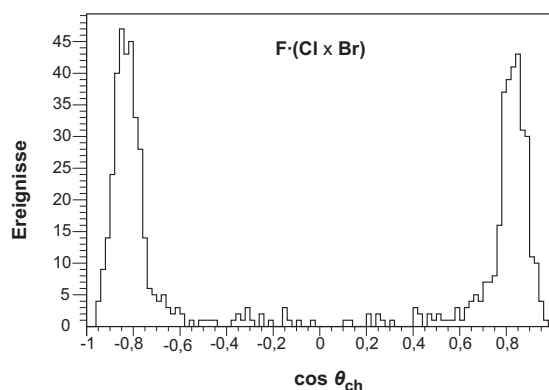


Abbildung 5.5: $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die Fragmente F, Cl und Br, gemessen am Laser. Die Ereignisse im rechten Maximum können als R-Enantiomere identifiziert werden, die im linken Maximum als S-Enantiomere. Abbildung nach [PKJ⁺13].

$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die drei schweren Fragmente, d.h. für F·(Cl x Br). Analog zur Simulation erkennt man zwei deutlich getrennte Maxima bei etwa $\pm 0,8$. Wie für eine racemische Mischung erwartet, enthalten beide Peaks im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit die gleiche Anzahl an Ereignissen. Die geringe Rate bei $\cos(\theta_{\text{ch}}) = 0$ deutet auf eine gute Unterdrückung des Untergrunds hin.

Abbildung 5.6 zeigt die Impulse für beide Enantiomere im Molekülsystem, überlagert mit einem Strukturmodell. Hier wurden jeweils nur Ereignisse mit $|\cos(\theta_{\text{ch}})| > 0,6$ verwendet. Zunächst mag es sinnvoll erscheinen, die Impulse im Ruhesystem des Kohlenstoffatoms darzustellen, da dieses das Symmetriezentrum bildet. Da die Bindungspartner jedoch sehr unterschiedliche Massen haben, wird das Kohlenstoff von den schweren

5.1. CHBrClF

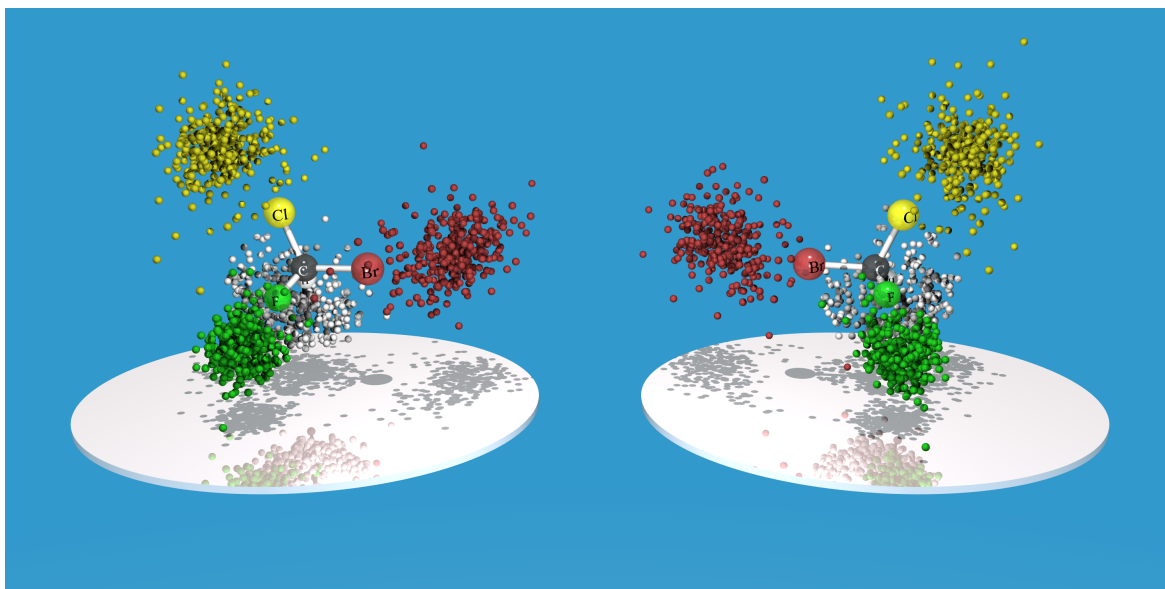


Abbildung 5.6: Impulse im Schwerpunktsystem des Moleküls für die Fragmentation von CHBrClF in fünf einfach geladene Ionen, überlagert mit einem Strukturmodell (Messung am Laser). Man erkennt die deutliche Trennung von S-Enantiomer (links) und R-Enantiomer (rechts). Für die Darstellung wurden nur Ereignisse mit $|\cos(\theta_{\text{ch}})| > 0,6$ verwendet. Das Molekülsystem wurde so gewählt, dass der Impuls von C^+ als Einheitsvektor definiert wurde (schwarzer Pfeil); Br^+ (rot), Cl^+ (gelb), F^+ (grün) und H^+ (weiß) zeigen in etwa in Richtung der Bindungsachse.

Ionen „weggedrückt“. Eine Transformation in das Ruhesystem des Kohlenstoffs würde die Struktur somit verzerren. Wie schon bei der Simulation (S. 71) diskutiert, entsprechen die Impulse im Schwerpunktsystem am ehesten den Bindungsachsen. Für eine bessere Anschaulichkeit wurde der Impuls des Kohlenstoffs (im Bild nach hinten) als Einheitsvektor definiert und die anderen Impulse entsprechend normiert und gedreht. Die genaue Beschreibung der Koordinatentransformation ist in Anhang C zu finden. Eine animierte Darstellung ist auf der Webseite der Arbeitsgruppe Dörner zu finden². Um die Zuordnung der Enantiomere zu verifizieren, können weitere Spatprodukte definiert werden; bei korrekter Definition sollten diese für jedes Ereignis zum gleichen Ergebnis für die Händigkeit führen. Tatsächlich hat sich herausgestellt, dass weniger als 10% der Ereignisse aus Abbildung 5.6 in einem der alternativen Spatprodukte zu einem abweichenden Ereignis führen, und nur vereinzelte in zwei oder mehr Spatprodukten. Dies ist in Abbildung 5.7 dargestellt, in der zwei Spatprodukte gegeneinander aufgetragen sind (rechts). Wie man im linken Teil von Abbildung 5.7 sieht, ist die Bestimmung der Händigkeit deutlicher ungenauer, wenn man den Protonimpuls zur Berechnung heranzieht.

Die Volatilität des Protons spiegelt sich auch in der breiteren Verteilung in der dreidi-

²http://www.atom.uni-frankfurt.de/research/laser/2_molecules/Stereochemistry/

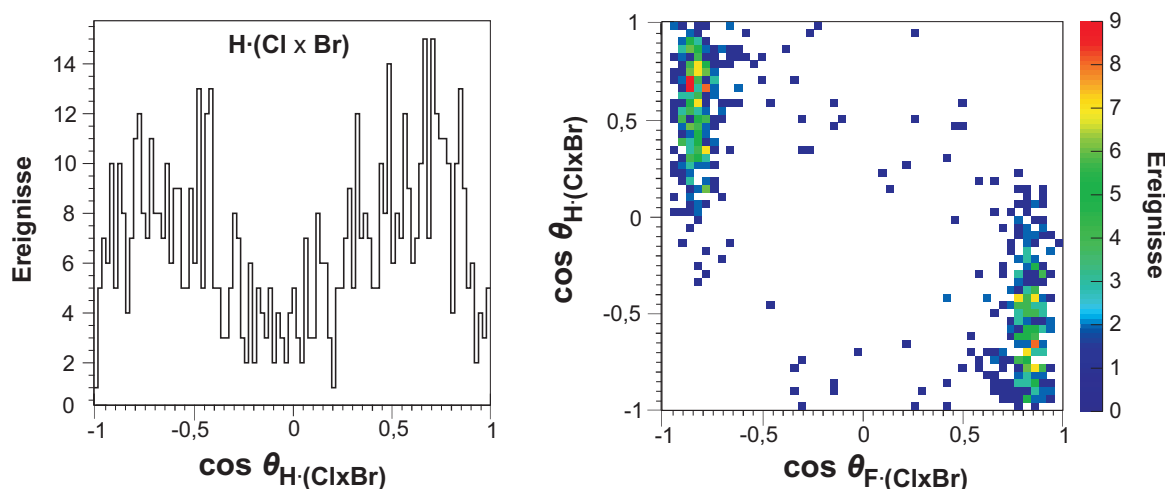


Abbildung 5.7: $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die Fragmente H, Cl und Br (links) sowie die zweidimensionale Darstellung der Spatprodukte (rechts), nach Ionisation mit dem Laser. Aufgrund der breiten Verteilung lassen die Impulse des Protons kaum Rückschlüsse auf die Händigkeit zu. Das zweidimensionale Schaubild zeigt dennoch eine deutliche Trennung der Enantiomere. Die Darstellung wurde so gewählt, dass das R-Enantiomer rechts unten, das S-Enantiomer links oben zu finden ist.

mensionalen Darstellung wider. Wie schon die Simulation (s. Abb. 5.3) zeigt, wird die Impulsverteilung des Protons durch Abweichung von der Gleichgewichtsstruktur mehr aufgeweitet als die des Fluor-Ions. Ein weiterer Grund könnte in der Dynamik des Protons liegen: Die Dauer einer Schwingung der CH-Bindung³ liegt typischerweise in der Größenordnung von 10 fs. Zudem ist die sogenannte Proton-Migration bei organischen Molekülen ein vielfach beobachteter Prozess in starken Laserfeldern (z.B. [HHY04]). Eine naheliegende Möglichkeit, den Einfluss der Protonendynamik zu untersuchen, besteht darin, Wasserstoff durch Deuterium zu ersetzen. Dazu wurde eine Messung durchgeführt, bei der die Fragmentation von $\text{CDF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ mit derjenigen von $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ verglichen wurde (s. Kapitel 5.3).

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind Teil der Publikation [PKJ⁺13].

Ionisation am Synchrotron

Bei einer Strahlzeit am Synchrotron SOLEIL wurde untersucht, ob sich auch durch die Ionisation mit einzelnen Photonen eine Coulomb-Explosion induzieren lässt, die Rückschlüsse auf die Absolutkonfiguration ermöglicht (Details siehe Anhang B, Messreihe 4). Um mögliche Dichroismuseffekte zu untersuchen, wurde alle zwei Stunden zwischen rechts zirkularer und links zirkularer Polarisation gewechselt⁴.

³Die Schwingungsfrequenzen vieler einfacher Moleküle lassen sich mit dem Programm MolCalc berechnen (www.molcalc.org, [HK13]).

⁴Die Bezeichnungen „links zirkular“ und „rechts zirkular“ beziehen sich auf die Einstellungen des Strahlrohrs bzw. Undulators. Leider ist nach Angaben der Strahlrohrverantwortlichen unklar, nach

5.1. CHBrClF

Orbital	Bindungsenergie (eV)	σ (Mb) bei 710 eV	Anteil
C(1s)	290,8	0,11	7 %
F(1s)	687,8	0,38	23 %
Cl(2s)	266,2	0,10	6 %
Cl(2p)	208,2	0,28	17 %
Br(3s)	243,0	0,08	5 %
Br(3d)	185,2	0,33	20 %
Br(3p)	80,6	0,36	22 %

Tabelle 5.2: Bindungsenergien und Wirkungsquerschnitte für die Orbitale von CHBrClF, die bei einer Photonenenergie von 710 eV zur Ionisation beitragen. Dargestellt sind die Werte für die atomaren Spezies aus [YL85]. Berücksichtigt wurden nur Orbitale, für die der Wirkungsquerschnitt bei 710 eV größer als 0,02 Megabarn (Mb) ist.

Wie die Ionisation eines Moleküls im Fall von hochenergetischen Photonen beschrieben wird, ist in Kapitel 2.1 dargestellt. Da die Übergangswahrscheinlichkeit mit $E^{-7/2}$ abfällt, können bei einer bestimmten Photonenenergie Übergänge aus verschiedenen Orbitalen zur Ionisation beitragen. Dies gilt insbesondere für Moleküle, die aus verschiedenartigen Atomen bestehen. Tabelle 5.2 führt die verschiedenen Orbitale, ihre Bindungsenergie, sowie die absoluten und relativen Wirkungsquerschnitte σ bei der verwendeten Photonenenergie von 710 eV auf. Die genannten Werte gelten für die jeweilige atomare Spezies; bei Molekülen können aufgrund der Bindung Verschiebungen von einigen Elektronenvolt auftreten. Wie bereits während des Experiments in den Rohdaten zu erkennen war, tritt auch hier die vollständige Fragmentation in fünf einfach geladene Ionen auf. Die Analyse erfolgte analog zum vorigen Abschnitt. Aufgrund der längeren Messzeit (40 Stunden pro Polarisation statt 17 Stunden beim Laser) war die Gesamtanzahl an Ereignissen etwas größer (s. Anhang B). Der Anteil an vollständigen Fragmentationen im Vergleich zu allen Ereignissen betrug $6 \cdot 10^{-5}$ im Vergleich zu $5 \cdot 10^{-6}$ beim Experiment am Laser (vgl. Tabellen 5.3 und 5.4). Ein weiterer Unterschied, der insbesondere bei Vielfachkoinzidenzen eine Rolle spielt, ist die unterschiedliche Replikationsrate. Da diese beim Synchrotron etwa um den Faktor 70 größer ist (Pulsabstand 147 ns im Vergleich zu 10 μ s), ist bei gleicher Messrate die Ionisationswahrscheinlichkeit pro Puls deutlich geringer. Dies hilft gerade bei der koinzidenten Messung vieler Ionen, die Wahrscheinlichkeit für falsche Koinzidenzen aus verschiedenen Pulsen zu reduzieren.

Abbildung 5.8 (links) zeigt die Trennung der Enantiomere mittels des Winkels $\cos(\theta_{\text{ch}})$ mit den Impulsen von Cl, Br und F. Die Verteilung ist annähernd identisch zur Verteilung bei Laser-Ionisation. Wie Abbildung 5.8 (Mitte) verdeutlicht, scheint hier die Trennung für Wasserstoff besser zu funktionieren, auch wenn dies aufgrund der schlechten Statistik beim Laser-Experiment schwierig zu beurteilen ist. Abbildung 5.9 zeigt die

welcher Konvention diese Bezeichnung erfolgt.

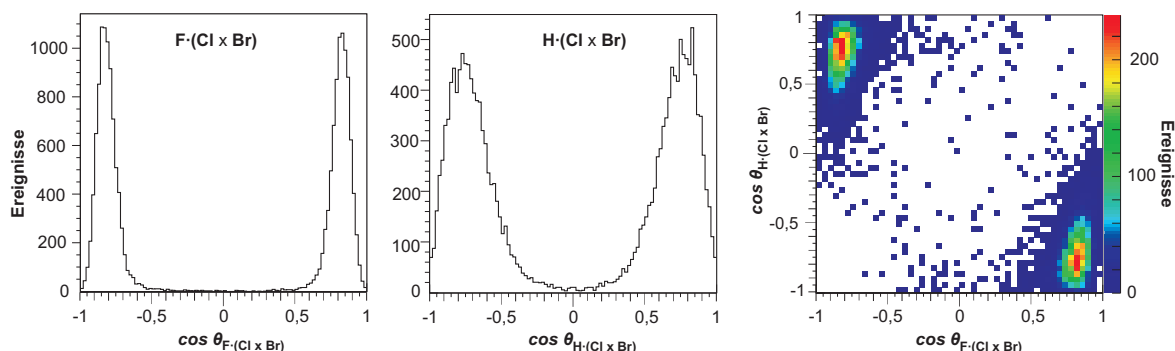


Abbildung 5.8: $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für den Fünfteilchen-Aufbruch am Synchrotron (710 eV). Der Impuls des Fluor (links) liefert eine Verteilung, die derjenigen bei der Laser-Ionisation sehr ähnelt (vgl. Abb.5.5). Für den Impuls des Protons (Mitte) erhält man eine bessere Trennung als beim Laser (Abb. 5.7). Die gute Trennung wird durch die zweidimensionale Darstellung der Spatprodukte bestätigt (rechts).

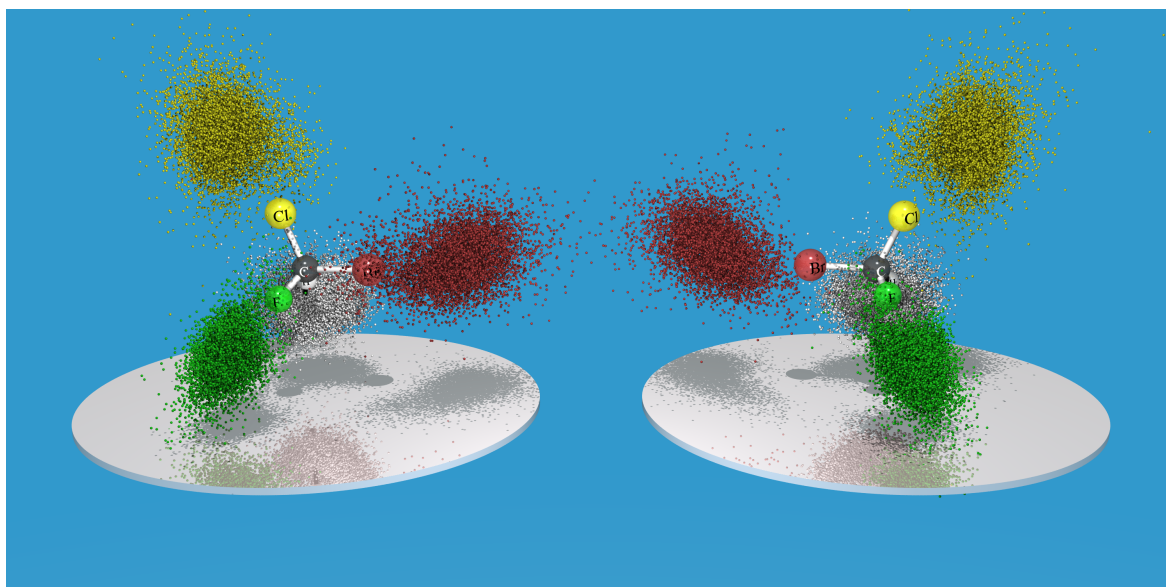


Abbildung 5.9: Impulse im Molekülsystem für die Fragmentation von CHBrClF in fünf einfach geladene Ionen (Synchrotron, 710 eV). Die Darstellung ist wie in Abb. 5.6 mit C^+ als Einheitsvektor (schwarzer Pfeil), Br^+ (rot), Cl^+ (gelb), F^+ (grün) und H^+ (weiß). Auch hier wurde das Kriterium $|\cos(\theta_{\text{ch}})| > 0,6$ für die Zuordnung der Enantiomere verwendet.

dreidimensionale Struktur für einen Teil der gemessenen Fünfteilchen-Fragmentationen.

Auch wenn die gemessenen Impulse eine gute Trennung der Enantiomere ermöglichen: Eine Rekonstruktion der Struktur wäre sicherlich noch überzeugender. Wie bei der oben beschriebenen Simulation wurden die Anfangsposition mittels eines genetischen Algorithmus variiert und die simulierten Impulse mit der Messung verglichen [Kun].

5.1. CHBrClF

Leider konvergieren die Werte oft nicht oder weichen stark von den Gleichgewichtsabständen ab. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Gagnon et al. [GLR⁺08] (s.a. Kapitel 2.3). Die genaue Ursache für diese starke Abweichung ist allerdings noch unklar.

5.1.3 Partielle Fragmentation in vier Ionen

Wie die Resultate des vorigen Kapitels zeigen, sind mehrere Stunden oder Tage Messzeit und eine vergleichsweise große Menge der untersuchten Substanz notwendig, um die Händigkeit einiger Tausend Moleküle zu bestimmen. Zudem lässt sich absehen, dass eine vollständige Fragmentation in einfach geladene atomare Ionen für komplexe Moleküle wenig zielführend ist: Zum einen ist der Prozess, der zu diesen Fragmenten führt, zunehmend unwahrscheinlich; zum anderen stößt die experimentelle Technik bei der Anzahl der in Koinzidenz zu messenden Ionen an ihre Grenzen. Aus diesem Grund ist es notwendig zu untersuchen, welche alternativen Fragmentationskanäle ebenfalls Aufschluss über die Händigkeit geben können. Die Ergebnisse der Kapitel 5.1.3 und 5.1.4 sind in der Veröffentlichung [PKK⁺15] zusammengefasst.

Bei Aufbrüchen, in denen nicht alle Atome des Moleküls als Ionen auftreten, können zwei Fälle unterschieden werden: Zum einen ist es möglich, dass die gemessenen Fragmente zusammen das vollständige Molekül ergeben. Bei vier gemessenen Ionen ist dies der Fall, wenn neben drei atomaren Ionen (beispielsweise F⁺, Cl⁺, Br⁺) ein diatomares Fragment gemessen wurde (CH⁺). Diese Situation wird im Folgenden **partielle Fragmentation** genannt und in diesem Kapitel beschrieben. Da der Summenimpuls der detektierten Fragmente 0 ist, kann die Analyse wie beim Fünftelchen-Aufbruch durchgeführt werden. Wie auf Seite 72 dargestellt, sind mindestens drei linear unabhängige Vektoren zur Bestimmung der Händigkeit notwendig. Eine partielle Fragmentation in drei Ionen kann also nicht verwendet werden, da die drei Impulsvektoren aufgrund der Impulserhaltung nicht unabhängig voneinander sind⁵.

Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass drei oder vier atomare Ionen gemessen wurden und die übrigen Fragmente nicht detektiert wurden - entweder weil sie als neutrales Teilchen abgespalten oder weil sie als Ion aufgrund der begrenzten Detektionseffizienz nicht gemessen wurden (vgl. Kapitel 3.2.3 oder 3.2.4). Dieser Fall wird im Folgenden **unvollständige Detektion** genannt und in Kapitel 5.1.4 beschrieben.

Partielle Fragmentation am Laser

Bei der Untersuchung der Vierteilchen-Aufbrüche wurde zunächst die Impulssumme für einige der kombinatorisch möglichen Fragmentationen berechnet. Falls sich das charakteristische Streifenmuster der Cl- und Br-Isotope zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass alle Fragmente gemessen wurden. Da ein möglicher Dichroismus untersucht werden sollte, wurde die Analyse der partiellen Fragmentation bzw. unvollständigen

⁵Im Hinblick auf die Untersuchung komplexerer Moleküle wird am Ende dieses Kapitels dennoch ein gemessener Dreiteilchen-Aufbruch kurz diskutiert.

Detektion (Kapitel 5.1.4) für zirkuläre Polarisation untersucht (Details siehe Anhang B, Messreihe 2).

Am Laser konnten zwei der möglichen partiellen Fragmentation beobachtet werden: $\{\text{CH}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (**I**) und $\{\text{CF}^+, \text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (**II**). Abbildung 5.11 stellt die beiden Aufbruchkanäle einander gegenüber. In der Darstellung des Summenimpulses (oben) ist zu erkennen, dass der Aufbruch mit CH^+ deutlich mehr Untergrund enthält; dieser stammt vermutlich von Aufbrüchen, bei denen statt des CH^+ ein einzelnes Kohlenstoffion gemessen und das Wasserstoffatom bzw. -ion nicht detektiert wurde. Dieses Problem tritt beim Aufbruch $\{\text{CF}^+, \text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ nicht auf.

Wie bei der vollständigen Fragmentation können aus den Impulsvektoren Winkel definiert werden, die Aufschluss über die Händigkeit der einzelnen Moleküle geben. Abbildung 5.11 zeigt den Winkel $\cos(\theta_{\text{ch}})$, wie in Gleichung 5.1 definiert, für F, Cl und Br bzw. CF, Cl und Br (zweite Reihe). Während die Enantiomere im ersten Fall gut unterschieden werden können, zeigt sich für (**II**), dass die Werte von $\cos(\theta_{\text{ch}})$ nahe 0 liegen. Dies deutet auf eine koplanare Anordnung der Fragmente hin - da das vierte Fragment in diesem Fall ein Proton ist, scheint dieser Befund plausibel. In Abbildung 5.11 (untere Reihe) sind die zwei möglichen Spatprodukte gegeneinander aufgetragen. Für CH^+ ist die Trennung deutlich besser als für H^+ im Fall der vollständigen Fragmentation (vgl. Abbildung 5.7). Für Kanal (**II**) ist das Proton fast isotrop verteilt. Dieser eignet sich somit schlecht zur Trennung der Enantiomere.

Abbildung 5.10 zeigt die dreidimensionale Darstellung der Impulse im Molekülsystem für Aufbruch (**I**). Abgesehen von einigen „Irrläufern“, die vermutlich vom Untergrund herrühren, sind die Enantiomere gut getrennt.

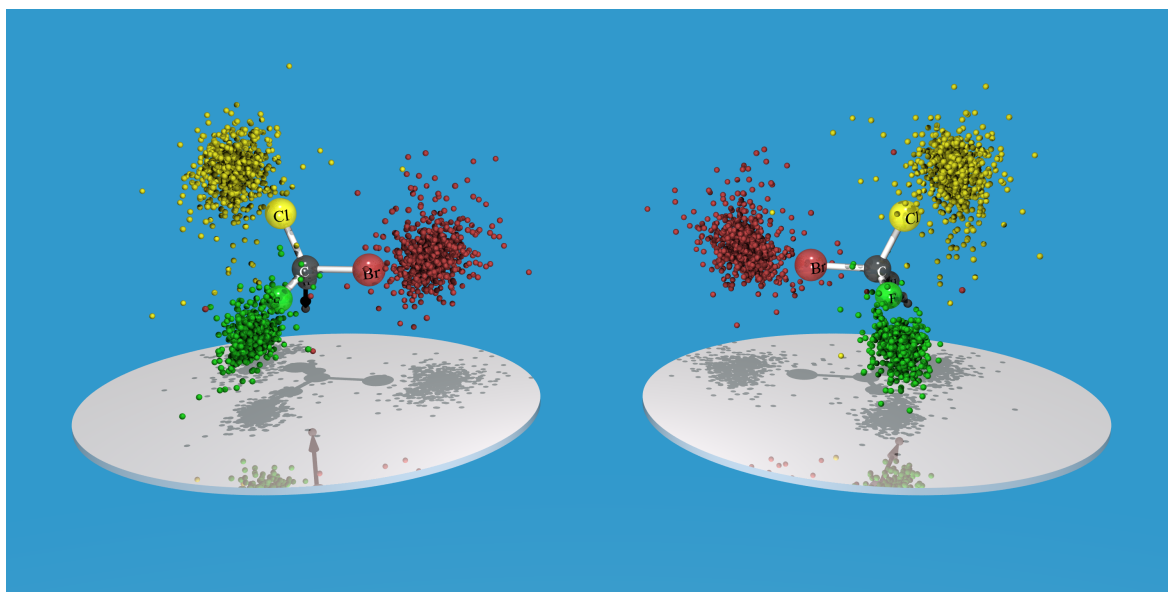


Abbildung 5.10: Impulse im Molekülsystem für die Fragmente CH^+ , F^+ , Cl^+ und Br^+ (Laser-Ionisation). Die Darstellung erfolgt analog zu 5.6 mit CH^+ als Einheitsvektor (schwarzer Pfeil), Br^+ (rot), Cl^+ (gelb) und F^+ (grün). Es wurden Ereignisse mit $|\cos(\theta_{\text{ch}})| > 0,6$ verwendet.

