

## Deutsche Zusammenfassung

Chiralität ist in der belebten Natur ein omnipräsentes Phänomen und beschreibt die Symmetrieeigenschaft eines Objektes, dass dieses von seinem Spiegelbild unterscheidbar ist. Die bisherigen Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen chiralen Molekülen und Licht fokussieren sich auf das Regime der Ein- und Multiphoton-Ionisation und wird mit dieser Arbeit um Untersuchungen im Starkfeldregime erweitert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an einzelnen chiralen Molekülen in starken Laserfeldern vorbereitet, durchgeführt, analysiert und alle geladenen Fragmente in Koinzidenz untersucht.

Die Präsentation der Ergebnisse orientierte sich an der Reihenfolge, in der auch die Datenauswertung von Vielteilchenaufbrüchen vonstattengeht: Zunächst wurde der Dichroismus in den Photoionen (*PICD*) auf chirale Signale in integraler und differentieller Form untersucht, dann wurde die Asymmetrien in den Elektronenverteilungen vorgestellt und abschließend die Zusammenhänge zwischen den Ionen- und Elektronenverteilungen aufgezeigt.

Kapitel 6 untersuchte die (differentielle) Ionisations- und Fragmentationswahrscheinlichkeit von verschiedenen chiralen Molekülen. Die in Kapitel 6.1 präsentierten Daten verknüpften erstmals den bereits in der Literatur diskutierten Zirkulardichroismus in den Zählraten von Photoionen (*PICD*) mit dem signalstärkeren differentiellen *PICD* in der Einfachionisation von Methyloxiran. Dissoziiert das Molekül nach der Ionisation rasch genug, gewährt der Impulsvektor des geladenen Fragments Zugang zu einer Fragmentationsachse. Durch die Auflösung nach einer Molekülachse ist der beobachtete *PICD* fast eine Größenordnung stärker, als der über alle Raumrichtungen integrierte.

In steigender Komplexität wurde in Kapitel 6.2 eine Fragmentation in vier Teilchen von Molekülen aus einem racemischen Gemisch von CHBrClF untersucht. Über die Auswertung eines Spatproduktes aus den Impulsvektoren konnte für jedes Molekül dessen Händigkeit bestimmt und der vollständig differentielle *PICD* untersucht werden. Durch das Festhalten einer Fragmentationsachse (analog zu Kapitel 6.1) konnten um einen Faktor vier stärkere *PICD*-Signale und durch das Auflösen nach der vollständigen Molekülorientierung die Signalstärke des *PICD* um einen Faktor von etwa 16 in den Bereich einiger Prozente gebracht werden. Leider übersteigt die theoretische Beschreibung dieses Prozesses den aktuellen Stand der Forschung weit. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht ein Beitrag zur *PICD*-Signalverstärkung auch aus der Dynamik der sequentiellen vielfachen Ionisation stammt.

Die untersuchte Reaktion in Kapitel 6.3 war der Fünf-Teilchenaufbruch der achiralen Ameisensäure. In der Messung aller ionischen Fragmente konnten analog zu dem vorherigen Kapitel die internen Koordinaten sowie die Orientierung des Moleküls ermittelt werden. Tatsächlich wurde von einer chiralen Fragmentation der achiralen Ameisensäure berichtet. Welches Enantiomer in der Fragmentation beobachtet wird, hängt maßgeblich von der Molekülorientierung relativ zum ionisierenden Laserpuls ab. Diese Erkenntnis könnte zu neuen Ansätzen für Laserkatalysierte enantioselektive Reaktionen führen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die beobachtete Händigkeit des Moleküls nicht nur von seiner Orientierung, sondern auch von der Helizität des ionisierenden Laserpulses abhängt. Dieser

differentielle *PICD* an der Ameisensäure zeigte sich neben einer sehr großen Signalstärke von über 20 % auch als sensitive Probe für die molekulare Struktur.

In Kapitel 7 wurden die Untersuchungen an den 3-dimensionalen Impulsverteilungen der Photoelektronen vorgestellt. Zunächst wird hierzu auf die allgemeine Form des Dichroismus in den Photoelektronen (*PECD*) im Starkfeldregime eingegangen und die vorherrschenden Symmetrien des Ionisationsregimes herausgearbeitet (Kapitel 7.1). Mit leicht steigender Komplexität konnte eine klare Verbindung zwischen der Asymmetrie in der Elektronenverteilung und dem Schicksal des zurückbleibenden molekularen Ions anhand der Einfachionisation von Methyloxiran herausgearbeitet werden (Kapitel 7.2). Dies hat eine wichtige Auswirkung auf die Nutzbarkeit des *PECD* im Starkfeldregime als Analysemethode für Chemie und Pharmazie: Der über alle Fragmentationskanäle integrierte *PECD* ist sensitiv auf die Gewichtung der Fragmente und damit auch auf beispielsweise die maximale Laserintensität. Die Daten legen nahe, dass die Abhängigkeit des *PECD* von dem Fragmentationskanal auf die unterschiedliche Auswahl von Subensembles molekularer Orientierungen zurückzuführen ist.

Bei Verwendung von elliptisch polarisiertem Licht treten gegenüber der zirkularen Polarisation eine Reihe neuer Effekte auf (Kapitel 7.3). Zunächst zeigt der *PECD* auch im Starkfeldregime eine nicht lineare Sensitivität auf den Polarisationszustand, welche sich auch als Funktion des Elektronentransversalimpulses und dem Fragmentationskanal ändert. Somit ist die Verwendung von elliptisch polarisiertem Licht bestens für die chirale Erkennung geeignet, wie inzwischen auch in der Literatur bestätigt wurde. Darüber hinaus führt die gebrochene Rotationssymmetrie bei elliptisch polarisiertem Licht zu einer Elektronenimpulsverteilung, welche selbst chiral ist: Der *PECD* variiert je nach Winkel  $\varphi$  in der Polarisations Ebene, wobei die Extrema des *PECD* nicht mit den Maxima der Zählraten übereinstimmen. Als neue chirale Beobachtungsgröße konnten wir eine enantiosensitive und vorwärts-/rückwärtsasymmetrische Rotation der Zählratenmaxima einführen. Als abgeleitete Größe aus derselben drei-dimensionalen Elektronenverteilung ist diese Beobachtungsgröße jedoch untrennbar verknüpft mit dem  $\varphi$ -abhängigen *PECD*.

Kapitel 8 verknüpfte das (partielle) Wissen um die molekulare Orientierung und den *PICD* mit den Asymmetrien der Elektronenverteilung für die Messung der fünffach-Ionisation von Ameisensäure (Kapitel 8.1), der vierfach-Ionisation von CHBrClF (Kapitel 8.2) und der Einfachionisation von Methyloxiran (Kapitel 8.3). Im Datensatz der Ameisensäure und dem des CHBrClF zeigte die molekulare Orientierung einen größeren Einfluss auf die Asymmetrie in der Elektronenverteilung als das Enantiomer oder die Helizität des Lichtes. Diese Verknüpfung zwischen Molekülorientierung und Elektronenasymmetrie überträgt die Asymmetrien des *PICD* auf die Elektronenverteilung. Die Messung an Methyloxiran relativiert diesen Zusammenhang jedoch in dem dieser in dieser Stärke nur bei manchen Fragmentationskanälen auftritt. Offenbar ist die Übertragung der Asymmetrie der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit nur einer der Mechanismen, welcher zu Elektronenasymmetrien im Starkfeldregime führt.