

MULTIKOINZIDENZSTUDIEN ZUR IONISATION CHIRALER MOLEKÜLE IN KURZEN LASERPULSEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik

der Johann Wolfgang Goethe-Universität

in Frankfurt am Main

von

Kilian Fehre

aus Uppsala

Frankfurt am Main, 2020

(D30)

Vom Fachbereich Physik der

Goethe-Universität Frankfurt am Main als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Lang

1. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner

2. Gutachter: Prof. Dr. Till Jahnke

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung Chiralität	1
2.	Theoretischer Hintergrund	7
2.1.	Elektrische Dipolnäherung	7
2.2.	Ionisation von Atomen und Molekülen	10
2.2.1.	Einphotonen-Ionisation	10
2.2.2.	Ionisation im starken Laserfeld	13
2.2.2.1.	Keldysh-Parameter	14
2.2.2.2.	Multiphotonen-Ionisation	15
2.2.2.3.	Starkfeld- und Tunnelionisation	15
2.2.2.4.	Das Klaiber-Modell	17
2.2.3.	Mehrfach-Ionisation	18
2.3.	Symmetrieanalyse von Molekülen	19
2.4.	Axial-Recoil-Approximation	22
3.	Aktueller Forschungsstand	25
3.1.	Photoelektronen Zirkulardichroismus (<i>PECD</i>)	27
3.1.1.	<i>PECD</i> bei Einphotonen-Ionisation	28
3.1.2.	<i>PECD</i> bei Multiphotonen-Ionisation	32
3.1.3.	<i>PECD</i> bei Starkfeld- und Tunnelionisation	35
3.2.	Photoionen Zirkulardichroismus (<i>PICD</i>)	37
3.3.	Bestimmung der absoluten Händigkeit	38
4.	Experimentelle Realisierung	40
4.1.	COLTRIMS	40
4.1.1.	Das Vakuum-System	40
4.1.2.	Molekül-Jet	43
4.1.3.	Bereitstellung der Proben und Gasrecycling	44
4.1.4.	Spektrometer	45
4.1.5.	Detektor	47
4.1.6.	Signalverarbeitung	48

Inhaltsverzeichnis

4.2. Absolute Detektionseffizienz von Trichter-MCPs _____	51
4.2.1. Bestimmung der absoluten Detektionseffizienz für Protonen _____	52
4.2.2. Direkter Vergleich eines „Trichter“ MCP mit einem herkömmlichen MCP in der Untersuchung eines Aufbruchs von CHBrClF in bis zu fünf Teilchen _____	60
4.3. Laser _____	65
4.3.1. Parameter des Lasersystems _____	65
4.3.2. Optischer Aufbau _____	66
4.3.3. Laserfokus _____	67
4.3.4. Bestimmung der Laserintensität _____	69
5. Analyse der Daten _____	73
5.1. Berechnung der Auftrefforte auf dem Detektor _____	74
5.2. Kalibration der Impulse _____	75
5.2.1. Fehlerdiskussion bei der Kalibration der Impulse _____	77
5.3. Identifizierung des Reaktionskanals _____	80
5.4. Zuordnung der Fragmente _____	82
5.4.1. Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses _____	82
5.4.2. Zuordnung anhand des Ionen-Fisch-Spektrums _____	86
5.4.3. Zuordnung anhand der Geometrie des Moleküls _____	89
5.5. Abbildung der Startgeometrie auf die Endimpulse _____	95
5.6. Bestimmung der relativen Detektororientierung _____	98
6. Photoionen Zirkulardichroismus (PICD) _____	99
6.1. PICD in der Einfachionisation von Methyloxiran _____	100
6.2. PICD in der Vier-Teilchen-Fragmentation von CHBrClF _____	105
6.3. PICD in der fünf Teilchen Fragmentation der achiralen Ameisensäure _____	111
6.3.1. Enantioselektive Fragmentation der achiralen Ameisensäure _____	112
6.3.2. PICD der achiralen Ameisensäure _____	120
7. Photoelektronen Zirkulardichroismus (PECD) _____	123
7.1. PECD im Starkfeldregime _____	123
7.2. PECD und die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal _____	127

Inhaltsverzeichnis

7.3. PECD in elliptisch polarisiertem Licht _____	135
7.3.1. Details der Koordinatentransformation und Fehlerbetrachtung__	144
7.3.2. Visualisierung der Verbindung zwischen dem φ -abhängigen <i>PECDlin</i> und der chiralen Signatur in dem Winkel φ der Maxima der Elektronendichte _____	146
7.3.3. Untersuchung der Verbindung zwischen φ -abhängigem <i>PECDlin</i> und der chiralen Signatur in dem Winkel φ der Maxima der Elektronendichte mithilfe einer modellierten Elektronendichtefunktion _____	148
8. Verbindung zwischen PICD und PECD _____	153
8.1. Verbindung zwischen PICD und PECD bei der Messung an Ameisensäure	153
8.2. Verbindung zwischen PICD und PECD bei der Messung an CHBrClF _____	159
8.3. Verbindung zwischen PICD und PECD bei der Messung an Methyloxiran _	162
8.3.1. Abhängigkeit des <i>PICD</i> von <i>pet</i> bei der Einfachionisation von Methyloxiran _____	166
9. Zusammenfassung und Ausblick _____	169
9.1. Zusammenfassung_____	169
9.2. Ausblick _____	171
Literaturverzeichnis_____	174
Danksagung_____	193
Anhang_____	195
Wissenschaftlicher Lebenslauf _____	202

1. Einleitung Chiralität

Chiralität ist in der belebten Natur ein omnipräsentes Phänomen und beschreibt die Symmetrieeigenschaft eines Objektes, dass dieses von seinem Spiegelbild unterscheidbar ist. Die beiden spiegelsymmetrischen Versionen eines Objekts werden Enantiomere genannt und begegnen uns ständig in unserem alltäglichen Leben. Oftmals sichtbar wie etwa die linke oder die rechte Hand oder ein Korkenzieher, meist jedoch auf molekularer Ebene und somit für das menschliche Auge nicht wahrnehmbar.

Trotzdem ist die Händigkeit^a eines Moleküls für uns von entscheidender Bedeutung. Obgleich die molekularen Enantiomere die gleichen Bindungsenergien besitzen- sofern man von dem winzigen Beitrag der paritätsverletzenden schwachen Wechselwirkung absieht¹⁻³- unterscheidet sich die Interaktion eines chiralen Objektes mit einem anderen chiralen Objekt dramatisch, wenn eines der beiden Objekte die andere Händigkeit hat. Während für unseren linken Fuß der linke Schuh als passender chiraler Interaktionspartner agiert und nicht der Rechte, ist dies für den Duftstoff Limonen ein chiraler Rezeptor in unserer Nase: Das S-Limonen riecht nach Orange, das spiegelsymmetrische Molekül R-Limonen nach Zitrone. Das Beispiel Limonen ist kein Einzelfall. Über 800 chirale Moleküle, die in der Lebensmittel- und Duftstoffindustrie relevant sind, haben je nach Enantiomer einen unterschiedlichen Geruch oder Geschmack⁴. Ebenso ist in den meisten Fällen die Händigkeit von pharmazeutischen Produkten für deren Wirksamkeit entscheidend.

Die Bestimmung der Händigkeit eines chiralen Moleküls auf der einen Seite und Konzepte zur Erzeugung enantiomerenreiner^b Proben auf der anderen Seite spielen daher in der analytischen Chemie und Pharmazie eine entscheidende Rolle. Während in der jüngeren Vergangenheit neue Ansätze für die Bestimmung der absoluten Händigkeit entwickelt wurden⁵⁻⁷, genügt es in der Praxis zwischen beiden Enantiomeren unter-

^a „Chiralität“ bedeutet Händigkeit und ist ein griechisches Kunstwort. Die Verwendung des Begriffes der Händigkeit meint im Kontext der vorliegenden Arbeit nicht die Bevorzugung der linken oder der rechten Hand eines Menschen oder Tiers, sondern weist auf das Bild oder Spiegelbild eines Moleküls hin.

^b Enantiomerenrein bedeutet, dass in einer Probe ausschließlich Moleküle der einen oder der anderen Händigkeit auftreten.

scheiden zu können. Als chiraler Interaktionspartner mit den zu untersuchenden Molekülen kann auch chirales Licht verwendet werden, im einfachsten Fall zirkular polarisiertes Licht^c.

Die Zirkulardichroismus-Spektroskopie (CD-Spektroskopie) ist inzwischen zu einer wichtigen Analysemethode in der Chemie und Pharmazie geworden. Sie untersucht Unterschiede in der Absorption von zirkularpolarisiertem Licht zwischen den beiden Enantiomeren eines chiralen Stoffes. Eine weit jüngere Beobachtungsgröße stellt die Winkelverteilung von aus den chiralen Molekülen herausgelösten Photoelektronen dar. Dieser Photoelektron Zirkulardichroismus (*PECD*) hat in den letzten beiden Dekaden sein Potential als hochempfindliches Analysewerkzeug für die analytische Chemie und Pharmazie unter Beweis gestellt^{8,9}. Der *PECD* manifestiert sich in einem Unterschied der Emissionsrichtungen von Photoelektronen je nach Händigkeit des Moleküls und Helizität des ionisierenden Lichtes. Bisherige Diskussionen fokussierten sich hierbei auf die Unterschiede in der Emissionsrichtung der Photoelektronen in Bezug auf die Vorwärts-/Rückwärts Richtung in Bezug auf die Licht Propagationsrichtung. Mit Signalstärken im Prozentbereich ist der *PECD* um drei bis vier Größenordnungen größer als die konventionelle Zirkulardichroismus-Spektroskopie, welche den Unterschied in der Absorptionsstärke von zirkularpolarisiertem Licht untersucht. Die stark erhöhte Signalstärke des *PECD* kann genutzt werden, um bereits in winzigen Probenmengen den Enantiomerenüberschuss in einer Probe zu bestimmen⁸ oder den *PECD* als Probe von hochdifferentiellen Größen zu betrachten^d. Die meisten bisherigen theoretischen und experimentellen Studien des *PECD* fokussieren sich auf die Ionisation der chiralen Moleküle durch ein einzelnes Photon oder wenige Photonen¹⁰⁻¹⁹. Dabei ist die Untersuchung des *PECD* in starken Laserfeldern als Analysemethode von besonderem Interesse, da Tischlösungen für Lasersysteme kommerziell erhältlich sind.

Für den Chemiker gibt es im Labor drei Strategien zur Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen. Die erste Strategie startet die Synthese mit achiralen Ausgangsstoffen und erhält als Produkt ein racemisches Gemisch der chiralen Edukte. In einem racemischen Gemisch liegen die im 1:1 Verhältnis vor. Dies ist das Ergebnis jeder symmetrischen Synthese, da beide spiegelsymmetrischen Reaktionskanäle energetisch

^c Bei zirkular polarisiertem Licht ändert der elektrische Feldvektor seinen Betrag nicht, rotiert aber um die Ausbreitungsrichtung des Lichtes. Der Drehsinn wird im Rahmen dieser Arbeit aus der Richtung der Lichtquelle ermittelt.

^d Eine um den Faktor 10 größere Signalstärke bedeutet, dass sich das Gesuchte nach einem Hundertstel der Messzeit aus dem statistischen Rauschen abhebt. In differentiellen Größen wird lediglich ein kleiner Teil der experimentellen Daten benutzt, wodurch ein größerer Datensatz benötigt wird.

gleichwertig sind. Auf dem Weg zu enantiomerenreinen Proben wird das racemische Gemisch heutzutage mit chromatographischen Verfahren getrennt. Der Schlüssel bei diesen chromatographischen Methoden ist, dass die stationäre Phase chiral ist und somit die beiden Enantiomere des racemischen Gemischs unterschiedlich stark bindet. Im Gegensatz zum ersten Ansatz nutzt der Zweite bereits enantiomerenreine chirale Ausgangsstoffe. Gelingt die Reaktion ohne achirale Zwischenzustände, gelingt die Synthese und das Produkt bleibt enantiomerenrein. Die dritte Strategie verwendet chirale Katalysatoren. Dieser überführt während der Synthese einen achiralen oder racemischen Ausgangsstoff in das enantiomerenreine Produkt. Damit führen die zwei letztgenannten zu einer asymmetrischen Synthese bei der bereits das Produkt enantioselektiv hergestellt wird. Bei allen drei Wegen zu enantiomerenreinen Endprodukten ist der Mensch auf die chiralen Ressourcen aus der Natur angewiesen²⁰. Chirales Licht könnte als enantioselektive Komponente während einer asymmetrischen chemischen Reaktion potentiell teure oder umweltschädliche Katalysatoren ersetzen^{21,22}.

Seit dem ersten Bericht von einer enantioselektiven Photolyse im Jahr 1929²³ haben sich auch die weiteren Ansätze in dieser Richtung nicht durch eine hohe Effizienz ausgezeichnet. Zu einem großen Teil ist das darauf zurück zu führen, dass für die bisherigen Techniken bislang das mikroskopische Verständnis, wie beispielsweise der Einfluss der strukturellen Dynamik, fehlt^{24,25}. Zahlreiche vorgeschlagene und theoretisch ausgearbeitete Lösungswege hingegen konnten bislang nicht experimentell realisiert werden^{26–28}. Multikoinzidenzstudien über die Interaktion von chiralem Licht mit chiralen Molekülen gewähren detaillierte Einblicke und möglicherweise sogar ein mechanistisches Verständnis dieser Interaktion^e.

PECD-Studien konnten zeigen, dass dieser nicht nur als sensitive Probe für die Händigkeit des untersuchten Moleküls verwendet werden kann, sondern auch für die molekulare Orientierung³¹, den Vibrationszustand^{19,32}, molekulare Konformere^{33,34}, das ursprüngliche Orbital aus dem das Elektron herausgeschlagen wird³⁵ oder sogar für Zwischenzustände während des Ionisationsprozesses¹⁴.

Neben der offensichtlichen Anwendung als Analysemethode und der grundlegenden Untersuchung der Wechselwirkung von asymmetrischem Licht und asymmetrischen Molekülen motiviert ein weiterer Befund die Untersuchung kleiner chiraler Moleküle: Die meisten Bausteine des Lebens (Aminosäuren, Kohlenhydrate und Fette) sind chiral.

^e Einige Argumentationen für die Relevanz der Untersuchungen der Interaktion chiraler Moleküle mit chiralem Licht orientieren lehnen sich an die Einleitungen von Publikationen die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind^{29,30}.

Verblüffenderweise treten alle natürlich vorkommenden Aminosäuren in der L-Form^f auf. Die meisten biologisch relevanten Zucker und das Grundgerüst der Erbsubstanzen RNA und DNA liegen hingegen in der D-Form vor. Die dazu spiegelbildlichen Moleküle können üblicherweise von biologischen Organismen nicht verwertet werden und sind in manchen Fällen sogar schädlich. Diese eindeutige Präferenz für eine der beiden spiegelsymmetrischen Varianten wird Homochiralität genannt. Wann und wie sich eines der beiden Enantiomere durchgesetzt hat, ist weiterhin Gegenstand der Forschung. Manche Autoren argumentieren sogar, dass die Frage nach der Homochiralität untrennbar mit der Frage nach dem Ursprung des Lebens ist^{36,37}.

Die klassischen Theorien zur Erklärung der Homochiralität reichen von spontanen Symmetriebrüchen bis hin zu der Einbringung eines Enantiomerenüberschusses aus dem Weltall^g. Dass spontane Symmetriebrüche makroskopisches Ausmaß annehmen können, zeigt ein wegweisendes Laborexperiment. Beim Auskristallisieren von Natriumchlorid aus Wasser bilden sich chirale Kristalle. Ohne äußere Beeinflussung bilden sich L- und D-Kristalle in gleichem Verhältnis. Wird die Lösung jedoch während des Kristallisationsprozesses gerührt, so entstehen ausschließlich L- oder D-Kristalle³⁸.

Der erste direkte Nachweis von chiralen Molekülen außerhalb unseres Sonnensystems wurde 2016 erbracht³⁹: Absorptionsbanden des chiralen Moleküls Methyloxiran wurden im interstellaren Raum in Richtung des galaktischen Zentrums aufgespürt. Der Nachweis von chiralen Molekülen im Weltraum kräftigt die Spekulation, dass eine Trennung der beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls im Weltraum auf Asymmetrien in den Photoelektronen zurück zu führen sein könnte^{40–42h}. Als direkte Quelle von den Bausteinen des Lebens (Aminosäuren und polyhydroxylierte Verbindungen wie Zucker, Zuckeralko-

^f L und D, + und – sowie R und S sind in vielen Fällen gleichbedeutende, historisch gewachsene Bezeichnungen der beiden Enantiomere. Während + und – sich auf die Richtung bezieht, die ein optisch aktiver Stoff (meist gleichbedeutend mit chiralen Molekülen einer Händigkeit) die Achse von linear polarisiertem Licht rotiert, geben L und D sowie R und S die relative oder absolute Konfiguration eines chiralen Moleküls an. Mithilfe der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention wird jedem chiralen Zentrum die absolute Händigkeit R (für *Rectus*, Latein für rechts) oder S (für *Sinister*, Latein für links) zugewiesen. Die Bezeichnung D und L (für *dexter* und *laevus*, auch aus dem Lateinischen für rechts und links) bezeichnet die relative Konfiguration eines Moleküls in Bezug zum Glycerinaldehyd. Es ist zu beachten, dass diese drei unterschiedlichen Bezeichnungen der drei Enantiomere keinerlei feste Relation zueinander haben.

^g Wobei auch hier der Enantiomerenüberschuss einen Ursprung haben muss.

^h In diesen Spekulationen erfolgt eine Trennung der Enantiomere über Asymmetrien in der Verteilung der Photoelektronen da der entgegengesetzte Impulsübertrag auf die Photoionen die gleichen Asymmetrien aufweisen muss. Im kraftfreien interstellaren Raum genügt, diese Asymmetrie in der Impulsverteilung der Photoionen um eine räumliche Trennung der Enantiomere zu gewähren.

hole und Zuckersäuren) werden daher gerne Asteroiden und Kometen aufgeführt, welche schon seit Anbeginn der Erdgeschichte diese Verbindungen auf die Erde gebracht haben könnten⁴³.

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf die Untersuchung von Ionisationsprozessen kleiner chiraler Moleküle in kurzen Laserpulsen. In Multikoinzidenzexperimenten wird das in diesem Zusammenhang recht unerforschte Ionisationsregime der Starkfeldionisation auf chirale Signaturen untersucht. Zusammenfassend zieht diese Arbeit neben fundamentalen Untersuchungen zur Licht-Materie-Wechselwirkung seine größte Motivation aus der Perspektive zu einem hochsensiblen Analyse-Werkzeug für die Chemie und Pharmazie und als Fernziel zur laserkatalysierten enantioselektiven Synthese.

2. Theoretischer Hintergrund

Die vollständige theoretische Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Phänomene geht für die meisten der vorgestellten Experimente über den aktuellen Stand der Forschung hinaus, weshalb von einem Vergleich zwischen Theorie und Experiment abgesehen werden muss. Doch auch wenn die experimentellen Ergebnisse nicht einer theoretischen Beschreibung direkt gegenübergestellt werden können, ist ein Einblick in die Ionisationsmechanismen und gültigen Näherungen dem Verständnis und der Interpretation der experimentellen Daten zuträglich.

2.1. Elektrische Dipolnäherung

Der Grund, warum sich der Zirkulardichroismus (CD) in den Winkelverteilungen der Photoelektronen (*PECD*) um Größenordnungen signalstärker als der gewöhnliche CD zeigt, ist, dass der *PECD* auf die Interaktion mit dem elektrischen Dipolanteil (eD) des Ionisierenden Lichtes zurückzuführen ist, während man für die Erklärung eines CD auch auf den magnetischen Dipol (mD) oder elektrischen Quadrupol (eQ) zurückgreifen muss⁴⁴. Die Tatsache, dass der *PECD* auch im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung theoretisch beschrieben werden kann, hat maßgeblichen Einfluss auf die Symmetrien der verschiedenen differentiellen *PECD*-Signale.

Der Hamilton-Operator für ein Elektron, welches einem elektromagnetischen Feld ausgesetzt wird, ist gegeben durch:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p} - e\vec{A})^2 - V(\vec{r}) \cong \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - V(\vec{r}) - \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \hat{p} \quad (1)$$

\hat{p} ist hier der Impulsoperator, \vec{A} das Vektorpotential, m_e die Masse des Elektrons und e seine Ladung. Hierbei wurde die Coulomb-Eichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ gewählt, sowie die Vertauschungsrelation $\vec{A} \cdot \hat{p} = \hat{p} \cdot \vec{A}$ angewandt. Bei der Betrachtung ausschließlich geringer Felder ($\vec{A} \cdot \hat{p} \gg \frac{e}{c} \vec{A}^2$) wird der quadratische Term in \vec{A} vernachlässigt.

Das eingestrahlte Feld sei nun eine ebene Welle, beschrieben durch das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{e} e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t} \quad (2)$$

Wobei A_0 die Amplitude des Vektorpotentials, ω die Kreisfrequenz und \vec{k} der Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung ist. Zur Vereinfachung betrachtet man die Reihenentwicklung des Exponentialterms:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 1 + i\vec{k}\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}\vec{r})^2 + \dots \quad (3)$$

Wird die Entwicklung des Exponentialterms bereits bei der 1 abgebrochen, spricht man von der *elektrischen Dipolnäherung*. Hier ist das Vektorpotential $\vec{A}(t) = A_0 \vec{e} e^{-i\omega t}$ ortsunabhängig. Die Näherung ist gerechtfertigt sofern $\vec{k}\vec{r} \ll 1$, also falls die Wellenlänge des Lichtes viel größer ist, als der Interaktionsraum mit dem Elektron. In einem Atom oder Molekül ist ein Elektron im Verhältnis zur Wellenlänge von optischem Licht stark lokalisiert. Im Rahmen der Dipolnäherung spielt daher die räumliche Änderung des Feldes keinerlei Rolle.

Gemäß den Maxwellgleichungen ist die magnetische Flussdichte \vec{B} die Rotation des Vektorpotentials $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$. Ohne Ortsabhängigkeit des Vektorpotentials \vec{A} ist die Rotation gleich null und die magnetische Flussdichte \vec{B} verschwindet. Auch die Lichtpropagationsrichtung ist im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung nicht definiertⁱ. Ohne Information über die Lichtpropagationsrichtung gibt es im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung keinen Strahlungsdruck oder Photonenimpuls⁴⁵. Im Falle linearer Polarisation ist lediglich eine Achse, in welcher der elektrische Feldvektor oszilliert, definiert, oder bei etwa zirkularer Polarisation eine Ebene in der der elektrische Feldvektor rotiert. Eine Umkehr der Drehrichtung, in welcher der elektrische Feldvektor in der Ebene rotiert, ist in der elektrischen Dipolnäherung äquivalent mit der Betrachtung der Polarisationsebene von „der anderen Seite“.

ⁱ Dies ist daran zu erkennen, dass die Richtung des elektromagnetischen Energieflusses und somit auch die Lichtpropagationsrichtung durch den Poynting-Vektor $\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \times \vec{B})$ definiert wird. Es sein an dieser Stelle noch einmal hervorgehoben, dass im Rahmen der Dipolnäherung nicht alle Maxwellgleichungen erfüllt werden. Die elektrische Dipolnäherung macht lediglich Aussagen über den für die Interaktion relevanten Beitrag des Lichtes.

Gemäß der Definition der Chiralität ist zirkular polarisiertes Licht innerhalb der Dipolnäherung nicht chiral, sondern nur prochiral. Es definiert einen Drehsinn in einer Ebene, gibt aber nicht an, vor von welcher Seite die Ebene betrachtet werden muss.

Erst der nächste Term in der Entwicklung des Exponentialterms $i\vec{k}\vec{r}$ fügt der Beschreibung des Vektorpotentials ein magnetisches Dipolmoment sowie ein elektrisches Quadrupolmoment hinzu. Die weiteren Terme des elektromagnetischen Feldes fügen der Elektronenverteilung bei der Photoionisation charakteristische Symmetrien hinzu, werden allerdings in den meisten Fällen durch den Beitrag des elektrischen Dipols überlagert. Eine ausführlichere Diskussion befindet sich beispielsweise in der Masterarbeit von Sven Grundmann⁴⁶.

2.2. Ionisation von Atomen und Molekülen

Die vorliegende Arbeit umfasst ausschließlich Experimente, bei denen das zu untersuchende Molekül in einem starken Laserfeld ionisiert wurde. Da dem größten Teil der Vorarbeiten auf dem Gebiet der Untersuchung von Ionisationsprozessen chiraler Moleküle in der Gasphase andere Ionisationsmechanismen zugrunde liegen, erfolgt auch hierzu eine knappe Übersicht. Die Herausarbeitung der Unterschiede der jeweiligen Mechanismen erleichtert im Weiteren die Diskussion und Einordnung in die Literatur.

2.2.1. Einphotonen-Ionisation

Im einfachsten Fall der Ionisation eines Moleküls durch ein einzelnes Photon wird dieses absorbiert und dabei ein gebundenes Elektron durch die von dem Photon zur Verfügung gestellten Energie E_γ in einen Kontinuumszustand versetzt. Voraussetzung ist, dass die Energie des Photons mindestens so groß wie Bindungsenergie E_{bind} des gebundenen Elektrons ist. Die kinetische Energie $E_{kin,Elektron}$, welche das Photoelektron am Ende der Reaktion besitzt, lässt sich aus einer einfachen Energiebilanz ermitteln:

$$E_{kin,Elektron} = E_\gamma - E_{bind} - E_{kin,Ion} - E_{Anregung} \quad (4)$$

$E_{kin,Ion}$ steht hier für die kinetische Energie, welche das zurückbleibende Ion in der Reaktion bekommen hat und $E_{Anregung}$ eine Energie, die das Molekül aufgenommen hat und beschreibt für gewöhnlich die Anregung eines Rotations- oder Vibrationszustandes oder eine elektronische Anregung.

Die allgemeine theoretische Beschreibung dieses photoelektrischen Effekts erfolgt für gewöhnlich mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie. Eine grobe Übersicht, wie sie auch in klassischen Lehrbüchern zu finden ist, erfolgt hier in Anlehnung an das von Sakurai⁴⁷.

Der grundlegende Gedanke hierbei ist, dass der Hamiltonian durch den eines geladenen Teilchens in einem äußeren elektrischen Feld beschrieben werden kann und dass dieses klein ist, sodass der quadratische Term $|\vec{A}|^2$ vernachlässigt werden kann:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p} - e\vec{A})^2 - V(\vec{r}) \cong \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - V(\vec{r}) - \frac{e}{m_e} \vec{A} \cdot \hat{p} = \hat{H}_0 + \widehat{H}^{ww}(t) \quad (5)$$

Der Umformung aus Kapitel 2.1 folgend, lässt sich der Hamiltonian in einen Anteil zerlegen, welcher dem des ungestörten Atoms oder Moleküls entspricht (\hat{H}_0) und einen Anteil, der den Einfluss des Photons berücksichtigt ($\widehat{H}^{ww}(t)$). Es ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass H_0 nicht explizit von der Zeit abhängt, während $\widehat{H}^{ww}(t)$, welcher die Wechselwirkung des eintreffenden Photons berücksichtigt, direkt von der Zeit abhängt.

Im Rahmen der in Abschnitt 2.1 eingeführten elektrischen Dipolnäherung vereinfacht sich $\widehat{H}^{ww}(t)$ zu

$$\widehat{H}^{ww}(t) \cong -\frac{e}{m_e} A_0 \vec{\epsilon} \cdot \hat{p} e^{-i\omega t}. \quad (6)$$

Es sei angenommen, dass für $\widehat{H}^{ww}(t=0)$ die Energieeigenkets und Eigenwerte $\widehat{H}_0|n\rangle = E_n|n\rangle$ vollständig bekannt sind. Jeder Zustand und auch jede zeitliche Veränderung von Zustandsbesetzungen lässt sich als $|\alpha(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \equiv \sum_n c_n(t) |n\rangle_I$ beschreiben. $e^{-iE_n t/\hbar}$ bezeichnet die zeitliche Entwicklung des Systems ohne äußeren Einfluss, $c_n(t)$ die Antwort des Systems auf das sich zeitlich ändernde Potential. Mit der Definition $e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \equiv |n\rangle_I$ erfolgt die weitere Beschreibung in diesem Abschnitt im Interaktionsbild. Es ist leicht zu zeigen, dass hier $i\hbar\partial_t|\alpha(t)\rangle = \widehat{H}^{ww}_I(t)|\alpha(t)\rangle$ gilt. Diese Gleichung erinnert stark an die Schrödingergleichung, bei welcher der komplette Hamiltonian durch die zeitabhängige Komponente $\widehat{H}^{ww}_I(t) = e^{iE_n t/\hbar} \widehat{H}^{ww}(t) e^{-iE_n t/\hbar}$ ersetzt wurde. Durch Multiplikation mit $\langle n|$ von der linken Seite erhält man

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\langle n|\alpha(t)\rangle &= \sum_m \langle n|\widehat{H}^{ww}_I(t)|m\rangle\langle m|\alpha(t)\rangle \\ &= i\hbar\partial_t c_n(t) = \sum_m \widehat{H}^{ww}_{nm}_I(t) e^{i\omega_{nm}t} c_m(t). \end{aligned} \quad (7)$$

Mit dem Matrixelement $\widehat{H}_{nm_I}^{ww} = \langle n | \widehat{H}^{ww}_I(t) | m \rangle \propto \vec{\epsilon} \langle n | \widehat{p} | m \rangle$ kann die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{i \rightarrow f}$ für die Ionisation aus einem gebundenen Anfangszustand $|i\rangle_I$ in einen freien Kontinuums Endzustand $|f\rangle_I$ unter Absorption eines Photons beschrieben werden. Mit der Wahl von $\vec{\epsilon}$ entlang der X-Achse und dem Kommutator $[\widehat{x}, \widehat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m_e} \widehat{p}_x$ gilt: $\langle n | \widehat{p}_x | m \rangle = \frac{m_e}{i\hbar} \langle n | [\widehat{x}, \widehat{H}_0] | m \rangle = im\omega_{nm} \langle n | \widehat{x} | m \rangle$. Für die Übergangswahrscheinlichkeit $w_{i \rightarrow f}$ gilt daher:

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} |A_0|^2 |\langle f_I | \vec{\epsilon} \cdot \widehat{p} | i_I \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (8)$$

2.2.2. Ionisation im starken Laserfeld

Stehen zur Ionisation des Moleküls oder des Atoms nur Photonen mit $E_\gamma < I_p$ zur Verfügung, kann die Ionisation nicht durch ein einzelnes Photon erfolgen. Um dennoch Ionisation zu ermöglichen, müssen entsprechend der Energie viele Photonen gleichzeitig mit dem System koppeln. Die Photonen eines Ti:Sa-Lasers haben mit einer Wellenlänge von 800 nm eine Photonenenergie von 1,55 eV, womit zur Ionisation von beispielsweise eines Elektrons aus dem HOMO^j von Methyloxiran mit einem Ionisationspotential (I_p) von 10,25 eV⁴⁸ die Energie von mindestens sieben Photonen benötigt wird. Mit Hilfe eines Femtosekundenlasers können standardmäßig hinreichend starke Laserfelder erzeugt werden, um diese nichtlinearen Prozesse effizient zu treiben. Oft werden diese nichtlinearen Prozesse in drei unterschiedliche Mechanismen unterteilt: Multiphotonenionisation, Tunnelionisation und Ionisation oberhalb der Barriere. Eine schematische Übersicht über die verschiedenen Ionisationsmechanismen ist in Abbildung 2-1 zu sehen.

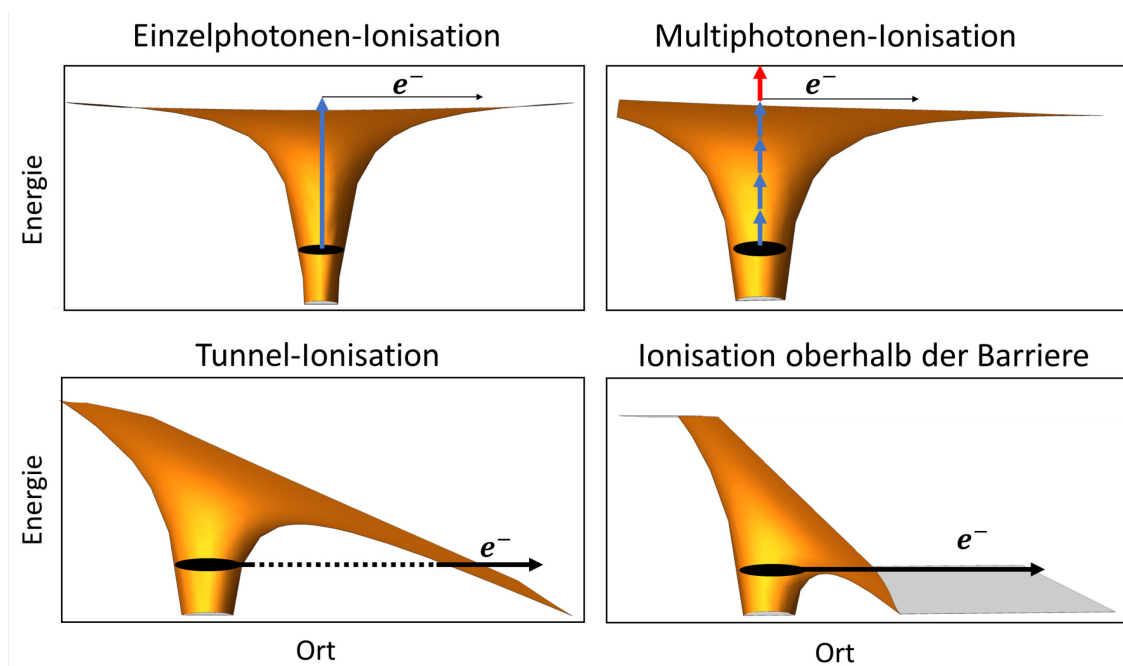


Abbildung 2-1 Schematische Übersicht der lichtinduzierten Ionisationsmechanismen. Während bei der Ein- und Multiphotonen-Ionisation in der theoretischen Modellierung die Wechselwirkung mit dem Photonenfeld als vernachlässigbare Störung von Atom- oder Molekülpotential betrachtet wird, gilt bei der Beschreibung der Tunnelionisation oder Ionisation oberhalb der Barriere das Atom- oder Molekülpotential als vernachlässigbare Störung vom Laserfeld.

^j Das HOMO steht für das „Highest Occupied Molecular Orbital“.

2.2.2.1. Keldysh-Parameter

Zur Unterscheidung zwischen der Multiphotonen-Ionisation und der Tunnelionisation wird der Keldysh-Parameter γ herangezogen⁴⁹. Dieser setzt das Ionisationspotential I_p und das ponderomotorische Potential U_p ins Verhältnis:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}}. \quad (9)$$

Für ein Elektron in einem oszillierenden elektrischen Feld \vec{E} mit Amplitude E_0 bezeichnet das ponderomotorische Potential die mittlere kinetische Energie, die das Elektron aus der resultierenden Bewegung in diesem Feld aus dem Feld aufnimmt. In atomaren Einheiten ist diese für zirkular polarisiertes Licht:

$$U_p = \frac{E_0^2}{2\omega_L^2}, \quad (10)$$

wobei ω_L die Kreisfrequenz des Lasers-Lichts ist. Einen alternativen Blick auf γ bietet die Überlegung, wie lange die klassische Bewegung eines Elektrons dauern würde, um die Strecke des energetisch verbotenen Bereiches zu überqueren. Mit der Geschwindigkeit des Elektrons $v_e = \sqrt{2I_p}$ und der Breite des verbotenen Bereichs $l = \frac{I_p}{E_0}$ lässt sich die Tunnelzeit zu $\tau = \frac{\sqrt{2I_p}}{E_0} = \frac{1}{\omega_T}$ abschätzen. Mit dieser groben Abschätzung der Tunnelzeit^k erkennt man, dass der Keldysh-Parameter auch die Tunnelfrequenz ω_T und ω_L , die Kreisfrequenz des Lasers-Lichts, ins Verhältnis setzt:

$$\frac{\omega_L}{\omega_T} = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} = \gamma. \quad (11)$$

Für $\gamma \ll 1$ ist die Tunnelbarriere in der Zeit, welche das Elektron zum Tunneln benötigt, quasi statisch und das Ionisationspotential klein im Verhältnis zur mittleren kinetischen Energie, welches ein freies Elektron durch die Bewegung im Laserfeld besitzt. In diesem Regime dominiert die Tunnelionisation⁵⁰. Ist $\gamma \gg 1$ kehren sich die Verhältnisse um und

^k Der Begriff „Tunnelzeit“ wird auf verschiedene Art definiert, weitere Definitionen werden im Kapitel „PECD in elliptisch polarisiertem Licht“ etwas detaillierter aufgegriffen.

der dominierende Prozess ist die Multiphoton-Ionisation. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass für $\gamma > 1$ auch Tunnel- und für $\gamma < 1$ auch Multiphoton-Ionisation stattfinden kann⁵⁰.

2.2.2.2. Multiphotonen-Ionisation

Bei niedrigen Laserintensitäten werden die experimentellen Ergebnisse gut im Rahmen der Störungstheorie wiedergegeben, sofern keine Resonanzen während des Ionisationsprozesses involviert sind. Der physikalische Prozess wird hierbei als Multiphotonionisation in mehrere Kontinuumszustände beschrieben⁵¹. In der Notation von Gontier und Trahin⁵² lässt sich die Ionisationsrate W_T wie folgt beschreiben:

$$W_T(E_\gamma) = \sum_S^{\infty} \sigma^{(N,S)}(E_\gamma) \cdot I^{N+S} \quad (12)$$

E_γ ist auch hier die Photonenenergie, $\sigma^{(N,S)}$ das Übergangsmatrixelement zwischen dem Grundzustand und dem Kontinuums Zustand der besetzt wird, N die kleinste Zahl an Photonen, die zur Erreichung des Kontinuums benötigt werden und S der Anzahl der zusätzlich aufgenommenen Photonen. I beschreibt die Intensität des Laserfeldes. Für $S > 0$ nennt man den Ionisationsprozess Multiphoton- „above-threshold-ionisation“ (ATI). Folglich besitzt das Photoelektron eine Energie von $E_{kin, Elektron} = (N + S)\omega\hbar - I_p$ und damit diskrete auftretende Energien, welche ganzzahlige vielfache der Photonenenergie auseinander liegen. Die Absorption eines Photons durch ein freies Elektron ist aufgrund der Energie- und Impulserhaltung nicht möglich. Die Aufnahme der S zusätzlichen Photonen muss also noch in der Nähe des zurückbleibenden Ions geschehen, wo die Kopplung an das Coulombpotential des Ions diesen Prozess erlaubt.

2.2.2.3. Starkfeld- und Tunnelionisation

Bei der Absorption sehr vieler Photonen gleichzeitig kann der Prozess gemäß des Korrespondenzprinzips⁵³ die Interaktion der Photonen des Laser-Lichtes durch die Interaktion mit einem klassischen, zeitabhängigen Feld beschrieben werden. Das Laserfeld verzerrt das Molekülpotential stark. Zusammen können das Coulombpotential des Ions und das zeitabhängige starke Laserfeld als zeitabhängige Potentialbarriere aufgefasst werden, durch welche das Elektron mit der Wahrscheinlichkeit für zirkular polarisiertes Licht^{54,55}

$$\omega_{ADK} \propto e^{\left(-\frac{2(2I_p)^{3/2}}{3E}\right)} \quad (13)$$

tunneln kann (vgl. Abbildung 2-1). Die Verteilung der Photoelektronen hat in erster Näherung entlang der Lichtpropagationsrichtung die Form $e^{-p_{ex}^2/\sigma^2}$ mit $\sigma^2 = E/\sqrt{2I_p}$. Entlang der Lichtpropagationsrichtung erfährt das Elektron keine Beschleunigung¹, daher muss diese Impulskomponente aus dem ursprünglichen gebundenen Zustand stammen. Der Gauß-Term agiert als eine Filterfunktion auf die ursprüngliche Verteilung⁵⁶. Die Verteilung in der Polarisationssebene ist um $p_{et} = \sqrt{p_{ey}^2 + p_{ez}^2} = E/\omega_L$ zentriert. Aus dem Radius der Donut-förmigen Verteilung lässt sich eine grobe Aussage zur Laserintensität zum Ionisationszeitpunkt machen⁵⁶.

Auch bei der Tunnelionisation können - bei guter Energieauflösung der Photoelektronen und geringer Mittelung über verschiedene Laserintensitäten an verschiedenen Punkten im Laserfokus - diskrete Energien der Photoelektronen beobachtet werden. Auch hier entspricht der Energieunterschied der beobachtbaren Photoelektronen ganzzahligen vielfachen der Photonenenergie. Diese Beobachtung erklärt sich im Feld-Bild leicht als Interferenz der Elektronentrajektorien, deren Ionisationszeitpunkt zu verschiedenen Laserzyklen stattfindet. Bei sehr kurzen Laserpulsen, welche nur aus einem Laserzyklus bestehen, verschwindet diese Interferenz.

Während offensichtlich die Signaturen bei Multiphotonen- und Tunnelionisation einige Parallelen aufweisen, unterscheidet sich die „Mechanik“ der Ionisationsprozesse grundlegend⁵⁰. Die Multiphotonen-Ionisation wird (im Potentialbild) - wie auch die Einphotonen-Ionisation - durch einen vertikalen Übergang beschrieben. Hierbei wird das

¹ Sofern man von dem von Photon übertragenen Impuls absieht.

Elektron instantan in den Kontinuums-Zustand angeregt und startet mit der aus dem Ionisationsprozess erhaltenen kinetischen Energie aus seinem ursprünglichen Orbital. Bei der Tunnelionisation handelt es sich um einen horizontalen Übergang, bei welchem das Photoelektron am Tunnelausgang mit seiner Startimpulsverteilung startet und den größten Teil seiner kinetischen Energie erst zu einem späteren Zeitpunkt aus dem Laserfeld erhält.

2.2.2.4. Das Klaiber-Modell

Die Experimente, die in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden, wurden nicht an einem der asymptotischen Limits für $\gamma \ll 1$ oder $\gamma \gg 1$ durchgeführt, sondern in dem Regime, bei welchem der Keldysh-Parameter in der Größenordnung von 1 liegt. Der Ionisationsprozess bei $\gamma \cong 1$ wird auch als nicht-adiabatisches Tunneln bezeichnet. In einem von Michael Klaiber entwickelten Modell wird die Absorption von Photonen während der Dynamik unterhalb der Tunnel-Barriere erlaubt^{57,58}. Innerhalb dieses zweistufigen Ionisationsprozesses gelingt es den Autoren nicht-adiabatische Effekte wie beispielsweise für elliptisch polarisierte Felder einen transversalen Impulsübertrag des Elektrons am Tunnelausgang oder ein verspätetes Auftauchen des Elektrons im Kontinuum zu beschreiben.

Für die theoretische Beschreibung des Photoelektronen Zirkulardichroismus (*PECD*) bedeutet dies, dass Mechanismen, welche zu den beobachteten Asymmetrien in der Winkelverteilung der Photoelektronen beitragen, sensitiv auf Molekül- und Elektronodynamiken vor, während und nach dem eigentlichen Ionisationsschritt von Relevanz sind.

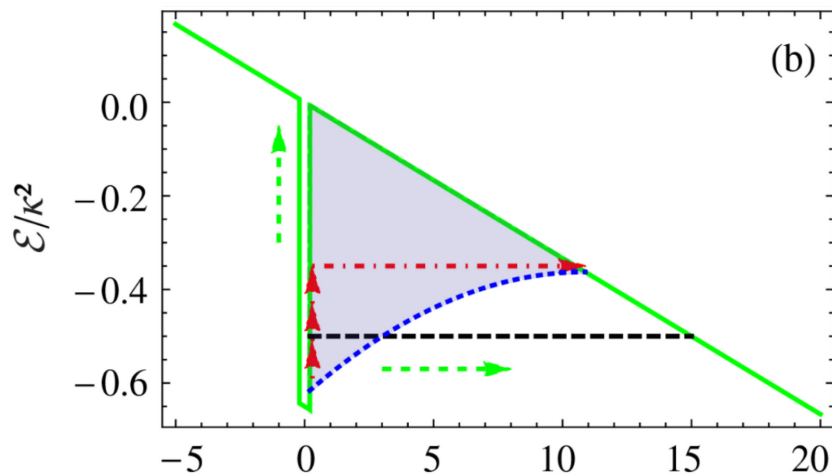


Abbildung 2-2 Die Tunnel-Barriere für die Ionisation aus einem kurzreichweitigen ionischen Potential (durchgezogene grüne Linie). Die Energie des Elektrons während der Dynamik unter der Barriere bei zirkular polarisiertem Licht für den nicht-adiabatischen Fall ist in der gestrichelten blauen Linie gezeigt, der adiabatische (und quasistatische) Verlauf in der schwarzen gestrichelten Linie. Der horizontale Kanal (tunneln) und der vertikale Kanal (Multiphoton-Ionisation) sind schematisch durch die grün gestrichelten Pfeile gezeigt. Die Interpretation des nicht adiabatischen Tunnelns als Absorption einiger Photonen gefolgt von der eigentlichen Tunnelionisation aus einer höheren Energie zeigt der Pfad aus den roten Pfeilen und der rot punkt gestrichelten Linie. Abbildung und Bildtext stammen mit Genehmigung aus der Literatur⁵⁷.

Ein experimenteller Beleg für einen Beitrag der Elektronendynamik vor dem eigentlichen Ionisationsprozess zu der beobachteten Asymmetrie der Elektronenwinkelverteilung wurde von Beaulieu et al. erbracht⁵⁹.

2.2.3. Mehrfach-Ionisation

Einige der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente untersuchen vielfach ionisierte Moleküle. Obgleich die genaue Dynamik dieser Vielfach-Ionisation von großem Interesse ist, kann sie mit den durchgeführten Experimenten nicht untersucht werden. Klassischerweise unterscheidet man bei mehrfacher Ionisation zwischen sequentieller- und nicht sequentieller-Ionisation. Während bei der sequentiellen Ionisation jedes Elektron unabhängig von den anderen Elektronen angeregt und anschließend ionisiert wird, kommt es bei der nicht sequenziellen Ionisation zu einem Energieaustausch zwischen den Elektronen⁶⁰.

2.3. Symmetrieanalyse von Molekülen

In der Physik erlangt man gerne Erkenntnis über die mikroskopischen Prozesse durch den Vergleich zwischen Theorie und Experiment. Die theoretischen Ansätze und gültigen Näherungen verhelfen oft zu einem intuitiven Verständnis. Leider geht die theoretische Beschreibung der Prozesse, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, weit über den aktuellen Stand der Forschung hinaus, sodass von einem direkten Vergleich der Endspektren der theoretischen Modellierung mit den experimentellen Daten abgesehen werden muss. Ein vielversprechender Ansatz ist die Untersuchung der Symmetrien des Moleküls sowie dessen Orientierung im Raum und relativ zum Lichts, mit dem das Molekül interagiert.

Während die systematische Beschreibung von Symmetrien innerhalb der Gruppentheorie erfolgt, genügt es für das Verständnis dieser Arbeit, sich auf die Anwendung der Gruppentheorie zu beschränken. Die Einführung in die Symmetrieanalyse orientiert sich stark an der, wie sie im Lehrbuch für Anorganische Chemie von Shriver⁶¹ zu finden ist.

Ein Objekt gilt als symmetrisch bezüglich einer Symmetrieoperation, wenn das Objekt vor und nach Ausführung dieser Symmetrieoperation deckungsgleich ist. Zu jeder Symmetrieoperation gehört ein Symmetrieelement, auf welches sich die Operation bezieht. So gehört beispielsweise zu einer Spiegelung (Symmetrieoperation) ein Punkt / eine Gerade / eine Ebene (Symmetrieelement), an welchem/welcher gespiegelt wird. Für die Symmetrieanalyse an Molekülen wird die Notation nach Arthur Moritz Schoenflies⁶² verwendet. Eine Übersicht über die grundlegenden Symmetrieoperationen befindet sich in Tabelle 2-1.

Die drei Spiegeloperationen wurden im obigen Beispiel eingeführt. Die Spiegelung an einem Punkt wird auch Inversion genannt und die Spiegelung an einer Geraden ist identisch mit einer Rotation um diese Gerade um 180° .

Symbol	Symmetrieoperation/Symmetrieelement
E	Identitätsoperation
C_n	Drehung um $360^\circ/n$ um eine Achse
σ	Spiegelung an einer Spiegelebenen
i	Inversion
S_n	Gekoppelte Symmetrieoperation: Drehspiegelachse. Erst C_n und anschließend Spiegelung an der Ebene senkrecht zur Drehachse.

Tabelle 2-1 Grundlegende Symmetrieoperationen. Angelehnt an das Lehrbuch der anorganischen Chemie von Shriver⁶¹.

C_1 ist offensichtlich gleichbedeutend mit der Identitätsoperation. Bei mehreren Drehachsen wird die Drehachse mit der höchsten Symmetrie (dem größten n) als Hauptdrehachse bezeichnet. Die Ausrichtung der Spiegelebenen wird im Allgemeinen in Bezug zu dieser Hauptachse angegeben. Ist die Spiegelebene parallel zur Hauptachse, wird sie mit σ_v bezeichnet, senkrecht zur Hauptachse mit σ_h und diagonal dazu mit σ_d .

Die Symmetrie von Molekülen wird als Summe aller möglichen Symmetrieoperationen beschrieben. Diese heißen Punktgruppen. Zur Bestimmung der Punktgruppe eines Moleküls nutzt man oft ein Baumdiagramm (nicht gezeigt). Tabelle 2-2 zeigt für einige ausgewählte Moleküle die zu den Punktgruppen gehörenden Symmetrieelemente.

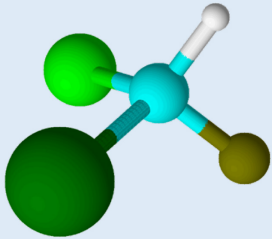
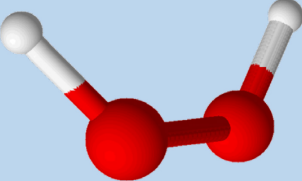

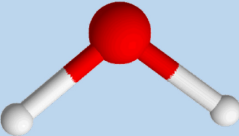
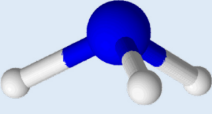

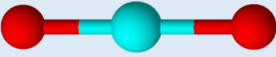
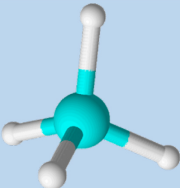
Punktgruppe	Symmetrieelemente	Strukturbeispiel	Beispiel
C_1	E		$CHBrClF$
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		$CHOOH$
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$		H_2O
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$		NH_3
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$		CO
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v, i, S_{\infty}, \infty C_2$		CO_2
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_v, 4S_4$		CH_4

Tabelle 2-2 Punktgruppen und Symmetrieelemente einiger Moleküle. Angelehnt an das Lehrbuch der anorganischen Chemie von Shriver⁶¹. Die Zahl vor den Symmetrieelementen gibt an, wie viele dieser Elemente im jeweiligen Molekül gefunden werden können.

2.4. Axial-Recoil-Approximation

Die Moleküle im Molekül-Jet (vgl. Kapitel 4.1.2) sind zufällig orientiert. Zugang zu der Orientierung einzelner Moleküle erhält man unter gewissen Voraussetzungen über die gemessenen Impulsvektoren der ionischen Fragmente.

Findet die Dissoziation eines Moleküls auf einer weit kürzeren Zeitskala als die Rotation statt, zeigen die Endimpulsvektoren der Fragmente entlang der gebrochenen Bindungsachse. Die „Axial-Recoil-Approximation“^m beschreibt somit die Annahme, dass die gemessenen Impulsvektoren von Molekülfragmenten direkte Rückschlüsse auf die Orientierung des Moleküls zum Dissoziationszeitpunkt erlauben⁶³. Für komplexere Moleküle müssen hierbei jedoch auch bei genügend rascher Dissoziation (oder Coulombexplosion) folgende Punkte berücksichtigt werden:

1. Im Falle der Coulombexplosion ist intuitiv verständlich, dass die Auseinandertreibende Kraft an den Ladungsschwerpunkten angreift. Liegt die Verbindungslinie zwischen den Ladungsschwerpunkten nicht entlang der gebrochenen Bindungsachse (vgl. Abbildung 2-3), so entspricht in der Regel die gemessene Molekülachse nicht der Achse der gebrochenen Bindung.
2. Fallen Ladungs- und Massenschwerpunkt eines Fragmentes nicht zusammen (wie es in Abbildung 2-3 bei beiden Fragmenten der Fall ist), führt die Coulombexplosion zu einer Rotation der einzelnen Fragmente in sich. Aufgrund der Drehimpulserhaltung ist daher die Fragmentationsachse gegenüber der Aufbruchsachse verkippt.
3. Bei der Fragmentation in mehr als zwei Fragmente spielt die Fragmentationsdynamik eine entscheidende Rolle. Für eine Verknüpfung zwischen den gemessenen Achsen und der tatsächlichen Molekülorientierung muss auf eine theoretische Modellierung zurückgegriffen werden.

^m „Recoil“ (eng. für Rückstoß) bezeichnet im Rahmen dieser Arbeit ein ionisches Fragment.

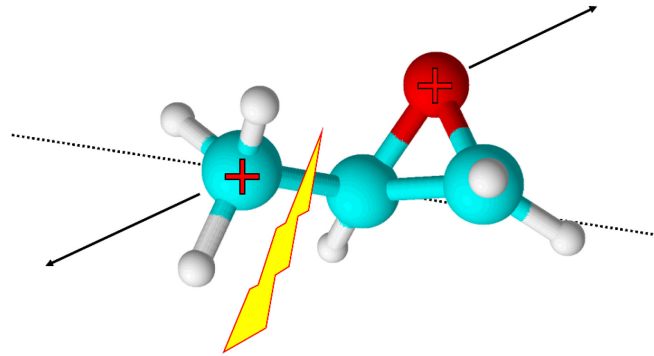


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung eines der Probleme der Axial-Recoil-Näherung. Die Achse der gebrochenen Bindung (schwarze gestrichelte Linie) ist nicht coaxial zu der Verbindungslinie zwischen den mit den +-Zeichen markierten Ladungszentren. Die abstoßende Coulombkraft wird durch die schwarzen Pfeile symbolisiert. Offensichtlich fällt der Ladungsschwerpunkt nicht mit den Massenschwerpunkten zusammen (dieser liegt bei dem Oxiranring etwa in der Mitte des Rings).

3. Aktueller Forschungsstand

Seit der ersten Beobachtung von optischer Aktivität durch Arago (1811) und der genaueren Untersuchung von Biot (1812) hat das Forschungsfeld der Untersuchung chiraler Moleküle mit Licht eine bis zum heutigen Zeitpunkt anhaltende, „dramatische Entwicklung“ erfahren⁶⁴. Zur Übersicht von zumindest kleinen Teilaspekten dieser Entwicklung wurden bereits zahlreiche Übersichtsartikel und Bücher verfasst^{16,64–69}. Daher soll dieses Kapitel lediglich einem groben Überblick über die bisherigen Studien des Photoelektron Zirkulardichroismus (*PECD*) und Photoion Zirkulardichroismus (*PICD*) verschaffen. Eine selektivere Übersicht über die bisherige Forschung erfolgt in den einzelnen Ergebniskapiteln.

Eine fundamentale Beobachtungsgröße wie die Drehung der Polarisationssebene bei Durchgang durch ein optisch aktives Medium ist die unterschiedliche Absorptionsstärke der beiden Enantiomere eines chiralen Stoffes (Zirkulardichroismus, CD). Haben die Photonen genügend Energie um ein Elektron aus dem chiralen Molekül heraus zu lösen, lässt sich die unterschiedliche Absorptionsstärke ebenso in der integralen Ionisationswahrscheinlichkeit beobachten.

In den Arbeiten von Ordonez und Smirnova benötigt man zur Untersuchung eines chiralen Moleküls einen *chiralen Beobachter*⁴⁴. Für unsere Füße nimmt ein Schuh die Rolle dieses chiralen Beobachters ein. Der Zirkulardichroismus untersucht ein Skalar, daher muss das zirkularpolarisierte Licht selber der chirale Beobachter sein und ein rechts- oder linkshändiges Koordinatensystem aufspannen. Im Rahmen der Dipolnäherung spannt das Licht jedoch kein chirales Koordinatensystem auf. Erst mit dem Poynting-Vektor spannt dieser zusammen mit dem Drehsinn des elektrischen Feldvektors in der Polarisationssebene ein rechts- oder linkshändiges Koordinatensystem auf. Auch die links- oder rechtsgängige Helix, welche der elektrische Feldvektor im Ort aufspannt, ist ein chiraler Beobachter. Ist die Ganghöheⁿ groß im Vergleich zur Größe des chiralen Objektes, führt die Helix, welche der elektrische Feldvektor im Ort aufspannt, jedoch nur zu kleinen chiralen Signalen. Auch der Beitrag der magnetischen Feldstärke führt gewöhnlicher Weise zu kleinen chiralen Signalen. Ordonez und Smirnova weisen in ihrer Arbeit jedoch darauf hin, dass das Licht auch zusammen mit anderen Vektoriellen Größen einen chiralen Beobachter charakterisieren können. Zusammen mit der Emissionsrichtung des Photoelektrons bei der Ionisation eines chiralen Moleküls spannt der

ⁿ Die Ganghöhe beschreibt die Strecke, welche die Helix bei einer vollständigen Umdrehung zurücklegt.

Drehsinn des elektrischen Feldvektors in der Polarisationssebene ein chirales Koordinatensystem auf. Folglich generiert der Zirkulardichroismus in der Emissionsrichtung der Photoelektronen (*PECD*) bereits im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung ein chirales Signal. Während die Interaktion zwischen Beobachter und untersuchtem Molekül in und entgegen der Lichtpropagationsrichtung symmetrische Winkelverteilungen der Photoelektronen erzeugt, sobald auch nur Beobachter oder untersuchtes Molekül achiral ist, manifestiert sich der *PECD* als Asymmetrie in dieser Größe.

Eine Art, wie mit Hilfe von zusätzlichen Vektoren der prochirale Beobachter (zirkular polarisiertes Licht im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung) zu einer chiralen Größe werden kann, wurde bereits im vorherigen Abschnitt erläutert. In ähnlicher Weise können auch mit achiralen Molekülen oder sogar Atomen chirale Signale erzeugt werden. Bei der Untersuchung eines achiralen Moleküls (beispielsweise einem linearen Molekül wie CO) genügt es, den Winkel, um den das Molekül aus der Polarisationssebene heraus geneigt ist, als zusätzliche Information mit in Betracht zu ziehen um ein chirales Molekülsystem aufzuspannen⁷⁰. Ringströme in Atomen⁷¹ können zusammen mit der Lichtpropagationsachse selbst ein Atom zu einem chiralen Untersuchungsobjekt machen.

3.1. Photoelektronen Zirkulardichroismus (PECD)

Als Ursprung der Diskussion von Asymmetrien in der Vor-/Rückwärtsrichtung von Photoelektronen in Bezug zur Lichtpropagationsrichtung werden gerne die Arbeiten von Burke Ritchie genannt. In seinen Arbeiten weist dieser darauf hin, dass bei der Ionisation von zufällig orientierten, optisch aktiven (und somit auch chiralen) Molekülen durch ein zirkular polarisiertes Photon auch asymmetrische Terme in Bezug zur Lichtpropagationsrichtung signifikant beitragen können – sogar innerhalb der elektrischen Dipolnäherung^{72,73}. Generell kann die Winkelverteilung von Photoelektronen, welche aus der Absorption n Photonen resultiert, durch eine Reihenentwicklung in $2n$ Legendre-Polynomen beschrieben werden⁷⁴:

$$I_{\{p\}}(\theta) = 1 + \sum_{i=1}^{2n} b_i^{\{p\}} P_i(\cos \theta) \quad (14)$$

$I_{\{p\}}(\theta)$ beschreibt hier für eine Helizität der Photonen $p=\pm 1$ die Wahrscheinlichkeit ein Photoelektron unter dem Winkel θ zur Lichtpropagationsachse zu detektieren, $P_i(\cos \theta)$ sind die Legendre-Polynome des Grades i . n bezeichnet hier die Anzahl der für die Ionisation absorbierten Photonen⁷⁵. Die maximale Ordnung der benötigten Legendre-Polynome von $2n$ wird in Yangs Theorem hergeleitet⁷⁶, welches seine erste Anwendung bei nuklearen Streuprozessen fand. Die Legendre-Polynome sind zylindersymmetrisch; im Falle von linear polarisiertem Licht ist diese Symmetrie-Achse der elektrische Feldvektor, bei zirkular polarisiertem Licht dessen Lichtpropagationsrichtung⁷⁷.

Ritchie betont, dass auch die ungeraden Koeffizienten $b_i^{\{p\}}$, welche bei der Untersuchung von atomaren oder unorientierten, achiralen molekularen Targets gleich null sind, für die Untersuchung an unorientierten chiralen Molekülen von null verschiedene Werte annehmen können und in ihrer Signalstärke in einer ähnlichen Größenordnung liegen könnten, wie die geraden Koeffizienten. Damit wäre die von ihm beschriebene Asymmetrie in der Verteilung der Photoelektronen um einige Größenordnungen signalstärker, als die bis dahin bekannte CD-Spektroskopie⁷⁸.

Unter der Annahme, dass ein Austausch der Helizität des Lichts oder der Händigkeit des Moleküls die Vorzeichen der ungeraden Koeffizienten $b_i^{\{p\}}$ der Legendre-Polynome um-

kehren, lässt sich Formel (14) zu einer Differenz zwischen zwei Datensätzen umformulieren, bei welcher entweder die beiden Helizitäten des Lichts oder die Enantiomere des chiralen Moleküls miteinander verglichen werden⁶⁶:

$$I_{diff}(\theta) = \sum_{i=1}^n 2b_{2i-1}^{\{+1\}} P_{2i-1}(\cos \theta) \quad (15)$$

Diese Symmetrieeigenschaft der Photoelektronenwinkelverteilungen (PADs, „Photoelectron-Angular-Distributions“) wurde in *PECD* Experimenten zunächst für Einphotonenprozesse^{79,80} und später im Multiphotonregime bestätigt^{10,74,81}. Durch die Ausnutzung dieser Symmetrieeigenschaft kommen viele systematische und experimentelle Fehler in beispielsweise der normierten Differenz nicht zum Tragen, wodurch der *PECD* eine sehr sensitive Beobachtungsgröße wird.

3.1.1. *PECD* bei Einphotonen-Ionisation

Der erste experimentelle Nachweis dieses Photoelektron Zirkulardichroismus (*PECD*) an Bromocampher gelang N. Böwering im Jahre 2001⁷⁹. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Valenzschalen- und Kernschalenionisation folgten^{67,80,82–93}.

Der *PECD*, welcher bei der Einphotonen-Ionisation in einigen Fällen recht erfolgreich als Streuprozess am Molekülgerüst beschrieben werden konnte, zeigt sich sehr sensitiv auf die molekulare Struktur und somit insbesondere auf den Vibrationszustand^{19,32–34,94–98}, die Isomerisierung¹⁷ und die Bildung von Dimeren⁹⁹. Von der Abhängigkeit des *PECD* von dem Zustand, aus dem das Photoelektron herausgelöst wird (etwas diffuser über das Molekül verteilt im Falle einer Ionisation aus einem Orbital der Valenzschale^{35,100} oder sehr seitenspezifisch für die Ionisation aus einem kernnahen Orbital^{82,86,100,101}), wird in vielen Arbeiten berichtet.