5.1. CHBrClF

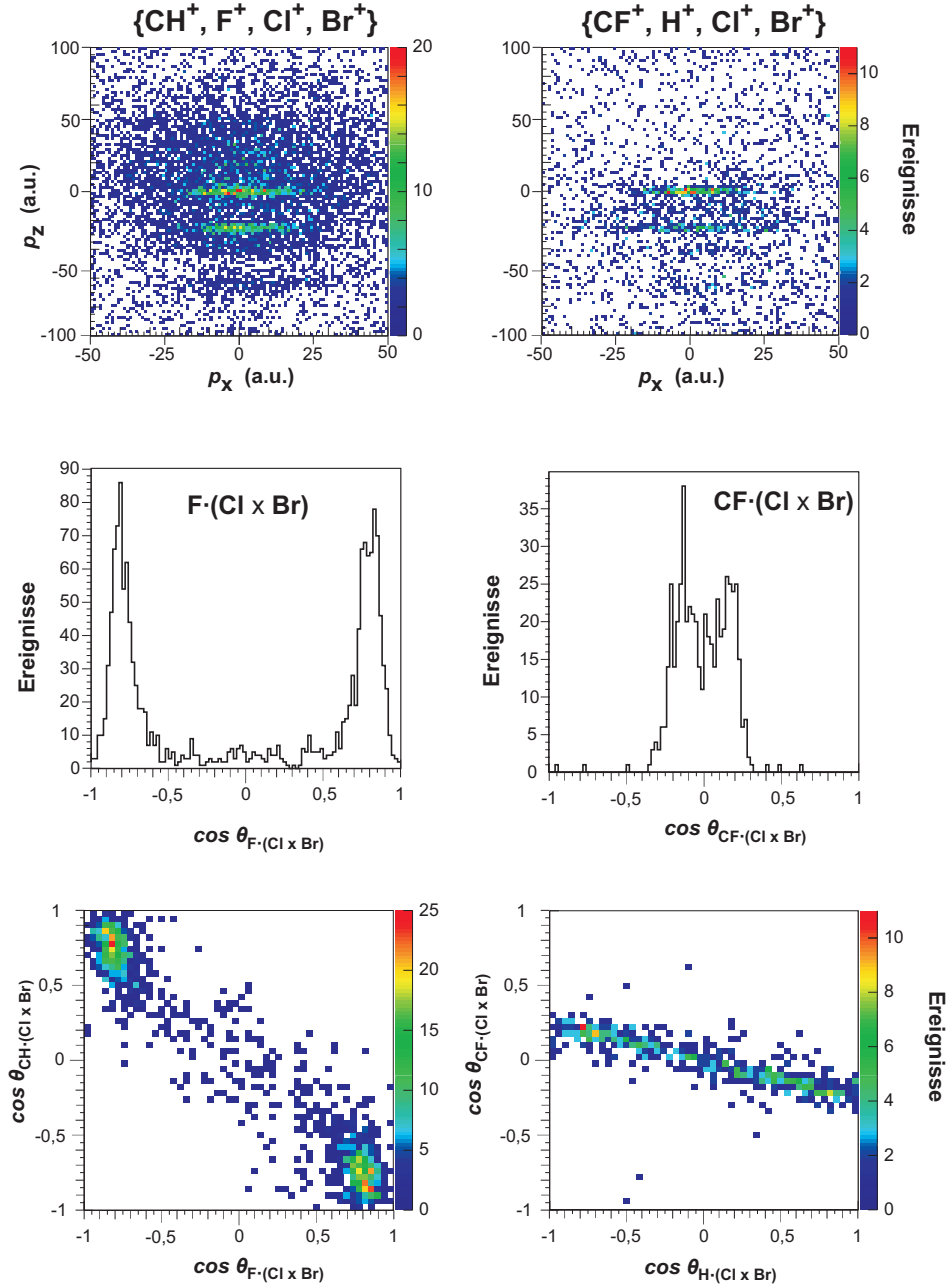


Abbildung 5.11: Partielle Fragmentation in vier Ionen, gemessen am Laser. Dargestellt sind der Summenimpuls der gemessenen Fragmente (oben), das Spatprodukt $F \cdot (Cl \times Br)$ bzw. $CF \cdot (Cl \times Br)$ (Mitte) und die zweidimensionale Darstellung der Spatprodukte (unten).

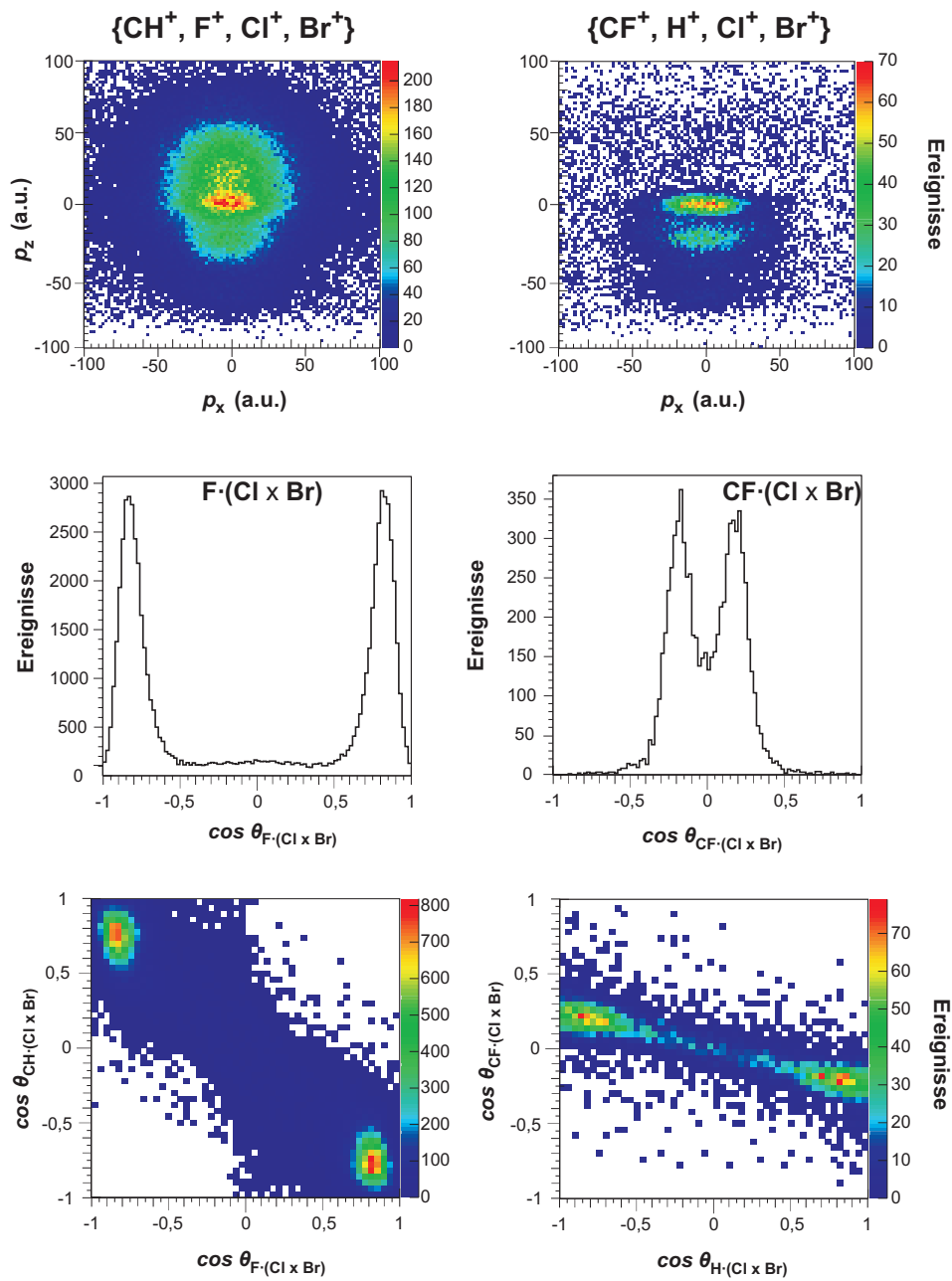


Abbildung 5.12: Partielle Fragmentation in vier Ionen, gemessen am Synchrotron (710 eV). Dargestellt sind der Summenimpuls der gemessenen Fragmente (oben), das Spatprodukt $F \cdot (Cl \times Br)$ bzw. $CF \cdot (Cl \times Br)$ (Mitte) und die zweidimensionale Darstellung der Spatprodukte (unten).

Partielle Fragmentation am Synchrotron

Bei der Messung am Synchrotron konnten ebenfalls die Aufbruchkanäle $\{\text{CH}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (**I**) und $\{\text{CF}^+, \text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (**II**) identifiziert werden. Abbildung 5.12 zeigt die Ergebnisse. Bei Kanal (**I**) ist der Untergrund deutlich stärker als bei der Messung am Laser, wie im Summenimpuls zu erkennen ist (obere Reihe). Dies ist auch in den Trippelprodukten (zweite Reihe) zu erkennen. Als Grund für diesen Unterschied kommen sowohl experimentelle als auch fundamentale physikalische Ursachen in Betracht: Bei der Messung am Synchrotron wurde ein geringeres Spektrometerfeld verwendet, sodass die Trennung der Massen etwas schlechter war. Dennoch scheint der Anteil des Untergrunds beim Laser deutlich kleiner zu sein, was darauf hindeutet, dass hier mit größerer Wahrscheinlichkeit das Fragment CH^+ entstand als am Synchrotron.

Im Gegensatz zum Experiment am Laser scheint sich der Aufbruch in $\{\text{CF}^+, \text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (**II**) am Synchrotron eher zur Trennung der Enantiomere zu eignen.

Entgegen der Erwartung ist die Ausbeute in beiden Fragmentationen nicht wesentlich besser als für die Fragmentation in fünf Ionen. Dies gilt sowohl für das Experiment am Laser wie für das am Synchrotron. Wenn man die höhere Nachweiseffizienz für einen Vierteilchen-Aufbruch berücksichtigt, ist die Wahrscheinlichkeit (unter den gegebenen experimentellen Parametern) für den Aufbruch $\{\text{CH}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ sogar geringer. Als Ursache wird vermutet, dass das CH^+ -Ion bevorzugt in einem angeregten elektronischen oder Schwingungszustand erzeugt wird und weiter dissoziiert. Für komplexere Moleküle, bei denen eine vollständige Fragmentation zunehmend unwahrscheinlich und schwierig zu detektieren ist, kann die Untersuchung der partiellen Fragmentation dennoch vielversprechend sein.

Nicht identifizierte Kanäle: $\{\text{CCl}^+, \text{H}^+, \text{F}^+, \text{Br}^+\}$ und $\{\text{CBr}^+, \text{H}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+\}$

Die beiden Kanälen, bei denen entweder Chlor oder Brom mit dem Kohlenstoff verbunden bleibt, konnten bei keinem der beiden Experimente mit Sicherheit identifiziert werden. Zwar sind beim Laserexperiment schwache Linien in der Impulssumme zu sehen; mangels Statistik kann jedoch keine klare Aussage getroffen werden. In den Daten, die am Synchrotron gewonnen wurden, sind für diese beiden Kanäle keine Strukturen im Koinzidenzspektrum erkennbar, sodass auf eine genauere Untersuchung verzichtet wurde.

Vollständige Fragmentation in drei Ionen

Ein vollständiger Drei-Teilchen-Aufbruch ist für die Bestimmung der Absolutkonfiguration irrelevant, da die Impulse der Fragmente aufgrund der Impulserhaltung (nahezu) in einer Ebene liegen. Für Experimente an komplexeren Molekülen ist es jedoch interessant zu wissen, welche Verbindungen als einfach geladenes Ion auftreten können.

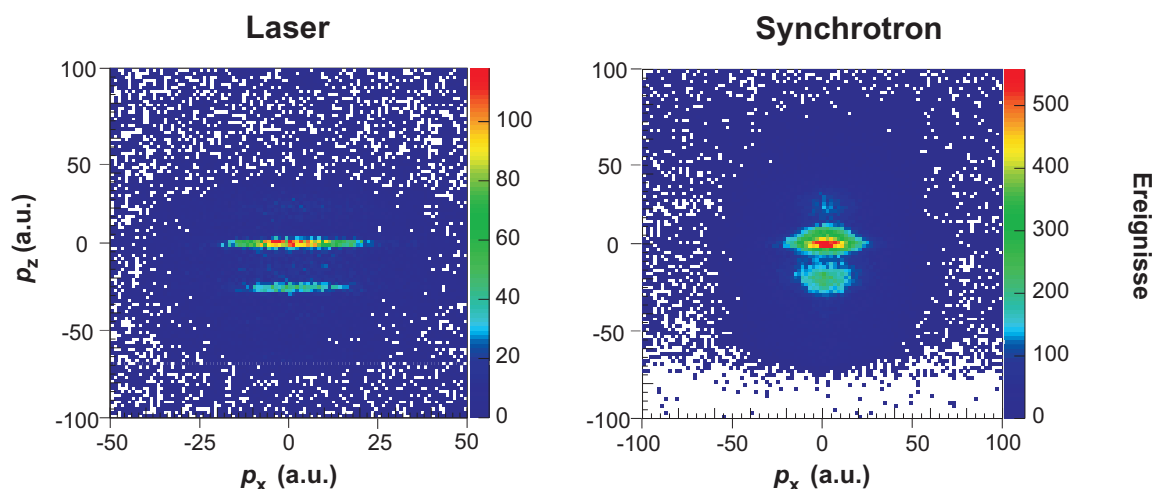


Abbildung 5.13: Aufbruch von CHBrClF in die Fragmente CHF^+ , Cl^+ , Br^+ , gemessen am Laser (links) und am Synchrotron bei 710 eV (rechts). Die Impulse wurden berechnet für die Fragmente CHF^+ , $^{35}\text{Cl}^+$, $^{79}\text{Br}^+$. Die schmalen Isotopenlinien in p_z -Richtung sind ein klares Indiz dafür, dass alle Fragmente detektiert wurden. Man beachte die unterschiedliche Skalierung in p_x .

{ CHF^+ , Cl^+ , Br^+ }

Wenn man die Impulserhaltung für den Aufbruch { CHF^+ , Cl^+ , Br^+ } überprüft, finden sich wieder die Isotopenlinien, die auf eine vollständige Fragmentation hindeuten. Abbildung 5.13 zeigt den Summenimpuls für die Messung am Laser (links) und Synchrotron (rechts). Da der Summenimpuls klein ist, scheint es plausibel, dass das Wasserstoffatom an einem der schweren Fragmente CF^+ , Cl^+ oder Br^+ angelagert ist. Der Massenunterschied durch ein zusätzliches Proton ist jedoch geringer als der Isotopeneffekt in Cl und Br, wodurch die Analyse erschwert wird. Durch Ausprobieren der verschiedenen Möglichkeiten wurde für das Experiment am Laser festgestellt, dass Impulserhaltung und Häufigkeitsverteilung in den Isotopenlinien am ehesten dem Aufbruch CHF^+ , Cl^+ , Br^+ entsprechen⁶.

Wie bereits bemerkt, war die Massenauflösung des Spektrometers, das am Synchrotron verwendet wurde, etwas schlechter. Aufgrund der breiten Peaks in der Impulserhaltung war es hier leider nicht möglich, den Linien eindeutig die Fragmente CHF, Cl, Br zuzuordnen.

Auch wenn der gefundene Aufbruch für die Bestimmung der Absolutkonfiguration von CHBrClF nicht geeignet ist, können wir aus den Daten schließen, dass es bei der Fragmentation komplexerer Halogenalkane vielversprechend sein kann, nach Aufbrüchen zu

⁶Bei zwei Teilchen kann statt des Summenimpulses in x - und z -Richtung auch der Summenimpuls der zwei Teilchen gegen die Differenz der Impulse aufgetragen werden. Dieses Histogramm gibt Aufschluss darüber, wie die beobachtete Gesamtmasse auf die zwei Fragmente aufgeteilt ist. Analog ließe sich sicherlich auch für drei Teilchen ein Histogramm finden, das hierüber Aufschluss gibt.

5.1. CHBrClF

suchen, in denen die Verbindung CHF intakt geblieben ist.

Zusammenfassung der partiellen Fragmentation

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Absolutkonfiguration auch bestimmt werden kann, wenn das Molekül nicht vollständig fragmentiert und molekulare Ionen gemessen werden. Insbesondere, wenn der Aufbruch $\{\text{CH}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (**I**) vom Untergrund getrennt werden kann, ist er zur Bestimmung der Absolutkonfiguration geeignet. Allerdings ist die Ausbeute für die gefundenen partiellen Fragmentationen nicht höher als für den vollständigen Aufbruch. Im Fall größerer Moleküle kann die Untersuchung entsprechender Fragmentationskanäle dennoch vielversprechend sein.

5.1.4 Unvollständige Detektion der Fragmente

Bereits im vorigen Kapitel wurde die Möglichkeit erwähnt, dass bei einer Fragmentation die gemessenen Ionen zusammen nicht die Gesamtmasse des Ursprungsmoleküls ergeben (unvollständige Detektion). Dies ist entweder der Fall, wenn bei der Fragmentation ein Neutralteilchen entsteht, oder wenn ein entstandenes Ion nicht detektiert wurde. Insbesondere bei der Messung am Synchrotron zeigten sich Strukturen in den Koinzidenz-Spektren, die auf unvollständige Fragmentationen hindeuten (Abb. 5.14). Aber auch in den Daten, die am Laser gewonnen wurden, sind die entsprechenden Aufbrüche zu finden. Wie Tabelle 5.3 am Beispiel des Laser-Datensatzes (Messreihe 2) zeigt, ist die Ausbeute für diese Kanäle deutlich besser als für die bisher untersuchten.

Messung von vier geladenen Fragmenten (Laser)

Bei einem unvollständigen Aufbruch erfüllen die Impulse der gemessenen Fragmente offensichtlich nicht die Impulserhaltung. Aus diesem Grund kann der Algorithmus,

Fragmentation	Ausbeute (Ereignisse)	rel. Ausbeute
$\text{CHBrClF}^{5+} \rightarrow \{\text{C}^+, \text{H}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$	2485	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$\text{CHBrClF}^{4+} \rightarrow \{\text{CH}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$	3466	$6,4 \cdot 10^{-6}$
$\text{CHBrClF}^{4+} \rightarrow \{\text{CF}^+, \text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$	2008	$3,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{CHBrClF}^{4+,5+} \rightarrow [\text{Br}]^{+,0} + \{\text{C}^+, \text{H}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+\}$	$4,6 \cdot 10^5$	$8,5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 5.3: Gesamtanzahl der Ereignisse für verschiedene Aufbruchkanäle am Laser. Die relative Ausbeute ist als Anteil des entsprechenden Kanals an der Gesamtanzahl der gemessenen Ereignisse definiert. In geschweiften Klammern sind die Ionen aufgeführt, die detektiert wurden, in eckigen Klammern diejenigen, über die keine Aussage getroffen werden kann.

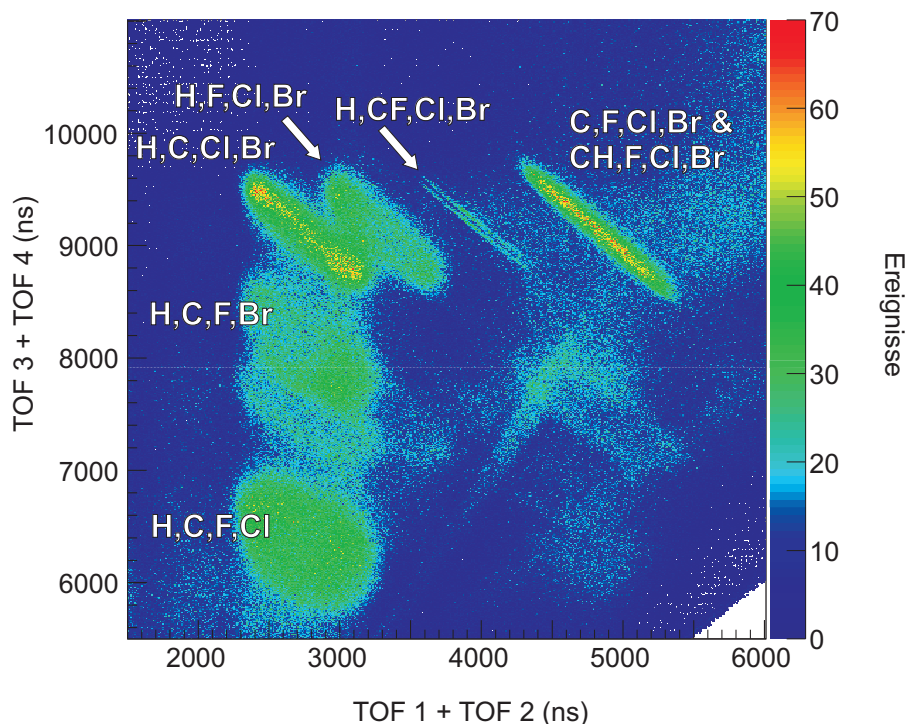


Abbildung 5.14: Viertelchen-Koinzidenzspektrum für CHBrClF (Synchrotron, 710 eV). Auf der x-Achse ist die Summe der Flugzeiten von erstem und zweitem Fragment aufgetragen, auf der y-Achse die Summe der dritten und vierten Flugzeit. Die Aufbrüche, bei denen alle Fragmente detektiert wurden (partielle Fragmentation) sind als schmale Linien zu erkennen, bei unvollständiger Detektion ergeben sich breite Maxima.

der in Kapitel 4.4 beschrieben ist, nicht verwendet werden. Stattdessen wird aus dem Treffer mit der kleinsten Flugzeit der Impuls des leichtesten Fragmentes berechnet usw. Dem fehlenden Fragment wird der negative Summenimpuls zugeordnet. Abbildung 5.15 (links) zeigt dies für die Messung am Laser für den Aufbruch $\{H^+, F^+, C^+, Cl^+\}$. Das Maximum in der Verteilung des rekonstruierten Impulses liegt in etwa bei dem Wert für das gemessene Fragment Br^+ . Die übrigen Strukturen, sowie die breite Verteilung hin zu hohen Impulsen stammen wahrscheinlich aus dem Untergrund (s. detaillierte Diskussion im folgenden Abschnitt). Durch Setzen von Impulsfenstern kann versucht werden, den Untergrund weiter zu reduzieren. Abbildung 5.15 (Mitte) zeigt $\cos(\theta_{ch})$ für $H.(Cl \times F)$. Auch wenn zwei schwache Maxima zu erkennen sind, ist eine zuverlässige Trennung der Enantiomere nicht möglich. Dies bestätigt sich in der zweidimensionalen Darstellung der Winkel in Abbildung 5.15 (rechts). Die Maxima liegen, wie für C^+ und H^+ zu erwarten, auf der Hauptdiagonalen. Allerdings ist die Verteilung so breit, dass eine Trennung der Enantiomere willkürlich wäre.

5.1. CHBrClF

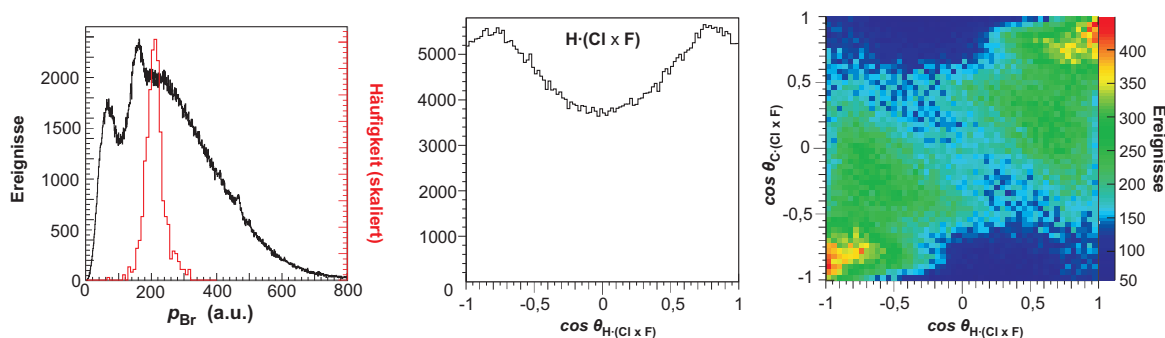


Abbildung 5.15: Rekonstruierter Impuls für Br^+ beim Viertelchen-Aufbruch am Laser (links); dieser wird als negative Impulssumme der detektierten Fragmente H^+ , F^+ , C^+ , Cl^+ definiert. Man erkennt ein Maximum beim Impuls des geladenen Fragments (etwa 200 a.u.); die übrigen Strukturen konnten nicht identifiziert werden. Der Winkel $\text{H}(\text{Cl} \times \text{F})$ zeigt eine mögliche Trennung der Enantiomere (Mitte), die auch in der zweidimensionalen Auftragung der beiden möglichen Spatprodukte zu erkennen ist. Da die Impulse von H^+ und C^+ in ähnliche Richtungen zeigen, liegen die Maxima in diesem Fall auf der Hauptdiagonalen. Für die Darstellungen der Winkel wurden die gleichen Impulsfenster verwendet, die in Kapitel 5.1.2 zur Definition der Flugzeitfenster verwendet wurden: 100 a.u. für H^+ , 200 a.u. für F^+ , 250 a.u. für C^+ bzw. 300 a.u. für Cl^+ und Br^+ .

Messung von vier geladenen Fragmenten (Synchrotron)

Aufgrund der spezifischeren Ionisation und besserer experimenteller Einstellungen enthalten die Daten aus der Synchrotronmessung weniger Untergrund. Abbildung 5.16 zeigt die rekonstruierten Impulse für die Kanäle $\{\text{H}^+, \text{C}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+\}$, $\{\text{H}^+, \text{C}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ und $\{\text{H}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$.

Zum Vergleich sind die Impulsverteilungen des entsprechenden Fragments beim vollständigen Fünfteilchen-Aufbruch in rot eingezeichnet. Man erkennt, dass die Verteilungen im Fall des Broms und des Kohlenstoffs recht gut übereinstimmen. Dies kann zum einen bedeuten, dass der Hauptanteil der Ereignisse aus einer Fragmentation stammt, bei der das Ion entstand, aber nicht detektiert wurde. Da die Ausbeute jedoch deutlich höher, und dieser Unterschied sich schlecht allein durch die Detektionseffizienz erklären lässt, liegt der Schluss nahe, dass das neutrale Fragment in beiden Fällen in etwa den Impuls des Ions trägt. Im Fall des Fluors weicht die Verteilung des rekonstruierten Impulses deutlich von derjenigen des Ions aus der vollständigen Fragmentation ab.

Die Tatsache, dass alle rekonstruierten Verteilungen breiter sind als die der gemessenen Impulse, lässt sich entweder durch den Untergrund oder durch die schlechtere Auflösung aufgrund der Rekonstruktion erklären - schließlich ist der Fehler hier ja durch den Gesamtfehler der vier anderen gemessenen Impulse gegeben. Abbildung 5.13 beispielsweise zeigt, dass die Impulssumme bei einem vollständigen Aufbruch in x - und y -Richtung jeweils eine Halbwertsbreite von etwa 20 atomaren Einheiten besitzt. Dies entspricht in etwa der beobachteten Verbreiterung der rekonstruierten Impulse. In den

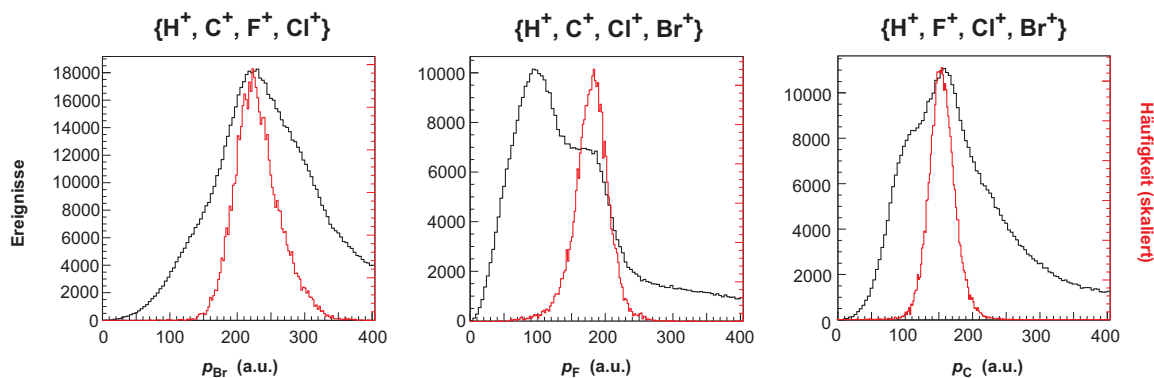


Abbildung 5.16: Rekonstruierte Impulse (schwarz) für das fehlende Fragment bei den Viertelchen-Aufbrüchen $\{H^+, C^+, F^+, Cl^+\}$ (links), $\{H^+, C^+, Cl^+, Br^+\}$ (Mitte) und $\{H^+, F^+, Cl^+, Br^+\}$ (rechts) am Synchrotron. Der dargestellte Impuls ist als negative Impulssumme der vier anderen, gemessenen atomaren Fragmentimpulse definiert. In rot ist der gemessene Impuls des entsprechenden Ions beim vollständigen Aufbruch dargestellt.

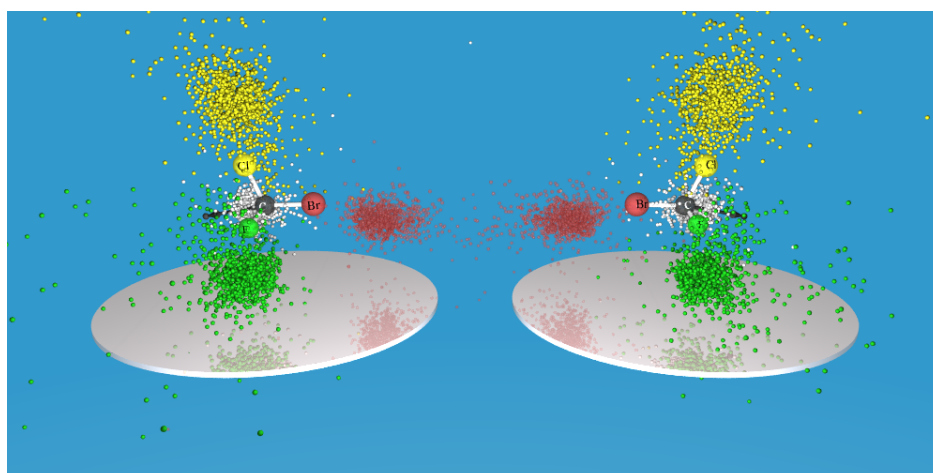


Abbildung 5.17: Impulse im Molekülsystem für H^+ , F^+ , C^+ , Cl^+ (Ionisation am Synchrotron, 710 eV). Die Darstellung erfolgt analog zu 5.6 mit C^+ als Einheitsvektor (schwarzer Pfeil), H^+ (weiß), Cl^+ (gelb) und F^+ (grün). Der rekonstruierte Impuls Br^+ (rot) des Broms ist durch semitransparente Kugeln angedeutet. Für die Trennung der Enantiomere wurde das Kriterium $\cos(\theta_{ch}) > 0,6$ angewandt.

rekonstruierten Impulsen des Fluors (Mitte) bzw. des Kohlenstoffs (links) zeigen sich Strukturen, die darauf hindeuten, dass unterschiedliche Prozesse beteiligt sind.

Mit Impulsfenstern (s. Bildunterschrift) lässt sich der Untergrund weiter reduzieren. Abbildung 5.18 zeigt $\cos(\theta_{ch})$ für die verschiedenen Aufbruchkanäle. Insbesondere der Kanal $\{H^+, F^+, Cl^+, Br^+\}$ verspricht eine recht gute Trennung der Enantiomere. Dies

5.1. CHBrClF

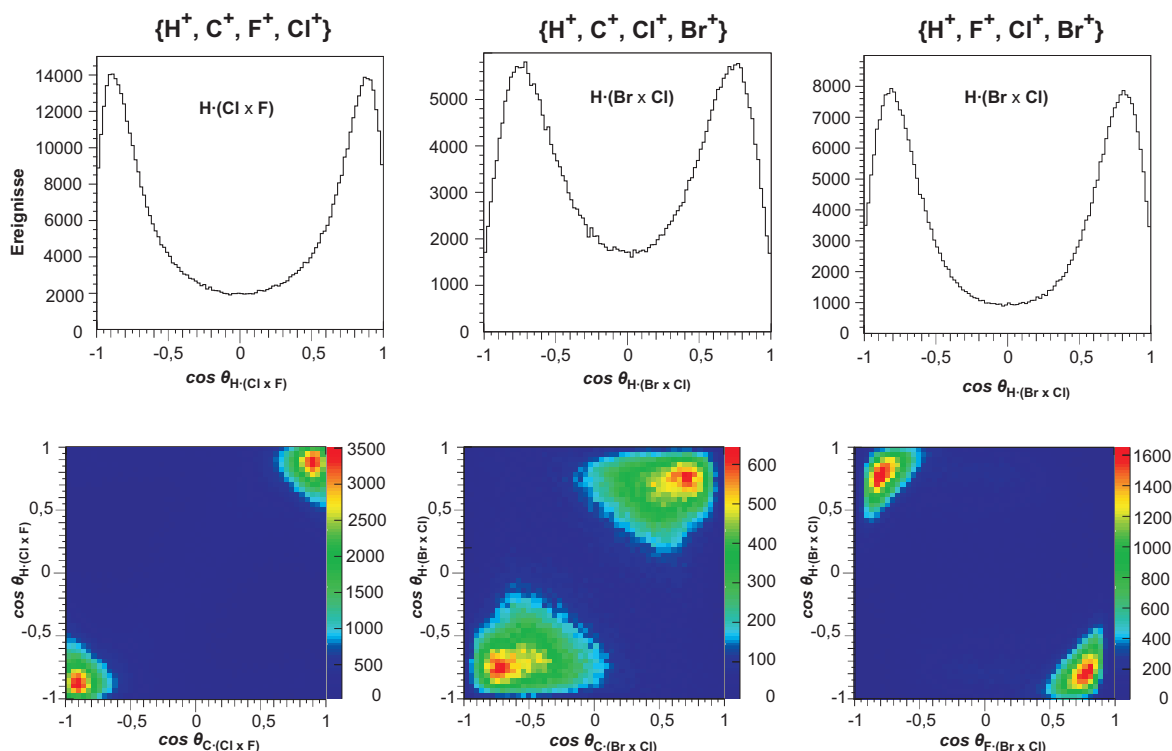


Abbildung 5.18: $\cos(\theta_{ch})$ für die Viertelchen-Aufbrüche $\{H^+, F^+, C^+, Cl^+\}$ (links), $\{H^+, C^+, Cl^+, Br^+\}$ (Mitte) und $\{H^+, F^+, Cl^+, Br^+\}$ (rechts), gemessen am Synchrotron (710 eV). Die Farbskala stellt die Anzahl der Ereignisse dar. Für die Impulse der Ionen wurden die gleichen Bedingungen gefordert wie in Abbildung 5.15. Für den rekonstruierten Impuls wurde ein Impulsbetrag von weniger als 300 a.u. gefordert. Das zweidimensionale Schaubild zeigt eine deutliche Trennung der Enantiomere. Die Darstellung wurde so gewählt, dass das R-Enantiomer rechts, das S-Enantiomer links zu finden ist. Da die Impulse von C^+ und H^+ in die selbe Richtung zeigen, liegen die Werte in diesem Fall auf der Hauptdiagonalen.

wird wiederum durch die dreidimensionale Darstellung der Impulse im Molekülsystem bestätigt (Abbildung 5.17).

Messung von drei geladenen Fragmenten (Synchrotron)

Auch bei der Messung von drei geladenen Fragmenten sind Strukturen in den Flugzeit-Koinzidenzspektren der Synchrotronmessung zu erkennen, die mit vollständigen und unvollständigen Aufbrüchen von CHBrClF identifiziert werden konnten (Abbildung 5.19). Bei der Messung am Laser war der Untergrund in den Dreiteilchen-Spektren so groß, dass eine Trennung der Enantiomere nicht aussichtsreich erschien. Der Übersichtlichkeit halber wird auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet.

Das Hauptinteresse beim Dreiteilchen-Aufbruch liegt in den unvollständigen Fragmentationen, die von der Ausbeute vergleichbar mit den unvollständigen Viertelchen-

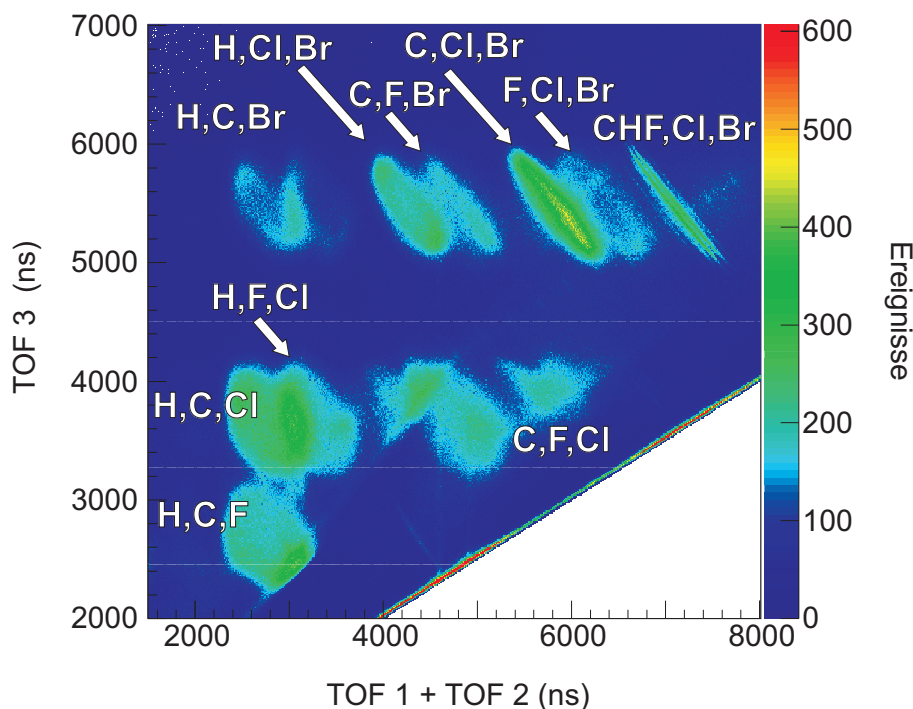


Abbildung 5.19: Dreiteilchen-Koinzidenzspektrum für CHBrClF (Synchrotron). Auf der x-Achse ist die Summe der Flugzeiten von erstem und zweitem Fragment gezeichnet, auf der y-Achse die dritte Flugzeit. Die Aufbrüche, bei denen alle Fragmente detektiert wurden (partielle Fragmentation) sind als schmale Linien zu erkennen, bei unvollständiger Detektion ergeben sich breite Maxima.

Aufbrüchen sind. Bei zwei „verlorenen“ Teilchen kann nicht beurteilt werden, ob diese zusammengeblieben sind bzw. wie der fehlende Impuls der detektierten Teilchen auf die beiden übrigen Fragmente verteilt ist. Da im Vierteilchen-Aufbruch der Anteil der intakten Ionen sehr gering ist, ist damit zu rechnen, dass sich zwei geladene oder neutrale Fragmente abgespalten haben. Für die Analyse der Absolutkonfiguration wird der fehlende Gesamtimpuls dem schwereren Fragment zugewiesen.

Man erkennt, dass die rekonstruierten Impulse wiederum in einem Bereich liegen, der den gemessenen Impulsen entspricht (Abbildungen 5.20 (a-c)). Von den sieben Aufbruchkanälen, die im Koinzidenzspektrum identifiziert wurden und von anderen Kanälen getrennt werden können, versprechen die folgenden drei die beste Trennung der Enantiomere (Abbildungen 5.20 (d-f)):

- H^+ , Cl^+ , Br^+
- C^+ , F^+ , Br^+
- C^+ , F^+ , Cl^+

5.1. CHBrClF

Fragmentation	Ausbeute (Ereignisse)	rel. Ausbeute
$\text{CHBrClF}^{5+} \rightarrow \{\text{C}^+, \text{H}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$	$4,7 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{CHBrClF}^{4+,5+} \rightarrow [\text{Br}]^{+,0} + \{\text{C}^+, \text{H}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+\}$	$5,97 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CHBrClF}^{3+,4+,5+} \rightarrow [\text{H},\text{Br}]^{2+,+,0} + \{\text{C}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+\}$	$2,19 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHBrClF}^{3+,4+,5+} \rightarrow [\text{H},\text{Cl}]^{2+,+,0} + \{\text{C}^+, \text{F}^+, \text{Br}^+\}$	$1,05 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHBrClF}^{3+,4+,5+} \rightarrow [\text{C},\text{F}]^{2+,+,0} + \{\text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$	$1,45 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.4: Gesamtanzahl der Ereignisse und relative Häufigkeit für verschiedene Aufbruchkanäle am Synchrotron. In geschweiften Klammern sind die Ionen aufgeführt, die detektiert wurden, in eckigen Klammern diejenigen, über die keine Aussage getroffen werden kann. Der Effizienzgewinn der Dreiteilchen-Aufbrüche im Vergleich zur vollständigen Fragmentation beträgt knapp zwei Größenordnungen. Die relative Ausbeute ist als Anteil des entsprechenden Kanals an der Gesamtanzahl der gemessenen Ereignisse definiert.

Bei den letzten beiden Kanälen ist nicht sofort ersichtlich, welche Reihenfolge für das Spatprodukt der Konvention ($\cos(\theta_{\text{ch}}) > 1$) \leftrightarrow R – CHBrClF entspricht. Mit der simulierten Coulomb-Explosion eines der beiden Enantiomere (s. Kapitel 5.1.1) wurde das korrekte Vorzeichen überprüft. Die Trennung der Enantiomere ist zu erkennen, allerdings deutlich weniger klar als im Fall der vollständigen Fragmentation. Die dreidimensionale Darstellung im Molekülsystem (5.20 (g-i)) bestätigt die Wahl des Vorzeichens. Die anderen Aufbrüche, die in Abbildung 5.19 identifiziert wurden, zeigen entweder eine isotrope Verteilung des Spatprodukts oder Maxima nahe 0. Ob die Ursache hierfür in der schlechten Trennung vom Untergrund liegt oder in den Prozessen bei der Ionisation und Fragmentation, kann aus den vorliegenden Daten nicht beurteilt werden. Wegen des starken Untergrunds eignen sich die gezeigten Aufbrüche nicht für Koinzidenzanalysen. Selbst bei einem Wert $\cos(\theta_{\text{ch}})$ von 0,8 besteht für ein individuelles Ereignis eine Wahrscheinlichkeit von fast 50 %, dass es sich nicht um die gesuchte Fragmentation handelt.

Zusammenfassung zur unvollständigen Detektion

Einige der Aufbrüche, bei denen nicht alle Fragmente gemessen wurden, weisen eine deutliche Trennung zwischen den beiden Enantiomeren auf. Allerdings ist hier der Untergrund so stark, dass sich für individuelle Ereignisse die Händigkeit nicht bestimmen lässt. Dies ist insbesondere für die Messung am Laser der Fall. Durch eine bessere Kontrolle der experimentellen Parameter (insbesondere Restgasdruck in der Kammer, Anzahl der gemessenen Ereignisse pro Sekunde und Schwellen-Einstellungen des Detektors) ließe sich der Untergrund noch etwas reduzieren. Eine höhere Spektrometer-Spannung trennt die „Inseln“ in den Abbildungen 5.14 und 5.19 besser voneinander, was zu einer besseren Separation der verschiedenen Aufbruchkanäle führt. Trotz des

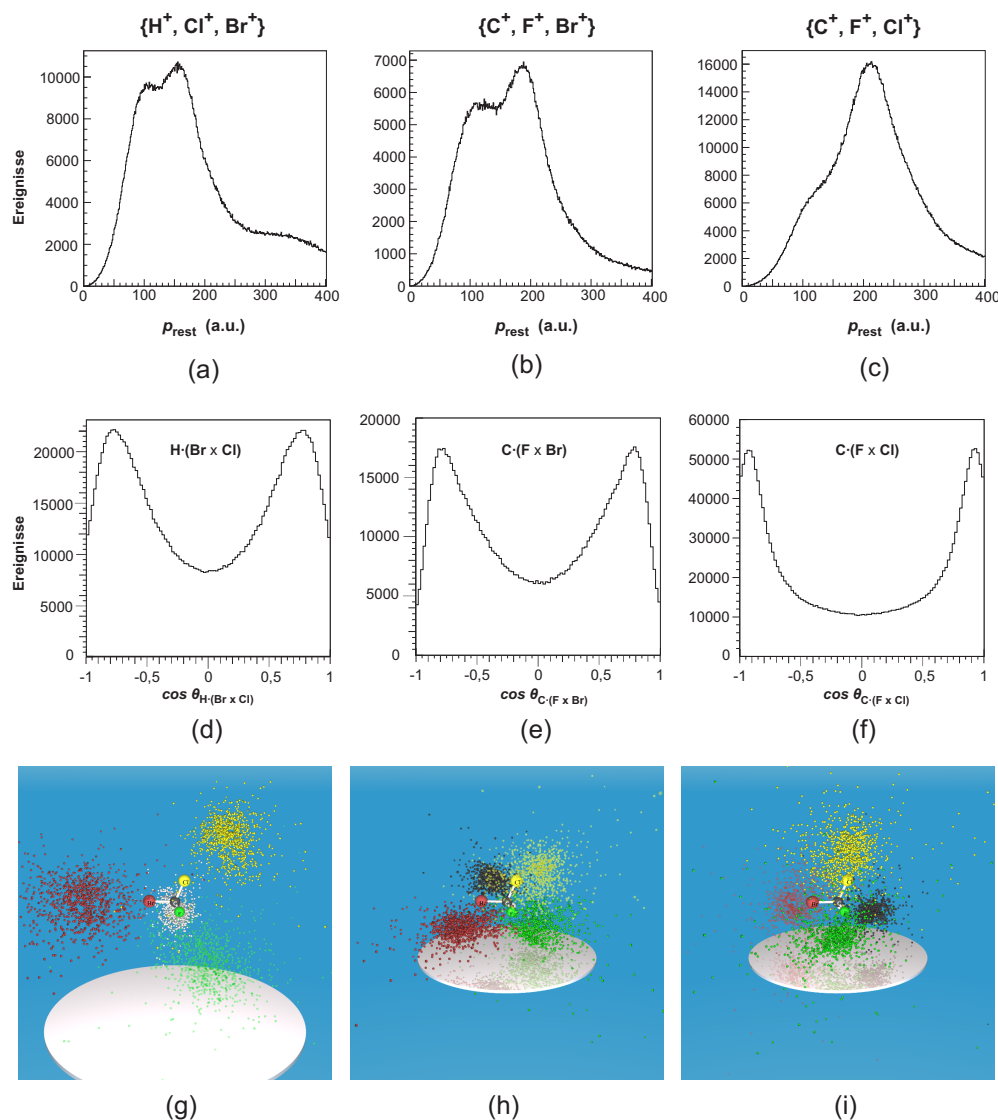


Abbildung 5.20: Unvollständiger Aufbruch von CHBrClF in drei Teilchen: $\{\text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$ (linke Spalte), $\{\text{C}^+, \text{F}^+, \text{Br}^+\}$ (mittlere Spalte), $\{\text{C}^+, \text{F}^+, \text{Cl}^+\}$ (rechte Spalte), gemessen am Synchrotron (710 eV). Dargestellt sind jeweils der Impuls des fehlenden Fragments, der Winkel $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die gemessenen Fragmente und die Impulse im Molekülsystem. Dabei wurden die gleichen Bedingungen an die Impulse gesetzt wie in Abbildung 5.18. Für das dargestellte R-Enantiomer wurden alle Werte $\cos(\theta_{\text{ch}}) > 0,01$ verwendet. Da der gemessene Impulse des Protons deutlich kleiner ist als die Impulse der anderen Teilchen, erscheinen die normierten Impulse in Abbildung (g) größer als bei den anderen Fragmentationskanälen.

Untergrunds könnten die diskutierten Aufbruchkanäle für die Bestimmung des Enantiomerenexzesses (EE) nützlich sein: Wenn sich in einer Messung mit bekanntem EE herausstellt, dass die untergrundbereinigten Maxima die Enantiomerverteilung wider-

5.1. CHBrClF

spiegeln, können auch diese unvollständigen Kanäle für künftige Bestimmungen des EE hinzugezogen werden.

5.1.5 Vergleich mit folieninduzierter Coulomb-Explosion

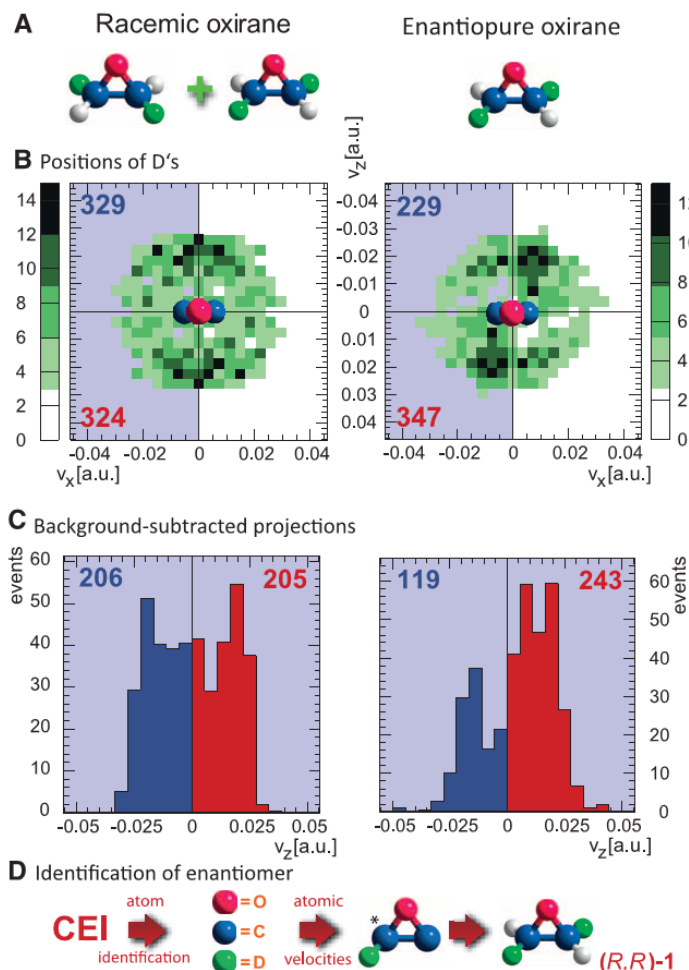


Abbildung 5.21: Bestimmung der Absolutkonfiguration von Dideutero-Oxiran (A) mittels folieninduzierter Coulomb-Explosion (Abbildung mit Genehmigung der AAAS aus [HZG⁺13]). Dargestellt sind die Impulse des Deuteriums im Molekülsystem (B,C). Die z -Achse ist definiert durch die beiden Kohlenstoffatome, die x -Achse ist senkrecht zur C-O-C-Ebene. Während das Razemat eine symmetrische Verteilung aufweist, zeigt die enantiomerreine Probe eine Asymmetrie. Durch Vergleich mit dem Strukturmodell wurde die Absolutkonfiguration der vorliegenden Spezies als (R,R) -2,3-Dideutero-Oxiran bestimmt (D).

Auch wenn die Dreiteilchen-Aufbrüche eine weitaus schlechtere Trennung der Enantiomere versprechen als die vollständige Fragmentation, könnten sie im Fall einer en-

antiomerreinen Probe doch zur Bestimmung der Absolutkonfiguration herangezogen werden. Dies lässt sich aus dem Vergleich der obigen Ergebnisse mit den Resultaten eines Experiments zur Bestimmung der Absolutkonfiguration mittels folieninduzierter Coulomb-Explosion folgern [HZG⁺13, HZS⁺14]⁷.

In dieser Messung, die fast zeitgleich mit den hier dargestellten Daten publiziert wurde, untersuchte eine Kollaboration aus Physikern und Chemikern das chirale Epoxid Dideutero-Oxiran. Das Strukturmodell ist in Abbildung 5.21(A) dargestellt. Das Molekül besitzt zwei chirale Zentren; die Händigkeit wird durch die Position der verschiedenen Deuteronen und Protonen bestimmt. In der zitierten Messung wurde das Razemat sowie eine enantiomerreine Probe (97,5 %) untersucht. Letztere wurde in einer komplexen asymmetrischen Synthese unter der Verwendung von chiralem (+)-Diisopropyltartrat hergestellt.

Die Proben wurden am Pelletron-Beschleuniger des Max-Planck-Instituts für Kernphysik (Heidelberg) untersucht. Dabei wurde die Probe in einer Kaltkathode ionisiert, mit 2 MeV beschleunigt und durch eine Kohlenstoffolie („Diamond-like Carbon (DLC)“) geschickt, die die Elektronen „abstreift“. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit erfolgt die Massen- und Impulsseparation im Gegensatz zu COLTRIMS mit magnetischen Feldern.

Abbildung 5.21(B) zeigt die Impulse des Deuterons im Molekülsystem. Die z -Achse ist durch die beiden Kohlenstoffatome definiert, die x -Achse ist der Normalenvektor auf die Ebene des C-O-C-Rings. Während die Verteilung für das Razemat annähernd symmetrisch ist, weist die enantiomerreine Probe eine Asymmetrie auf. Aufgrund der Richtung der Deuteron-Impulse wird das untersuchte Enantiomer als (R,R)-2,3-Dideutero-Oxiran identifiziert (Abbildung 5.21D). Mittlerweile konnte die experimentell bestimmte Absolutkonfiguration durch chemische Analogien mit derjenigen von (+)-Glycerinaldehyd (C₃H₆O₃) verknüpft werden, sodass eine weitere Bestätigung für Fischers Zuordnung zwischen Vorzeichen der optischen Aktivität und Absolutkonfiguration (s. Seite 9) erbracht wurde [ZHG⁺14].

Angesichts der Tatsache, dass eine fast enantiomerreine Probe verwendet wurde, erscheint die Trennung in Abbildung 5.21(C) nicht sehr überzeugend. Mittels statistischer Überlegungen gelangen die Autoren dennoch zu dem Schluss, die Händigkeit in der Probe mit einer Wahrscheinlichkeit von 99,999 % (5σ) korrekt bestimmt zu haben. Analog ließe sich auch in unserem Fall argumentieren - allerdings nur, wenn anhand einer nicht-razemischen Probe verifiziert wird, dass die beiden Maxima tatsächlich aufgrund der zwei Enantiomere zustande kommen.

5.1.6 Dichroismus in der Ionenverteilung

Bei der Untersuchung chiraler Moleküle stellen sich natürlich die Fragen: Lässt sich ein Unterschied im Verhalten der beiden Enantiomere finden? Reagiert ein gegebenes En-

⁷Eine allgemeine Diskussion zu den Vor- und Nachteilen der folieninduzierten im Vergleich zur lichtinduzierten Coulomb-Explosion findet sich in Kapitel 2.3.

5.1. CHBrClF

antioomer unterschiedlich auf rechts zirkular oder links zirkular polarisiertes Licht? Auch wenn die verwendete Probe razemisch war, können wir mit Hilfe der oben beschriebenen Methode die Enantiomere im Nachhinein trennen und nach einem Dichroismus suchen. Dies war bisher für razemische Proben nicht möglich.

Eine mögliche Asymmetrie kann in der Ionisationswahrscheinlichkeit der Enantiomere bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht auftreten. Berichte hierzu gibt es beispielsweise für fs-LIMS (femto-second Laser Ion Mass Spectroscopy) [HUWK11]. In den hier vorgestellten Messungen konnte ein solcher Effekt für CHBrClF nicht festgestellt werden; im Rahmen der statistischen Unsicherheit stimmen die Anzahlen der fragmentierten R- und S-Enantiomere überein.

Da in der vorliegenden Arbeit die Impulse der einzelnen Ionen gemessen wurden, kann hier eine Asymmetrie in der Richtungsverteilung untersucht werden - analog zum Photoelektronen-Zirkulardichroismus (vgl. Kapitel 6). Unter der Annahme, dass die Moleküle zufällig im Raum orientiert sind, ist die Propagationsrichtung der Photonen (entlang x) die einzige Achse, die im Ionisationsprozess eine Asymmetrie aufweist. Das System ist somit zylindersymmetrisch zu dieser Achse. Aus diesem Grund wurden Asymmetrien in der (y, z) -Ebene (senkrecht zur Ausbreitung) nicht detailliert untersucht.

Dichroismus bei der vollständigen Fragmentation

Eine zweckmäßige Darstellung von Symmetrien ist die normierte Differenz zwischen den Verteilungen der beiden Enantiomere (vgl. Kapitel 4.5). Um einen Effekt gegenüber zufälligen Fluktuationen zu erkennen, ist eine genügende Anzahl an Ereignissen notwendig: Da die relative Genauigkeit umgekehrt proportional ist zur Wurzel aus der Anzahl der Ereignisse, sind beispielsweise für einen Effekt von 10% mehr als 100 Ereignisse pro Messpunkt notwendig. Bei der Ionisation mit dem Laser wurden selbst bei Addition der verschiedenen Isotope nur etwa 1000 Ereignisse pro Enantiomer gemessen; deshalb werden hier keine Untersuchungen zum Dichroismus in dieser Messung präsentiert. Wie in Kapitel 5.1.4 gezeigt, weisen die Daten von der Messung am Synchrotron eine höhere Anzahl an Ereignissen auf, sodass diese Datensätze exemplarisch auf einen Dichroismus hin untersucht werden.

Zunächst wurde die Differenz zwischen R-Enantiomer und S-Enantiomer für die Ionisation mit links zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung untersucht⁸. Um ein besseres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu erhalten, wurden die Ereignisse für die vier verschiedenen Isotope zusammengeführt: Nachdem die korrekten Massenkombinationen per Impulserhaltung identifiziert wurden, konnten die Histogramme mit den so berechneten Impulsen der jeweiligen Isotope gefüllt werden. Da kein Isotopenunterschied im Dichroismus erwartet wird, scheint dieses Vorgehen gerechtfertigt.

Eine Struktur in der normierten Differenz ist für keines der Ionen zu erkennen. Abbildung 5.22 (a) zeigt die Verteilung in der x, y -Ebene beispielhaft für das Proton. Da

⁸Zur Bezeichnung der Polarisation s. Fußnote auf Seite 77.