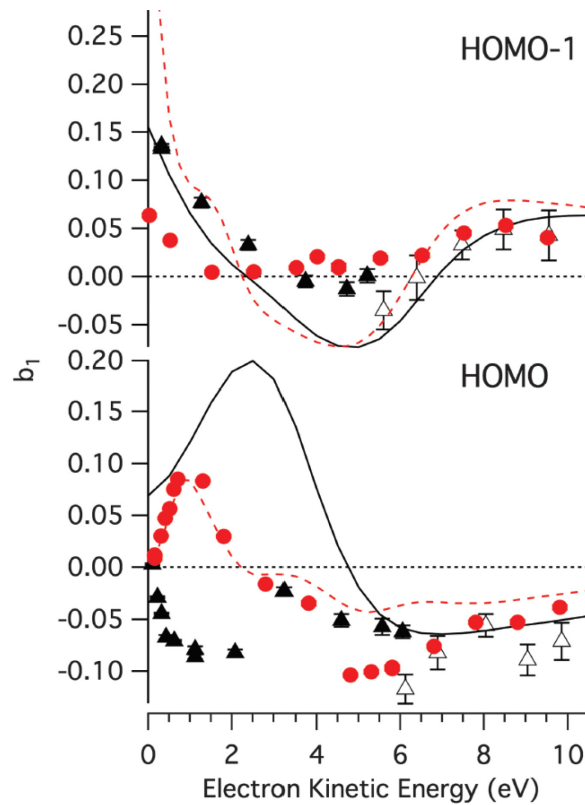


Abbildung 3-1 b_1 dichroitischer Parameter als Funktion der kinetischen Elektronenenergie für die äußeren elektronischen Bänder von S-Methyloxiran (S-MOX) (schwarz) und R-Trifluormethyloxiran (R-TFMOX) (rot). Die in dieser Arbeit aufgezeichneten Datenpunkte sind als gefüllte Kreise (R-TFMOX) und Dreiecke (S-MOX) dargestellt, die Datenpunkte von Stranges et al.⁸⁵ werden als ungefüllte Dreiecke dargestellt. Die CMS-Xa-Berechnungen in dieser Arbeit werden als schwarz durchgezogene (S-MOX) und rot gestrichelte Linien (R-TFMOX) für die SMOX dargestellt. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form wurden mit Genehmigung der Literatur entnommen³⁵.

Abbildung 3-1 zeigt für ein Einphotonen-Ionisation aus der Valenzschale von Methyloxiran sowohl eine Abhängigkeit des $PECD$ von der kinetischen Elektronenenergie, als auch Unterschiede dieser Verläufe zwischen den beiden präsentierten Orbitalen, aus welchem die Elektronen stammen^o. Die Zuordnung der Photoelektronen zu den jeweiligen Orbitalen gelang den Autoren mit dem kombinierten Wissen um die kinetische Elektronenenergie mithilfe eines „Velocity Map Imaging“-Spektrometers (VMI), der genauen Photonenenergie des Synchrotrons und den vertikalen Ionisationsenergien aus einer quantenchemischen Rechnung. Der vorgestellte Vergleich zwischen Theorie und

^o Im Rahmen der Dipolnäherung charakterisieren die Autoren b_1 über $PECD = 2b_1 \cos \theta$. θ ist der Winkel des $PECD$ -Signals in Bezug zur Lichtpropagationsrichtung.

Experiment zeigt an ausgewählten Datenpunkten eine gute Übereinstimmung. Die theoretischen Photoelektronenwinkelverteilungen basieren auf Streuung der, aus einem Valenzorbital ionisierten, ausgehenden Elektronenwelle am Molekülpotential^{35,91}.

Der *PECD* ist gemäß Ritchie^{72,73} ein Effekt, welcher die Mittelung über alle Orientierungen des chiralen Moleküls übersteht. Wegweisende Untersuchungen zeigen jedoch, dass der *PECD* eine sehr starke Abhängigkeit von der molekularen Orientierung zeigt und daher für ausgewählte Orientierungen verstärkte Signale aufweist^{31,102}. Abbildung 3-2 demonstriert eindrucksvoll den Zuwachs an Signalstärke des *PECD* für ausgewählte Molekülorientierungen³¹. Zeigen unterschiedliche Orientierungen *PECD*-Signale mit unterschiedlichem Vorzeichen, ist der über alle Orientierungen integrierte *PECD* kleiner. Abbildung 3-2 zeigt für die Einphotonen-Ionisation aus dem 1s Orbital von Sauerstoff von Methyloxiran zudem eine wichtige Symmetrieeigenschaft von *PECD*-Signalen: Im Rahmen der Dipolnäherung weisen Molekülorientierungen, bei denen im Molekülsystem die Lichtpropagationsachse aus der entgegengesetzten Richtung kommt, im *PECD*-Signal im Molekülsystem ein umgekehrtes Vorzeichen. Zurück im Laborsystem zeigt der *PECD* somit das gleiche Vorzeichen auf. Diese Symmetrie zeigen die in Abbildung 3-2 gezeigten *PECD*-Karten für $\beta=0^\circ$ und $\beta=180^\circ$. Für alle anderen Molekülorientierungen mittelt die nicht aufgelöste zweite Molekülachse über verschiedene Molekülorientierungen.

Zugang zu der Molekülorientierung erhielten die Autoren durch die koinzidente Messung von Photoionen und Photoelektronen in einem COLTRIMS-Experiment. Die theoretische Beschreibung basiert auf der Streuung der Elektronenwelle am Molekülpotential, welche von dem 1s Orbital von Sauerstoff ausgeht. Diese Streuung führt zu einer komplexen Winkelverteilung der Photoelektronen im Molekülsystem (MFPAD, „Molecular Frame Photoelectron Angular Distribution“). Das MFPAD ist sensitiv auf die Molekülstruktur, die Orientierung des Moleküls in Bezug zur Lichtpropagationsrichtung und die Helizität des ionisierenden Photons. Die Winkelverteilung der Photoelektronen im Laborsystem, wie sie in Experimenten ohne Zugang zu der Molekülorientierung gemessen werden können, erhält man durch die Integration der MFPADs über alle Molekülorientierungen. Für den von Tia et al. gezeigten Vergleich zwischen Theorie und Experiment muss lediglich über die nicht aufgelöste Molekülachse integriert werden. Die theoretischen und experimentellen Daten weisen eine gute Übereinstimmung auf.

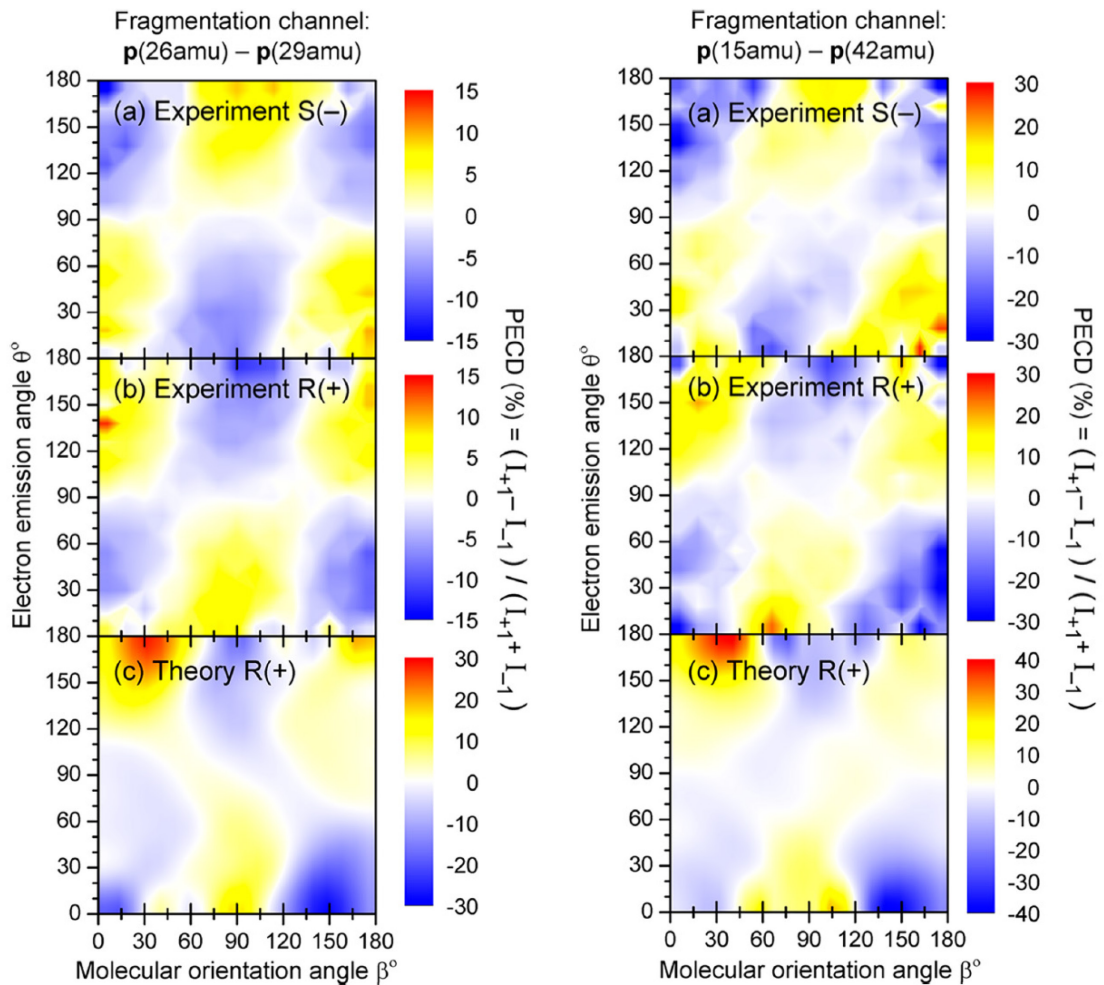


Abbildung 3-2 Links: *PECD* als Funktion des Photoelektron-Emissionswinkels θ und dem Winkel der Molekülorientierung β nach O 1s-Photoionisation und anschließender Dissoziation von Methyloxiran in die Fragmente der Masse 26 *amu* und 29 *amu*. (a) Messung für das S(-)-Enantiomer; (b) Messung für das R(+)-Enantiomer; (c) Rechnung für das R(+)-Enantiomer. Der berechnete *PECD* für das S(-)-Enantiomer (hier nicht gezeigt) hat das entgegengesetzte Vorzeichen. Der Kürze halber wird die Orientierung der der Fragmentationsachse des Moleküls im Raum durchgehend als Molekülorientierung bezeichnet. Rechts: Wie links, allerdings für einen Aufbruch mit den Fragmentmassen 15 *amu* und 42 *amu*. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form wurden mit Genehmigung der Literatur entnommen³¹. ©American Chemical Society.

Gelingen *PECD*-Experimente mit einem kommerziell erhältlichen Lasersystem anstelle eines Synchrotrons als Lichtquelle für die Ionisation, rückt der *PECD* ein großes Stück weiter in Richtung einer hochempfindlicher Analytik zur chiralen Erkennung in der Gasphase. Ein möglicher Ansatz hierzu ist beispielsweise mittels „High Harmonic Generation“ (HHG) kurzwellige Photonen zu erzeugen¹⁰³, welche den Einphotonenionisationsprozess treiben können¹⁰⁴.

3.1.2. *PECD* bei Multiphotonen-Ionisation

Eine andere Möglichkeit, *PECD*-Experimente mit einem Laser durchzuführen, besteht darin, das Photoelektron mithilfe eines anderen Ionisationsprozesses aus dem chiralen Molekül herauszulösen. Diese Verbindung gelang als erstes Lux et. al.^{10,105}, bei welchem die Autoren die sogenannte resonanzverstärkte Multiphotonen-Ionisation (REMPI) verwendeten. Hierbei wird nach der Absorption weniger Photonen ein angeregter Zustand populiert. Dieser kann nach der Absorption eines einzigen Photons ionisiert werden. Lux et al. untersuchten zunächst die Asymmetrien in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von zufällig im Raum orientierten Molekülen in der Gasphase. In weiterführenden Experimenten konnten die Autoren zeigen, dass auch in diesem Regime die genaue Bestimmung des Enantiomerenüberschusses⁸ möglich ist. Abbildung 3-3 zeigt typische *PECD*-Signale für Campher und Fenchon, wie sie aus einem REMPI-*PECD* Experiment mit Hilfe eines sogenannten „Velocity-Map-Imaging“ (VMI) gewonnen werden können¹⁰. Die Autoren demonstrieren eindrucksvoll, dass zur Beschreibung der experimentellen Daten Beiträge von mehreren Legendre-Polynomen berücksichtigt werden müssen. Den symmetrischen Anteil im eigentlich asymmetrischen *PECD*-Signale erklären die Autoren mit einer nicht perfekten zirkularen Polarisation.

Interessanterweise erzielen die Autoren jedoch im Rahmen einer tomographischen Rekonstruktion der 3-dimensionalen Elektronenverteilung sehr ähnliche *PECD*-Signale⁷⁷.

^p Für eine tomographische Rekonstruktion muss für derartige Experimente explizit eine leicht elliptische Polarisation verwendet werden. Die Achse der Polarisation wird im Experiment gedreht damit die verschiedenen 2-dimensionalen Projektionen zur 3-dimensionalen Verteilung rekonstruiert werden können.

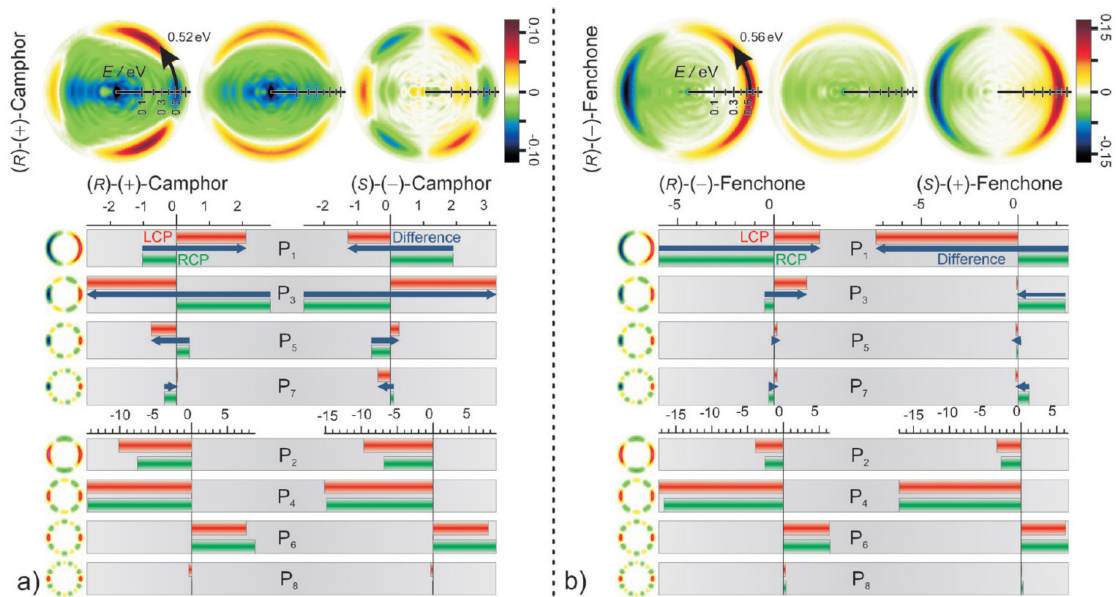


Abbildung 3-3 a) Obere Reihe: Abel-Invertiertes *PECD*-Signal für (R)-(+)-Campher und seine Zerlegung in symmetrische und antisymmetrische Komponenten. Der stärkste Beitrag zum Signal des Photoelektrons ist bei 0,52 eV. Unterer Teil: Berechnete gemittelte Legendre-Koeffizienten c_{kl} für die unterschiedlichen Ordnungen der Legendre-Polynome P_l sind schematisch auf der linken Seite dargestellt. Rote Balken: LCP Amplituden, grüne Balken: RCP Amplituden. Alle ungeraden Legendre Polynome zeigen bei umgekehrter Helizität des Lichtes oder spiegelbildlichem Molekül einen Vorzeichenwechsel in ihrem Signal (die Differenzen werden mit blauen Pfeilen angezeigt), die geraden Legendre-Polynome nicht. b) wie a) für Fenchon. Das Maximum der Verteilung in der kinetischen Energie liegt hier bei 0,56 eV. Die Abbildung sowie Bildunterschrift in seiner Übersetzung wurden mit Genehmigung aus der Literatur übernommen¹⁰.

Weitere experimentelle Berichte^{106–108} untersuchten den *PECD* auf seine Abhängigkeit von der zentralen Wellenlänge des Lasers¹⁰⁹ oder der Elliptizität des Lasers^{9,110}. Es ist hervorzuheben, dass auch Größen untersucht wurden, welche bei der Einphotonenionisation keine Rolle spielen. Beispiele hierfür sind die Abhängigkeit des *PECD* von den im Ionisationsprozess bevölkerten Zwischenzuständen^{11,14} oder die mögliche Sensitivität des *PECD* auf die Laserintensität⁷⁷. Hierbei zeigte sich der *PECD* als unabhängig von der Laserintensität. Folglich⁹ konnte der Multiphotonen-*PECD* mithilfe des REMPI-Prozesses konnte auch unter Verwendung eines Nanosekunden-Lasern nachgewiesen werden, was Zugang zu hochauflösenden Energiescans gewährt¹¹¹.

⁹ Die Pulse eines Nanosekunden-Lasers sind etwa 10^6 -mal länger als die eines Femtosekunden-Lasers. Somit ist die Spitzenintensität eines Nanosekunden-Lasers bei gleicher Repetitionsrate, Fokussierung und Ausgangsleistung 10^6 -mal geringer.

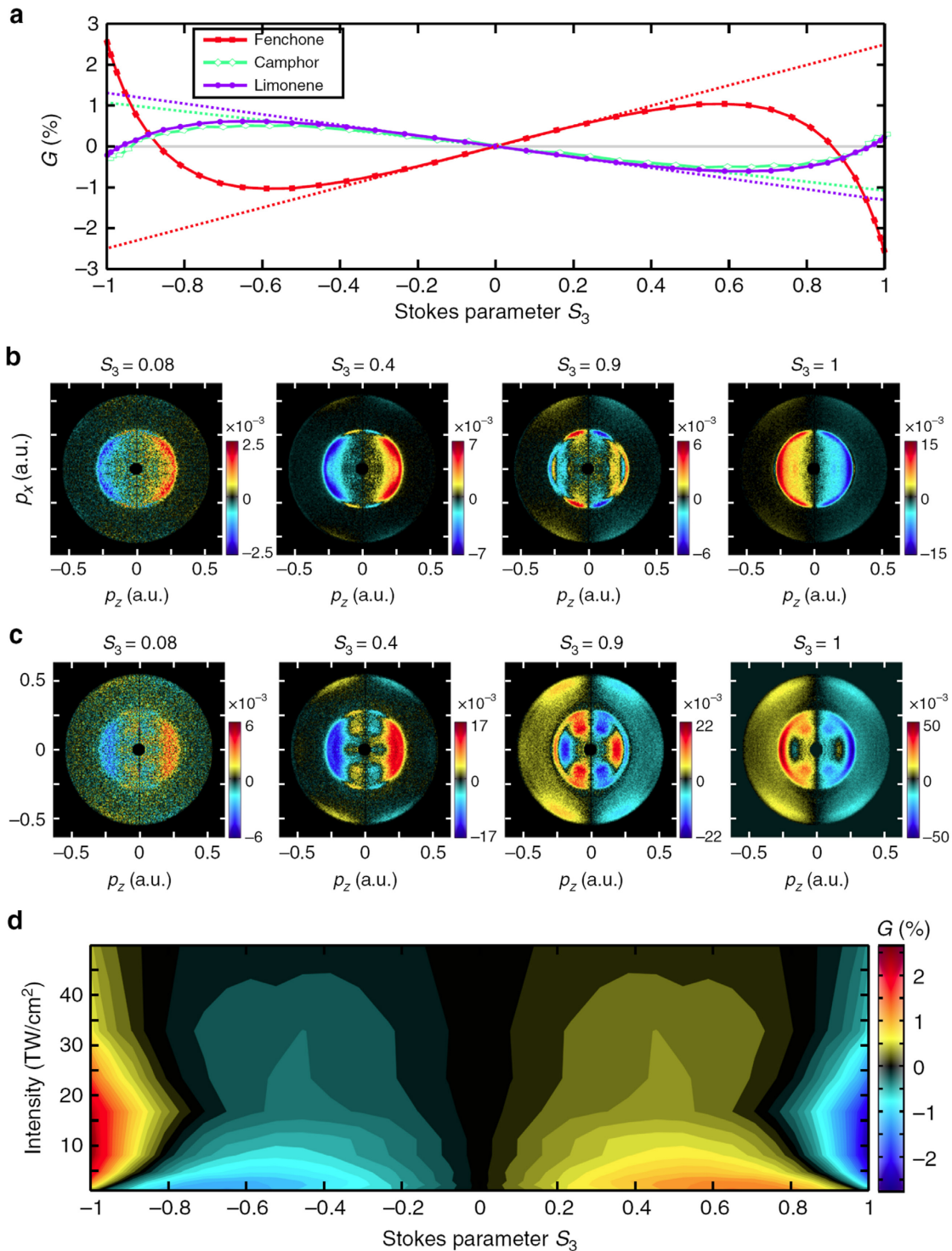


Abbildung 3-4 Abhängigkeit des Photoelektron elliptical dichroism (PEELD) von der Elliptizität und Intensität des Lichtes. **a** Entwicklung der vor-/rückwärts Asymmetrie G als Funktion von S_3 für (+)-Fenchon (rote Quadrate), (+)-Campher (grüne Diamanten), und (+)-Limonen (lila Kreise) bei $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$. Die gepunkteten Linien sind eine lineare Extrapolation des Verhaltens bei kleinen Werten für S_3 . **b, c** Projektionen der 3D-PEELD von (+)-Fenchon in der (p_x, p_z) -Ebene bei $5 \times 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$ (**b**) und $1,7 \times 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ (**c**). Die z-Achse ist die Laserpropagationsrichtung und die x-Achse die Hauptachse der Laser-Ellipse, der VMI-Detektor befindet sich in der (x, z) -Ebenen. Die (p_x, p_z) -Projektion integriert über die Flugzeit-(y)-Achse des VMI. **d** Evolution der Elliptizitätsabhängigkeit von der vor-/rückwärts Asymmetrie G mit der Laserintensität in (+)-Fenchon. Graphik und Bildunterschrift in seiner Übersetzung der Literatur entnommen⁹. (Spezielle Genehmigung aufgrund der CC BY-Lizenz nicht nötig.)

Insbesondere die Verwendung von elliptisch polarisiertem Licht zeigt in den Studien von Comby et. al. reiche Strukturen, welche die Autoren zur Bestimmung der Zusammensetzung verschiedener Mischungen von chiralen Molekülen nutzen. Als Funktion des Stokes-Parameters S_3^r untersuchen die Autoren den „PhotoElektron ELLiptischen Dichroismus“ (PEELD) und den hieraus resultierenden Asymmetrie-Parameter G^5 .

Obwohl die Autoren mithilfe eines tomographischen Verfahrens aus ihren 2-dimensionalen VMI-Daten die 3-dimensionale-Elektronenverteilung rekonstruieren, lösen sie den „PEELD“ nicht nach dem Winkel φ in der Polarisationssebene auf, sodass ein Vergleich mit den Ergebnissen in Kapitel 7.3 leider nicht erfolgen kann.

Wegweisende Untersuchungen untersuchten im Anrege-Abfrage-Schema die Dynamik angeregter chiraler Moleküle^{12,59,112} und das Verhalten der Photoelektronen in zwei-Farben Feldern^{113,114}. Mithilfe des ESCARGOT-Schemas (enantiosensitive subcycle antisymmetric response gated by electric-field rotation) konnten Rozen et al.¹¹⁴ eine obere Grenze für die Zeit angeben, die ein chirales System benötigt, um als Antwort auf die Ionisation mit chiralem Licht Antisymmetrien in den Elektronenverteilungen zu zeigen. Hierzu überlagern die Autoren phasenstabil zwei linearpolarisierte Laserpulse mit einer Wellenlänge von 1030 nm bzw. 515 nm wobei die Polarisationsachsen der beiden Pulse senkrecht aufeinander stehen. In manchen relativen Phasenlagen beschreibt der elektrische Feldvektor des Laserfeldes eine Acht. Der Drehsinn des Feldvektors ist in Hälften dieser Acht entgegengesetzt. Die Antisymmetrien in den Elektronenverteilungen bilden sich somit auf Zeitskalen kleiner als 1,7 fs aus.

3.1.3. PECD bei Starkfeld- und Tunnelionisation

Erst im Jahr 2016, nach Beginn der vorliegenden Arbeit, wurde der erste experimentelle Nachweis erbracht, dass PECD auch im Tunnelregime beobachtbar ist und somit ein in allen Ionisationsregimes auftretender Effekt ist^{115,116}. Abbildung 3-5 zeigt die Veränderung der Photoelektronen-Winkelverteilung (PAD) und des PECD für verschiedene Bedingungen für die Ionisation von Fenchon. Bei der Multiphoton- „Above-Threshold-

^r Der Stokes-Parameter $S_3 = P_{RZ} - P_{LZ}$ bezeichnet die Differenz zwischen dem rechts- und links-zirkularpolarisierten Anteil des Lichts.

⁵ Bezeichnet F die Anzahl der detektierten Elektronen in der vordern Hemisphäre und B jene in der Hintere, so berechnen die Autoren den Asymmetrie-Parameter durch $G = 4 \cdot \frac{F-G}{F+G}$.

Ionisation“ (ATI) sind in den PADs die diskret auftretenden Energien, welche ganzzahlige Vielfache der Photonenenergie auseinanderliegen, gut sichtbar (a). Je weiter der Ionisationsprozess in Richtung der Tunnelionisation geht ((b) und (c)), desto schwächer sind diese erkennbar. Der präsentierte *PECD* wird mit kleiner werdendem Keldysh-Parameter schwächer und da die Elektronenverteilung bei der Tunnelionisation stark in der Polarisations Ebene fokussiert ist, liefert der *PECD* auch nur hier ein auswertbares Signal.

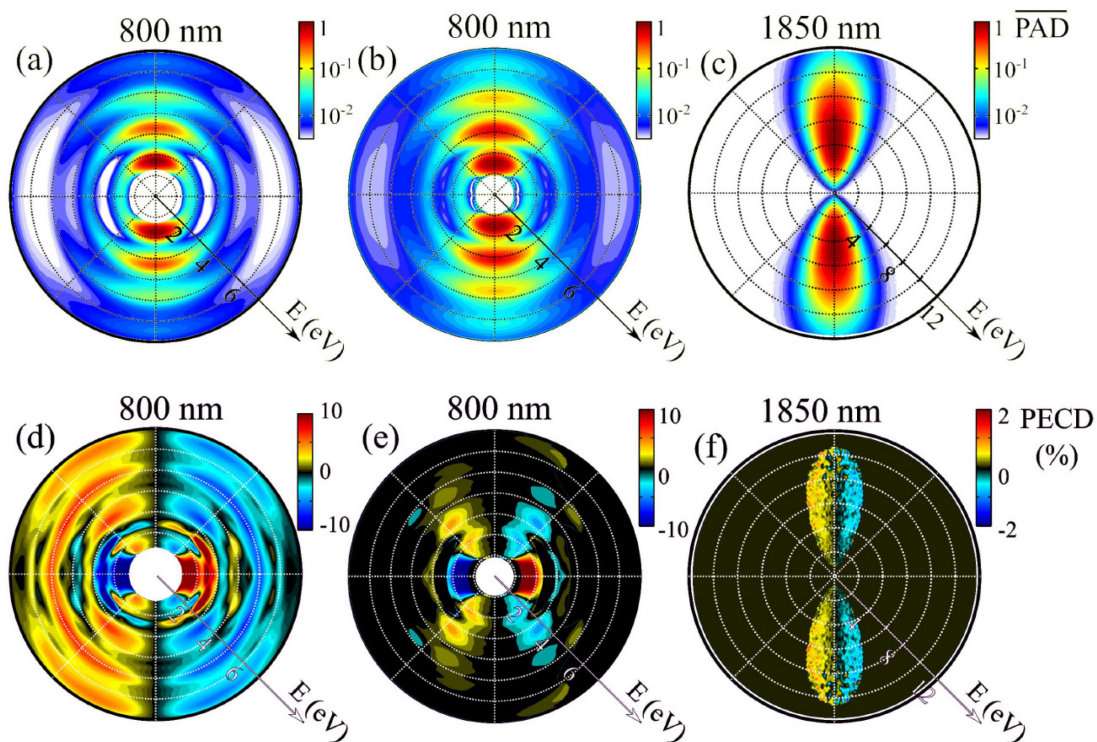


Abbildung 3-5 Photoionisation von (+)-Fenchon durch ATI bis zum Tunnelregime. PAD und *PECD* bei einer zentralen Wellenlänge von 800 nm bei einer Spitzenintensität von $9 \cdot 10^{12}$ (a),(d) und $1,2 \cdot 10^{13}$ (b),(e) W/cm^2 . (c),(f) Projektion der PAD und des *PECD* bei einer zentralen Wellenlänge von 1850 nm und einer Spitzenintensität von $4 \cdot 10^{13}$ W/cm^2 . Die Lichtpropagationsachse verläuft horizontal und der Radius deckt in (a),(b),(d),(e) einen Bereich von 0 bis 7 eV ab, in (c),(f) einen Bereich von 0 bis 12 eV. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung wurden mit Genehmigung der Literatur entnommen¹¹⁵.

Die bisherige theoretische Beschreibung des *PECD*, wie sie im Ein- und Multiphoton-Regime teilweise erfolgreich auf der Streuung der ausgehenden Elektronenwelle am Molekülpotential beruht, greift im Tunnelregime zu kurz: Am Tunnelausgang ist das Elektronpaket bereits weit vom Molekülgerüst, an dem es streuen könnte, entfernt. Als Modifizierung des *PECD* bieten die Autoren eine „Classical Trajectory Monte Carlo“

(CTMC) Simulation an¹¹⁶. Diese berechnet aus einer ausgewählten Startverteilung klassische Elektronentrajektorien in einem Molekülgerüst aus Punktladungen vor dem Tunnelprozess. Elektronen mit einer positiven Energie am Ende der Interaktion werden als Elektronen betrachtet, die dem Molekülpotential entkommen sind.

3.2. Photoionen Zirkulardichroismus (*PICD*)

In Anlehnung an den Zirkulardichroismus (CD), wie er aus der Absorptionsspektroskopie schon seit geraumer Zeit bekannt ist⁶⁹, wurde auch ein Zirkulardichroismus in der Ionenausbeute untersucht¹¹⁷⁻¹²⁰. Das beobachtete Signal ist hier die Enantiomerspezifische und Helizität des Lichts abhängige Ionisations- und Fragmentationswahrscheinlichkeit. Die klassische Stärke von CD-Signalen ist um Größenordnungen schwächer, als *PECD*-Signale. Abbildung 3-6 zeigt jedoch im Multiphotonionisations-Massenspektrum von 3-Methylcyclohexanon Signalstärken im Bereich einiger Prozente. Auch in anderen Arbeiten werden von CD-Signalen in dieser Größenordnung berichtet^{121,122}. Das CD-Signal zeigt sich stark sensitiv auf die Laserintensität: Höhere Laserintensitäten führen zu kleineren CD-Signalen^{120,123}.

Diese Beobachtungsgröße unterscheidet sich von dem in dieser Arbeit behandelten Photoion Zirkulardichroismus (*PICD*), da hier nicht lediglich die absolute, sondern auch die differenzielle Ionisationswahrscheinlichkeit untersucht wird.

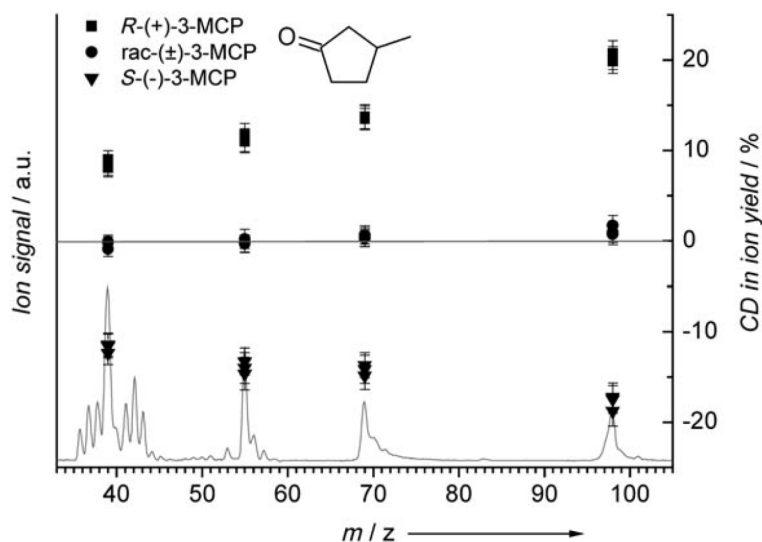


Abbildung 3-6 Ausschnitt aus dem Multiphoton-Ionisations-Massenspektrum von 3-Methylcyclohexanon und sein gemessener Zirkulardichroismus in der integralen Ionenausbeute für die beiden Enantiomere und einer racemischen Mischung aus beiden. Die Messung erfolgte bei einer Anregungs-/Ionisations-Wellenlänge von 324 nm. Die Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung wurden mit Genehmigung der Literatur entnommen¹¹⁷.

3.3. Bestimmung der absoluten Händigkeit

Während eine Unterscheidung zweier Enantiomere in vielen Fällen vergleichsweise leicht fällt, war für lange Zeit die anormale Röntgenbeugung die einzige Methode einem dieser Enantiomere seine absolute Händigkeit zuzuweisen¹²⁴. In der jüngeren Vergangenheit wurden zwei weitere komplementäre Methoden entwickelt. Die eine Methode nutzt die vollkommene Kontrolle über die Phase bei mehrdimensionaler Mikrowellenspektroskopie⁶, die andere Methode beruht auf der Coulombexplosion des Moleküls und anschließender Messung der Impulsvektoren aller geladenen Fragmente in Koinzidenz^{5,7,125–128}. Im Rahmen dieser Arbeit wird die letztgenannte Methode verfolgt und weiterentwickelt.

Aufgrund der Impulserhaltung findet eine Fragmentation in drei massenbehaftete Fragmente immer in einer Ebenen statt. Daher können die Impulsvektoren der Fragmente erst ab einer Fragmentation in vier Fragmente ein drei dimensionales Koordinatensystem aufspannen. Der einfachste Ansatz die Händigkeit dieses Koordinatensystems zu bestimmen erfolgt über das Spatprodukt aus drei Impulsvektoren der Fragmente. Wie

in Abbildung 3-7 zu sehen ist, gelang es in einer Pionierarbeit von Pitzer et al.⁵ diese Technik erfolgreich an einem racemischen Gemisch von CHBrClF zu zeigen.

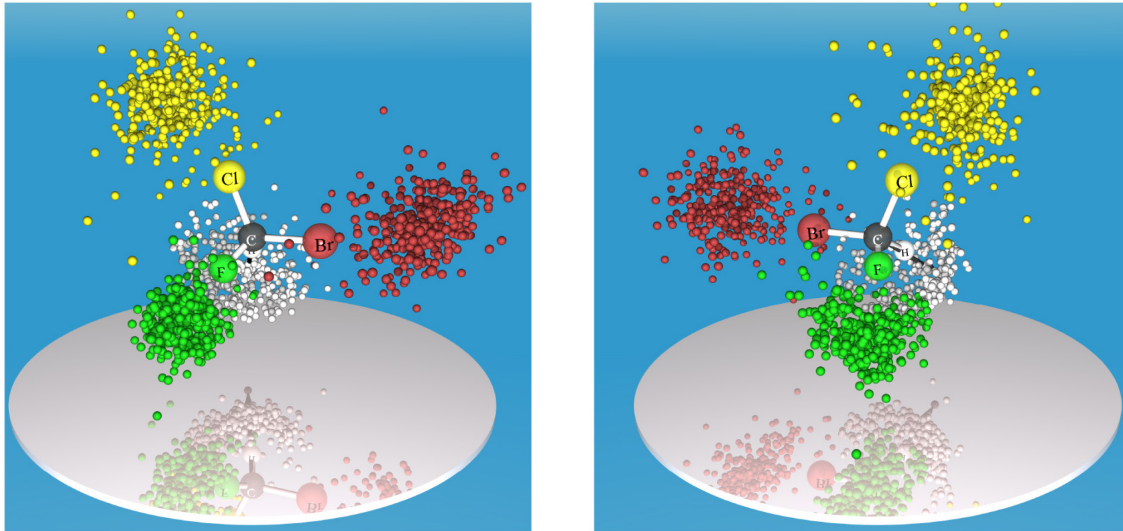


Abbildung 3-7 Impulse der Fragmente in dem Aufbruch von CHBrClF in fünf Fragmente. Die gemessenen Impulsvektoren (links die der Fragmentation des S-Enantiomers ($\cos \theta < -0,6$) und rechts die des R-Enantiomers ($\cos \theta > 0,6$)) sind mit den folgenden Farben codiert[†]: C Schwarzer Pfeil, H: grau, F: grün, Cl: gelb, Br: rot. Alle Impulse wurden in das Molekülsystem rotiert, welches durch den Impuls des Kohlenstoff-Ions und der Impulssumme von Brom- und Chlor-Ion gebildet wird. Alle Impulsvektoren sind in Bezug auf den des Kohlenstoff-Ions normiert. Zur besseren Visualisierung wurde der Impuls des Wasserstoff-Ions um den Faktor 2 gestreckt. Die Substituenten werden im Zuge der Coulombexplosion nach außen entlang der Bindungsachsen beschleunigt. Auch das Kohlenstoff-Ion wird von dem Massenschwerpunkt des Moleküls weg in eine ähnliche Richtung wie das Proton beschleunigt. Das Bild und die Bildunterschrift in seiner Übersetzung wurde mit Genehmigung aus der Literatur entnommen⁵.

[†] $\cos \theta$ wird aus dem normierten Spatprodukt der Impulsvektoren berechnet: $\cos \theta = \vec{p}_F \cdot (\vec{p}_{Cl} \times \vec{p}_{Br}) / (|\vec{p}_F| \cdot |\vec{p}_{Cl} \times \vec{p}_{Br}|)$.

4. Experimentelle Realisierung

Der experimentelle Aufbau besteht aus zwei großen Komponenten, die sich thematisch gut trennen lassen: Die Vakuum-Kammer, in welcher der Molekülstrahl mit dem Laser gekreuzt und die Fragmente der so induzierten Reaktion detektiert werden, sowie als zweites das Lasersystem, welches sich zum größten Teil außerhalb des Vakuums befindet. Das COLTRIMS-Prinzip wurde maßgeblich am Institut für Kernphysik in Frankfurt entwickelt und wird dort fortlaufend verfeinert^{129,130}. Genaue Beschreibungen der Messtechnik lassen sich beispielsweise in den letztgenannten Veröffentlichungen finden und wurden bereits an etlichen Stellen diskutiert. Im Folgenden wird ein grober Überblick über die einzelnen Elemente des Experiments im Allgemeinen gegeben und dessen Besonderheiten im Speziellen.

4.1. COLTRIMS

Die Hauptbestandteile des COLTRIMS-Prinzips (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy) lassen sich bereits aus seinem Namen erkennen. Zunächst wird Strahl kalter Moleküle erzeugt. Davon werden einige wenige Moleküle ionisiert und anschließend werden die Impulsvektoren aller geladenen Teilchen gemessen. Das große herausstellungsmerkmal dieser Methode ist, dass die Experimente an einzelnen Molekülen erfolgen und somit die Fragmente – Elektronen und Ionen – in Koinzidenz gemessen werden. Die Koinzidenzbedingung kann nicht nur genutzt werden, um die gewünschte Reaktion aus einem Untergrund (wie beispielsweise einem konkurrierenden Fragmentationsprozess) herauszupräparieren, sondern ermöglicht auch Zugang zu hochdifferenziellen Messgrößen.

4.1.1. Das Vakuum-System

Zur Untersuchung von einzelnen Molekülen in starken Laserfeldern muss ein dünner Molekül-Jet in einem sehr guten Vakuum mit dem Laser überkreuzt werden. Folglich

besteht das Vakuumsystem aus einer Hauptkammer (Abbildung 4-1 D), in welcher die eigentliche Reaktion stattfindet und beobachtet wird, sowie aus einem Teil, der den Molekül-Jet bereitstellt (Abbildung 4-1 A-C) und abschließend den Molekül-Jet abpumpt (Abbildung 4-1 E).

In der Expansionskammer (Abbildung 4-1 A) befindet sich der Düsenhalter an einem Kryostaten, dessen Position in allen drei Raumrichtungen verschiebbar ist^u. Der Kryostat ermöglicht die Temperaturkontrolle des Düsenhalters aus Kupfer von etwa 4 bis 474 K¹³¹. Am Düsenhalter befinden sich zwei Düsen mit separaten Zuleitungen ins Vakuum, eine mit einer Apertur von 30 μm , die zweite mit einer Apertur von 60 μm .

Durch eine dieser beiden Düsen wird das Gas in die erste Expansionsstufe injiziert. Ein „Skimmer“, eine präzise gefertigte, scharfkantige und trichterförmige Blende scheidet aus der sogenannten „zone-of-silence“ einen gerichteten Teil des Gases heraus. Die Details der Überschallexpansion befinden sich im Kapitel „Molekül-Jet“. Der „Skimmer“, mit einer Apertur von 300 μm trennt die erste Expansionsstufe von der zweiten. Der Abstand zwischen Skimmer und Düse betrug bei den Experimenten etwa 5 mm. Das Vakuum der Expansionskammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vacuum, Typ TMU 521 YP) mit einer Saugleistung von 500 l/s erzeugt und aufrechterhalten. Ohne Jet stellt ein HiCube das Vorvakuum für das gesamte Vakuum-System bereit. Da in den Expansionskammern während des Jetbetriebs eine große Gaslast anfällt, lässt sich hier das Vorvakuumsystem separat auf eine Scrollpumpe umschalten.

Ein zweiter Skimmer mit einem Abstand von 27,2 mm vom ersten trennt die zweite Expansionsstufe von der dritten. Diese Trennung der beiden Vakuumbereiche dient der weiteren Kollimation und dem weiteren differentiellen Pumpen. Diese zweite Expansionsstufe wird von einer HiPace 80 gepumpt. Da die zweite Expansionskammer etwas verwinkelter als die anderen Expansionskammern ist, fällt hier das Vakuum bei erstmaligem Anpumpen etwas langsamer, als in den anderen Kammerabschnitten.

^u Eine Definition der Koordinaten im Laborsystem erfolgt in Kapitel 4.1.4.

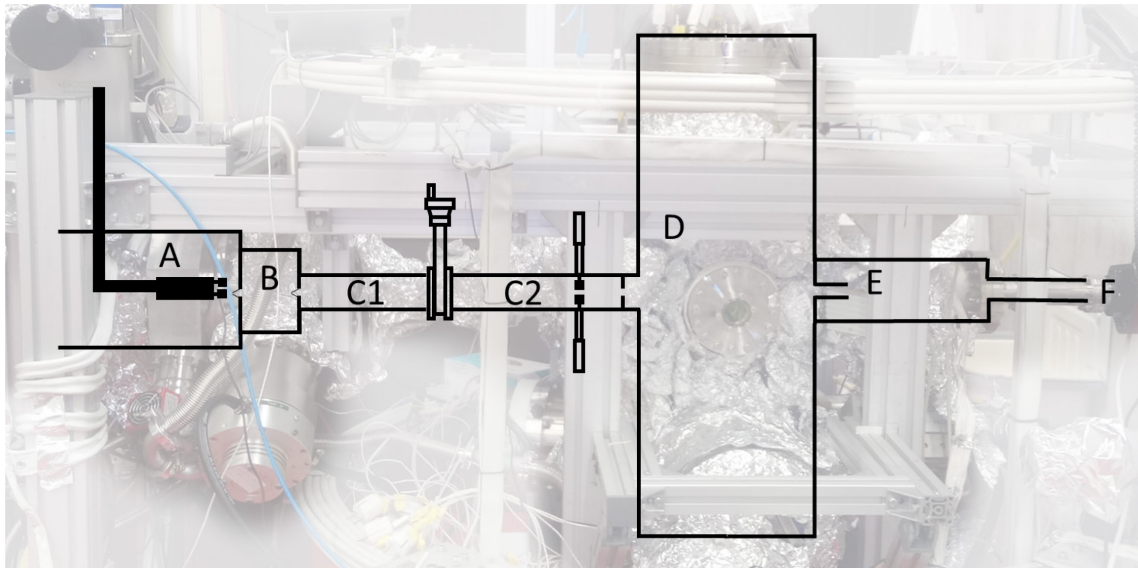


Abbildung 4-1: Schematische Übersicht über das Vakuum System. Dieses besteht aus drei Expansionskammern (A, B und C), der Hauptkammer D und dem Dump E für den Molekülstrahl mit Massenspektrometer bei F. Die Expansionskammern 1, 2 und 3 werden durch „Skimmer“ voneinander getrennt. Die dritte Expansionsstufe (C) kann über ein Ventil in die Bereiche C1 und C2 getrennt werden. Kollimatoren ermöglichen die Manipulation des Molekül-Jets. C2 wird durch eine Blende von der Hauptkammer D getrennt. Damit der Molekül-Jet das Vakuum in der Hauptkammer nicht verschlechtert, wird dieser in den Dump überführt und dort abgepumpt. Ein Massenspektrometer bei F ermöglicht eine gewisse Diagnose der Zusammensetzung des Jets.

Die dritte Expansionsstufe lässt sich über ein Ventil in zwei unabhängigen Vakuumbereiche C1 und C2 trennen. Dies hat den Vorteil, dass die Expansionsstufen A, B und C1 belüftet werden können, während das Ultrahochvakuum der Hauptkammer bewahrt bleibt. Mit den beiden Kollimatoren in der dritten Expansionsstufe kann aus dem Jet eine schmale Scheibe senkrecht zur Lichtpropagationsrichtung ausgeschnitten werden. Dies ist für die Kontrolle über die Gewichtung unterschiedlicher Laserintensitäten wichtig und wird ausführlicher im Kapitel 4.3.3 diskutiert. Eine Blende mit einem Lochdurchmesser von 3 mm, welche 512 mm von dem zweiten Skimmer entfernt ist, trennt den Vakuumbereich der dritten Expansionsstufe von der Hauptkammer. Das Vakuum der dritten Expansionsstufe wird durch die Turbomolekularpumpe Turbovac 361 bereitgestellt.

Das Vakuum in der Hauptkammer ist für das Gelingen des Experiments am entscheidendsten. Während des Laserexperiments sollte der Druck aus dem warmen Restgas kleiner als etwa $3 \cdot 10^{-10}$ mbar sein. Diese Abschätzung entstammt folgender Überlegung: Zur Untersuchung von einzelnen Molekülen darf sich maximal ein Target-Molekül und idealerweise kein Molekül aus dem Restdruck in der Hauptkammer im Laserfokus befinden. Der Laserfokus hat ein Volumen von etwa $200 \cdot 5 \cdot 5 \mu\text{m}$ (für Details, siehe

Kapitel 4.3.3). Unter der Normaltemperatur von $273,15\text{ K}$ und Verwendung der idealen Gasgleichung befindet sich bei einem Restdruck von etwa $3 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$ im Mittel ein warmes Restgasmolekül im Laserfokus. Für das Vakuum in der Hauptkammer sind zwei Turbomolekularpumpen, eine TMU 521 YP und eine Turbovac 450 iX zuständig, die zusammen eine Saugleistung von etwa 1000 l/s besitzen. Eine Woche Ausheizen bei 90°C resultierte in einem Druck in der Hauptkammer von etwa $1 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$ (ohne Jet).

Im besten Fall beeinflusst der Molekül-Jet das Vakuum in der Kammer nicht, sondern gelangt vollständig in den Kammerabschnitt (E). Da der Molekül-Jet beim Eintritt in den Dump einen Durchmesser von mehreren Millimetern besitzt, hat der Durchgang zum Dump einen Durchmesser von 11 mm . Damit ist die Öffnung zwischen den beiden Vakuumbereichen zu groß, um effizient differentiell zu Pumpen. Werden zwei Volumina mit einer Druckdifferenz von Δp durch eine kleine Öffnung verbunden, so hängt der Teilchenfluss q_t von dem Leitwert L der Öffnung ab und lässt sich beschreiben durch $q_t = L \cdot \Delta p$. Dabei setzt sich der Leitwert L_B einer Blende bei molekularer Strömung aus der Fläche A der Öffnung und der mittleren Molekülgeschwindigkeit zusammen: $L_B = 0,25 \cdot cA$. Wird die Blende durch ein Röhrchen der Länge l ersetzt, verringert sich der Leitwert L_R auf $L_R = \frac{c\pi d^3}{12l}$ ¹³². Daher reduziert ein Röhrchen mit einem Durchmesser von 11 mm und einer Länge von 135 mm die Rückdiffusion aus dem Dump in die Hauptkammer.

Im Dump befindet sich am Ende des Molekül-Jets ein Massenspektrometer. Dieses hat zum einen eine höhere Sensitivität auf kleine Druckänderungen als die anderen Druckmesszellen und vereinfacht das Durchfädeln des Jets bis in den Dump. Zum anderen gewährt es Zugang zu einer gewissen Diagnose des Molekül-Jets. Das Vakuum in der Dumpkammer wird von einer TMU 261 YP aufrechterhalten.

4.1.2. Molekül-Jet

Expandiert ein Gas aus einem Bereich mit höherem Druck p_V mit der Temperatur T_V durch eine kleine Öffnung (hier eine Düse mit 30 oder $60\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser) in einen Bereich mit deutlich niedrigerem Druck p_E , kommt es zu einer adiabatischen Überschall-expansion, bei welcher sich die Wärmebewegung in eine gerichtete Bewegung der gasförmigen Moleküle umwandelt. Das Gas kühlt hierbei auf die Temperatur T_E ab und die Gasmoleküle beschleunigen auf die Geschwindigkeit v_E . Für ein Ideales Gas lässt sich

die Temperatur des Jets durch die Adiabatengleichung¹³³ berechnen und aus der Temperatur wiederum die Endgeschwindigkeit:

$$T_E = T_V \left(\frac{p_V}{p_E} \right)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}, \quad v_E = \sqrt{\frac{5k_b T_E}{m}}. \quad (16)$$

$\kappa = c_p/c_v$ ist der Adiabatenexponent mit der Wärmekapazität $c_v = \frac{3}{2}k_b$ bei konstantem Volumen und $c_p = \frac{5}{2}k_b$ bei konstantem Druck. k_b ist die Boltzmann-Konstante und m die Masse des Moleküls. Bemerkenswerterweise wird daher nicht nur die Wärmeenergie des Gases $\frac{3}{2}k_b T$ in kinetische Energie umgewandelt, sondern auch die Druckarbeit während der Expansion.

Die stoßfreien Bedingungen der Überschallexpansion gelten nur in einem kleinen begrenzten Volumen um die Düse. Außerhalb dieser „Zone-of-silence“ kollidieren die Moleküle des Gasstrahls mit den Molekülen des Hintergrunddrucks in der Expansionskammer, die gerichtete Bewegung des Jets wird wieder diffus.

4.1.3. Bereitstellung der Proben und Gasrecycling

Mit der Ausnahme von CO lagen alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben in der flüssigen Phase vor. Der Dampfdruck der Proben bei Raumtemperatur genügte zur Erzeugung des Molekül-Jets. Einzig beim Experiment mit der Ameisensäure wurde die Düse geheizt um die auftretenden Dimere zu reduzieren.

Zur Reduktion der benötigten Probenmenge wurden das Target nach Durchlaufen des Vakuum-Systems mithilfe eines geschlossenen Recycling-Systems wiederverwendet. Das Recycling-System besteht aus zwei Kühlfallen, welche abwechselnd als Probenbehälter und als Kühlfalle verwendet werden können. Weitere Details bezüglich des Recycling-Systems befinden sich in der Abschlussarbeit von Renka Jansen¹³⁴.

4.1.4. Spektrometer

Das Herzstück der COLTRIMS-Apparatur bildet das Spektrometer mit den beiden Detektoren. Das Spektrometer bildet die geladenen Fragmente der Reaktion auf die Detektoren ab. Eine ausführliche Diskussion dieser Abbildung befindet sich bereits in zahlreichen Abschlussarbeiten und wird daher an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt^{135,136}. Die Geometrie des Spektrometers unterscheidet sich je nach den Anforderungen an das Experiment stark. Für das Design des verwendeten Spektrometers mussten die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

1. Für den Vergleich der beiden Detektoren sollten beide Arme des Spektrometers identisch sein (siehe hierzu Kapitel 4.2). Hierdurch kann während des Experiments zwischen den beiden Armen des Spektrometers rasch hin und her gewechselt werden und die Detektoren unter gleichen Bedingungen miteinander verglichen werden.
2. Alle der in den Reaktionen entstehenden Fragmente sollen mit einer Raumwinkelabdeckung von 4π auf den Detektoren abgebildet werden. Für die Elektronen ist dies bei den vorliegenden Experimenten vergleichsweise einfach: Die Elektronen, welche durch Starkfeldionisation aus den Molekülen herausgelöst werden, erhalten im Laserfeld Endimpulse von etwa 1 a.u. Die Impulse der Ionen sind je nach untersuchter Reaktion sehr unterschiedlich. Die Impulse, welche Fragmente in Dissoziationsprozessen erhalten, sind in der Regel weit kleiner als jene, welche die Fragmente in einer Coulombexplosion erhalten. Auch ist der Massenunterschied der Fragmente für die Ausleuchtung eines Fragmentes auf dem Detektor wichtig. Bei Coulombexplosion eines Moleküls in ein schweres und ein leichtes Fragment erhalten beide aufgrund der Impulserhaltung den gleichen Impuls. Folglich besitzt das leichte Fragment eine höhere Geschwindigkeit und leuchtet einen größeren Bereich auf dem MCP aus. Das Experiment wurde ausgelegt alle Fragmente der coulomb-getriebenen Fragmentation von CHBrClF in 5 geladene Fragmente mit 4π -Raumwinkel zu detektieren und gleichzeitig den Detektor möglichst weit auszuleuchten.
3. Aufgrund der angestrebten Vielfachkoinzidenz muss die Nachweiseffizienz von jedem Teilchen so groß wie möglich sein. Für gewöhnlich werden zur Abtrennung verschiedener Feldbereiche Gitter verwendet. Oftmals wird ein Gitter wenige Millimeter vor der MCP-Oberfläche installiert um die Teilchen zur Erhöhung der Detektoreffizienz nach zu beschleunigen. Auf diese musste verzichtet werden, da diese die Nachweiseffizienz für jedes Teilchen, welches dieses passieren muss,

um etwa 20 % reduziert. Ein weiterer, wichtiger Punkt ist die Verwendung des „Trichter-MCP“. Eine detaillierte Untersuchung dieser Komponente befindet sich im Kapitel 4.2 „Absolute Detektionseffizienz von Trichter-MCPs“.

Das realisierte Spektrometer, welches all diese Punkte erfüllen konnte, hat eine Länge der beiden Spektrometer-Arme (Weg zwischen der Reaktionszone und Oberfläche des MCP) von jeweils 21 cm und wird bei einem elektrischen Feld von etwa $120 \frac{V}{cm}$ betrieben (bzw. einer Spannungsdifferenz von 5 kV).

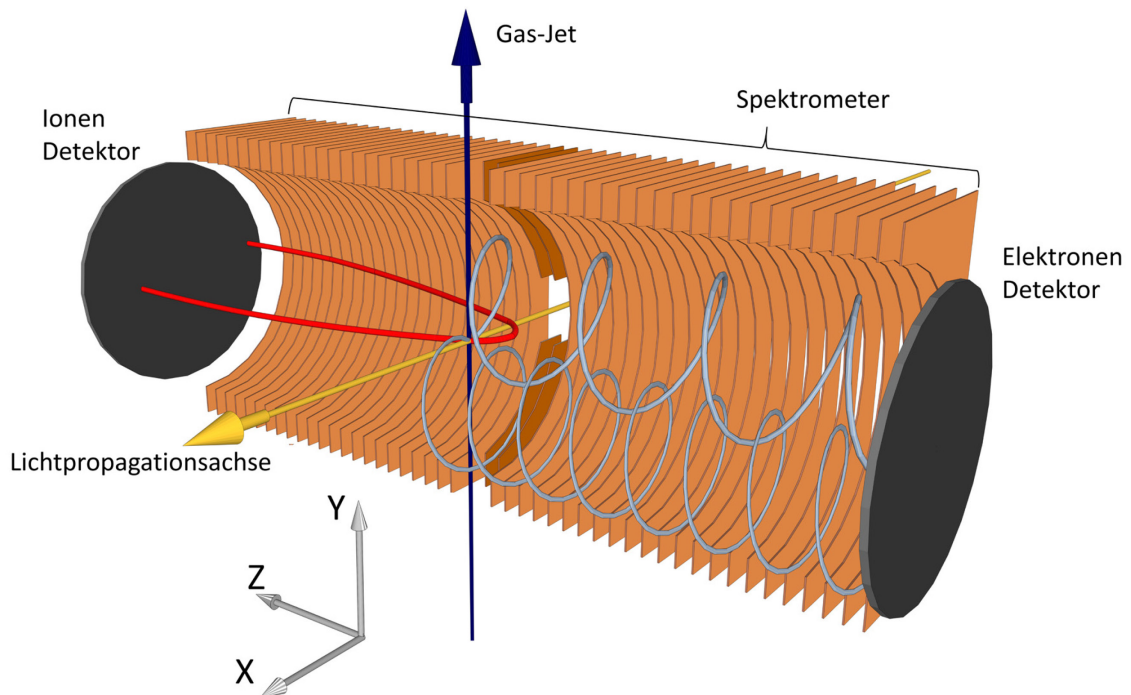


Abbildung 4-2 Schematische Darstellung des verwendeten Spektrometers. Im Herzen des Spektrometers werden der Molekül-Jet und der Laser überkreuzt. Das intensive Laserfeld ionisiert das Molekül, welches in der Folge fragmentiert. Das statische elektrische Spektrometerfeld führt die geladenen Fragmente der Reaktion auf die beiden Orts- und Zeitsensitiven Detektoren. Für große Elektronenenergien werden diese Mithilfe eines magnetischen Feldes auf Gyrationbahnen gefangen, wodurch der volle Raumwinkelbereich der Elektronen auf dem Detektor abgebildet wird. Für die vorliegende Arbeit waren die Elektronenenergien klein und das elektrische Feld des Spektrometers groß, sodass die Verwendung eines magnetischen Feldes nicht nötig war. Die Lichtpropagationsachse entspricht der X-Achse im Laborsystem, die Richtung des Molekül-Jets der Y-Achse und die Flugzeitrichtung der Ionen der Z-Achse. Mit leichten Veränderungen und freundlicher Genehmigung von Christian Janke^v.

^v Welcher sich an der Dissertation von Daniel Metz orientierte¹³⁷.

4.1.5. Detektor

Der Detektor besteht im Wesentlichen aus zwei Teilen: einem Verstärker, zwei aufeinanderliegenden Mikrokanalplatten („Multi Channel Plates, MCPs) und einer Auftreffortsmessung, der sog. Verzögerungsdrahtanode („Delayline-Anode“)¹³⁸.

Elektronenverstärker auf Basis von Mikrokanalplatten (MCP) werden heutzutage oft zur Detektion von Photonen und niederenergetischen geladenen Partikeln genutzt. Eine Hauptanwendung besteht in der Detektion von einzelnen Partikeln für welche sowohl Auftreffzeit sowie Auftreffort gemessen wird¹³⁸. Eine Mikrokanalplatte ist eine speziell präparierte Glasplatte, welche von sehr vielen kleinen Kanälen durchzogen ist. Über die Vorder- und Rückseite wird eine große Spannung angelegt. Trifft nun ein Teilchen mit genügend hoher Geschwindigkeit auf die Wand solch eines Kanals, kann ein Elektron herausgeschlagen werden¹³⁹. Dieses wird vom angelegten elektrischen Feld beschleunigt und kann kaskadenartig weitere Elektronen aus der Kanalwand herauslösen. Die Verstärkung in einem Kanal ist durch Raumladungseffekte begrenzt. Daher wurden zwei Mikrokanalplatten hintereinander montiert, welche insgesamt einen Verstärkungsfaktor von etwa 10^8 erzielen.

Für den Elektronendetektor wurden zwei Photonis-MCPs (mit einem „Open Area Ratio“ (OAR) von 60%) hintereinandergeschaltet. Der Verstärker für den Ionendetektor wurde aus einem MCP von Hamamatsu mit einem OAR von 90% und einem zweiten MCP von der Firma Photonis (OAR 60%) zusammengesetzt. Stößt ein nachzuweisendes Teilchen nicht auf die Wand in einer MCP-Pore, findet keine Verstärkung statt. Daher ist das OAR eine Obergrenze für die Detektionseffizienz. Eine detailliertere Untersuchung der MCPs erfolgt in Kapitel 4.2.

Die Verzögerungsdraht-„Delayline-Anode“ besteht aus drei Schichten eines aufgewickelten Drahtepaares, wobei jede Ebene jeweils um 60° zueinander rotiert ist. Je nach Auftreffort benötigt die Elektronenwolke, die an der Rückseite des MCPs austritt und auf die einzelnen Drahtepaare trifft, unterschiedlich lange um an die Enden des Drahtes zu gelangen. Anhand der Laufzeitunterschiede kann der Auftreffort auf dem Detektor mit einer Auflösung von $< 100 \mu\text{m}$ bestimmt werden. Auf beiden Seiten wurden Detektoren mit hexagonalen Delayline-Anoden¹³⁸ installiert.

4.1.6. Signalverarbeitung

In der Regel sind alle Signale aus einem Ereignis in einem COLTRIMS-Experiment relative Zeitsignale. So wird die Flugzeit der Teilchen beispielsweise aus der Zeitdifferenz zwischen Ionisationszeitpunkt (in den Beschriebenen Experimenten wurde mithilfe einer Photodiode der Zeitpunkt des Laserpulses in der Kammer Bestimmt) und Auftreffzeitpunkt auf dem Detektor bestimmt.

Die am MCP und den Anodendrähten abgegriffenen Signale werden zunächst mithilfe eines schnellen Verstärkers („Fast Amplifiers“) um etwa den Faktor 100 verstärkt, um Pulshöhen in der Größenordnung von $0,5 - 1 V$ zu erhalten. Die Pulse haben eine Breite von 5 bis 25 ns. Da die Breite mit der Pulshöhe variiert, genügt als Kriterium dafür, wann (mit einer Zeitauflösung die besser sein soll als wenige ns) der Puls da war nicht, zu welcher Zeit dieser einen bestimmten Schwellwert überschritten hat. Eine Lösung dieses Problems bietet ein „Constant-Fraction-Discriminator“ (CFD). Überschreitet das Signal eine eingestellte Schwelle, erzeugt dieser eine Überlagerung des Signals mit dem invertierten und zeitlich verzögerten Ursprungssignal. Es kann gezeigt werden, dass für einen gaußförmigen Puls der Nulldurchgang unabhängig von dessen Pulshöhe ist. In der Regel wird auf diesen getriggert, wobei eine Variation mittels des „Walk“ möglich ist, um ein digitales Signal der NIM-Norm zu erhalten. Dieses wird an einen „Time-to-Digital-Converter“ (TDC) weitergeleitet^w. Der TDC zeichnet die Zeitpunkte, an denen die unterschiedlichen Signale eintreffen relativ zu einem Referenzsignal auf. In den vorgestellten Messungen wurde als Zeitreferenz das Signal einer Photodiode verwendet, welches mit der Detektion des Zeitpunktes des Laserpulses mit dem Ionisationszeitpunkt korreliert. Ein Computer speichert diese vom TDC kommenden relativen Zeiten im so genannten „Listmode-Format“ (Lmf). Wird das Referenzsignal registriert, wird ein Zeitfenster von 10 μs geöffnet, in welchem jedes der Zeitsignale gespeichert wird. Das Zeitfenster, in welchem alle Zeitsignale aufgezeichnet werden, kann auch bereits vor dem Referenzsignal starten. Dies ist wichtig, da die Elektronen eine relativ kurze Flugzeit besitzen, sodass durch kürzere Kabel deren Zeitsignale bereits vor dem Referenzsignal eintreffen können^x.

^w Für eine genauere Beschreibung der Funktionsweise eines CFD sei hier auf www.roentdek.com verwiesen.