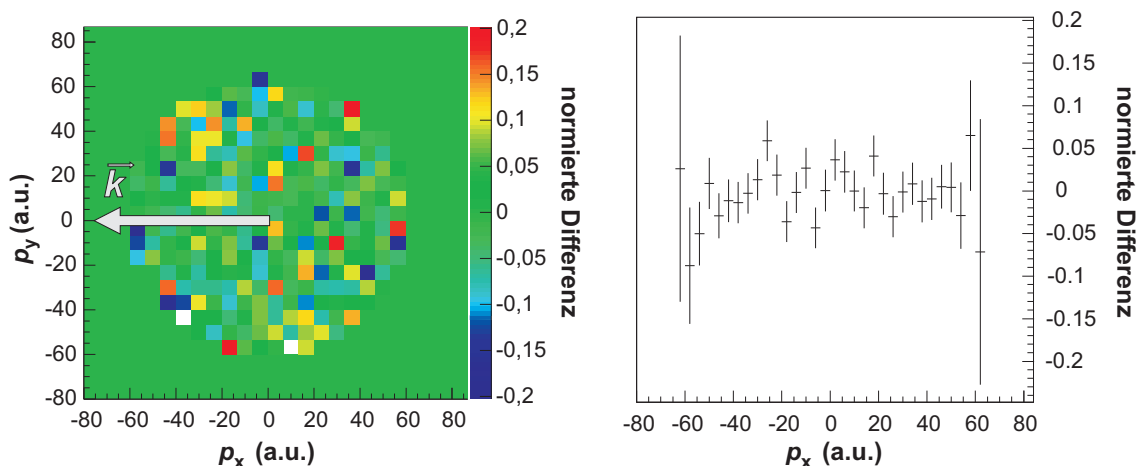


Abbildung 5.22: Normierte Differenz in der Impulsverteilung des H^+ für R-CHBrClF und S-CHBrClF für den vollständigen Aufbruch in fünf Ionen bei Ionisation mit links zirkularem Licht (710 eV). Wie in Abb. 5.9 wurde $|\cos(\theta_{ch})| > 0,6$ zur Identifikation der Enantiomere verwendet. Die Ausbreitungsrichtung der Photonen ist entlang der x -Achse. Die linke Abbildung zeigt die Verteilung der Impulse in der x, y -Ebene, die rechte Abbildung die Projektion von \vec{p}_{H^+} auf die x -Achse. Es wurden alle Isotope verwendet, jeweils mit einem Fenster im Summenimpuls von $(\pm 40, \pm 30, \pm 12)$ atomaren Einheiten in (x, y, z) -Richtung. Messpunkte, bei denen eines der Histogramme weniger als 10 Ereignisse enthält, wurden zu 0 gesetzt.

die Ausbeute (etwa 25000 Ereignisse pro Enantiomer und Polarisation) für ein zweidimensionales Histogramm jedoch sehr gering ist und einen Effekt leicht verdecken könnte, wurde zusätzlich die Verteilung bezüglich der Photonenpropagationsrichtung untersucht (Abbildung 5.22(b)). Auch hier liegen die Schwankungen innerhalb der Fehlerbalken.

Wenn das gleiche Enantiomer verwendet und die Polarisation des Lichts gewechselt wird, ist ebenfalls kein Effekt in dieser eindimensionalen Verteilung zu sehen.

Allerdings ist auch zu erkennen, dass die statistischen Fluktuationen in der normierten Differenz selbst im eindimensionalen Spektrum größer als 5 % sind. Kleinere Effekte können somit prinzipiell nicht gefunden werden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Ionisation aus verschiedenen Orbitalen stattfinden kann (vgl. S. 78); dies könnte mögliche Effekte zusätzlich verwaschen.

Dichroismus bei unvollständiger Detektion der Fragmente

Da die Drei- und Viertelchen-Aufbrüche deutlich mehr Ereignisse aufweisen, wurden auch diese Fragmentationen auf einen Dichroismus in der Ionenverteilung hin untersucht. In Kapitel 5.1.4 hat sich der Aufbruch in $\{H^+, C^+, F^+, Cl^+\}$ als recht vielversprechend für eine Trennung der Enantiomere herausgestellt. Auch hier konnte jedoch keine Asymmetrie zwischen R- und S-Enantiomer festgestellt werden. In Abbildung 5.23 sind

5.1. CHBrClF

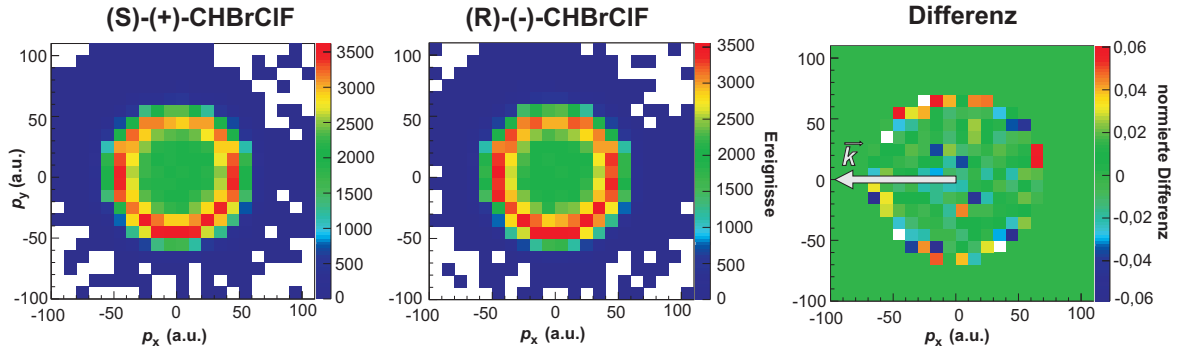


Abbildung 5.23: Impulsverteilung des Protons für R- und S-CHBrClF und normierte Differenz bei Fragmentation in $\{H^+, C^+, F^+, Cl^+\}$ (Ionisation am Synchrotron, 710 eV, links zirkular polarisiert). Eine mögliche Asymmetrie wird nur entlang der x -Achse erwartet. Bei der Berechnung der normierten Differenz wurden alle Punkte, bei denen eines der Histogramme 100 oder weniger Ereignisse enthält, auf 0 gesetzt.

exemplarisch für diesen Kanal die Impulsverteilungen des Protons sowie die normierte Differenz in der x, y -Ebene dargestellt. Abbildung 5.24 zeigt die normierten Differenzen in der Verteilung von p_x für alle vier gemessenen Fragmente. Im Vergleich zu Abbildung 5.22 sind die statistischen Unsicherheiten deutlich reduziert; als Obergrenze für einen möglichen Effekt können in diesem Fall also etwa 2 % angegeben werden.

Auch wenn nicht alle Möglichkeiten untersucht wurden, scheint der Schluss nahezu liegen, dass kein signifikanter Dichroismus in der Impulsverteilung der Fragmente vorhanden ist. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich mit einer größeren Menge an Ereignissen oder einer spezifischeren Ionisation noch ein Effekt finden lässt.

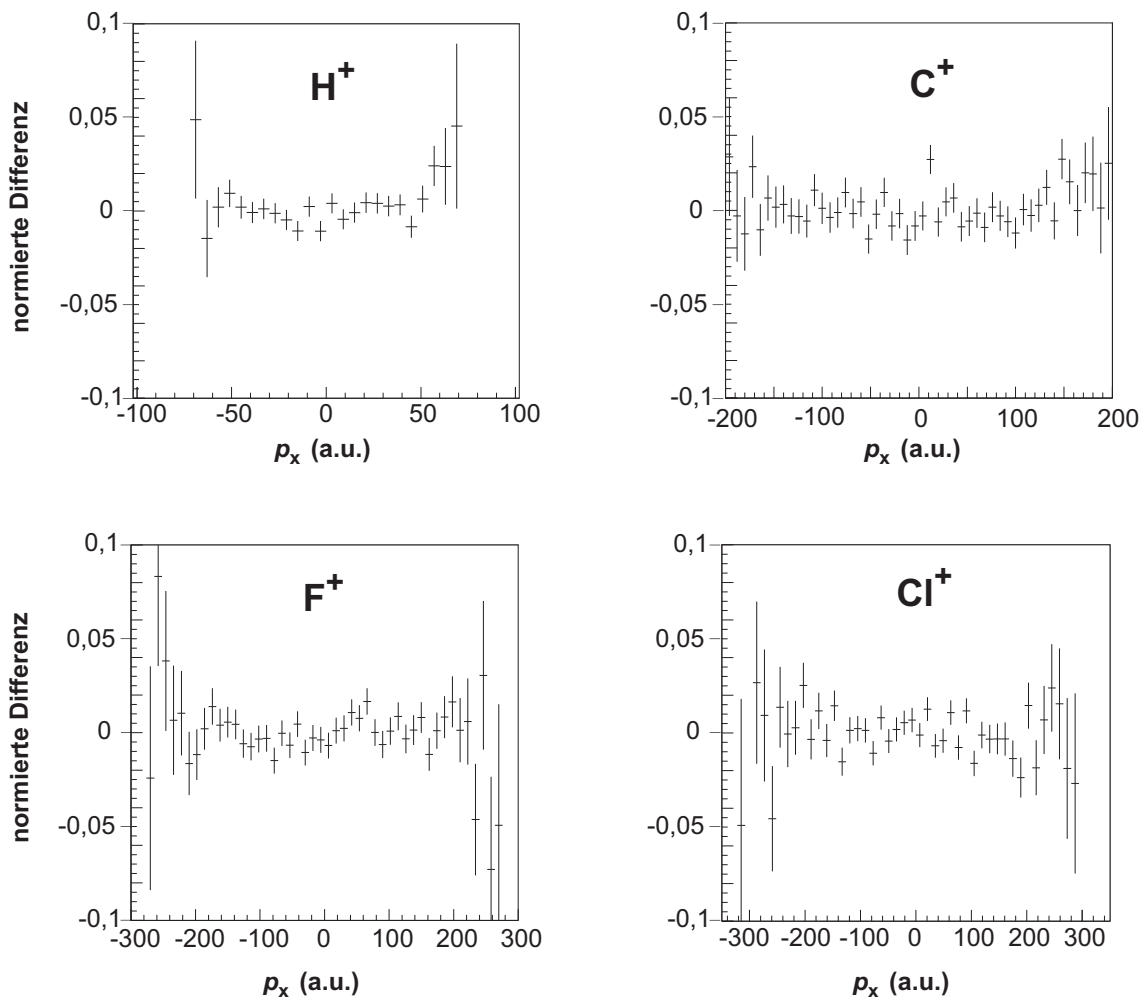


Abbildung 5.24: Normierte Differenzen der Ionenimpulse entlang der Photonenrichtung bei Fragmentation in $\{H^+, C^+, F^+, Cl^+\}$ (Ionisation am Synchrotron, 710 eV, links zirkular polarisiert). Bei der Berechnung der normierten Differenz wurden alle Punkte, bei denen eines der Histogramme 100 oder weniger Ereignisse enthält, auf 0 gesetzt.

5.2. CHBrCl₂

5.2 CHBrCl₂

Wegen der unterschiedlichen Massen war für CHBrClF die Identifikation der Fragmente und folglich auch die Bestimmung der Absolutkonfiguration recht eindeutig. Eine naheliegende Fragestellung lautet nun: Funktioniert das gleiche Vorgehen auch, wenn die Fragmentmassen sich weniger signifikant unterscheiden? Welche Schwierigkeiten treten in diesem Fall auf und wie können sie gelöst werden?

Einen interessanten Spezialfall für die Untersuchung chiraler Moleküle bietet die Isotopenchiralität: Wie oben bereits diskutiert, kommen bei Chlor die Isotope ³⁵Cl und ³⁷Cl vor. Somit kann CHBrCl₂ als chirales Molekül CHBr³⁵Cl³⁷Cl auftreten. Wenn die Isotope nicht vor der Messung durch chemische oder physikalische Verfahren getrennt werden, treten neben dem chiralen Isotop auch die achiralen Varianten CHBr³⁵Cl³⁵Cl und CHBr³⁷Cl³⁷Cl auf. Zudem kommt auch Brom zu beinahe gleichen Anteilen in den Isotopen ⁷⁹Br und ⁸¹Br vor. Tabelle 5.5 zeigt die Verteilung, die bei der natürlichen Häufigkeit der einzelnen Isotope zu erwarten ist. Die Analyse steht hier also vor zwei Schwierigkeiten: Zum einen muss der isotopenchirale Kanal identifiziert werden, zum anderen muss die korrekte Zuordnung der Fragmente zu den Treffern auf dem Detektor gefunden werden. Die Vorteile der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Methode werden also erst in diesem Fall richtig zum Tragen kommen.

Die Untersuchung von CHBrCl₂ erfolgte ausschließlich mit dem Laser (Details siehe Anhang B, Messreihe 1). Die Probe wurde bei Sigma-Aldrich (98 % Reinheit) erworben und ohne weitere Modifikationen verwendet.

Abbildung 5.25 zeigt den Summenimpuls unter der Annahme, dass es sich bei den Fragmenten um H⁺, C⁺, ³⁵Cl⁺, ³⁷Cl⁺ und ⁷⁹Br⁺ handelt. Die Linien für die anderen Isotope sind klar zu erkennen. Gemäß Tabelle 5.5 sind sechs Maxima zu erwarten; es stellt sich jedoch heraus, dass die Kanäle mit doppeltem ³⁷Cl so wenige Ereignisse aufweisen, dass sie vom Hintergrund nicht zu unterscheiden sind. Dank der geringen Breite der Summenimpulsverteilung in z-Richtung können die verschiedenen Kanäle recht gut separiert werden. Allerdings ist aufgrund der geringen Massendifferenz von ³⁵Cl und ³⁷Cl die Gefahr groß, dass beim isotopenchiralen Kanal die Treffer auf dem Detektor genau dem falschen Chlor-Isotop zugeordnet wurden. Dies ist insbesondere deshalb ein

Isotop	Masse (amu)	rel. Häufigkeit (%)
CH ⁷⁹ Br ³⁵ Cl ³⁵ Cl	162	29,1
CH ⁸¹ Br ³⁵ Cl ³⁵ Cl	164	28,3
CH⁷⁹Br³⁷Cl³⁵Cl	164	18,6
CH⁸¹Br³⁷Cl³⁵Cl	166	18,1
CH ⁷⁹ Br ³⁷ Cl ³⁷ Cl	166	3,0
CH ⁸¹ Br ³⁷ Cl ³⁷ Cl	168	2,9

Tabelle 5.5: Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Isotope von CHBrCl₂, berechnet nach [BW11]. Die chiralen Isotope sind hervorgehoben.

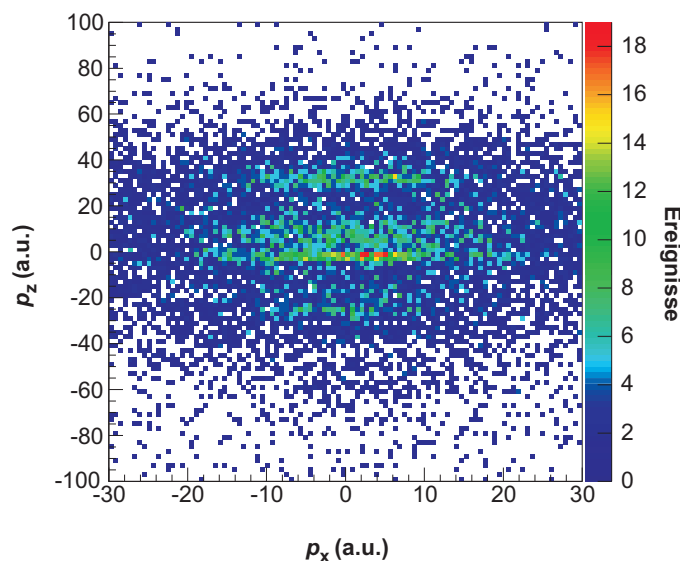


Abbildung 5.25: Impulssumme für den Fünfteilchen-Aufbruch von CHBrCl_2 . Wie bei CHBrClF sind in p_z -Richtung die Maxima der verschiedenen Isotopenkombinationen zu erkennen. Die dargestellten Impulse sind für die Massen $\text{CH}^{79}\text{Br}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ berechnet. Die Ereignisse mit zwei ^{37}Cl (negative p_z) sind kaum vom Untergrund zu unterscheiden.

Problem, weil ausschließlich den Summenimpuls in der z -Richtung zur Bestimmung der korrekten Zuordnung verwendet werden kann. Wie in Abbildung 5.25 zu erkennen, ist die Auflösung in x - und y nicht ausreichend, um die Isotope voneinander zu trennen. Somit kann es eine Anordnung des Moleküls im Raum geben, bei der die Enantiomere nicht zu unterscheiden sind (Abbildung 5.26). Wie kann dieses Problem gelöst werden? Ein erster Ansatz bestand darin, durch Auswahl der Raumrichtung die zweideutigen Ereignisse herauszuschneiden; aufgrund der geringen Statistik war dies jedoch nicht zielführend. Ein zweiter Weg führt über den Vergleich der Summenimpulse: Wie in Abschnitt 4.4 besprochen, findet der verwendete Auswertungs-Algorithmus nicht nur die Zuordnung mit dem kleinsten Summenimpuls sondern kann auch die Summenimpulse für (im Prinzip) beliebig viele andere Zuordnungen speichern. Um zu überprüfen, wie eindeutig die Zuordnung bei einem gegebenen Ereignis ist, können also der kleinste und der zweitkleinste Summenimpuls miteinander verglichen werden.

Abbildung 5.27 zeigt dies als zweidimensionales Histogramm. Aus den Spektrometerdaten lässt sich berechnen, dass die Verwechslung der Isotope - je nach Anordnung im Raum - zu einer Abweichung von 0 bis 10 atomaren Einheiten (a.u.) im Summenimpuls führt. Dies entspricht auch ungefähr der Verteilung, die hier zu beobachten ist. Da die Verteilung des (korrekten) Summenimpulses eine endliche Breite besitzt, kann nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden, ob für ein gegebenes Ereignis die Zuordnung korrekt ist. Stattdessen kann man, wie es auch in der Teilchenphysik üblich ist, eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür fordern. Eine angenommene Normalverteilung der

5.2. CHBrCl_2

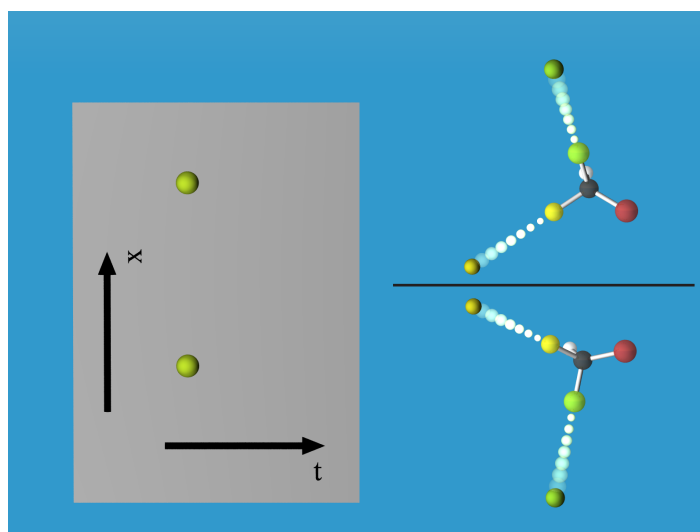


Abbildung 5.26: Zweideutigkeit bei der Identifikation der Chlor-Isotope: Bei bestimmten Orientierungen des Moleküls treffen das schwerere $^{37}\text{Cl}^+$ (gelb) und das leichtere $^{35}\text{Cl}^+$ (grün) ungefähr zur gleichen Zeit auf den Detektor. In diesem Fall lässt sich nicht herausfinden, ob es sich um das R-Enantiomer (oben) oder das S-Enantiomer handelt. In der Flugzeitrichtung ergibt sich aufgrund der gleichen Flugzeiten der gleichen Summenimpuls für die beiden Möglichkeiten, in den Ortsrichtungen heben sich die Fehler aufgrund der falschen Massenzuordnung im Rahmen der Messungenauigkeit auf.

Summenimpulse hat im vorliegenden Fall eine Breite von $\sigma = 1,5$ atomaren Einheiten. Wenn man nun fordert, dass die Differenz zur zweitbesten Zuordnung $3\sigma = 4,5$ atomare Einheiten oder größer ist, beträgt die Wahrscheinlichkeit 99,5 %, die korrekte Zuordnung gefunden zu haben. Dieser Wert scheint angesichts der Anzahl an Ereignissen ein guter Kompromiss zu sein.

Mit den so gewählten Ereignissen kann man analog zum CHBrClF den Winkel θ_{ch} berechnen, der die Trennung der Enantiomere anzeigt. Abbildung 5.28 zeigt $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für $^{35}\text{Cl}(\text{CxBr})$ ⁹. Eine eindeutige Trennung der Enantiomere ist auch hier zu erkennen. Allerdings ist zu beachten, dass man sich an dieser Stelle bereits sicher sein muss, die Isotope richtig identifiziert zu haben. Eine falsche Zuordnung der Impulse würde sich in $\cos(\theta_{\text{ch}})$ nicht bemerkbar machen.

Abbildung 5.29 zeigt die Impulse der beiden Enantiomere im Molekülsystem. Auch hier ist zu erkennen, dass die tetraedrische Struktur und damit die Händigkeit bei der Coulomb-Explosion erhalten bleibt. Im Vergleich zum CHBrClF sind mehr Aus-

⁹Da das Kohlenstoffatom in den CIP-Regeln das Zentrum definiert, kann man letztere eigentlich nicht auf die hier verwendeten Fragmentionen anwenden. Aus der Messung des CHBrClF und der Simulation ist jedoch bekannt, dass das Kohlenstoff etwa in Richtung des Wasserstoff propagiert, dabei aber eine schmalere Verteilung aufweist. Aus diesem Grund wurde hier der Impuls des Kohlenstoffions herangezogen.

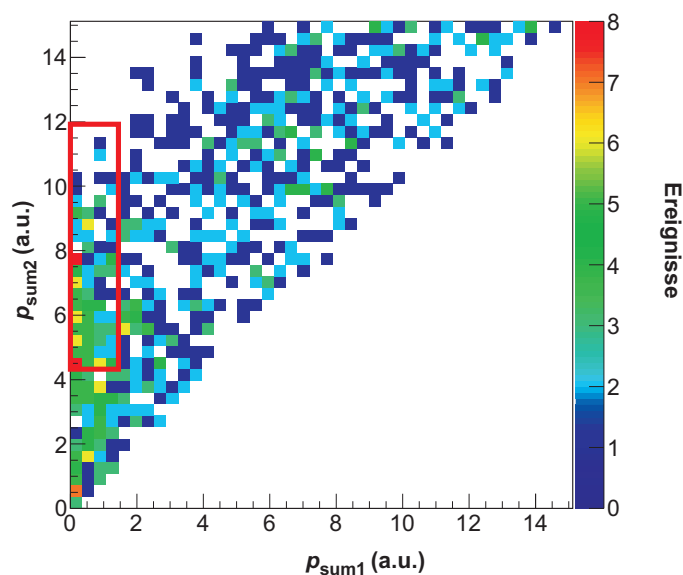


Abbildung 5.27: Vergleich der Summenimpulse für verschiedene Zuordnungen bei der Fragmentation von CHBrCl_2 . Auf der x -Achse ist der kleinste Summenimpuls aller Zuordnungen für die Fragmente ausgewählt; auf der y -Achse der zweitkleinste Summenimpuls. Bei Ereignissen in der Nähe der Diagonalen gibt es also zwei ähnlich gute Möglichkeiten, den Fragmenten die Impulse zuzuordnen. Somit herrscht hier keine Eindeutigkeit. Für die Zuordnung der Händigkeit können nur die Ereignisse innerhalb des roten Kastens verwendet werden.

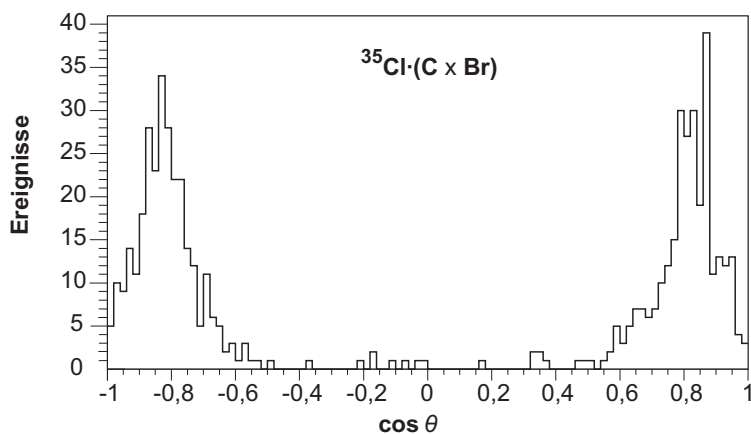


Abbildung 5.28: $\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die Fragmente ^{35}Cl , C und Br. Hier wurden nur Ereignisse ausgewählt, bei denen der Summenimpuls kleiner als 1,5 atomare Einheiten ist, und bei denen eine alternative Zuordnung einen Summenimpuls größer als 4,5 atomare Einheiten liefert (vgl. Text). Abbildung nach [PKJ⁺13, Supplement].

5.3. CHFCl_2 und CDFCl_2

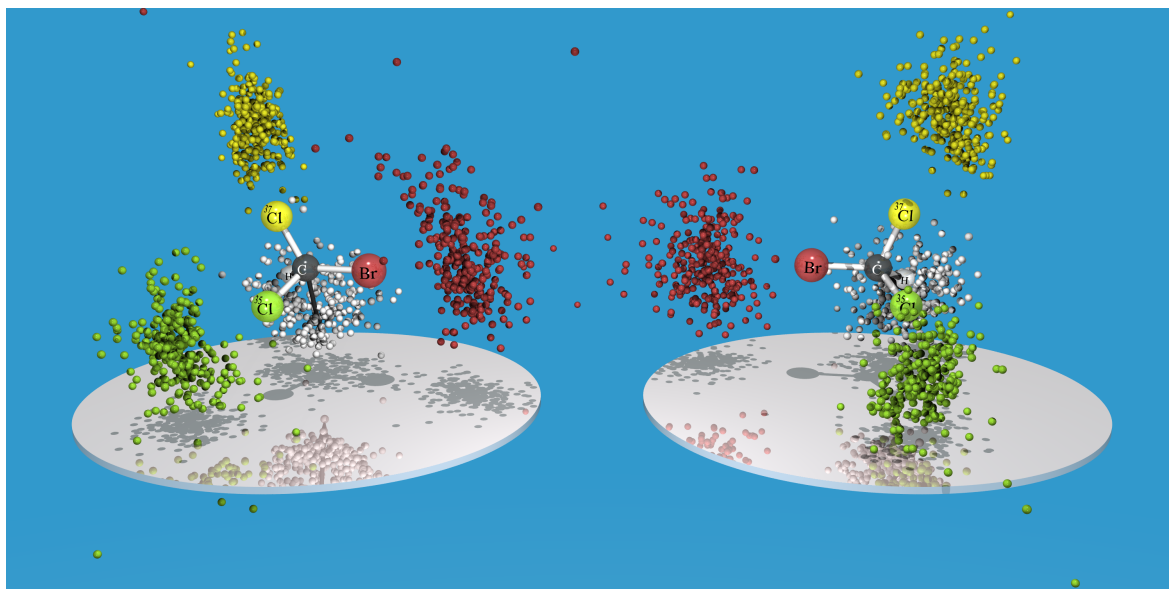


Abbildung 5.29: Impulse im Molekülsystem für die Fragmentation von CHBrCl_2 in fünf einfach geladene Ionen. Wie bei CHBrClF sind alle Impulse auf den Impuls des Kohlenstoffions normiert (schwarzer Pfeil). Die weiteren Farbcodierungen: Br^+ (rot), $^{37}\text{Cl}^+$ (gelb), $^{35}\text{Cl}^+$ (hellgrün) und H^+ (weiß). Dargestellt sind das S-Enantiomer (links) und das R-Enantiomer (rechts). Als Kriterium für die Zuordnung der Enantiomere wurde wieder $|\cos(\theta_{\text{ch}})| > 0,6$ verwendet.

reißer zu beobachten. Ob dies an den besonderen Schwierigkeiten bei der Analyse der Isotopenchiralität oder an experimentellen Unterschieden liegt, kann nicht eindeutig beantwortet werden.

5.3 CHFCl_2 und CDFCl_2

Die bisherigen Beispiele zeigen, dass die Bestimmung der Absolutkonfiguration gut funktioniert, wenn Halogene am chiralen Zentrum gebunden sind und für die Untersuchung herangezogen werden können. Die meisten organischen Moleküle enthalten jedoch keine Halogene; oft ist einer der Bindungspartner ein Proton. Wie in Abschnitt 5.1.2 zu sehen war, weist der Impuls des Protons eine breite Verteilung auf und spiegelt die ursprüngliche Konfiguration nur sehr schlecht wider. Als Grund wurde die geringe Masse des Protons angeführt, die zu einer Verschmierung des Impulses während des Ionisationsprozesses und der nachfolgenden Coulomb Explosion führt.

Es stellt sich somit die Frage, ob die Substitution des Protons durch ein Deuteron eine bessere Bestimmung der Absolutkonfiguration ermöglicht. Dazu wurde im Rahmen einer Masterarbeit eine Vergleichsmessung von CHFCl_2 und CDFCl_2 durchgeführt [Gil15]. Wie bei CHBrCl_2 handelt es sich hier um isotopenchirale Moleküle. Abbildung 5.30 fasst die Ergebnisse zusammen: Während die Bestimmung der Absolutkonfigura-

tion mit den Ionen F^+ , C^+ und Cl^+ wiederum in beiden Fällen sehr gut funktioniert, lassen sich in der Verteilung von Proton- und Deuteron-Impuls keine Unterschiede erkennen.

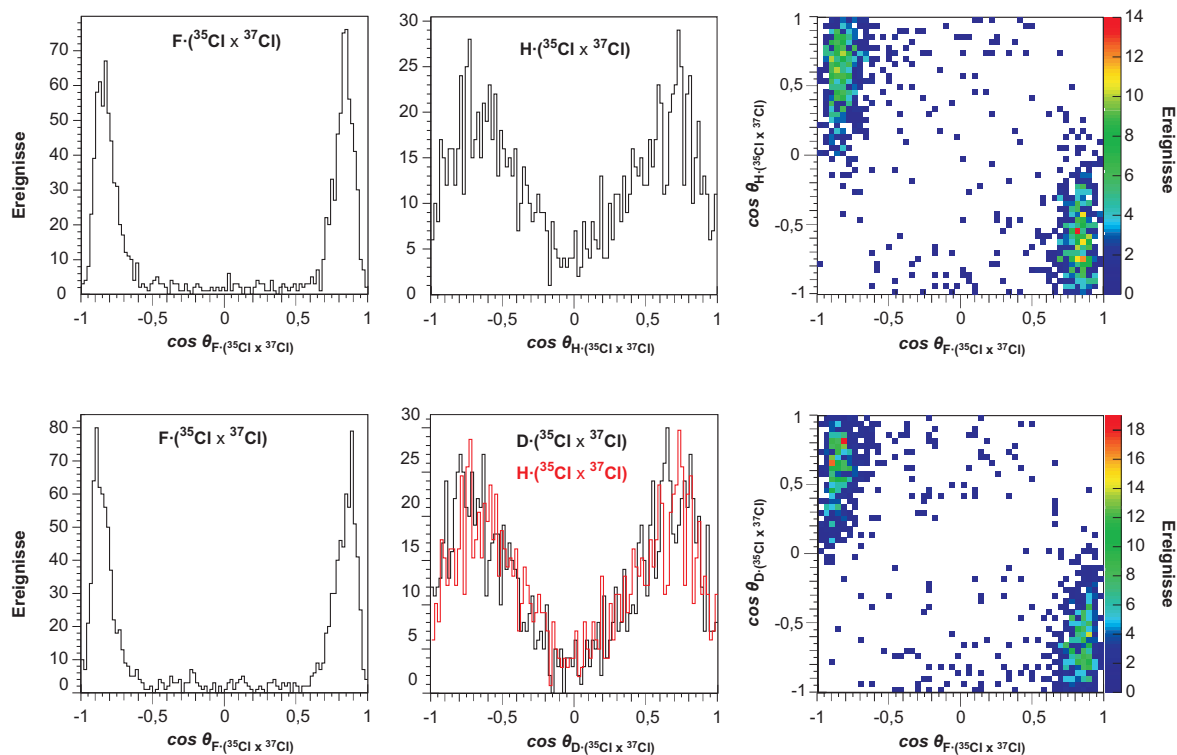


Abbildung 5.30: $\cos(\theta_{ch})$ für die vollständigen Aufbrüche von $CHFCl_2$ (oben) und $CDFCl_2$ (unten). Für $\cos(\theta_{ch}) = F \cdot (^{35}Cl \times ^{37}Cl)$ funktioniert die Trennung in beiden Fällen sehr gut. Wenn man die Spatprodukte unter Verwendung von Proton bzw. Deuteron vergleicht, ist keine Verbesserung durch die größere Masse des Deuteriums zu erkennen. Details zu Messung und Analyse sind in [Gil15] zu finden.

Kapitel 6

Photoelektronen-Zirkulardichroismus (PECD)

In diesem Kapitel soll ein möglicher Photoelektronen-Zirkulardichroismus in einfachen chiralen Molekülen untersucht werden. Wie in Kapitel 2 beschrieben, tritt ein solcher Effekt nur auf, wenn man Proben aus jeweils einem Enantiomer bzw. mit signifikantem Enantiomerenüberschuss miteinander vergleicht. Man muss also entweder Substanzen verwenden, die von vornherein enantiomerenrein sind, oder versuchen, die Enantiomere mittels der in Kapitel 5 beschriebenen Methode zu trennen, um dann nach einer Asymmetrie zu suchen.

In dieser Arbeit wurden beide Ansätze verfolgt: Zunächst soll am Beispiel von CHBrClF die Elektronenverteilung für eine Probe untersucht werden, die in racemischer Mischung vorlag und die erst in der Analyse nach Enantiomeren getrennt wurde. Im Anschluss wird das Vorgehen bei der Messung einer enantiomerenreinen Probe am Beispiel von Propylenoxid diskutiert.

6.1 CHBrClF

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, ist die chemische Trennung der Enantiomere für CHBrClF sehr schwierig. Dies ist vermutlich der Grund, weshalb für diese Substanz noch keine Literatur zum Photoelektron-Zirkulardichroismus existiert. Eine detaillierte Studie zur Winkelverteilung der Photoelektronen aus Valenzschalenionisation von CHBrClF ist in [HPK⁺10] zu finden - allerdings nur für eine racemische Mischung.

Zur Bestimmung der Absolutkonfiguration wurde CHBrClF sowohl mit Laser- als auch mit Synchrotronstrahlung ionisiert. Die Untersuchung des Photoelektronen-Zirkulardichroismus beschränkt sich in dieser Arbeit auf die Ionisation mittels Synchrotronstrahlung. Dies hat im Wesentlichen zwei praktische Gründe: Zum einen enthält diese Messreihe mehr Ereignisse als die des Laserexperiments. Somit ist der statistische Fehler geringer, sodass kleine Effekte besser sichtbar sind gegenüber zufälligen Fluktuationen.

6.1. CHBrClF

Zum anderen soll der Effekt für verschiedene, auch unvollständige, Aufbruchskanäle untersucht werden. Kapitel 5.1.4 hat gezeigt, dass die Enantiomerentrennung für den Synchrotron Datensatz deutlich besser funktioniert.

Neben diesen eher technischen Aspekten hat die Ionisation am Synchrotron einen weiteren Vorteil: Im Gegensatz zur Starkfeldionisation am Laser ist zu erwarten, dass die Energie des emittierten Photoelektrons einen festen Wert besitzt. Auch die Auger-Prozesse liefern im allgemeinen ein diskretes Spektrum. Dennoch steht man bei der gleichzeitigen Messung von absoluter Konfiguration und Elektronen-Zirkulardichroismus vor einem grundsätzlichen Problem: Um die erforderliche Anzahl von mindestens drei geladenen Fragmenten zu erreichen, müssen auch mindestens drei Elektronen freigesetzt werden. Hat nun die gesamte Elektronenverteilung eine Asymmetrie? Oder tritt der Dichroismus nur bei einem bestimmten Prozess, beispielsweise bei der Photoionisation auf? Falls letzteres der Fall ist: Kann der relevante Prozess vom Untergrund getrennt werden?

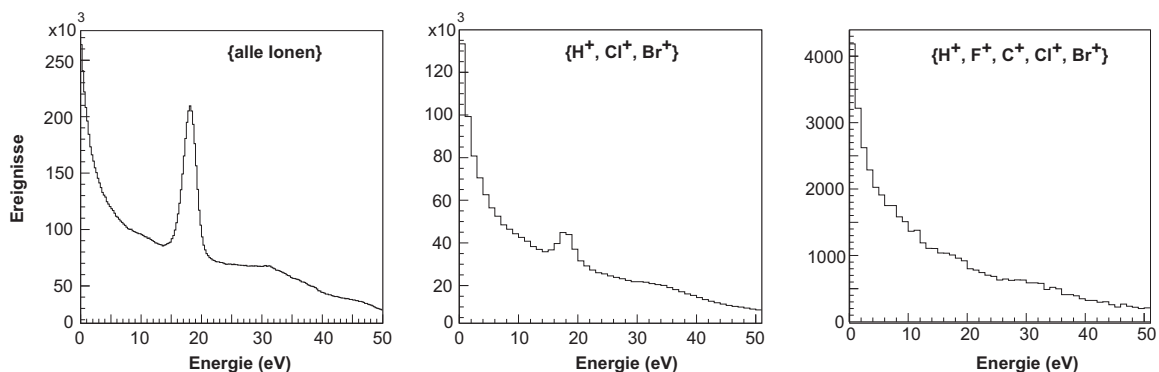


Abbildung 6.1: Verteilung der Elektronenenergien für verschiedene Aufbrüche von CHBrClF bei einer Photonenenergie von 710 eV. Wenn man alle Ionisationsereignisse betrachtet (links), ist wie erwartet ein Maximum bei einer Energie von etwa 20 eV zu sehen, das aus der Ionisation des F(1s)-Zustandes kommt. Bei der Detektion von drei Ionen (Mitte) ist das Maximum ebenfalls zu erkennen, allerdings im Vergleich zum Untergrund stark reduziert. Für die komplette Fragmentation (rechts) ist keine Struktur im Elektronenenergiespektrum zu erkennen.

Abbildung 6.1 verdeutlicht das Problem. Hier ist die Elektronenverteilung für verschiedene Ionenkanäle gezeigt. Während bei der Betrachtung aller Ionisationsereignisse das Maximum der Photoelektronen aus dem F(1s)-Orbital deutlich sichtbar ist, verschwindet es bei höheren Ionisationszuständen mehr und mehr.

Die Ursache kann einerseits in den Prozessen liegen, die zur Mehrfachionisation führen (vgl. Kapitel 2.1.3): Wenn die Ionisation beispielsweise über einen Elektron-Elektron-Stoß (Knock-Off) erfolgt, besitzt das Photoelektron nach diesem Prozess nicht mehr die ursprüngliche, scharf definierte Energie. Wie auf Seite 78 diskutiert wurde, trägt die Ionisation aus dem F(1s)-Orbitale nur mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 25 % zur Primärionisation bei - die Ionisation aus anderen Orbitalen ist also insgesamt

wahrscheinlicher. Die Überlagerung dieser verschiedenen Prozesse kann ebenfalls zur Verschmierung der Strukturen im Energiespektrum führen. Schließlich kann die beobachtete Elektronenverteilung aber auch durch experimentelle Limitierungen zustande kommen: Da die Elektronen innerhalb eines kurzen Zeitfenster auf den Detektor treffen, ist die korrekte Zeit- und Ortsbestimmung für mehrere Elektronen schwierig bis unmöglich (vgl. Kapitel 4.1).

Trotz dieser Schwierigkeiten soll ein möglicher Zirkulardichroismus für zwei Aufbruchkanäle gesucht werden: Zum einen für die vollständige Fragmentation, bei der die Trennung der Enantiomere recht eindeutig ist, und zum anderen für den Aufbruch in die drei geladenen Fragmente $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$, bei dem noch eine kleine Signatur des Photoelektrons in der Energieverteilung zu erkennen ist.

6.1.1 Zirkulardichroismus in der vollständigen Fragmentation

Da die Moleküle des Gasstrahls zufällig ausgerichtet sind, ist das untersuchte System aus Photoelektron und Molekül zylindersymmetrisch bezüglich der Propagationsrichtung der Photonen. Im gewählten Koordinatensystem ist dies die x -Achse (vgl. 4.2). Man erwartet eine Asymmetrie also zunächst nur in dieser Richtung. Abbildung 6.2

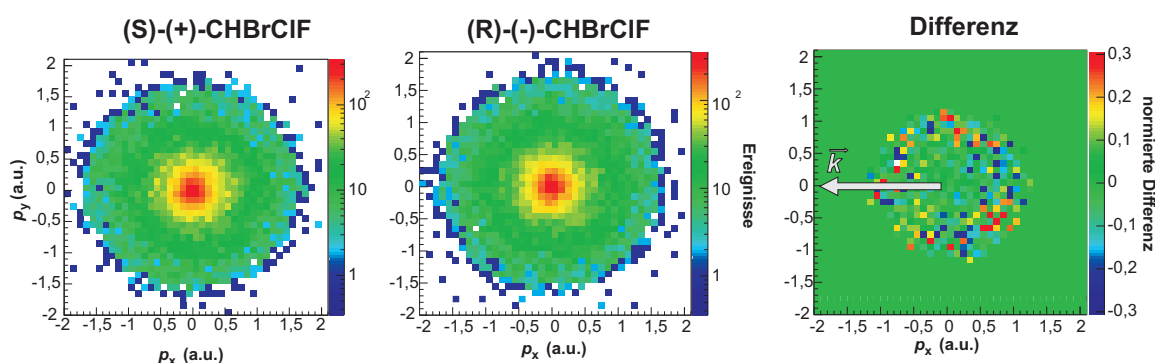


Abbildung 6.2: Impulsverteilung der Elektronen bei vollständiger Fragmentation von CHBrClF für die beiden Enantiomere, sowie die normierte Differenz (Ionisation mit links zirkular polarisiertem Licht, 710 eV). Eine mögliche Asymmetrie wird nur entlang der x -Achse erwartet. Für die beiden Enantiomere wurden die gleichen Ereignisse verwendet wie in Abbildung 5.22; die Flugzeit der Elektronen wurde auf $13 \text{ ns} \leq \text{TOF} \leq 30 \text{ ns}$ begrenzt. Bei der Berechnung der normierten Differenz wurden alle Punkte, bei denen eines der Histogramme 10 oder weniger Ereignisse enthält, auf 0 gesetzt.

zeigt die zweidimensionale Impulsverteilung (p_x, p_y) aller gemessenen Elektronen für die beiden Enantiomere, sowie die normierte Differenz, gemessen mit links zirkularer Polarisation¹. Wie bei der Untersuchung des Dichroismus in der Ionenverteilung wurden die Ereignisse für alle Isotope zusammengefasst. Ein Effekt ist nicht zu erkennen. Eine geläufige Größe, um die Asymmetrie der Elektronen darzustellen, ist der Winkel θ

¹Zur Bezeichnung der Polarisation s. Fußnote auf Seite 77.

6.1. CHBrClF

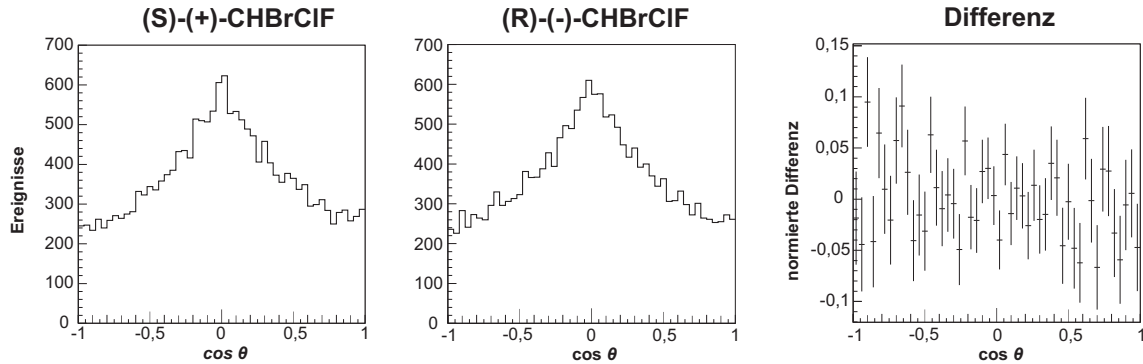


Abbildung 6.3: Emissionswinkel der Elektronen bei vollständiger Fragmentation von CHBrClF für die beiden Enantiomere, sowie die normierte Differenz (Ionisation mit links zirkular polarisiertem Licht, 710 eV). Eine mögliche Asymmetrie wird nur entlang der x -Achse erwartet. Für die beiden Enantiomere wurden die gleichen Ereignisse verwendet wie in Abbildung 6.2. Trotz der Selektion der Elektronen in Flugzeitrichtung erhält man bei $\cos(\theta) = 0$ eine Häufung aufgrund von Detektorartefakten. Bei der Berechnung der normierten Differenz wurden alle Punkte, bei denen eines der Histogramme 10 oder weniger Ereignisse enthält, auf 0 gesetzt.

bezüglich der Propagationsrichtung der Photonen. Diese Größe wird häufig zur Quantifizierung eines Zirkulardichroismus' herangezogen (vgl. Seite 26). Abbildung 6.3 zeigt diese Größe für die beiden Enantiomere sowie die normierte Differenz. Auch hier ist im Rahmen der statistischen Unsicherheit keine Asymmetrie zu entdecken. Eine Schwierigkeit bei dieser Darstellung ergibt sich aus der Tatsache, dass entlang der Flugzeitrichtung z eine Häufung in der Elektronenverteilung zu beobachten war. Diese rührt vermutlich von Sekundärelektronen her, die aus der Wechselwirkung von Detektor und Spektrometergitter stammen (vgl. Kapitel 3.2.3). Dieser Effekt kann das Maximum bei $\theta = 0$ erklären.

Zwei experimentelle Effekte könnten eine tatsächlich vorhandene Asymmetrie verdecken: Zum einen ist die Anzahl der untersuchten Ereignisse gering. Bei einer Intensität von durchschnittlich 50 Ereignissen pro Messpunkt im zweidimensionalen Histogramm beträgt die statistische Unsicherheit 10% (vgl. Kapitel 4.5). Man erkennt im Histogramm, dass die statistischen Fluktuationen tatsächlich von dieser Größenordnung sind. Zum anderen scheint sich obige Überlegung zu bestätigen, dass sich die Elektronen aus verschiedenen Prozessen nicht trennen lassen und so zu strukturlosen Energie- und Winkelverteilungen führen. Bei beiden Problemen könnte die Untersuchung der Dreifach-Ionisation eine Verbesserung bringen - diese Fragmentationskanäle weisen eine höhere Ausbeute auf und zeigen zumindest leicht ausgeprägte Strukturen im Elektronenenergiespektrum.

6.1.2 Zirkulardichroismus bei der Fragmentation in $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$

In Kapitel 5.1.4 stellten sich drei Aufbrüche mit drei gemessenen Ionen als vielversprechend zur Bestimmung der Absolutkonfiguration heraus: $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$, $\{C^+, F^+, Br^+\}$ sowie $\{C^+, F^+, Cl^+\}$.

Für diese drei Kanäle wurde die Verteilung der Elektronen untersucht. Dabei zeigte sich im Elektronenergiespektrum ein Maximum bei 18 eV, wie man es für die Photoelektronen aus dem F(1s)-Orbital erwartet. Weisen diese Elektronen eine stärkere Asymmetrie auf als die integrale Elektronenverteilung? Wie in Abbildung 6.1 zu erkennen, ist das Maximum der Photoelektronen nur sehr schwach ausgeprägt, und in einem zweidimensionalen Spektrum kaum zu erkennen. Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, dass - wie im vorigen Abschnitt erwähnt - entlang der Flugzeitrichtung z eine Häufung der Elektronen auftritt. Um das Maximum in der Elektronenverteilung sichtbar zu machen, wurde der Impuls entlang der Flugzeitrichtung eingeschränkt: $|p_z| < 0,4$ atomare Einheiten. Durch geeignete Skalierung der Intensitätsachse kann der Ring der Photoelektronen sichtbar gemacht werden. Abbildung 6.4 zeigt die Impulsverteilung (p_x, p_y) für Elektronen mit obiger Restriktion von p_z .

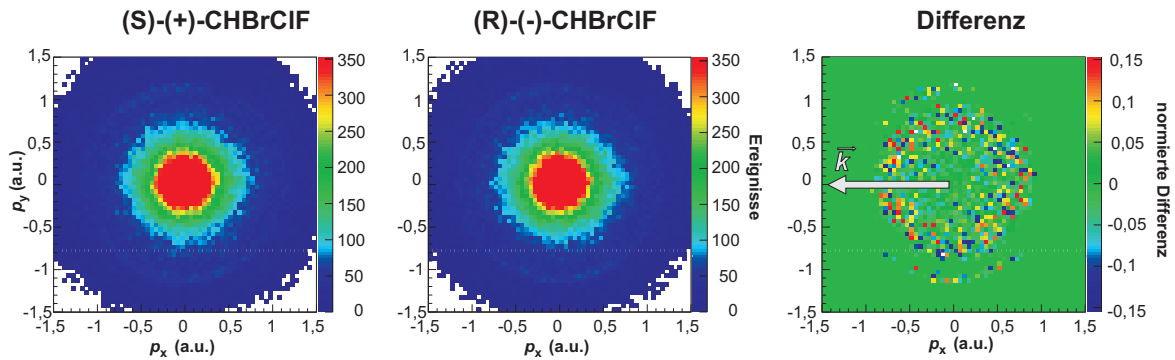


Abbildung 6.4: Impulsverteilung (p_x, p_y) und normierte Differenz der Elektronen für den Aufbruch $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$, gemessen am Synchrotron (710 eV). Der Impuls in z -Richtung ist auf $|p_z| < 0,4$ atomare Einheiten beschränkt, um die Verteilung der Photoelektronen sichtbar zu machen (Ring bei 1,1 atomaren Einheiten). Für die normierte Differenz sind Messpunkte, bei denen eines der Enantiomere weniger als 50 Ereignisse aufweist, auf 0 gesetzt.

Die gezeigte Verteilung ist isotrop im Rahmen der statistischen Fluktuationen; auch die Verteilungen für die beiden anderen Aufbruchskanäle weisen keine Asymmetrie auf. Abbildung 6.5 zeigt $\cos(\theta)$ für den Winkel zwischen Elektronenimpuls und der Photonenrichtung x (s.o.). Sowohl für das integrale Spektrum als auch für die Energie des Photoelektrons konnte im Rahmen der statistischen Unsicherheit auch hier kein Effekt festgestellt werden.

Zuletzt wurde noch die Emission entlang der Ausbreitungsrichtung der Photonen untersucht, wiederum für den Aufbruch $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$. Dazu wurde $|p_{\parallel}| \geq 3|p_{\perp}|$ gewählt,

6.1. CHBrClF

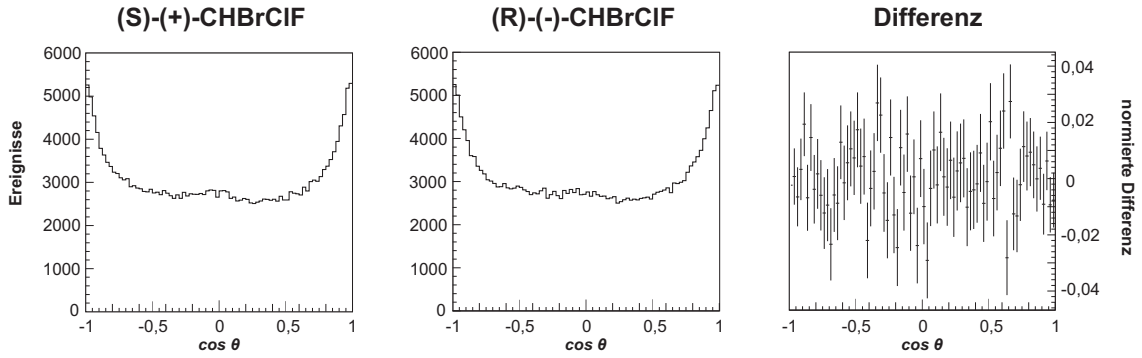


Abbildung 6.5: Emissionswinkel θ in Bezug auf die x -Achse und normierte Differenz für den Aufbruch $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$, gemessen am Synchrotron (710 eV). Da der Impuls in z -Richtung auf $|p_z| < 0,4$ atomare Einheiten beschränkt ist, weist die Verteilung entlang der x -Achse Maxima auf. Für die normierte Differenz sind Messpunkte, bei denen eines der Enantiomere weniger als 50 Ereignisse aufweist, auf 0 gesetzt.

wobei p_{\parallel} entlang der Photonenrichtung zeigt. Abbildung 6.6 zeigt Verteilung und normierte Differenz ohne weitere Bedingungen an die Elektronenimpulse. Zusammenfassend

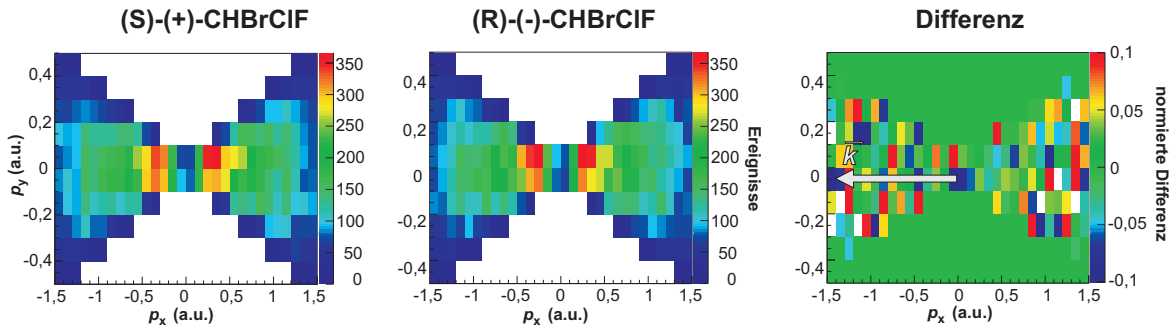


Abbildung 6.6: Impulsverteilung der Elektronen (Synchrotron, 710 eV) für den Aufbruch $\{H^+, Cl^+, Br^+\}$, emittiert entlang der Photonenrichtung: $|p_{\parallel}| \geq 3|p_{\perp}|$ (beachte unterschiedliche Skalierung der Achsen). Es wurden keine weiteren Bedingungen für die Elektronen gesetzt. Messpunkte mit 50 oder weniger Ereignissen für eines der Enantiomere wurden vernachlässigt.

ist zu sagen, dass kein Zirkulardichroismus in der Verteilung von Elektronen aus Ionisationsprozessen von CHBrClF gefunden werden konnte. Dieses Ergebnis ist aber nicht vollkommen überraschend:

- Bei der untersuchten Vielfach-Ionisation spielen viele verschiedene Prozesse eine Rolle, sodass eine mögliche Asymmetrie in einem dieser Prozesse leicht verdeckt werden kann. Dies ist insbesondere bei der großen statistischen Unsicherheit in den gezeigten Daten ein Problem.
- Die meisten Berichte über einen Photoelektronen-Zirkulardichroismus beziehen sich auf die Ionisation aus einer Valenzschale. In der theoretischen Beschreibung

des Effekts spielt die Symmetrie des Anfangsorbitals eine entscheidende Rolle. Da die Innerschalen-Zustände, aus denen im vorliegenden Fall ionisiert wurde, stärker lokalisiert sind, ist unklar, ob ein Dichroismus zu erwarten ist.

Für die Suche nach einem Zirkulardichroismus scheint es also vielversprechender, zu nächst enantiomereine Proben zu verwenden.

6.2 Propylenoxid

Propylenoxid (C_3H_6O) ist in der Chemie auch unter dem Namen Methyloxiran oder 1,2-Epoxypropan bekannt. Die Struktur ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Absolute Konfiguration von Propylenoxid konnte bereits 1927 durch eine Abfolge chemischer Reaktionen abgeleitet werden ([LW27] und dortige Referenzen).

Aufgrund der relativ geringen Komplexität und des hohen Dampfdrucks ist Prop-

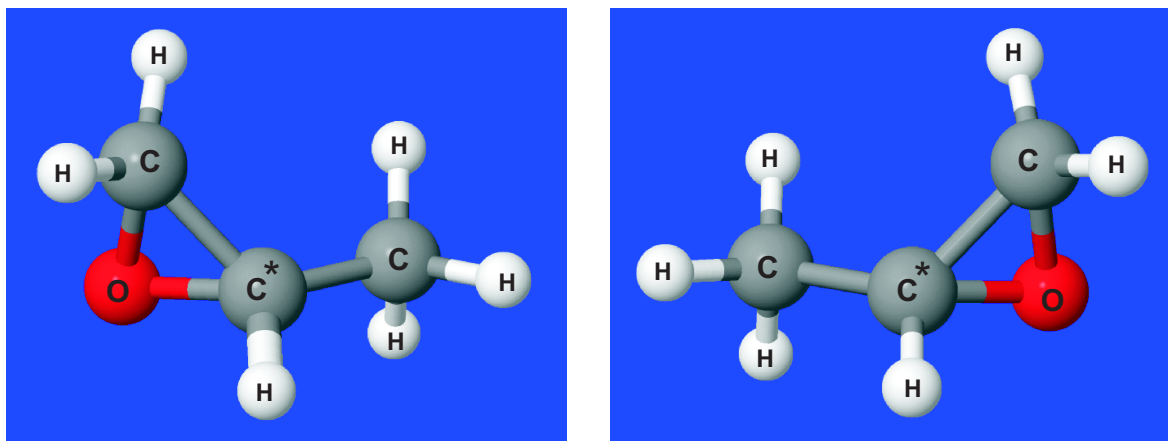


Abbildung 6.7: Strukturmodell von S(-)-Propylenoxid (links) und R-(+)-Propylenoxid (rechts). Das chirale Zentrum ist durch einen Stern markiert.

pylenoxid ein aussichtsreicher Kandidat für COLTRIMS-Messungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die Ionisation mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Wie in Kapitel 2.1.2 geschildert, wurde in der Literatur bislang auch für Propylenoxid meist der Zirkulardichroismus bei der Ionisation aus der Valenzschale beschrieben (beispielsweise [TZC⁺04, CZT⁺07]). Kürzlich wurde jedoch auch von einem PECD bei Ionisation mit Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 400 nm berichtet [FPJ14].