^x In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen am Laser wurde das Zeitfenster zur Datenaufnahme 500 ns vor bis 9000 ns nach dem Signal der Photodiode geöffnet. Die längsten Untersuchten Flugzeiten mit 7312 ns etwa hat das einfach positiv geladene CHBrClF⁺-Ion. Daher werden alle in auftretenden Flugzeiten dem korrekten Zeitfenster und Laserpuls, zugeordnet.

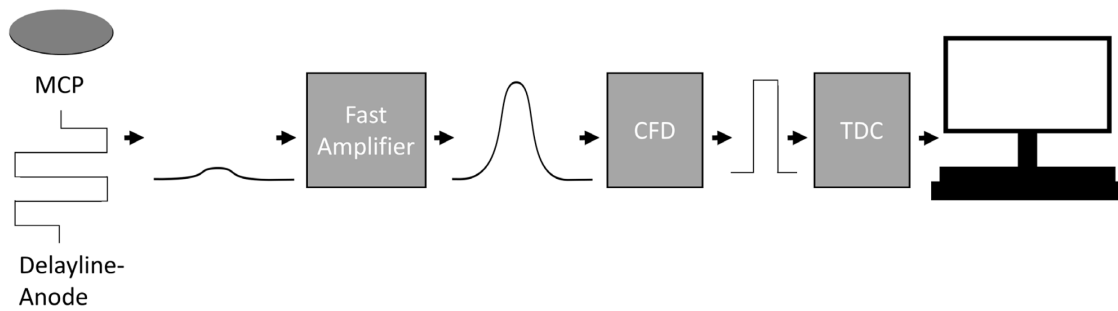


Abbildung 4-3 Schematische Darstellung der Signalverarbeitung. Die Signale von Elektronen- und Ionen-MCP, die der Delayline-Anoden und das Signal der Photodiode werden zunächst von einem „Fast Amplifier“ verstärkt und anschließend von einem „Constant-Fraction-Discriminator“ (CFD) in ein digitales Signal umgewandelt. Die relativen Zeitsignale werden von einem „Time-to-Digital-Converter“ (TDC) eingelesen und weitergeleitet an einen Computer dort im „Listmode-Format“ (LMF) gespeichert.

4.2. Absolute Detektionseffizienz von Trichter-MCPs

Für viele Experimente ist die absolute Detektionseffizienz ε eines MCP ein wichtiger Parameter. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein auftreffendes Teilchen (Photon, Elektron oder Ion) Elektronen aus der Oberfläche herausschlägt und eine messbare Elektronenlawine auslöst^y. Für die Messung von n Teilchen in Koinzidenz ist dieser Parameter umso wichtiger, da die Wahrscheinlichkeit für das gesamte Ereignis mit ε^n skaliert. Experimente, welche von einer erhöhten Effizienz profitieren, reichen von der „magnetischen Flasche-Flugzeit“ Technik¹⁴¹ bis hin zur COLTRIMS-Spektroskopie¹³⁰.

Da Partikel, welche nicht in eine Pore des MCP treffen, kaum detektiert werden¹⁴², setzt sich die Detektionseffizienz aus dem Anteil der MCP-Oberfläche, den die MCP-Poren ausmachen (dem „Open-Area-Ratio“, OAR) und der Quanteneffizienz, der Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, welches in eine MCP-Pore getroffen ist, auch eine Elektronenlawine auslöst, zusammen. In einem realen Experiment muss für die erfolgreiche Detektion des Teilchens nicht nur im MCP eine Elektronenlawine ausgelöst, sondern zusätzlich das erzeugte elektrische Signal aufgezeichnet werden. Signale, die sich nicht von dem elektrischen Rauschen abheben, können nicht detektiert werden.

^y Dieses Kapitel orientiert sich stark an einer Publikation des Autors¹⁴⁰. Die Messungen am Van-der-Graff Beschleuniger wurden im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Darja Trojanowskaja durchgeführt bevor der Autor zur Arbeitsgruppe Dörner dazu gestoßen ist.

Die Quanteneffizienz hängt von diversen Faktoren ab, wie beispielsweise der Masse oder der kinetischen Energie des zu detektierenden Teilchens. Untersuchungen von Krems et al.¹³⁹ zeigen, dass die obere Grenze für die Quanteneffizienz gegen eins geht und somit die Gesamteffizienz eines des MCP von dem OAR limitiert wird. Während größere Poren und/oder dünnere Wände der Poren des MCP das OAR erhöhen, führen sie gleichsam auch zu einer schlechteren Orts- und Zeitauflösung¹⁴³ sowie erhöhtem Ionenfeedback. Zudem muss für die mechanische Stabilität eine minimale Wandstärke eingehalten werden. Kommerziell erhältlich sind MCPs mit einem OAR von bis zu 70%.

Ein alternativer Ansatz verändert die herkömmlichen MCPs nur an ihrer Oberfläche und erhöht das OAR, indem mittels neuer Ätzmethoden die Porenenden an der Auftreffseite des Primärteilchens trichterförmig geöffnet werden („funnel“- oder „Trichter“-MCP¹⁴⁴). Kommerziell sind auf diese Weise gefertigte MCPs mit einem OAR von bis zu 90% erhältlich; ihre erhöhte Effizienz wurde bereits in diversen Experimenten bestätigt¹⁴⁵.

4.2.1. Bestimmung der absoluten Detektionseffizienz für Protonen

Bisher haben nur wenige Experimente die absolute Detektionseffizienz bestimmt^{146–148}, da diese typischerweise über den Vergleich mit anderen Methoden für die Detektion - wie beispielsweise der Messung des Teilchenstroms in einer Faraday-Tasse – ermittelt wird^{149–153}. Im Folgenden wird eine Methode (welche Ähnlichkeiten mit den Arbeiten von Gaire *et al.*¹⁴⁶ und der Diplomarbeit von Achim Czasch¹⁵⁴ (Anhang A.3) aufweist) verwendet, mit der dies möglich ist: Bei der Messung von dem Verhältnis zweier Beiträge, die gemeinsam in einer Reaktion auftreten, kann die Effizienz des verwendeten MCP ohne äußere Referenz bestimmt werden.

Wird beispielsweise eine Reaktion untersucht, bei der zwei Protonen entstehen, können aus den möglichen Ereignissen folgende zwei Untergruppen betrachtet werden:

1. Ereignisse, bei welchem das Proton, das als Erstes auf dem Detektor ankommt, detektiert wird.
2. Ereignisse, bei denen das erste Proton nicht detektiert wird, aber das, welches als Zweites auf den Detektor trifft.

Falls bekannt ist, dass die Reaktion stattgefunden hat, tritt der Fall 1 mit der Wahrscheinlichkeit ϵ ein (was der Definition von ϵ entspricht) und Fall 2 mit der Wahrscheinlichkeit

von $(1 - \varepsilon) \varepsilon$. Aus dem Verhältnis dieser beiden Untergruppen kann direkt die absolute Detektionseffizienz für Protonen bestimmt werden. Drei verschiedene MCP-Typen wurden mit dieser Methode untersucht (Details in Tabelle 4-1).

Zur Präparation der beiden Protonen wurde der Zweielektronentransfer von H_2 in ein doppelt geladenes Argon-Projektile ($20 \text{ keV/u Ar}^{2+} + H_2 \rightarrow Ar^0 + H^+ + H^+$) benutzt, um ein Protonenpaar zu erzeugen. Nach der Doppelionisation von H_2 zerbricht das Molekül in zwei Protonen, welche in entgegengesetzte Richtungen emittiert werden. Wählt man über einen Projektile-Detektor nur diejenigen Ereignisse aus, bei denen ein neutrales Ar^0 gemessen wurde, müssen zwei Protonen entstanden sein.

Ar^+ -Ionen wurden mit einem Van de Graaff Beschleuniger beschleunigt^z. Bei Durchfliegen einer Gas-Zelle wird ein kleiner Teil auf Ar^{2+} umgeladen. Der Ar^{2+} -Ionenstrahl wurde mit einem vertikalen elektrostatischen Deflektor von Unreinheiten (beispielsweise Ar^+ und Ar^0) befreit, sodass das Projektile die Reaktionskammer nur als Ar^{2+} betreten konnte. Mit dieser Anordnung wird der Ladungszustand des Argon-Ions vor Eintritt in die Reaktionskammer in der y-Achse kodiert. Dieser Projektilestrahl wird unter rechtem Winkel mit einem H_2 Jet (mit einer Targetdichte von $5 \cdot 10^{10}$ Molekülen/cm²) gekreuzt.

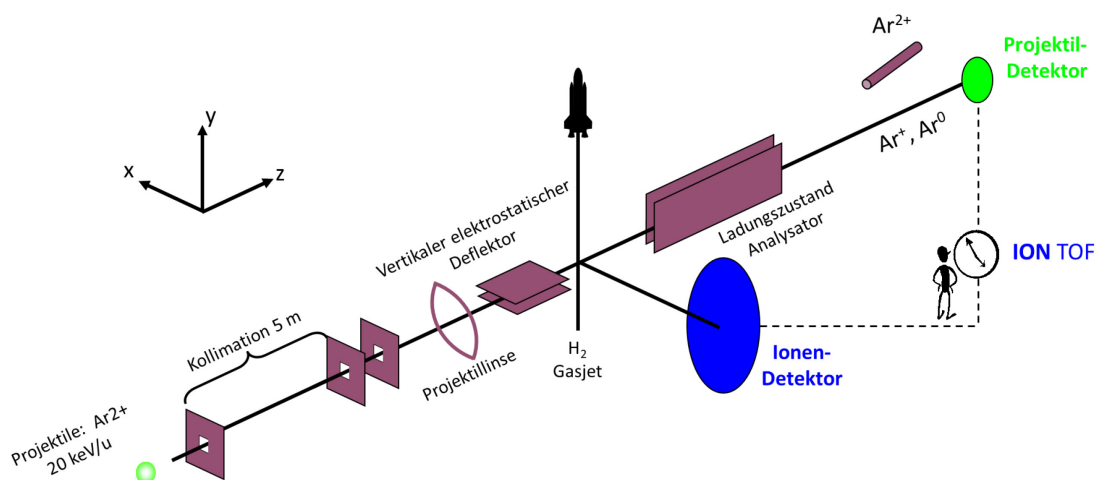


Abbildung 4-4 Schematische Übersicht des COLTRIMS Experiments. Der Ar^{2+} Ionenstrahl vom Van de Graaff Beschleuniger durchfliegt optische Elemente für Ionen und kreuzt in der Hauptkammer mit dem H_2 Molekülstrahl. Die Auftreffzeiten und Auftrefforte der Projektile und Reaktionsprodukte werden mit zwei MCP Detektoren gemessen. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors^{aa140}.

^z Mit einer Beschleunigungsspannung von 800 keV, was einer Geschwindigkeit von 0.9 au bzw. 20 keV/u entspricht.

^{aa} Es sei darauf hingewiesen, dass bei den Experimenten am Van de Graaff- Beschleuniger ein anderes Laborsystem verwendet wird, als bei den übrigen Experimenten am Laser.

Das neutrale Ar^0 wird vom Hauptstrahl mit einem horizontal ablenkenden elektrostatischen Deflektor getrennt und anschließend mit einem Orts- und Zeitsensitiven Projektil-Detektor nachgewiesen. Die Protonen werden durch ein elektrostatisches Feld ($E = 100\text{V/cm}$) über eine Länge von 20 cm auf den Ionen-Detektor projiziert.

Der Transfer der beiden Elektronen vom H_2 aus dem Grundzustand auf das Projektil findet auf einer sehr kurzen Zeitskala statt; die Kerne sind quasi in ihrer Bewegung eingefroren. Die beiden Protonen werden nun durch die Coulombabstoßung in entgegengesetzte Richtung emittiert. Es ist bekannt, dass die kinetische Energie, welche bei dieser Coulombexplosion frei wird (der „Kinetic Energy Release“, KER), etwa 19 eV beträgt, was den Kern-Kern Abstand im Grundzustand des Wasserstoffmoleküls widerspiegelt. Während das Proton, welches auf den Ionendetektor hinzu emittiert wird dort als erstes auftrifft, benötigt das andere Proton (dessen ursprünglicher Impulsvektor in entgegengesetzter Richtung vom Ionendetektor weg zeigt) eine etwas längere Flugzeit. Dieses zweite Proton wird vom elektrischen Feld des Spektrometers zunächst abgebremst, um anschließend von diesem auch auf den Ionen-Detektor projiziert zu werden. Somit zeigt die Flugzeit der Protonen in erster Näherung die Orientierung des Moleküls zum Zeitpunkt der Doppelionisation an: Kürzeste und längste Flugzeiten korrespondieren mit dem Fall, dass das Molekül parallel zum elektrischen Feldvektor des Spektrometerfeldes ausgerichtet war; gleiche Flugzeiten der beiden Protonen gehören zu dem Fall, dass das Molekül senkrecht zum Spektrometerfeld ausgerichtet war. Entsprechend erwartet man vom ersten detektierten Proton eine Flugzeit zwischen 600 ns und 650 ns (für das verwendete Spektrometer und angelegte elektrische Feld), während die Flugzeiten vom zweiten detektierten Proton zwischen 650 ns und 700 ns liegen. Die gemessene Flugzeitverteilung des ersten detektierten Treffers auf dem Detektor ist in Abbildung 4-5 c, d gezeigt. Anders, als obig erwartet, werden Flugzeiten zwischen 600 ns und 700 ns angezeigt. Dieser Befund ist auf die nicht perfekte Detektionseffizienz zurück zu führen: Wird das erste Proton (welches in Richtung des Ionendetektors startet) nicht detektiert, stammt der erste aufgezeichnete Treffer auf dem Detektor vom eigentlich „zweiten“ Proton (welches ursprünglich vom Detektor wegfliht).

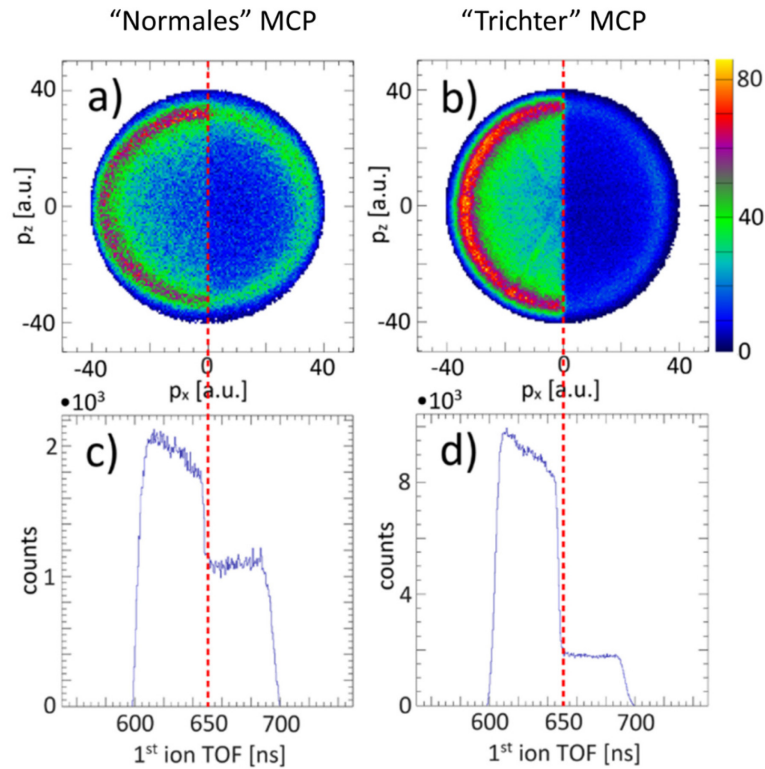


Abbildung 4-5 obere Reihe: Gemessene Impulse der Protonen im Impulsbereich $30,7 \text{ a.u.} < |p| < 41 \text{ a.u.}$ in Richtung des Projektilstrahls (p_z) und die elektrische Feldrichtung des Spektrometers (p_x). Untere Reihe: Flugzeit des ersten detektierten Ions. Links: ein großer Anteil an nicht detektierten ersten H^+ -Ionen indiziert eine vergleichsweise schlechte Detektionseffizienz (gemessen: 56%). Rechts: Genau wie links, nur mit den effizienteren „Trichter“ MCPs (gemessen 86%, in beiden Fällen wurde der Hintergrund abgezogen). Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors¹⁴⁰.

Aus dem Verhältnis der Zählraten $p_x > 0$ und $p_x < 0$ lässt sich direkt die absolute Detektionseffizienz berechnen. Abbildung 4-5 c) zeigt das Flugzeit-Spektrum („Time Of Flight“, TOF), welches zu dem ersten Treffer auf dem Detektor gehört. Wie durch die gestrichelten Linien angezeigt wird, kann diese Darstellung als Projektion/ Integration der darüber liegenden Spektren aufgefasst werden. Während Abbildung 4-5 b) und d) mit dem effizienz-erhöhten „Trichter“-MCP (OAR 90%) gemessen wurde, zeigen Abbildung 4-5 a) und c) die für das „Standard“-MCP (OAR 60%). Der größere Anteil an nicht detektierten ersten Protonen (Fig. 2 c) und somit einem größeren Anteil an Flugzeiten $> 650 \text{ ns}$ weisen auf die vergleichsweise schlechte Detektionseffizienz hin.

Die absolute Detektionseffizienz ε kann dann über folgende Gleichung direkt aus der Verteilung der Ionenflugzeit $g_1(t)$ des ersten detektierten Ions auf dem Detektor berechnet werden:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\int_{650 \text{ ns}}^{700 \text{ ns}} g_1(t) dt}{\int_{600 \text{ ns}}^{650 \text{ ns}} g_1(t) dt} \quad (17)$$

Zur Trennung der Wahrscheinlichkeit, dass ein auf das MCP treffende Teilchen eine Elektronenlawine ausgelöst, von anderen experimentellen Einschränkungen wurden die folgenden Punkte berücksichtigt:

1. Trotz Koinzidenzbedingung auf das Ar⁰ Projektil können weiterhin falsche Protonensignale eine Fehlerquelle bei der Berechnung der Effizienz darstellen. Zur Reduktion dieser Fehlerquelle wurden nur Ereignisse in die Auswertung einbezogen, bei denen der Impuls p zwischen $30,7 < |p/a.u.| < 41$ lag, was einem KER zwischen 14 eV und 25 eV entspricht. Diese Auswahl eliminiert zum Beispiel die Ereignisse, bei denen nur ein Elektron übertragen wurde und das H₂⁺ sehr schnell in H⁺ und H⁰ dissoziiert, da diese Reaktion zu vergleichsweise geringen $KERs$ führt. Eigentlich sollte dies bereits über die Ladung des Projektils (hier nur Ar⁺) ausgeschlossen werden können. Durch weiteren Elektroneneinfang aus dem Restgas gelangt auch H₂⁺, welches sehr schnell in H⁺ und H⁰ dissoziiert, durch die Bedingung auf das Projektil. Die gemessenen Impulse werden in Abbildung 4-5 dargestellt. Da der Ar²⁺-Ionenstrahl auch mit dem Restgas an jeder Stelle entlang des Strahls interagieren kann, wurde eine Hintergrundmessung gemacht. Hierzu wurde der Projektilstrahl ein paar Millimeter zu Seite bewegt um ein Kreuzen mit dem H₂-Gasstrahl zu vermeiden. Damit wurde der Untergrund (Restgas sowie rück-/querströmendes warmes H₂-Targetgas), wie er im eigentlichen Experiment vorliegt, vermessen. In die Berechnung der linearen Impulse der detektierten Partikel gehen sowohl das Reaktionsvolumen (das Volumen, in dem sich Target und Projektil kreuzen), als auch die Zeit ein, zu der diese Reaktion stattfindet. Reaktionsprodukte, die nicht im Reaktionsvolumen entstehen, werden daher mit falschen Impulsen verknüpft, sodass dieser Hintergrund in die Auswahl im KER gelangt. Der Hintergrund bei der Vermessung des 60 % OAR-MCP (siehe Tabelle 4-1 für weitere Details) war dominiert von Wasser und der bei der Vermessung der anderen beiden MCPs (70% und 90% OAR) von H₂. Durch das Ausheizen der Kammer konnte ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-9} \text{ mBar}$ (ohne Jet) erreicht werden.

Die Verteilung des H₂ aus dem Restgas ist schwerer in der Auswertung zu berücksichtigen, da die Berechnung der Protonenimpulse auf der Annahme eines kleinen Startvolumens beruht; Protonen, die anderswo erzeugt werden, erhalten in der Berechnung falsche Werte. Daher erzeugt der Beitrag des Hintergrundes eine breite KER -Verteilung. Durch die Untersuchung dieses Beitrags waren wir

in der Lage, ihn von der Hauptmessung abzuziehen; der Einfluss dieser Korrektur sowie die sich daraus ergebenden Werte für die absolute Effizienz können der Tabelle 4-1 entnommen werden.

2. Es ist bekannt, dass die Quanteneffizienz stark von der Geschwindigkeit der auftreffenden Partikel abhängt¹³⁹. Um sicherzustellen, dass Quanteneffizienz gesättigt wurde, wurde zusätzlich für das 70 % OAR-MCP die absolute Detektionseffizienz als Funktion der Auftreffenergie bestimmt (Abbildung 4-6).

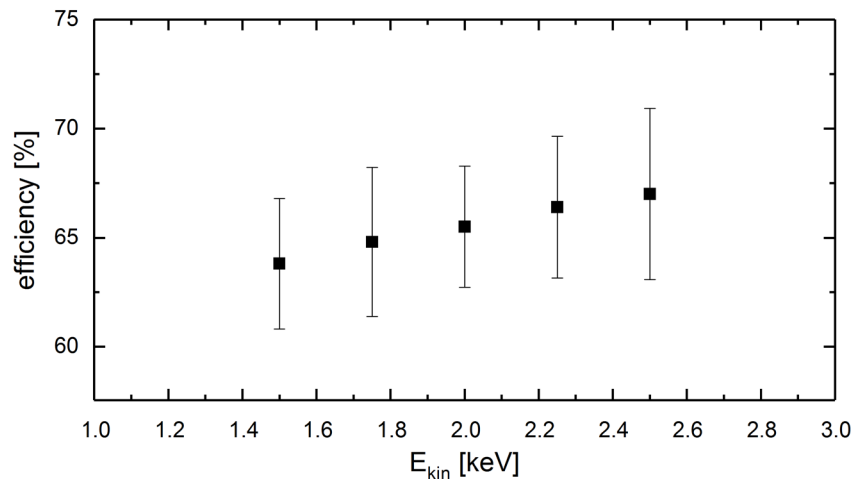


Abbildung 4-6 gemessene Detektoreffizienz als Funktion von E_{kin} für das Hamamatsu MCP mit einem OAR von 70% (der Hintergrund wurde nur für 2 keV abgezogen, keine Pulshöhenkorrektur). Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors¹³⁰

Die kinetische Energie der H^+ -Ionen beim Auftreffen auf den Detektor wurde durch Verändern der Spektrometerspannung erreicht. Nur ein kleiner Anstieg der Effizienz mit der Energie wurde beobachtet. Dieser ist klein verglichen mit den Fehlerbalken und könnte auch konstant sein. Dies führt zu dem Schluss, dass die Spektrometerspannung ausreichend hoch war, um das MCP in Sättigung zu betreiben. Weitere Untersuchungen legen zudem den Schluss nahe, dass der leichte Anstieg in der Detektionseffizienz nicht auf eine Erhöhung der Quanteneffizienz des MCP, sondern vielmehr auf eine Erhöhung der Pulshöhenverteilung zurückzuführen ist (siehe Punkt 3).

3. Wenn die absolute Pulshöhenverteilung des MCP steigt, werden weniger Ereignisse, welche nicht genügend groß aus dem elektronischen Rauschen herausstechen, von der am CFD eingestellten Schwelle verworfen. Um auch diesen kleinen Effekt für die Bestimmung der absoluten Detektionseffizienz in Betracht ziehen zu können, wurde in allen Experimenten auch die Pulshöhenverteilung aufgenommen (Abbildung 4-7) und in der Berechnung der Effizienzen berücksichtigt.

Die rote Fläche in Abbildung 4-7 repräsentiert die Pulse, welche von der Schwelle des CFD verworfen wurden. Die Pulshöhenverteilung wurde extrapoliert und der aus diesem Effekt resultierende Fehler in der Berechnung der Detektoreffizienz in der Größe von wenigen Prozent bestimmt (für genaue Zahlenwerte für jedes MCP, siehe Tabelle 4-1, letzte Spalte).

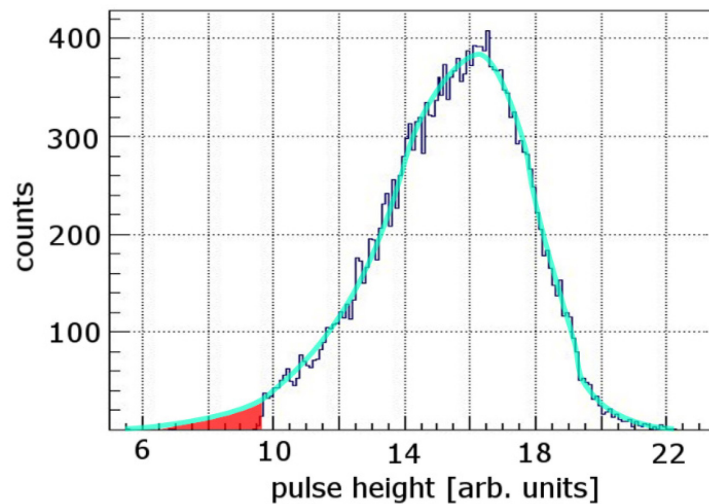


Abbildung 4-7 Integrale Pulshöhenverteilung für das „Trichter“ MCP. Messdaten sind in Dunkelblau gekennzeichnet, die semitransparente türkise Linie wurde zum Führen des Auges hinzugefügt. Nur Pulse, die größer sind als 9.6 zufällige Einheiten werden aufgezeichnet, da kleinere Pulse nicht aus dem elektronischen Rauschen herausstehen. Ereignisse, welche auf diese Weise experimentell nicht zugänglich sind, sind durch die rote Fläche gekennzeichnet. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors¹³⁰.

Tabelle 4-1 fasst die gemessenen absoluten Detektionseffizienzen für alle MCPs zusammen und demonstriert, wie größere OARs die Detektionseffizienz verbessern.

Es sei an dieser Stelle noch einmal anzumerken, dass diese idealen Werte für die Effizienz können unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen oftmals nicht erreicht werden, da experimentelle Einschränkungen die Effizienz verschlechtern können. Die wichtigsten Einschränkungen sind elektronisches Rauschen das es erforderlich macht die Schwelle für die Pulshöhe, über der ein Teilchen als registriert gilt, anzuheben (siehe Abbildung 4-7) und (insbesondere für schwere Partikel) dass die Auftreffenergie nicht groß genug ist, um eine Quanteneffizienz von nahe 1 für das Auslösen eines Elektrons beim Auftreffen des Ions auf die Innenwand eines Kanals zu erreichen.

	OAR [%]	Gemessene scheinbare Effizienz vor Hintergrundabzug [%]	Gemessene Effizienz [%] (mit Hintergrundabzug)	Gemessene Effizienz [%] (Mit Hintergrundabzug und Korrektur für die Pulshöhenverteilung)
Hamamatsu („Trichter“) d=12 μm ; d/l=60:1; $\alpha=20^\circ$	90	79,6 \pm 0,4	83,4 \pm 1,0	86,0 \pm 1,2
Hamamatsu d=12 μm ; d/l=80:1; 20°	70	63,0 \pm 0,7	65,5 \pm 2,8	67,5 \pm 3,0
Photonis d=25 μm ; d/l=60:1; $\alpha=8^\circ$	60	43,5 \pm 0,6	53,9 \pm 4,3	55,6 \pm 4,6

Tabelle 4-1 Verhältnis der offenen Fläche (OAR) und absolute gemessene Detektionseffizienzen für Protonen für die drei untersuchten MCPs (Porendurchmesser, Dicke des MCP/Porendurchmesser, Porenwinkel). Hamamatsu („Trichter“): Durchmesser 80 mm, Dicke des MCP 0,72 mm, Porenwinkel $20 \pm 1^\circ$, Abstand der Poren zueinander max. 15 μm , Porendurchmesser 12 μm , OAR 90 %. Hamamatsu: Durchmesser 80 mm, Dicke des MCP 0,96 mm, Porenwinkel $20 \pm 1^\circ$, Abstand der Poren zueinander max. 15 μm , Porendurchmesser 12 μm , OAR 70 %. Photonis: Durchmesser 80 mm, Dicke des MCP 1,5 mm, Porenwinkel $8 \pm 1^\circ$, Abstand der Poren zueinander max. 32 μm , Porendurchmesser 25 μm , OAR 60 %. Tabelle und Tabellenunterschrift in übersetzter Form entstammen mit leichter Modifikation einer Publikation des Autors¹⁴⁰.

Ein weiterer Effekt, welcher untersucht wurde, ist die Abhängigkeit der Detektionseffizienz vom Auftreffwinkel auf das MCP. Da die Poren des MCP einen Winkel zur MCP-Oberfläche aufweisen (8° - 20°) und die Partikel auf parabelförmigen Trajektorien von der Reaktionszone zum MCP fliegen, treffen die Partikel an unterschiedlichen Orten auf dem MCP unter verschiedenen Winkeln zu den MCP-Poren auf (vgl. Abbildung 4-8, oben für eine Skizze). Dieser Effekt verstärkt/reduziert die Detektionseffizienz um etwa $\pm 1,5\%$ (Werte für das „Trichter“-MCP, vgl. Abbildung 4-8 unten). Die Abweichung von der gemessenen Effizienz von der in Abbildung 4-8 eingezeichneten roten Linie lässt sich nicht durch einen experimentellen Fehler erklären, sondern weist auf eine komplexe Verknüpfung zwischen φ und der MCP-Effizienz hin. Ähnliche Effekte wurden auch schon

früher beobachtet^{bb}. Im Grenzfall könnte man sich eine Konfiguration vorstellen, in welcher das Ion geradewegs durch den Kanal hindurchfliegt.

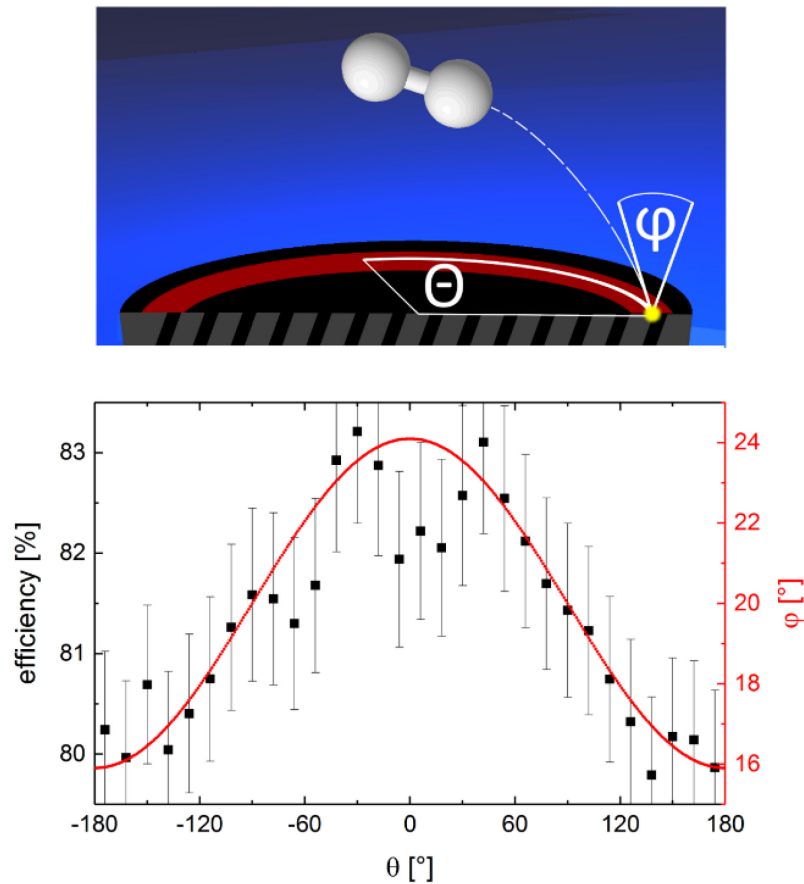


Abbildung 4-8 Ionendetektionseffizienz als Funktion des Auftreffwinkels ϕ des Partikels relativ zur „Trichter“-MCP-Pore. Die Skizze im oberen Panel illustriert, warum die Ionen bei unterschiedlichen Orten auf dem Detektor unter unterschiedlichen Winkeln zu MCP Pore auftreffen und erklärt die angegebenen Winkel. Die Auswahl für den *KER*-Bereich für Moleküle, welche nahezu parallel zur MCP-Oberfläche aufbrechen, ist in rot eingezeichnet. Die MCP-Effizienz wurde für verschiedene Bereiche in θ bestimmt. Die rote Y-Achse auf der rechten Seite zeigt, unter welchem Winkel die Partikel auf die MCP-Poren treffen- was den direkten Zusammenhang zwischen dem Auftreffwinkel und der Detektionseffizienz offenbart. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors¹⁴⁰.

Die absolute Detektionseffizienz wie sie in Tabelle 4-1 zu finden ist, beschreibt einen über diesen Effekt gemittelten Wert.

Man kann erwarten, dass die Abhängigkeit der Detektionseffizienz von dem Auftreffwinkel auch von der Form der MCP-Pore beeinflusst wird. Während die „Trichter“-MCP eine

^{bb} Private Mitteilung von Ottmar Jagutzki.

relative Abweichung der Detektionseffizienz $(\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min})/\varepsilon$ von 0,03 zeigt, weist das 70 % OAR-MCP für den gleichen Winkel, den die Poren zur Oberfläche geneigt sind, eine Relative Abweichung von 0,05 auf (dieser Wert ist durch den Vergleich mit einem ähnlichen Spektrum wie in Abbildung 4-8 entstanden.)

4.2.2. Direkter Vergleich eines „Trichter“ MCP mit einem herkömmlichen MCP in der Untersuchung eines Aufbruchs von CHBrClF in bis zu fünf Teilchen

Zur Demonstration der Wichtigkeit von einer hohen Detektionseffizienz für Multi-Koinzidenz-Messungen, werden die „Trichter“-MCPs mit erhöhter Effizienz mit „Standard“-MCPs unter identischen experimentellen Bedingungen in einem weiteren Experiment verglichen. Als untersuchte Testreaktion wurde Bromfluorchlormethan (CHBrClF) mit einem starken Femtosekunden-Laser ionisiert, welches dann in 1 bis 5 ionische Fragmente aufbrach, die in Koinzidenz detektiert wurden.

Ein direkter Vergleich zwischen zwei MCPs (vorgestellt wird ein Vergleich zwischen einem 60 % OAR-MCP (Photonis) und einem 90 % OAR-MCP (Hamamatsu)) benötigt identische experimentelle Bedingungen. Dies führte zu einer der Forderungen an das Spektrometer, wie sie im Kapitel 4.1.4 „Spektrometer“ erläutert wurde. Zur Charakterisierung der beiden MCPs unter identischen Bedingungen wurde während des Experiments das Vorzeichen des elektrischen Spektrometerfeldes gewechselt und so entweder der eine oder der andere Detektor benutzt. Die Starkfeld-Ionisation des CHBrClF-Moleküls wurde durch Fokussierung eines kurzen, intensiven, linear polarisierten Laserpulses erreicht ($f = 60 \text{ mm}$, 40 fs , mittlere Wellenlänge 800 nm , $1,1 \text{ W}$), was einer Intensität im Fokus von $1,1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ entspricht. Der Gasstrahl wurde durch die Expansion des CHBrClF ins Vakuum erzeugt (Dampfdruck bei Raumtemperatur etwa 600 mBar , Durchmesser der Düse $30 \mu\text{m}$).

Das ein- bis mehrfach ionisierte Molekül CHBrClF fragmentiert aufgrund der Coulombabstoßung und die ionischen Fragmente können in Koinzidenz detektiert werden.

Zur Messung der Detektoreffizienz für ein Teilchen wurde ein Flugzeitfenster ausgewählt, welches dem des einfach geladenen Mutterions entspricht (siehe Abbildung 4-9 a). Chlor und Brom treten natürlicherweise in zwei Isotopen auf (^{35}Cl und ^{37}Cl (76 % und

24 %), ebenso ^{79}Br und ^{81}Br (51 % und 49 %)). Die Flugzeitverteilung zeigt drei Linien, welche die drei möglichen Massenkombinationen für das Mutterion widerspiegeln: $m=146$ amu: $\text{CH}^{79}\text{Br}^{35}\text{ClF}$, $m=148$ amu: $\text{CH}^{79}\text{Br}^{37}\text{ClF}$ oder $\text{CH}^{81}\text{Br}^{35}\text{ClF}$ und $m=150$ amu: $\text{CH}^{81}\text{Br}^{37}\text{ClF}$.

Die verschiedenen Aufbruchskanäle wurden über ihre Flugzeit-Koinzidenzkarten ausgewählt und anschließend analysiert, wie in Abbildung 4-9 b) für den Aufbruchskanal $\text{CHBrClF} \rightarrow \text{CHClF}^+ + \text{Br}^+$ dargestellt ist. Hier wird die Flugzeit des ersten Ions gegen die Flugzeit des zweiten Ions aufgetragen. In dieser Darstellung (welche als Photoionen-Photoionen-Koinzidenz (PIPICO oder PI2CO) bekannt ist) treten Aufbruchskanäle für verschiedene Ladungs- zu Massenverhältnisse als relativ scharfe Linien auf. Bei Aufbruchskanälen, bei denen mehr als zwei Fragmente entstehen, werden die Summen von Flugzeiten gegeneinander aufgetragen. Abbildung 4-9 c) zeigt ein solches PI5CO Spektrum für einen Aufbruch in fünf geladene Teilchen. In diesem Bild ist sogar ein kleiner Beitrag von ^{13}C Atomen sichtbar, was in der Graphik mit einer 1 gekennzeichnet ist. Die weiteren Beschriftungen verknüpfen die gemessenen Linien mit den diversen Isotopen der ionischen Fragmente. Für die weitere Analyse wurden die folgenden Aufbruchskanäle (integriert über alle Isotope) ausgewählt:

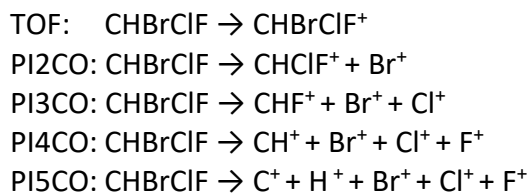


Tabelle 4-2 fasst die die detektierten Ereignisse für die verschiedenen Aufbruchskanäle und beide verglichenen MCP-Typen zusammen. Die Ereignisanzahl für das „Standard“-MCP wurden auf die gleiche Ereignisanzahl für das ein-Teilchen-Ereignis normiert.

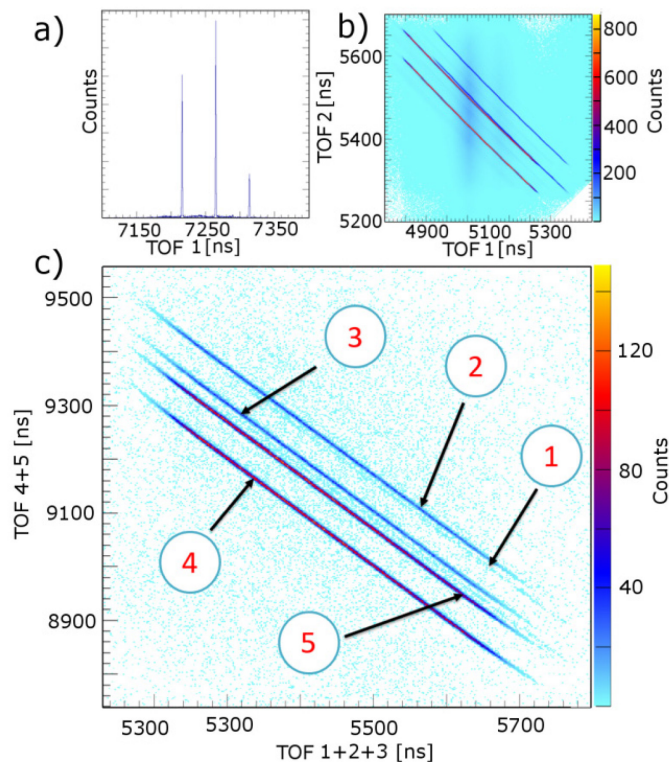


Abbildung 4-9 a) Flugzeitspektrum für das Mutterion. Die drei Linien korrespondieren mit den drei möglichen Kombinationen der Isotope von Cl und Br. b) Flugzeit-Koinzidenzkarte für die Fragmentation des CHBrClF in CHCl^+ und Br^+ . c) TOF-Koinzidenzkarte für die Fragmentation des CHBrClF in seine fünf einfach geladenen Partikel, gemessen mit dem „Trichter“-MCP. Die verschiedenen Linien sind Isotopenlinien. Die horizontale Achse zeigt die Summe der Flugzeiten der ersten drei Ionen (nummeriert nach ihrer Ankunft auf dem Detektor). Die vertikale Achse zeigt die Summe der letzten beiden Ionen auf dem Detektor. Die Linie, welche mit der 1 nummeriert wurde, zeigt einen Aufbruchskanal mit ^{13}C -Ionen ($^{13}\text{C}^+ + \text{H}^+ + ^{79}\text{Br}^+ + ^{35}\text{Cl}^+ + \text{F}^+$). Die Linie mit der Nummer 2 korrespondiert mit dem isotopischen Aufbruch in $^{12}\text{C}^+ + \text{H}^+ + ^{81}\text{Br}^+ + ^{37}\text{Cl}^+ + \text{F}^+$, Linie 3 in $^{12}\text{C}^+ + \text{H}^+ + ^{79}\text{Br}^+ + ^{37}\text{Cl}^+ + \text{F}^+$, Linie 4 in $^{12}\text{C}^+ + \text{H}^+ + ^{79}\text{Br}^+ + ^{35}\text{Cl}^+ + \text{F}^+$, und Linie 5 in $^{12}\text{C}^+ + \text{H}^+ + ^{81}\text{Br}^+ + ^{35}\text{Cl}^+ + \text{F}^+$. Fluor und Wasserstoff gibt es in der Natur nur als ein Isotop: ^1H und ^{19}F . Die gesamte Messzeit mit den „Trichter“-MCP betrug etwa 27 min. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors¹⁴⁰.

Die Wahrscheinlichkeit alle n Teilchen in einem Aufbruchskanal in Koinzidenz zu messen, lässt sich durch $p_{\text{Aufbruch}} \cdot \varepsilon^n$ berechnen. p_{Aufbruch} ist die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Aufbruchskanal auftritt und ε die Detektionseffizienz. Abbildung 4-10 zeigt den Gewinn an Koinzidenzwahrscheinlichkeit (bzw. als relativ eingesparte Messzeit) bei Benutzung des „Trichter“-MCPs.

Es sei darauf hingewiesen, dass ein direkter Vergleich zu den Ergebnissen im vorherigen Abschnitt leider nicht möglich ist, da die Quanteneffizienz der MCPs insbesondere von der Ionenmasse abhängt¹³⁹ (unter der Annahme gleicher kinetischer Energie). Zusätzlich kann die Abhängigkeit der Masse für die verschiedenen MCPs unterschiedlich sein.

	Photonis ("standard") d=25 μm; d/l=60:1; α=8°	Hamamatsu („Trich- ter“) d=12 μm; d/l=60:1; α=20°
TOF	463007	463007
PI2CO	184682	263722
PI3CO	19960	57917
PI4CO	1330	8736
PI5CO	122	1677

Tabelle 4-2 Ereigniszahlen für das „Standard“- und das „Trichter“-MCP für verschiedene Aufbruchskanäle von CHBrClF. Die Zahlen für das „Standard“-MCP sind auf die gleiche Ereigniszahl des Ein-Teilchen-Kanals normiert. Tabelle und Tabellenbeschriftung in übersetzter Form entstammen in leichter Modifikation einer Publikation des Autors¹⁴⁰.

Normiert auf die gleiche ein-Teilchen-Rate konnten mit dem „Trichter“-MCP im Vergleich zum „Standard“-MCP etwa 24-mal mehr Aufbrüche in fünf Teilchen detektiert werden (Abbildung 4-10). In Abbildung 4-10 wird als Funktion n das auf die Ein-Teilchen-Rate normierte Verhältnis der Zählraten der beiden MCP-Typen aus Tabelle 4-2 aufgetragen. Da der Unterschied in der Detektionseffizienz bereits in die Ein-Teilchen-Rate eingeht, berechnet sich das „Gain“ durch $1,9^n$. Eine solche Effizienzsteigerung korrespondiert zum Beispiel mit einer Reduktion an erforderlicher Messzeit von einem Tag auf eine Stunde.

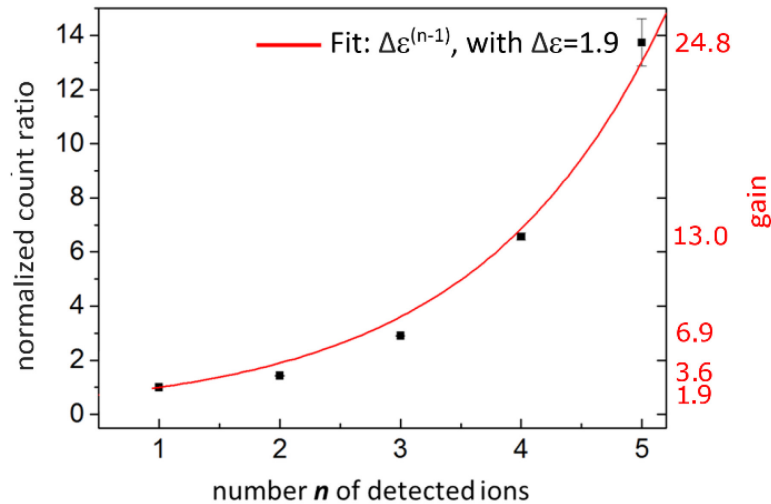


Abbildung 4-10 Verhältnis der normierten Ereignisse aufgetragen gegen die Anzahl n der in Koinzidenz gemessenen Ionen. Der exponentielle Fit offenbart die dramatische Effizienzsteigerung von den Photonis „Standard“ MCP (OAR 60%) und den Hamamatsu „Trichter“ MCP (OAR 90%). Für $n=1-4$ sind die Fehlerbalken innerhalb der Größe der Punkte. Das „Gain“ ist durch $1,9^n$ berechnet. Abbildung und Bildunterschrift in übersetzter Form entstammen einer Publikation des Autors¹⁴⁰.

Zwei weitere Beobachtungen wurden im Betrieb des „Trichter“-MCP für Aufbauten wie dem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop gemacht. Erstens verzeichneten wir einen Zuwachs vom Restgasdruck während des Betriebs des „Trichter“-MCPs vermutlich durch ein Ausgasen in den MCP-Poren induziert durch die Elektronenmultiplikation. Wir können die genaue Ausgasrate nicht genau bestimmen, sie lag jedoch in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ mBar} \cdot \text{l/s}$. Während des Betriebs reduzierte sich die Ausgasrate. Das Ausgasen legte sich jedoch innerhalb der ersten Betriebsstunden. Zweitens wurde keine übermäßige Abnutzung des MCP während des etwa vier Wochen kontinuierlichen Gebrauchs bei einer Zählrate von etwa 20 bis 30 kHz (recht homogen über das MCP verteilt) festgestellt.

4.3. Laser

Mit der Beschreibung der stimulierten Emission als Umkehrprozess der Absorption legte Albert Einstein im Jahr 1916 den Grundstein für die Entwicklung des Lasers. Trifft ein Photon auf ein angeregtes Atom, dessen Anregungsenergie genau der Energie des Photons entspricht, kann dieses die Aussendung eines zweiten Photons im Zuge der Abregung des Atoms stimulieren. Dieses zweite Photon hat die identische Frequenz und die gleiche Phasenlage wie das stimulierende Photon. Die Besetzungsinversion, der Überschuss an angeregten Atomen gegenüber Atomen im Grundzustand, ist Grundvoraussetzung für die Lichtverstärkung durch diesen Prozess. Die durch diesen Prozess gewonnene Laserstrahlung zeichnet sich durch eine sonst unerreichte Kombination von einer großen Kohärenzlänge, scharfen Bündelung des Strahls, einer hohen Intensität und einem in Bezug zur Pulsdauer engen Frequenzbereich aus¹³³. Seit der ersten Realisierung eines Lasers im Jahr 1960¹⁵⁵ haben sich die Laser und ihre Anwendungsmöglichkeiten rasant entwickelt.

4.3.1. Parameter des Lasersystems

Zur Erzeugung der Laserpulse für die hier vorgestellten Experimente wurde der kommerziell erhältliche Laser des Typs Wyvern500 der Firma KMLabs verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Feststofflaser, welcher als optisch aktives Medium einen Titan:Saphir-Kristall verwendet. Der Titan:Saphir-Kristall wird durch einen kontinuierlichen, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser gepumpt ($\lambda = 532 \text{ nm}$, 4 W). Das Lasersystem liefert Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm (bei einer Halbwertsbreite von etwa 60 nm) und einer Pulsdauer von 40 fs . Die maximale Ausgangsleistung beträgt 10 W , was bei der verwendeten Wiederholungsrate von 100 kHz einer Pulsenergie von $100 \mu\text{J}$ entspricht. Eine ausführlichere Beschreibung des verwendeten Lasersystems befindet sich beispielsweise in der Dissertation von Martin Pitzer¹³⁵.

4.3.2. Optischer Aufbau

Die Kombination aus motorisiertem $\lambda/2$ -Plättchen und Dünnpolarisator (DFP) ermöglicht zum einen die automatisierte Einstellung der Laserleistung, welche zur COLTRIMS-Kammer weitergeleitet wird und verbessert gleichzeitig die Reinheit des Polarisationszustandes des linear polarisierten Laserlichts (Abbildung 4-11). Die anschließende Kombination aus $\lambda/4$ - und $\lambda/2$ -Plättchen^{cc} ermöglicht die Kontrolle des Polarisationszustandes und die Erzeugung von elliptisch polarisiertem Licht mit einer einstellbaren Lage der Hauptachse. Die weiteren optischen Elemente sind das Eintrittsfenster in die Vakuumapparatur und der sphärische rückfokussierende Spiegel ($f = 60 \text{ mm}$) im Vakuum. Im Eintrittsfenster können Verspannungen vorliegen, wodurch dieses doppelbrechend und polarisierend wird. Mit der Kombination aus $\lambda/4$ - und $\lambda/2$ -Plättchen lässt sich die Polarisation vorkompensieren. Lineare und zirkulare Polarisation wurden über das Maximum und Minimum der Ionenzählrate ermittelt. Gegenüber einer Bestimmung der Polarisation mit Hilfe eines weiteren Polarisators und eines Powermeters, hat dieser Ansatz den Vorteil, dass hier nicht die über den Puls gemittelte Polarisation ermittelt wird, sondern hauptsächlich der Polarisationszustand während der Spitzenintensität. Durch den stark nicht-linearen Zusammenhang zwischen Laserintensität und Ionisationswahrscheinlichkeit gemäß ω_{ADK} (vgl. Gleichung 13) tragen die geringeren Intensitäten im zeitlichen Verlauf des Pulses kaum zu den beobachteten Zählraten bei.

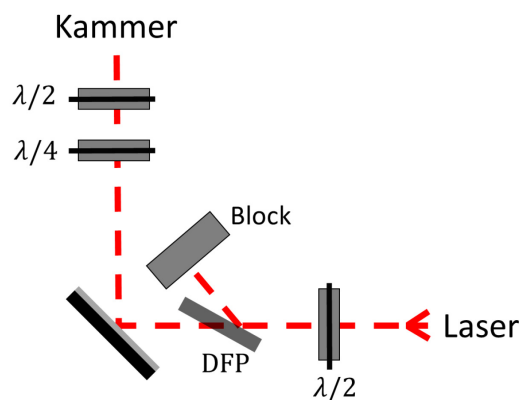


Abbildung 4-11 Schematische Darstellung des optischen Aufbaus. Die verwendeten optischen Elemente zwischen dem Laser und der Vakuumkammer sind zwei $\lambda/2$ - und ein $\lambda/4$ -Plättchen montiert auf einer motorisierten Rotationsstufe sowie ein Dünnpolarisator (DFP).

^{cc} Die Zero-Order Wellenplättchen wurden von Newport bezogen.

4.3.3. Laserfokus

Idealisiert kann das Profil des verwendeten Lasers als Gaußstrahl genähert werden. Die ortsabhängige Intensität wird durch^{133,155}

$$I(x, r) = \frac{I_0 x_R^2}{x_R^2 + x^2} e\left(\frac{2r^2 x_R^2}{\omega_0^2 (x_R^2 + x^2)}\right) \quad (18)$$

beschrieben. In den gewählten Koordinaten propagiert der Laser entlang der x -Achse. x beschreibt den Abstand von der Taille und r den Abstand von der Strahlachse. I_0 ist die Spitzenintensität und ω_0 der minimale Strahlradius (der Wert bei dem die Intensität auf $1/e^2$ abgefallen ist). $x_R = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$ bezeichnet die Rayleighlänge, definiert als die Distanz entlang der optischen Achse, bei der sich die Querschnittsfläche des Strahlprofils verdoppelt hat. Wie stark der Laser fokussiert werden kann, ergibt sich aus der Wellenlänge λ , der Brennweite f der fokussierenden Optik, dem Strahldurchmesser d mit $\omega_0 = \frac{2\lambda f}{\pi d}$ und in Realität noch aus der Qualität des Strahls, also wie gaußförmig dieser wirklich ist.

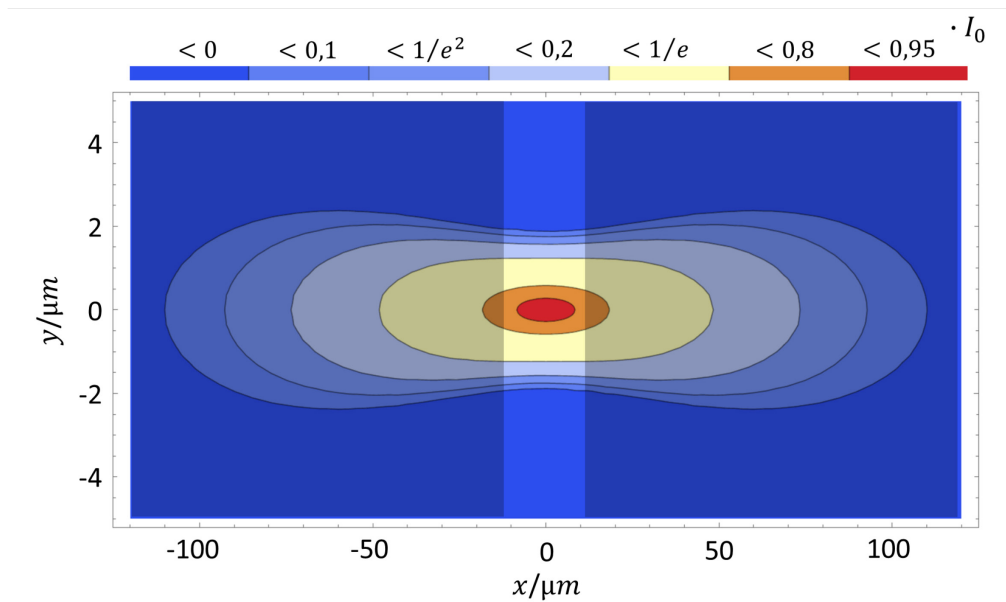


Abbildung 4-12 Dichtekonturplot der Fokussintensität für einen Schnitt bei $z=0$ gemäß der Formel für $I(x, r)$. Die gewählten Parameter sind mit $\lambda = 800 \text{ nm}$, $f = 60 \text{ mm}$ und $d = 10 \text{ mm}$ an die durchgeführten Experimente angelehnt. Die Spitzenintensitäten I_0 variierte in den unterschiedlichen Experimenten zwischen $6,9 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ bis $1,3 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Die Pulsdauer von etwa 40 fs beeinflusst die Fokussgeometrie nicht. Der helle Bereich um $x \pm 10 \text{ µm}$ zeigt die Ausleuchtung des Laserfokus durch den Molekül-Jet bei den Messungen mit Ameisensäure und CHBrClF an.

Wie aus der Funktion für $I(x, r)$ hervorgeht, kann die Laserintensität nicht als ein einzelner Wert betrachtet werden. Die Spitzenintensität I_0 existiert nur in einem Punkt im Fokus, geringere Intensitäten lassen sich in größeren Volumina um den Fokus herum finden (Abbildung 4-12). Da der Molekül-Jet um einiges größer ist als die Rayleighlänge des Fokus, tragen unterschiedliche Laserintensitäten zu den im Experiment beobachteten Ereignissen bei. Die Gewichtung, welche Intensität in welchem Anteil beiträgt, hängt von dem mit dem Molekül-Jet ausgeleuchteten Volumen des Laserfokus mit der entsprechenden Intensität und der Intensitätsabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit ω_{ADK} ab. Das Kapitel 7.2 „PECD und die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal“ zeigt unter anderem, dass unterschiedliche Fragmentationskanäle unterschiedliche Ionisationspotentiale besitzen. Folglich beeinflussen die Fokusgeometrie, die Ausleuchtung des Fokus mit dem Molekül-Jet und die Laserintensität das Verhältnis der Aufbruchskanäle.

Für die Experimente, welche die Untersuchung vielfach geladener Fragmente anstreben, wurde der Molekül-Jet in Lichtpropagationsrichtung auf wenige $10 \mu\text{m}$ begrenzt. Dadurch wurden niedrigere Ladungszustände bzw. Ionisationsstufen unterdrückt (vgl. Abbildung 4-13).

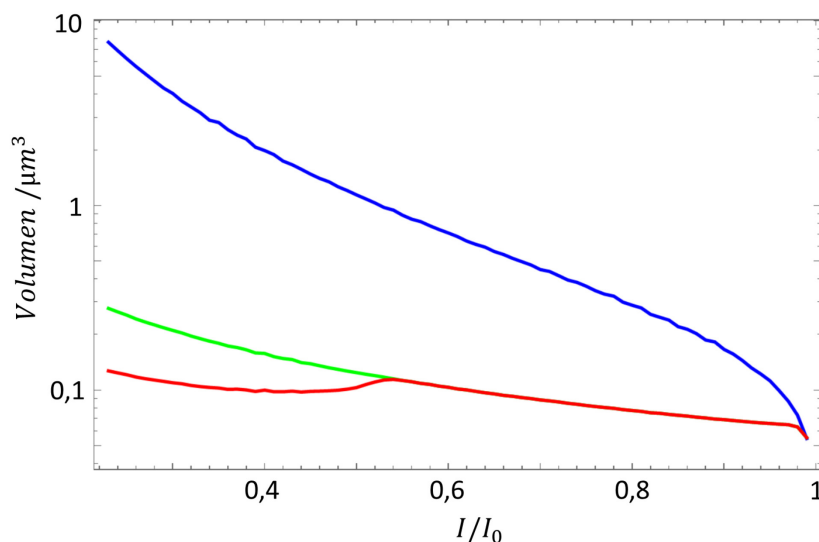


Abbildung 4-13 Intensitätsverteilung im Laserfokus für unterschiedliche Fokus-Geometrien. Blau: Molekül-Jet leuchtet den kompletten Laserfokus aus. Grün: Molekül-Jet wurde in Lichtpropagationsrichtung auf $\pm 5 \mu\text{m}$ begrenzt. Rot: Molekül-Jet wurde in Lichtpropagationsrichtung auf $\pm 5 \mu\text{m}$ und in Flugzeitrichtung auf $\pm 1 \mu\text{m}$ begrenzt. Es bleibt anzumerken, dass der Jet mit Blenden leicht auf wenige μm begrenzt werden kann, dies jedoch nicht zwangsläufig in einer wie hier angenommenen Ausleuchtung des Fokus resultiert. In diesem Fall wirken die Blenden wie eine Lochblende und bilden die vorherigen Begrenzungen des Jets (wie beispielsweise die Düsen) ab. Die Volumenbeiträge der unterschiedlichen Intensitäten im Laserfokus wurden durch Auswertung von der Gleichung für $I(x, r)$ in einem Raster der Größe $0,05 \mu\text{m} \cdot 0,05 \mu\text{m} \cdot 0,05 \mu\text{m}$ für den unbeschnittenen und $0,01 \mu\text{m} \cdot 0,01 \mu\text{m} \cdot 0,01 \mu\text{m}$ für die beiden beschnittenen Laserfokusse und anschließender Histogrammbildung berechnet. Dieses Vorgehen erklärt auch den hochfrequenten Anteil den drei Verläufen.

Eine genauere Abschätzung, wie stark die unterschiedlichen Feldstärken im Fokus zu der im Experiment beobachteten Rate beitragen, ergibt sich durch die Gewichtung der Volumenbeiträge zu der jeweiligen Laserintensität mit der I_p und intensitätsabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit ω_{ADK} .

4.3.4. Bestimmung der Laserintensität

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Spitzenintensität im Laserfokus zu bestimmen. Die folgenden beiden kamen im Rahmen dieser Arbeit zum Zuge:

1. Eine grobe Abschätzung der Spitzenintensität erhält man bereits durch das Messen der Laserleistung und einige Annahmen über die Pulsform und Dauer sowie über die Strahlqualität und die Fokusgeometrie.

$$I_0 = \frac{\text{Leistung}}{\text{Reptitionsrate} \cdot \text{Pulsdauer}} \cdot \frac{0,5 \cdot \lambda^2 M^2}{\pi^3 \left(\tan^{-1} \left(\frac{d}{2f} \right) \right)^2} \quad (19)$$

M^2 ist hierbei ein Maß für die Strahlenqualität und nimmt für einen perfekten Gaußstrahl den Wert eins an. Die Pulsdauer und Form lässt sich mithilfe von (spektral aufgelösten) Autokorrelationsmethoden hinreichend genau bestimmen. Die hier angegebene Formel gilt nur für zirkulare Polarisierung; für andere Polarisationszustände muss die Spitzenintensität aus der mittleren Leistung anders berechnet werden. Mit den (gemessenen) Laserparametern und der Fokusgeometrie ($0,3 \text{ W}$, 800 nm , 100 kHz , 45 fs , $f = 60 \text{ mm}$, und $d = 7 \text{ mm}$) ergibt sich eine Spitzenintensität von $I_0 = 6,6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$

2. Für den einfachsten Fall dass das Elektron seinen Endimpuls ausschließlich aus dem Laserfeld erhält, lässt sich die Impulskomponente p_{et} in der Polarisationssebene durch den einfachen Zusammenhang

$$p_{et} = E \cdot \omega_L \quad (20)$$

beschreiben^{56,156}. p_{et} ist hierbei die finale Impulskomponente des Photoelektrons transversal zur Lichtpropagationsachse, E die elektrische Feldstärke des Lasers zum Ionisationszeitpunkt und ω_L die Kreisfrequenz des Lasers. Der größte

Anteil der Ionisationsrate stammt von Zeitpunkten maximaler Feldstärke, weshalb man in guter Näherung $I_0 \propto E_0^2$ annehmen kann. Ein Transversalimpuls von $p_{et} = 0,45 \text{ a.u.}$ wie man ihn beispielsweise in Abbildung 4-14 ablesen kann, korrespondiert mit einer Spitzenintensität von $I_0 = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ und somit mit einem recht ähnlichen Wert für die über die Strahlparameter abgeschätzte Spitzenintensität.