Da in unserem Fall auch beim Propylenoxid das primäre Ziel die Bestimmung der Absolute Konfiguration war, wurde wie bei CHBrClF die Photonenenergie so gewählt, dass ein Elektron aus einem inneren Orbital emittiert wird. Für diesen Energiebereich gibt es fast keine Literatur: Alberti et al. berichten von einem Dichroismus in der Elektronenenergieverteilung nach Anregung des C(1s)-Orbitals [ATC⁺08]; Prümper et al. untersuchten einen Dichroismus in der Ionenverteilung bei Anregung von C(1s) und O(1s), können aber nur eine obere Schranke für einen möglichen Effekt angeben [PLF⁺07]. Allerdings

6.2. Propylenoxid

sagt eine Publikation von theoretischer Seite auch für die Innerschalenanregung einen Dichroismus voraus [SFTD04].

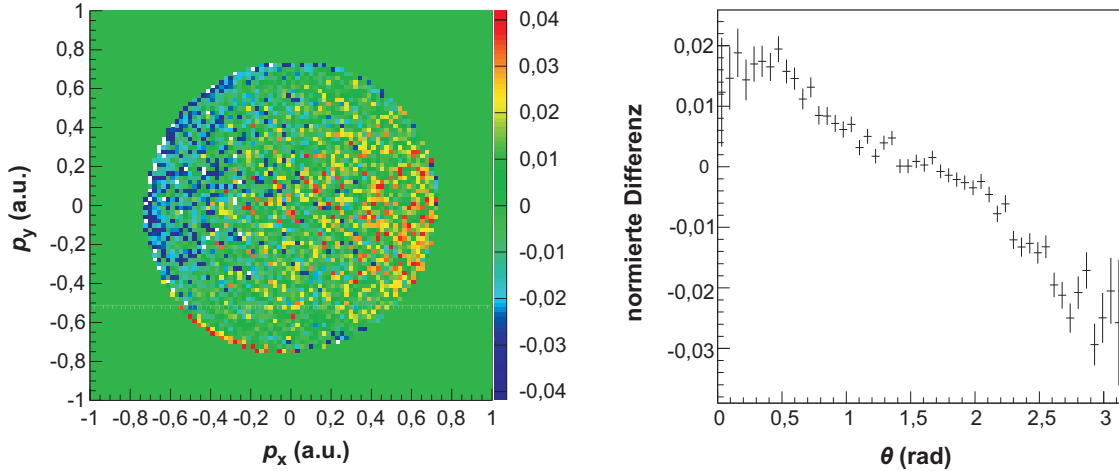


Abbildung 6.8: Asymmetrie in der Elektronenverteilung bei der Ionisation von Propylenoxid bei einer Photonenenergie von 543 eV. Gezeigt sind normierte Differenzen der Photoelektronen mit einer Energie zwischen 5,6 und 8,2 eV. Wie im Fall des CHBrClF wird eine Asymmetrie entlang der x -Richtung erwartet; diese ist sowohl in den Impulsen (links) als auch im Winkel des Photoelektrons bezüglich der x -Achse (rechts) zu erkennen. Um den Untergrund zu reduzieren, wurde in beiden Fällen verlangt, dass mindestens ein Ion mit einer Flugzeit zwischen 100 ns und 6000 ns auf dem Detektor ($|x|, |y| < 40$ mm) auftrifft. Abbildung bearbeitet aus [Kir14].

Ergebnisse

Bei der Messzeit am SOLEIL im Oktober 2013 wurde die Photonenenergie so gewählt, dass Elektronen des O(1s)-Orbitals ionisiert werden ($E_\gamma = 543\text{eV}$). Als Probe wurde ausschließlich (R)-(+)-Propylenoxid mit rechts- und linkszirkular polarisierten Photonen untersucht. Weitere Details sind in Anhang B (Messreihe 5) zu finden. Der Photoelektronen-Zirkulardichroismus wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit untersucht [Kir14]. Dabei wurde eine Asymmetrie entlang der Ausbreitungsrichtung der Photonen gefunden (Abbildung 6.8), allerdings auch eine Verschiebung des Maximums der Elektronenenergieverteilung um 13 meV.

Wie in der normierten Differenz der Elektronenenergieverteilung (Abbildung 6.9) zu erkennen ist, ist die Asymmetrie neben dem Maximum am größten. Zudem ist die Differenz außerhalb des Maximums von 0 verschieden und nicht konstant. Dies spricht dafür, dass ein asymmetrischer Untergrund für die Verschiebung verantwortlich ist. Eine Betrachtung des Detektorabbilds (Abbildung 6.10) zeigt, dass tatsächlich am Rand des Detektors bei negativen x -Werten eine Häufung von Ereignissen auftritt, die vermutlich auf Streuelektronen zurückzuführen sind; vermutlich entstehen sie aufgrund der

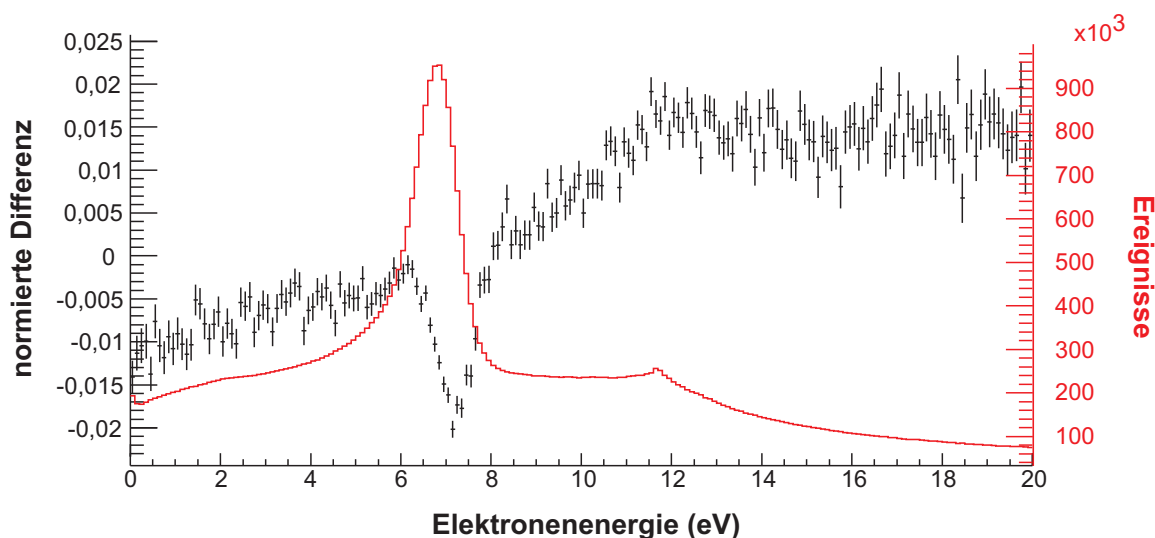


Abbildung 6.9: Elektronenenergieverteilung von Propylenoxid bei links zirkularer Polarisation und normierte Differenz der Verteilungen bei rechts und links zirkularer Polarisation. Es ist zu erkennen, dass das Maximum der normierten Differenz nicht mit dem Maximum der Energie übereinstimmt, und dass die normierte Differenz außerhalb des Maximums eine lineare Abhängigkeit von der Energie zeigt. Um den Untergrund zu reduzieren, wurde in beiden Fällen verlangt, dass mindestens ein Ion mit einer Flugzeit zwischen 100 ns und 6000 ns auf dem Detektor ($|x|, |y| < 40$ mm) auftritt.

Berührung des Photonenstrahls mit den Platten des Spektrometers. Bei identischen Bedingungen sollte dieser Untergrund jedoch für beide Polarisationen gleich sein und bei der Differenzbildung herausfallen. Da die Polarisation während der Messung stündlich gewechselt wurde, werden Effekte der COLTRIMS-Apparatur - beispielsweise eine Drift in den Versorgungsspannungen oder in der Position und Dichte des Gasstrahls - als Ursache der Asymmetrie vorerst ausgeschlossen. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Energieverschiebung ist somit eine Abweichung in den Strahleigenschaften des Synchrotronlichts zwischen den beiden Polarisationen.

Hierbei kommt entweder eine leicht veränderte Strahllage oder eine abweichende Photonenenergie in Betracht. Da der Fokus entlang der Ausbreitungsrichtung sehr ausgedehnt ist, wird eine Verschiebung in dieser Richtung als Ursache ausgeschlossen. Es gibt also zwei Parameter, die im Fall einer veränderten Strahllage zu Asymmetrie-Artefakten führen: Eine Verschiebung entlang der Richtung des Gasstrahls ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung des Detektors in y -Richtung, eine Verschiebung entlang der Flugzeitrichtung verändert die effektive Spektrometerlänge. Beide Effekte würden zu einer leicht anisotropen Impulsverteilung führen. Im Fall einer abweichenden Photonenenergie wäre die Impulskugel bei einer Polarisation hingegen in allen Richtungen größer als bei der entgegengesetzten Polarisation. Um die Ursache für die Abweichung in der Elektronenenergieverteilung zu finden, muss also die Isotropie des Impulsbetrags

6.2. Propylenoxid

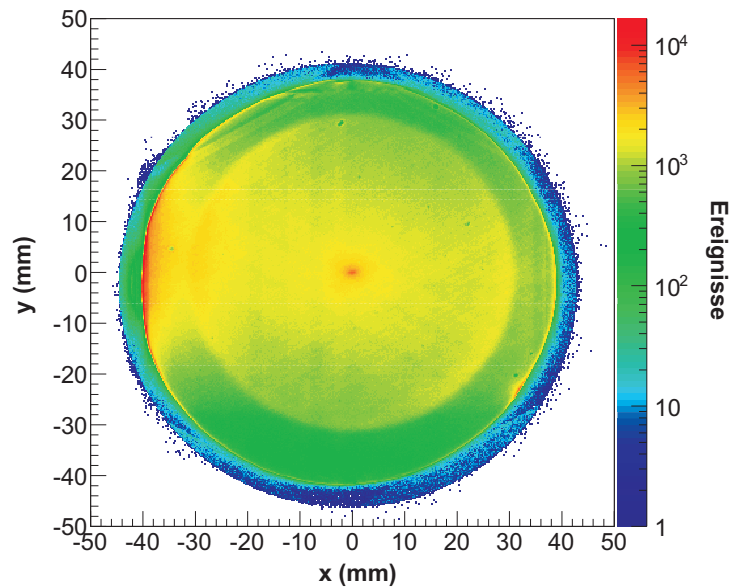


Abbildung 6.10: Abbild des Elektronendetektors bei der Messung von Propylenoxid mit einer Photoenergie von 543 eV. Neben dem inneren Ring der Photoelektronen sind deutliche Artefakte zu sehen, insbesondere am Rand bei negativen x -Werten. Es wurden die gleichen Bedingungen für die Ionen gesetzt wie in Abbildung 6.9.

überprüft werden: Dazu wurden Ereignisse betrachtet, bei denen der Impuls entlang einer Achse lag (Abbildung 6.11 (a)). Nach Projektion der Impulse auf die entsprechende Achse (hier die x -Achse) wurde der Bereich bei negativen Werten gespiegelt und mit dem Bereich bei positiven Werten verglichen (Abbildung 6.11 (b)). Korrekturen in der Größenordnung von $50 \mu\text{m}$ führten hierbei zu einer leichten Verbesserung des Überlapps². Insbesondere stellte sich heraus, dass der in dieser Darstellung beste Wert für die Spektrometerlänge (also die Position der Reaktionszone in der z -Richtung) eine Differenz von $80 \mu\text{m}$ zwischen den beiden Polarisierungen aufweist. Leider konnten diese Korrekturen die Energieverschiebung nicht beseitigen; das Maximum der Asymmetrie liegt weiterhin bei größeren Werten als das Maximum der Elektronenenergieverteilung (Abbildung 6.12). Ein mögliches Problem dieses Verfahrens im beschriebenen Fall liegt darin, dass der Untergrund nicht gleichmäßig über den Detektor verteilt ist und somit die Position der Maxima beeinflussen kann.

Wie in [Kir14] gezeigt wurde, ist der Untergrund im Elektronenenergiespektrum deutlich reduziert, wenn man einen Aufbruch in zwei Ionen untersucht (Abbildung 6.13). Leider ist die Statistik in diesem Fall nicht ausreichend, um die Projektionen entlang der verschiedenen Achsen zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden die Werte ver-

²Hierbei ist zu beachten, dass eine Veränderung des y -Auftreffortes aufgrund des Magnetfeldes zu einer Abweichung des x -Impulses führt.

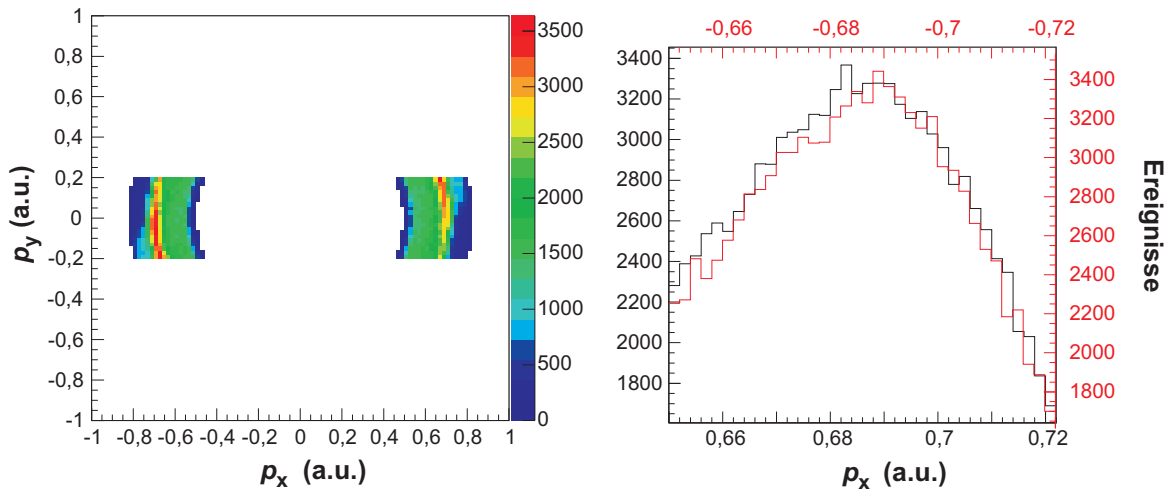


Abbildung 6.11: Überprüfung der Isotropie des Impulsbetrags der Photoelektronen bei der Ionisation von Propylenoxid mit 543eV (links zirkuläre Polarisation). Hierzu wird ein kleiner Bereich entlang der x -Achse ausgewählt (a) und die Impulse in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung übereinandergelegt (b). Bei korrekter Kalibrierung sollten sich die Maxima bei gleichen Werten befinden. Da der Untergrund nicht konstant ist, weicht die Verteilung in Abbildung (a) von der erwarteten Symmetrie in y -Richtung ab.

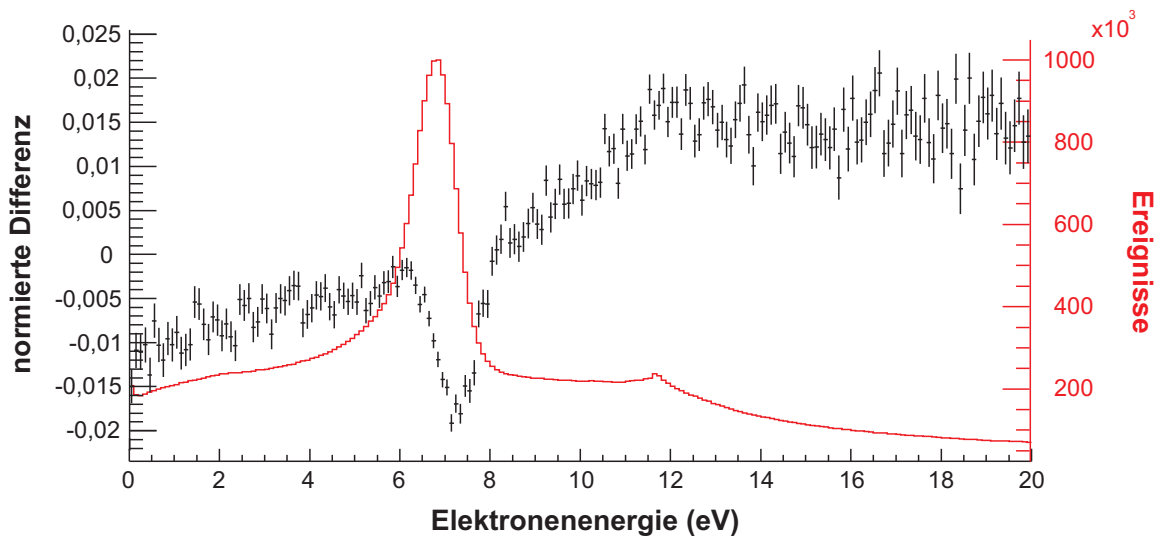


Abbildung 6.12: Korrigierte Elektronenenergieverteilung von Propylenoxid bei links zirkularer Polarisation und normierte Differenz der Verteilungen bei rechts und links zirkularer Polarisation (alle Aufbrüche). Nach wie vor liegt das Maximum der Asymmetrie neben dem Maximum der Elektronenenergieverteilung. Es gelten die gleichen Bedingungen wie in Abbildung 6.9.

6.2. Propylenoxid

wendet, die bei der Betrachtung aller Aufbrüche gewonnen wurden.

Allerdings stellt sich heraus, dass auch hier die stärkste Asymmetrie nach wie vor an der Flanke des Photoelektronenmaximums auftritt. Die Asymmetrie bezüglich der Photonen ausbreitung ist weiterhin vorhanden, wie Abbildung 6.14 zeigt. Zusätzlich zum Winkel im Laborsystem ist die Verteilung bezüglich der durch die Ionen definierten Molekülachse dargestellt. Vergleich zu [Kir14] konnte aber insgesamt keine signifikante Verbesserung erzielt werden.

Aus diesen Schwierigkeiten lässt sich der Schluss ziehen, dass bei zukünftigen Messun-

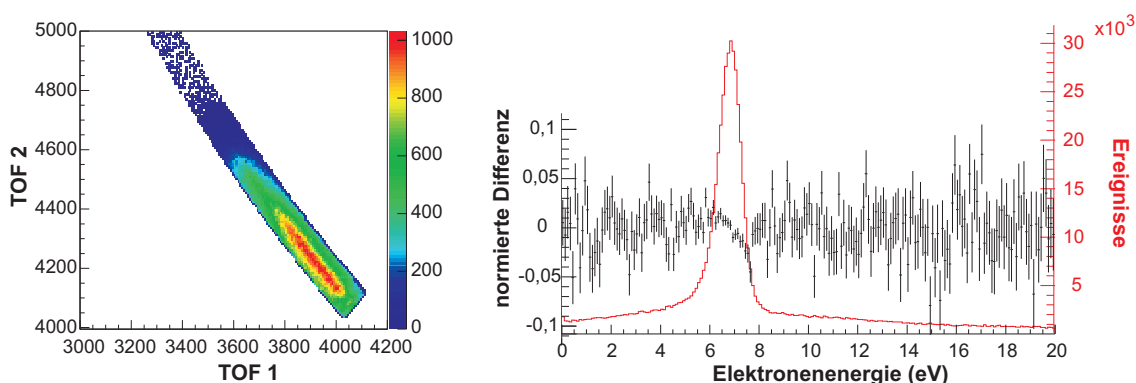


Abbildung 6.13: Aufbruch von Propylenoxid in zwei Ionen. Die Struktur im PiPiCo-Spektrum (links) ist sehr breit, was auf die Beteiligung eines neutralen Fragments oder auf die Überlappung verschiedener Aufbrüche hindeutet. Rechts das Elektronenenergiespektrum für die ausgewählten Ereignisse. Der Untergrund ist zwar stark reduziert; dennoch tritt die stärkste Asymmetrie nicht wie erwartet im Maximum der Photoelektronenverteilung auf.

gen zum Dichroismus in der Photoelektronenverteilung zusätzliche Vergleichsmessungen nötig sind, beispielsweise unter Verwendung linearer oder elliptischer Polarisation oder verschiedener Enantiomere. Zudem sollte darauf geachtet werden, den Untergrund aufgrund von Streuelektronen möglichst gering zu halten.

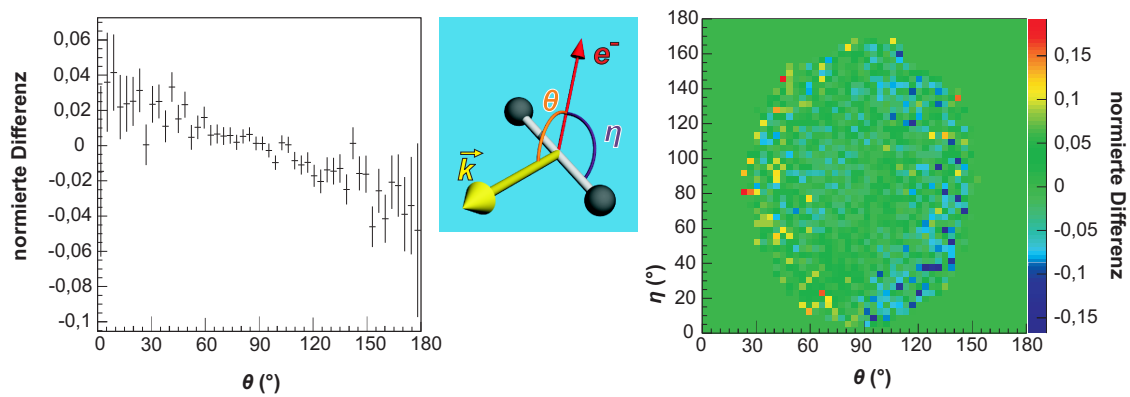


Abbildung 6.14: Winkelverteilung der Photoelektronen beim Aufbruch von Propylenoxid in zwei Ionen. Abbildung (links) zeigt die Verteilung bezüglich des Winkels θ zur Ausbreitungsrichtung des Lichts, Abbildung (rechts) in Abhängigkeit von θ und dem Winkel η zur Molekülachse. Verwendet wurden die Ereignisse aus Abbildung 6.13 für eine Elektronenenergie zwischen 5,6 und 8,2 eV.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung einfacher chiraler Moleküle durch Koinzidenzmessungen. Ein chirales Molekül ist dadurch gekennzeichnet, dass es in zwei sogenannten Enantiomeren (Stereoisomeren) auftritt, deren Strukturmodelle Spiegelbilder voneinander sind. Während bereits eine Vielzahl von Methoden existiert, um Effekte der Chiralität an einem Ensemble von Molekülen zu untersuchen, zeigt die vorliegende Arbeit, dass Koinzidenzmessungen an einzelnen chiralen Molekülen zu einem signifikanten Mehrwert in vielen Fragestellungen führen können.

Ergebnisse

Die Ergebnisse lassen sich in zwei Hauptkapiteln zusammenfassen: Zum einen wurden die Ionenimpulse aus der Fragmentation der Moleküle gemessen. Zum anderen wurde nach Asymmetrien in der Verteilung der Elektronen gesucht, die aus den Ionisationsprozessen in chiralen Molekülen stammen.

Direkte Bestimmung der Absolutkonfiguration

Nach mehrfacher Ionisation stoßen sich die verbliebenen Atomrümpfe ab und fliegen in einer sogenannten Coulomb-Explosion auseinander. Die Messung der Impulsvektoren lässt somit Rückschlüsse auf die Struktur der Moleküle zu. Dieses Prinzip wurde angewendet, um die Händigkeit des prototypischen chiralen Moleküls CHBrClF zu bestimmen (Kapitel 5). Im Gegensatz zu den meisten anderen Techniken kann hier die geometrische Händigkeit (Absolutkonfiguration) ohne aufwendige theoretische Berechnungen direkt aus den Messdaten bestimmt werden. Gut 60 Jahre nach der erstmaligen direkten Bestimmung der Absolutkonfiguration mittels anomaler Röntgenbeugung steht somit eine zweite Technik zur Verfügung, die einen in vieler Hinsicht komplementären Ansatz bietet. Während die Röntgenbeugung besonders für kristalline Proben und schwere Atome geeignet ist, liegen die Stärken der Coulomb-Explosion in der Untersuchung von Molekülen in der Gasphase. Im Gegensatz zu bisherigen Techniken

erlaubt es die koinzidente Messung der Ionen zudem, die Händigkeit individueller Moleküle zu bestimmen.

Zunächst wurden ultrakurze Laserpulse zur Vielfachionisation der Moleküle und Trennung der Enantiomere verwendet. Wie sich herausstellte, ist die Anregung durch Synchrotronstrahlung aufgrund der schnellen Ionisationsprozesse in manchen Aspekten dem Laser überlegen.

Dabei wurde auch gezeigt, dass unterschiedliche Aufbruchkanäle eines Moleküls eine Signatur der Händigkeit tragen. Dies ist insbesondere wichtig für eine Weiterentwicklung der Technik hin zu komplexeren Molekülen.

Um die koinzidente Messung vieler Teilchen effektiv zu untersuchen, wurden bestehende Auswertungsalgorithmen angepasst und erweitert, sodass numerisch nun Molekülaufbrüche mit beliebig vielen Fragmenten analysiert werden können.

Nach der gelungenen Trennung der Enantiomere wurden diese auf eine Asymmetrie in der Ionenimpulsverteilung bei Ionisation mit zirkular polarisiertem Licht untersucht. Ein Effekt konnte nicht gefunden werden; aus der statistischen Natur der Ergebnisse lässt sich allenfalls eine Obergrenze von etwa 2% für eine mögliche Asymmetrie bestimmen. Bislang gibt es allerdings auch keine theoretischen Vorhersagen oder Vergleichsmessungen, die einen derartigen Effekt vermuten lassen.

Schließlich wurde untersucht, inwieweit die Technik sich bei isotopenchiralen Molekülen anwenden lässt. Dazu wurden die Methanderivate CHBrCl_2 , CHCl_2F und CHCl_2F mit Laserpulsen ionisiert und fragmentiert. Trotz einiger Schwierigkeiten bei der Analyse lässt sich feststellen, dass auch hier prinzipiell die Absolutkonfiguration bestimmt werden kann.

Asymmetrien in der Elektronenverteilung

In einigen der Messungen wurden Elektronen koinzident zu den ionischen Fragmenten detektiert.

Hier wurde zum einen untersucht, ob sich zwischen den Enantiomeren, die mit obiger Methode getrennt wurden, eine Asymmetrie zeigt. Dazu wurden die verschiedenen Aufbruchkanäle von CHBrClF untersucht. Leider wurde bislang kein Effekt gefunden. Die Schwierigkeiten bei dieser Herangehensweise sind in Kapitel 6.1 geschildert.

Zum anderen wurden die Asymmetrien in der Photoelektronenverteilung von Propylenoxid $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ untersucht (Kapitel 6.2). Diese Substanz lag in einer definierten Händigkeit vor. Die Verteilung zeigt eine leichte Asymmetrie, die aber nicht eindeutig von experimentellen Artefakten zu trennen ist.

Ausblick

Die bisher erzielten Resultate stimmen zuversichtlich, dass sich die Anwendung der Koinzidenzspektroskopie auf Fragestellungen der Stereochemie in Zukunft zu einem fruchtbaren Forschungszweig entwickeln kann.

Bei der Bestimmung der Absolutkonfiguration wurden bereits die ersten Schritte hin zur Untersuchung komplexerer Moleküle unternommen. So wurde bei einer Messung an Halothan (CHBrClCF_3) eine Vielzahl von Aufbruchskanälen identifiziert, von denen einige Aufschluss über die Absolutkonfiguration geben könnten. In einem weiteren Schritt ist die Verwendung einer enantiomerreinen Probe geplant, um die letzten Zweifel an der Korrektheit der Methode auszuräumen. Bislang scheiterte dieses Vorhaben an der mangelnden Verfügbarkeit von enantiomerreineren Proben der untersuchten Moleküle. Das Coulomb Explosion Imaging kann jedoch weitaus vielfältiger denn als reine Analysemethode genutzt werden. Durch Verwendung von zirkular polarisiertem Licht kann die Wechselwirkung von chiralen und achiralen Substanzen mit verschiedenen Polarisationen untersucht werden. Somit kann beispielsweise die Frage angegangen werden, ob ein achirales Molekül bei Bestrahlung mit einer bestimmten Polarisation bevorzugt in eine bestimmte chirale Konfiguration angeregt wird - ein möglicher Erklärungsansatz für die in der Natur beobachtete Homochiralität. Ein erstes Pump-Probe-Experiment wurde hierzu an Ameisensäure durchgeführt.

Zur Untersuchung des Photoelektron-Zirkulardichroismus muss zunächst eines der Literaturbeispiele mit Koinzidenzmessungen eindeutig reproduziert werden. Mit der Information über die dazu gehörigen Ionenfragmente lässt sich der Effekt dann genauer untersuchen.