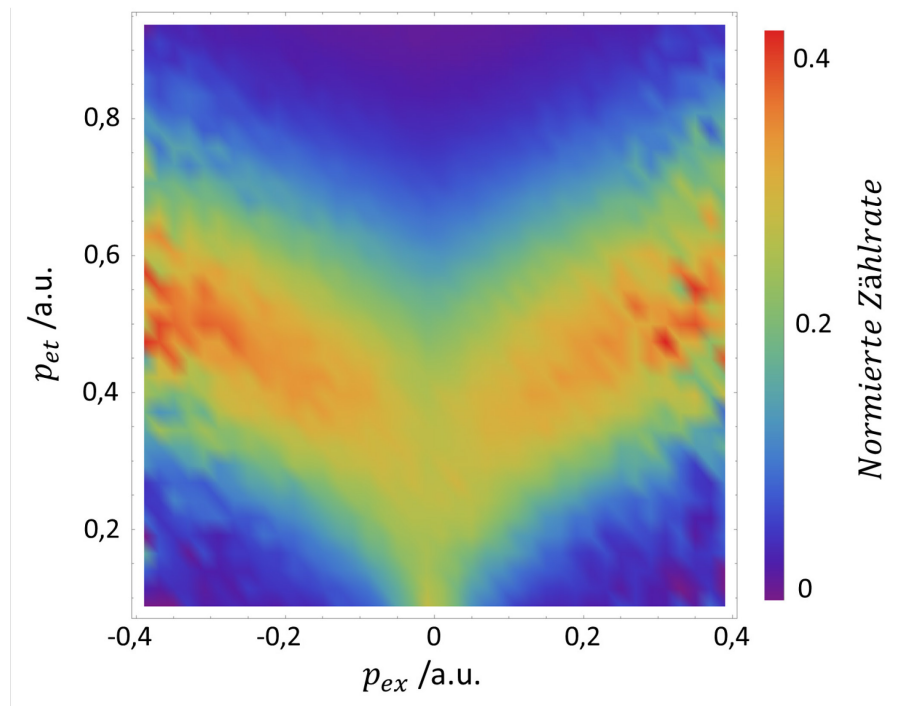


Abbildung 4-14 Elektronenimpulsverteilung als Funktion von p_{ex} , der Impulskomponente in Lichtpropagationsrichtung und p_{et} , der Komponente senkrecht hierzu. Die Photoelektronen stammen aus der Einfachionisation von Methyloxiran mit zirkular polarisiertem Licht und einer Spitzenintensität von etwa $I_0 = 6,6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Es wurden nur Ereignisse berücksichtigt, bei welchen das Molekül nicht fragmentierte. Bei der Überführung in Zylinderkoordinaten wurde die Zählrate mit dem Volumenelement $\frac{1}{p_{et}}$ gewichtet und anschließend alle Schnitte in p_{ex} auf eins normiert.

Das Beispiel und seine Darstellung wurden so gewählt, um die Besonderheit und Problematik dieser Art der Intensitätsbestimmung hervorzuheben. Offensichtlich erhält man für unterschiedliche Impulse in Lichtpropagationsrichtung unterschiedliche Ergebnisse für den mittleren Transversalimpuls und somit auch für die mithilfe dieser Methode bestimmten Spitzenintensität. Wie Eckart et al. zeigen konnte, setzt sich der Endimpuls der Photoelektronen aus dem negativen Vektorpotential des Laserfeldes (wie auch hier für die Bestimmung der Spitzenintensität angenommen wurde), dem attraktiven Coulomb-Potential sowie den nichtadiabatischen Startimpulsen zusammen¹⁵⁷. Der Einfluss des

Coulomb-Potentials ist besonders eindrucksvoll bei kleinen Werten von p_{ex} und p_{et} , wo die Elektronen am stärksten zum Mutterion zurückgezogen werden. Da das Laserfeld nur in der Polarisationssebene wirkt, muss die Impulskomponente p_{ex} aus den nichtadiabatischen Startimpulsen stammen. Eckart et al. konnten zeigen, dass auch die Magnetquantenzahl m des Orbitals, aus dem das Photoelektron ionisiert wird einen maßgeblichen Einfluss auf die Ionisationswahrscheinlichkeit und den Erwartungswert des Transversalimpulses hat^{71,158}.

5. Analyse der Daten

Wie in Kapitel 4 beschrieben wurde, sind die Messgrößen, die in einem COLTRIMS-Experiment gewonnen werden, zunächst Zeitinformationen. Dieses Kapitel beschreibt, wie aus diesen Rohdaten die in den folgenden Kapiteln diskutierten, physikalisch bedeutungsvollen Größen gewonnen werden. Die ersten Schritte der Auswertung sind für den Elektronen- und Ionen-Detektor identisch: Zunächst werden die Auftrefforte auf dem Detektor aus den Laufzeitunterschieden auf den Anodendrähten berechnet und aus ihnen ein Ortsbild erstellt. Für die weitere Impulsberechnung aus den Flugzeiten und Auftrefforten muss dem Teilchen eine Masse zugeordnet werden. Abschließend müssen diese Impulsberechnungen kalibriert werden.

Bei der Datenauswertung von Fragmentationsexperimenten an komplexen Molekülen ist bereits die Zuordnung der ionischen Fragmente mit ihrer korrekten Masse eine Herausforderung. Daher geschieht die Analyse der Daten oftmals nicht geradlinig, sondern iterativ. Allgemein wählt man zunächst einen Reaktionskanal seines Interesses aus und kalibriert die Impulse für diesen Kanal. Am einfachsten geschieht die Auswahl des Reaktionskanals anhand einer Koinzidenzlinie im *PinCo* Spektrum, eines zweidimensionalen Diagramms, bei welchem ionischen Flugzeiten bzw. deren Summe(n) gegeneinander aufgetragen werden. Mithilfe von Bedingungen auf die Summenimpulse der gemessenen Teilchen kann die Auswahl des Reaktionskanals verfeinert werden. Zur Berechnung des Summenimpulses muss nicht nur die Kalibration des Spektrometers gut sein, sondern zusätzlich jedem Fragment seine korrekte Masse zugeordnet werden. An diesem Punkt kommen wir wieder an die erste Aufgabe zurück: Ohne eine feine Herausarbeitung des Reaktionskanals misslingt die Kalibration des Spektrometers, da Fehler in der Zuordnung der Massen den Zielwert der Kalibration beeinflussen.

In diesem Kapitel werden einige der Probleme und deren Lösung thematisiert, welche bei der Analyse von Multikoinzidenzexperimenten auftreten. Das Vorgehen bei der Auswertung spiegelt in gewissem Sinne auch den Aufbau dieser Arbeit wieder: Erst werden die Informationen über die Ionen ausgewertet und dann die Elektronen, welche zu den über die Ionen ausgewählten Ereignissen gehören. Erst nachdem beide Detektoren einzeln kalibriert und analysiert wurden, kann eine Verknüpfung der Informationen, die man über die Ionen und die Elektronen im Einzelnen erlangt hat, vorgenommen werden.

5.1. Berechnung der Auftrefforte auf dem Detektor

Aus den Laufzeitunterschieden der Anodensignale auf der Verzögerungsleitung kann der Auftreffort auf dem MCP berechnet werden. Dieser Auswerteschritt ist für beide Detektoren gleich und erfolgt mit Hilfe der Standardsoftware LMF2root. Die einzelnen Berechnungsschritte sowie die Detektorkalibration werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert¹³⁶. Die aus den Laufzeiten resultierenden Detektorbilder werden in Abbildung 5-1 für die Messung von Methyloxiran mit zirkular polarisiertem Licht gezeigt. An dieser Stelle ist eine Region mit verminderter Detektionseffizienz auf dem Elektronendetektor zu erwähnen (nahe der MCP-Mitte). Auch, wenn diese verminderte Detektionseffizienz das Endsignal in Fällen, in denen als Endsignal eine normierte Differenz aus zwei Datensätzen besteht, nicht beeinflusst, muss diese offensichtliche Inhomogenität in der Detektionseffizienz in den jeweiligen Auswertungen Berücksichtigung finden.

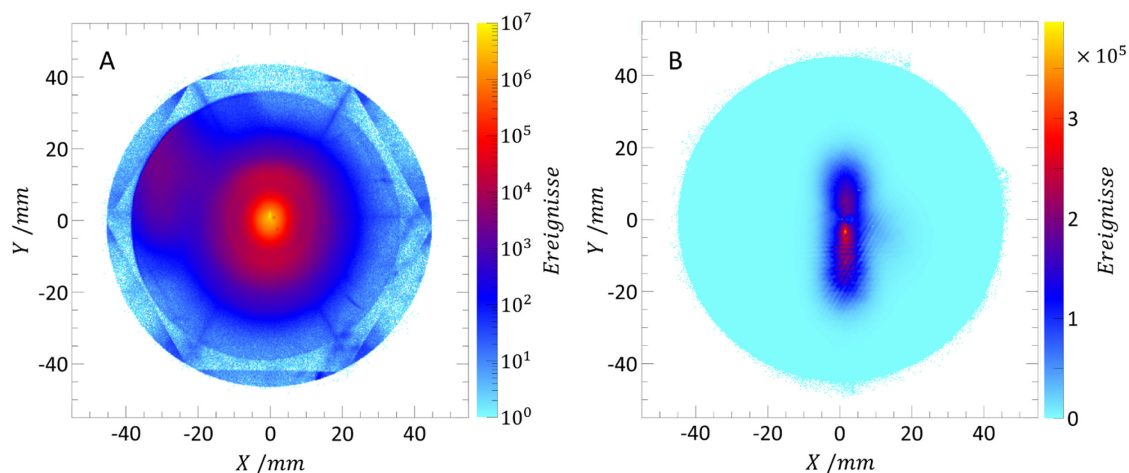


Abbildung 5-1 Ortsbilder der beiden Detektoren. Dargestellt werden die Rohdaten der ersten Treffer auf dem Detektor der Messung an Methyloxiran mit zirkular polarisiertem Licht. **A** Auftrefforte auf dem Ionendetektor. In den gezeigten Daten dominiert die Einfachionisation von Methyloxiran, weshalb der größte Teil der Ereignisse in der Nähe des Zentrums des MCPs detektiert werden. **B** Auftrefforte auf dem Elektronendetektor. Während der Ionendetektor mit den Trichter-MCPs zu Beginn dieser Arbeit unbezutzt waren, wurde der Elektronendetektor aus vorherigen Experimenten übernommen. Im Zentrum des Detektors ist eine verminderte Detektionseffizienz gut sichtbar.

5.2. Kalibration der Impulse

Ziel der Kalibration der Impulse ist, dass die Impulsverteilung von jedem Fragment symmetrisch um den Ursprung ist und damit der Summenimpuls aller Fragmente gleich oder nahe bei null (vgl. Abbildung 5-2). Die Kalibration des Elektronen- und Ionen-Detektors verläuft nach einem sehr ähnlichen Muster, welches im Folgenden beschrieben wird. Mit nur einer Beschleunigungstrecke und homogenem elektrischem Feld ohne Nachbeschleunigung und ohne magnetisches Feld reduzieren sich die zu kalibrierenden Parameter auf die folgenden Punkte:

1. Den Zeitnullpunkt. Die Zeit wird gezählt ab dem Moment, in welchem der Laserpuls das Molekül aus dem Jet trifft. Zur Bestimmung dieser Zeit wird die Transmission des Laserpulses durch einen der verwendeten dielektrischen Spiegel mit einer Photodiode aufgezeichnet und als Zeitsignal an den Computer gesendet. Abhängig von beispielsweise unterschiedlichen Kabellängen hat dieses Zeitmarkersignal einen Zeitversatz zu den restlichen Detektorsignalen. Dieser Zeitunterschied muss ermittelt werden. Mit dem Spektrometer, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, gelingt dies durch die Auswertung der Flugzeiten der Elektronen. Diese haben aufgrund der Geometrie und den angelegten Spannungen eine mittlere Flugzeit von etwa 15 ns mit einer Breite von etwa 3 ns . Der Zeitversatz wurde so gewählt, dass die Elektronenflugzeit dem berechneten Wert entsprach und die Impulse der Elektronen für zirkular polarisiertes Licht eine rotationssymmetrische Verteilung zeigten. Der Zeitnullpunkt für den Ionen-detektor orientiert sich an dem Zeitnullpunkt des Elektronendetektors. Der größte Unterschied stammt von der unterschiedlichen Kabellänge im Vakuum (der Elektronendetektor ist auf der Flansch zu- der Ionendetektor auf der Flansch abgewandten Seite montiert). Der hierdurch entstehende Unterschied des Zeitnullpunktes wurde mit dem Wert aus der Kalibration abgeglichen.
2. Die Länge des Spektrometers. Diese wird während der Konstruktion des Spektrometers mit einem Metermaß mit einer Genauigkeit von etwa einem halben Millimeter bestimmt. Die Werte, die in der Kalibration bestimmt werden, weichen daher nur wenige Prozent von dem gemessenen Wert ab. Die größten Unsicherheiten in den vorab gemessenen Werten stammen von der Unkenntnis der exakten Position des Laserfokus im Spektrometer.
3. Die Spannung über das Spektrometer. Mit Netzteilen wird von außen die Spannung über das Spektrometer Voltgenau angelegt; auch hier weicht der

Kalibrationswert nur wenige Prozent von den während des Experiments eingestellten Spannungen ab.

4. Der Impulsbeitrag aus der Geschwindigkeit der Teilchen im Jet. Wie im Kapitel 4.1.2 „Molekül-Jet“ beschrieben, wird während der Überschallexpansion die thermische Energie der gasförmigen Moleküle aus der Probe in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Die Moleküle besitzen Geschwindigkeiten von einigen hundert Metern pro Sekunde. Den entsprechenden Impuls haben die Moleküle auch zum Reaktionszeitpunkt und wirkt sich als Flugzeitabhängiger Versatz der Impulskugeln in der Detektorebene aus.
5. Die Position der Reaktionszone in der Detektorebene. Für eine Abweichung dieser von der Mitte des MCPs kann es verschiedene Möglichkeiten geben. Ein paar Beispiele hierfür sind: Der Kreuzungspunkt von Jet und Laserfokus ist nicht über der Mitte des MCPs zentriert. Die Spektrometerplatten sind nicht perfekt parallel zum Detektor, womit das elektrische Feld nicht perfekt senkrecht zur MCP-Oberfläche ist.

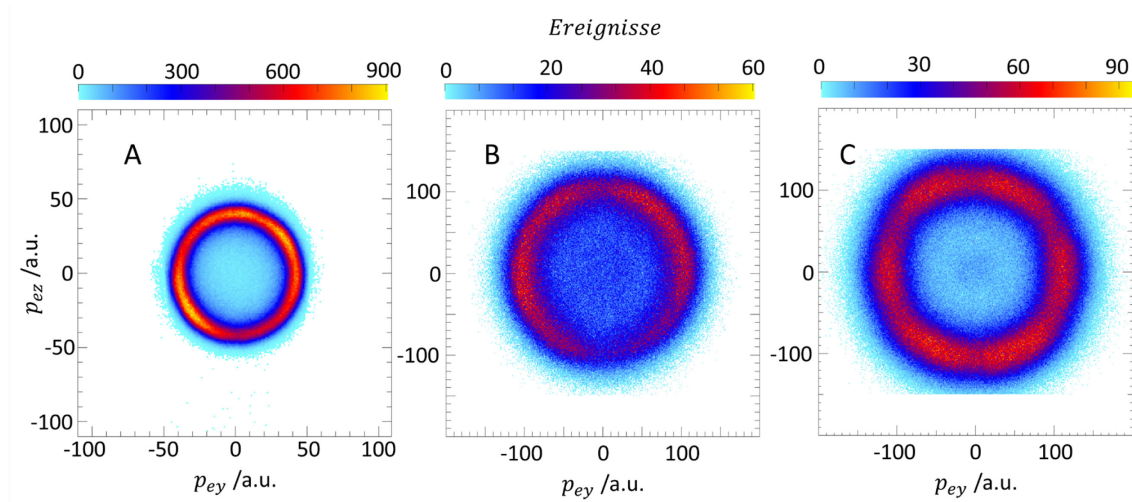


Abbildung 5-2 Kalibration der ionischen Impulse in der Analyse der Fragmentation der Ameisensäure in fünf geladene Fragmente. **A** Impulskomponenten der Protonen in der Polarisationssebene. Da die beiden Protonen anhand ihrer Impulse ununterscheidbar sind, werden in **A** die Impulskomponenten beider Protonen eingefüllt. **B** Impulskomponenten in der Polarisationssebene des Kohlenstoff-Ions. **C** Wie in **A** nur für die Sauerstoff-Ionen.

5.2.1. Fehlerdiskussion bei der Kalibration der Impulse

Die Anforderungen an eine Kalibration richten sich maßgeblich an die Auswirkungen von Fehlern bei der Kalibration auf die Beobachtungsgrößen. Die wichtigsten Beobachtungsgrößen dieser Arbeit sind normierte Differenzen von Verteilungen und (relativen) Winkeln von Impulsvektoren. Fehler in der Kalibration der Impulse wirken sich sehr unterschiedlich auf die beiden Beobachtungsgrößen aus. Verzerrungen der Impulsverteilungen wurden nicht beobachtet, daher beschränkt sich die folgende Diskussion der Impulskalibration auf die Fehler beim Bestimmen des Impulsnullpunktes.

1. Auswirkung von Fehlern in der Wahl des Impulsnullpunktes auf normierte Differenzen: Chirale Signale sind traditionell klein und werden daher für gewöhnlich nicht in Bezug zu einer absoluten Null, sondern in Bezug zu dem Signal ausgewertet, welches ein spiegelsymmetrisches Szenario (das spiegelsymmetrische Molekül oder das spiegelsymmetrische Licht) erzeugt. Eines der Herausstellungsmerkmale dieser Arbeit ist die Betrachtung hochdifferentieller Größen. Da Fehler in der Kalibration sich auf beide Szenarien gleichermaßen auswirken, und die normierte Differenz immer zwischen Datenpunkten mit dem gleichen Kalibrationsfehler ausgeführt wird, wird lediglich die Achsenbeschriftung im Endgraphen beeinflusst. Die Unabhängigkeit von einer Kalibration wird beispielsweise im Abschnitt 8.3 „Verbindung zwischen *PICD* und *PECD* bei der Messung an Methyloxiran“ demonstriert. Dort wird (potentiell) unabhängig von jeder Kalibration die differentielle Ionisationswahrscheinlichkeit von Methyloxiran als Funktion der Ionenflugzeit und einer Ortskoordinate auf dem Ionendetektor betrachtet. Der Vergleich mit dem Spiegelsymmetrischen Molekül fungiert somit als interne Referenz.

Wird jedoch in der Enddarstellung über eine berechnete Koordinate integriert, so führt ein Fehler in der Impulskalibration zu einer Vermischung der Koordinaten. Dies wird in Abbildung 5-3 demonstriert. Hier führt ein Fehler von 10 % des Impulserwartungswertes in Flugzeitrichtung bei Integration über φ zu einer Verschlechterung in der Energieauflösung (hier in p_t , der Impulskomponente transversal zur Lichtpropagationsrichtung). Bei einer Auftragung beispielsweise des *PECD* als Funktion von p_{ex} und p_{et} wird über die dritte Koordinate φ integriert. Ein Fehler in der Kalibration der Impulskomponente in Flugzeitrichtung führt über die verringerte Energieauflösung jedoch nur zu einer Änderung des *PECD*, wenn hierdurch die Energieabhängigkeit des *PECD* nicht mehr korrekt wiedergegeben werden kann.

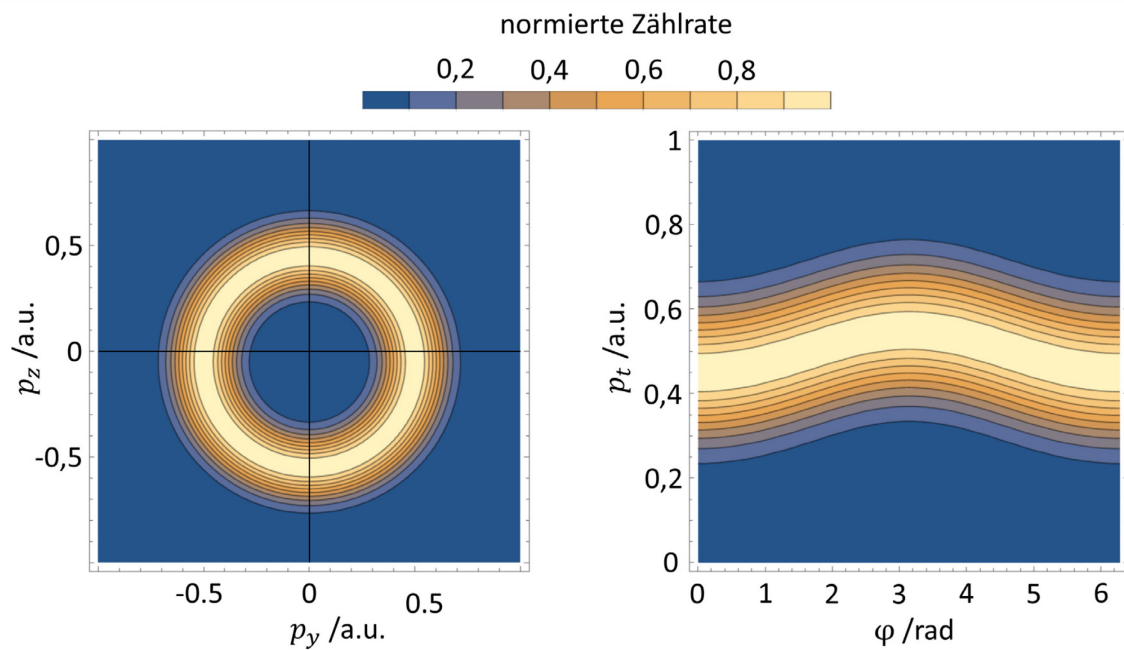


Abbildung 5-3 Auswirkung von Fehlern bei der Impulskalibration auf die Energieauflösung. Links: Simulierte Verteilung der Photoelektronen mit Parametern wie in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Über die dritte Dimension p_x wurde integriert, das Zentrum der Verteilung wurde analog zu einem Fehler der Impulskalibration in Flugzeitrichtung um 10 % des Impulserwartungswertes in Richtung negativer p_z verschoben. Rechts: Die Transformation der linken Darstellung in Zylinderkoordinaten. Bei Integration über φ werden offensichtlich verschiedene radiale Bereiche der Verteilung vermischt. Die Funktionaldeterminante wurde bei der Transformation nicht berücksichtigt und hat keine Auswirkung auf die Aussage dieser Graphik.

2. Auswirkung von Fehlern in der Wahl des Impulsnullpunktes auf (relativ-) Winkel: Insbesondere bei der Untersuchung der ionischen Fragmente dient die Energie der Fragmente meist in der Form des *KER* lediglich als Auswahlkriterium. Die in dieser Arbeit diskutierte Größe ist öfter die Richtungsverteilung der Impulsvektoren im Laborsystem oder Relativwinkel zwischen Vektoren. Die Auswirkung von Fehlern in der Impulskalibration auf Fehler in den Winkelverteilungen wird in Abbildung 5-4 diskutiert.

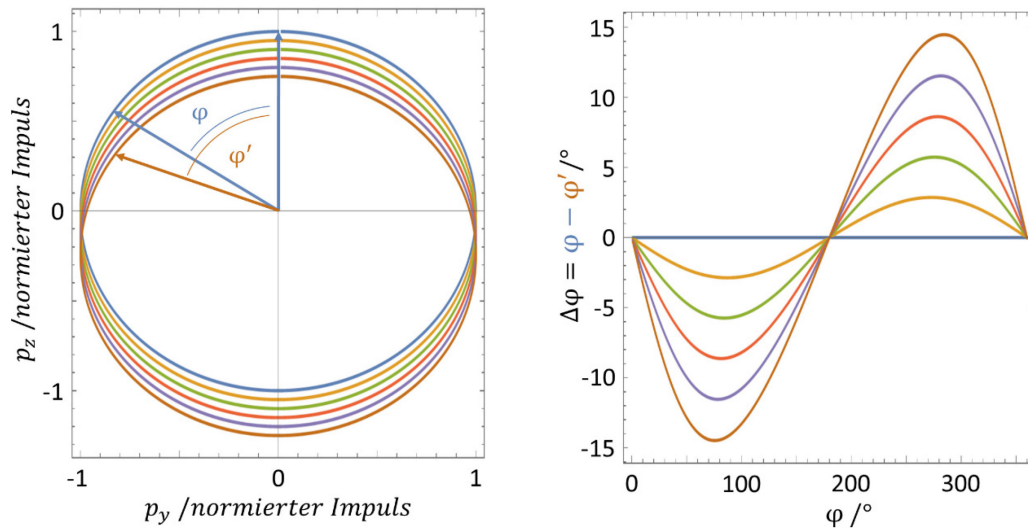


Abbildung 5-4 Abschätzung von Winkelfehlern aufgrund von Fehlern bei der Impulskalibration. Links: Schnitt durch eine Impulskugel für $p_x = 0$. Der Betrag des Impulses wurde auf eins normiert. Entsprechend einem Fehler in der Kalibration in Flugzeitrichtung wurde jeder Wert der korrekt kalibrierten Impulsverteilung (blau) um 5 % (ocker), 10 % (grün), 15 % (orange), 20 % (violett) und 25 % (braun) des Impulsbetrages in Richtung negativer Flugzeitrichtung verschoben. Durch diesen Versatz wird einem Punkt auf der Impulskugel nicht mehr der korrekte Winkel φ zugeordnet, sondern der fehlerhafte Winkel φ' . Rechts: Winkelfehler $\Delta\varphi = \varphi - \varphi'$ für verschiedene Fehler in der Impulskalibration in Flugzeitrichtung p_z .

Wird ein Winkel in Bezug auf das Laborsystem untersucht, lassen sich die erzeugten Fehler leicht wie in Abbildung 5-4 abschätzen. Ist nun jedoch die untersuchte Größe ein Relativwinkel zwischen beispielsweise einem Elektron- und Ionenimpuls, wird die Abschätzung erheblich komplexer.

5.3. Identifizierung des Reaktionskanals

Im besten Fall kann der gewünschte Reaktionskanal bereits mithilfe des PinCo-Spektrums identifiziert werden. In diesem werden n Photoionen aus einer Reaktion als Summen ihrer Flugzeiten aufgetragen. Die Nummerierung der Fragmente erfolgt zunächst anhand ihrer Auftreffreihenfolge auf dem Ionendetektor. Da das verwendete Spektrometer lediglich aus einer Beschleunigungsstrecke der Länge s mit homogenem elektrischen Feld E besteht, kann die z Komponente des ionischen Impulses p_{iz} durch die einfache Formel

$$p_{iz} = -\frac{q_i \cdot E \cdot t_i}{2} + \frac{m_i \cdot s}{t_i} \quad (21)$$

beschrieben werden. q_i ist hierbei die Ladung des Ions i mit der Masse m_i . Die Erfüllung der Impulserhaltung in Flugzeitrichtung ($\sum p_{iz}^n = 0$) führt zu einer scharfen Linie, wie sie in Abbildung 5-5 zu sehen ist. Die Position auf dieser scharfen Linie gewährt Zugang zu einem Teil der Molekülorientierung: Starten die Teilchen, deren Summenflugzeit auf der X-Achse aufgetragen ist, mit dem Impuls aus der Coulombexplosion in Richtung des Ionendetektors, so haben diese in Summe eine kurze Flugzeit (hier etwa 1150 ns). Aufgrund der Impulserhaltung müssen die anderen Fragmente in die entgegengesetzte Richtung starten und haben eine längere Summenflugzeit (hier etwa 7050 ns). Ist das Molekül in Bezug zur Flugzeitrichtung umgekehrt orientiert, so haben die Fragmente 3, 4 und 5 in Abbildung 5-5 eine kürzere Flugzeit (etwa 6900 ns) und die Fragmente 1 und 2 eine längere (etwa 1300 ns).

Der Vorteil an dieser Identifizierung des Reaktionskanals ist, dass hier zu den Fragmenten noch keine Massen zugeordnet werden müssen. Überlappen die Flugzeitverteilungen zweier Fragmente mit unterschiedlichen Massen, kann ihnen ohne Weiteres nicht fehlerfrei ihre korrekte Masse zugeordnet werden. Die Länge der Linie gibt Aufschluss über den KER , der in der Reaktion frei wird. Der KER ist die in der Reaktion freiwerdende kinetische Energie aller ionischen Fragmente und wird berechnet durch $KER = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}$. \vec{p}_i ist hier der Impuls des Fragments i welches die Masse m_i besitzt. Ein kleiner KER führt zu kleinen Impulsvektoren und der Flugzeitunterschied, zwischen dem Fall, in dem das Fragment auf den Detektor zu startet oder dem, in dem es von diesem weg startet, ist klein. Als Resultat ist auch die PinCo-Linie kurz. Die Breite der Linie lässt zudem Rückschlüsse auf die Impulsauflösung in Flugzeitrichtung zu.

Allerdings sind auch bei der Detektion aller ionischen Fragmente nicht alle Beiträge berücksichtigt: Entsteht bei einer Reaktion ein ungeladenes Fragment, so erhält dieses im Zuge der Dissoziation von den anderen Fragmenten durchaus einen Impulsbeitrag, welcher die *PinCo*-Linie verbreitert. Auch der Impuls der Photoelektronen muss berücksichtigt werden. Dieser ist in den Experimenten der vorliegenden Arbeit mit der Größe eines *a. u.* vergleichsweise klein, kann jedoch beispielsweise in Synchrotron-Experimenten in der Form von Auger-Elektronen mehrere Dutzend *a. u.* betragen.

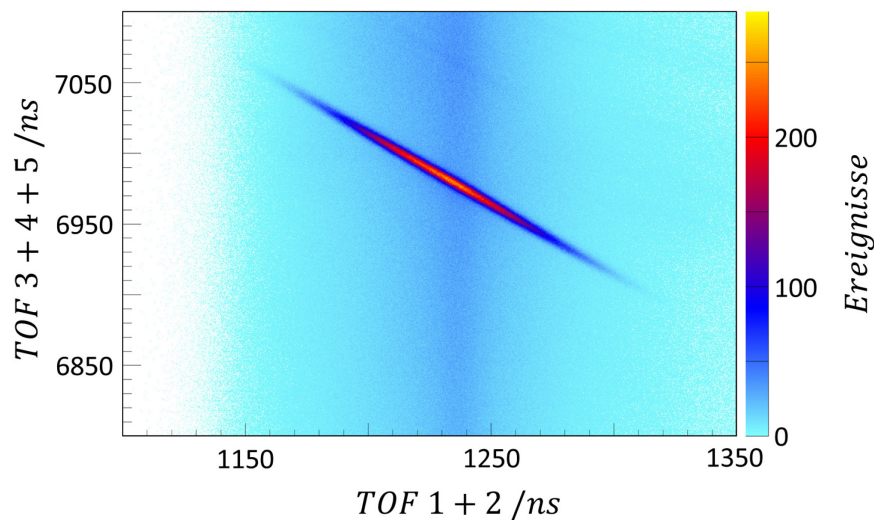


Abbildung 5-5 *PinCo* der vollständigen Fragmentation von Ameisensäure ($\text{CHOOH} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O}^+ + \text{O}^+ + \text{H}^+ + \text{H}^+$). Hierbei wird die Summe der ionischen Flugzeiten der ersten beiden Treffer auf dem Detektor (die beiden Protonen) gegen die Summe der ionischen Flugzeiten der letzten drei Treffer auf dem Detektor aufgetragen. Die erkennbare scharfe Linie spiegelt die Impulserhaltung in Flugzeitrichtung ($\sum p_{iz}^n = 0$) wider.

Im Falle der Fragmentation der Ameisensäure in fünf Teilchen stellte zumindest die Zuordnung der Massen kein Problem dar und nach der Kalibration der Impulse, wie sie in einem der vorherigen Abschnitte skizziert wurde, konnte durch das Setzen von Summenimpulsbedingungen in allen drei Komponenten der gewünschte Reaktionskanal noch feiner ausgeschnitten werden.

5.4. Zuordnung der Fragmente

Ein schwieriges Problem, welches sich aus der Untersuchung der Fragmentation komplexerer Moleküle ergibt, ist die Zuordnung von Signalen auf dem Detektor und den tatsächlichen Fragmenten des Moleküls. Im einfachsten Fall lassen sich die Fragmente anhand ihrer ionischen Flugzeit zuordnen. Selbst in diesem Fall ist es von Vorteil für jedes Ereignis die Zuordnung zwischen Treffer auf dem Detektor und dem Fragment zu überdenken: Je mehr Fragmente in Koinzidenz gemessen werden sollen, desto wahrscheinlicher ist es, dass sich ein Fremdsignal (elektronische Störung oder ein realer Treffer auf dem Detektor, welcher nicht aus dem zu untersuchenden Molekül stammt) zwischen die gesuchten Treffer mischt und somit zur Verwerfung des ganzen Ereignisses führt. Noch dringlicher wird das Problem, wenn sich die verschiedenen Fragmente in ihrer Flugzeitverteilung aufgrund ihrer Startimpulse in Flugzeitrichtung überschneiden. In diesem Fall lassen sich die Fragmente nur noch bei bestimmten Molekülorientierungen zuordnen. Im Fall von identischen Massen ist eine Zuordnung ausgeschlossen.

Für den Fall von moderaten Spektrometerspannungen und unterschiedlichen Fragmentmassen implementierten Martin Pitzer und Allan Johnson einen ersten Algorithmus, welcher eine neue Zuordnung von Treffern auf dem Detektor und den Fragmenten des Moleküls ermöglicht¹³⁵. Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit überarbeitet und auch auf andere Probleme angepasst. Die grundlegende Idee ist, dass die korrekte Massen-Zuordnung den kleinsten Summenimpuls haben muss.

5.4.1. Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses

Der Impuls der einzelnen Fragmente wird aus der Masse des Fragments, der Flugzeit und dem Auftreffort auf dem Detektor bestimmt. Wird dem Fragment eine falsche Masse zugeordnet, ist auch die Impulsberechnung fehlerhaft. Während der Summenimpuls aller Fragmente

$$P_{\Sigma xyz} = |\sum \vec{p}_{i,x}| + |\sum \vec{p}_{i,y}| + |\sum \vec{p}_{i,z}| \quad (22)$$

ohne Berücksichtigung von Photonen- und Elektronenimpulsen gleich null sein muss, weicht der Summenimpuls bei fehlerhafter Zuordnung der Fragmente von diesem idea-

len Wert ab. Somit braucht man lediglich alle Kombinationsmöglichkeiten der Zuordnung von Treffern auf dem Detektor zu Fragment des Moleküls zu testen und die Kombination mit dem kleinsten Summenimpuls zu ermitteln.

Ordnet man jedem der n Treffer auf dem Detektor ein zufälliges der m Fragmente zu, so ergeben sich n^m Möglichkeiten der Zuordnung. Zum Sparen von Rechenzeit werden an die durchzuprobierenden Kombinationen zwei weitere Bedingungen gestellt: Jedes Fragment kommt nur einmal vor und die Zuordnung kommt nur in Frage, wenn der Treffer in einem für das Fragment charakteristischem Flugzeitfenster auftritt. Die Reduktion der auszutestenden Kombinationsmöglichkeiten ist in Abbildung 5-6 skizziert.

Anschließend wird für jede der verbleibenden Kombinationsmöglichkeiten der Summenimpuls berechnet und die Zuordnungen nach aufsteigendem Summenimpuls sortiert. Liegt der Summenimpuls unterhalb eines gewählten Wertes, wird die Zuordnung mit dem kleinsten Summenimpuls gewählt. Liegen der Summenimpuls der besten Kombinationsmöglichkeit und der der zweitbesten nahe beieinander, so muss je nach Fall entschieden werden, ob trotzdem nur die erste Kombinationsmöglichkeit verwendet wird, alle beide, oder ob das Ereignis verworfen werden soll.

Wie gut die Zuordnung der Fragmente anhand des kleinsten Summenimpulses ist, hängt von mehreren Faktoren ab. Sie gelingt gut, wenn eine fehlerhafte Zuordnung der Fragmente eine größere Abweichung in $P_{\Sigma xyz}$ von dem Idealwert 0 erzeugt, als die Photonen- und Elektronenimpulse sowie die endliche Impulsauflösung in der Messung. Die Abweichung in $P_{\Sigma xyz}$ lässt sich leicht berechnen. In der folgenden Analyse beschränken wir uns auf ein einfaches Spektrometer mit nur einer homogenen Beschleunigungsstrecke, welches durch die Länge und die Beschleunigungsspannung vollständig beschrieben werden kann. Ferner betrachten wir nur Molekülaufbrüche in zwei einfach geladene Fragmente mit einem scharfen Impuls aus der Coulombexplosion.

Fragment	E^+	0	0	0	1	1
	D^+	0	0	0	1	1
	C^+	0	0	1	0	0
	B^+	1	1	0	0	0
	A^+	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer auf Detektor				

Fragment	E^+	0	0	0	1	1
	D^+	0	0	0	1	1
	C^+	0	0	1	0	0
	B^+	1	1	0	0	0
	A^+	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer auf Detektor				

Fragment	E^+	0	0	0	1	1
	D^+	0	0	0	1	1
	C^+	0	0	1	0	0
	B^+	1	1	0	0	0
	A^+	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer auf Detektor				

Fragment	E^+	0	0	0	1	1
	D^+	0	0	0	1	1
	C^+	0	0	1	0	0
	B^+	1	1	0	0	0
	A^+	1	1	0	0	0
		1	2	3	4	5
		Treffer auf Detektor				

Abbildung 5-6 Mögliche Zuordnungen von Treffern auf dem Detektor und Fragment des Moleküls. Hier ist ein Ereignis dargestellt bei dem fünf Treffer auf dem Detektor fünf Fragmenten zugeordnet werden sollen. Tritt der Treffer in dem für das Fragment charakteristischen Flugzeitfenster auf, ist dies in der Matrix mit einer 1 vermerkt, andernfalls wird eine 0 eingefüllt. Offensichtlich überlappen die Flugzeiten der Fragmente A^+ und B^+ , sowie D^+ und E^+ . Unter der Berücksichtigung aller Kombinationsmöglichkeiten, die ausschließlich Einträge mit einer 1 beinhalten und der Forderung, dass jedes Fragment lediglich einmal vorkommen darf, ergeben sich die vier angegebenen Kombinationsmöglichkeiten. Die Art der Darstellung wurde in Anlehnung an die Arbeit von Martin Pitzer erstellt¹³⁵.

Schon in diesem einfachen Modell lassen sich einige Aussagen treffen, wie stark eine falsche Zuordnung sich in einer Abweichung in $P_{\Sigma xyz}$ widerspiegelt. Unterschiedliche Faktoren beeinflussen, wie gut sich die Fragmente mithilfe dieser Methode zuordnen lassen:

1. Die Massendifferenz der zu unterscheidenden Fragmente beeinflusst das Gelingen der Zuordnung maßgeblich. Eine große Massendifferenz (absolut und insbesondere auch relativ zu den Massen der Fragmente) erzeugt bei falscher Zuordnung eine große Abweichung in $P_{\Sigma xyz}$ wodurch die Zuordnung einfach wird. Ein Beispiel, wie die Massendifferenz $P_{\Sigma xyz}$ beeinflusst, befindet sich in Abbildung 5-7 A im Vergleich mit B.
2. Die Länge des Spektrometers und die angelegte Beschleunigungsspannung wirken sich bei falscher Fragment-Zuordnung auf $P_{\Sigma xyz}$ aus. Im Grenzfall einer sehr

hohen Beschleunigungsspannung spielt der Impuls der Fragmente für deren Flugzeit keinerlei Bedeutung und die Zuordnung gelingt über die Flugzeit der Ionen. Abbildung 5-7 zeigt, dass für geringere Spannungen der Einfluss von Spektrometerlänge und Beschleunigungsspannung auf $P_{\Sigma xyz}$ komplex ist.

3. Der Betrachtung des Grenzfalles aus Punkt 2 folgend hat auch der Impuls der Fragmente (damit auch der *KER*) einen Einfluss auf die Größe $P_{\Sigma xyz}$. Dies wird in Abbildung 5-7 B im Vergleich mit C bestätigt.
4. Nur wenn das schwerere Fragment mit einem genügend großen Impuls in Richtung des Detektors startet, kann dessen Flugzeit kürzer sein als die des leichteren Fragmentes, welches in entgegengesetzter Richtung startet. Somit beeinflusst auch die Molekülorientierung die Größe $P_{\Sigma xyz}$ (nicht gezeigt).

Führt eine falsche Zuordnung der Fragmente zu einer Abweichung in $P_{\Sigma xyz}$ welche größer, als die experimentelle Unsicherheit in $P_{\Sigma xyz}$ ist, gelingt die Zuordnung der Fragmente problemlos. Nähern sich die experimentelle Unsicherheit in $P_{\Sigma xyz}$ und dessen Änderung durch eine falsche Zuordnung an, so führt die Bedingung auf eine erfolgreiche Zuordnung der Fragmente zu einer Selektion bestimmter Molekülorientierungen und Impulse der Fragmente (*KER*). Ist die Unsicherheit in $P_{\Sigma xyz}$ größer als eine Änderung in $P_{\Sigma xyz}$ durch eine falsche Zuordnung der Fragmente, ist die Zuordnung dieser anhand des kleinsten Summenimpulses keine geeignete Methode.

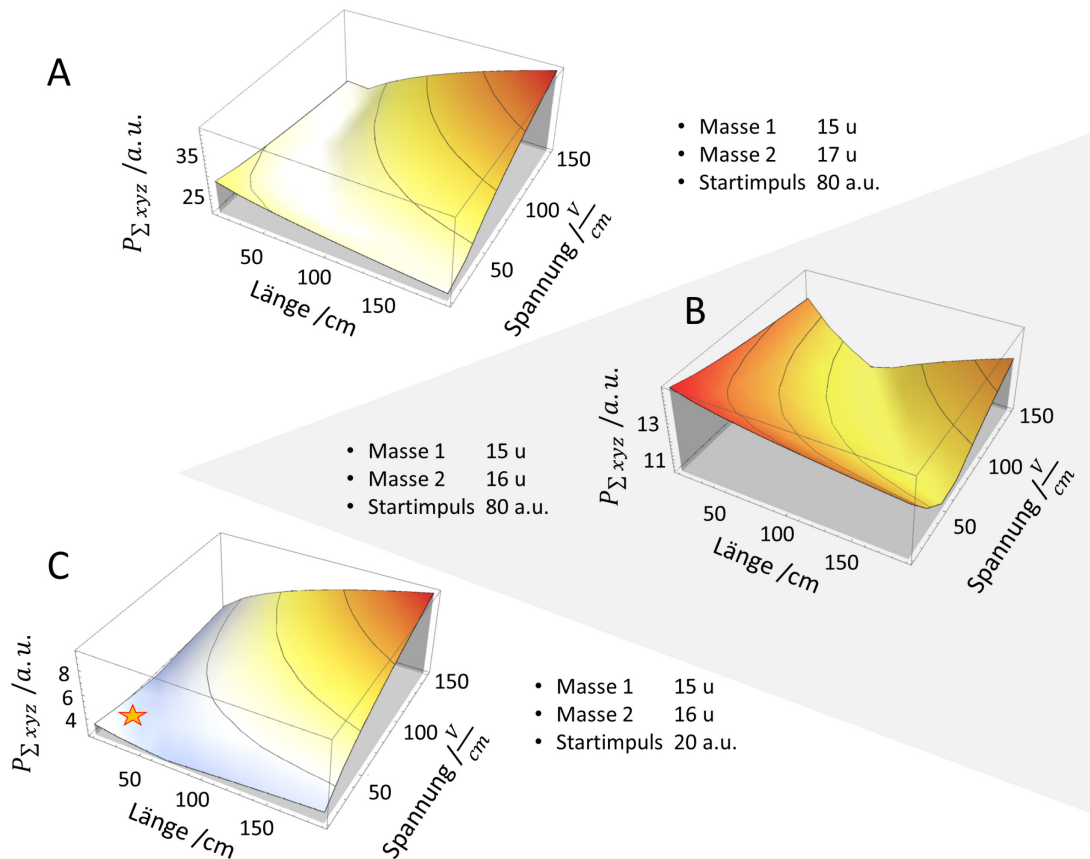


Abbildung 5-7 Einfluss verschiedener Faktoren auf die Größe $P_{\Sigma xyz} = |\sum \vec{p}_{i,x}| + |\sum \vec{p}_{i,y}| + |\sum \vec{p}_{i,z}|$ bei einer falschen Zuordnung der Fragmente. In **A** haben die zu trennenden Fragmente einen Massenunterschied von 2 u und einen Startimpuls der einzelnen Fragmente aus der Coulombexplosion von 80 a.u. $P_{\Sigma xyz}$ wird als Funktion der Spektrometerlänge und der Beschleunigungsspannung dargestellt. Der durch die falsche Zuordnung der Fragmente erzeugte Fehler in $P_{\Sigma xyz}$ ist für gewöhnlich groß genug, um eine eindeutige Zuordnung der Fragmente bei gewöhnlichen Unsicherheiten im Summenimpuls zu gewährleisten. In allen Graphen ist nur eine Molekülorientierung gezeigt bei welcher das schwerere Fragment auf den Detektor zu startet. **B** gleiches Szenario wie in **A**, allerdings für einen Massenunterschied von nur einem a.u. Erwartungsgemäß ist der Fehler in $P_{\Sigma xyz}$ hier kleiner als in **A**. Allerdings findet die schlechteste Zuordnung bei einer höheren Spannung und einem längeren Spektrometer statt als in **A**. **C** Gleiches Szenario wie in **B** mit einem Startimpuls von 20 a.u. aus der Coulombexplosion. Offenbar beeinflusst auch der Impuls der Fragmente die Güte der Zuordnung. Im Vergleich zu **B** fallen die Werte von $P_{\Sigma xyz}$ kleiner aus und auch die Abhängigkeit von der Länge des Spektrometers und der Beschleunigungsspannung hat sich verändert.

5.4.2. Zuordnung anhand des Ort-Flugzeit-Spektrums

Ist die Unsicherheit des Summenimpulses größer, als die Abweichung in $P_{\Sigma xyz}$ durch eine falsche Zuordnung der Fragmente, gelingt die Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses nicht. Eine Lösung dieses Problems besteht in manchen Fällen darin,

die drei dimensionalen Impulsvektoren nicht zu einem Summenimpuls zusammen zu fassen, sondern einzeln auszuwerten.

Haben die Fragmente einen relativ wohl definierten Impuls, so landen die Fragmente im „Ort-Flugzeit-Spektrum“, einer Auftragung der Flugzeit gegen eine Ortskoordinate, auf einer scharf umrissenen, eiförmigen Linie (Abbildung 5-8, grüne und rote Linie). Hier kann die Zuordnung der Fragmente anhand der „Kugelschale“ erfolgen, auf welcher das Fragment landet. Die Auswirkungen von Unsicherheiten im Summenimpuls zeigt Abbildung 5-8. Die scharfe „Kugelschale“ bekommt eine Dicke und der Bereich, in dem sich die Kugelschalen überschneiden ein Volumen.

Das Vorgehen zur Zuordnung der Fragmente ist analog zu der Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses, in dem alle sinnvollen Kombinationsmöglichkeiten durchgetestet werden (vgl. Abbildung 5-6). Lediglich der Wert, welcher jeder Kombinationsmöglichkeit zugeordnet wird, ist unterschiedlich. Hier ist es die Summe der Abstände von jedem Fragment zur „Kugelschale“ im Ort-Flugzeit-Spektrum:

$$F_{\Sigma xyTOF} = \sum \left| \frac{(x-x_{mean})^2}{Halbachse_x^2} + \frac{(y-y_{mean})^2}{Halbachse_y^2} + \frac{(TOF-TOF_{mean})^2}{Halbachse_{TOF}^2} \right| i. \quad (23)$$

Dieser Ansatz ermöglicht auch eine erfolgreiche Zuordnung der Fragmente in dem Überschneidungsbereich der beiden „Kugelschalen“ im Ort-Flugzeit-Spektrum, falls sich ein Fragment im Überschneidungsbereich befindet und das andere nicht. Abbildung 5-8 zeigt ein Beispiel, bei welchem die in diesem Abschnitt vorgestellte Zuordnung gelingt und die Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses nicht. Der Startimpuls, die Spektrometerlänge und die Beschleunigungsspannung entsprechen der Position des roten Sterns in Abbildung 5-7 C mit einer Länge von 8 cm, einer Beschleunigungsspannung von $20 \frac{V}{cm}$ und einem Startimpuls von 20 a. u. Während die dünne grüne und rote Linie das resultierende Ort-Flugzeit-Spektrum für einen scharfen Impuls aus der Coulombexplosion mit scharfem Summenimpuls zeigt, gibt die breite blaue und orangene Linie im Ort-Flugzeit-Spektrum an, wie sich eine Unsicherheit von 6 a. u. im Summenimpuls auf das Ort-Flugzeit-Spektrum auswirkt. Die Unsicherheit im Summenimpuls wurde zu gleichen Teilen auf die Impulse der beiden Fragmente verteilt. Durch die Unsicherheit im Summenimpuls wird die „Kugelschale“ im Ort-Flugzeit-Spektrum dicker, eine Zuordnung bleibt weiterhin für die meisten Orte auf den „Kugelschalen“ fehlerfrei möglich. Abbildung 5-7 C zeigt, dass eine falsche Zuordnung der Fragmente zu $P_{\Sigma xyz} = 3,3$ a. u. führt. Eine Unsicherheit von 6 a. u. macht somit eine Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses unmöglich.

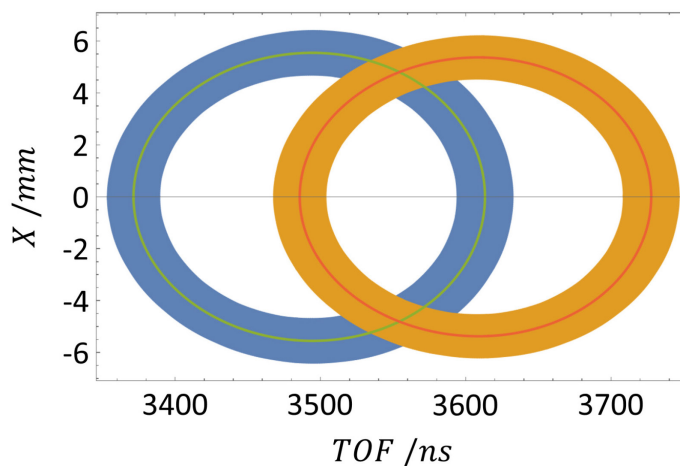


Abbildung 5-8 Simuliertes Ort-Flugzeit-Spektrum eines zwei-Teilchen-Aufbruches. Der Y-Wert wurde um die Null geschnitten. Implementiert wurde ein Spektrometer mit einer Länge von 8 cm, einer Beschleunigungsspannung von $20 \frac{V}{cm}$ und einem Startimpuls von $20 a.u.$. Die Parameter entsprechen denen in Abbildung 5-7 C, gekennzeichnet durch den roten Stern. Der schmale grüne und die breite blaue Ellipsoid korrespondieren zu einem Fragment der Masse $15 a.u.$, der schmale rote und die breite orangene Ellipsoid zu einem Fragment der Masse $15 a.u.$. Der Übergang vom schmalen auf den breiten Ellipsoiden zeigt, wie sich ein zufällig orientierter Impulsübertrag von $6 a.u.$, der sich gleichmäßig auf beide Fragmente verteilt, auf das Ort-Flugzeit-Spektrum auswirkt. Während Abbildung 5-7 zeigt, dass eine Unsicherheit im Summenimpuls von $6 a.u.$ die Zuordnung anhand des kleinsten Summenimpulses unmöglich macht, erscheinen die Impulskugeln- bis auf den Bereich in dem sich die Kugeln überschneiden- im Ort-Flugzeit-Spektrum weiterhin klar trennbar.

Allerdings sollte auch bei der Zuordnung anhand des Ionen-Ort-Flugzeit-Spektrums beachtet werden, dass auch hier eine erfolgreiche Zuordnung einige Aufbrüche anderen gegenüber bevorteilt. Offensichtlich werden nicht alle Molekülorientierungen gleich gut zugeordnet: Molekülorientierungen, bei welchen ein Fragment in dem Überschneidungsvolumen beider „Kugelschalen“ landet, werden nicht so häufig (korrekt) zugeordnet. Auch geht diese Art der Zuordnung der Fragmente mit einer starken Selektion der Beträge der Impulsvektoren jedes Fragmentes einher, was einer leichten Abwandlung einer Selektion im *KER* entspricht^{dd}.

^{dd} Auch bei dieser Art der Zuordnung darf die Summe der Abweichungen von den „Kugelschalen“ einen Wert nicht überschreiten.

5.4.3. Zuordnung anhand der Geometrie des Moleküls

Insbesondere in der organischen Chemie bestehen Moleküle oft nur aus einer kleinen Anzahl von unterschiedlichen Atomen. Folglich haben auch die in einem COLTRIMS-Experiment untersuchten Molekülfragmente unter Umständen identische Massen. Zur vollständigen Analyse ist man daran interessiert, auch diese Fragmente ihrem Ursprung aus dem Molekül zuordnen zu können. Da die bisher vorgestellten Methoden zur Zuordnung der Fragmente ausschließlich auf deren Massendifferenz beruhen, können diese zur Lösung dieses Problems nicht herangezogen werden.

Eine Möglichkeit diese doch ohne größeren Aufwand trennen zu können, wäre durch unterschiedliche Energien, die die Fragmente in der Fragmentation erhalten. Wie jedoch im Zuge dieses Abschnittes gezeigt wird, reicht dieses Kriterium in dem präsentierten Fall nicht aus, um eine eindeutige Zuordnung vornehmen zu können. Auch bei der Auswertung anderer Aufbruchkanäle und anderer Moleküle konnte die Zuordnung von zwei gleichschweren Fragmenten ausschließlich anhand ihrer kinetischen Energie nicht erfolgen.

In einem alternativen Ansatz können auch interne Koordinaten zur Zuordnung genutzt werden, sofern alle Molekülfragmente in Koinzidenz gemessen werden. Eindrucksvoll hat dies bei der Auswertung des 5-Teilchen-Aufbruchs der Ameisensäure funktioniert. Hier gilt es, die beiden Protonen und die beiden Sauerstoff-Ionen korrekt zuzuordnen^{ee}. Allein das Kohlenstoff-Ion kann anhand seiner Fragmentmasse zugeordnet werden.

Als erster Schritt erfolgt eine Koordinatentransformation: Alle linearen Impulsvektoren wurden im Raum gleichermaßen so gedreht, dass der Impulsvektor vom Kohlenstoff C in die Richtung der X-Achse zeigt (Abbildung 5-9) und die Impulsvektoren der beiden Sauerstoff-Ionen in der XY-Ebene liegen. Welches der beiden Sauerstoff-Ionen in positive Y-Richtung liegt, ist zunächst weiterhin unbekannt.

Abbildung 5-9 zeigt die Richtungen der Impulsvektoren beider Protonen in dem eben beschriebenen Koordinatensystem. Das Proton, dessen Impulsvektor in die gleiche Richtung zeigt, wie das C-Atom, wurde als H1 identifiziert und das andere als H2 (vgl. Abbildung 6-6). Vom Winkel zwischen der X-Achse (und somit dem Impulsvektor des Kohlenstoff -Ions) und dem linearen Impulsvektor des H1 wurde verlangt kleiner als

^{ee} Dieser Ansatz zur Zuordnung der Fragmente wurde auch in einer Publikation des Autors dieser Arbeit beschrieben.³⁰ Die Erklärung dieses Abschnittes orientiert sich an den dortigen Ausführungen.

66,4° zu sein, während für H2 Winkel zwischen 66,4° und 143° gefordert wurden. Diese doppelte Bedingung sowie der Sicherheitsabstand der Winkel zwischen H1 und H2 erhöhen die Sicherheit in der Zuordnung. Gleichzeitig bewirkt diese Auswahl eine Selektion von Ameisensäuremolekülen, welche in der Syn-Konformation vorliegen. Der Vergleich der Anzahl der Protonen, welche in der Region des H1 und der des H2 auftreten, bestätigt, dass diese Konformation die Vorherrschende ist. Auch die Literatur bestätigt die Syn-Konformation gegenüber der Cis-Konformation als stabileres Konformer¹⁵⁹.

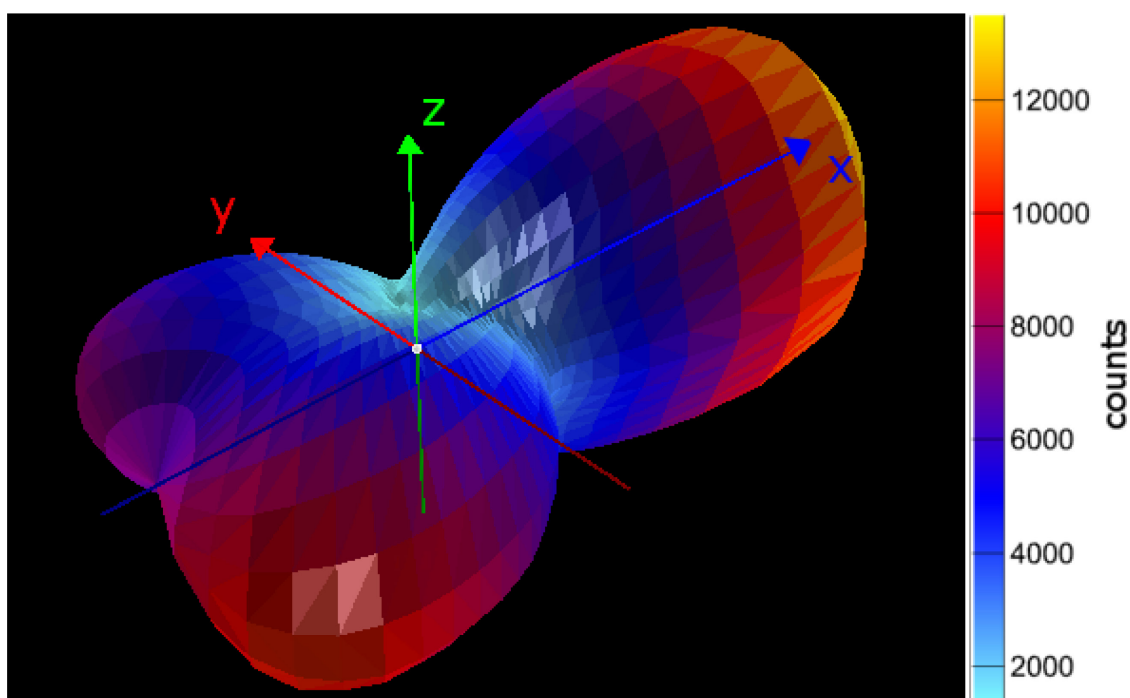


Abbildung 5-9 Darstellung der linearen Impulsvektoren beider Protonen zur Zuordnung der Fragmente. Der lineare Impuls des C-Atoms definiert die positive X-Achse; die linearen Impulse der Sauerstoffatome liegen in der XY-Ebene. Der Winkel in dem Koordinatensystem zeigt die Richtung der linearen Impulsvektoren an, der Abstand vom Koordinatenursprung sowie die Farbe die Anzahl der Ereignisse in der entsprechenden Richtung. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors, die im Rahmen dieser Arbeit entstand.³⁰

Da die Enantiomere sich in der Impulskomponente in Z-Richtung unterscheiden, haben diese Auswahlkriterien keinen Einfluss auf die Verteilung in $\cos(\alpha)$ und damit auch keinen Einfluss auf die Verteilung der Enantiomere^{ff}. Experimente an partiell deuterierter

^{ff} Die Größe $\cos(\alpha)$ beschreibt mit α den Winkel zwischen dem Impulsvektor des Protons und der Normale auf der O=C=O Ebene. Eine genauere Einführung erfolgt im Kapitel 6.3

Ameisensäure (HCOOH) haben bestätigt, dass es vor und während der Coulombexplosion zu keiner Protonenmigration kommt¹⁶⁰. Ein Austausch der beiden Protonen während der Coulombexplosion würde diese Art der Zuordnung unmöglich machen.

Das Sauerstoffatom, welches im gleichen Halbraum (getrennt durch die XZ-Ebene) liegt wie das H₂ ist das O₂ Atom.

Anhand der zuvor beschriebenen Methode können die Fragmente gleicher Masse mit hoher Genauigkeit anhand der geometrischen Struktur zugeordnet werden. Abbildung 5-10 zeigt, dass die massengleichen Fragmente in der Coulombexplosion durchaus unterschiedliche kinetische Energien erhalten, diese sich jedoch für eine Zuordnung allein anhand der kinetischen Energien zu stark überschneiden. Interessanterweise spiegelt sich der Unterschied in der Bindungslänge zwischen einfacher und doppelter C-O Bindung qualitativ auch im unterschiedlichen Impuls wider, welche die Sauerstoff-Ionen in der Coulombexplosion erhalten. In der Literatur wird die kovalente C-O Bindung mit 143 pm, die C=O Bindung mit 120 pm angegeben.

Zur Abschätzung des Fehlers in der Zuordnung der Sauerstoff-Ionen untersuchen wir den Überlappbereich der beiden Strukturen im negativen X-Bereich in Abbildung 5-9. Durch Extrapolation der Kurven kann die Überlappfläche und somit der fehleranfällige Bereich unter Annahme einer Gauß-Verteilung auf 13 % geschätzt werden.

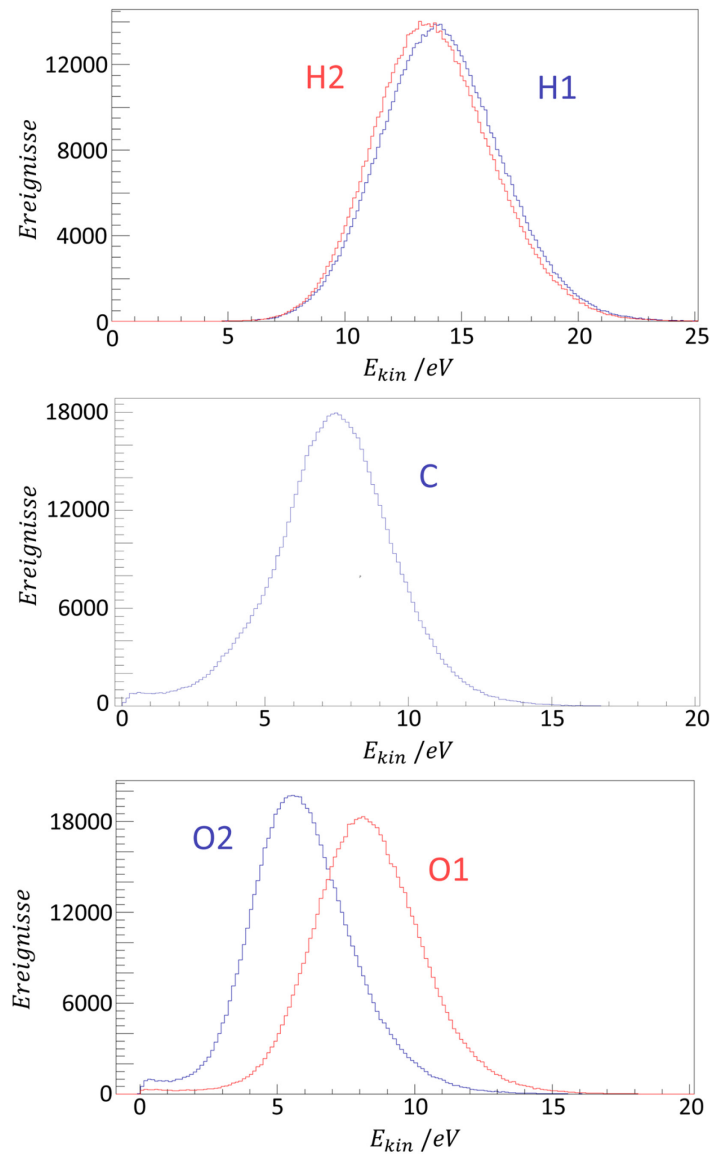


Abbildung 5-10 E_{kin} der zugeordneten Fragmente. Oben: E_{kin} der zugeordneten Protonen. Mitte: E_{kin} des Kohlenstoff-Ions. Unten: E_{kin} der zugeordneten Sauerstoff-Ionen. Der Unterschied der kinetischen Energien der Sauerstoff-Ionen spiegelt den Unterschied der Bindungslänge zwischen C-O und C=O wider. Insbesondere bei der Coulombexplosion von Molekülen in mehr als zwei Fragmente spielt für die beobachtete kinetische Energie nicht nur die Struktur des Moleküls (und die Position des Fragments im Molekül) eine entscheidende Rolle, sondern auch die Ionisationsdynamik.

Zur Abschätzung des Zuordnungsfehlers bei den Protonen bietet sich ein anderer Ansatz an: Hier kann der maximale Zuordnungsfehler direkt anhand der Verteilung von $\cos(\alpha)$ in Abbildung 6-8 abgeschätzt werden. Im schlimmsten Fall ist die Zuordnung der Protonen zufällig. Da ein Austausch der beiden Protonen zu einem Vorzeichenwechsel in $\cos(\alpha)$ führt, ist bei zufälliger Zuordnung die Verteilung von $\cos(\alpha)$ symmetrisch um $\cos(\alpha)=0$. Ein beobachteter Enantiomerenüberschuss erlaubt daher Rückschlüsse auf ein unteres Limit des Anteils der Protonen, die korrekt zugeordnet wurden. Der Enantiome-

renüberschuss wird aus der normierten Differenz zwischen $N_{\cos(\alpha)}$ und $N_{\cos(-\alpha)}$ gebildet^{gg}. Wie in Abbildung 5-11 ersichtlich ist, hängt der beobachtete Enantiomerenüberschuss stark von $\cos(\alpha)$ ^{hh} ab.

Dies erinnert an die Tatsache, dass auch bei hypothetisch perfekter Zuordnung der Fragmente der Enantiomerenüberschuss nicht gleich 1 sein muss und somit bei einer bestimmten Orientierung kein reines Enantiomer in der Fragmentation beobachtet wird. Für den Enantiomerenüberschuss in Abbildung 5-11 wurde die Molekülorientierung mit $\cos(\theta) = 0,7$ und $\varphi = 0^\circ$ gewählt. Hier ist der Einfluss der Helizität des Lichts für alle Werte von $\cos(\alpha)$ klein und ein Austausch der beiden Sauerstoff-Ionen beeinflusst die Verteilung in $\cos(\alpha)$ nicht.

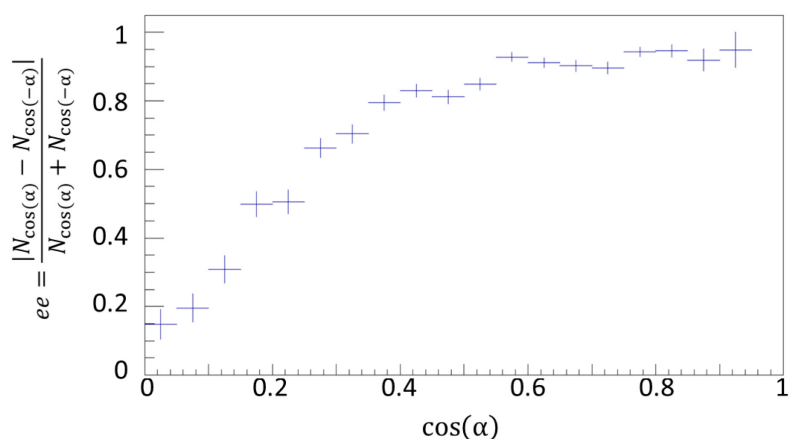


Abbildung 5-11 Enantiomerenüberschuss (ee) als Funktion von $\cos(\alpha)$ für eine Molekülorientierung mit $\cos(\theta) = 0,7$ und $\varphi = 0^\circ$. Eine inkorrekte Zuordnung der Protonen führt zu einem Vorzeichenwechsel in $\cos(\alpha)$, während der Betrag unverändert bleibt. Der maximale Wert des Enantiomerenüberschusses zeigt den minimalen Anteil korrekt zugeordneter Protonen an. Die abgebildete Abhängigkeit zeigt den tatsächlichen Enantiomerenüberschuss als Funktion von $\cos(\alpha)$, reduziert durch Fehler bei der Zuordnung der Protonen. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen den Supplement-Materials einer Publikation des Autors³⁰.

Ein Austausch der Sauerstoff-Ionen im Spatprodukt führt zu einem Vorzeichenwechsel in $\cos(\alpha)$, ebenso wie der Austausch der beiden Protonen. Da die Sauerstoff-Ionen auch

^{gg} $N_{\cos(\alpha)}$ ist die Zählrate aus der fünf-Teilchen-Koinzidenz für einen bestimmten Winkel von $\cos(\alpha)$.

^{hh} Die Größe $\cos(\alpha)$ beschreibt mit α den Winkel zwischen dem Impulsvektor des Protons und der Normalen auf der O-C=O Ebene.

in der Festlegung der Molekülorientierung involviert sind, hängt der Fehler in der Verteilung von $\cos(\alpha)$ von der Orientierung des Moleküls ab. Der Fehler in $\cos(\alpha)$ variiert zwischen 0 % für einige Orientierungen und etwa 7 % für die meisten anderen Orientierungen. Unter Berücksichtigung der Fehler bei der Zuordnung der Protonen und der Sauerstoff-Ionen berechnet sich der Anteil von Molekülen, bei welchen alle Fragmente korrekt zugeordnet wurden zu $0,93 \cdot 0,87 = 0,81$. Durch den Fehler in der Zuordnung der Fragmente erscheinen die chiralen Observablen mit verringerter Signalstärke verglichen mit dem Fall, bei welchem die Zuordnung der Fragmente perfekt ist.

5.5. Abbildung der Startgeometrie auf die Endimpulse

Die Beobachtungsgröße, die man für jedes Teilchen in einem COLTRIMS-Experiment erhalten kann, ist sein Impulsvektor und mit diesem alle daraus abgeleiteten Größen. Insbesondere bei der Untersuchung der Vielteilchen-Fragmentation von CHBrClF und der Ameisensäure bieten sich Rückschlüsse auf die Startgeometrie anhand der gemessenen Endimpulse an. Während oftmals die Endimpulse verblüffend gut die angenommene Startgeometrie widerspiegeln, ist die Coulombexplosion, welche als Abbildung der Molekülstruktur auf die Endimpulse verstanden werden kann, nicht linear.

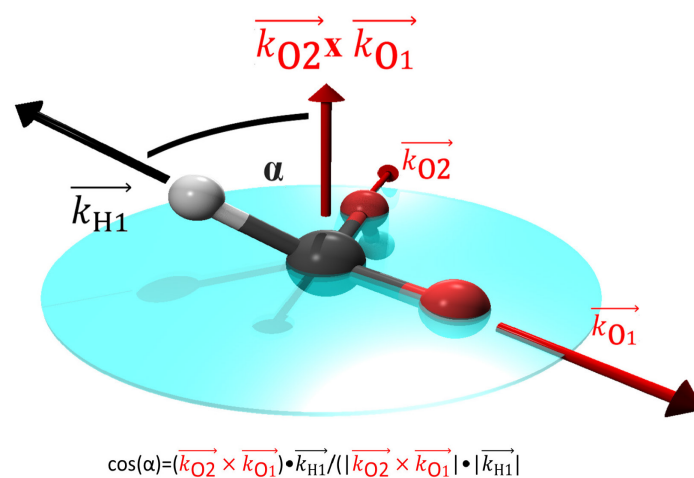


Abbildung 5-12 Struktur und interne Koordinaten von Ameisensäure. Die Größe $\cos \alpha$ gibt den Zwischenwinkel, welches der Impulsvektor des an das zentrale Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom (H1) und der Vektor senkrecht zu der O-C=O Ebene einschließen, an. Der Normalenvektor wird aus dem Kreuzprodukt zwischen dem Impulsvektor des Carbonyl-Sauerstoffs (O1) und dem des Hydroxyl-Sauerstoffs (O2) gebildet. $\cos \alpha = 0$ gibt eine planare Molekülkonfiguration an, während $\cos \alpha < 0$ das S-Enantiomer und $\cos \alpha > 0$ das R-Enantiomer anzeigt.

Zur Illustration einer Vibrationsverbreiterung der Endimpulseⁱⁱ und zur Überprüfung, inwiefern die Transformation von der Startgeometrie auf die Endimpulse auch bei einem vibronisch verbreiterten Startensemble die Zuordnung der Fragmente eindeutig belässt¹⁶¹, wurde eine klassische Simulation am Beispiel der Fragmentation der Ameisensäure in fünf geladene Teilchen durchgeführt. Die Simulation vernachlässigt den Einfluss des starken Laserfeldes und nimmt für die Vielfachionisation an, sie sei instantan. Ausgehend von einer gegebenen Startstruktur werden die geladenen Punktteilchen in dieser

ⁱⁱ Als Endimpuls wird der Impuls bezeichnet, welches ein Teilchen nach Abschluss der Reaktion und nach Interaktion mit dem Laserpuls besitzt.

Simulation in dynamischen Zeitschritten propagiert, getrieben von ihrer gegenseitigen Coulombabstoßung. Bei einem perfekt planaren Molekül sind die linearen Endimpulse somit auch planar. Für eine Abschätzung, wie sich aus dem Grundzustand ausgelenkte Startstrukturen die linearen Endimpulse beeinflussen, wurde jedes Atom (ausgehend von seiner Position im Grundzustand) in allen drei Dimensionen um einen Gauß verteilten Zufallswert verschoben und die Simulation mit dieser variierten Startstruktur durchgeführt (vgl. Abbildung 5-13 A-C).

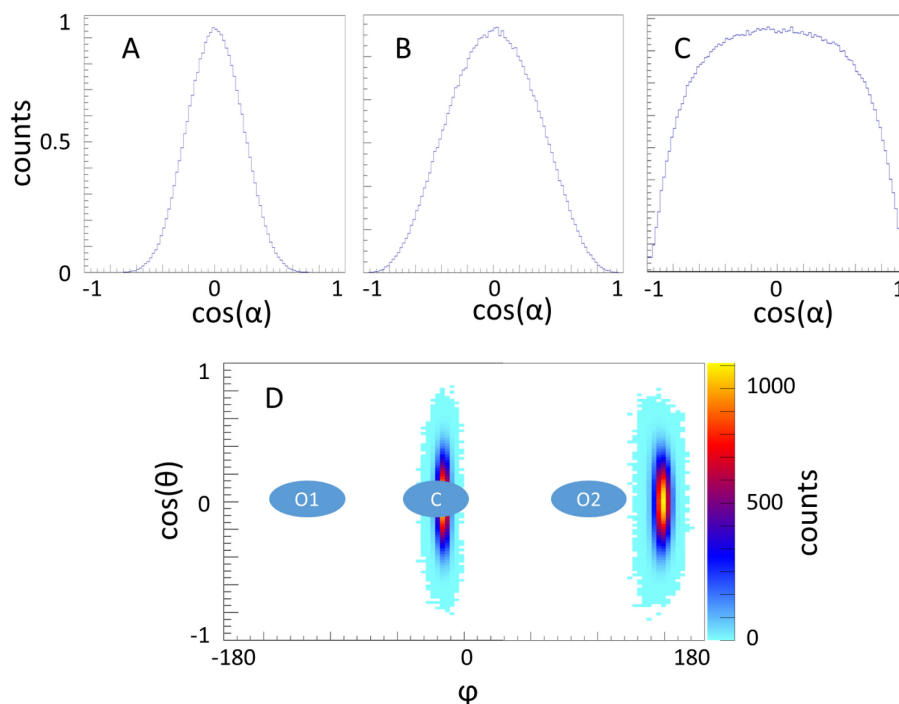


Abbildung 5-13 Simulation der Coulombexplosion. **A**, **B** und **C** vergleichen die symmetrische Verbreiterung von $\cos(\alpha)$ in den Endimpulsen um den planaren Wert der Gleichgewichtsstruktur für verschieden stark variierte Startgeometrien. Die Varianz der Startposition aller Fragmente in X, Y und Z beträgt in **A** 5,5 % der C-H Bindungslänge (sp^2 -H) von 108 pm, in **B** 8,3 % und in **C** 18,4 %. **D** Die Verteilungen der linearen Endimpulse von H1 und H2 im eingezeichneten Molekülsystem für eine Varianz in der Startverteilung von 5,5 % der C-H Bindungslänge. Die Verteilung um das C-Atoms stammt vom H1, die in der Nähe des O2 zum H2. Eine Vergrößerung der Varianz führt zu breiteren Verteilungen in allen linearen Endimpulsen, aber zu keinem Verlust der Eindeutigkeit in der Zuordnung der Fragmente, die über ein Überlappen der Verteilungen hinausgeht. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen den Supplement-Materials einer Publikation des Autors³⁰.

Die Simulation vermittelt einen Eindruck, inwiefern eine größere Verteilung der Startstruktur die Verteilung in $\cos(\alpha)$ verbreitert. Darüber hinaus bestätigt die Simulation, dass es im Rahmen der zu erwarteten Stärke der Auslenkung zu keinem systematischen Fehler in der Zuordnung der Fragmente kommt (vgl. Abbildung 5-13 D)¹⁶¹. Starke Variationen in den Startpositionen (Varianz > 15 % der C-H Bindungslänge) führt lediglich

zu einem ineinanderlaufen der Verteilungen wodurch die Zuordnung im Überlappbereich nicht mehr eindeutig ist. Folglich führt dies zu einem geringeren Kontrast in Abbildung 6-8 und nicht, wie man befürchten könnte, zu künstlichen Effekten. Eine genaue Abschätzung für die Variation kann der Literatur entnommen werden¹⁶², befindet sich aber im 10 % -Bereich (für CO).

Abbildung 5-14 veranschaulicht die Nichtlinearität der Abbildung der Startgeometrie des Moleküls auf die Endimpulse durch die Coulombexplosion. Wie durch die gemessenen Daten nahegelegt wird, ist in der Startgeometrie, die in die Rechnung einfließt, auch H2 um $\cos(-\alpha)$ aus der Molekülebene gebeugt.

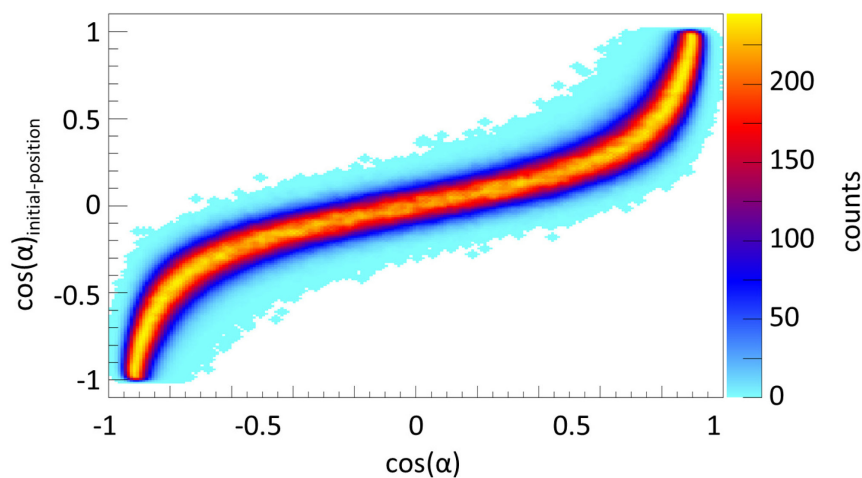


Abbildung 5-14 Die Auftragung von $\cos(\alpha)_{\text{initial-position}} = \frac{(\vec{r}_{O_2} \times \vec{r}_{O_1}) \cdot \vec{r}_{H_1}}{(|\vec{r}_{O_2} \times \vec{r}_{O_1}| \cdot |\vec{r}_{H_1}|)}$ als Funktion von $\cos(\alpha)$ veranschaulicht, dass die Transformation der Startgeometrie auf die Endimpulse durch die Coulombexplosion nicht linear ist. Zur Erzeugung der Startgeometrie wurden zunächst H1 und H2 um $\cos(\alpha)_{\text{initial-position}}$ bzw. $\cos(-\alpha)_{\text{initial-position}}$ aus der planaren Gleichgewichtsstruktur gebogen und anschließend alle Atome in den drei Dimensionen um einen Gauß verteilten Zufallswert mit der Varianz von 5,5 % der C-H Bindungslänge verschoben. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen den Supplement-Materials einer Publikation des Autors³⁰.

5.6. Bestimmung der relativen Detektororientierung

Zur gemeinsamen Untersuchung von Elektronen und Ionen in Koinzidenz müssen beide Detektoren in einem gemeinsamen Koordinatensystem beschrieben werden. Die Flugzeitrichtung wird mit einem Startimpuls von den ionischen Fragmenten in Richtung auf den Ionendetektor als positiver Impuls in Z-Richtung definiert und analog mit umgekehrten Vorzeichen auf den Elektronendetektor übertragen. Die positive Y-Richtung des gemeinsamen Koordinatensystems zeigt in die Richtung, in die der Molekül-Jet fliegt. Dieser kann auch verwendet werden, um die Koordinaten für die Detektoren mit dieser Definition in Einklang zu bringen: Während die Moleküle aus dem Restgas in der Kammer eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung besitzen und somit zentral um den Laserfokus abgebildet werden, besitzen die Moleküle aus dem Jet eine scharfe Geschwindigkeitsverteilung in die Richtung des Jets. Hierdurch landen die Moleküle aus dem Jet in einer Region, deren Zentrum in Bezug auf die diffuse Verteilung aus dem Restgas in die Richtung des Jets verschoben ist. Die Richtung der Laserpropagation wurde durch die Manipulation des rückfokussierenden Laserspiegels im Vakuum ermittelt: Durch das Verschieben des Spiegels kann die Position des Fokus in Richtung des Laserstrahls und in entgegengesetzter Richtung verschoben und als Bewegung der Verteilung aus dem Restgas auf dem Detektor beobachtet werden. Mit der soeben beschriebenen Methode wurde absolute Orientierung von Elektronen- und Ionen-Detektor im Raum bestimmt und anschließend beide in ein gemeinsames Koordinatensystem überführt.

6. Photoionen Zirkulardichroismus (PICD)

Prinzipiell beschreibt der Photoionen Zirkulardichroismus (*PICD*) ein enantiosensitives Verhalten der Photoionen, welches bei der Photoionisation von der Händigkeit des Lichtes abhängt. Nach der Kenntnis des Autors dieser Arbeit wurde der *PICD*, trotz umfangreicher Behandlung in der Literatur zur resonanzverstärkten Multiphotonen-Ionisation zur Unterscheidung von Enantiomeren, bisher lediglich als Unterschied in der Ionenausbeute betrachtet^{118,163}.

Der *PICD* wird aus der normierten Differenz der Zählraten $N_{LCP,RCP}$ für links- und rechts-
händig zirkular polarisiertes Licht (LCP und RCP) und ein Enantiomer berechnet^{117,120}:

$$PICD = \frac{N_{RCP} - N_{LCP}}{N_{LCP} + N_{RCP}} \text{ } ^{jj} \quad (24)$$

Die folgenden Kapitel zeigen den *PICD* auch im Starkfeldregime als prominenten Effekt. Hierbei variieren die experimentellen Untersuchungen von der Einfachionisation von Methyloxiran bis hin zur vielfachen Ionisation von CHBrClF und Ameisensäure. In allen Experimenten wird der *PICD* nicht lediglich als skalare Größe untersucht, sondern, theoretische Vorhersagen bestätigend¹⁶⁴, diesen auch als um eine Größenordnung signalstärkere differentielle Größe präsentiert.

^{jj} Prinzipiell kann der *PICD* auch als normierte Differenz zwischen den Enantiomeren für eine Helizität des Lichtes berechnet werden. In dieser Arbeit wird der *PICD* auch als Funktion der Molekülorientierung aufgelöst. Definitionsgemäß können die beiden Enantiomere eines Moleküls jedoch nicht zur Deckung gebracht und folglich auch nicht für beide Enantiomere eine eindeutige Molekülorientierung bestimmt werden. Definiert man für beide Enantiomere eine gemeinsame Beschreibung für ihre Molekülorientierung, so findet man, dass sich das differentielle *PICD*-Muster unterscheidet, je nachdem, wie das gemeinsame Molekülsystem gewählt und ob in die normierte Differenz die Enantiomere oder die Lichthelizitäten eingehen.

6.1. PICD in der Einfachionisation von Methyloxiran

Die einfachste chirale Beobachtungsgröße ist die absolute Ionenausbeute. Diese ist direkt mit der Enantiomer-bedingten unterschiedlichen Absorptionswahrscheinlichkeit von chiralem Licht verknüpft^{kk}. Dieser Zirkulardichroismus (CD) genießt seit vielen Jahren große Beachtung mit vielen Anwendungsmöglichkeiten als Absorptionsspektroskopie¹⁶⁶ oder Fluoreszenzspektroskopie¹⁶⁷.

Erst 2006 wurde der CD von Grafenstein et al. auf die Beobachtung von Unterschieden in der absoluten Ionenausbeute ausgeweitet¹¹⁷. Während CD-Effekte für gewöhnlich vergleichsweise schwach und somit schwer zu messen sind⁶⁹, können $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge CD-Signale im Prozentbereich generieren¹¹⁷. In diesem Kapitel wird der CD in der Ionenausbeute im Starkfeldregime untersucht und gezeigt, dass der CD als differentielle Größe drastisch an Signalstärke gewinnt.

Bei der Integration über alle molekularen Orientierungen, wie es bei der Betrachtung der Ionenausbeute im Experiment geschieht, legen bereits Symmetrieüberlegungen nahe, dass hier der Beitrag des elektrischen Dipols verschwindet und nur die Interferenz des elektrischen Dipols mit dem magnetischen Dipol und elektrischem Quadrupol die Integration übersteht^{164,168}. Es kann gezeigt werden, dass im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung für die Einfachionisation mit einem Photon der *PICD* sogar für jede Molekülorientierung verschwindet. Daher tragen zu differentiellen Unterschieden in der Ionisationswahrscheinlichkeit nur die Interferenzterme des elektrischen Dipols mit dem magnetischen Dipol und elektrischen Quadrupol bei^{ll}.

Analog zu der Arbeit von Tia et al.³¹ zeigen die differentiellen Größen auch hier weit größere Signalstärken: Sind in der differentielle Größe für unterschiedliche Molekülorientierungen Vorzeichenwechsel oder auch nur eine Abhängigkeit des *PICD* von der

^{kk} Eine ausführliche theoretische Herleitung befindet sich beispielsweise in folgenden Quellen^{123,165}.

^{ll} Private Mitteilung von Philipp Demekhin. Die Aussagen basieren auf der theoretischen Beschreibung von Cherepkov¹⁶⁴. Dieser behandelt ausschließlich den Fall der Einfachionisation mit einem einzelnen Photon. Theoretische Arbeiten, welche auch mehrfache Ionisation, Multiphoton-Ionisation oder Tunnelionisation beschreiben, sind dem Autoren dieser Arbeit nicht bekannt. Auch, wenn die Übertragbarkeit der Erkenntnisse von Cherepkov auf die vorgestellten Daten noch zu prüfen ist, zeigt die Diskussion dieser eine spannende Zuordnung der Symmetrieeigenschaften in den *PICD*-Signalen und den Beiträgen von Interferenzen unterschiedlicher Terme aus der Reihenentwicklung des Exponentialterms des Vektorpotentials des ionisierenden Lichtes.

Molekülorientierung zu verzeichnen, muss die integrale Größe einen kleineren Wert zeigen.

Abbildung 6-1 A zeigt den CD von Fragmenten von Methyloxiran. Analog zu den Arbeiten von Grafenstein et al. kann der CD für die verschiedenen Fragmente unterschiedliche Signalstärken oder sogar Vorzeichen annehmen¹¹⁷. Da die betrachteten Fragmente durch den Impuls, den sie in ihrem Dissoziationsprozess bekommen haben, sich in ihrer Flugzeit überlappen, erfolgt die Analyse direkt als Funktion der Flugzeit der Ionen. Die gestrichelten Linien in Abbildung 6-1 geben die mittleren Flugzeiten der Fragmente mit $\frac{m}{q} = 43, 42, 41, 40, 39$ und 38 an. Unterschiedliche Messzeiten oder nicht ganz perfekte zirkulare Polarisierungen beeinflussen den beobachteten Zirkulardichroismus direkt. Unterschiede in der Laserintensität können sogar die Gewichtung zwischen den einzelnen Fragmentationskanälen verändern. Diese Fehlerquellen kompensieren sich in dem aufgetragenen Mittelwert jedoch weitgehend. Während die einzelnen normierten Differenzen (beispielsweise zwischen den Enantiomeren bei fester Helizität oder zwischen den Helizitäten bei festem Enantiomer) einen größeren Offset in dem jeweiligen CD-Signal zeigen, beinhalten beide die gleichen flugzeitabhängigen Verläufe.

Um eine Enantiomer-sensitive Messgröße zu erhalten, muss die Geometrie der Beobachtungsgrößen das Aufspannen eines Koordinatensystems mit eindeutiger Händigkeit erlauben⁴⁴. Für den Fall einer skalaren Beobachtungsgröße, wie es bei der integralen Ionenausbeute der Fall ist, bedeutet dies, dass das Licht selbst dieses Koordinatensystem definieren muss. Zirkular polarisiertes Licht ist im Rahmen der Dipolnäherung aber lediglich prochiral, da die Ausbreitungsrichtung (und der Photonenimpuls) vernachlässigt wird^{mm}. Soll das Licht das Koordinatensystem eindeutiger Händigkeit aufspannen, muss über die Dipolnäherung hinausgegangen und der Quadrupol-Term der elektrischen oder der Dipolterm der magnetischen Wechselwirkung mit in Betracht gezogen werden. Die entsprechenden Signale sind daher für gewöhnlich sehr schwach. Wenn die Messgrößen jedoch einen Vektor hinzufügen, der nicht in der Polarisationssebene liegt,

^{mm} Konzept der „Prochiralität“ wird hier und an anderer Stelle der Stereochemie entlehnt und auf die Beschreibung von zirkular polarisiertem Licht im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung übertragen. In der Stereochemie mit der Prochiralität die Eigenschaft eines beispielsweise planaren Moleküls, welches über drei verschiedene funktionelle Gruppen verfügt. Gemäß den CIP-Regeln besitzt die Reihenfolge der Substituenten Priorität steigender oder sinkender Priorität einen Drehsinn in der Molekülebene. Greift beispielsweise einer Additionsreaktion ein neuer Substituent eine der beiden Seiten des Moleküls an, entsteht je nach angegriffener Seite das R- oder das S-Enantiomer. Analog besitzt zirkular polarisiertes Licht in der elektrischen Dipolnäherung lediglich einen Drehsinn in der Polarisationssebene. Erst mithilfe eines zusätzlichen Vektors (der Lichtpropagationsrichtung oder einem Elektronen- oder Ionenimpuls) kann ein dreidimensionales Koordinatensystem mit definierter Händigkeit aufgespannt werden.

definiert die Kombination aus Licht in der Dipolnäherung zusammen mit diesem Vektor aus der Messung die Händigkeit des Koordinatensystems. Ein solcher Vektor kann der Ionenimpuls in Lichtausbreitungsrichtung sein. Daher ist die Beobachtung eines *PICD* für einen bestimmten Ionenimpuls in Lichtausbreitungsrichtung auch innerhalb der Dipolnäherung möglich; das entsprechende Signal hat, wie Abbildung 6-1 B zeigt, einen wesentlich höheren Wertⁿⁿ. Aufgetragen ist hier der gleiche Wert wie in A mit der zusätzlichen Bedingung, dass das ionische Fragment in oder entgegen der Lichtpropagationsrichtung auf dem Ionendetektor aufgetroffen ist (größer oder kleiner 3,5 mm). Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass die hier aufgetragene Größe eine Vermischung der unterschiedlichen integralen Ionisationswahrscheinlichkeit und der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit darstellt.

Die normierte Differenz der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit als Funktion der ionischen Flugzeit und des Auftreffortes auf dem Ionendetektor ist in Abbildung 6-1 C aufgetragen. Vor der Berechnung der normierten Differenz wurden alle vier Beiträge für jeden Schnitt in der Ionenflugzeit auf 1 normiert, wodurch der Einfluss der unterschiedlichen integralen Ionisationswahrscheinlichkeit in der aufgetragenen Größe verschwindet.

Die Auftragung gegen den Auftreffort auf dem Detektor in Lichtpropagationsrichtung geht mit einer Vermischung des Winkels des ionischen Impulsvektors, der die Molekülachse repräsentiert, und der in der Dissoziation frei gewordenen kinetischen Energie einher, welche durch die Länge dieses Vektors repräsentiert wird. Die Auftragung in Abbildung 6-1 B zeigt Vor- und Rückwärts asymmetrische CD-Signale mit einem mehr als fünffach stärkeren Signal im Vergleich zum CD-Signal in A^{oo}.

ⁿⁿ Es sei an dieser Stelle auf das Spannungsfeld hingewiesen, welches sich aus dieser Bezeichnung ergibt. Gemäß Cherepkov gibt es im Rahmen der Dipolnäherung für die Einfachionisation mit einem Photon keinen differentiellen PICD¹⁶⁴. Theoretische Vorhersagen über das Verhalten des *PICD* bei (Mehrfach- und) Starkfeldionisation sind dem Autor dieser Arbeit nicht bekannt. Tatsächlich zeigen die meisten differentiellen *PICD*-Signale, welche im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden, starke Beiträge, deren Symmetrieeigenschaften man im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung erwarten würde. Auch der Interferenzterm zwischen dem elektrischen Dipol und elektrischen Quadrupol weist eine Antisymmetrie in Vor- und Rückrichtung auf. Trotzdem wird diese Symmetrie als eine Diskutiert, welche man bereits im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung erwarten würde.

^{oo} Der in diesem Kapitel beschriebene Photoion Zirkulardichroismus (*PICD*) ähnelt dem CD, wie er bislang in der Literatur beschrieben wurde. Hier kommt das Geschehen der gegenwärtigen theoretischen Beschreibung wie sie beispielsweise von Cherepkov beschrieben wurde, am nächsten¹⁶⁴. Der differentielle *PICD* wie er im Kapitel 6.2 „*PICD* in der vier Teilchen Fragmentation von CHBrClF“ oder Kapitel 6.3.2 „Photoionen Zirkulardichroismus der achiralen Ameisensäure“ präsentiert wird, unterscheidet sich durch die mehrfache Ionisation deutlich von dem in diesem Kapitel beschriebenen Phänomen. Die drastisch stärkeren Signale die in den anderen Kapiteln diskutiert werden, sind somit nicht verwunderlich.

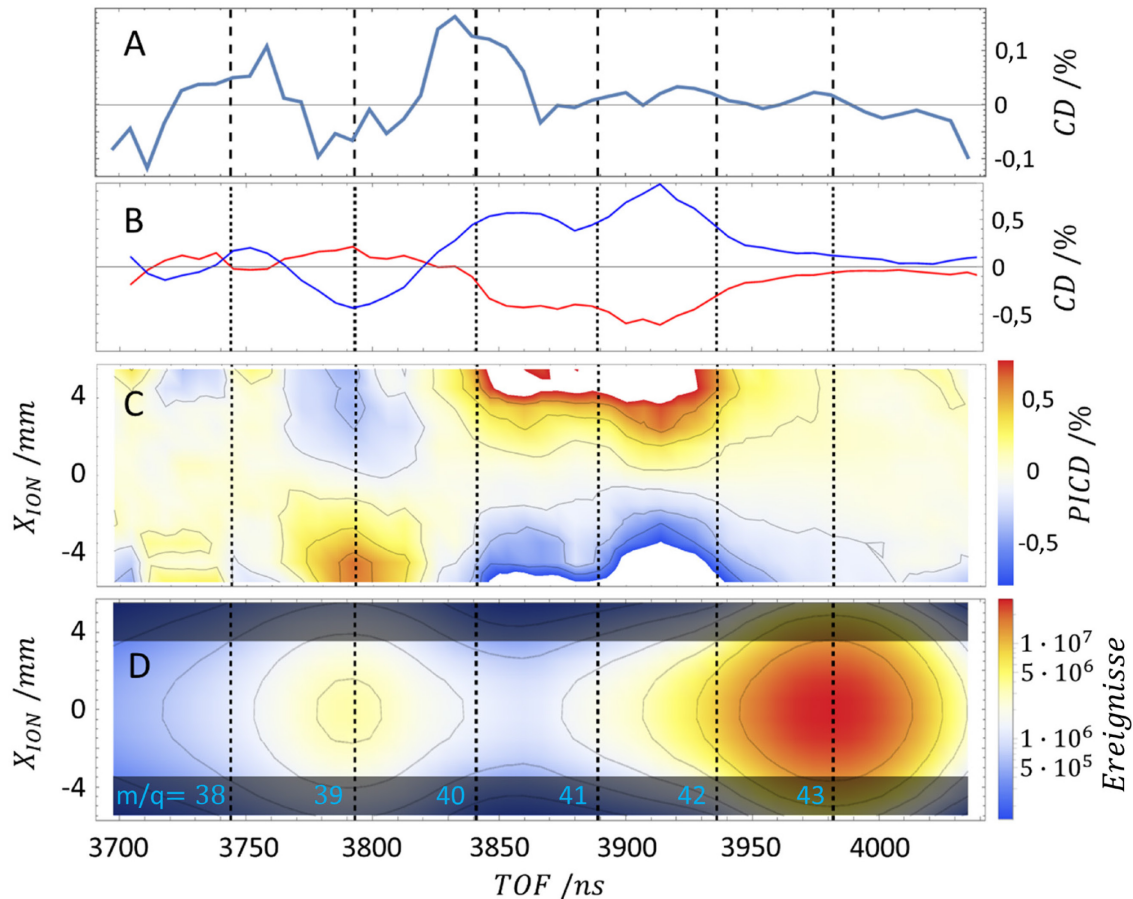


Abbildung 6-1 Zirkulardichroismus bei der Einfachionisation von Methyloxiran. **A:** Zirkulardichroismus in der Ionenausbeute berechnet durch $CD(TOF) = 50 \cdot \frac{R_{LCP}(TOF) - S_{LCP}(TOF)}{R_{LCP}(TOF) + S_{LCP}(TOF)} - 50 \cdot \frac{R_{RCP}(TOF) - S_{RCP}(TOF)}{R_{RCP}(TOF) + S_{RCP}(TOF)}$ 0,4. Unterschiedliche Messzeiten und kleinste Fehler beeinflussen den CD direkt. Die anzuwendende Korrektur ist aus den vorliegenden Daten nicht ermittelbar. **B:** Wie in A mit der zusätzlichen Bedingung, dass der Ort des Ionentreffers auf dem Detektor in Lichtpropagationsrichtung größer (kleiner) als 3,5 mm ist, dargestellt durch die blaue (rote) Linie. Mit dieser Bedingung wird eine Untergruppe an Molekülorientierungen ausgewählt. Durch diese zusätzliche Achse zeigt der CD weit größere Signalstärken. **C:** PICD berechnet durch $PICD(X_{ION}, TOF) = 50 \cdot \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF)} - 50 \cdot \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}$ als Funktion der ionischen Flugzeit und X_{ION} /mm dem Ort des Ions in Lichtpropagationsrichtung. Die Zählrate für jede Flugzeit für jedes Enantiomer und jede Helizität auf eins normiert, wodurch lediglich das differentielle Signal dargestellt wird, unterschiedliche integrale Ionisationswahrscheinlichkeiten spielen in dieser Darstellung keine Rolle. **D:** Absolute Ionenzählrate als Funktion der Flugzeit der Ionen und des Ortes auf dem Ionendetektor. Die beiden Lichthelizitäten und beiden Enantiomere wurden in dieser Darstellung zusammenaddiert. Die transparenten Streifen zeigen die Auswahl der Auftrefforte auf dem Ionendetektor in B an. Die vertikalen Linien und deren Beschriftung zeigen die mittleren Flugzeiten der Ionen für die angegebenen Verhältnisse zwischen Masse und Ladung an.

In einen Austausch mit Philipp Demekhin wies dieser auf die unterschiedlichen Symmetrien hin, welche die Interferenz zwischen den unterschiedlichen Momenten der Reihenentwicklung des Exponentialterms des eingestrahlten elektromagnetischen Feldes zeigen. Die dominanten Terme sind die Interferenz zwischen elektrischem Dipol und

elektrischem Quadrupol (eD-eQ) sowie die Interferenz zwischen elektrischem Dipol und magnetischem Dipol (eD-mD). Der eD-eQ Beitrag ist antisymmetrisch in vor-/rückwärts Richtung bezüglich der Lichtpropagationsrichtung und verschwindet bei Integration über alle Molekülorientierungen. Die Symmetrien in Abbildung 6-1 C legen nahe, dass der eD-eQ Beitrag eine prominentere Rolle bei der Erklärung des differentiellen *PICD* spielt. Die eD-mD Interferenz hingegen besitzt keine universelle Symmetrieeigenschaft und muss für jedes Molekül (und möglicherweise für jeden Fragmentationskanal) berechnet werden. Tatsächlich findet man auch Fragmente, die ein *PICD* Signal aufweisen und nicht vorne/hinten asymmetrisch sind. Diese weisen in der Mitte des Detektors das eine *PICD*-Vorzeichen und in oder entgegen der Lichtpropagationsrichtung das andere auf. Die entsprechenden Graphen befinden sich im Anhang^{pp}.

^{pp} Auch die Beschreibung dieser Symmetrieeigenschaften gilt nur für die Einfachionisation mit einem einzelnen Photon.

6.2. PICD in der vier-Teilchen-Fragmentation von CHBrClF

Es wird der vier-Teilchen-Aufbruch von racemischem CHBrClF \rightarrow CH⁺+Br⁺+Cl⁺+F⁺+4e⁻ untersucht. Analog zu den Vorarbeiten von Martin Pitzer¹³⁵ konnte die Händigkeit der einzelnen Moleküle ermittelt werden (Abbildung 6-2). Im Gegensatz zu der Messung von Martin Pitzer wurde nicht linear, sondern zirkular polarisiertes Licht verwendet. Somit erhält man auf diese Weise Zugang zu der Enantiomer- und Helizität-abhängigen differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit.

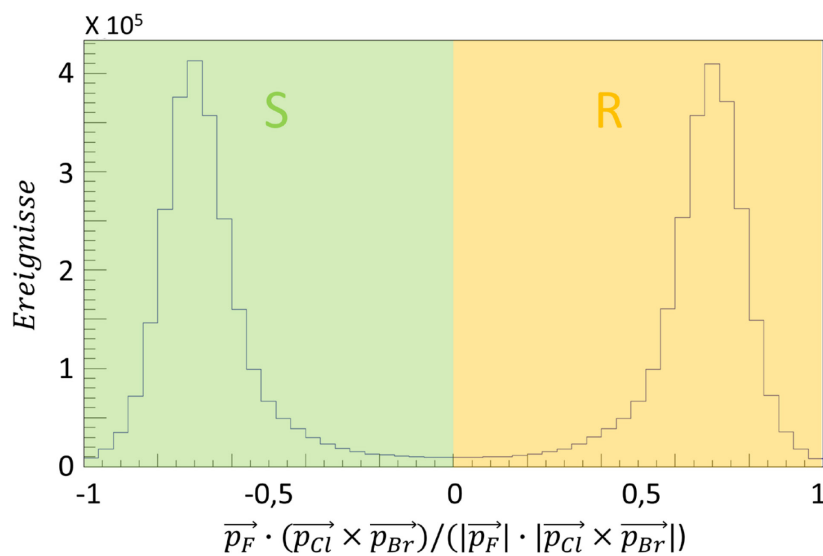


Abbildung 6-2 Bestimmung der Händigkeit von CHBrClF. Die Auftragung des Spatproduktes $\vec{p}_F \cdot (\vec{p}_{Cl} \times \vec{p}_{Br}) / (|\vec{p}_F| \cdot |\vec{p}_{Cl} \times \vec{p}_{Br}|)$ zeigt eine klare Trennung der beiden Enantiomere von CHBrClF. Moleküle, deren Spatprodukt ein Wert <0 zugeordnet wird, lagen im Experiment als S-Enantiomer vor, nimmt das Spatprodukt einen Wert von >0 an, lag das Molekül als R-Enantiomer vor.

Zur Bestimmung der molekularen Händigkeit via Coulomb-Explosion benötigt man mindestens vier Fragmente, welche einen Impuls aus der Explosion besitzen. Aufgrund der Impulserhaltung liegen die Impulsvektoren von nur drei Fragmenten immer in einer Ebene, was die Bestimmung der Händigkeit mit dieser Methode unmöglich macht. Zwar wurde die folgende Auswertung auch für einige unvollständige Aufbruchskanäle durchgeführt (bei diesen fragmentiert das Molekül in mindestens vier Fragmente, es werden allerdings nicht alle Fragmente detektiert), jedoch zeigte sich, dass die höhere Statistik mit einer weit schlechteren Trennung der Enantiomere einhergeht. Daher werden die chiralen Signale schneller kleiner, als ihre Fehlerbalken.

Chlor und Brom kommen in jeweils zwei Isotopen vor, die auch in größeren Anteilen auftreten: ^{35}Cl (24,23 %) und ^{37}Cl (75,77 %) sowie ^{79}Br (50,69 %) und ^{81}Br (49,31 %). Folglich gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten für die Massen der vier Fragmente der beobachteten Reaktion. Unter der Annahme, dass das Isotop keinerlei Einfluss auf die gesuchte Größe (*PICD*) hat (Isotope sind isoelektrisch, der größte beobachtbare Einfluss resultiert aus der anderen Masse), wurden die vier Kombinationen für die Isotope am Ende der Auswertung zusammengelegt.

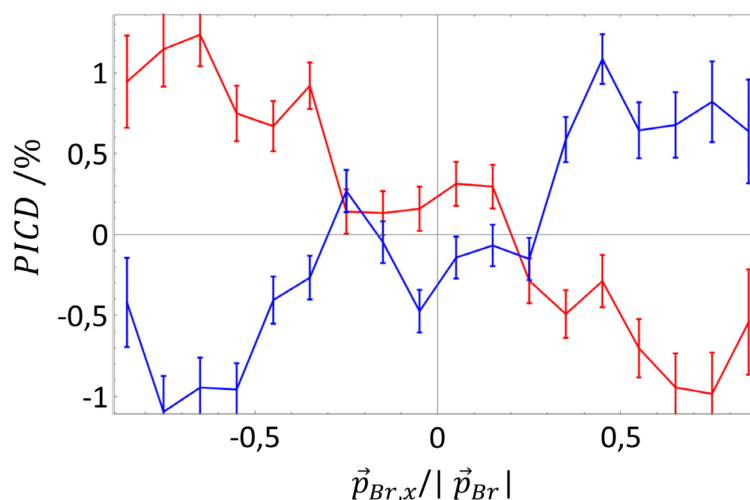


Abbildung 6-3 Differentieller *PICD* als normierte Differenz zwischen den Enantiomeren für CHBrClF aufgelöst nach der Impulskomponente des Brom-Ions in Lichtpropagationsrichtung. Die rote Kurve spiegelt die Messergebnisse für LCP, die Blaue für RCP wider. Die Fehlerbalken geben den statistischen Fehler an.

Bei der chemischen Synthese von chiralen Molekülen erhält man ohne gezielt asymmetrische Synthese immer ein perfektes Racemat; das R- und das S-Enantiomer liegen im Verhältnis von 1:1 vor. Daher unterliegen beide Enantiomere den identischen experimentellen Bedingungen und man erhält aus der normierten Differenz direkt den Zirkulardichroismus der absoluten Ionenausbeute⁹⁹. Die Messungen mit den beiden

⁹⁹ Diese Betrachtung des *PICD* weicht von der Definition in Gleichung 24 ab, ist jedoch im Fall der Betrachtung in Abbildung 6-3 gleichwertig. Da hier lediglich eine Molekülachse aufgelöst und über die nicht aufgelöste Achse gemittelt wird, ist die Definition der Molekülorientierung für beide Enantiomere identisch. Da beide Enantiomere im gleichen Verhältnis auftreten und unter identischen experimentellen Bedingungen aufgenommen werden, sind weitere Normierungen aufgrund von Unterschieden in den Lichthelizitäten, Laserdrifts oder etwaiger unterschiedlicher Messzeit nicht nötig.

Lichthelizitäten ergeben für beide Enantiomere (über alle Molekülorientierungen integriert) in der Vierfachionisation von CHBrClF einen Unterschied von $0,24 \pm 0,13$ %.

Fügt man dem Dichroismus eine vektorielle Größe in der Form eines ionischen Impulsvektors hinzu, erhält man wie bereits in Kapitel 6.1 weit stärkere chirale Signale. Die in Abbildung 6-3 präsentierten Daten beinhalten in der Art ihrer Darstellung als normierte Differenz zwischen den beiden Enantiomeren sowohl den Beitrag zum integralen *PICD*, als auch, aufgelöst nach dem Winkel zwischen Lichtpropagationsrichtung und Impulskomponente des Brom-Ions, einen Beitrag zum differentiellen *PICD*. Ist dieser auch im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung erklärbar, muss dieser Beitrag antisymmetrisch in vor-/rückwärts Richtung sein und unter Verwendung der umgekehrten Helizität des Lichtes sein Vorzeichen wechseln^{rr}. Während sich der Vorzeichenwechsel im *PICD*-Signal bei Umkehr der Helizität des Lichtes eindrucksvoll im Graphen widerspiegelt (Vergleich zwischen roter und blauer Linie), müsste für die Antisymmetrie in vor-/rückwärts Richtung der rote Graph für LCP um etwa 0,24 % im *PICD* reduziert und der blaue Graph für RCP um etwa 0,24 % erhöht werden. Dies entspricht genau dem Beitrag des integralen *PICD*.

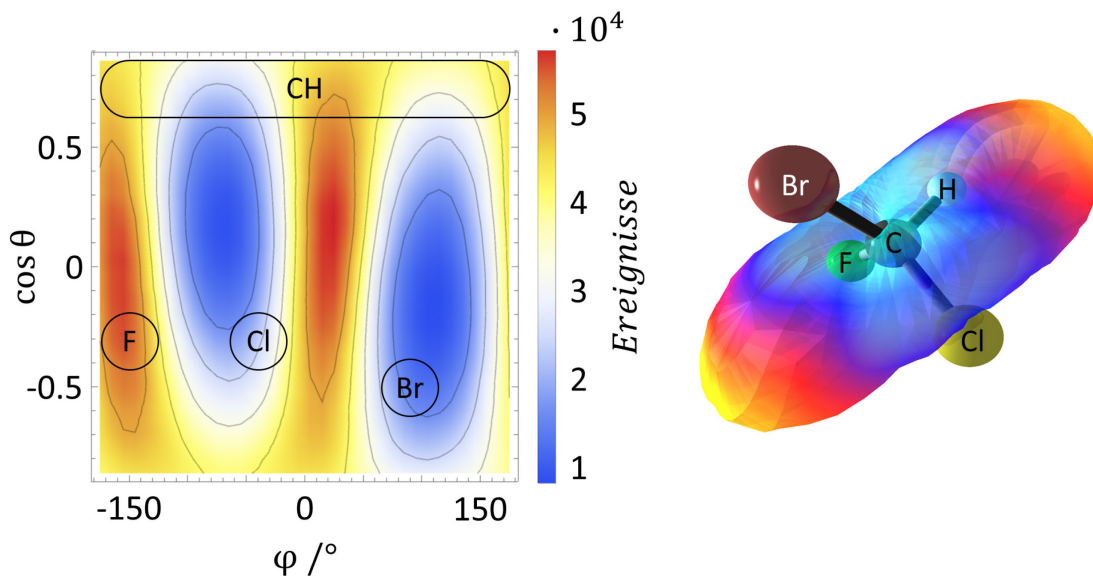


Abbildung 6-4 Differentielle Ionisationswahrscheinlichkeit für R-CHBrClF und LCP. Links: Jeder Punkt im Graphen zeigt für eine Lichtausbreitungsrichtung im Molekülsystem die Anzahl der gemessenen Ereignisse. Die Lage des Moleküls im gewählten Molekülsystem wird durch die Position der Impulse der Fragmente angezeigt. Rechts: Gleicher Plot wie links, nur wird hier die differentielle Zählrate im Molekülsystem durch die eingezeichnete farbige Sphäre durch den Abstand vom C-Atom und die Farbe wiedergegeben.

^{rr} Selbstverständlich gibt es auch antisymmetrische Beiträge zum *PICD*, welche über die Interaktion des Lichtes mit dem chiralen Molekül im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung hinausgehen. Aus Gründen der Übersicht wird diese Antisymmetrie als eine Eigenschaft beschrieben, welche man bereits im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung erwarten kann.

Für die zweifach differentielle Betrachtung der Ionisationswahrscheinlichkeit wird die Richtung, aus der der Laserstrahl kommt in das Molekülsystem transformiert. Während der Laserstrahl im Laborsystem für jedes Ereignis aus der gleichen Richtung kommt und das Molekül bei jedem Ereignis eine zufällige Orientierung einnimmt, kommt der Laserstrahl im Molekülsystem aus verschiedenen Richtungen und das Molekül ist fest. Im Molekülsystem definiert der Impuls des CH^+ -Fragmentes die X-Achse im Molekülsystem. Ferner definiert das Br^+ -Fragment die XY-Ebene und zeigt in positive Y-Richtung und liegt per Definition bei $\varphi = 90^\circ$.

$$\vec{x}' = \overrightarrow{\text{CH}} \tag{25}$$

$$\varphi = 90^\circ \hat{=} \text{atan2}(\overrightarrow{\text{Br}}_y, \overrightarrow{\text{Br}}_z)$$

Für das S-Enantiomer tauschen im Molekülsystem das F^+ - und das Cl^+ - Fragment ihren Ort. In Abbildung 6-4 wird ersichtlich, wie unterschiedlich die Ionisationswahrscheinlichkeit für die verschiedenen Laser-Richtungen im Molekülsystem ist. Die in der Karte eingezeichnete Richtung ist die Lichtpropagationsrichtung im Molekülsystem, die Polarisationssebene steht senkrecht darauf. Erwartungsgemäß ist die Ionisationswahrscheinlichkeit groß, wenn der elektrische Laserfeldvektor in die Richtung der Halogenatome zeigt.

Nun können wir uns der Untersuchung des differentiellen *PICD* zuwenden. Abbildung 6-5 A und B zeigen, dass CHBrClF für zirkular polarisiertes Licht bei 800 nm und den selektierten Fragmentationskanal einen differentiellen *PICD* von bis zu 8 % aufweist.

Im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung wird das Laserfeld durch die Polarisationssebene und den Drehsinn des elektrischen Feldvektors beschrieben. Tauscht die Lichtpropagationsrichtung im Molekülsystem ihre Richtung, so kehrt sich auch der Drehsinn des elektrischen Feldvektors im Molekülsystem um und *PICD*-Signale, die von der Interaktion mit dem elektrischen Dipolanteil des elektromagnetischen Feldes herrühren, zeigen einen Vorzeichenwechsel im *PICD*-Signal. Die in Abbildung 6-5 präsentierten *PICD*-Muster zeigen für die meisten Molekülorientierungen die im Rahmen der elektrischen Dipolnäherung erwartete Symmetrie im *PICD*-Muster. Für kleine Werte von $\cos \theta$ zeigt sich eine Abweichung dieser Antisymmetrie im *PICD*-Muster. Das spiegelbildliche Molekül bestätigt die Abweichung von der Antisymmetrie, wie sie in dieser Diskussion erwartet würde.

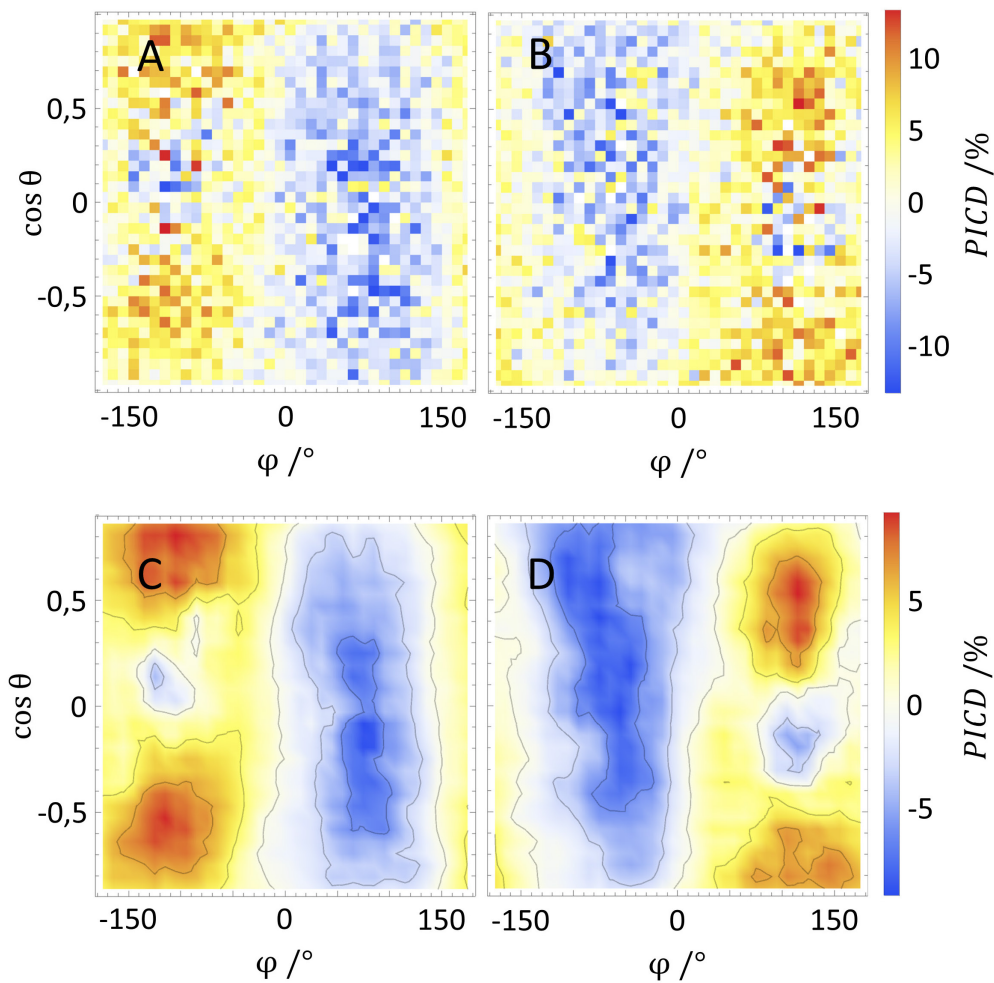


Abbildung 6-5 $PICD$ des vier Teilchenaufbruchs von $CHBrClF$. **A** $PICD(\varphi, \cos(\theta)) = \frac{S_{RCP}(\varphi, \cos(\theta)) - S_{LCP}(\varphi, \cos(\theta))}{S_{RCP}(\varphi, \cos(\theta)) + S_{LCP}(\varphi, \cos(\theta))}$ für das S-Enantiomer. **B** $PICD$ wie in **A** für das R-Enantiomer. **C** und **D** zeigen die gleichen Daten wie in **A** und **B** wobei zwischen den benachbarten Datenpunkten gemittelt wurde. Für kleine Werte von $\cos \theta$ ist eine Abweichung von der erwarteten Symmetrie im $PICD$ -Muster zu verzeichnen. Das spiegelbildliche Molekül zeigt das Spiegelbildliche $PICD$ -Muster.

Wie bereits erläutert ist die Definition eines gemeinsamen Molekülsystems für die beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls nicht möglich. Folglich ist auch der direkte Vergleich der $PICD$ -Muster zwischen den beiden Enantiomeren erschwert. Während man auf den ersten Blick die beiden $PICD$ -Muster der Enantiomere durch eine Spiegel-

Operation ineinander überführen würde⁵⁵, schlägt ein genauerer Blick eine andere Symmetriebeziehung vor. Der negative Beitrag in Abbildung 6-5 A und C bei $\varphi = -100^\circ$ befindet sich bei $\cos \theta = 0,2$, in B und D bei etwa $\varphi = 100^\circ$ hingegen bei $\cos \theta = -0,2$. Daher scheint eine Punktinversion an $\varphi = 0$ und $\cos \theta = 0$ eine geeignetere Symmetrieoperation zu sein, um die *PICD*-Muster der Enantiomere ineinander zu überführen.

⁵⁵ Die Spiegelebene hierfür liegt zwischen den Graphen A und B sowie C und D.

6.3. PICD in der fünf-Teilchen-Fragmentation der achiralen Ameisensäure

Eine Möglichkeit, den Einfluss von Licht auf die molekulare Chiralität zu untersuchen, besteht darin, mit einem ursprünglich planaren Molekül zu starten und nach chiralen Produkten sowie einem möglichen Enantiomerenüberschuss nach der Interaktion mit dem ionisierenden Licht zu suchen.^{tt}

Dieser Ansatz wird mit der prochiralen Ameisensäure (HCOOH), welches von experimenteller Seite her freundlich in der Handhabung ist (käuflich und günstig, nicht giftig), verfolgt. In dem Molekül ist das C-Atom sp^2 -hybridisiert und seine drei Bindungspartner liegen im elektronischen Grundzustand mit dem C-Atom in einer planaren Konfiguration vor (vgl. Mitte der Sphäre in Abbildung 6-8). Es ist bekannt, dass der elektronische $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit einer Anregungsenergie von 5,9 eV zu einer Pyramidalisierung dieser Struktur führt^{159,169,170}. In einem anschaulichen Bild wird ein Elektron aus dem nichtbindenden Orbital des Carbonyl-Sauerstoffs (O1) zu dem antibindenden π^* -Orbital der Carbonylgruppe transferiert¹⁷⁰. In der Rechnung von Robert Berger zeigt sich, dass in der Gleichgewichtsstruktur dieses elektronisch angeregten Zustandes das O1 aus der Ebene herausklappt, in welcher sich die restlichen Atome befinden. Verwendet man als Referenz die drei schweren Atome, wie es sich für die weitere Diskussion anbietet, sind es die beiden Protonen, die aus der Ebene klappen, welche durch das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe (O1), dem Sauerstoff der Hydroxylgruppe (O2) und dem C-Atom aufgespannt wird. Das Proton, welches an das C-Atom bindet (H1), sowie das Proton am O2 sind im $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Zustand im Mittel um 32° aus dieser Ebene herausgeneigt.

^{tt} Das Kapitel „Enantioselektive Fragmentation der achiralen Ameisensäure“ orientiert sich stark an der Publikation „Enantioselective fragmentation of an achiral molecule in a strong laserfield“, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist³⁰.

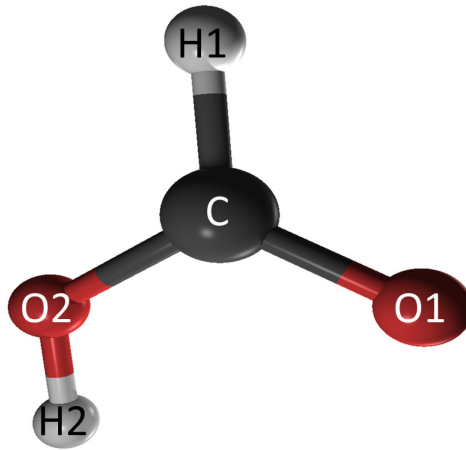


Abbildung 6-6 Syn-Konformation der achiralen Ameisensäure. Das Proton, welches an das Kohlenstoffatom gebunden ist, wird als H1 und das andere als H2 bezeichnet. Das Sauerstoff-Atom, an welches das H2 gebunden ist, wird als O2 bezeichnet und das andere als O1.

Die Untersuchung der ionischen Fragmente der Ameisensäure erfolgt in zwei Schritten: Im Ersten wird die Enantioselektivität in der Fragmentation als Funktion der Molekülorientierung diskutiert. Der zweite Abschnitt untersucht die Sensitivität dieser enantioselektiven Fragmentation auf die Helizität des Lichtes.

6.3.1. Enantioselektive Fragmentation der achiralen Ameisensäure

Im Experiment findet die enantioselektive Pyramidalisierung und die Fragmentation innerhalb desselben starken, zirkularpolarisierten Femtosekunden-Laserpulses statt. Der Puls entfernt aus dem Molekül fünf Elektronen, welches daraufhin in fünf einfach geladene Ionen zerbricht. Die Fragmente werden durch Coulombrepulsion auseinandergedriven; mithilfe der COLTRIMS-Spektroskopie können alle Fragmente in Koinzidenz detektiert und alle Impulsvektoren berechnet werden. Aus den Winkeln zwischen den ansonsten ununterscheidbaren (da massengleichen) beiden O^+ - und H^+ - Ionen können mit einer geschätzten Sicherheit von 81% zu O1, O2 und H1, H2 zugeordnet werden (vgl. Kapitel 5.4.3 „Zuordnung anhand der Geometrie des Moleküls“). Durch den Zugang zur Molekülstruktur und der Orientierung im Raum für jedes einzelne Ereignis ist es nicht nötig, das Molekül aktiv im Raum auszurichten, stattdessen kann man mit der zufällig im Raum orientierten Probe arbeiten.

Die Händigkeit des fragmentierten Moleküls kann durch das normierte Spatprodukt

$$\cos(\alpha) = (\vec{k}_{O2} \times \vec{k}_{O1}) \cdot \vec{k}_{H1} / (|\vec{k}_{O2} \times \vec{k}_{O1}| \cdot |\vec{k}_{H1}|) \quad (26)$$

beschrieben werden^{5,126}, in welches die linearen Impulsvektoren \vec{k}_{H1} , \vec{k}_{O1} , \vec{k}_{O2} der drei kovalent an das C-Atom gebundenen Atome eingehen. Das Spatprodukt zeigt den Emissionswinkel an, um den das H1 aus der Ebene gebeugt ist. Diese wird durch die Impulsvektoren der beiden Sauerstoffatome und dem Vektor des Kohlenstoff-Ions aufgespannt. Für einen planaren Aufbruch ist das Spatprodukt gleich null, positive Werte indizieren einen Aufbruch als R-Enantiomer und negative Werte einen als S-Enantiomer^{uu}.

Der Wertebereich von $\cos(\alpha)$ geht von -1 bis 1, wobei die maximalen Werte von $\cos(\alpha) = \pm 1$ dem Fall entsprechen, in denen der Impulsvektor des H1 senkrecht ober- beziehungsweise unterhalb der von O1 und O2 aufgespannten Ebene steht. Ist das Vorzeichen von $\cos(\alpha)$ positiv, spannen die drei Vektoren \vec{k}_{H1} , \vec{k}_{O1} , \vec{k}_{O2} in der angegebenen Reihenfolge ein rechtshändiges Koordinatensystem auf, ist es negativ ein linkshändiges.

Auch Vibrationen können bei achiralen Molekülen transient zu chiralen Konfigurationen führen, was in der Literatur unter dynamischer Chiralität behandelt wird¹²⁸. Jede Schwingung des Moleküls, welche Atome aus der Molekülebene herausbiegt - insbesondere die Torsionsschwingungen von H1 und H2 - führen zu chiralen Startgeometrien für die Coulombexplosion. Diese Schwingungen führen hauptsächlich zu einer Verbreiterung in der Verteilung von $\cos(\alpha)$ um die Gleichgewichtsstruktur. Für den planaren Grundzustand erwartet man eine Verteilung, welche im Mittelwert $\cos(\alpha) = 0$ ergibt und für den chiralen Gleichgewichtszustand wie den $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Zustand eine Verteilung, die im Mittelwert $\cos(\alpha) = 0,59$ ergibt.

^{uu}Eine kurze Anmerkung zu der hier verwendeten Konvention zur Bestimmung von R/S sowie Re/Si, da der hier behandelte Fall nicht explizit in den CIP-Regeln behandelt wird. Für pyramidale Anordnungen beziehen wir uns auf den $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Zustand, bei dem wir annehmen, dass die Doppelbindung der Carbonylgruppe gebrochen ist und ein ungepaartes Elektron am Kohlenstoffatom lokalisiert ist. Das letzte erhält die geringste Priorität der vier Liganden, das Hydroxyl-Sauerstoff-Ion die höchste. Mit dieser Definition nennen wir die Struktur in Abbildung 6-9 A R und die in Abbildung 6-9 C S. Für die Zuordnung Re/Si betrachten wir den Fall des planaren Moleküls mit der CIP-Regelung für Doppelbindungen: An den Carbonyl-Sauerstoff wird ein Geist-C-Atom gesetzt und an das C Atom ein Geist-O-Atom. Für den speziellen Fall von Carbonsäuren, erhält somit das O1 Atom die höchste Priorität vor O2, wodurch in Abbildung 6-8 die nördliche Hemisphäre (mit $\cos(\theta) > 0$) zur Si-Seite der prochiralen Ameisensäure gehört.

Die ursprüngliche Fragestellung an das Experiment an der Ameisensäure war, ob man die Pyramidalisierung des Moleküls mithilfe der Helizität des ionisierenden Lichtes selektiv in die Richtung des einen oder des anderen Enantiomers treiben könnte.