Das ambitionierteste Vorhaben ist schließlich, mittels Koinzidenzmessungen der Paritätsverletzung auf molekularer Ebene auf die Spur zu kommen. Bisherige Experimente mit dieser Fragestellung untersuchen nur skalare Messgrößen wie die paritätsverletzende Energiedifferenz oder Reaktionsraten. Allerdings beruhte auch die Entdeckung der nuklearen Paritätsverletzung auf der Messung von Vektorgrößen. Die koinzidente Messung von Elektron- und Ionenimpulsen ermöglicht es, eine Vielzahl neuer Vektor- und Skalargrößen zu definieren. Wenn diese Observablen für die beiden Enantiomere verglichen werden, können Paritätserhaltung und andere fundamentale Symmetrien überprüft werden.

Anhang A

Eigenschaften der verwendeten Substanzen

In diesem Abschnitt sind einige physikalische Eigenschaften der verwendeten Substanzen aufgelistet. Die **CAS Registry Number** wird vom Chemical Abstract Service vergeben und identifiziert eine chemischen Substanz eindeutig.

Die Antoine-Konstanten dienen dazu, den Dampfdruck des jeweiligen Gases für den angegebenen Temperaturbereich mit der empirischen Gleichung

$$\log_{10}p = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{A.1})$$

zu berechnen, wobei meist T in Kelvin und p in Pascal angegeben wird.

Bromchlorfluormethan

Summenformel	CHBrClF
CAS-Nr.	593-98-6 (Razemat)
molare Masse ¹	147,374g · mol ⁻¹
Dichte ² (293K, 10 ⁵ Pa)	1,953g · cm ⁻³
Siedepunkt ² (10 ⁵ Pa)	314,3 ± 8,0 K
<i>Antoine-Konstanten</i> ³	
Temperaturbereich (K)	(240, 310)
A	6,621
B	1429,3
C	-

¹webbook.nist.gov

²scifinder.cas.org

³Landolt-Börnstein [DSaMFH99]

Bromdichlormethan

Summenformel	CHBrCl ₂
CAS-Nr.	75-27-4
molare Masse ¹	163,829 g · mol ⁻¹
Dichte ⁴ (293 K, 10 ⁵ Pa)	1,983 g · cm ⁻³
Siedepunkt ¹	363 ± 1 K
<i>Antoine-Konstanten</i> ³	
Temperaturbereich (K)	(280, 370)
A	6,6205
B	1677,0
C	0

Dichlorfluormethan

Summenformel	CHCl ₂ F
CAS-Nr.	75-43-4
molare Masse ¹	102,923 g · mol ⁻¹
Dichte ³	1,354 g · cm ⁻³
Siedepunkt ¹	282 K
<i>Antoine-Konstanten</i> ³	
Temperaturbereich (K)	(220, 303)
A	6,02473
B	959,934
C	-43,12

Propylenoxid

Summenformel	C ₃ H ₆ O
CAS-Nr.	75-56-9 (Razemat) 16088-62-3 (S)(-) 15448-47-2 (R)(+)
molare Masse ¹	102,923 g · mol ⁻¹
Dichte ³	0,83 g · cm ⁻³
Siedepunkt ¹	307,9 ± 0,5 K
<i>Antoine-Konstanten</i> ^{1,5}	
Temperaturbereich	(292, 345)
A	3,55046
B	802,487
C	-81,348

⁴chemspider.com

⁵liefert p in bar

Anhang B

Experimentelle Parameter

In diesem Abschnitt sind die experimentellen Parameter der verschiedenen Messreihen aufgelistet. Genannt sind die Werte, die sich aus der Kalibrierung ergaben. Aus diesem Grund können sich leichte Abweichungen bei gleichem Spektrometeraufbau ergeben (Messreihen 4 und 5).

Messreihe 1: CHBrCl₂ (Laser)

Messdatum	20.09.2012
Messdauer	6 h
Trigger-Rate	5 kHz
Laserleistung	1,7 W
Wellenlänge	800nm
Polarisation	horizontal linear
Beschleunigungsstrecke	60,5 mm
Elektrisches Feld	57,1 V/cm

Messreihe 2: CHBrClF (Laser, zirkular)

Messdatum	8.2.-9.2. 2013
Messdauer	17 h
Trigger-Rate	9 - 12 kHz
Gesamtanzahl Ereignisse	$5,4 \cdot 10^8$
Laserleistung	0,95 W
Wellenlänge	800nm
Polarisation	zirkular
Beschleunigungsstrecke	60,5 mm
Elektrisches Feld	66,5 V/cm

Messreihe 3: CHBrClF (Laser, linear)

Messdatum	10.2. 2013
Messdauer	11 h
Trigger-Rate	5 - 20 kHz
Gesamtanzahl Ereignisse	$4,5 \cdot 10^8$
Laserleistung	0,95 W
Wellenlänge	800nm
Polarisation	horizontal linear
Beschleunigungsstrecke	60,5 mm
Elektrisches Feld	66,5 V/cm

Messreihe 4: CHBrClF (Synchrotron)

Messdatum	8.10. - 12.10. 2013
Messdauer	83 h
Gesamtanzahl Ereignisse (pro Polarisation)	$7,5 \cdot 10^8$
Photonen-Energie	710 eV
Polarisation	zirkular (rechts/links)
Ionen	
Beschleunigungsstrecke	84,9 mm
Elektrisches Feld	46,9 V/cm
Elektronen	
Beschleunigungsstrecke	137,9 mm
Elektrisches Feld	46,9 V/cm
Nachbeschleunigungsstrecke	9,4 mm
Elektrisches Feld Nachbeschleunigung	-30 V/cm
Magnetisches Feld	9,9 Gauß

Messreihe 5: Propylenoxid (Synchrotron)

Messdatum	13. - 14.10. 2013
Messdauer (pro Polarisation)	12 h
Gesamtanzahl Ereignisse (lcp)	$1,7 \cdot 10^8$
Gesamtanzahl Ereignisse (rcp)	$1,3 \cdot 10^8$
Photonen-Energie	543 eV
Polarisation	zirkular (rechts/links)
Ionen	
Beschleunigungsstrecke	79,0 mm
Elektrisches Feld	29,45 V/cm
Elektronen	
Beschleunigungsstrecke	137,9 mm
Elektrisches Feld	29,45 V/cm
Nachbeschleunigungsstrecke	9,4 mm
Elektrisches Feld Nachbeschleunigung	-30 V/cm
Magnetisches Feld	5,1 Gauß

Anhang C

Koordinatentransformationen in das Molekülsystem

Dieser Anhang stellt die verschiedenen Koordinatentransformationen mathematisch dar, die für den Übergang vom Laborsystem in das Koordinatensystem der Fragmenteimpulse (Molekülsystem) verwendet wurden:

Vollständiger Aufbruch CHBrClF in fünf Ionen, Kapitel 5.1.2

Beim vollständigen Aufbruch von CHBrClF wurden die Einheitsvektoren des Molekülsystems definiert durch

$$\hat{x}' = \frac{\vec{p}_C}{|\vec{p}_C|} \quad (\text{C.1a})$$

$$\hat{y}' = \hat{z}' \times \hat{x}' \quad (\text{C.1b})$$

$$\hat{z}' = \frac{\vec{p}_C \times (\vec{p}_{Cl} + \vec{p}_{Br})}{|\vec{p}_C \times (\vec{p}_{Cl} + \vec{p}_{Br})|} \quad (\text{C.1c})$$

Nach der Drehung in das neue Koordinatensystem wurden alle Impulskomponenten durch $|\vec{p}_C|$ geteilt.

Partielle Fragmentation von CHBrClF in vier Ionen, Kapitel 5.1.3

Bei der partiellen Fragmentation von CHBrClF wurden die Einheitsvektoren des Molekülsystems definiert durch

$$\hat{x}' = \frac{\vec{p}_{CH}}{|\vec{p}_{CH}|} \quad (\text{C.2a})$$

$$\hat{y}' = \hat{z}' \times \hat{x}' \quad (\text{C.2b})$$

$$\hat{z}' = \frac{\vec{p}_{\text{CH}} \times (\vec{p}_{\text{Cl}} + \vec{p}_{\text{Br}})}{|\vec{p}_{\text{CH}} \times (\vec{p}_{\text{Cl}} + \vec{p}_{\text{Br}})|} \quad (\text{C.2c})$$

Nach der Drehung in das neue Koordinatensystem wurden alle Impulskomponenten durch $|\vec{p}_{\text{C}}|$ geteilt.

Aufbruch CHBrClF in drei Ionen, Kapitel 5.1.4

Wenn nur drei Ionen detektiert werden, und somit nur drei linear unabhängige Vektoren vorliegen, führt das obige Schema dazu, dass außer dem festen Impuls entlang der x -Achse ein weiterer Vektor in einer Ebene liegt. Um die Impulse mit der tetraedrischen Struktur des Strukturmodells vergleichen zu können, muss also ein anderes Schema gefunden werden. Folgende Transformation hat sich als zweckmäßig erwiesen:

$$\hat{x}' = \hat{y}' \times \hat{z}' \quad (\text{C.3a})$$

$$\hat{y}' = \frac{\vec{p}_0 + \frac{\vec{p}_1}{2}}{|\vec{p}_0 + \frac{\vec{p}_1}{2}|} \quad (\text{C.3b})$$

$$\hat{z}' = \frac{\vec{p}_2 + \frac{\vec{p}_{\text{reconstr}}}{2}}{|\vec{p}_2 + \frac{\vec{p}_{\text{reconstr}}}{2}|} \quad (\text{C.3c})$$

wobei der Index der Fragmente nach aufsteigender Masse der gemessenen Fragmente geordnet ist und $\vec{p}_{\text{reconstr}}$ den rekonstruierten Impuls bezeichnet. Zudem wurden die Impulse nicht mehr mit dem Impuls des Kohlenstoffions sondern mit dem Referenzvektor $\vec{p}_2 + \frac{\vec{p}_{\text{reconstr}}}{2}$ normiert.

Vollständiger Aufbruch CHBrCl₂ in fünf Ionen, Kapitel 5.2

Beim vollständigen Aufbruch von CHBrCl₂ wurden die Einheitsvektoren des Molekülsystems definiert durch

$$\hat{x}' = \frac{\vec{p}_{\text{C}}}{|\vec{p}_{\text{C}}|} \quad (\text{C.4a})$$

$$\hat{y}' = \hat{z}' \times \hat{x}' \quad (\text{C.4b})$$

$$\hat{z}' = \frac{\vec{p}_{\text{C}} \times (\vec{p}_{37\text{Cl}} + \vec{p}_{\text{F}})}{|\vec{p}_{\text{C}} \times (\vec{p}_{37\text{Cl}} + \vec{p}_{\text{F}})|} \quad (\text{C.4c})$$

Nach der Drehung in das neue Koordinatensystem wurden alle Impulskomponenten durch $|\vec{p}_{\text{C}}|$ geteilt.

Index

- a.u., *siehe* Einheiten, atomare
Absolutkonfiguration, 19, 69
Adsorption, enantioselektive, 15
Aktivität, optische, 8
Aufbruchkanal, 64
Axialvektor, 12
- CDAD, *siehe* Circular Dichroism in Angular Distribution
CEI, *siehe* Coulomb Explosion Imaging
CFD, *siehe* Constant Fraction Discriminator
chiral
 Chemie, 7, 10
 Teilchenphysik, 13
Chirped Pulse Amplification, 38
Chromatographie, 17
CIP-Regeln, 11
Circular Dichroism in Angular Distribution, 25
COLTRIMS, **43**
Constant Fraction Discriminator, 51
Coulomb Explosion Imaging, **32**, 69
- Delayline-Anode, 48
Detektion, unvollständige, 80, 86
Detektionseffizienz, 50
Diastereomer, 10
Dideutero-Oxiran, 95
Differenz, normierte, 66
- Einheiten, atomare, 74
Enantiomer, 10
Energiedifferenz, paritätsverletzende, 17
- Fisch-Spektrum, 63
Fragmentation, partielle, 80
- Helizität, 13
Hexanode, 49
Homochiralität, 13
- Isomer, 10
isotopenchiral, 100
- KER, *siehe* Kinetic Energy Release
Kernspinresonanz, 19
Kinetic Energy Release, 33, 57, 62
Kohlenstoff, asymmetrisches, 9
Konfigurationsisomer, 10
Koordinatensystem, 56
- Laser, 35
Laserpulse, 36
- MCP, *siehe* Multi-Channel-Plate
Mehrfachionisation, 26
Methyloxiran, *siehe* Propylenoxid
Mikrowellenspektroskopie, 19
mode-locking, 37
Multi-Channel-Plate, 48
Multi-Photon-Ionisation, 29
- NMR, *siehe* Kernspinresonanz
Non-sequential double ionisation, 30
- optische Rotationsdispersion, 18
ORD, *siehe* optische Rotationsdispersion
Oszillator (Laser), 38
- Parität, 12
PECD, *siehe* Photoelektron-Zirkulardichroismus
Photoelektron-Zirkulardichroismus, 15, 18, **25**, 31
Photolyse, enantioselektive, 15
PiPiCo-Spektrum, 61

Index

- Polarvektor, 12
- Propylenoxid, 113
- Pseudoskalar, 12

- Razemat, 10
- reflection approximation, 33
- REMPI, *siehe* Resonance-enhanced multi-photon ionisation
- Repetitionrate, 38
- Resonance-enhanced multi-photon ionisation, 31

- SFA, *siehe* Strong Field Approximation
- Spatprodukt, 72
- Starkfeldnäherung, *siehe* Strong Field Approximation
- Stereochemie, 9
- Stereoisomer, 10
- Strong Field Approximation, 28
- Summenformel, 9

- θ_{ch} , **72**, 73
- Tunnelionisation, 30

- Überschall-Gasstrahl, 45

- VCD, *siehe* Vibrationszirkulardichroismus
- Velocity Map Imaging, 43
- Vibrationszirkulardichroismus, 18
- VMI, *siehe* Velocity Map Imaging

- Zirkulardichroismus, 9
- Zuordnung, 64

Abbildungsverzeichnis

1.1	Rechtes und linkes Schneckenhaus	7
1.2	Enantiomere und Diastereomere	10
1.3	Die CIP-Regeln zur Festlegung der Händigkeit	11
1.4	Experiment zum Nachweis der Paritätsverletzung	16
1.5	Problem der Absolutkonfiguration	20
2.1	Schematische Darstellung des Augerprozesses	27
2.2	Ionisationsmechanismen im Laserfeld	30
2.3	Korrelationsdiagramm von H ₂	32
3.1	Aufbau einer Laserkavität	36
3.2	Spektrum eines gepulsten Lasers	37
3.3	Prinzip des Mode-locking	38
3.4	Multipass- und regenerativer Verstärker	39
3.5	Schematische Darstellung des verwendeten Lasers	40
3.6	Funktionsweise eines Undulators	41
3.7	Flusskurven am Strahlrohr SEXTANTS	42
3.8	Aufbau der Vakuumkammer	44
3.9	Prinzip des Überschallgasstrahls	45
3.10	Aufbau eines Delayline-Detektors	48
3.11	Potenzialverlauf von Spektrometer und Detektoren	49
4.1	Spektrum Auftreffort gegen Flugzeit (Ionen)	60
4.2	PiPiCo-Spektrum: Korrelation der Ionenflugzeiten	61
4.3	KER gegen Winkel ϕ	62
4.4	Matrix zur Identifikation von Aufbrüchen	65
5.1	Geometrische Struktur und Simulation für CHBrClF	71
5.2	Definition eines Chiralitätsmaßes	72
5.3	Simulation von $\cos(\theta_{\text{ch}})$	73
5.4	Impulssumme für den Fünftelchen-Aufbruch von CHBrClF (Laser)	75
5.5	$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die Fragmente F, Cl und Br (Laser)	75
5.6	Impulse im Molekülsystem für CHBrClF (Laser)	76

Abbildungsverzeichnis

5.7	$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für die Fragmente H, Cl und Br und zweidimensionale Darstellung der Spatprodukte (Laser)	77
5.8	$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für den Fünfteilchen-Aufbruch am Synchrotron	79
5.9	Impulse im Molekülsystem für CHBrClF (Synchrotron)	79
5.10	Impulse im Molekülsystem für CH^+ , F^+ , Cl^+ , Br^+ (Laser)	81
5.11	Partielle Fragmentation in vier Ionen (Laser)	82
5.12	Partielle Fragmentation in vier Ionen (Synchrotron)	83
5.13	Aufbruch von CHBrClF in die Fragmente CHF^+ , Cl^+ , Br^+	85
5.14	Vierteilchen-Koinzidenzspektrum für CHBrClF (Synchrotron)	87
5.15	Vierteilchen-Aufbruch in $\{\text{H}^+, \text{F}^+, \text{C}^+, \text{Cl}^+\}$ (Laser)	88
5.16	Rekonstruierte Impulse bei Aufbrüchen von CHBrClF in vier Teilchen (Synchrotron).	89
5.17	Impulse im Molekülsystem für H^+ , F^+ , C^+ , Cl^+ (Synchrotron)	89
5.18	$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für Vierteilchen-Aufbrüche (Synchrotron)	90
5.19	Dreiteilchen-Koinzidenzspektrum für CHBrClF (Synchrotron)	91
5.20	Aufbruch von CHBrClF in drei Teilchen (Synchrotron)	93
5.21	Bestimmung der Absolutkonfiguration von Dideutero-Oxiran	94
5.22	Normierte Differenz der Ionenverteilung zwischen R-CHBrClF und S-CHBrClF (5 Ionen, Synchrotron)	97
5.23	Impulsverteilung des Protons und normierte Differenz bei Fragmentation von CHBrClF in 4 Ionen (Synchrotron)	98
5.24	Normierte Differenzen der Impulsverteilung bei Fragmentation von CHBrClF in 4 Ionen (Synchrotron)	99
5.25	Impulssumme für den Fünfteilchen-Aufbruch von CHBrCl_2	101
5.26	Zweideutigkeit bei der Identifikation der Chlor-Isotope	102
5.27	Vergleich der Summenimpulse für verschiedene Zuordnungen bei der Fragmentation von CHBrCl_2	103
5.28	$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für den vollständigen Aufbruch von CHBrCl_2	103
5.29	Impulse im Molekülsystem für CHBrCl_2	104
5.30	$\cos(\theta_{\text{ch}})$ für CHFCl_2 und CDFCl_2	105
6.1	Verteilung der Elektronenergien für verschiedene Aufbrüche von CHBrClF	108
6.2	Impulsverteilung der Elektronen bei vollständiger Fragmentation von CHBrClF	109
6.3	Winkel der Elektronen bei vollständiger Fragmentation von CHBrClF .	110
6.4	Impulsverteilung der Elektronen für den Aufbruch $\{\text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$. . .	111
6.5	Emissionswinkel der Elektronen für den Aufbruch $\{\text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$. . .	112
6.6	Impulsverteilung der Elektronen für den Aufbruch $\{\text{H}^+, \text{Cl}^+, \text{Br}^+\}$, emittiert entlang der Photonenrichtung	112
6.7	Strukturmodell von Propylenoxid	113
6.8	Asymmetrie in der Elektronenverteilung von Propylenoxid	114
6.9	Elektronenenergieverteilung von Propylenoxid	115
6.10	Abbild des Elektronendetektors bei Propylenoxid	116

6.11 Photoelektronen bei Propylenoxid: Überprüfung der Isotropie des Impulsbetrags	117
6.12 Elektronenenergieverteilung von Propylenoxid (nach Korrektur)	117
6.13 Aufbruch von Propylenoxid in zwei Ionen	118
6.14 Elektronenenergieverteilung von Propylenoxid beim Aufbruch in zwei Ionen	119

Referenzen

- [ADK86] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and V.P. Krainov. Tunnelionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Soviet Physics JETP*, 64(6):1191–1194, 1986.
- [ATC⁺08] G. Alberti, S. Turchini, G. Contini, N. Zema, T. Prosperi, S. Stranges, V. Feyer, P. Bolognesi, and L. Avaldi. Dichroism in core-excited and core-ionized methyloxirane. *Physica Scripta*, 78:058120, 2008.
- [Aug25] P. Auger. Sur l’effet photoélectrique composé. *Journal de physique et le radium*, 6:205–208, 1925.
- [BCH⁺98] J. Bailey, A. Chrysostomou, J.H. Hough, T.M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, and M. Tamura. Circular Polarization in Star-Formation Regions: Implications for Biomolecular Homochirality. *Science*, 281(5377):672–674, 1998.
- [BF05] A. Becker and F.H.M. Faisal. Intense-field many-body S-matrix theory. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 38:R1–R56, 2005.
- [BL12] D.A. Bock and C.W. Lehmann. Chirality determination from X-ray powder data - diastereomeric co-crystals of mandelic acid and proline amide. *CrystEngComm*, 14:1534–1537, 2012.
- [BLS⁺01] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, Müller, T. Khalil, and U. Heinzmann. Asymmetry in Photoelectron Emission from Chiral Molecules Induced by Circularly Polarized Light. *Physical Review Letters*, 86:1187–1190, 2001.
- [Bon91] W.A. Bonner. The Origin and Amplification of Biomolecular Chirality. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 21(2):59–111, 1991.
- [Bon00] W.A. Bonner. Parity Violation and the Evolution of Biomolecular Homochirality. *Chirality*, 12(3):114–126, 2000.
- [BPvB51] J.M. Bijvoet, A.F. Peerdeman, and A.J. van Bommel. Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by means of X-rays. *Nature*, 168(4268):271–272, 1951.

Referenzen

- [Bri] Encyclopedia Britannica, Eintrag „Jean-Baptiste Biot“. aufgerufen am 12. Februar 2014.
- [Bru99] Henri Brunner. *Rechts oder links - In der Natur und anderswo*. Wiley-VCH, 1999.
- [BW11] M. Berglund and M.E. Wieser. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(2):397–410, 2011.
- [CFD] The RoentDek Constant Fraction Discriminators CFD8b, CFD4b and DFC1b. <http://www.roentdek.com/manuals/>.
- [Che82] N.A. Cherepkov. Circular Dichroism of Molecules in the Continuous Absorption Region. *Chemical Physics Letters*, 87:344–348, 1982.
- [CI51] R.S. Cahn and C.K. Ingold. Specification of Configuration about Quatricovent Asymmetric Atoms. *Journal of the Chemical Society*, pages 612–622, 1951.
- [Cla04] James A. Clarke. *The Science and Technology of Undulators and Wigglers*. Oxford University Press, 2004.
- [Cor93] Paul B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Physical Review Letters*, 71:1994–1997, 1993.
- [Cot95] A. Cotton. Absorption inégale des rayons circulaires droit et gauche dans certains corps actifs. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, pages 989–991, 1895.
- [CR05] John Cronin and Jacques Reisse. Chirality and the Origin of Homochirality. In Muriel Gargaud, Bernard Barbier, Hervé Martin, and Jacques Reisse, editors, *Lectures on Astrobiology*, pages 473–515. Springer, 2005. online einsehbar unter: <http://we.vub.ac.be/~dglg/Web/Teaching/Les/Orlifequestions/Cronin-Reisse.pdf>.
- [CZT⁺07] G. Contini, N. Zema, S. Turchini, D. Catone, T. Prospero, V. Carravetta, P. Bolognesi, L. Avaldi, and V. Feyer. Vibrational state dependence of β and D asymmetry parameters: The case of the highest occupied molecular orbital photoelectron spectrum of methyl-oxirane. *The Journal of Chemical Physics*, 127:3284–3296, 2007.
- [DL14] I. Dreissigacker and M. Lein. Photoelectron circular dichroism of chiral molecules studied with a continuum-state-corrected strong-field approximation. *Physical Review A*, 89:053406, 2014.

- [DMJ⁺00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshammer, and H. Schmidt-Böcking. Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics. *Physics Reports*, 330:95–192, 2000.
- [DRR56] C. Djerassi, R. Riniker, and B. Riniker. Optical Rotatory Dispersion Studies. VII. Application to Problems of Absolute Configurations. *Journal of the American Chemical Society*, 78(24):6362–6377, 1956.
- [DSaMFH99] J. Dykyj, J. Svoboda, R.C. Wilhoit and M. Frenkel, and K.R. Hall. Landolt-Börnstein, 1999. ISBN 978-3-540-64735-5.
- [DSS⁺10] B. Darquié, C. Stoeffler, A. Shelkownikov, C. Daussy, A. Amy-Klein, C. Chardonnet, S. Zrig, L. Guy, J. Crassous, P. Souldard, P. Asselin, T. R. Huet, P. Schwerdtfeger, R. Bast, and T. Saue. Progress Toward the First Observation of Parity Violation in Chiral Molecules by High-Resolution Laser Spectroscopy. *Chirality*, 22:870–884, 2010.
- [DV89] T.R. Doyle and O. Vogl. Bromochlorofluoromethane and Deuteriobromochlorofluoromethane of High Optical Purity. *Journal of the American Chemical Society*, 111:8510–8511, 1989.
- [EBRH00] T. Eriksson, S. Bjorkman, B. Roth, and P. Hoglund. Intravenous formulations of the enantiomers of thalidomide: Pharmacokinetic and initial pharmacodynamic characterization in man. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 52(7):807–817, 2000.
- [EP97] A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9):3477–3484, 1997.
- [Fai73] F.H.M. Faisal. Multiple absorption of laser photons by atoms. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 6:L89–L92, 1973.
- [FH95] Hans Frauenfelder and Ernest M. Henley. *Teilchen und Kerne*. R. Oldenbourg, 3 edition, 1995.
- [Fis91] E. Fischer. Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 24(1):1836–1845, 1891.
- [Fou03] Lutz Foucar. *Ionisation und Anregung von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen mit Synchrotronstrahlung*. Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2003.

Referenzen

- [FPJ14] M.M.R. Fanoos, I. Powis, and M.H.M. Janssen. Chiral Asymmetry in the Multiphoton Ionization of Methyloxirane Using Femtosecond Electron-Ion Coincidence Imaging. *Journal of Physical Chemistry A*, 118:11541–11546, 2014.
- [Gil15] Haramrit Kaur Gill. *Bestimmung der Konfiguration einfacher Moleküle mittels Coulomb Explosion Imaging*. Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2015.
- [GLR⁺08] J. Gagnon, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, and V.R. Bhardwaj. Coincidence imaging of polyatomic molecules via laser-induced Coulomb explosion. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41:215104, 2008.
- [GS01] G. Gübitz and M.G. Schmid. Chiral Separation by Chromatographic and Electromigration Techniques. A Review. *Biopharmaceutics and Drug Deposition*, 22:291–336, 2001.
- [GSD⁺04] C. Guo, R.D. Shah, R.K. Dukor, X. Cao, T.B. Freedman, and L.A. Nafie. Determination of Enantiomeric Excess in Samples of Chiral Molecules Using Fourier Transform Vibrational Circular Dichroism Spectroscopy: Simulation of Real-Time Reaction Monitoring. *Analytical Chemistry*, 76(23):6596–6966, 2004.
- [HDS56] J. Hine, A.M. Dowell, and J.E. Singley. Carbon Dihalides as Intermediates in the Basic Hydrolysis of Haloforms. IV. Relative Reactivities of Haloforms. *Journal of the American Chemical Society*, 78:479–482, 1956.
- [Hex] Software for the RoentDek Hexanode.
<http://www.roentdek.com/manuals/>.
- [HFG01] R.M. Hazen, T.R. Filley, and G.A. Goodfriend. Selective adsorption of L- and D-amino acids on calcite: Implications for biochemical homochirality. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(10):5487–5490, 2001.
- [HHY04] A. Hishikawa, H. Hasegawa, and K. Yamanouchi. Hydrogen migration in acetonitrile in intense laser fields in competition with two-body Coulomb explosion. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 141:195–200, 2004.
- [HK13] J.H. Hensen and J.C. Kromann. The Molecule Calculator: A Web Application for Fast Quantum Mechanics-Based Estimation of Molecular Properties. *Journal of Chemical Education*, 90(8):1093–1095, 2013.

- [Hol] Bastian Holst. Wikimedia Commons, lizenziert unter der GNU Free Documentation License: http://commons.wikimedia.org/wiki/GNU\%5FFree_Documentation\%5FLicense. URL: <http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Undulator-prinzip.svg>, abgerufen am 26.11.2014.
- [HPK⁺10] D.M.P. Holland, A.W. Potts, L. Karlsson, I. Novak, I.L. Zaytseva, A.B. Trofimov, E.V. Gromov, and J. Schirmer. An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of bromochlorofluoromethane. *Journal of Physics B*, 43:135101, 2010.
- [HSS08] R.W.W. Hooft, L.H. Straver, and A.L. Spek. Determination of absolute structure using Bayesian statistics on Bijvoet differences. *Journal of Applied Crystallography*, 41:96–103, 2008.
- [HUWK11] Ph. Horsch, G. Urbasch, K.-M. Weitzel, and D. Kröner. Circular dichroism in ion yields employing femtosecond laser ionization—the role of laser pulse duration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:2378–2386, 2011.
- [HZG⁺13] Ph. Herwig, K. Zawatzky, M. Grieser, O. Heber, B. Jordon-Thaden, C. Krantz, O. Novotný, R. Repnow, V. Schurig, D. Schwalm, Z. Vager, A. Wolf, O. Trapp, and H. Kreckel. Imaging the Absolute Configuration of a Chiral Epoxide in the Gas Phase. *Science*, 342(1):1084–1086, 2013.
- [HZZ⁺14] Ph. Herwig, K. Zawatzky, D. Schwalm, M. Grieser, O. Heber, B. Jordon-Thaden, C. Krantz, O. Novotny, R. Repnow, V. Schurig, Z. Vager, A. Wolf, O. Trapp, and H. Kreckel. Absolute configuration assignment of a chiral molecule in the gas phase using foil-induced Coulomb explosion imaging. *Physical Review A*, 90(5), 2014.
- [ISS05] M.Y. Ivanov, M. Spanner, and O. Smirnova. Anatomy of strong field ionization. *Journal of Modern Optics*, 52:165–184, 2005.
- [IYA⁺13] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, and M. Fujita. X-ray analysis on the nanogram to microgram scale using porous complexes. *Nature*, 495:461–467, 2013.
- [Jac78] E. J. Jacob. Structure of Bromochlorofluoromethane by Electron Diffraction. *Journal of Molecular Structure*, 52:63–69, 1978.
- [Jac06] John D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, 4 edition, 2006. Deutsche Übersetzung Kurt Müller, Bearbeitung Christopher Witte.
- [Jah05] Till Jahnke. *”Interatomic Coulombic Decay”: Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2005.