In Abbildung 6-7 ist der Unterschied der Ausbeute der Enantiomere als normierte Differenz für zwei verschiedene Laserintensitäten aufgetragen. Zumindest für die höhere Intensität hebt sich das Signal von dem statistischen Fehler ab. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, kann bereits ein Zirkulardichroismus in der Ionenausbeute auch im Starkfeldregime weit stärkere Signale erzeugen. Da im vorliegenden Experiment der Anrege- und Abfrage-Puls nicht getrennt werden kann, ist der beobachtete Effekt eine Verknüpfung zwischen der Erzeugung und der Ionisation eines Enantiomers. Auffällig ist jedoch trotzdem, dass der Trend zwischen den beiden Intensitäten in den beiden Fällen je ein umgekehrtes Vorzeichen aufweist.

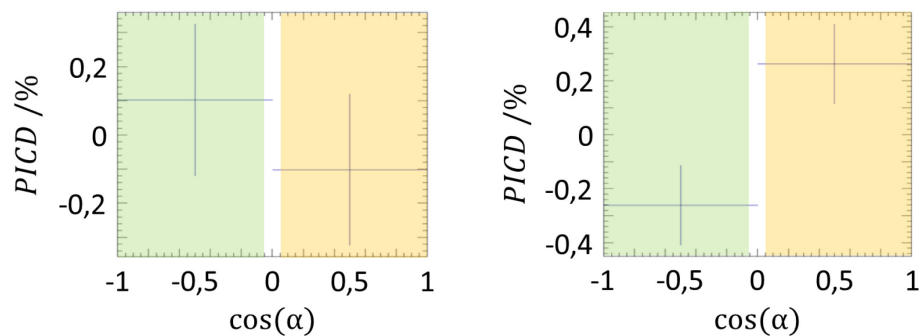


Abbildung 6-7 Links: Normierte Differenz der Ionenausbeute aus der Verteilung in $\cos(\alpha)$ für LCP und RCP für die fünf-Teilchen-Fragmentation von Ameisensäure für eine Laserintensität von $I_0 = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ Rechts: Wie links nur bei einer Laserintensität von $I_0 = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Die Fehlerbalken reflektieren den statistischen Fehler.

Einen Hinweis auf eine spannende, in den Daten aber leider nicht zugängliche Dynamik, sowie einen Hinweis darauf, dass die Beobachtung in Abbildung 6-7 stark mit der enantioselektiven Erzeugung eines Enantiomers zusammenhängt, liefern die theoretischen Arbeiten von Rouxel et al¹⁷¹. In dieser Arbeit beschreibt der Autor eine Oszillation^{vv} des chiralen Ensembles als Antwort auf einen zirkular polarisierten Anrege-Puls anhand des Moleküls Formamid. Dieses Molekül ähnelt in seiner Struktur stark der Ameisensäure. Im vorliegenden Experiment findet der Anrege- und Abfrage-Schritt im gleichen 40 fs Laserpuls statt. Die verschiedenen Laserintensitäten können als verschiedener Zeitunterschied zwischen Anrege- und Abfragepuls aufgefasst werden, was im Vergleich zu den

^{vv} Die in der Arbeit angegebene Oszillationsdauer beträgt etwa 100 fs¹⁷¹.

theoretischen Arbeiten von Rouxel auch das unterschiedliche Vorzeichen im Enantiomerenüberschuss bei den beiden Laserintensitäten erklären könnte^{ww}. Bei Signalgrößen in der Größenordnung von 10^{-3} ist die Beobachtungsgröße in seiner Signalstärke in der Größenordnung herkömmlicher CD-Signale. Somit sollte bei einer weiteren Untersuchung dieses Effekts berücksichtigt werden, dass nicht nur die Pyramidalisierung enantiom sensitiv sein kann, sondern auch die integrale Ionisationswahrscheinlichkeit. In einem folgenden Experiment im Anrege-Abfrage Schema sollte daher der Abfrage-Puls linear sein.

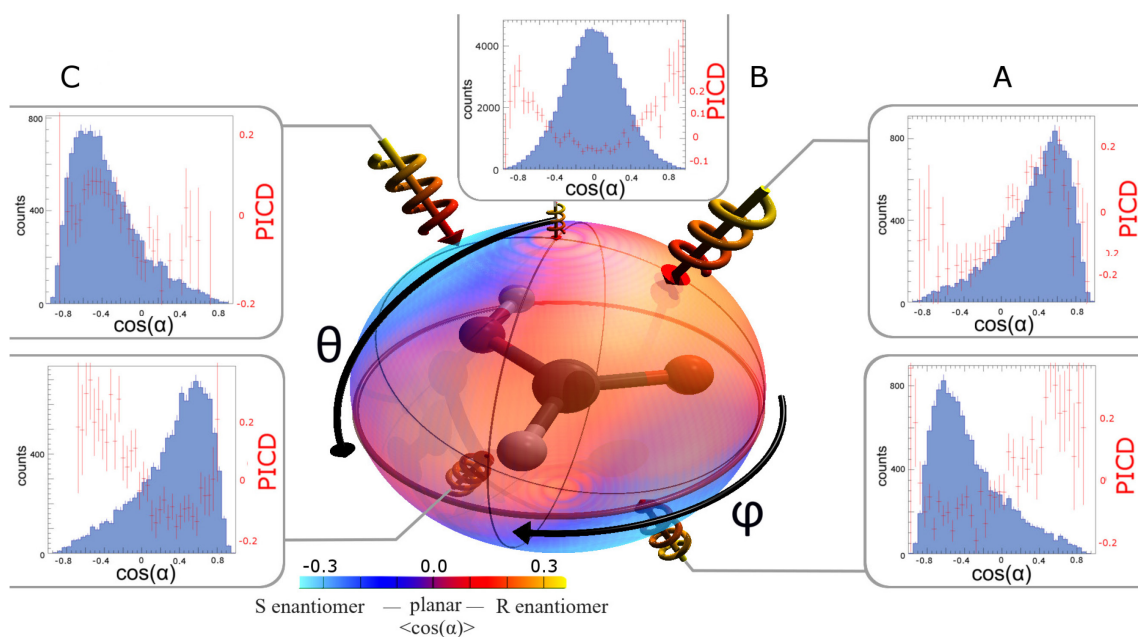


Abbildung 6-8 Zentrum: Planare Ameisensäure in der Syn-Konformation. Der Mittelwert von $\cos(\alpha)$ als Funktion der einfallenden Lichtrichtung ist in der Sphäre farbkodiert, welche das Molekül umgibt. Die farbigen Pfeile und Helices (LCP) geben die Lichtrichtung für ausgewählte Orientierungen an. In den umliegenden Panels wird in blau die dem Mittelwert zugrundeliegende Verteilung von $\cos(\alpha)$ gezeigt und in Rot der *PICD* als normierte Differenz zwischen den Verteilungen mit LCP und RCP. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung wurden einer Publikation des Autors entnommen³⁰.

Während in Abbildung 6-7 für die Werte von $\cos(\alpha)$ über alle Molekülorientierungen gemittelt wird, gewährt die Messung aller fünf positiv geladener ionischer Fragmente analog zu dem Vorgehen in Kapitel 6.2 zusätzlich Zugang zur Molekülorientierung. Der Mittelwert von $\cos(\alpha)$ als Funktion der Richtung, aus welcher der Laser das Molekül

^{ww} Ein spannendes Folgeexperiment ist die Verwendung von zwei Pulsen um den Zeitversatz zwischen Anrege- und Abfrage beliebig wählen zu können und somit die Oszillation des chiralen Ensembles zu verfolgen.

getroffen hat, ist farbcodiert in der Sphäre in Abbildung 6-8. Für das Molekülsystem spannt die Normale auf der Ebene von O2-C=O1 den Vektor auf, der den Nordpol der Sphäre in Abbildung 6-8 definiert, der Impulsvektor des Kohlenstoff-Ions zeigt $\varphi = 90^\circ$ an.

$$\vec{x}' = \vec{O1} \times \vec{O2} + \vec{C} \times \vec{O1} + \vec{O2} \times \vec{C} \quad (27)$$

$$\varphi = 90 \hat{=} \text{atan2}(\vec{C}_y, \vec{C}_z)$$

Für die Umrechnung in Kugelkoordinaten wurde die X-Achse als die ausgezeichnete Achse gewählt. Bei einer Fragmentation des Moleküls in drei Teilchen liegen die Impulsvektoren der Fragmente in einer Ebene und die Vektoren $\vec{O1} \times \vec{O2}$, $\vec{C} \times \vec{O1}$, und $\vec{O2} \times \vec{C}$ sind kollinear. Durch die Impulsbeiträge der beiden Protonen im Fall einer chiralen Fragmentation zeigen die drei aus den Kreuzprodukten gebildeten Vektoren leichte Unterschiede in ihren Richtungen. Durch die Summenbildung geht für jedes Ereignis der Mittelwert ein.

Planare Moleküle und insbesondere auch racemische Gemische von Molekülen führen zu einem Mittelwert von $\cos(\alpha)=0$. Daher weisen die prominenten Flächen auf dem Globus auf einen erzeugten Enantiomerenüberschuss hin. Für ausgewählte Lichtrichtungen zeigen die umliegenden Panels die darunterliegende Verteilung von $\cos(\alpha)$ für die entsprechende Lichtrichtung in blau an. In Rot zeigen die Panels den für die ausgewählte Molekülorientierung den nach $\cos(\alpha)$ aufgelösten *PICD*. Abbildung 6-8 A und das gegenüberliegende Panel in Abbildung 6-8^{xx} zeigen im *PICD* eine Symmetrieeigenschaft, wie sie bereits in Kapitel 6.2 diskutiert wurde: Molekülorientierungen, bei welchen im Molekülsystem das Licht aus der entgegengesetzten Richtung kommt, zeigen im *PICD* den gleichen Vorzeichenwechsel wie eine Umkehr der Helizität des Lichts.

Für die ausgewählten Lichtrichtungen in Abbildung 6-8 A und C stimmen die mittleren gemessenen Winkel recht gut mit den quantenchemisch berechneten Winkeln der Gleichgewichtsstruktur im $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Zustand überein. Abbildung 6-9 zeigt die chiralen und achiralen Strukturen der Ameisensäure anhand der relativen Richtungen der Impulsvektoren für die in Abbildung 6-8 A, B und C angezeigten Molekülorientierungen. Der Winkel, den das H1 in der Struktur des Kugel-Stab-Modells zu der O2-C=O1 Ebene einnimmt, entspricht dem der berechneten Gleichgewichtsstruktur im $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Zustand.

^{xx}Ebenso wie Abbildung 6-8 C und das gegenüberliegende Panel

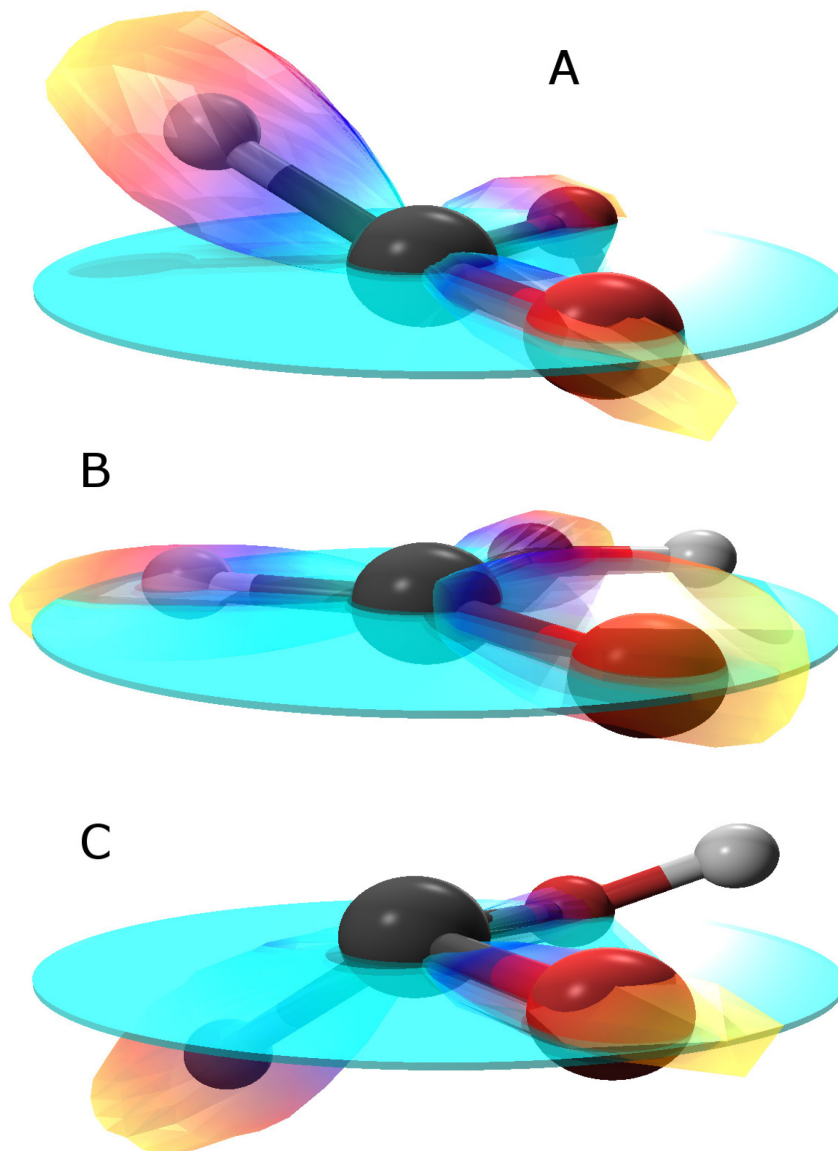


Abbildung 6-9 Chirale und achirale Strukturen der Ameisensäure für verschiedene Molekülorientierungen relativ zum einfallenden Laserlicht, wie sie in Abbildung 6-8 angegeben sind. Das Kugel-Stabmodell spiegelt die Richtung der linearen Impulsvektoren wider, die transparenten Sphären repräsentieren gemessene Daten; die Entfernung vom C-Atom und Farbe geben die Zählrate in die entsprechende Richtung wieder. Die O=C=O Ebene ist in türkis hervorgehoben. Die Buchstaben verbinden die Molekülstrukturen mit den Panels in Abbildung 6-8. A zeigt das R-Enantiomer, B eine achirale Struktur und C das S-Enantiomer. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung wurden einer Publikation des Autors entnommen³⁰.

Untersucht man die vier gezeigten Orientierungen (in Abbildung 6-8 A und B sowie die gegenüberliegenden Panels) mit der maximal enantioselektiven Anregung, zeigt sich, dass die linearen Impulsvektoren der beiden Protonen in der Nähe der Polarisationsbene liegen. Verglichen mit anderen Orientierungen auf dem gleichen Breitengrad ($\cos(\theta) = 0,7$) haben die Orientierungen mit der maximal enantioselektiven Anregung

auch die höchsten Zählraten, was mit einer erhöhten Ionisierungswahrscheinlichkeit für diese Molekülgeometrie und Orientierung gleichbedeutend ist¹⁷². Die höchsten Zählraten sind an den Polen zu verzeichnen ($\cos(\theta) = -1, 1$), wo das Licht senkrecht auf die Molekülebene trifft. Dies ist konsistent mit dem naiven Bild der Tunnelionisation^{173,174}. Die differentielle Ionisationswahrscheinlichkeit ist in Abbildung 6-10 dargestellt.

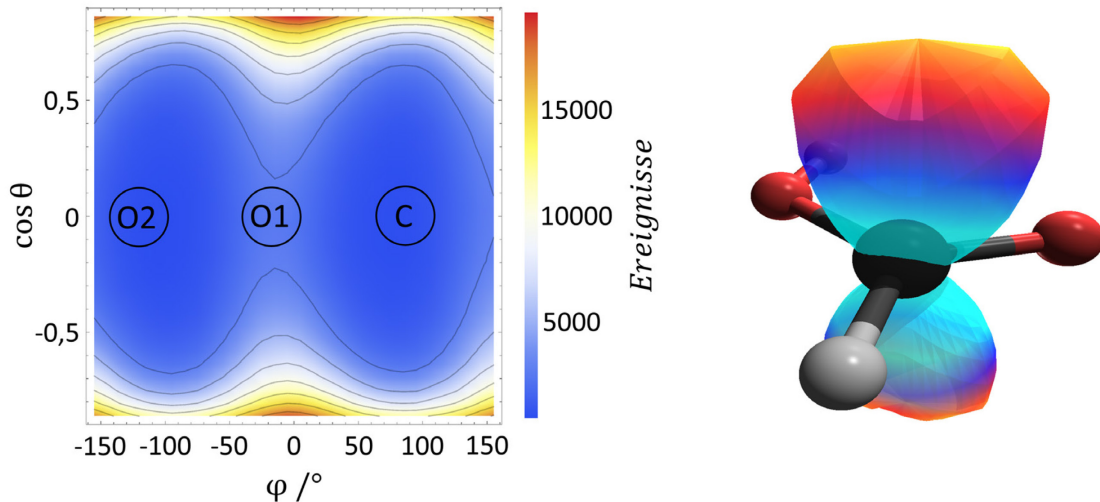


Abbildung 6-10 Differentielle Ionisationswahrscheinlichkeit für Ameisensäure ohne Auswahl einer Händigkeit des Moleküls. Links: Jeder Punkt im Molekülsystem zeigt für die Lichtausbreitungsrichtung die Anzahl der gemessenen Ereignisse. Die Lage der Impulsvektoren der Fragmente im gewählten Molekülsystem wird durch die Position der Beschriftungen wiedergegeben (hier aus Gründen der Übersicht das R-Enantiomer). Rechts: Gleicher Plot wie links, nur wird hier die differentielle Ionisationswahrscheinlichkeit im Molekülsystem durch die eingezeichnete Sphäre durch den Abstand vom C-Atom und die Farbe wiedergegeben.

In einer einfachen Vorstellung könnten die leichten Protonen vom elektrischen Laserfeld einfach in die Richtung der Polarisationssebene „gedrückt“ werden^{yy}; die beobachtete Händigkeit entsteht in diesem Bild lediglich durch die zufällige Orientierung des restlichen Moleküls. Der Impulsübertrag des Laserfeldes auf die Protonen ist identisch mit dem mittleren Transversalimpuls des Elektrons^{zz} und beträgt im Experiment mit der Ameisensäure etwa $0,9 a. u.$ Verglichen mit den etwa $40 a. u.$, welches das Proton aus

^{yy} Oder: Das Laserfeld deformiert die Molekülorbitale der Ameisensäure, wodurch die Protonen in der Fragmentation diesem neuen, chiralen Potential folgen.

^{zz} Ein einfaches Gedankenexperiment erspart hier die Rechnung: Wird ein atomarer Wasserstoff im starken Laserfeld ionisiert, erhält das Elektron aus dem Laserfeld den Transversalimpuls von $p_{et} = \sqrt{p_{ey}^2 + p_{ez}^2} = E/\omega_L$. Aufgrund der Impulserhaltung muss das Proton den gleichen Impuls mit umgekehrtem Vorzeichen aus der Laserfeld erhalten.

der Coulombexplosion erhält, ist der Impulsbeitrag aus dem Laserfeld recht klein und führt maximal zu einem Fehler in der Richtung des Protonenimpulsvektors von etwa $2^{\circ\text{aaa}}$.

Diese Betrachtung zeigt, dass auch für die Emissionsrichtungen der Protonen die Interaktion mit den anderen ionischen Fragmenten sowie die Molekülorientierung entscheidender als die Richtung des elektrischen Feldvektors ist. Einen tiefergehenden Einblick in die Fragmentationsdynamik erlaubt die Betrachtung in Abbildung 6-11 A. Für einen Schnitt in $\cos(\theta)=0,7$ wird dort die Zählrate der erfolgreich zugeordneten Fragmentation in fünf Teilchen als Funktion des Winkels φ und der internen Koordinate $\cos(\alpha)$ präsentiert. Während die maximale Zählrate mit dem maximalen Erwartungswert von $\cos(\alpha)$ in φ zusammenfällt, weicht dieser um etwa $78,5^\circ$ für LCP und um $71,2^\circ$ für RCP von der Richtung in φ von der des Protons ab.

Dieser Versatz von $7,3^\circ$, welcher den Winkelunterschied der maximalen Ionisationsrate in φ zwischen LCP und RCP beschreibt, kann auch als eine Ursache von Unterschieden in der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit betrachtet werden. Tatsächlich zeigt Abbildung 6-11 B starke Unterschiede in der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit.

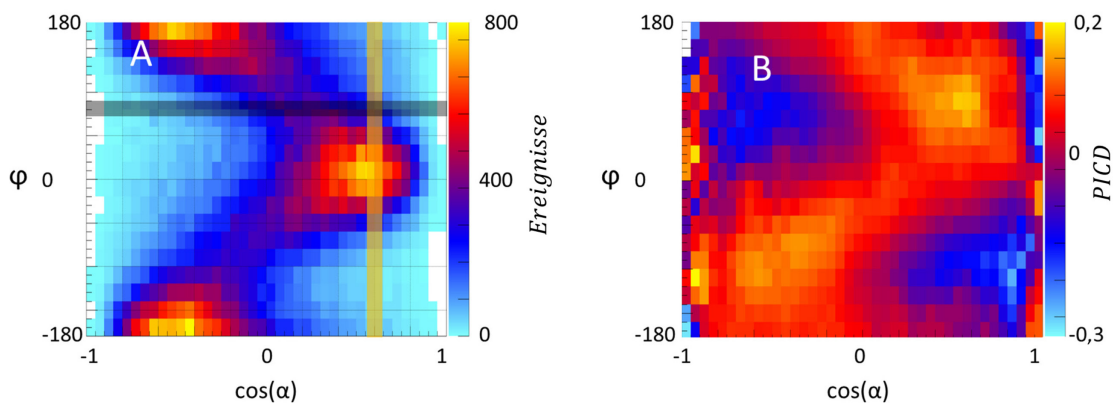


Abbildung 6-11 A Ereignisse als Funktion von φ und $\cos(\alpha)$ für einen Schnitt in $\cos(\theta)=0,7$. Der graue Streifen veranschaulicht die Lage vom H1 im Molekülsystem mit $\varphi=83^\circ$. Die maximalen Ereignisse stimmen in φ mit dem maximalen Wert für $\cos(\alpha)$ überein. Das Maximum der Ereignisse für den in orange eingezeichneten Schnitt in $\cos(\alpha)$ beträgt für LCP $\varphi=4,5^\circ$ und für RCP $\varphi=11,8^\circ$. B Normierte Differenz des Histogramms von A von LCP und RCP. Der Plot ist nicht Symmetrisch um die Null; wählt man $\cos(\theta)=-0,7$, ist die Asymmetrie genau umgekehrt. Dieses Verhalten ist vermutlich auf den prochiralen Charakter der Ameisensäure zurückzuführen (vgl. Kapitel 6.3.2).

^{aaa} Den maximalen Winkelfehler erhält das Proton durch das Laserfeld, wenn der Impulsvektor des Protons in oder entgegen der Lichtpropagationsrichtung zeigt.

Es bleibt anzumerken, dass der tatsächliche dahinterliegende Mechanismus im Dunkeln verbleibt, die Messung gibt nur Information über die Endimpulse. Es kann nicht zwischen einer enantioselektiven Anregung und einer enantioselektiven Ionisation unterschieden werden. Von der theoretischen Seite gibt es auch keinen Aufschluss; die fünffache Ionisation kann nicht mit genügender Genauigkeit simuliert werden - es ist bereits bemerkenswert, dass der gemessene Winkel zwischen den linearen Endimpulsen mit dem der Gleichgewichtsstruktur des $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Grundzustandes übereinstimmt.

6.3.2. PICD der achiralen Ameisensäure

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde, beeinflusst nicht nur die relative Orientierung des Moleküls zur Lichtpropagationsrichtung die beobachtete Händigkeit in der Fragmentation, sondern zusätzlich auch die Helizität des ionisierenden Lichts.

Im Folgenden betrachten wir nun den $PICD^{bbb}$ als Funktion der Lichtrichtung untersuchen, was verschiedenen Orten auf dem Globus in Abbildung 6-8 entspricht^{ccc}. Für ein ausgewähltes Enantiomer ($\cos(\alpha) > 0$) zeigt Abbildung 6-12 A diese $PICD$ Karte. Geht man von der östlichen ($\varphi > 0$) Hemisphäre zur westlichen ($\varphi < 0$) Hemisphäre (siehe Abbildung 6-8 für die Definition des Winkels φ), tauscht der $PICD$ sein Vorzeichen. Für die meisten Lichtrichtungen variiert der $PICD$ zwischen 0,1 und 0,2. Das spiegelbildliche Molekül zeigt in seiner $PICD$ Karte das umgekehrte Vorzeichen (Abbildung 6-12 B)^{ddd}.

^{bbb} Für die Berechnung des $PICD$ sei auf Gleichung 24 verwiesen. Die Zählrate $N_{LCP,RCP}$ der in Koinzidenz gemessenen fünf-Teilchen-Fragmentation für LCP und RCP geht in diese Gleichung ein.

^{ccc} Das Kapitel „Photolon Zirkulardichroismus der achiralen Ameisensäure“ orientiert sich stark an der Publikation „Enantioselective fragmentation of an achiral molecule in a strong laserfield“³⁰

^{ddd} Es sei angemerkt, dass auch die in Abbildung 6-12 gezeigten $PICD$ Karten eine Symmetrie zeigen, wie sie für Effekte, die im Rahmen der Dipolnäherung auftreten zu erwarten ist: Ein Vorzeichenwechsel des $PICD$ nicht nur bei Betrachtung des spiegelsymmetrischen Moleküls, sondern auch für Molekülorientierungen, bei denen das Licht im Molekülsystem aus der entgegengesetzten Richtung stammt. Diese Punkte werden durch $\cos \theta \rightarrow \cos -\theta$ und $\varphi \rightarrow \varphi + 180^\circ$ miteinander verknüpft. Abweichungen von dieser Symmetrie sind in diesem Datensatz kleiner als das statistische Rauschen.

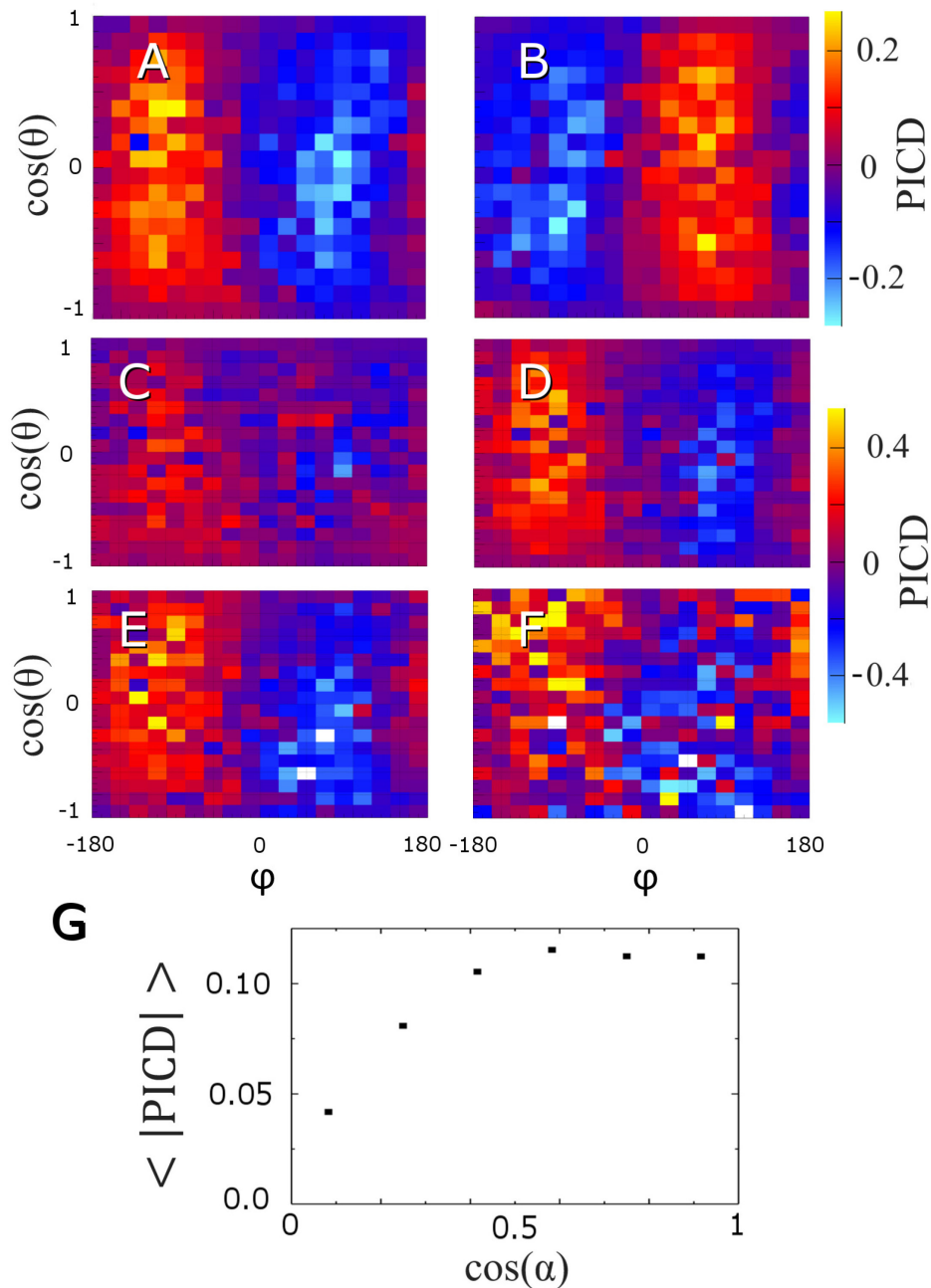


Abbildung 6-12 **A** *PICD* für das *R* Enantiomer (**B** für das *S* Enantiomer). Das Histogramm wurde aus der normierten Differenz des Histogramms für das *R*-Enantiomer (für **B** das *S*-Enantiomer) mit LCP mit der Lichtrichtung im Molekülsystem und dem mit RCP berechnet. **C-F** *PICD* mit Bedingung auf $\cos(\alpha)$. **C** $0 < |\cos(\alpha)| < 0,25$. **D** $0,25 < |\cos(\alpha)| < 0,5$. **E** $0,5 < |\cos(\alpha)| < 0,75$. **F** $0,75 < |\cos(\alpha)| < 1$. **G** Mittelwert des Betrags des *PICD* als Funktion von $\cos(\alpha)$ mit $\langle |PICD| \rangle = \iint_{-1, -180}^{1, 180} |PICD(\cos(\theta), \phi, \cos(\alpha))| d\cos(\theta) d\phi$. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors³⁰.

Die große Statistik erlaubt eine genauere Untersuchung des *PICD* als Funktion von $\cos(\alpha)$ (Abbildung 6-12 C-F). Bei Variation der Auswahl in $\cos(\alpha)$ verändert sich der differentielle *PICD* in seiner absoluten Stärke (zusammengefasst in Abbildung 6-12 G),

wie auch in seinem Muster. $\cos(\alpha)$ kann als ein kontinuierliches Maß betrachtet werden, wie stark die Chiralität in diesem Konformer reflektiert wird.

Insbesondere soll Augenmerk auf die folgenden beiden Punkte gelegt werden:

1. Die Stärke des *PICD* zeigt eine starke Abhängigkeit von $\cos(\alpha)$. Große Werte von $\cos(\alpha)^{eee}$ führen zu großen Werten von $\langle |PICD| \rangle$. Für kleine Werte von $\cos(\alpha)$ wird der *PICD* kleiner, scheint aber nicht zu verschwinden, wenn $\cos(\alpha)$ gegen null geht. Dieser Restbeitrag kann als die Interaktion des chiralen Lichtes mit der prochiralen Struktur des Moleküls betrachtet werden. Die Stärke dieses Beitrags wird in Abbildung 6-13 gezeigt.
2. Bei der Auswahl verschiedener Molekülstrukturen sind große Veränderungen im *PICD* Muster zu verzeichnen (Abbildung 6-12 C-F) - hauptsächlich wandern positive und negative Beiträge von $\cos(\theta) = 1$ nach $\cos(\theta) = -1$ oder umgekehrt. Somit ist der *PICD* (genau wie der Photoelektron Zirkulardichroismus PECD^{19,33,94,95}) ein sensibles Werkzeug zur Untersuchung molekularer Struktur.

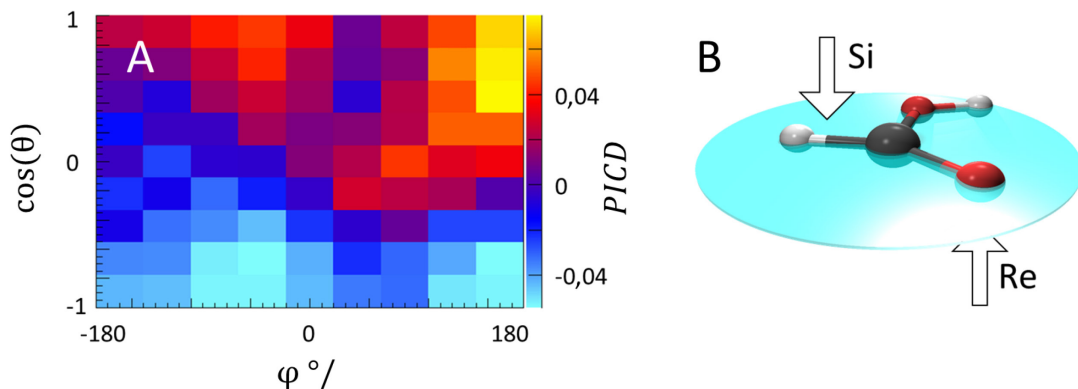


Abbildung 6-13 Normierte Differenz zwischen LCP und RCP der achiralen Ameisensäure als Funktion der Lichtrichtung im Molekülsystem. Gefordert wurde $|\cos(\alpha)| < 0,1$, damit sich die Interaktion der R- und S-Enantiomere weghebt und tatsächlich nur der prochirale Anteil der Interaktion zu sehen ist. Variationen dieser Auswahl ($|\cos(\alpha)| < 0,02$, $|\cos(\alpha)| < 0,05$, $|\cos(\alpha)| < 0,15$, $|\cos(\alpha)| < 0,2$) beeinflussen das gezeigte Histogramm innerhalb der statistischen Unsicherheit nicht.

^{eee} Hier nicht nur eine interne Koordinate, sondern gleichsam ein kontinuierliches „Maß der Chiralität“.

7. Photoelektronen Zirkulardichroismus (PECD)

Während der Planungs- und Anfangsphase der vorliegenden Dissertation stand der experimentelle Nachweis des *PECD* im Starkfeldregime noch aus. In der Zwischenzeit wurde dieses Phänomen auch in anderen Arbeiten untersucht¹¹⁶. Folglich ist es angebracht, zunächst die Natur des *PECD* im Starkfeldregime zu untersuchen und auf verschiedene experimentelle Besonderheiten hinzuweisen. Anschließend werden die Untersuchungen rasch komplexer indem auch das Schicksal des zurückbleibenden Ions oder die Elliptizität des ionisierenden Lichtes in der Analyse berücksichtigt wird.

All den präsentierten Ergebnissen gemein ist, dass sich das Verhalten des im Starkfeld untersuchten *PECD* von den Beobachtungen, die in den anderen Ionisationsregimes (Multi- und Einphotonenabsorption) festgehalten werden konnten, unterscheidet^{fff}.

7.1. PECD im Starkfeldregime

Die Elektronenimpulsverteilung, die man bei der Tunnel- oder Starkfeldionisation mit zirkular polarisiertem Licht beobachten kann, hat die Form eines Donuts. Bei der Tunnelionisation erhält das Elektron aus dem Laserfeld den Impulsbeitrag in der Polarisations-ebene $p_{et} = \sqrt{\frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0^2}}$, wobei E das elektrische Feld zum Tunnelzeitpunkt und ω_0 die Laserfrequenz ist⁵⁶. Zu der Impulskomponente, die das Elektron aus dem Laserfeld erhält, addiert sich der Startimpuls am Tunnelausgang¹⁵⁷. Durch die Startimpulsverteilung beobachtet man auch Elektronenendimpulse mit $p_{ex} \neq 0$ und eine Verbreiterung der Elektronenendimpulse in p_{et} um $\sqrt{\frac{e^2 E^2}{4m_e \omega_0^2}}$. Wie in Kapitel 4.3.3 dargelegt wurde, tragen unterschiedliche Laserintensitäten aus dem Fokus zu der im Experiment beobachteten Zählrate bei. Diese Volumenmittelung führt zu einer zusätzlichen Verbreiterung um p_{et} .

^{fff} Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden bei einer Laserintensität von etwa $7 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ an Methyloxiran durchgeführt. Bei dieser Laserintensität dominiert die Einfachionisation.

Die linke Graphik in Abbildung 7-1 zeigt die experimentell gemessene Impulsverteilung der Photoelektronen als Funktion von p_{et} und p_{ex} . Die Vorwärts/Rückwärts-Asymmetrie als Signatur chiraler Effekte wird in einem einfachen Bild als Verschiebung der Elektronenverteilung in p_{ex} sichtbar. Die mittlere Graphik in Abbildung 7-1 zeigt den *PECD* als Funktion von p_{et} und p_{ex} . $p_{et} = \sqrt{p_{ey}^2 + p_{ez}^2}$ beschreibt die Impulskomponente in der Polarisationssebene. Konzentriert man sich auf die Bereiche kleinerer Werte von p_{ex} (die nicht ausgegraute Fläche), so findet man die erwartete vorwärts/rückwärts-Asymmetrie, welche als Funktion von p_{et} variiert. Zieht man jedoch auch die größeren Impulse in Lichtpropagationsrichtung in Betracht, erkennt man, dass der *PECD* als Funktion von p_{ex} für einen festen Wert von p_{et} (z. B. 0,5 a.u.) einen komplexeren Verlauf aufweist, als eine einfach vorwärts/rückwärts-Asymmetrie⁸⁸⁸.

Auch bei der Untersuchung des *PECD* bei Ein- oder Multiphotonen-Ionisation wurde von einem komplexen Verlauf berichtet und als Entwicklung in Legendre-Polynomen $P_l \cos(\theta)$ beschrieben^{32,105}. θ ist hierbei der Winkel zwischen Photonenpropagationsrichtung und Elektronenimpulsvektor. Da im Starkfeldregime die Elektronenverteilung in der Polarisationssebene zentriert ist und wir nur für das Mutterion von Methyloxiran in zirkularpolarisiertem Laserlicht genügend Statistik sammeln konnten um auch Bereiche etwas weiter außerhalb der Polarisationssebene mit ausreichend Statistik belegen zu können, werden wir uns auf das erste ungerade Legendre-Polynom beschränken und anstelle des Winkels direkt die Impulskomponente in Lichtpropagationsrichtung verwenden. Der Vorfaktor des Legendre-Polynoms kann aus der Steigung eines linearen Fits ermittelt werden:

$$PECD_{lin}(p_{et}) = \frac{\partial PECD(p_{ex}, p_{et})}{\partial p_{ex}} \quad (28)$$

Die Größe $PECD_{lin}$ erinnert stark an den b_1 -Parameter, welcher in der Literatur gerne Verwendung findet um den Beitrag des ersten Legendre-Polynoms in Kugelkoordinaten zur Asymmetrie der Elektronenverteilung zu quantifizieren^{10,105}. Dort wird der Fit bei konstanter Photoelektronen-Energie als Funktion des Winkels zu Lichtpropagationsachse durchgeführt.

⁸⁸⁸ Dem Argument aus Kapitel 3.1.1 folgend, nachdem die Elektronenverteilung durch die Ionisation von n Photonen erzeugt wird durch $2n$ Legendrepolynome beschrieben werden kann ($I_{\{p\}}(\theta) = 1 + \sum_{i=1}^{2n} b_i^{\{p\}} P_i(\cos \theta)$), besteht die Verteilung aus Beiträgen von potentiell vielen Photonen. Für die Ionisation eines Elektrons aus dem HOMO von Methyloxiran mit einem Ionisationspotential von 10.24 eV werden mit 800 nm (1.55 eV) mindestens sieben Photonen benötigt³⁵.

Dies ist jedoch nicht die Symmetrie, welche bei der Tunnel- oder Starkfeldionisation vorherrscht. Der größte Teil des Elektronimpulses stammt aus dem ponderomotiven Potential, welches nur in der Polarisationssebene wirkt. Die Impulskomponente in Lichtpropagationsrichtung wird der Startimpulsverteilung am Tunnelausgang zugeschrieben¹⁵⁷. Somit folgt die drei dimensionale Elektronenimpulsverteilung einer Zylindersymmetrie, welche durch den linearen Fit in Lichtpropagationsrichtung berücksichtigt wird. Der Verlauf des $PECD_{lin}(p_{et})$ ist im rechten Panel in Abbildung 7-1 dargestellt und offenbart, dass der PECD eine starke Abhängigkeit von p_{et} zeigt.

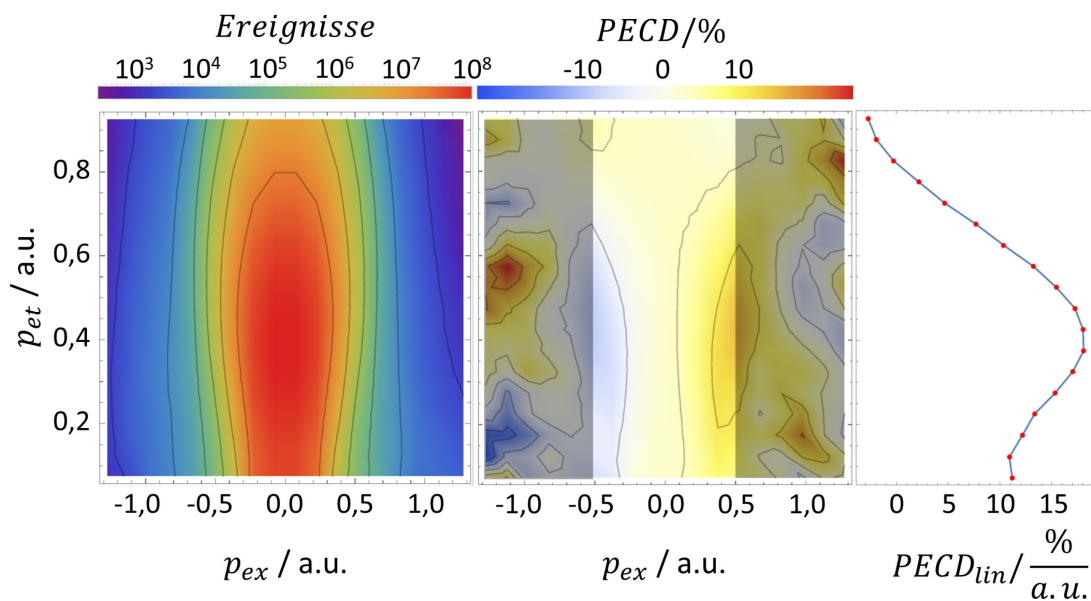


Abbildung 7-1 Links: Logarithmische Darstellung der Elektronenimpulsverteilung als Funktion von p_{ex} und p_{et} . Hierbei wurde die Rotationssymmetrie des zirkular polarisierten Lichtes genutzt und über diese integriert. Mitte: Der Mittelwert des PECD für links- und rechtshändig zirkular polarisiertem Licht berechnet durch: $PECD(p_{ex}, p_{et}) = 50 * \frac{RLCP(p_{ex}, p_{et}) - SLCP(p_{ex}, p_{et})}{RLCP(p_{ex}, p_{et}) + SLCP(p_{ex}, p_{et})} - 50 * \frac{RRCP(p_{ex}, p_{et}) - SRCP(p_{ex}, p_{et})}{RRCP(p_{ex}, p_{et}) + SRCP(p_{ex}, p_{et})}$. Rechts: Linearer Fit des PECD entlang der Lichtpropagationsrichtung als Funktion von p_{et} berechnet durch $PECD_{lin}(p_{et}) = \frac{\partial PECD(p_{ex}, p_{et})}{\partial p_{ex}}$. Nur Werte mit $|p_{ex}| < 0,5$ a.u. wurden in den Fit mit einbezogen.

Mit p_{et} ist bereits ein großer Teil der kinetischen Elektronenenergie festgelegt und auch die Untersuchungen des PECD im Ein- oder Multiphotonenregime zeigen eine Abhängigkeit des PECD von der kinetischen Elektronenenergie^{35,89}. Es sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, dass dieser Befund für das Starkfeldregime trotzdem erstaunlich ist. Wie zuvor erläutert, stammt der größere Teil des finalen Elektronenimpulses aus dem Laserfeld, d.h. das Elektron wird, nach dem es schon aus dem zurückbleibenden Ion herausgelöst wird, vom Laserfeld beschleunigt. In vorherigen Untersuchungen im Multiphotonregime wurde jedoch von einer Unabhängigkeit des

PECD von der Laserintensität berichtet⁷⁷. Somit ist der *PECD* für Tunnelionisation entweder doch sensitiv auf die elektrische Feldstärke zum Ionisationszeitpunkt und/oder sensitiv auf die Startimpulsverteilung am Tunnelausgang. In beiden Fällen ein spannender Befund.

Unter der Annahme, dass eine Umkehr der Helizität des Lichtes für den *PECD* äquivalent mit der Spiegelung des Enantiomers ist, sollte es keinerlei Unterschied machen, ob in die normierte Differenz die Enantiomere, oder die beiden Lichthelizitäten eingehen^{hhh}. Experimentell ergeben sich jedoch offensichtlich Unterschiede: Die beiden Polarisationen des Lichtes sind nicht perfekt spiegelsymmetrisch, sind jedoch mit einer automatisierten Verfahrung rasch und reproduzierbar im Experiment zu wechseln (hier etwa alle drei Minuten). Dadurch werden die Langzeit-Schwankungen des Lasers recht gut kompensiert. Die beiden Enantiomere sind zwar von Natur aus perfekt spiegelsymmetrisch, lassen sich jedoch nicht so leicht rasch hintereinander auswechseln. Mit einem oftmals recht kleinen Dampfdruck verweilen die chiralen Moleküle lange in den Gasleitungen, wodurch die als zweite gemessene Probe bei einem raschen Wechsel verunreinigt würde. In dem vorliegenden Experiment wurde nur einmal vom R-Methyloxiran auf das S-Methyloxiran gewechselt und jede Probe für 2-3 Tage lang gemessen. Somit spielen in dem Vergleich der Enantiomere die Langzeit-Schwankungen des Lasers eine Rolle. In Abbildung 7-2 wird der *PECD* berechnet durch die normierte Differenz der Daten für die beiden Enantiomere dem *PECD* berechnet durch die normierte Differenz aus Daten für die beiden Helizitäten des Lichts gegenübergestellt. Obgleich qualitativ gleich (Vorzeichen des *PECD*, Stärke und der Vorzeichenwechsel bei etwa $p_{et} = 0,7$ a. u.), unterscheiden sich die beiden *PECD*-Karten in ihren Details. Welcher der beiden Graphen den genauen *PECD* besser wieder gibt hängt nicht nur von der Stabilität des Lasers oder der Zirkularität des Lichtes ab, sondern auch von der Abhängigkeit des *PECD* von der Elliptizität des Lichts (vgl. Kapitel 7.3 „*PECD* in elliptisch polarisiertem Licht“) und der Abhängigkeit des *PECD* vom Transversalimpuls.

^{hhh} Wie in Kapitel 6.3 dargelegt wurde, macht es in der Berechnung des differentiellen *PICD* durchaus einen Unterschied, ob die normierte Differenz zwischen den Enantiomeren, oder zwischen den Lichthelizitäten berechnet wird. Ein diesbezüglich ähnliches Verhalten werden wir in Kapitel 7.3 antreffen, in welchem der *PECD* für elliptisch polarisiertes Licht untersucht wird, ohne die Molekülorientierung aufzulösen.

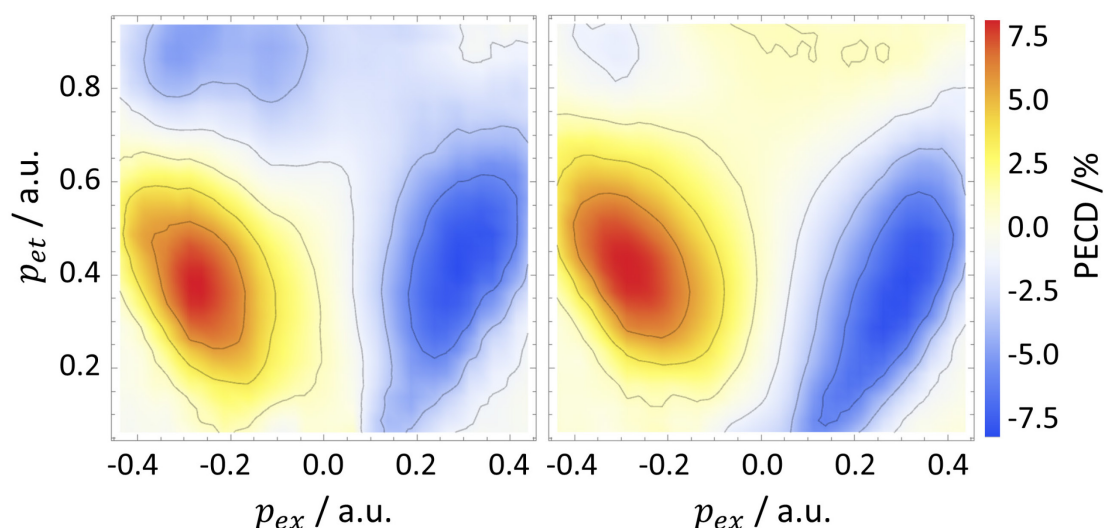


Abbildung 7-2 Vergleich der Unterschiede zwischen der Normierten Differenz zwischen den Enantiomeren oder den Helizitäten des Lichts. Links: Normierte Differenz zwischen den Enantiomeren. $PECD(p_{ex}, p_{et}) = \frac{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}) - S_{LCP}(p_{ex}, p_{et})}{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}) + S_{LCP}(p_{ex}, p_{et})}$. Rechts: Normierte Differenz zwischen den Helizitäten des Lichts. $PECD(p_{ex}, p_{et}) = \frac{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}) - R_{RCP}(p_{ex}, p_{et})}{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}) + R_{RCP}(p_{ex}, p_{et})}$. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen den Supplement-Materials einer Publikation des Autors²⁹.

7.2. PECD und die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des zurückbleibenden Ions auf den *PECD* untersuchtⁱⁱⁱ. Dies ist aus vielerlei Hinsicht spannend. Als Table-Top-Analyseverfahren in Chemie und Pharmazie ist das Tunnel- und Starkfeldregime von besonderem Interesse. Führen jedoch unterschiedliche Fragmente zu unterschiedlichen Ergebnissen, so muss man zu Analysezwecken entweder sicherstellen, dass nur ein Fragmentationskanal adressiert wird - oder wie in der vorliegenden Betrachtung - zumindest die Ionenflugzeiten in Koinzidenz gemessen werden, um den in der Reaktion adressierten Reaktionskanal auswählen zu können. Aus wissenschaftlicher Sicht ist diese Fragestellung spannend, da der *PECD* im Starkfeldregime weitgehend unerforscht ist und bisherige Untersu-

ⁱⁱⁱ Das Kapitel „PECD und die Abhängigkeit des Fragmentationskanals“ orientiert sich stark an der Publikation des Autors „Link between Photoelektron Circular Dichroism and Fragmentation Channel in Strong Field Ionization“²⁹.

chungen in anderen Ionisationsregimes bezüglich des Fragmentationskanals zu unterschiedlichen Ergebnissen gekommen sind. Eine Studie im Einphotonen-Ionisationsregime³⁵ zeigt eine starke Abhängigkeit des *PECD* vom Fragmentationskanal, die beiden anderen Studien im (resonanten) Multiphotonregime berichten von keinerlei Abhängigkeit^{74,107}. Im Folgenden soll die Untersuchung auf das Starkfeldregime ausgeweitet werden.

Abbildung 7-3 A zeigt, dass sich in dem vorliegenden Datensatz die Elektronenverteilungen aus Beiträgen von vielen verschiedenen Aufbruchskanälen zusammensetzen. Es wurden fast keine Ion-Ion-Koinzidenzen gefunden, was zeigt, dass die Mehrfachionisation des Methyloxirans nur eine untergeordnete Rolle spielt (weniger als 1%). Das Mutterion $C_3H_6O^+$ ($C_3H_6O \rightarrow C_3H_6O^+ + e^-$) mit einer Flugzeit von 4640 ns zeigt eine sehr schmale Flugzeitverteilung während die anderen Aufbruchskanäle eine weit breitere Verteilung zeigen. Dies lässt sich leicht durch den Impuls erklären, den das geladene Fragment bei der Dissoziation mit einem neutralen Fragment erhält. Wird das Ion in die Richtung des Detektors gestoßen, verkürzt sich die Flugzeit. Erhält das Ion bei der Dissoziation einen Impuls, der vom Detektor weg zeigt, verlängert sich die Flugzeit. Die hier beobachtete Verteilung der Aufbruchskanäle ähnelt qualitativ den Beobachtungen im Multiphotonregime. Die schwarzen Pfeile verbinden die *PECD*-Karten mit den Flugzeiten der Ionen. Mit Signalstärken bis zu 8 % zeigt der „Aufbruch“ in ein einfachgeladenes Mutterion ein unerwartet starkes chirales Signal (Abbildung 7-3 M).

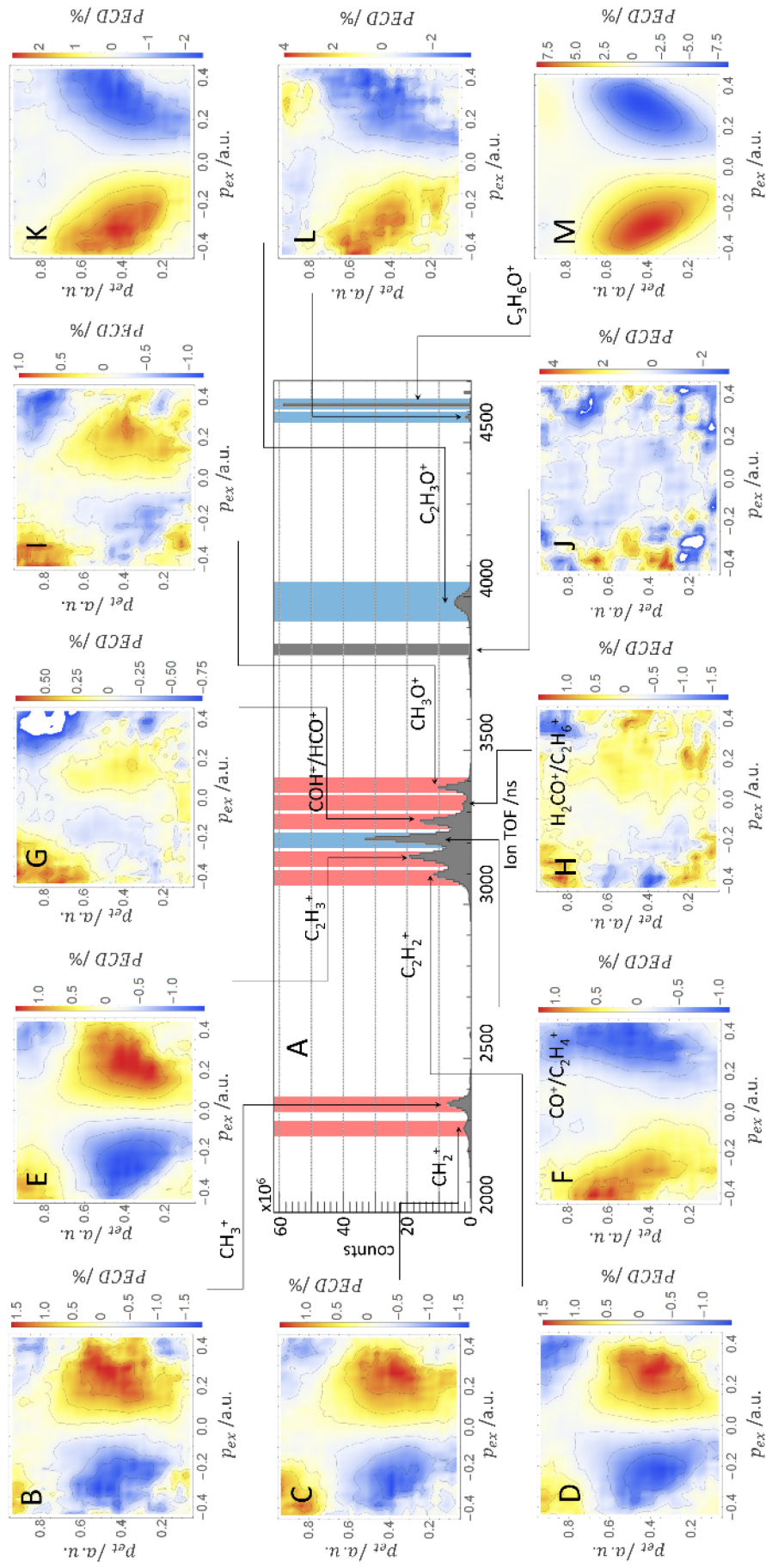


Abbildung 7-3 A Flugzeitspektrum (TOF) für die zu den Elektronen in Koinzidenz gemessenen Ionen. Die farbige Markierung hinter den Flugzeitpeaks spiegelt das Vorzeichen des $PECD$ in der Region um $0,2 < p_{\text{et}} < 0,6$ a.u. wider. $B-M PECD(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}}) = 0,5 * \frac{R_{LCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}}) - S_{LCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}})}{R_{LCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}}) + S_{LCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}})} - 0,5 * \frac{R_{RCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}}) - S_{RCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}})}{R_{RCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}}) + S_{RCP}(p_{\text{ex}}, p_{\text{et}})}$ für Methyloxiran unter Auswahl der eingezeichneten Flugzeiten der Ionen. Die Pfeile verbinden die $PECD$ -Spektren mit den Flugzeiten der Ionen. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors²⁹.

Die blaue Hinterlegung des TOF-Bereiches zeigt die negative Steigung des *PECD* in der Region um $0,2 < p_{et} < 0,6$ a. u. an. Das *PECD*-Spektrum, welches zu dem Fragment CH_3^+ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{CH}_3^+ + e^-$) gehört (Abbildung 7-3 B) hat eine positive Steigung und eine Signalstärke von etwa 2 %. Die positive Steigung spiegelt sich in der roten Hinterlegung des ausgewählten TOF-Bereiches wieder. Der Vergleich der Fragmentationskanäle zeigt, dass im Starkfeldregime der Fragmentationskanal signifikant den *PECD* beeinflusst.

Die Untersuchung der zweidimensionalen *PECD*-Karten in Abbildung 7-3 B-M zeigt^{jjj} eine starke Abhängigkeit vom Transversalimpuls der Photoelektronen. Auch Vorzeichenwechsel sind zu verzeichnen (wie beispielsweise bei dem Fragment C_2H_3^+ in Abbildung 7-3 E). Es ist hervor zu heben, dass die Abhängigkeit des *PECD* von p_{et} sich für die unterschiedlichen Fragmentationskanäle unterscheidet. So zeigt beispielsweise das $\text{CO}^+/\text{C}_2\text{H}_4^+$ Fragment (Abbildung 7-3 E) für unterschiedliche Werte von p_{et} keinen Vorzeichenwechsel im *PECD*. Somit unterscheidet sich der *PECD* für die unterschiedlichen Fragmentationskanäle nicht nur in Vorzeichen und Signalstärke, sondern auch in seinem zweidimensionalen *PECD*-Muster als Funktion von p_{ex} und p_{et} . Dieser Befund könnte auf dem Weg zur chiralen Erkennung in der Gasphase mithilfe des *PECD* im Starkfeldregime einen wichtigen Beitrag liefern.

Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen für die einzelnen Fragmentationskanäle fällt der *PECD* ohne Selektion des Fragmentationskanals wesentlich kleiner aus (Abbildung 7-4) und hängt stark von der Gewichtung der Aufbruchkanäle ab. Mit einer Signalstärke von etwa 0,4 % ist der über alle Ionenflugzeiten integrierte *PECD* in einer ähnlichen Größenordnung wie in der Literatur angegebene¹¹⁵.

Im Folgenden werden die naheliegenden Erklärungen für die Sensitivität des *PECD* auf den Fragmentationskanal diskutiert werden. Diese Erklärungen haben teilweise im Einphotonenregime³¹ und in angepasster Form auch für das Multiphotonenregime^{175–177} recht überzeugende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt.

^{jjj} Vergleiche hierzu die Ausführungen in Kapitel 7.1.

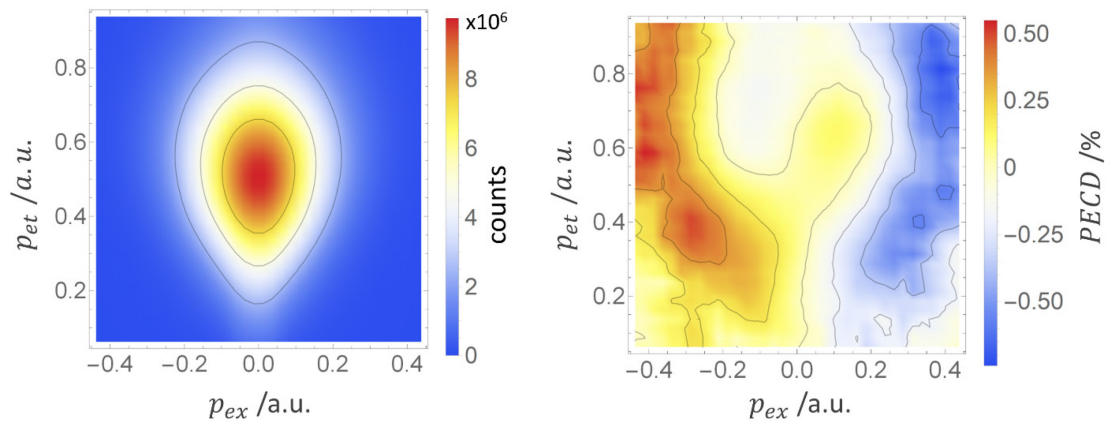


Abbildung 7-4 Links: Elektronenimpulsverteilung als Funktion von p_{ex} und p_{et} von R-Methyloxiran ohne Bedingung auf eine Ionenflugzeit. Rechts: $PECD(p_{ex}, p_{et}) = 0.5 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}) - S_{LCP}(p_{ex}, p_{et})}{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}) + S_{LCP}(p_{ex}, p_{et})} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, p_{et}) - S_{RCP}(p_{ex}, p_{et})}{R_{RCP}(p_{ex}, p_{et}) + S_{RCP}(p_{ex}, p_{et})}$ ohne Bedingung auf eine Ionenflugzeit. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors²⁹.

Welche physikalischen Mechanismen kommen für eine Erklärung der starken Abhängigkeit des $PECD$ vom Fragmentationskanal in Frage? Um diese Frage besser adressieren zu können, werden in Tabelle 7-1 weitere Informationen in Betracht gezogen. Aufgelistet werden die relative Auftrittswahrscheinlichkeit der Fragmentationskanäle, deren Auftrittenergie, wie sie aus Synchrotronexperimenten erhalten werden kann, sowie die vertikalen Ionisationspotentiale der relevanten Orbitale.

Die Ionisation und anschließende Fragmentation kann in einem einzelnen Schritt geschehen, bei welchem die Interaktion mit dem Laserfeld das Elektron aus dem Molekül herauslöst und die folgende Fragmentation ohne weitere Absorption von Photonen von statten geht. Dies ist die adäquate Variante zur Beschreibung von Synchrotronexperimenten, bei welchen nur ein einzelnes Photon absorbiert wird. Alternativ kann die Fragmentation des Moleküls in einem sequenziellen zweiten Schritt erfolgen, welcher von der Absorption weiterer Photonen getrieben wird.

Unter Berücksichtigung dieser Unterscheidung erklärt das einfachste Szenario (A) die Abhängigkeit des $PECD$ von dem Fragmentationskanal in einem einschrittigen Prozess. Aus dem Ein- oder Multiphoton-Regime ist bekannt, dass das Vorzeichen und die Stärke des $PECD$ von dem Orbital, aus dem das Elektron ionisiert wird und von dem Vibrationszustand des Moleküls zum Zeitpunkt der Ionisation abhängt^{19,32,35}. Darüber hinaus ist bekannt, dass das Orbital, aus welchem ionisiert wird, zusammen mit dem Vibrationszustand des Moleküls den Fragmentationskanal selektiert. Daher kann in Szenario A

eine Selektion des Fragmentationskanals den *PECD* beeinflussen, da hierbei implizit auch das Orbital aus welchem das Photoelektron stammt, selektiert wird.