Referenzen

- [Jao] N. Jaouen. Private Mitteilung (Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, Frankreich).
- [JCC⁺02] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dörner, M. Hattas, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfefer, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, and G. D. W. Smith. Multiple Hit Readout of a Microchannel Plate Detector With a Three-Layer Delay-Line Anode. *IEEE Transaction on Nuclear Science*, 49(5):2477–2483, 2002.
- [JCS05] Z. Jiang, J. Crassous, and V. Schurig. Gas-Chromatographic Separation of Tri(hetero)halogenmethane Enantiomers. *Chirality*, 17:488–493, 2005.
- [JP14] M.H.M. Janssen and I. Powis. Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:856–871, 2014.
- [JWL⁺02] T. Jahnke, Th. Weber, A. L. Landers, A. Knapp, S. Schössler, J. Nickles, S. Kammer, O. Jagutzki, L. Schmidt, A. Czasch, T. Osipov, E. Arenholz, A. T. Young, R. Díez Muiño, D. Rolles, F. J. García de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, S. K. Semenov, N. A. Cherepkov, J. Rösch, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke, and R. Dörner. Circular Dichroism in K-Shell Ionization from Fixed-in-Space CO and N₂ Molecules. *Physical Review Letters*, 88(7):73002, 2002.
- [Kas14] Gregor Kastirke. *Konstruktion und Aufbau einer UHV-tauglichen COLTRIMS-Kammer*. Masterarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2014.
- [KB29] W. Kuhn and E. Braun. Photochemische Erzeugung optisch aktiver Stoffe. *Naturwissenschaften*, 17(14):227–228, 1929.
- [Kel94] Lord Kelvin. *The Molecular Tactics of a Crystal*. Oxford University Press, 1894. available online at the California Digital Library.
- [Kel65] L.V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics JETP*, 5:1307–1314, 1965.
- [Kie12] Julia Kiedrowski. *Neue Zugangswege zu Bromchlorfluormethan*. Masterarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [Kir14] Max Kircher. *Suche nach einem Dichroismus bei der K-Schalen-Ionisation von Propylenoxid*. Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt, 2014.
- [KML] KMLabs. *Wyvern500 Manual*.

- [KN05] D. Kennedy and C. Norman. So Much More to Know... *Science*, 309(5731):78–102, 2005.
- [Kna05] Alexandra Knapp. *Photodoppelionisation von Helium*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2005.
- [KNS⁺01] T. Kitamura, T. Nishide, H. Shiromaru, Y. Achiba, and N. Kobayashi. Direct Observation of 'Dynamic' Chirality by Coulomb Explosion Imaging. *Journal of Chemical Physics*, 115(1):5–6, 2001.
- [Kre09] Katharina Kreidi. *Untersuchung der Zerfallsmechanismen und der Lokalisierung von Vakanzen in Ne₂*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2009.
- [Kun] M. Kunitski. Private Mitteilung (Goethe-Universität Frankfurt).
- [KZTD05] M. Krems, J. Zirbel, M. Thomason, and R.D. DuBois. Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions. *Review of Scientific Instruments*, 76(9):093395, 2005.
- [Lon11] M.J. Longo. Detection of a dipole in the handedness of spiral galaxies with redshifts $z \approx 0.04$. *Physics Letters B*, 699:224–229, 2011.
- [LSM14] H. Lorenz and A. Seidel-Morgenstern. Processes To Separate Enantiomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 53:1218–1250, 2014.
- [LW27] P.A. Levene and A. Walti. On Walden inversion. IX. On the mechanism of hydrolysis of optically active propylene oxide. *Journal of Biological Chemistry*, 73:263–274, 1927.
- [LWB⁺12] C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, , and T. Baumert. Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses. *Angewandte Chemie International Edition*, 51:5001–5005, 2012.
- [LY56] T. D. Lee and C. N. Yang. Question of Parity Conservation in Weak Interactions. *Physical Review*, 104:254–258, 1956.
- [MBBF00] J. Muth-Böhm, A. Becker, and F.H.M. Faisal. Suppressed Molecular Ionization for a Class of Diatomics in Intense Femtosecond Laser Fields. *Physical Review Letters*, 85:2280–2283, 2000.
- [Mec11] Moritz Meckel. *Laser-Induced Electron Tunneling and Diffraction*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2011.

Referenzen

- [MFH⁺09] A.J. MacDermott, T. Fu, G.O. Hyde, R. Nakatsuka, and A.P. Coleman. Electroweak Parity-Violating Energy Shifts of Amino Acids: The 'Conformation Problem'. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 39(5):407–437, 2009.
- [Mil32] W.H. Mills. Some Aspects of Stereochemistry. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 51(37):750–759, 1932.
- [Mil88] David R. Miller. Free Jet Sources. In Giacinto Scoles, editor, *Atomic and Molecular Beam Methods*, pages 14–53. Oxford University Press, 1988.
- [MM07] Charles E. Mortimer and Ulrich Müller. *Chemie*. Thieme, 9 edition, 2007.
- [NBS14] S. Nahrwold, R. Berger, and P. Schwerdtfeger. Parity Violation in Nuclear Magnetic Resonance Frequencies of Chiral Tetrahedral Tungsten Complexes NWXYZ (X, Y, Z = H, F, Cl, Br or I). *The Journal of Chemical Physics*, 140:024305, 2014.
- [Pas22] Louis Pasteur. Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. In Pasteur Vallery-Radot, editor, *Œuvres de Pasteur Tome 1: Dissymétrie moléculaire*, pages 314–344. Masson, Paris, 1922. available online at the Bibliothèque nationale de France.
- [PKJ⁺13] M. Pitzer, M. Kunitski, A.S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L.Ph.H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießer, R. Berger, and M.S. Schöffler. Direct Determination of Absolute Molecular Stereochemistry in Gas Phase by Coulomb Explosion Imaging. *Science*, 341(6150):1096–1100, 2013.
- [PKK⁺15] M. Pitzer, G. Kastirke, M. Kunitski, T. Jahnke, T. Bauer, Ch. Goihl, F. Trinter, C. Schober, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, M. Waitz, A. Kuhlins, A.S. Johnson, H. Sann, F. Sturm, F. Wiegandt, R. Wallauer, L. Ph. H. Schmidt, M. Mazenauer, B. Spenger, S. Kemmerer, S. Marquardt, H. Schmidt-Böcking, J. Stohner, R. Dörner, M.S. Schöffler, and R. Berger. Absolute Configuration from Different Multifragmentation Pathways in Light-induced Coulomb Explosion Imaging. *Angewandte Chemie*, n/a:n/a, 2015. submitted.
- [PLF⁺07] G. Prümper, T. Lischke, H. Fukuzawa, A. Reinköster, and K. Ueda. Upper limits for the circular dichroism for the C 1s and O 1s core excitation of methyl oxirane. *Journal of Physics B*, 40:3425–3434, 2007.
- [Pol02] P.L. Polaravapu. The Absolute Configuration of Bromochlorofluoromethane. *Angewandte Chemie International Edition*, 41:4544–4546, 2002.

- [Pow08] Ivan Powis. Photoelectron Circular Dichroism in Chiral Molecules. In Stuart A. Rice, editor, *Advances in Chemical Physics, Vol. 138*, pages 267–329. Wiley, 2008.
- [PS14] M. Patterson and M. Schnell. New studies on molecular chirality in the gas phase: enantiomer differentiation and determination of enantiomeric excess. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:11114–11123, 2014.
- [PSD13] M. Patterson, M. Schnell, and J.M. Doyle. Enantiomer-specific Detection of Chiral Molecules via Microwave Spectroscopy. *Nature*, 497:475–478, 2013.
- [PT74] E.A. Power and T. Thirunamachandran. Circular dichroism: A general theory based on quantum electrodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 60:3695–3701, 1974.
- [QS01] M. Quack and J. Stohner. Molecular Chirality and the Fundamental Symmetries of Physics: Influence of Parity Violation on Rovibrational Frequencies and Thermodynamic Properties. *Chirality*, 13:745–753, 2001.
- [Qua02] M. Quack. How important is Parity Violation for Molecular and Biomolecular Chirality? *Angewandte Chemie International Edition*, 41:4618–4630, 2002.
- [Rei80] H.R. Reiss. Effect of an intense electromagnetic field on a weakly bound system. *Physical Review A*, 22(5):1786–1813, 1980.
- [Rei05] Georg A. Reider. *Photonik - Eine Einführung in die Grundlagen*. Springer, 2 edition, 2005.
- [Rit76] B. Ritchie. Theory of the Angular Distribution of Photoelectrons Ejected from Optically Active Molecules and Molecular Negative Ions. *Physical Review A*, 13:1411–1415, 1976.
- [Rul05] Claude Rullière. *Femtosecond Laser Pulses*. Springer, 2 edition, 2005.
- [Sak94] Jun John Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1994.
- [Sch94] V. Schurig. Enantiomer Separation by Gas Chromatography on Chiral Stationary Phases. *Journal of Chromatography A*, 666:111–129, 1994.
- [Sch06] Markus Schöffler. *Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2006.

Referenzen

- [SFTD04] M. Stener, G. Fronzoni, D. Di Tommaso, and P. Decleva. Density functional study on the circular dichroism of photoelectron angular distribution from chiral derivatives of oxirane. *The Journal of Chemical Physics*, 120:3284–3296, 2004.
- [SJC⁺12] L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, A. Czasch, M. Schöffler, H. Schmidt-Böcking, and R. Dörner. Spatial Imaging of the H₂⁺ Vibrational Wave Function at the Quantum Limit. *Physical Review Letters*, 108:073202, 2012.
- [Sola] URL: <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/SourceAccelateur/ParametresPrincipaux>, abgerufen am 26.2.2015.
- [Solb] URL: <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/SEXTANTS/description#Technical>, abgerufen am 26.2.2015.
- [Spe76] A.L. Spek. Anticholinergic Drug Dexetimide - The Crystal Structure and Absolute Configuration of (+)-1-Benzyl-4-(2,6,-dioxo-3-phenyl-3-piperidyl)piperidine Hydrobormide Hemihydrate. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, B32:870–877, 1976.
- [Spi96] Lutz Spielberger. *Erforschung von Korrelationseffekten in atomaren Mehrteilchen-Systemen*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 1996.
- [SQR04] J.M. Seco, E. Quiñoá, and R. Riguera. The Assignment of Absolute Configuration by NMR. *Chemical Reviews*, 104:17–118, 2004.
- [Sta05] André Staudte. *Subfemtosecond Electron Dynamics of H₂ in Strong Fields*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2005.
- [Ste85] P.J. Stephens. Optical Rotatory Dispersion Studies. VII. Application to Problems of Absolute Configurations. *Journal of Physical Chemistry*, 89(5):748–752, 1985.
- [Sto] J. Stohner. Private Mitteilung (Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften, Wädenswil, Schweiz).
- [Stö99] Hans Joachim Störig. *Kleine Weltgeschichte der Wissenschaft*. S. Fischer, 3 edition, 1999.
- [Swa93] F. Swarts. Sur le fluorchlorbromméthane. *Bulletins de l'Académie des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*, 26(63):102–106, 1893.

- [TdMD⁺13] M. Tia, B. Cunha de Miranda, S. Daly, F. Gaie-Levrel, G.A. Garcia, I. Powis, and L. Nahon. Chiral Asymmetry in the Photoionization of Gas-Phase Amino-Acid Alanine at Lyman- α Radiation Wavelength. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4:2698–2704, 2013.
- [TZC⁺04] S. Turchini, N. Zema, G. Contini, G. Alberti, M. Alagia, S. Stranges, G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, and T. Prosperi. Circular dichroism in photoelectron spectroscopy of free chiral molecules: Experiment and theory on methyl-oxirane. *Physical Review A*, 70:014502, 2004.
- [Ulbr59] T.L.V. Ulbricht. Asymmetry - The Non-Conservation of Parity and Optical Activity. *Quarterly Reviews*, 13(1):48–60, 1959.
- [Ulr11] Birte Ulrich. *Argon- und Neon-Dimere und Trimere in intensiven Laserfeldern*. Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt, 2011.
- [UMD⁺03] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L.Ph.H. Schmidt, and H Schmidt-Böcking. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes. *Reports on Progress in Physics*, 66(9):1463–1545, 2003.
- [VGZ76] Z. Vager, D.S. Gemmell, and B.J. Zabransky. Dissociation of fast HeH⁺ ions traversing thin foils. *Physical Review A*, 14:638–641, 1976.
- [vH77] Jacobus Henricus van't Hoff. *Die Lagerung der Atome im Raum*. Vieweg, 1877.
- [VKB⁺86] Z. Vager, E.P. Kanter, G. Both, P.J. Cooney, A. Faibis, W. Koenig, B.J. Zabransky, and D. Zajfman. Direct Determination of the Stereochemical Structure of CH₄⁺. *Physical Review Letters*, 57(22):2793–2795, 1986.
- [VUK59] F. Vester, T.L.V. Ulbricht, and H. Krauch. Optische Aktivität und die Paritätsverletzung im β -Zerfall. *Die Naturwissenschaften*, 46(2):68, 1959.
- [WAH⁺57] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson. Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay. *Physical Review*, 105:1413–1415, 1957.
- [WBK⁺12] B. Wales, E. Bisson, R. Karimi, J.-C. Kieffer, F. Légaré, and J. Sander-son. A Coincidence Detection Algorithm for Improving Detection Rates in Coulomb Explosion Imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 667:11–15, 2012.
- [Wiz79] J.L. Wiza. Microchannel Plate Detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 162:5877–601, 1979.

Referenzen

- [WW08] L. Whitmore and B.A. Wallace. Protein Secondary Structure Analyses from Circular Dichroism Spectroscopy: Methods and Reference Databases. *Biopolymers*, 89:392–400, 2008.
- [WZ97] S. Wnendt and K. Zwingenberger. Thalidomide’s Chirality. *Nature*, 385:303–304, 1997.
- [YL85] J.J. Yeh and I. Lindau. Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 232:1–155, 1985.
- [Zeh10] Anne Zehnacker, editor. *Chiral Recognition in the Gas Phase*. Taylor and Francis, 2010.
- [ZHG⁺14] K. Zawatzky, Ph. Herwig, M. Grieser, O. Heber, B. Jordon-Thaden, C. Krantz, O. Novotny, R. Repnow, V. Schurig, D. Schwalm, Z. Vager, A. Wolf, H. Kreckel, and O. Trapp. Coulomb Explosion Imaged Cryptochiral (R, R)-2,3Dideuterooxirane: Unambiguous Access to the Absolute Configuration of (+)- Glyceraldehyde. *Chemistry-A European Journal*, 20(19):5555–5558, 2014.

Danksagung

Auch wenn nur ein Name auf der Titelseite steht: Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen ohne das Zusammenwirken vieler Menschen, denen ich hier danken möchte: Mein erster und größter Dank gilt Reinhard Dörner, der mir nach nur wenigen Stunden Vorstellungsgespräch das Vertrauen entgegengebracht und mich als Doktorand in seine Gruppe aufgenommen hat. Es ist mir nach wie vor ein Rätsel, wie du es schaffst, alle Experimente, Abschlussarbeiten und Publikationen der Gruppe so detailliert im Kopf zu haben. Und nicht nur das - auch auf menschlicher Ebene findest du stets die richtigen Worte und Entscheidungen.

An zweiter Stelle möchte Horst Schmidt-Böcking danken, auf den die Idee für diese Arbeit zurückgeht, und der den Grundstein für diese einmalige Arbeitsgruppe gelegt hat. Die Diskussionen über die tiefen Fragen der Physik, deine Intuition und der Wille, Etabliertes in Frage zu stellen, waren immer sehr inspirierend (und werden mir hoffentlich auch in Zukunft stets Ansporn bleiben).

Ein großer Dank geht an Till Jahnke, der in allen fachlichen Fragen und sonstigen Lebenslagen immer einen guten Rat wusste. Dein einzigartiger Humor hat in vielen Situationen und Gesprächen genau den richtigen Ton getroffen und mir immer wieder vor Augen geführt hat: Alles wird gut!

Besonders danken möchte ich Markus Schöffler, mit dem man jeden - auch unfertigen - Gedanken teilen konnte und dessen Begeisterung für die Physik und für das Experimentieren unglaublich ansteckend war. Ohne deinen Einsatz hätte ich manche Messung wohl nicht zu Ende gebracht!

Ein ganz großes Dankeschön geht an Robert Berger, der uns für die Chiralität zu begeistern wusste und mit seinem Enthusiasmus und Engagement in den Diskussionen und beim Schreiben der Publikationen maßgeblich zum Erfolg dieses Projekts beigetragen hat.

Ein riesengroßer Dank gebührt Maksim Kunitski, ohne dessen Einsatz und Können die Experimente am Laser kaum möglich gewesen wären. Aber auch bei allen anderen Fragen, sei es zur Elektronik, zur Auswertung oder zu diversen Eigenschaften der Moleküle waren die Diskussionen mit dir sehr hilfreich.

Ein weiterer Dank gilt Lothar Schmidt, der sich trotz zahlreicher Verpflichtungen Zeit genommen hat, Fragen zu beantworten und mir vieles beigebracht hat; insbesondere, dass man Messergebnissen nicht einfach glauben sondern ihr Zustandekommen immer hinterfragen sollte.

Ich danke allen Studenten, mit denen ich zusammengearbeitet habe, insbesondere Allan Johnson, Max Kircher und Amrit Gill. Es war immer eine Freude, eure Motivation und euer Interesse zu erleben und zu sehen, wie innerhalb weniger Monate aus COLTRIMS-„Anfängern“ Profis werden und beeindruckende Resultate entstehen.

Schließlich danke ich der ganzen Arbeitsgruppe für die einmalige Atmosphäre. Selbst wenn es einmal nicht so gut läuft, und man eigentlich gar nicht zum Institut kommen will, motiviert die Aussicht auf nette Gespräche oder einen der zahlreichen Kuchen, doch den Weg auf sich zu nehmen und auf dem Riedberg vorbeizuschauen. Und auch diverse Strahlzeiten wären ohne das gute zwischenmenschliche Klima weniger erträglich gewesen.

Die entscheidenden Messungen hätten nicht stattfinden können ohne die Proben, die mit viel Ausdauer und Fachkenntnis von den Kollegen in der Chemie synthetisiert wurden. Julia Kiedrowski und Michael Reggelin aus Darmstadt, sowie Jürgen Stohner und seinem Team in Zürich sei gedankt für die gute Zusammenarbeit und die Grund„steine“ für die Ergebnisse.

Im Sommer 2013 hatte ich die Gelegenheit, einen zweimonatigen Forschungsaufenthalt am National Research Council in Ottawa zu verbringen - eine wissenschaftlich und persönlich sehr bereichernde Erfahrung. Vielen Dank an André Staudte und Marko Härtelt, die mir den Aufenthalt ermöglicht und vor Ort ihr Labor und ihr Know-How mit mir geteilt haben.

Ein Dank geht an die Werkstätten - an die Feinmechanik, die Schlosserei und die Elektronikabteilung -, die immer hilfreich waren, wenn man mit einer noch etwas vagen Idee kam, und dabei halfen, daraus ein funktionierendes und elegantes Werkstück werden zu lassen. Auch von euch habe ich viel gelernt!

Ich danke allen Mitarbeitern, die das IKF in der Verwaltung am Laufen halten. Ich habe in wenigen Bereichen eine so freundliche, hilfsbereite und kollegiale Grundeinstellung angetroffen. Ein besonderer Dank geht an Marianne Frey, die voller Engagement alle organisatorischen Belange souverän geregelt hat.

Außerdem möchte ich meinen Dank richten an die „Crowd“, d.h. all jene Menschen, die - mit Namen oder anonym - im Internet ihr Wissen für andere bereitstellen. Sei es bei wikipedia, sei es in einem der zahlreichen Foren zum Programmieren, zur Formatierung von LaTeX-Dokumenten oder zu anderen Computerprogrammen: Mittlerweile ist es so selbstverständlich, dass man auf fast alle Fragen im Internet eine Antwort findet, dass es schwer fällt, sich das Arbeiten ohne letzteres vorzustellen. Die Tatsache, dass es Menschen gibt, die ihr Wissen unentgeltlich und bereitwillig teilen, gibt mir immer einen Hoffnungsschimmer für eine gute Zukunft der Menschheit.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne die ich nicht den Weg durch Schule und Studium hätte gehen können, und die mich bei allen Plänen und Ideen immer gefördert hat. Ohne euch hätte ich niemals das Interesse, die Begabung und die Ausdauer entwickeln können, die für diese Arbeit und für vieles weitere so wichtig sind. Nicht zuletzt danke ich Elisabeth, die mich auch in den Durststrecken, die wohl in jeder Dissertation vorkommen, immer unterstützt und aufgemuntert hat, und auch in vielen praktischen Belangen guten Rat wusste. Die Aussicht, abends von den Erfolgen oder Misserfolgen zu erzählen, und am Wochenende ganz abschalten zu können, haben mich durch die letzten Jahre getragen.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Martin Alexander Pitzer

Geburtstag	2. August 1984
Geburtsort	Freiburg im Breisgau
Eltern	Johannes Pitzer Helga Pitzer geb. Sauer
Nationalität	Deutsch
Familienstand	ledig



Bildungsweg

22. 06. 2004	Abitur, Matthias-Grünwald-Gymnasium, Tauberbischofsheim Note: sehr gut (1,0)
10/2005 - 01/2011	Studium der Physik, Universität Karlsruhe
19. 10. 2007	Vordiplom in Physik, Note: sehr gut (1,4)
08/2008 - 07/2009	Studium der Physik, École Polytechnique Fédérale Lausanne
28. 01. 2011	Diplom in Physik, Karlsruher Institut für Technologie (vormals Universität Karlsruhe) Note: sehr gut (1,2)
10/2011 - 5/2015	Promotionsstudium in Physik Goethe-Universität Frankfurt am Main

Preise und Auszeichnungen

22. 06. 2004	Koldschmidtpreis der Stadt Tauberbischofsheim
10/2008 - 01/2011	Förderung durch das Bischöfliche Studienwerk Cusanus

Akademische Lehrer (Auswahl)

Prof. Dr. Reinhard Dörner	Goethe-Universität Frankfurt
Prof. Dr. Michael Feindt	Universität Karlsruhe
PD Dr. Wolfgang Harbich	EPFL Lausanne
PD Dr. Till Jahnke	Goethe-Universität Frankfurt
Prof. Dr. Heinz Kalt	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Klaus Kern	EPFL Lausanne
Prof. Dr. Frans Klinkhamer	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Johann Kühn	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Uli Lemmer	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Juerg Leuthold	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking	Goethe-Universität Frankfurt
Prof. Dr. Gerd Schön	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Matthias Steinhauser	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Martin Wegener	Universität Karlsruhe
Prof. Dr. Peter Wölfle	Universität Karlsruhe

Konferenzteilnahmen

03/2013	Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), Hannover
06/2013	European Conference on Atomic, Molecular and Optical Physics (ECAMP), Aarhus, Dänemark
03/2014	DPG-Frühjahrstagung, Berlin
01/2015	First Swedish-Jordanian Workshop on Science and Research with Synchrotron Radiation, Amman, Jordanien
03/2015	DPG-Frühjahrstagung, Heidelberg

Forschungsaufenthalte

09/2011	3 Wochen	Advanced Light Source (ALS), Berkeley, USA
02/2012	1 Woche	Berliner Elektronen-Synchrotron (BESSY), Berlin
03/2013	1 Woche	BESSY, Berlin
04/2013	1 Wochen	Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Hamburg
07/2013 - 09/2013	10 Wochen	National Research Council (NRC), Ottawa, Kanada
01/2014	1 Woche	BESSY, Berlin
10/2014	2 Wochen	Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette, Frankreich
11/2014	1 Woche	FLASH, DESY, Hamburg
01/2015	1 Woche	BESSY, Berlin
02/2015	1 Woche	Hashemite University, Amman, Jordanien

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

M. Pitzer, G. Kastirke, M. Kunitski, T. Jahnke, T. Bauer, Ch. Goihl, F. Trinter, C. Schober, K. Henrichs, J. Becht, S. Zeller, H. Gassert, M. Waitz, A. Kuhlins, A.S. Johnson, H. Sann, F. Sturm, F. Wiegandt, R. Wallauer, L. Ph. H. Schmidt, M. Mazenauer, B. Spenger, S. Kemmerer, S. Marquardt, H. Schmidt-Böcking, J. Stohner, R. Dörner, M.S. Schöffler und R. Berger **Absolute Configuration from Different Multifragmentation Pathways in Light-induced Coulomb Explosion Imaging**, eingereicht bei *Angewandte Chemie*

P. Burzynski, F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, G. Schiwietz, N. Sisourat, T. Jahnke und R. Dörner **Interatomic-Coulombic-decay-induced recapture of photoelectrons in helium dimers** *Physical Review A* Vol. 90 (2014), 022515

B. Gaire, S. Y. Lee, D. J. Haxton, P. M. Pelz, I. Bocharova, F. P. Sturm, N. Gehrken, M. Honig, M. Pitzer, D. Metz, H.-K. Kim, M. Schöffler, R. Dörner, H. Gassert, S. Zeller, J. Voigtsberger, W. Cao, M. Zohrabi, J. Williams, A. Gatton, D. Reedy, C. Nook, Thomas Müller, A. L. Landers, C. L. Cocke, I. Ben-Itzhak, T. Jahnke, A. Belkacem und Th. Weber **Photo-double-ionization of ethylene and acetylene near threshold** *Physical Review A*, Vol. 89 (2014), 013403

M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L.Ph.H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießer, R. Berger und M.S. Schöffler, **Direct Determination of Absolute Molecular Stereochemistry in Gas Phase by Coulomb Explosion Imaging**, *Science* Vol. 341, No. 6150 (2013), p. 1096-1100

K. Henrichs, M. Waitz, F. Trinter, H. Kim, A. Menssen, H. Gassert, H. Sann, T. Jahnke, J. Wu, M. Pitzer, M. Richter, M.S. Schöffler, M. Kunitski und R. Dörner **Observation of Electron Energy Discretization in Strong Field Double Ionization** *Physical Review Letters*, Vol. 111 (2013), 113003

F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, T. Bauer, R. Wallauer, H. Sann, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, N. Sisourat und T. Jahnke **Evolution of Interatomic Coulombic Decay in the Time Domain** *Physical Review Letters*, Vol. 111 (2013), 093401

F. Trinter, J. B. Williams, M. Weller, M. Waitz, M. Pitzer, J. Voigtsberger, C. Schober, G. Kastirke, C. Müller, C. Goihl, P. Burzynski, F. Wiegandt, R. Wallauer, A. Kalinin, L. Ph. H. Schmidt, M. S. Schöffler, Y.-C. Chiang, K. Gokhberg, T. Jahnke und R. Dörner **Vibrationally Resolved Decay Width of Interatomic Coulombic Decay in HeNe** *Physical Review Letters*, Vol. 111 (2013), 233004

J. Wu, M. Kunitski, M. Pitzer, F. Trinter, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, M. Magrakvelidze, C. B. Madsen, L. B. Madsen, U. Thumm und R. Dörner **Electron-Nuclear Energy Sharing in Above-Threshold Multiphoton Dissociative Ionization of H₂** *Physical Review Letters*, Vol. 111 (2013), 023002

J. Wu, M. Magrakvelidze, L. Ph. H. Schmidt, M. Kunitski, T. Pfeifer, M. Schöffler, M. Pitzer, M. Richter, S. Voss, H. Sann, H. Kim, J. Lower, T. Jahnke, A. Czasch, U. Thumm und R. Dörner **Understanding the role of phase in chemical bond breaking with coincidence angular streaking** *Nature Communications*, Vol. 4 (2013), 2177

R. Wang, M. Pitzer, L. Fruk, D. Hu und D. Schaadt **Nanoparticles and Efficiency Enhancement in Plasmonic Solar Cells** *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, Vol. 7 (2012), 322