Während in diesem einschrittigen Prozess die Abhängigkeit des *PECD* vom Fragmentationskanal erklärt werden kann, widerspricht dieser den zusätzlichen Informationen, die in Tabelle 7-1 präsentiert werden. Der offensichtlichste Widerspruch ist die Tatsache, dass die Auftrittswahrscheinlichkeit der verschiedenen Fragmentationskanäle keinerlei Korrelation mit den Auftrittsenergien besitzt. So ist beispielsweise das Ionisationspotential (IP) für das Orbital, welches dem Fragment $C_3H_5O^+$ mit der Fragmentmasse von 57 u um etwa 2 eV niedriger als die des Fragments CH_3^+ mit der Fragmentmasse 15 u. Trotzdem wird das Fragment CH_3^+ 10-mal häufiger detektiert, als das Fragment $C_3H_5O^+$. In dem in diesem Experiment adressierten Tunnelregime fällt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit steigender Bindungsenergie. Dies steht im klaren Widerspruch zu den Beobachtungen in Tabelle 7-1. Eine weitere Beobachtung, welche im Widerspruch zu dem einschrittigen Mechanismus in Szenario A steht, ist, dass Fragmentationskanäle, welche der Ionisation aus dem gleichen Orbital zugeordnet werden, Unterschiede in Vorzeichen und Stärke des *PECD* zeigen (vgl. Tabelle 7-1, wo beispielsweise die Fragmentationskanäle $C_2H_3O^+$, COH^+/HCO^+ und CH_3O^+ der Ionisation aus dem Orbital #15 zugeordnet werden). Mit diesen Argumenten kann die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal nicht im Rahmen eines einschrittigen Mechanismus im Starkfeldregime erklärt werden.

Das nächst kompliziertere Szenario (B) verbindet die Annahme, dass das Orbital Vorzeichen und Signalstärke des *PECD* determiniert, mit der Absorption weiterer Photonen, welche den Fragmentationskanal bestimmen. In diesem Fall bestimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit aus den unterschiedlichen Orbitalen die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Vorzeichen im *PECD* zu detektieren.

Auch hier muss die exponentielle Verknüpfung zwischen Tunnelwahrscheinlichkeit und Ionisationspotential in Betracht gezogen werden, wodurch das über alle Fragmentationskanäle integrierte Signal von der Ionisation aus dem Orbital #16 dominiert wird. Das nächste Orbital #15 benötigt bereits etwa 1 eV mehr Ionisationsenergie und würde stark unterdrückt und die weiteren Orbitale würden nicht weiter signifikant zur Ionisationsrate beitragen. Trotzdem finden wir aber, dass die Fragmentationskanäle für die beiden Vorzeichen im *PECD* eine vergleichbare Ausbeute in Ihrer Ionisation besitzen^{kkk}. Aus

^{kkk} Eine Beobachtung, welche direkt durch die kleine Signalstärke des über alle ionischen Flugzeiten integrierten *PECD* in Abbildung 7-4 bestätigt wird.

dieser Überlegung lässt sich schließen, dass eine alleinige Orbitalabhängigkeit des *PECD* zur Erklärung unserer Beobachtung nicht ausreicht.

In Szenario B wird die Orbitalabhängigkeit des *PECD* von dem Auftreten des Fragmentationskanals entkoppelt. Das Molekül wird ionisiert und vom Laserpuls auf einer sehr kurzen Zeitskala aus der unmittelbaren Umgebung des zurückbleibenden Moleküls entfernt. Erst später während des Laserpulses absorbiert das Molekülion weitere Photonen und wird im starken Laserfeld zur Fragmentation getrieben. Zu diesem Zeitpunkt ist das Elektron bereits weit entfernt, sodass diese vergleichsweise langsame Dissoziation das Elektron kaum noch beeinflusst (vgl. mit Werten aus der Literatur¹⁷⁸). Somit kann auch mit Szenario B der beobachtete Vorzeichenwechsel im *PECD* zwischen den verschiedenen Fragmentationskanälen nicht erklärt werden.

Daher muss ein noch komplexeres Szenario (C) nicht nur die Orbitalabhängigkeit des *PECD* berücksichtigen, sondern auch der zusätzlichen Tatsache Beachtung schenken, dass der *PECD* auch für ein und dasselbe Orbital stark von der molekularen Orientierung abhängt. Im Falle der Einfachionisation wurde dies jüngst von Tia et al. demonstriert³¹. Es ist bekannt, dass die photoinduzierte Fragmentation stark von der relativen Molekülorientierungen zum elektrischen Feldvektor des Lasers abhängt^{30,174,179}.

In diesem Szenario selektiert eine Auswahl des Fragmentationskanals effektiv auch ein Subensemble an molekularen Orientierungen. Dieses letzte Szenario wird von allen in diesem Kapitel aufgeführten Informationen unterstützt und erklärt zudem eine Abhängigkeit vom Fragmentationskanal, selbst wenn das Elektronensignal von der Ionisation aus dem HOMO dominiert wird, wie es üblicher Weise im Starkfeldregime der Fall ist.

Eine ausführlichere Diskussion zur Verbindung von Molekülorientierung mit der beobachteten Asymmetrie in den Photoelektronen befindet sich in Kapitel 8.

m/z	Zusammensetzung	Auftrittsenergie /eV	Anteil des Fragments /%	Vorzeichen des PECD	Senkrechte Ionisationsenergien /eV	Ionisationsenergien MOX
58	C ₃ H ₆ O ⁺	10,24	8,3		#16	10,46
57	C ₃ H ₅ O ⁺	10,67	0,6			
30	H ₂ CO ⁺ /C ₂ H ₆ ⁺	10,84	2,4			
43	C ₂ H ₃ O ⁺	10,87	8,2		#15	11,34
29	COH ⁺ /HCO ⁺	10,88	13,9			
31	CH ₃ O ⁺	10,94	7,4			
32	CH ₃ OH ⁺	10,94	0	Nicht beobachtet		
28	CO ⁺ /C ₂ H ₄ ⁺	11,32	24,9		#14	13,03
15	CH ₃ ⁺	12,74	6,3		#13	13,65
27	C ₂ H ₃ ⁺	13,04	18		#12	14,41
26	C ₂ H ₂ ⁺	13,54	9,6		#11	15,2
40	C ₃ H ₄ ⁺	15,64	0,4		#10	16

Tabelle 7-1 Verbindung zwischen den verschiedenen Aufbruchkanälen mit den Auftretensenergien vom Synchrotron-Experiment, den berechneten senkrechten Ionisationsenergien für verschiedene Orbitale von Methyloxiran, die integralen Anteile der Fragmentationskanäle und das Vorzeichen des PECD. Die Auftretensenergien sowie die berechneten senkrechten Ionisationsenergien wurden aus der Literatur übernommen³⁵. Tabelle und Tabellenbeschriftung in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors²⁹.

Diese Beobachtung hat wichtige Auswirkungen auf die PECD-Phänomene im Starkfeldregime. Zum einen ist bekannt, dass die Wahrscheinlichkeit unterschiedlicher Fragmentationspfade sehr empfindlich auf die Laserintensität ist. Somit liefern die Standard-PECD-Messungen, welche nicht das ionische Fragment in Koizidenz messen,

zum Beispiel bei Verwendung eines VMI, für verschiedene Laserintensitäten unterschiedliche Ergebnisse für den *PECD* - was die Anwendung von *PECD* im Starkfeldregime als quantitatives analytisches Werkzeug einschränkt. Zweitens erfordert das Verständnis des *PECD* nicht nur eine detaillierte Modellierung des Ionisierungsschrittes, sondern auch der Post-Ionisationsdynamik des feldgetriebenen Elektrons im chiralen Potential des zurückbleibenden Ions.

7.3. PECD in elliptisch polarisiertem Licht

Die Untersuchungen von Comby et al. haben gezeigt, dass die Abhängigkeit des *PECD* von der Elliptizität des Lichts für die Bestimmung des vorliegenden Enantiomers „reiche Informationen“ liefern kann⁹. Im folgenden Kapitel wird der *PECD* von Methyloxiran im Starkfeldregime als Funktion der Elliptizität des Lichtes untersucht^{III}. Es zeigt sich, dass diese Abhängigkeit nach allen experimentell zugänglichen Größen aufgelöst werden muss, um nicht über einen spannenden Effekt zu integrieren. Folglich hängt der *PECD* im Starkfeldregime nicht nur von der Elliptizität des Lichtes ab, sondern zusätzlich auch von dem Fragmentationskanal, dem Transversalimpuls der Elektronen sowie der relativen Lage der Elektronenimpulse in Bezug zu der großen und kleinen Halbachse des elliptisch polarisierten Lichtes^{mmmm}.

So wie im generellen der *PECD* im Starkfeldregime weitgehend unerforscht ist, so gilt dies insbesondere auch für das Verhalten des *PECD* in elliptisch polarisiertem Licht. Elliptisch polarisiertes Licht kann beschrieben werden als die Linearkombination aus zirkular und linear polarisiertem Licht. In einem einfachen Bild könnte man daher meinen, dass die Abhängigkeit des *PECD* von der Elliptizität auch linear sein möge: Der zirkular polarisierte Anteil erzeugt einen *PECD* und der lineare nicht. Bei weiterer Überlegung stellt sich jedoch heraus, dass in diesem einfachen Bild wichtige Eigenschaften der Interaktion von starken Laserpulsen mit Atomen und Molekülen vernachlässigt werden.

^{III} Im Rahmen dieser Arbeit wird die Elliptizität als das Verhältnis zwischen den elektrischen Feldvektoren der großen (E_2) und kleinen (E_1) Halbachse definiert.

^{mmmm} Das Kapitel „*PECD* in elliptisch polarisiertem Licht“ orientiert sich an der Veröffentlichung des Autors „Angular Streaking in Strong Field Ionization of Chiral Molecules“¹⁸⁰.

Zum einen ist bekannt, dass bei elliptisch polarisiertem Licht die Trajektorien der Elektronen in manchen Fällen wieder sehr nah an dem Mutterion vorbeiführen (bis hin zur Rekollision¹⁸¹). Ist der *PECD* im Starkfeldregime durch Streuung des Elektrons am Molekülgerüst erklärbar, so könnte man sogar einen stärkeren *PECD* für den elliptischen Fall gegenüber dem zirkularen Fall erwarten. Zum anderen ist bei elliptisch polarisiertem Licht die Rotationssymmetrie in der Polarisationssebene aufgehoben, wie sie bei zirkularpolarisiertem Licht vorherrscht. Daher ist es denkbar, dass der *PECD* auch von φ , dem Winkel in der Polarisationssebene abhängt und eine Inversion der Helizität des Lichts sich anders auf den *PECD* auswirkt, als das Spiegeln des Enantiomers. Bei zirkular polarisiertem Licht führen beide Operationen gleichsam zu einem Voreichenwechsel der Elektronenverteilung in Lichtpropagationsrichtung.

Für die Untersuchung des *PECD* in elliptisch polarisiertem Licht wenden wir uns erneut der Einfachionisation von Methyloxiran zu und zeichnen die Photoelektronen in Koinzidenz zu den ionischen Fragmenten auf. Abbildung 7-5 zeigt die Abhängigkeit von $-PECD_{lin}$ für zehn Einstellungen des $\frac{\lambda}{4}$ -Wellenplättchens von zirkular polarisiertem Licht bis fast linearer Polarisation. Bei dieser Auftragsung ist erwartungsgemäß der *PECD* für den zirkularen Fall stark und wird für zunehmend lineares Licht schwächer. Der Verlauf des *PECD* als Funktion der Elliptizität des Lichtes ist komplex, insbesondere ist die Schulter bei $\varepsilon = \frac{E_1}{E_2} = 0,7$ auffällig. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, hängt der *PECD* im zirkularpolarisierten Fall maßgeblich von dem transversalen Elektronenimpuls ab, wodurch offensichtlich wird, dass die 1-dimensionale Betrachtung über eine spannende Größe integriert.

In Abbildung 7-6 wird die Komplexität um eine Dimension erhöht und $-PECD_{lin}$ als Funktion von der Elliptizität des Lichts $\varepsilon = \frac{E_1}{E_2}$ und dem transversalen Elektronenimpuls p_{et} aufgetragen. Weiterhin wird über φ integriert. Es zeigt sich, dass für unterschiedliche p_{et} der *PECD* als Funktion von ε stark unterschiedliche Verläufe aufweist. Während für $p_{et} = 0,15$ a. u. das Maximum von $-PECD_{lin}$ nicht bei $\varepsilon = 1$ liegt, ist bei $p_{et} = 0,3$ a. u. eine in erster Näherung lineare Abnahme von $-PECD_{lin}$ als Funktion von ε zu verzeichnen und bei größeren Transversalimpulsen (etwa $p_{et} = 0,6$ a. u.) fällt $-PECD_{lin}$ schon bei etwa $\varepsilon = 0,4$ auf 0 ab. Die Abhängigkeit von $-PECD_{lin}$ als Funktion von ε ist offensichtlich komplex und unterscheidet sich in seinem Verhalten von dem, was in der Literatur über das Verhalten im Ein- oder Multiphoton-Ionisationsregime berichtet wurde⁷⁷.

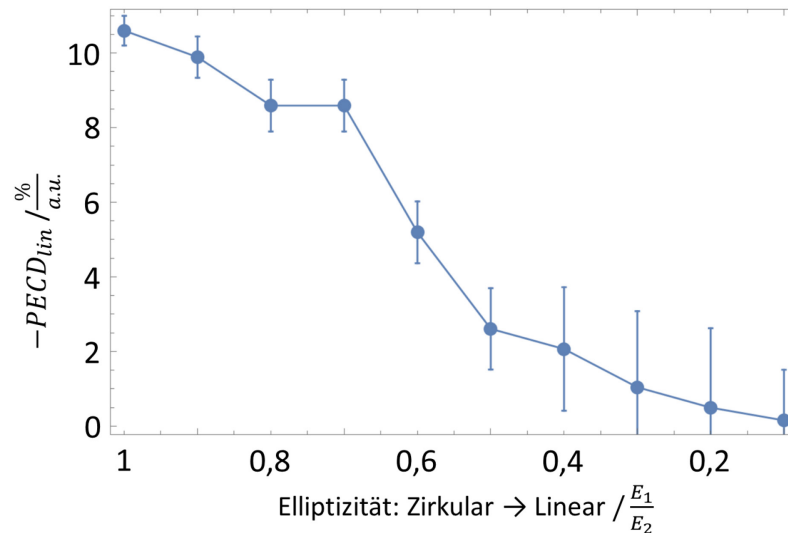


Abbildung 7-5— $PECD_{in}$ als Funktion von ε , der Elliptizität des Lichts. Über die nicht aufgetragenen Größen p_{et} und φ wurde integriert. Nur Werte $|p_{ex}| < 0,25$ a.u. wurden für die Berechnung des PECD berücksichtigt. Der PECD wurde berechnet durch: $PECD(p_{ex}, \varepsilon) = 50 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, \varepsilon) - S_{LCP}(p_{ex}, \varepsilon)}{R_{LCP}(p_{ex}, \varepsilon) + S_{LCP}(p_{ex}, \varepsilon)} - 50 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, \varepsilon) - S_{RCP}(p_{ex}, \varepsilon)}{R_{RCP}(p_{ex}, \varepsilon) + S_{RCP}(p_{ex}, \varepsilon)}$. Die Fehlerbalken sind die Standardfehler des linearen Fits.

Um von dem komplexen Verlauf in Abbildung 7-6 auf die Darstellung in Abbildung 7-5 zu kommen, muss für jede Elliptizität des Lichts der PECD als Funktion von p_{et} mit der Anzahl an Ereignissen für diesen Schnitt in p_{et} und ε gewichtet werden. Es ist leicht einsichtig, dass selbst wenn sich der PECD für eine andere Laserintensität und gleiche Werte von p_{et} sich nicht verändern würde, sich gemäß E/ω_L die Gewichtung der Beiträge in p_{et} sich ändert und somit die Aussagekraft von Abbildung 7-5 sich auf das Mutterion von Methyloxiran bei genau diesen Lasereinstellungen beschränkt.

Zur Untersuchung, ob in Abbildung 7-6 generelle Aussagen über das Verhalten des PECD als Funktion der Elliptizität des Lichtes gemacht werden können, bietet es sich an, dieses Verhalten auch für andere Fragmentationskanäle zu studieren. In Kapitel 7.2 „PECD und die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal“ wurde gezeigt, dass der PECD als Funktion von p_{et} maßgeblich vom zurückbleibenden Ion beeinflusst wird.

Da dem gesamten Scan über die Elliptizitätseinstellungen ebenso viel Messzeit eingeräumt wurde, wie der gesamten Messung im vorherigen Kapitel, können nur die Fragmentationskanäle mit starken PECD-Signalen und vergleichsweise guter Statistik untersucht werden. Eine aus Abbildung 7-6 naheliegende Hypothese wäre zum Beispiel, dass der relative Abfall des PECD auf null bei größeren Werten für p_{et} auf dem Weg von zirkular bis linear rascher ist, als bei kleinen Werten für p_{et} .

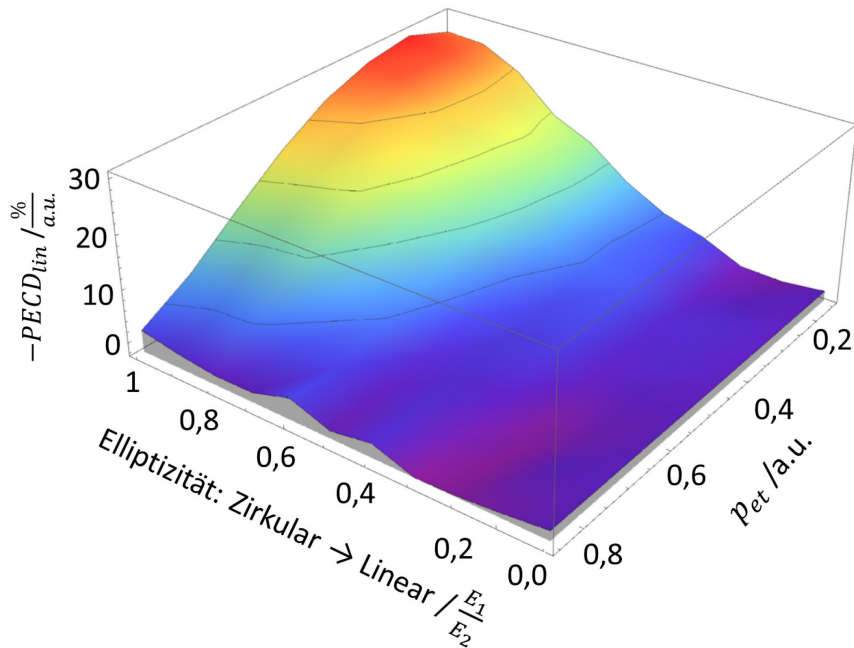


Abbildung 7-6— $PECD_{lin}$ als Funktion von ϵ , der Elliptizität des Lichts und dem Transversalimpuls p_{et} für das Mutterion. Über die nicht aufgetragene Größe φ wurde integriert. Nur Werte $|p_{ex}| < 0,34$ a. u. wurden für die Berechnung des $PECD_{lin}$ berücksichtigt. Der $PECD$ wurde berechnet durch:

$$PECD(p_{ex}, p_{et}, \epsilon) = 50 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon) - S_{LCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon)}{R_{LCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon) + S_{LCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon)} - 50 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon) - S_{RCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon)}{R_{RCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon) + S_{RCP}(p_{ex}, p_{et}, \epsilon)}$$

Vergleicht man jedoch die Karten für den $PECD$ als Funktion von p_{et} und ϵ für verschiedene Fragmentationskanäle in Abbildung 7-7, stellt man recht unterschiedliche Abhängigkeiten fest. So zeigen etwa die Karten der Fragmente $C_2H_3^+$ in Abbildung 7-7 D und $C_2H_2^+$ (E) einen prominenten Vorzeichenwechsel bei etwa $p_{et} > 0,4$ a. u. und $\epsilon = 0,5$ auf.

Ohne ein tieferes Verständnis von dem dahinterliegenden Mechanismus, welcher im Starkfeldregime zu der Asymmetrie in der Elektronenverteilung führt, soll diese Untersuchung bei der Beobachtung, dass der $PECD$ im Starkfeldregime auch als Funktion von ϵ eine reiche Abhängigkeit aufweist, belassen werden. Wie jedoch schon von Comby et al. hervorgehoben wurde⁹, könnte diese reiche Struktur in p_{et} und ϵ für die Untersuchung chiraler Systeme eine wichtige Rolle spielen.

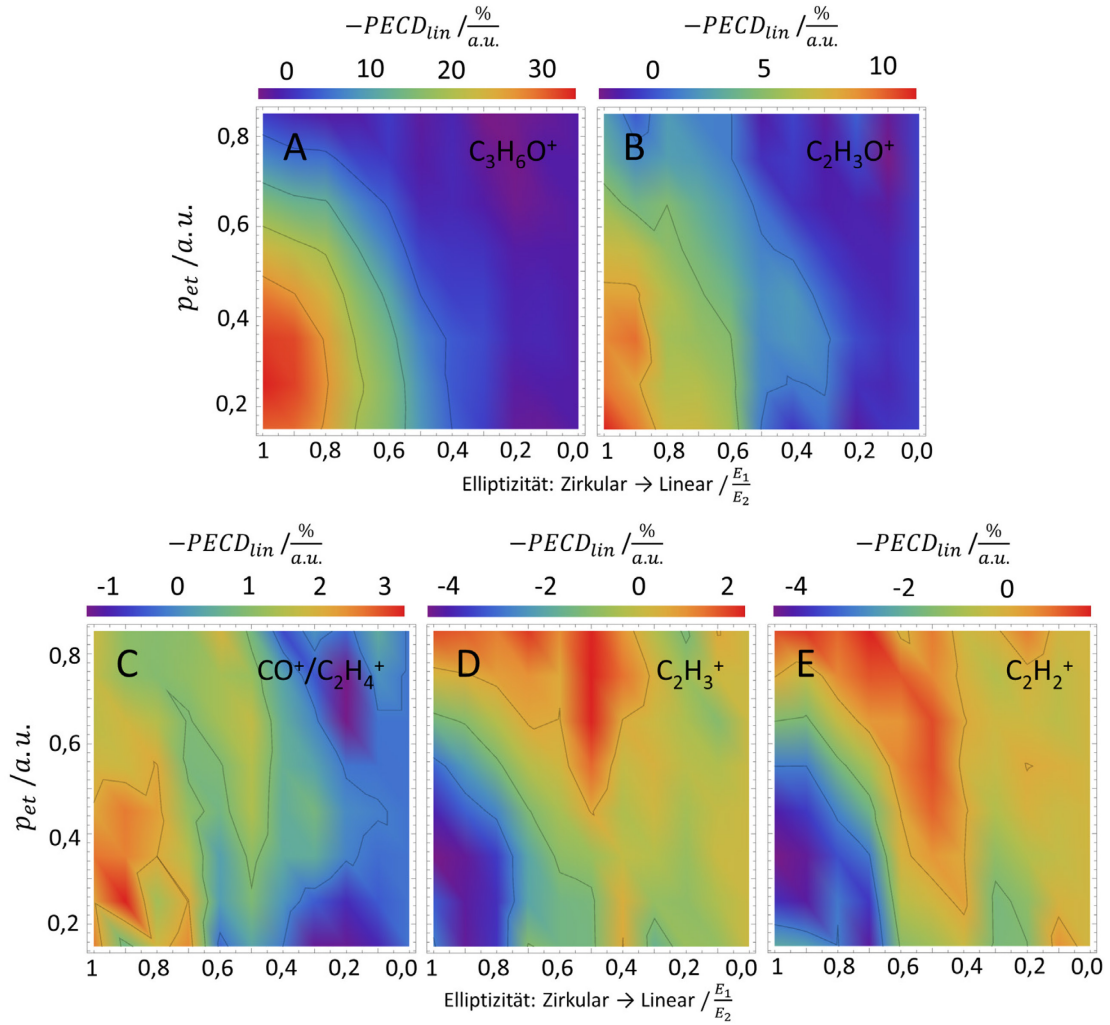


Abbildung 7-7 Vergleich des $-PECD_{lin}(p_{et}, \varepsilon)$ für verschiedene prominente Fragmentationskanäle. Über die nicht aufgetragene Größe φ wurde integriert. Nur Werte $|p_{ex}| < 0,34$ a. u. wurden für die Berechnung des $PECD_{lin}$ berücksichtigt. Der $PECD$ wurde berechnet durch: $PECD(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon) = 50 * \frac{RLCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon) - SLCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon)}{RLCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon) + SLCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon)} - 50 * \frac{RRCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon) - SRCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon)}{RRCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon) + SRCP(p_{ex}, p_{et}, \varepsilon)}$.

Wenden wir unsere Aufmerksamkeit der für elliptisch polarisiertes Licht potentiell interessanten Variable φ zu, dem Winkel in der Polarisations Ebene. Während zirkular polarisiertes Licht zylindersymmetrisch ist, besitzt elliptisch polarisiertes Licht eine C_2 -Symmetrie.

Zur Vereinfachung der weiteren Auswertung werden für die Betrachtung in diesem Abschnitt elliptische Koordinaten verwendet, wobei $\xi = \sqrt{p_{ey}^2 + s^2 \cdot p_{ez}^2}$ die radiale Impulskomponente in der Polarisations Ebene beschreibt, $\varphi = atan2(p_{ey}, s \cdot p_{ez}) + \varphi_1$ den Winkel in dieser Ebene und p_{ex} weiterhin die Impulskomponente in Lichtpropagationsrichtung. Der Parameter $s = 0,82$ wurde so bestimmt, dass der Mittelwert in ξ φ -

unabhängig ist. Vor der Transformation wurden die kartesischen Koordinaten p_{ey} und p_{ez} in der Polarisationssebene rotiert, sodass die große Halbachse mit der neuen p_{ez} Koordinate zusammen fällt. Abschließend wurde φ um frei wählbaren Winkel φ_1 rotiert, damit die Symmetrie in Abbildung 7-8 einfacher zu erkennen ist. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in diesem Abschnitt der *PECD* aus der normierten Differenz zwischen den Enantiomeren berechnet wird:

$$PECD(\varphi, p_{ex}, \xi) = \frac{N_R(\varphi, p_{ex}, \xi) - N_S(\varphi, p_{ex}, \xi)}{N_R(\varphi, p_{ex}, \xi) + N_S(\varphi, p_{ex}, \xi)} \quad (29)$$

$N_R(\varphi, p_{ex}, \xi)$ und $N_S(\varphi, p_{ex}, \xi)$ sind die Zählraten für das R- bzw. S- Enantiomer für eine der beiden Helizitäten des Lichts. Die Beschränkung auf die Definition des *PECD* wie in (29) ist notwendig, da im Weiteren der Einfluss der Helizität des Lichts auf die Symmetrie des *PECD* untersucht wird.

In Abbildung 7-8 wird daher die φ -Abhängigkeit des $PECD_{lin}$ für elliptisch polarisiertes Licht mit links- oder rechtshändigem Drehsinn (LEP oder REP) untersucht. Die dick gezeichneten Konturlinien in Abbildung 7-8 A zeigen die gemessenen Zählraten und insbesondere die Lage deren Maxima an. Farbcodiert ist der $PECD_{lin}(\xi, \varphi)$ für linkshändig elliptisch polarisiertes Licht. Der grau schattierte Bereich zwischen $0,48 \text{ a. u.} < \xi < 0,58 \text{ a. u.}$, welcher einem Kompromiss zwischen dem Bereich der $PECD_{lin}$ Maxima und der Maxima der Zählraten entspricht, zeigt die Region in ξ an, über welche in Abbildung 7-8 B und C integriert wurde. Die C_2 -Symmetrie des elliptisch polarisierten Lichtes spiegelt sich erwartungsgemäß in den Zählraten und spannenderweise auch im $PECD_{lin}(\xi, \varphi)$ wider. Es ist offensichtlich, dass die Maxima der Zählraten und die $PECD_{lin}(\xi, \varphi)$ -Maxima nicht zusammen fallenⁿⁿⁿ.

ⁿⁿⁿ Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in dem präsentierten Fall der Einfachionisation von Methyloxiran durch elliptisch polarisiertes Licht die Elektronenverteilung selber eine chirale Struktur besitzt.

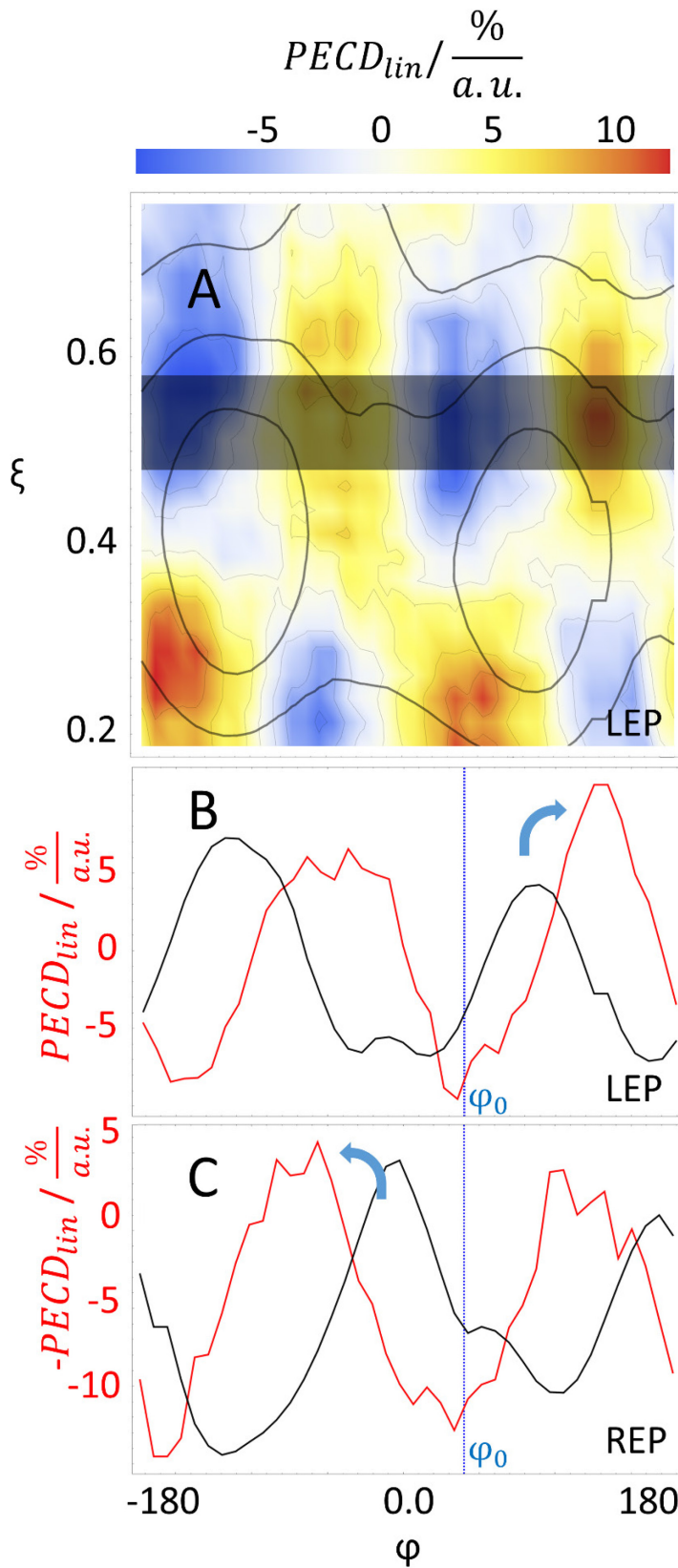


Abbildung 7-8 Die φ -Abhängigkeit des PECD für elliptisch polarisiertes Licht. **A** $PECD_{lin}$ für LEP und einer Elliptizität $\varepsilon=0,7$ in elliptischen Koordinaten. Hierbei wurden die Koordinaten mit $\varphi = atan2(p_{ey}, s \cdot p_{ez}) + \varphi_1$ und $\xi = \sqrt{p_{ey}^2 + p_{ez}^2} \cdot \sqrt{\sin(\varphi)^2 + s^2 \cdot \cos(\varphi)^2}$ berechnet. Der Stretchfaktor $s = 0,82$ modifiziert die Koordinatentransformation. Für Details, siehe: „Details der Koordinatentransformation und Fehlerbetrachtung“. Die dicken Konturlinien geben die Zählraten an, die in die normalisierte Differenz eingehen. Der $PECD_{lin}$ zeigt eine starke Abhängigkeit vom Winkel φ . Die 180° -Symmetrie des $PECD_{lin}$ ist eine Folge der zweifachen Symmetrie des elliptischen Lichts. Interessant ist insbesondere die Vorzeichenänderung bei etwa $\xi = 0,4 a.u.$, was auch die Asymmetrieinversion in Abbildung 7-9 B ebenfalls bei etwa $\xi = 0,4 a.u.$ widerspiegelt. Ein weiteres interessantes Merkmal ist, dass die Maxima der Zählraten nicht mit den Maxima des $PECD_{lin}$ zusammenfallen. **B** Projektion der grau hinterlegten Daten in **A** für $0,48 a.u. < \xi < 0,58 a.u.$ Die gestrichelte blaue Linie bei φ_0 gibt die Position der großen Halbachse der Laserpolarisation an. **C** $-PECD_{lin}$ für REP mit der Bedingung $0,48 a.u. < \xi < 0,58 a.u.$ es ist zu beachten, dass während für LEP das Maximum von $PECD_{lin}$ gegenüber des Maximums der Zählrate zu größeren Werten in φ verschoben ist, ist für REP das Maximum von $-PECD_{lin}$ gegenüber des Maximums der Zählrate zu kleineren Werten in φ verschoben. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors¹⁸⁰.

counts /arb. units

Dieser Befund hat zwei wichtige Konsequenzen. Erstens gilt es die Symmetrieeigenschaft des *PECD*, in der für zirkulares Licht verwendeten Form, zu überdenken. Für zirkularpolarisiertes Licht tauscht (im Rahmen der Gültigkeit der Dipolnäherung) die vorwärts/rückwärts-Asymmetrie der Photoelektronen symmetrisch bei Spiegelung des Moleküls oder der Helizität des Lichts^{10,74,83}. Mit elliptischer Polarisation bei Inversion der Helizität des Lichts folgt die Symmetrie des *PECD*, anders als bei Austausch des Enantiomers wie in (29), folgender Form:

$$PECD_{lin}^{LEP}(\varphi - \varphi_0) = -PECD_{lin}^{REP}(-(\varphi - \varphi_0)) \quad (30)$$

Hier zeigen LEP und REP den links- oder rechtshändigen Drehsinn des elektrischen Feldvektors an. φ_0 ist der Winkel zwischen finalem Elektronenimpuls und der großen Halbachse (E_2) des elliptisch polarisierten Lichtes im Laborsystem. Für zirkular polarisiertes Licht ist die Festlegung von φ_0 willkürlich und der *PECD* ist aus Symmetriegründen unabhängig von φ . Somit geht (30) in den bekannten Fall über, dass die Umkehrung des Drehsinns des zirkularpolarisierten Lichts äquivalent mit dem Spiegeln des Moleküls ist.

Die zweite Konsequenz ist, dass der φ -abhängige *PECD*, bei welchem die Maxima der Zählrate nicht mit den *PECD*_{lin}-Maxima zusammenfallen, mit einer p_{ex} -abhängigen Rotation der Maxima der Zählraten einhergeht. Diese p_{ex} -abhängige Rotation der Maxima der Zählraten wird in Abbildung 7-9 untersucht. Aufgrund des Vorzeichenwechsels des *PECD*_{lin} bei etwa $\xi = 0,4$ a. u. ist es notwendig die Veränderung des Zählratenmaximums in φ nicht nur als Funktion von p_{ex} , sondern auch als Funktion von ξ zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde für jeden Schnitt in ξ und p_{ex} ein Gauß-Fit entlang φ durchgeführt und das so ermittelte Zählraten-Maximum $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ in Abbildung 7-9 B dargestellt. Die Ergebnisse für das R-Enantiomer sind in Cyan, die für das S-Enantiomer in Rot gezeigt. Der erste auffällige Aspekt, welcher beiden Enantiomeren gemein ist, ist die starke p_{ex} -Abhängigkeit von $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$. Im gezeigten Bereich von p_{ex} variiert $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ in der Größe von 40°. Dieser starke Effekt wurde bislang in der Literatur noch nicht diskutiert, findet sich in der Arbeitsgruppe Dörner in bislang allen untersuchten Atomen und Molekülen bei allen untersuchten Laserintensitäten wieder. Diese Rotation als Funktion von p_{ex} ist leicht als direkte Konsequenz der Interaktion des herausgelösten Elektrons mit dem ionischen Coulombpotential zu verstehen. Da das Laserfeld das Elektron nur in der Polarisationssebene beschleunigt, muss der Impuls p_{ex} aus der Startimpulsverteilung des Elektrons am Tunnelausgang stammen. Große Komponenten in p_{ex} helfen dem Elektron rascher dem Einfluss des Coulombpotentials zu entkommen, womit für große p_{ex} die Impulskomponente in der Polarisationssebene stärker

mit der Richtung ihres zugehörigen negativen Vektorpotentials zusammenhängt. Für $p_{ex} = 0$ ist der Einfluss des zurückbleibenden Ions maximal und φ_{max} weicht von der Richtung des negativen Vektorpotentials ab.

Interessanter ist der subtilere Effekt, dass φ_{max} auch vom Enantiomer, ξ und p_{ex} abhängt. Abbildung 7-9 B zeigt insbesondere diese Unterschiede zwischen dem S- und R-Enantiomer in Rot bzw. Grün. Für jedes Enantiomer ist φ_{max} vorwärts/rückwärts asymmetrisch und für das spiegelsymmetrische Molekül ist diese Asymmetrie in vorwärts/rückwärts Richtung gespiegelt. Damit besitzt φ_{max} die gleichen Symmetrieeigenschaften wie auch andere chirale Signale.

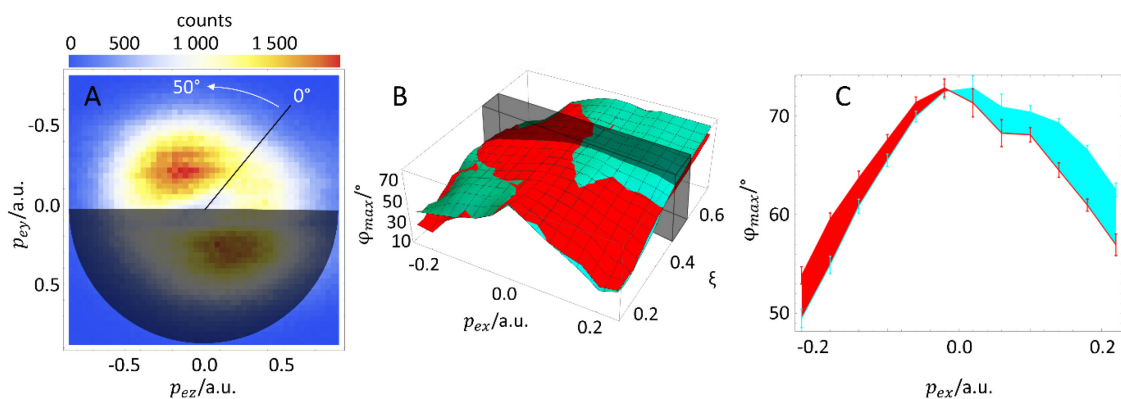


Abbildung 7-9 Einfachionisation von Methyloxiran durch einen linkshändigen elliptisch polarisierten Laserspuls mit einem Feldverhältnis der Hauptachsen $\frac{E_1}{E_2} = 0,7$. **A** zeigt eine Projektion der Elektronenimpulsverteilung auf die Polarisationsebene (z, y) in kartesischen Koordinaten. Der grau schattierte Bereich ($p_{ey} > 0$) wird in den für **B** und **C** verwendeten Gauß-Fits nicht verwendet. Winkel der Zählraten Maxima $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ werden als Funktion von p_{ex} und $\xi = \sqrt{p_{ey}^2 + s^2 p_{ez}^2}$ angegeben. $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ ist hierbei der Erwartungswert des Gauß-Fits für den jeweiligen Schnitt in p_{ex} und ξ . Die Daten für das R-Enantiomer sind in Cyan, die für das S-Enantiomer in Rot dargestellt. Die grau hinterlegte Auswahl in ξ ($0,48 < \xi < 0,58$) in **B** ist als Projektion in **C** dargestellt. Die Fehlerbalken in **C** sind die Standard-Fehler des Gauß-Fits. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors¹⁸⁰.

In der Literatur wird das Abweichen der Zählratenmaxima von der Position des negativen Vektorpotentials, welches zur Ionisation bei der großen Halbachse des Laserfeldes gehört, auch unter dem Namen „Attoclock-Winkel“ diskutiert. Die Idee hierbei ist, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit an den Feldmaxima der Ellipse am höchsten ist und das negative Vektorpotential die Elektronenendimpulse 90° zu den Feldmaxima dreht. Abweichungen zu den 90° könnten als Zeit zwischen dem Beginn des Ionisations- und dem Ende des Tunnelprozesses interpretiert werden. Mit zum Beispiel einer Winkelauf-

lösung von 1° in den Elektronenimpulsen erhält man somit rechnerisch eine Zeitauflösung von 7,4 Attosekunden ($7,4 * 10^{-18}s$). Das „angular streaking“-Konzept^{182,183} wurde auf einfache^{184,185} und doppelte Tunnelionisation^{186,187} und zur Untersuchung von der zeitlichen Korrelation zwischen Ionisation und Dissoziation angewandt¹⁸⁸. Zur Interpretation der Maxima der Zählraten benötigt man den Nullpunkt als Referenz. Diese kann bei molekularen Prozessen eine Molekülachse sein, bei elliptisch polarisiertem Licht bietet sich jedoch die Lage der Hauptachsen im Laborsystem an. Tatsächlich beeinflusst jedoch nicht nur die „Tunnelzeit“ den „Attoclock“-Winkel, sondern auch die Startimpulsverteilung des Wellenpaketes¹⁵⁷ und natürlich die Interaktion mit dem ionischen Potential. Dieses komplexe Zusammenspiel macht die genaue Interpretation dieses Winkels äußerst anspruchsvoll.

Prinzipiell erlaubt die chirale Signatur von φ_{max} eine Kombination von der Sensitivität des PECD auf beispielsweise Vibration¹⁹ und Konformation³³ des Moleküls, das ursprüngliche Orbital³⁵, aus welchem das Elektron stammt und der Zeitauflösung, welche das Herausstellungsmerkmal des „angular streaking“ ist.

7.3.1. Details der Koordinatentransformation und Fehlerbetrachtung

Zunächst gilt es einmal festzuhalten, dass es prinzipielle Probleme bei der Wahl des richtigen Koordinatensystems gibt. Während die Coulombinteraktion als Zentralkraft kugelsymmetrisch ist, sind für elliptisch polarisiertes Licht elliptische Koordinaten das System der Wahl und der PECD wird in der Literatur für gewöhnlich als vorwärts/rückwärts Asymmetrie in Licht-Propagationsrichtung beschrieben. Es gibt somit kein Koordinatensystem, welches allen hier auftretenden Symmetrien gerecht wird. Da wir hier insbesondere Aussagen über den PECD machen können möchten, beschränken wir im Folgenden unsere Überlegungen auf Zylinder- und elliptische Koordinaten, bei welchen die Lichtpropagationsrichtung die dritte Dimension ist.

Der größte Anteil des Elektronenendimpulses erhält das Elektron aus dem negativen Vektorpotential der elektrischen Komponente des Laserfeldes. Daher folgt die Elektronenimpulsverteilung der Ellipse, welche auch das negative Vektorpotential beschreibt. Möchte man die Verschiebung der Zählratenmaxima der Elektronenverteilung auf der Ellipse untersuchen, so muss man jeden Schnitt in p_{ex} für die weitere Unterteilung nicht

in Kreisausschnitte, sondern in Schalen von Ellipsen unterteilen. Mit der Konstanten $s = 0,82$ wurde die bekannte Transformation von kartesischen Koordinaten in Zylinderkoordinaten modifiziert, sodass der Mittelwert des neuen Radius ξ_i unabhängig vom Winkel φ_i ist. Dabei betrachten wir bei dieser modifizierten Version zwei Varianten:

Variante 1: Der Radius ξ_1 wird φ_1 abhängig gestaucht, dabei bleibt der Winkel φ_1 selbst erhalten.

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \text{atan2}(p_{ey}, p_{ez}) + \varphi_{1,0} \\ \xi_1 &= \sqrt{p_{ey}^2 + p_{ez}^2} \cdot \sqrt{\sin(\varphi_1)^2 + s^2 \cdot \cos(\varphi_1)^2}\end{aligned}\tag{31}$$

Variante 2: Die große Halbachse der Ellipse wird gestaucht. Hier bleibt der Winkel φ_2 nicht erhalten.

$$\begin{aligned}\varphi_2 &= \text{atan2}(p_{ey}, s \cdot p_{ez}) + \varphi_{2,0} \\ \xi_2 &= \sqrt{p_{ey}^2 + s^2 \cdot p_{ez}^2}\end{aligned}\tag{32}$$

Der freie Parameter $\varphi_{1,0} = 40^\circ$ wurde so gewählt, dass die C_2 -Symmetrie des $PECD_{lin}$ in Abbildung 7-8 gut sichtbar ist.

Der Vergleich der Größe φ_{max} bei der Auswertung in Zylinderkoordinaten und den beiden aufgezeigten Varianten der elliptischen Koordinaten bestätigen, dass der beschriebene Effekt real und kein Artefakt der Transformation ist. Die im Text diskutierte chirale Signatur (die vorwärts/rückwärts und enantioselektive asymmetrische Differenz in der Rotation der Zählratenmaxima als Funktion von p_{ex} und dessen Vorzeichenwechsel bei etwa $\xi_1 = 0,4$ a. u., welche auch in Abbildung 7-8 A ein zentrales Merkmal des $PECD_{lin}$ darstellt) wird in jedem der untersuchten Koordinatensysteme wiedergegeben.

Ein wichtiger Aspekt, welchen es nicht zu vernachlässigen gilt, ist, dass in der normierten Differenz wie sie in Abbildung 7-8 eingeht, viele systematische Fehler wie eine nicht einheitliche MCP-Detektionseffizienz (beispielsweise ein „Loch“ im MCP oder auch nur unterschiedliche Auftreffwinkel auf die MCP-Poren¹⁴⁰ das Endergebnis nicht beeinflussen, da diese Unterschiede in der normierten Differenz verschwinden. Dies ist nicht der Fall für die zur Bestimmung von φ_{max} durchgeführten Gauß-Fits. Abbildung 7-10 verdeutlicht, dass der genaue Verlauf von φ_{max} als Funktion von p_{ex} durchaus von der gewählten Transformation abhängt, was sicherlich von den verschiedenen Gewichtungen

unterschiedlicher Bereiche auf dem Detektor herrührt. Auch erfüllen insbesondere Abbildung 7-10 E und F die erwartete Symmetrie $\varphi_{max,R}(p_{ex}) = \varphi_{max,S}(-p_{ex})$ nicht perfekt. Betrachtet man aber auch hier eine Relativgröße $(\varphi_{max,R} - \varphi_{max,S})$ bei der offensichtlich einige systematische Fehler wegfallen, erhält man ein klares chirales Signal.

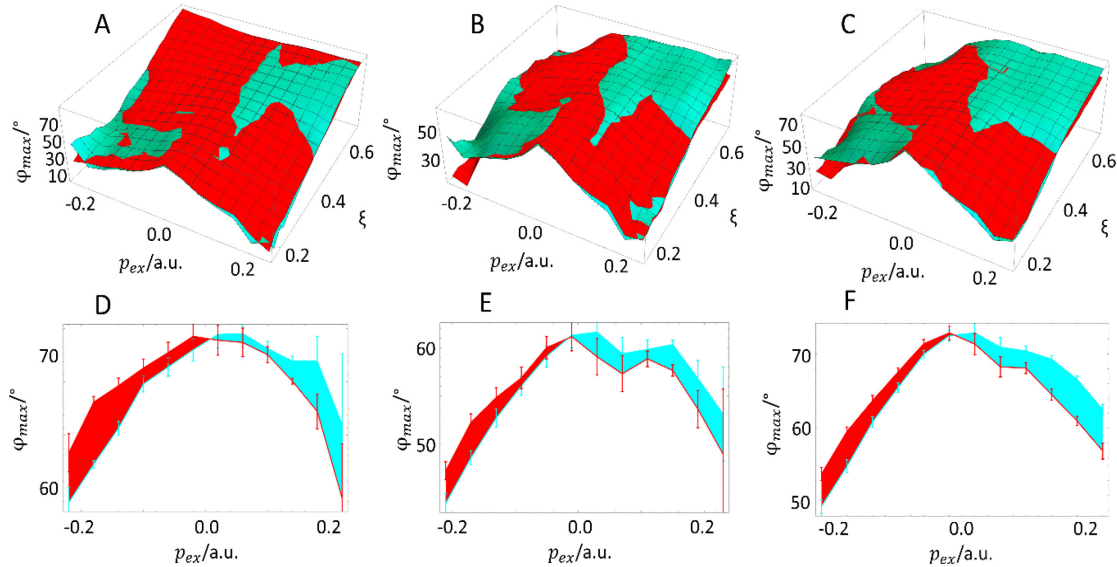


Abbildung 7-10 Diskussion systematischer Fehler für verschiedene Koordinatensysteme. φ_{max} als Funktion von p_{ex} und ξ für LEP und ein Feldverhältnis von $\frac{E_1}{E_2} = 0,7$. Die Daten für das R-Enantiomer sind in Cyan, die für das S-Enantiomer in Rot gezeigt. **A** Auswertung von $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ in Zylinderkoordinaten als Funktion von p_{ex} und $\xi = \sqrt{p_{ey}^2 + p_{ez}^2}$. **B** Auswertung von $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ in elliptischen Koordinaten wie in Variante 1 beschrieben. **C** Auswertung von $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ in elliptischen Koordinaten wie in Variante 2 beschrieben. **D**, **E** und **F** zeigen Projektionen von **A**, **B** und **C** für einen Bereich in ξ ($0,48 < \xi < 0,58$). Die Fehlerbalken entsprechen dem Standardfehler des Gauß-Fits. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors¹⁸⁰.

7.3.2. Visualisierung der Verbindung zwischen dem φ -abhängigen $PECD_{lin}$ und der chiralen Signatur in dem Winkel φ der Maxima der Elektronendichte

Abbildung 7-11 zeigt die Elektronenverteilung in der Polarisationssebene (p_{ey} - p_{ez}) für einen Schnitt in Lichtausbreitungsrichtung bei $p_{ex} = 0,1 \pm 0,03 a.u.$ Wie in Abbildung 7-8 zu sehen ist, fallen die Maxima und Minima des $PECD_{lin}$ nicht mit den Maxima der Elektronendichte zusammen. Der durch den $PECD_{lin}$ bedingte Verschiebung der Elektronendichte in (rote „+“) und entgegen (blaue „-“) der Lichtausbreitungsrichtung sind in Abbildung 7-11 entsprechend gekennzeichnet. Impulse in der p_{ey} - p_{ez} -Ebene für Impulse

in Lichtpropagationsrichtung ($p_{ex} > 0$) mit einem positiven (negativen) $PECD_{lin}$ erhalten durch diesen eine leichte Erhöhung (Erniedrigung) in der Elektronendichte. Folglich erscheint das Maximum der Elektronendichte in Richtung des positiven $PECD_{lin}$ verschoben/rotiert (visualisiert durch den schwarzen Pfeil). Aufgrund der Symmetrie des $PECD$ wird bei Vorzeichenwechsel der Impulskomponente in Lichtpropagationsrichtung ($p_{ex} < 0$) eine Region in der p_{ey} - p_{ez} -Ebene mit Erhöhung der Elektronendichte zu einer mit Erniedrigung: Die hierdurch verursachte Verschiebung/Rotation erfolgt in umgekehrter Richtung. Die enantiosensitive und vorwärts/rückwärts asymmetrische Rotation der Elektronendichte und der φ -abhängige $PECD$, dessen Extrema nicht mit den Maxima der Elektronendichte zusammen fallen, bedingen sich somit gegenseitig.

Würden die Extrema des φ -abhängigen $PECD$ mit den Maxima der Elektronendichte zusammenfallen, so würde dies zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Breite der Elektronendichte in φ führen, nicht jedoch zu einer Rotation.

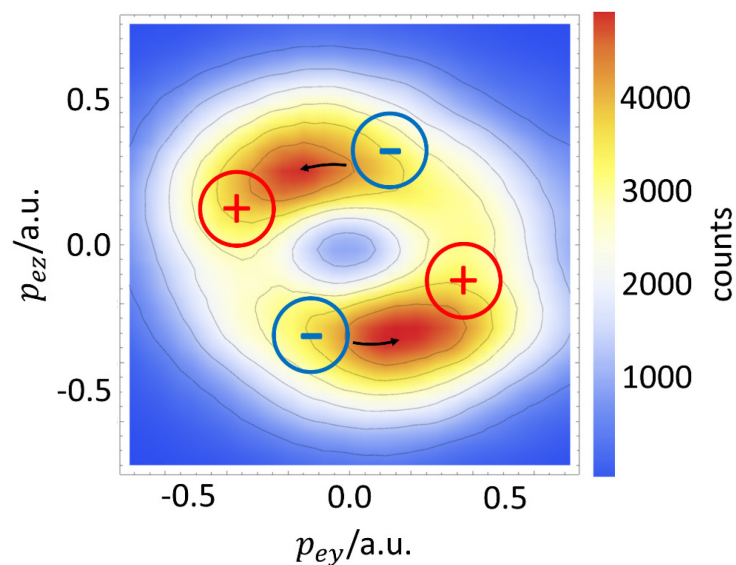


Abbildung 7-11 Elektronenverteilung in der Polarisationssebene (p_{ey} - p_{ez}) für $p_{ex} = 0,1 \pm 0,03$ a.u. mit elliptisch polarisiertem Licht ($\frac{E_1}{E_2} = 0,7$). Bereiche in φ , bei welchen durch den $PECD_{lin}$ die Elektronendichte in Lichtrichtung verschoben ist, sind mit einem roten „+“ gekennzeichnet, Bereiche, bei welchen durch den $PECD_{lin}$ die Elektronendichte entgegen der Lichtausbreitungsrichtung verschoben ist, sind mit einem blauen „-“ gekennzeichnet. Betrachtet man wie hier in Abbildung 7-9 die Polarisationssebene für Schnitte in p_{ex} in Lichtausbreitungsrichtung, so beobachtet man die Maxima der Elektronendichte in dieser Ebenen näher bei den mit „+“ gekennzeichneten Bereichen als in einem Szenario, bei dem die φ -Abhängigkeit des $PECD_{lin}$ gegen null geht. Abbildung und Bildunterschrift in seiner Übersetzung entstammen einer Publikation des Autors¹⁸⁰.

7.3.3. Untersuchung der Verbindung zwischen φ -abhängigem $PECD_{lin}$ und der chiralen Signatur in dem Winkel φ der Maxima der Elektronendichte mithilfe einer modellierten Elektronendichtefunktion

Durch die φ -Abhängigkeit der Zählratenmaxima von p_{ex} , welche wie betont wurde als Folge des Coulombpotentials in Kombination mit dem elliptisch polarisierten Laserpuls auch bei achiralen Molekülen und Atomen auftritt, übersetzt sich die vorwärts/rückwärts Asymmetrie, welche die prominente chirale Signatur ist, auch in eine „Drehung“ der Zählratenmaxima. Zur Untersuchung, ob eine derartige einfache Verbindung ausreicht, um sowohl die φ -Abhängigkeit des $PECD_{lin}$ als auch die Rotation der Zählratenmaxima zu erklären, wird im folgenden Abschnitt diese Idee mithilfe von Mathematica visualisiert und quantifiziert.

Zu diesem Zweck wird eine einfache Elektronendichte modelliert, welche die oben genannten Eigenschaften innehat:

$$\rho(x, r, \varphi) = \left\{ e^{-\frac{[x \pm \kappa \cdot \sin(r \cdot 8)]^2}{\sigma^2}} \right\} \cdot \left\{ e^{-\frac{[r - r_{mean}]^2}{\sigma^2}} \right\} \cdot \left\{ 1 - \varepsilon \cdot \sin[\varphi + \varphi_{Winkel}] \cdot e^{-\frac{[x \pm \kappa \cdot \sin(r \cdot 8)]^2}{\sigma^2}} \right\} \quad (33)$$

In Rot geht in diese eine Gauß-Verteilung in Lichtpropagationsrichtung ein, deren Mittelwert um $\pm \kappa \cdot \sin(r \cdot 8)$ verschoben wird (mit $\kappa = \sigma^2 = 0,05$). Dieser Term modelliert die im Experiment beobachtete Elektronendichte⁵⁶, sowie die Abhängigkeit des $PECD$ vom Transversalimpuls (r). Das Vorzeichen entscheidet sich je nach dem zu modellierenden Enantiomer. Der gelbe Term fügt der Dichte ihre radiale Abhängigkeit hinzu, welche ihrerseits eine um r_{mean} verschobene Gauß-Verteilung ist (mit $r_{mean} = 0,4$). Die Abhängigkeit vom Winkel φ erhält die Gleichung durch den blauen Term. Auch hier geht eine x -und $PECD$ -abhängige Modifikation um bis zu $\varphi_{Winkel} = 40^\circ$ ein. Eine Visualisierung dieser Dichte ist in Abbildung 7-12 zu finden.

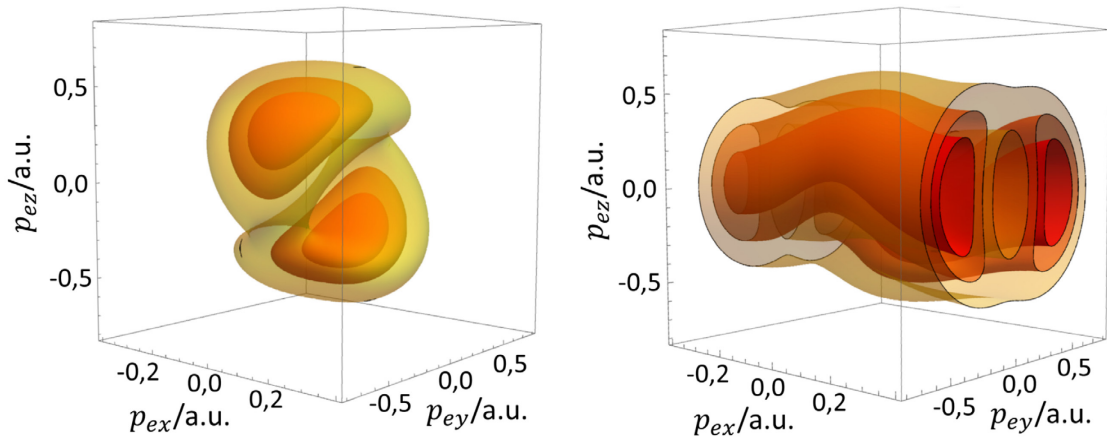


Abbildung 7-12 Visualisierung der modellierten Dichtefunktion $\rho(x, r, \varphi)$. Während links die zuvor im Text angegebene Formel wiedergegeben wird, zeigt die rechte Graphik, die gleiche Verteilung bei der für jeden Schnitt in p_{ex} das Integral auf 1 normiert wurde. Die eingezeichneten Isoflächen gleicher Dichte liegen bei 70 % (Rot), 47% (Orange) und 24 % (Gelb) des im Plot vertretenen Maximalwertes.

Freilich besitzt diese einfache Dichtefunktion offensichtliche und bekannte Abweichungen von einer experimentell beobachtbaren Verteilung. So weicht beispielsweise die implementierte sinusförmige φ -Abhängigkeit von dem ab, was man für elliptisches Licht im Starkfeldregime gemäß ADK-Formel^{54,55} erwarten würde. Auch wird auf die Berücksichtigung von beispielsweise nichtadiabatischen Startimpulsverteilungen im Tunnelprozess¹⁵⁷ bewusst verzichtet, da diese Betrachtung lediglich eine Verbindung zwischen dem PECD und der Rotation von φ_{MAX} aufzeigen soll.

Um den gleichen Auswerte-Code wie für die experimentellen Daten verwenden zu können, wurde für die weitere Betrachtung die Dichtefunktion in einer 40x40x40 Matrix diskretisiert. Bemerkenswerterweise erzeugt die Kombination der Vor-/Rückverschiebung der Dichte mit der p_{ex} -abhängigen Rotation der Dichtemaxima eine Modulation des $PECD_{lin}$ in φ für Schnitte in ξ (Abbildung 7-13). Die in die Dichte eingesetzten Parameter wurden so gewählt, dass die im Experiment beobachtbaren Größen (Breite der Verteilung, Stärke des PECD und Rotation von φ_{MAX} als Funktion von p_{ex}) gut wiedergegeben werden. Die in Abbildung 7-13 C beobachtbare Modulation in $PECD_{lin}$ zeigt einen Versatz in φ gegen über den Maxima in $PECD_{lin}$ und den Maxima der Zählraten (Abbildung 7-8). Im Vergleich mit den experimentellen Daten weist die modellierte Elektronendichte jedoch eine schwächere Modulationsstärke auf.

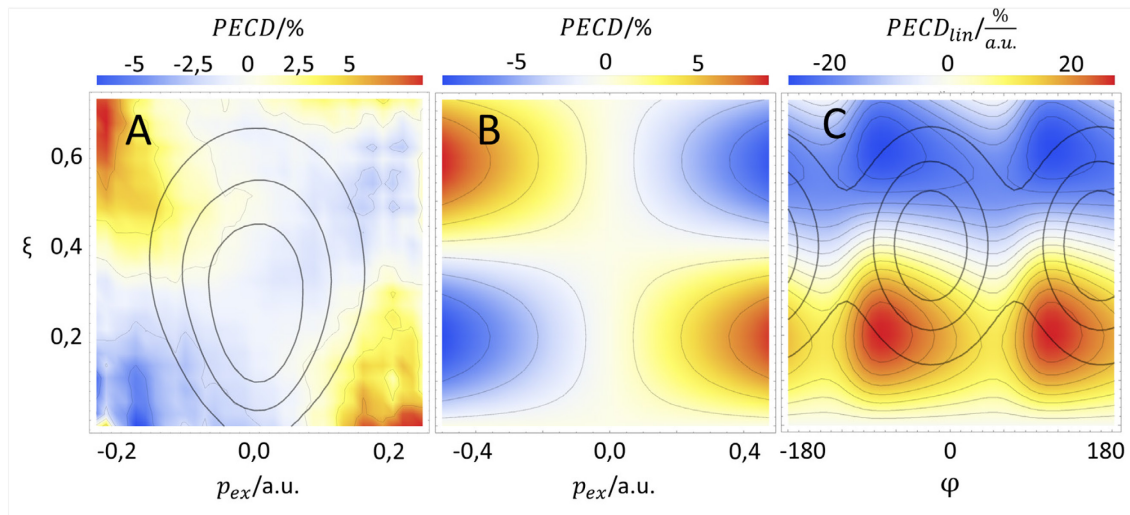


Abbildung 7-13 Gegenüberstellung von dem experimentell ermittelten $PECD$ und dem der Dichtefunktion. **A** $PECD(p_{ex}, \xi)$ der gemessenen Daten für $\epsilon=0,7$ und LEP für einen kleinen Schnitt in φ (10° - 50°). Die Höhenlinien ($4,3, 2,8$ und $1,4 \cdot 10^4$ Ereignisse) vermittelt die Statistik, die in jeden Wert der normierten Differenz eingeht. **B** $PECD(p_{ex}, \xi)$ der Dichtefunktion für eine zu **A** korrespondierenden Auswahl in φ . **C** $PECD_{lin}(\varphi, \xi)$ der Dichtefunktion. Die Höhenlinien zeigen hierbei in erster Linie die Lage der Dichtemaxima an. Offensichtlich erzeugt der einfache Versatz der Dichte in Vor/Rückwärts Richtung vermittelt durch die p_{ex} -abhängigen Rotation der Dichtemaxima eine Modulation des $PECD_{lin}$ für Schnitte in ξ . Die Maxima des $PECD_{lin}$ fallen nicht mit den Maxima der Dichtefunktion zusammen.

Auch der Vergleich der Winkelkarte in Abbildung 7-13 mit den experimentellen Daten in Abbildung 7-8 gibt die dort gezeigten Merkmale qualitativ wieder. Insbesondere der im $PECD$ implementierte Vorzeichenwechsel bei etwa $\xi = 0,4$ a. u. Auch der Unterschied in φ_{MAX} ergibt ähnliche Differenzen im Drehwinkel.

Somit bestätigt die Analyse der Elektronendichte die folgenden zwei Punkte:

Erstens ist enantiosensitive und vorwärts/rückwärts asymmetrische Rotation der Zählratenmaxima (also $\varphi_{MAX,R}(p_{ex}) = \varphi_{MAX,S}(-p_{ex})$) über die (auch Enantiomer unabhängige) p_{ex} -Abhängigkeit von φ_{MAX} mit einer einfachen vorwärts/rückwärts Asymmetrie eines $PECD$ verknüpft. Die Kombination aus solch einem einfachen $PECD$ mit der p_{ex} -Abhängigkeit von φ_{MAX} konnte als eine Ursache für die Modulation des $PECD$ als Funktion von φ , bei welchem die Maxima des $PECD_{lin}$ nicht mit den Maxima der Zählrate zusammenfällt, bestätigt werden.

Zweitens wird noch einmal verdeutlicht, dass das Experiment nur Zugang zu der Endimpulsverteilung gewährt. Mit dem $PECD_{lin}$ oder φ_{MAX} betrachtet man somit dieselbe 3-dimensionale Elektronenverteilung aus verschiedenen Richtungen. Ohne Unterstützung von Seiten der Theorie gewähren jedoch beide Betrachtungen keine weiteren Einblicke in den Mechanismus, welcher zu dieser asymmetrischen 3-dimensionalen Verteilung führt.

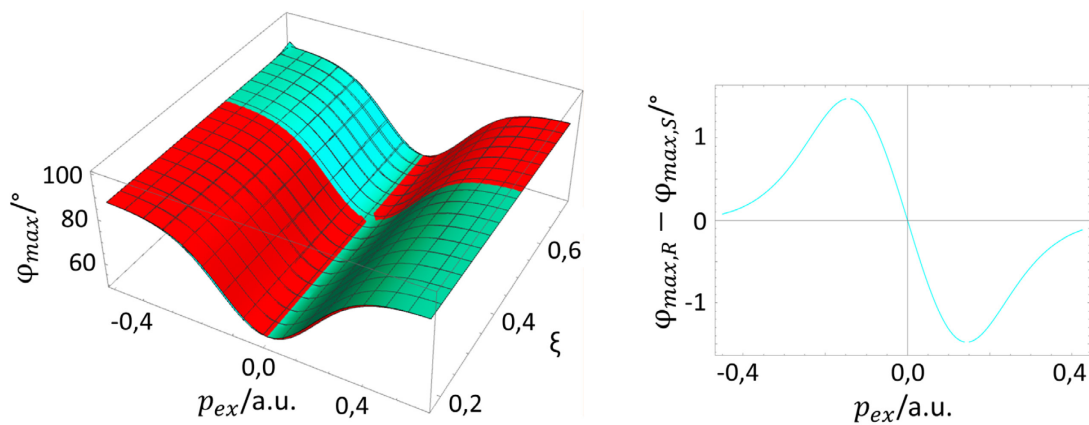


Abbildung 7-14 „Enantiosensitive Rotation“ der Elektronendichte für die modulierte Elektronendichte. Links: $\varphi_{max}(p_{ex}, \xi)$ der Elektronendichte für das R (S)-Enantiomer in Cyan (Rot). Rechts: $\varphi_{max,R} - \varphi_{max,S}$ für $\xi = 0,5$ a.u.

8. Verbindung zwischen PICD und PECD

In der Literatur wird der *PECD* gerne als Phänomen diskutiert, welcher die Mittelung über alle Molekülorientierungen überlebt. Bereits in Kapitel 7.2 „*PECD* und die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal“ wurde der *PECD* als ein Effekt diskutiert, welcher sensitiv auf die Molekülorientierung ist. Dieser Zusammenhang ist auch zentrales Element diverser theoretischer Untersuchungen¹⁰² und wurde von Tia et al. experimentell belegt³¹. In diesem Kapitel wird der experimentelle Nachweis der Sensitivität des *PECD* auf die Molekülorientierung auch im Starkfeldregime erbracht.

Während in Kapitel 7.2 Molekülorientierungen implizit mit der Wahl der Fragmentationskanäle selektiert werden, weist dieser letzte Abschnitt darauf hin, dass auch innerhalb eines Fragmentationskanals über Unterschiede in der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit (*PICD*) manche Molekülorientierungen anderen gegenüber bevorzugt werden können, und somit den über alle Molekülorientierungen „gemittelten“^{ooo} *PECD* beeinflussen kann.

8.1. Verbindung zwischen PICD und PECD bei der Messung an Ameisensäure

Die sechs-Teilchen-Koinzidenz zwischen der vollständigen Fragmentation der Ameisensäure und einem der fünf Photoelektronen ermöglicht die Untersuchung des *PECD* in dem im Raum fixierten Molekül^{ppp}.

Fünf positiv geladene Ionen gehen in jedem Ereignis mit fünf negativ geladene Elektronen einher. Da die Elektronen in unserem Experiment nicht zu unterscheiden sind und

^{ooo} Es macht einen offensichtlichen Unterschied, ob in einer Messung die Molekülorientierung nicht aufgelöst wird und daher ein über alle Molekülorientierungen „gemittelter“ *PECD* gemessen wird, oder ob der *PECD* für jede Molekülorientierung ohne Gewichtung gemäß der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit über alle Molekülorientierungen integriert wird. Diese beiden „gemittelten“ *PECD*-Signale sind erst äquivalent, wenn der nach der Molekülorientierung aufgelöste *PECD* in jedem Raumwinkel mit der differentiellen Ionisationsrate gewichtet wird.

^{ppp} Theoretische Untersuchungen von Ingo Dreissigacker und Manfred Lein im Rahmen der „Strong-Field-Approximation“ (SFA) zeigen Winkelverteilungen der Photoelektronen von Campher und Fenchon¹⁰². Die Autoren berichten von einer starken Abhängigkeit des *PECD* von der Molekülorientierung.

in einem engen Zeit-Fenster eintreffen, wurde für jeden Zerfall in zehn Teilchen nur eines der fünf Elektronen in Form des ersten Treffers auf dem Elektronendetektor ausgewertet. Die Mittelung über alle Photoelektronen stellt zwar eine Komplikation in der Interpretation der Daten dar, prinzipiell jedoch erlauben MFPADs die genaue Untersuchung der Verteilung der Photoelektronen und der molekularen Orientierung^{173,189–192}. Abbildung 8-1 zeigt, dass trotz der Mittelung über alle fünf Photoelektronen eine leicht zu erkennende Struktur in den Winkelverteilungen im Laborsystem für ein Subensemble an Molekülorientierungen erhalten bleibt. Die Daten für andere Molekülorientierungen werden nicht gezeigt, weisen aber auch Strukturen auf, die denen in Abbildung 8-1 ähneln. Abbildung 8-1 A zeigt die vorgenommene Auswahl an Molekülorientierungen an. Hierbei wird ein Bereich an Lichtpropagationsrichtungen (hellblauer Bereich, $-1 < \cos \theta < 0,8$) im angezeigten Molekülsystem für das R-Enantiomer ausgewählt. In dieser Auswahl an Molekülorientierungen liegt die O=C=O-Ebene in der Polarisationssebene. Damit die Freiheit der Molekülorientierung in φ die Elektronenverteilung nicht verbreitert, wurde das Molekül zusammen mit dem Elektron um die Lichtausbreitungsachse rotiert, bis der Impuls des Kohlenstoff-Ions bei $\varphi=90^\circ$ liegt. In Abbildung 8-1 B und C werden die so erhaltenen Spektren für die Elektronenimpulse als Funktion von p_{et} und φ für das R-Enantiomer für LCP und RCP einander gegenübergestellt. Die Maxima der Zählraten in φ um etwa 180° gegeneinander verschoben. Offensichtlich ist die Ionisationswahrscheinlichkeit am höchsten, wenn der elektrische Feldvektor des Lasers bei $\varphi_{ionisation}$ in eine Richtung zwischen den Impulsvektoren von O1 und O2 zeigt. Für LCP zeigt der Elektronenendimpuls aufgrund des negativen Vektorpotentials in Richtung $\varphi_{ionisation} - 90^\circ$ und für RCP $\varphi_{ionisation} + 90^\circ$. In der Literatur ist dieser Effekt - eine Modifikation in der Winkelverteilung unter Austausch der Helizität des Lichts - unter dem Namen „Circular Dichroism in Angular Distributions“ (CDAD) bekannt und wird dort in unterschiedlichen Bereichen behandelt^{193,194}.

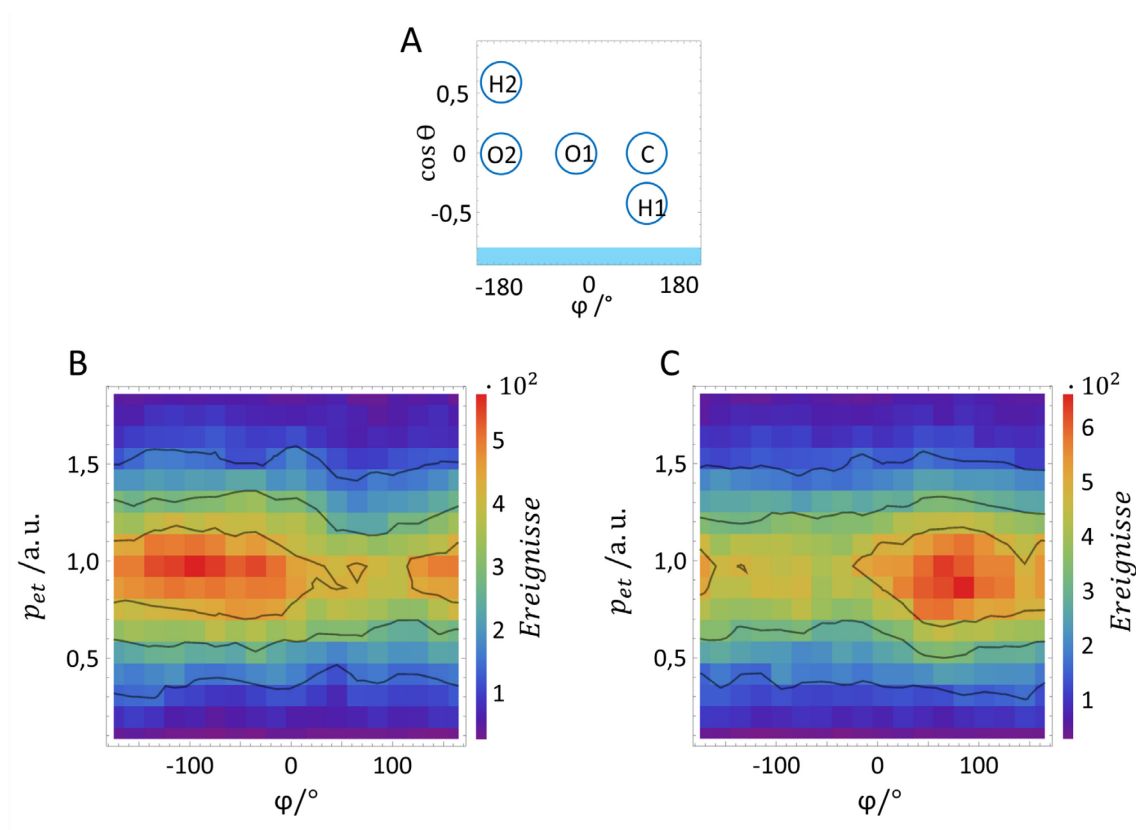


Abbildung 8-1 Circular Dichroism in Angular Distributions (CDAD) für die im Raum festgehaltene Ameisensäure. **A** Visualisierung der Auswahl des Subensembles an Molekülorientierungen in Form der Lichtpropagationsrichtung (hellblaue Fläche) im angegebenen Molekülsystem. **B** Verteilung der Elektronenendimpulse für die in **A** angezeigte Auswahl an Molekülorientierungen für das R-Enantiomer und LCP als Funktion von p_{et} und φ . **C** wie in **B** für RCP.

Wie im Folgenden ersichtlich wird, bietet es sich für die Untersuchung des Einflusses der Molekülorientierung auf die vorne/hinten-Asymmetrie der Elektronenverteilung an, diese, in diesem Fall, nicht in der Form einer normierten Differenz, sondern als Verschiebung des Erwartungswertes $\langle p_{ex} \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^n p_{ex,i}$ zu betrachten.

In Abbildung 8-2 A ist diese Größe als Funktion der Molekülorientierung für das R-Enantiomer und LCP aufgetragen. Offensichtlich zeigt auch diese Größe bei der Mittelung über alle fünf Photoelektronen weiterhin eine vorwärts/rückwärts Asymmetrie als Funktion der Molekülorientierung. Mit einer Verschiebung des Erwartungswertes $\langle p_{ex} \rangle$ in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-3}$ variiert der Erwartungswert der Elektronenimpulsverteilung als Funktion der Molekülorientierung um etwa 1 Prozent der Breite der Elektronenimpulsverteilung in Lichtpropagationsrichtung. Der Zusammenhang zwischen einer solchen Verschiebung des Mittelwertes und der sonst diskutierten PECD-Signalstärke ist stark abhängig von der Form der Verteilung. Unter der Annahme einer verschobenen Gauß-Verteilung der Elektronenimpulse in Lichtpropagationsrichtung

ergibt sich eine *PECD*-Signalstärke im Bereich von einem Prozent. In erster Näherung besitzt das Vorzeichen von $\langle p_{ex} \rangle$ als Funktion von φ lediglich eine C_1 -Symmetrie. Dies ist erstaunlich, denn aufgrund der Symmetrieeigenschaften des *PECD* würde man eine C_2 -Symmetrie erwarten^{qqq}.

Ist die Interaktion des chiralen Lichtes mit dem chiralen Molekül die dominante Ursache für die Asymmetrie der Photoelektronen in und entgegen der Lichtpropagationsrichtung, müsste das Experiment mit der umgekehrten Helizität des Lichtes in der Größe $\langle p_{ex} \rangle$ die gleiche Abhängigkeit von der Molekülorientierung mit umgekehrtem Vorzeichen offenbaren. Tatsächlich zeigt Abbildung 8-2 B, in der die beiden Lichthelizitäten gegenübergestellt werden, mehr Bereiche mit gleichem Vorzeichen (und ähnlicher Signalstärke in $\langle p_{ex} \rangle$), als jene, in dem das Vorzeichen umgekehrt ist. Offenbar hat die Orientierung des Moleküls einen größeren Einfluss auf die Asymmetrie der Elektronenverteilung in Lichtpropagationsrichtung, als die Interaktion zwischen dem chiralen Licht und dem chiralen Molekül.

Es ist an dieser Stelle erneut zu erwähnen, dass die Auswertung der Elektronenimpulse über alle fünf Photoelektronen mittelt. In dieser Mittelung könnte sich die aus der chiralen Interaktion stammende Asymmetrie der Elektronenverteilung teilweise kompensieren, sodass lediglich der Einfluss der Molekülorientierung einen dominanten Beitrag zur Asymmetrie der Elektronenverteilung leistet.

Integriert über alle Molekülorientierungen ist im Rahmen der statistischen Fehler kein *PECD* ermittelbar. Trotzdem legen die hier präsentierten Daten einen Mechanismus nahe, welcher den *PECD* im Starkfeldregime beeinflussen könnte. Wie im Kapitel 6.3.2 „Photoion Zirkulardichroismus (*PICD*) der achiralen Ameisensäure“ gezeigt wurde, offenbart die vollständige Fragmentation der Ameisensäure einen starken *PICD* (in der Größenordnung von 20 %).

^{qqq} Innerhalb der Dipolnäherung gibt es für das Molekül ausschließlich einen Drehsinn der elektrischen Komponente des Laserfeldes. Kommt das Licht gleicher Helizität aus der entgegengesetzten Richtung ($-\cos\theta, \varphi + 180^\circ$), ist der Drehsinn der elektrischen Komponente des Laserfeldes umgekehrt und im Molekülsystem ist die vorne/-hinten Asymmetrie umgekehrt. Da nun aber gegenüber dem Laborsystem sich im Molekülsystem auch vorne und hinten ausgetauscht haben, geht im Laborsystem die vorne/-hinten Asymmetrie der Verteilung der Photoelektronen in die gleiche Richtung.

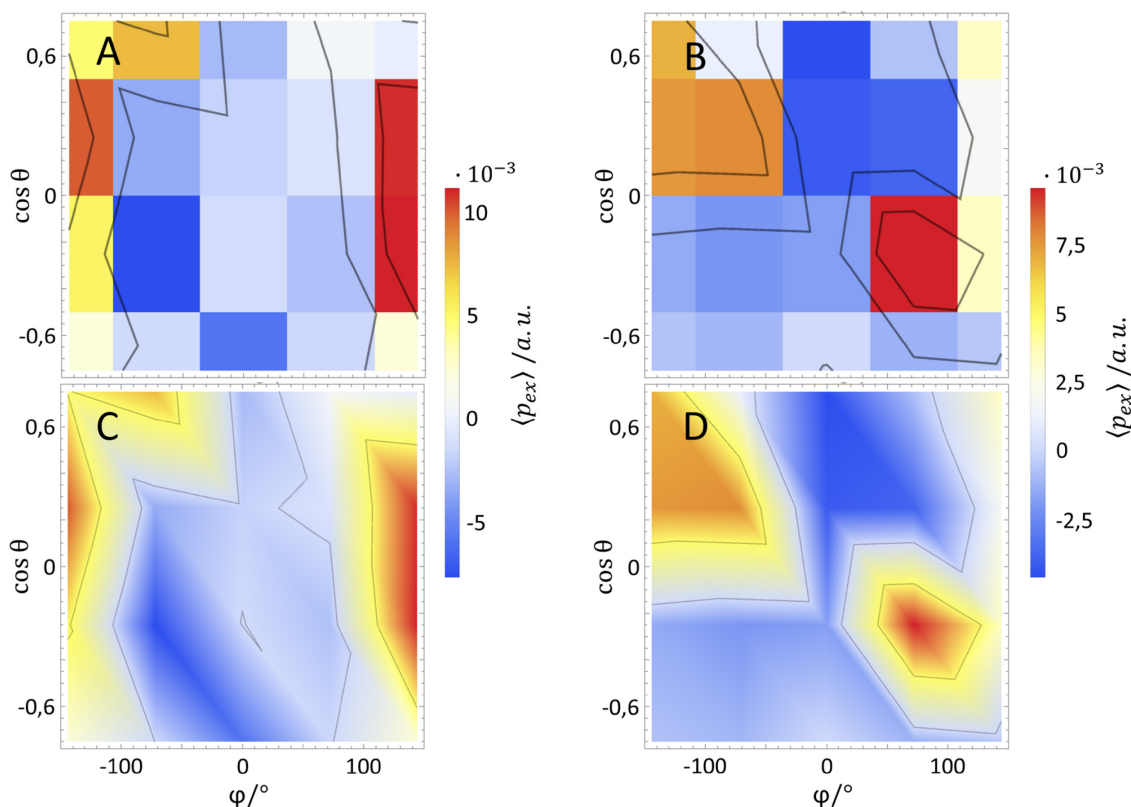


Abbildung 8-2 Abhängigkeit des Erwartungswertes der Elektronenimpulse in Lichtpropagationsrichtung als Funktion der Molekülorientierung. **A** Mittelwert des Elektronenendimpulses $\langle p_{ex} \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^n p_{ex,i}$ als Funktion der Molekülorientierung für das R-Enantiomer und LCP. **B** für das R-Enantiomer und RCP. **C** zeigt die gleichen Daten wie **A** wobei zwischen benachbarten Datenpunkten linear extrapoliert wird. **D** zeigt die gleichen Daten wie **B** wobei zwischen den Bins linear extrapoliert wird. Offenbar hat die Molekülorientierung einen größeren Einfluss auf die vorne-/ hinten Asymmetrie der Elektronenverteilung als die Helizität des Lichts.

Durch den *PICD* werden manche Molekülorientierungen anderen gegenüber in ihrer Fragmentationswahrscheinlichkeit bevorzugt. Werden nun Molekülorientierungen bevorzugt, welche zu einer Vor-/ oder Rückverschiebung der Elektronenverteilung führen, so könnte man auch ohne Wissen um die Molekülorientierung einen *PECD* im Laborsystem beobachten. Unglücklicherweise fallen in der Untermenge an Molekülorientierungen, die über den *PICD* bevorzugt ionisiert werden, Molekülorientierungen zusammen, bei welchen die Elektronenverteilung nach vorne verschoben ist und bei welchen der umgekehrte Fall vorliegt.

In der Argumentation dieses Abschnittes stammt ein relevanter Beitrag zum *PECD* aus der, durch die Molekülorientierung vermittelte Asymmetrie in der Elektronenverteilung. Durch den *PICD* werden die verschiedenen Molekülorientierungen unterschiedlich gewichtet, wodurch ein Teil der Asymmetrie in der Elektronenverteilung auch die Integration über alle Molekülorientierungen überlebt. Im vorgestellten Fall werden durch den

PICD jedoch Molekülorientierungen bevorzugt, welche zu ähnlich großen Teilen Orientierungen beinhalten, welche die Elektronendichte nach vorne als auch nach hinten verschieben. Die Asymmetrie in der Elektronenverteilung hebt sich bei der Integration über alle Molekülorientierungen teilweise weg und ist somit sehr klein. Die Statistik, die in dieser sechs-Teilchen-Koinzidenz gesammelt werden konnte, reicht leider nicht aus um den integralen *PECD* aus dem statistischen Rauschen heraus zu arbeiten.

8.2. Verbindung zwischen PICD und PECD bei der Messung an CHBrClF

Auch in der Messung mit CHBrClF wurden die Photoelektronen in Koinzidenz mit den Photoionen gemessen. Analog zu Kapitel 6.2 können aus dem Fragmentationskanal von CHBrClF in vier geladene ionische Fragmente $CHBrClF \rightarrow CH^+ + Br^+ + Cl^+ + F^+ + 4e^-$ die Händigkeit der CHBrClF-Moleküle sowie ihre Orientierung im Raum bestimmt werden. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die in Koinzidenz gemessenen Photoelektronen in der Auswertung berücksichtigt. Wie bereits in Kapitel 8.1 beschrieben wurde, können auch in dieser Messung die vier Photoelektronen nicht unterschieden werden. Das in der Auswertung verwendete Elektronensignal ist daher auch hier nur der erste detektierte Elektronen-Treffer auf dem Detektor. Abbildung 8-3 zeigt analog zu Abbildung 8-2 $\langle p_{ex} \rangle$ den Erwartungswert des Elektronenimpulses in Lichtpropagationsrichtung als Funktion der Molekülorientierung. Die Definition des Molekülsystems wird in Abbildung 6-4 gegeben.

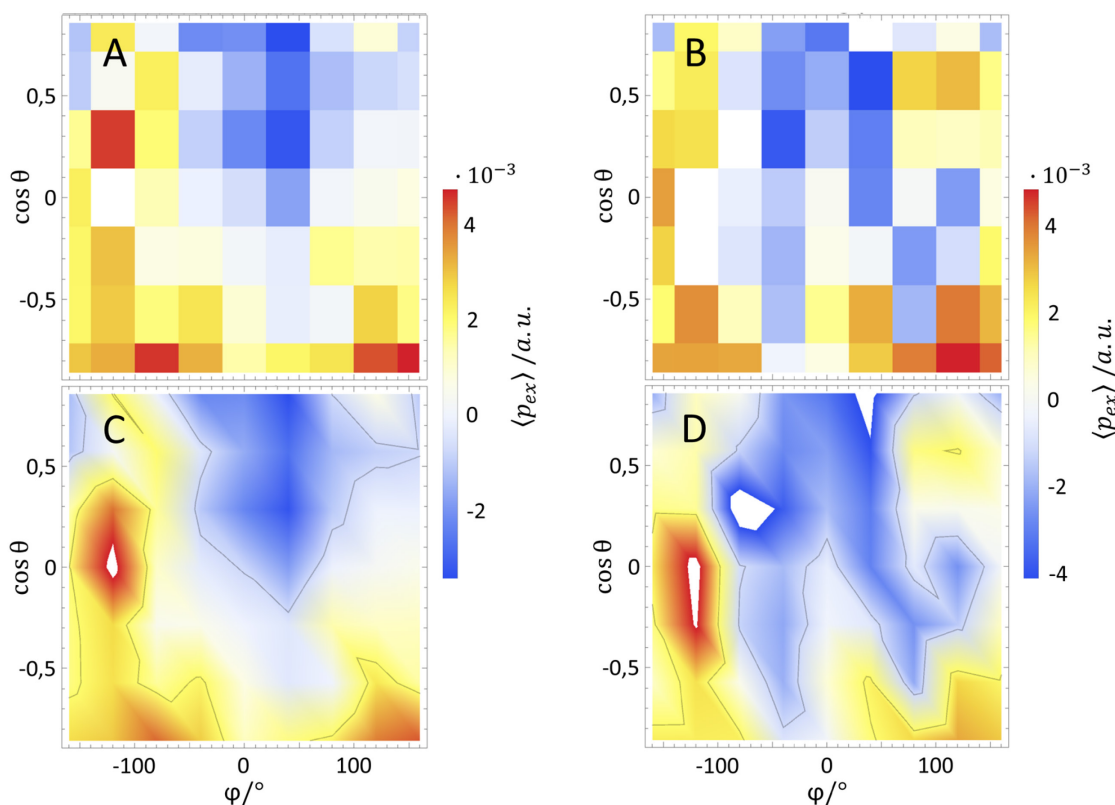


Abbildung 8-3 Abhängigkeit des Erwartungswertes der Elektronenimpulse in Lichtpropagationsrichtung als Funktion der Molekülorientierung bei der Fragmentation von CHBrClF in vier geladene Fragmente. **A** Mittelwert des Elektronenendimpulses $\langle p_{ex} \rangle = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=0}^n p_{ex,i}$ als Funktion der Molekülorientierung für das S-Enantiomer und LCP. **B** für das S-Enantiomer und RCP. **C** zeigt die gleichen Daten wie **A** wobei zwischen benachbarten Datenpunkten linear extrapoliert wird. **D** zeigt die gleichen Daten wie **B** wobei zwischen den Bins linear extrapoliert wird.

Die Untersuchung dieses Datensatzes bestätigt den Befund aus dem vorherigen Kapitel: Die Verschiebung des Erwartungswertes der Elektronenimpulse in Lichtpropagationsrichtung zeigt einen eindeutigen Einfluss unterschiedlicher Molekülorientierungen auf die Größe $\langle p_{ex} \rangle$. Die Verschiebung von $\langle p_{ex} \rangle$ liegt in der Größenordnung von 1 Prozent der Breite der Elektronenverteilung. Die Molekülorientierung beeinflusst die Größe $\langle p_{ex} \rangle$ stärker, als die Helizität des Lichtes.

Um dem Anspruch an einen allgemeingültigen Mechanismus, welcher zu Asymmetrien in der Elektronenverteilung im Starkfeldregime führt, zu genügen, müssen jedoch noch die folgenden Punkte bedacht werden:

1. Eine vor-/rückwärts-Asymmetrie der Photoelektronen wurde bislang nur im Rahmen der Interaktion chiraler Moleküle mit chiraalem Licht beobachtet. In Untersuchungen von Photoelektronen achiraler Moleküle mit zirkularpolarisiertem Licht wurden - nach Wissensstand des Autors dieser Arbeit - lediglich Effekte in der Polarisationssebene beschrieben (Beispiele hierfür in der Literatur^{162,193,195}). Zur Bekräftigung, dass die vorne/hinten Asymmetrie der Elektronenverteilung, wie sie in der Argumentation dieses Abschnittes auftritt, kein Effekt der Interaktion des chiralen Moleküls mit dem CPL ist, wurden zwei weitere Untersuchungen unternommen, welche hier nicht gezeigt wurden. Erstens wurden die Graphen aus Abbildung 8-2 auch mit einer Auswahl auf das planare und somit achirale Molekül gemacht. Das Ergebnis ähnelt stark dem, wie es in Abbildung 8-2 präsentiert wurde. Zweitens wurde eine Messung mit CPL an dem zweiatomigen, linearen Molekül CO durchgeführt. Untersucht wurde hier der dissoziative Kanal der Einfachionisation von CO in $C^+ + O^{195}$. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die vor-/rückwärts-Asymmetrie des Photoelektrons dem Impulsvektor des C^+ -Ions in oder entgegen der Lichtausbreitungsrichtung folgt. Die entsprechenden Graphen werden in dieser Arbeit nicht gezeigt.
2. In Kapitel 6 wurde der *PICD* am Beispiel der Einfachionisation von Methyloxiran, sowie der Vielfachionisation von CHBrClF und Ameisensäure demonstriert. Während bei der Coulombexplosion in die gemessenen Endimpulse in vielen Fällen Rückschlüsse auf die Geometrie und Orientierung des Moleküls zum Zeitpunkt der Ionisation zulassen (vgl. Kapitel 5.5), ist dies bei der Untersuchung dissoziativer Kanäle seltener gegeben. Erfolgt die Dissoziation des Moleküls in ein geladenes und ein neutrales Fragment mit einer zeitlichen Verzögerung zur Ionisation ist die Korrelation zwischen dem gemessenen Impulsvektor des Ions

und der Orientierung des Moleküls zum Ionisationszeitpunkt schwächer^{rrr}. Daher ist noch nicht geklärt, ob das im Vergleich zur Mehrfachionisation von Ameisensäure und CHBrClF schwächere *PICD*-Signal im Fall der Einfachionisation von Methyloxiran tatsächlich signalschwächer ist, oder aufgrund von ungenügender Korrelation zwischen Molekülorientierung zum Ionisations-Zeitpunkt und detektiertem Ionenimpulsvektor lediglich nicht in seiner vollständigen Signalstärke aufgelöst werden kann. Die differentielle *PICD*-Signalstärke beeinflusst direkt den Einfluss des diskutierten Mechanismus auf den beobachtbaren *PECD* im Starkfeldregime.

3. Kapitel 8.1 und 8.2 konnten den Einfluss der Molekülorientierung auf die Asymmetrie der Elektronenverteilung in Lichtpropagationsrichtung nur im Falle der Vielfachionisation und Mittelung über alle auftretenden Photoelektronen zeigen.

Durch die Mittelung über alle Photoelektronen gewähren die präsentierten Messungen keinen Zugang zu der tatsächlichen Signalstärke des, nach der Molekülorientierung aufgelösten *PECD*. Es ist durchaus denkbar, dass in dem Fall, in welchem die Reihenfolge der aus dem Molekül herausgelösten Elektronen (deren Übergangsmoment sicherlich nicht alle kollinear zu einander stehen) nicht nur den differentiellen *PICD* beeinflusst, sondern auch die Emissionsrichtung der Photoelektronen im Molekülsystem. Daher wird die Verbindung zwischen der Molekülorientierung und der Asymmetrie in der Photoelektronenwinkelverteilung im nächsten Kapitel auch für die Einfachionisation an Methyloxiran gezeigt.

^{rrr} Entscheidend ist hier das Verhältnis der Periode des besetzten Rotationszustandes und der Dissoziationszeit.

8.3. Verbindung zwischen PICD und PECD bei der Messung an Methyloxiran

Die eigentliche Idee hinter der Messung an Methyloxiran (MOX) war, in Analogie zu den Arbeiten von Tia et. al.³¹ den *PECD* als Funktion von einer Fragmentationsachse zu messen. Es ist aus Experimenten am Synchrotron bekannt³⁵, dass bestimmte Fragmentationskanäle eine recht eindeutige Zuordnung zu Orbitalen erlaubt, aus denen das Photoelektron stammt¹⁹⁶. Für die Einphotonen-Ionisation lässt sich der nicht dissoziative Kanal, bei welchem das Mutterion detektiert wird, gut der Ionisation aus dem HOMO zuordnen und der Fragmentationskanal, bei welchem dem geladenen Ringfragment ($m=43$ a.u.) eine ungeladene Methylgruppe abgespalten wird, der Ionisation aus dem HOMO-1.

Wie in Kapitel 7.2 "*PECD* und die Abhängigkeit des Fragmentationskanals" gezeigt wurde, ist im Starkfeldregime diese Zuordnung zwischen Fragmentationskanal und dem Orbital, als welchem das Photoelektron stammt, jedoch nicht ohne vollständige quantenmechanische Beschreibung möglich. Diese ist in dem geforderten Umfang und nötiger Präzision leider noch weit außerhalb des Standes der Technik.

Aus der Messung des Mutterions lässt sich mithilfe der COLTRIMS-Technologie jedoch keine Molekülachse bestimmen. Auch bei der Einfachionisation ist dies nur möglich, wenn die Dissoziation des Moleküls schnell nach der Ionisation erfolgt, sodass das Molekül zwischen Ionisation und Dissoziation nicht wesentlich rotiert. Für den Fragmentationskanal mit der Masse 43 amu gibt es beispielsweise keine Korrelation zwischen dem Impulsvektor des ionischen Fragments und dem Impulsvektor des Photoelektrons. Daher lässt sich für diesen Dissoziationskanal kein *PICD* messen, selbst wenn zum Zeitpunkt der Ionisation bestimmte Molekülorientierungen bevorzugt ionisiert würden. Dieses Verhalten spiegelt sich in Abbildung 8-4 A bei 3982 ns wider, wo für diese Flugzeit bei kleinen X_{ION} kein *PICD* zu erkennen ist. Der *PICD* wird berechnet durch

$$\begin{aligned}
 & PICD(X_{ION}, TOF) \\
 &= 50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF)} \\
 &- 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}
 \end{aligned} \tag{34}$$

als Funktion der ionischen Flugzeit und X_{ION} / mm , dem Ort des Ions auf dem Ionendetektor in Lichtpropagationsrichtung. Die gestrichelten Linien in Abbildung 8-4 zeigen die erwarteten mittleren ionischen Flugzeiten für Fragmente der Massen $m= 43, 42, 41, 40$,

39 und 38 u. Trotz des hohen Spektrometerfeldes von $118 \frac{V}{cm}$ überlappen die Flugzeiten der unterschiedlichen Massen. Bei den TOFs anderer Fragmente sind differentielle *PICD*-Signale mit einer Signalstärke von bis zu 1 % zu verzeichnen. Das Vorzeichen des *PICD* variiert als Funktion der Ionenflugzeit (vgl. z.B. das Fragment mit der Masse 41 amu (3889 ns) mit dem der Masse 39 amu (3793 ns)).

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass in dieser Art der Darstellung die drei Koordinaten der Molekülachse, deren natürliche Basis Kugelkoordinaten sind, gemischt werden. In Flugzeitrichtung sind Impuls in Richtung der Z-Achse und Masse des Fragments aufgrund fehlender Anhaltspunkte wie scharfe Dissoziationsenergien (vgl. Kapitel 5.4.2) untrennbar miteinander verbunden. Die stärkste Selektion eines Fragmentationskanals erhält man bei einem schmalen Schnitt in der Flugzeit der Ionen bei der mittleren Flugzeit des Fragments. Hierdurch wird eine Fragmentationsachse selektiert, welche parallel zur MCP-Oberfläche ist. Die verbleibenden beiden Parameter beschreiben den *KER* des Dissoziationskanals und $\cos \theta$, den Winkel zwischen der Fragmentations- und Lichtpropagationsachse. Die Projektion der beiden Koordinaten auf die X-Achse geht mit einer Vermischung der beiden Koordinaten einher. Auf eine Präsentation der Graphen, welche beide Koordinaten einzeln auflösen, wurde verzichtet. In Abbildung 8-4 B wird der *PECD*, berechnet durch

$$\begin{aligned} PECD(p_{ex}, TOF) & \\ &= 50 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) - S_{LCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) + S_{LCP}(p_{ex}, TOF)} \\ &\quad - 50 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) - S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) + S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}. \end{aligned} \quad (35)$$

Der *PECD* wird als Funktion der in Koinzidenz gemessenen Flugzeit des Ions und dem Elektronenimpuls in Lichtpropagationsrichtung aufgetragen. Bei der Flugzeit des Ringfragments bei 3982 ns ist ein starkes *PECD* Signal zu verzeichnen. Die Verbindung zwischen der gemessenen Molekülachse aus der Fragmentation und dem Dichroismus in der Elektronenverteilung wird in Abbildung 8-4 C hergestellt, wo $PECD_{lin}(X_{ION}, TOF)$ dargestellt ist. $PECD_{lin}(X_{ION}, TOF)$ wird berechnet durch

$$PECD_{lin}(X_{ION}, TOF) = \frac{\partial PECD(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{\partial p_{ex}}. \quad (36)$$

Die Berechnung von $PECD(X_{ION}, TOF, p_{ex})$ erfolgt analog zu dem Vorgehen in Gleichung (35). Für das Ringfragment ($m = 43 \text{ amu}$ bei 3982 ns) kann die negative Steigung

des $PECD_{lin}$ nicht von der gemessenen Molekülachse des ionischen Fragments abhängen, da keine Korrelation zwischen der Molekülorientierung und der gemessenen Achse besteht. Bei anderen Fragmenten hingegen ist eine Abhängigkeit des $PECD_{lin}$ von X_{ION} zu beobachten, wie zum Beispiel beim Fragment mit der Masse 40 u bei 3841 ns.

Somit wurde in diesem Abschnitt der experimenteller Nachweis eines $PICD$ im Starkfeldregime bei Einfachionisation von Methyloxiran mit einer zum Teil starken Abhängigkeit des $PECD$ von X_{ION} verknüpft. Dieser Befund bekräftigt die These, dass, vermittelt über den Zusammenhang zwischen Molekülorientierung und Elektronenverteilung, der $PICD$ die Asymmetrie der Elektronenverteilung als prominente Signatur der Interaktion chiraler Moleküle mit chiralem Licht beeinflussen kann. Allerdings ist es anhand dieses Datensatzes schwer abzuschätzen, wie stark dieser Beitrag ist, da das Auftreten eines $PICD$ zumindest eine gewisse Korrelation zwischen der gemessenen Molekülachse und der Molekülorientierung zum Ionisationszeitpunkt bestätigt, jedoch keine Aussage über die Stärke dieser Korrelation zulässt.

Über die zu erwartende Symmetrie, welche die Abhängigkeit des $PECD$ von der Molekülachse besitzen sollte (vgl. Abbildung 8-4), kann ohne eingehende theoretische Untersuchung keinerlei Aussage getroffen werden. Die Unbekannten, die für weitergehende Aussagen benötigt würden, sind beispielsweise die Verknüpfung der Molekül- mit der Fragmentationsachse die bis zu einem gewissen Grad aus der Richtung der ionischen Impulse berechnet werden kann, oder die Art, mit der die Molekülorientierung die Elektronenverteilung beeinflusst (beispielsweise über Dipolmomente oder Polarisierbarkeiten des Moleküls).

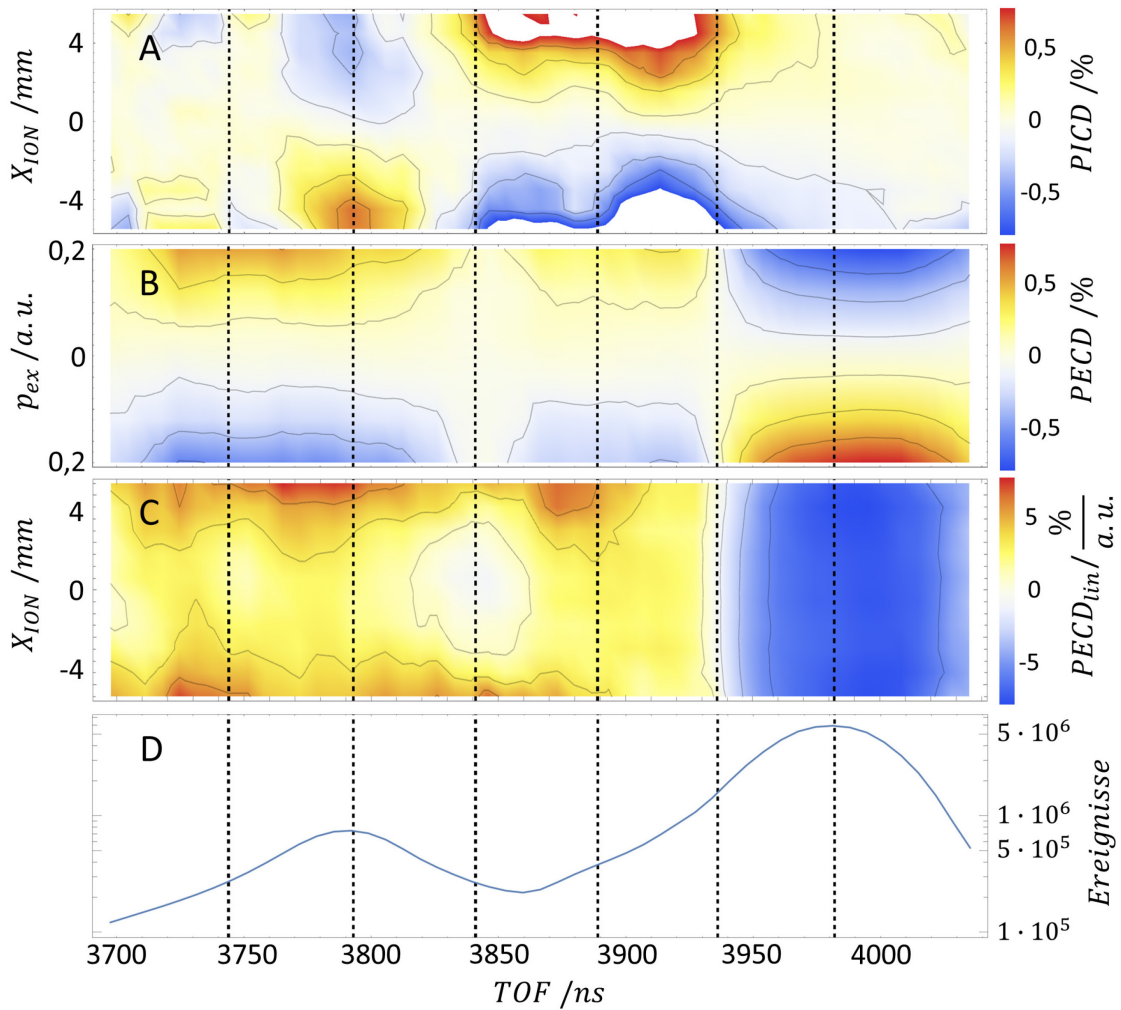


Abbildung 8-4 Korrelation zwischen *PICD* und *PECD* bei einer Ionisation von Methyloxiran. **A** *PICD* berechnet durch
$$PICD(X_{ION}, TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}$$
 als Funktion der ionischen Flugzeit und X_{ION} / mm dem Ort des Ions in Lichtpropagationsrichtung. **B** Der *PECD* berechnet durch
$$PECD(p_{ex}, TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) - S_{LCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) + S_{LCP}(p_{ex}, TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) - S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) + S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}$$
 als Funktion der in Koinzidenz gemessenen ionischen Flugzeit und p_{ex} dem Elektronenimpuls in Lichtpropagationsrichtung. **C** $PECD_{lin}$ berechnet durch
$$PECD_{lin}(X_{ION}, TOF) = \frac{\partial \text{LinearerFit} \left(50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})} \right)}{\partial p_{ex}}$$
. **D** Anzahl der Ionisationsereignisse bei denen ein Ion und ein Elektron in Koinzidenz gemessen wurden als Funktion der ionischen Flugzeit. Die gestrichelten Linien geben die erwartete mittlere ionische Flugzeit für die Fragmente mit $\frac{m}{q} = 38, 39, 40, 41, 42$ und 43 .

8.3.1. Abhängigkeit des PICD von p_{et} bei der Einfachionisation von Methyloxiran

In Kapitel 7.2 „*PECD* und die Abhängigkeit vom Fragmentationskanal“ wurde darauf hingewiesen, dass bei unterschiedlichen ionischen Fragmenten nicht nur die Signalstärke und Vorzeichen des *PECD* variieren, sondern auch unterschiedliche Abhängigkeiten von p_{et} , dem Impuls des Photoelektrons in der Polarisationssebene zu verzeichnen sind. In Analogie zu diesem Befund wird für die in Abbildung 8-4 diskutierten Ionen-Flugzeiten der *PICD* auch als Funktion von p_{et} in Abbildung 8-5 untersucht. Auch hier tritt für manche Flugzeiten der Ionen eine Abhängigkeit des *PICD* von p_{et} auf, bei manchen sogar mit Vorzeichenwechsel des Effektes, wie in Abbildung 8-5 B, C und E zu sehen ist. Da p_{et} im Starkfeldregime einen Hinweis auf die elektrische Feldstärke zum Ionisationszeitpunkt gibt und im Multiphotonenregime mit der Anzahl absorbierter Photonen und somit dem auf das System übertragenden Drehimpuls skaliert, scheint der *PICD* offenbar ebenso wie der *PECD* sensitiv auf diese Größen zu sein. Ein Vergleich der Abhängigkeit des *PICD* von p_{et} mit der des *PECD* von p_{et} für die Auswahl gleicher Ionen-Flugzeiten zeigt keinen offensichtlichen Zusammenhang zwischen p_{et} -abhängigen Vorzeichenwechseln von *PICD* und *PECD*. Auf eine Präsentation dieses Vergleiches wurde verzichtet, da eine tiefere Analyse ohne klare Trennung der Fragmentationskanäle und Auflösung nach dem *KER* vermutlich nicht zielführend ist.

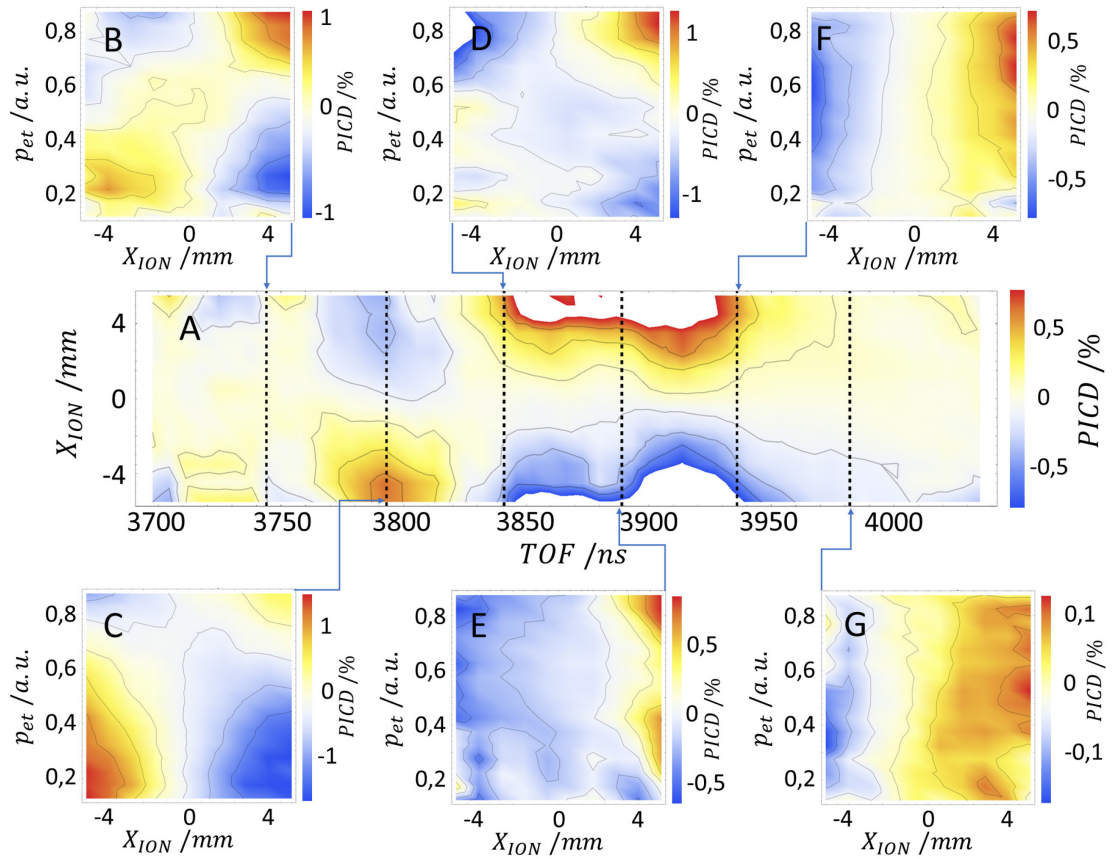


Abbildung 8-5 Abhängigkeit des $PICD$ vom Transversalimpuls des Photoelektrons. **A** $PICD$ berechnet durch $PICD(X_{ION}, TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}$ als Funktion der Ionen-Flugzeit und X_{ION} / mm dem Ort des Ions in Lichtpropagationsrichtung. Dieser Graph ist mit dem in Fig. 12 A identisch. **B-G** $PICD(X_{ION}, p_{et}) = 50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, p_{et}) - S_{LCP}(X_{ION}, p_{et})}{R_{LCP}(X_{ION}, p_{et}) + S_{LCP}(X_{ION}, p_{et})} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, p_{et}) - S_{RCP}(X_{ION}, p_{et})}{R_{RCP}(X_{ION}, p_{et}) + S_{RCP}(X_{ION}, p_{et})}$ für die eingezeichneten Schnitte in der Ionen-Flugzeit.

9. Zusammenfassung und Ausblick

9.1. Zusammenfassung

In 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 wurden 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 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 Fragmentationsachse 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 erreicht werden. Durch das Auflösen nach der vollständigen Molekülorientierung konnte 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 von der Reihenfolge der sequentiellen vielfachen Ionisation stammt.

Die untersuchte Reaktion in Kapitel 6.3 war die Fragmentation der achiralen Ameisensäure in fünf geladene Fragmente. 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 wurde, hing 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 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 wurde hierzu auf die allgemeine Form des *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 Analyseverfahren 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 Untermengen 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 wurde⁹. Darüber hinaus führt die gebrochene Rotationssymmetrie bei elliptisch polarisiertem Licht zu einer Elektronenimpulsverteilung, welche selbst chiral ist. Der *PECD* variiert je nach Winkel φ in der Polarisationssebene, 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 φ -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 relativierte diesen Zusammenhang jedoch, in dem dieser in dieser Stärke nur bei manchen Fragmentationskanälen auftrat. Offenbar ist die Übertragung der Asymmetrie der differentiellen Ionisationswahrscheinlichkeit nur einer der Mechanismen, welcher zu Elektronenasymmetrien im Starkfeldregime führt.

9.2. Ausblick

Wie scheinbar immer haben die Erkenntnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, mehr Fragen aufgeworfen, als Antworten gegeben und regen zu einer Reihe von weiteren vielversprechenden Experimenten an, die man unmöglich in nur einer weiteren Doktorarbeit untersuchen könnte.

1. In Kapitel 6.1 wurde auf die unterschiedlichen Symmetrien der Beiträge zum differentiellen *PICD* durch die Interferenz zwischen elektrischem und magnetischem Dipol, sowie zwischen elektrischem Dipol und elektrischem Quadrupol hingewiesen. Eine theoretische Studie könnte klären, inwiefern unterschiedliche Fragmentationskanäle diese Beiträge tatsächlich trennen.
2. Ein Hauptproblem in der Interpretation der Elektronenverteilung bei der Mehrfachionisation ist, dass die Elektronen anhand ihrer Energie oder Winkelverteilung nicht unterscheidbar sind und daher nur über alle Photoelektronen gemittelte Größen abgeleitet werden können. Für beispielsweise die Molekülorientierung anhand der Impulsvektoren der Ionen kommen jedoch nur Fragmentationskanäle in Frage, bei welchen auch mehrere Elektronen auftreten. Aus diesem Problem gibt es zwei Auswege, wobei beide Ansätze mindestens zwei Laserpulse benötigen: Im ersten Ansatz werden die Photoelektronen durch den Laserpuls, der sie aus dem Molekül herausschlägt, unterscheidbar

gemacht⁷¹. Unterscheiden sich die beiden Pulse in Wellenlänge und Polarisationszustand, können die Elektronen der beiden Pulse im Impulsraum voneinander getrennt werden. So könnte mit einem ersten zirkularpolarisierten Puls ein erstes „*PECD*-Elektron“ untersucht werden und mit dem zweiten Puls das Molekül fragmentiert, um seine Orientierung festzustellen. Im zweiten Ansatz wird die Reihenfolge der Pulse umgekehrt. Hier dient der erste Puls der Molekülausrichtung ohne dieses zu ionisieren, während der zweite das zu untersuchende Photoelektron aus dem Molekül herauslöst. Allerdings kann ein elliptisch polarisierter Puls maximal zwei Molekülachsen ausrichten; für eine selektivere Ausrichtung werden mehrere Laserpulse aus unterschiedlichen Richtungen benötigt^{197,198}.

3. Wird die Molekülorientierung mittels Coulombexplosion durch einen zweiten Laserpuls ermittelt, löscht dieser die Information über den Fragmentationskanal aus. In Kapitel 7.2 wurde die These aufgestellt, dass die Abhängigkeit des *PECD* vom Fragmentationskanal ihren Ursprung in einer effektiven Selektion von Molekülorientierungen findet. Auch wenn diese These korrekt ist, ist es durchaus denkbar, dass auch andere Größen wie beispielsweise das Orbital, aus dem ionisiert wird oder etwaige besetzte Zwischenzustände den *PECD* zusätzlich beeinflussen. Um diese Fragestellung zu beantworten, muss man sowohl den Fragmentationskanal als auch die Molekülorientierung kennen. Lösen kann man dieses Problem (auch mit nur zwei Laserpulsen), wenn man mit dem ersten Puls kontrolliert die Gewichtung der Fragmentationskanäle verändert. Während beispielsweise eine geringere Laserintensität vornehmlich zu Ionisation ohne Fragmentation führt, verschieben höhere Intensitäten die Fragmentationskanäle hin zu kleineren geladenen Fragmenten. Ist die Gewichtung der Fragmentationskanäle bekannt (durch die Messung des Flugzeitspektrums ohne weiteren Puls), kann man durch Variation der Laserintensität des ersten Laserpulses im Experiment mit zwei Laserpulsen die Beiträge der einzelnen Fragmentationskanäle extrahieren und gleichzeitig die Molekülorientierung messen.
4. Kapitel 6.3 schlägt gleich zwei spannende Folgeprojekte vor. Eines folgt den theoretischen Arbeiten von Rouxel et al.¹⁷¹, bei welcher die Autoren das Molekül Formamid untersuchen, welches der Ameisensäure in den beschriebenen Eigenschaften ähnelt. Durch resonante Anregung mit 5,5 eV und 30 fs Pulsdauer und zirkular polarisiertem Licht nimmt dort das achirale Formamid wie auch die Ameisensäure eine chirale Struktur an. Je nach Helizität des Lichtes

wird das eine oder andere Enantiomer gebildet. Auf einer Zeitskala von etwa 50 fs invertiert sich die Händigkeit des Enantiomers periodisch.

Das andere Folgeprojekt folgt der Fragestellung, ob man durch eine Orientierung der Ameisensäuremoleküle vor der Fragmentation den absoluten Anteil der Enantiomere in der Fragmentation mit einem vorgeschalteten Ausrichtepuls manipulieren kann.

5. Gelegentlich kam die Frage auf, wieso für die Angabe der Moleküllorientierung zwei Winkel genügen, obgleich für gewöhnlich zur Angabe einer Orientierung eines festen Körpers im Raum alle drei eulerschen Winkel benötigt werden. Die Antwort ist, dass bei zirkularpolarisiertem Licht über den verbleibenden Winkel integriert werden kann. Schon bei elliptisch polarisiertem Licht ist dies nicht mehr der Fall und eine weitere spannende Beobachtungsgröße eröffnet sich. Zur Untersuchung eignet sich somit ein elliptisch polarisierter erster Laserpuls der das Molekül einfach ionisiert, gefolgt von einem linear polarisierten zweiten zum Treiben der Coulombexplosion.
6. Zirkular und elliptisch polarisiertes Licht sind lediglich die einfachsten Formen von chiralem Licht. Die nächst anspruchsvolleren Felder sind zwei-Farben-Laserfelder. Hierbei werden zwei Laserpulse unterschiedlicher Wellenlänge phasenstabil überlagert. Die resultierenden Feld-Geometrien können rasch komplex werden. Neben generellen Fragestellungen an die Interaktion dieser chiralen zwei-Farben-Laserfelder mit chiralen Molekülen können auch spezifische Fragen adressiert werden. Beispielsweise kann bei der Überlagerung zweier zirkular polarisierter Pulse, bei welchen der eine die halbe Wellenlänge in Bezug zum anderen besitzt, durch Inversion der relativen Helizität ein Szenario geschaffen werden, bei welchem die Elektronen das gleiche Vektorpotential erfahren, der Feldvektor jedoch in den beiden Szenarien eine unterschiedliche effektive Winkelgeschwindigkeit besitzt¹⁵⁷. In diesem Experiment kann der Einfluss der nicht-Adiabazität des ionisierenden Lichtes auf die Asymmetrien der Elektronenverteilung untersucht werden.
7. Die präsentierten Untersuchungen beschränken sich auf 800 nm Laserpulse. Bei experimentell sinnvollen Intensitäten kann durch die Variation der Wellenlänge des Lasers der Keldysh-Parameter variiert werden. Auch in dem bisher weit ausführlicher untersuchten Multiphotonregime können Multikoinzidenz-Studien an chiralen Molekülen zu tiefergehendem Verständnis führen.

Literaturverzeichnis

1. Quack, M. How important is parity violation for molecular and biomolecular chirality? *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **41**, 4618–4630; 10.1002/anie.200290005 (2002).
2. Darquié, B. *et al.* Progress toward the first observation of parity violation in chiral molecules by high-resolution laser spectroscopy. *Chirality* **22**, 870–884; 10.1002/chir.20911 (2010).
3. Quack & Stohner. Influence of parity violating weak nuclear potentials on vibrational and rotational frequencies in chiral molecules. *Physical review letters* **84**, 3807–3810; 10.1103/PhysRevLett.84.3807 (2000).
4. Brenna, E., Fuganti, C. & Serra, S. Enantioselective perception of chiral odorants. *Tetrahedron: Asymmetry* **14**, 1–42; 10.1016/S0957-4166(02)00713-9 (2003).
5. Pitzer, M. *et al.* Direct determination of absolute molecular stereochemistry in gas phase by Coulomb explosion imaging. *Science (New York, N.Y.)* **341**, 1096–1100; 10.1126/science.1240362 (2013).
6. Patterson, D., Schnell, M. & Doyle, J. M. Enantiomer-specific detection of chiral molecules via microwave spectroscopy. *Nature* **497**, 475–477; 10.1038/nature12150 (2013).
7. Herwig, P. *et al.* Imaging the absolute configuration of a chiral epoxide in the gas phase. *Science (New York, N.Y.)* **342**, 1084–1086; 10.1126/science.1246549 (2013).
8. Kastner, A. *et al.* Enantiomeric Excess Sensitivity to Below One Percent by Using Femtosecond Photoelectron Circular Dichroism. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **17**, 1119–1122; 10.1002/cphc.201501067 (2016).
9. Comby, A. *et al.* Real-time determination of enantiomeric and isomeric content using photoelectron elliptical dichroism. *Nat Commun* **9**, 143; 10.1038/s41467-018-07609-9 (2018).
10. Lux, C. *et al.* Circular dichroism in the photoelectron angular distributions of camphor and fenchone from multiphoton ionization with femtosecond laser pulses. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **51**, 5001–5005; 10.1002/anie.201109035 (2012).

11. Beaulieu, S. *et al.* Multiphoton photoelectron circular dichroism of limonene with independent polarization state control of the bound-bound and bound-continuum transitions. *The Journal of chemical physics* **149**, 134301; 10.1063/1.5042533 (2018).
12. Beaulieu, S. *et al.* Probing ultrafast dynamics of chiral molecules using time-resolved photoelectron circular dichroism. *Faraday discussions* **194**, 325–348; 10.1039/c6fd00113k (2016).
13. Goetz, R. E., Isaev, T. A., Nikoobakht, B., Berger, R. & Koch, C. P. Theoretical description of circular dichroism in photoelectron angular distributions of randomly oriented chiral molecules after multi-photon photoionization. *The Journal of chemical physics* **146**, 24306; 10.1063/1.4973456 (2017).
14. Kastner, A. *et al.* Intermediate state dependence of the photoelectron circular dichroism of fenchone observed via femtosecond resonance-enhanced multi-photon ionization. *The Journal of chemical physics* **147**, 13926; 10.1063/1.4982614 (2017).
15. Daly, S., Powis, I., Garcia, G. A., Soldi-Lose, H. & Nahon, L. Photoionization of epichlorohydrin enantiomers and clusters studied with circularly polarized vacuum ultraviolet radiation. *The Journal of chemical physics* **134**, 64306; 10.1063/1.3536500 (2011).
16. Nahon, L., Garcia, G. A. & Powis, I. Valence shell one-photon photoelectron circular dichroism in chiral systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **204**, 322–334; 10.1016/j.elspec.2015.04.008 (2015).
17. Nahon, L. *et al.* Determination of accurate electron chiral asymmetries in fenchone and camphor in the VUV range. Sensitivity to isomerism and enantiomeric purity. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **18**, 12696–12706; 10.1039/c6cp01293k (2016).
18. Zhang, Y., Rouxel, J. R., Autschbach, J., Govind, N. & Mukamel, S. X-ray circular dichroism signals. A unique probe of local molecular chirality. *Chemical science* **8**, 5969–5978; 10.1039/c7sc01347g (2017).
19. Contini, G. *et al.* Vibrational state dependence of beta and D asymmetry parameters. The case of the highest occupied molecular orbital photoelectron spectrum of methyl-oxirane. *The Journal of chemical physics* **127**, 124310; 10.1063/1.2779324 (2007).

20. Walter, R. & Rauhut, B. (eds.). *Horizonte. Die RWTH Aachen auf dem Weg ins 21. Jahrhundert* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999).
21. Martens, J. & Bhushan, R. Purification of Enantiomeric Mixtures in Enantioselective Synthesis. Overlooked Errors and Scientific Basis of Separation in Achiral Environment. *HCA* **97**, 161–187; 10.1002/hlca.201300392 (2014).
22. Lorenz, H. & Seidel-Morgenstern, A. Processes to separate enantiomers. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **53**, 1218–1250; 10.1002/anie.201302823 (2014).
23. Kuhn, W. & Braun, E. Photochemische Erzeugung optisch aktiver Stoffe. *Naturwissenschaften* **17**, 227–228; 10.1007/BF01506782 (1929).
24. Tröster, A., Alonso, R., Bauer, A. & Bach, T. Enantioselective Intermolecular 2 + 2 Photocycloaddition Reactions of 2(1H)-Quinolones Induced by Visible Light Irradiation. *Journal of the American Chemical Society* **138**, 7808–7811; 10.1021/jacs.6b03221 (2016).
25. Neier, R. Chemistry. A two-catalyst photochemistry route to homochiral rings. *Science (New York, N.Y.)* **344**, 368–369; 10.1126/science.1252965 (2014).
26. Thomas, E. F. & Henriksen, N. E. Non-resonant dynamic stark control of vibrational motion with optimized laser pulses. *The Journal of chemical physics* **144**, 244307; 10.1063/1.4954663 (2016).
27. Gerbasi, D., Shapiro, M. & Brumer, P. Theory of "laser distillation" of enantiomers. Purification of a racemic mixture of randomly oriented dimethylallene in a collisional environment. *The Journal of chemical physics* **124**, 74315; 10.1063/1.2171968 (2006).
28. Cameron, R. P., Barnett, S. M. & Yao, A. M. Discriminatory optical force for chiral molecules. *New J. Phys.* **16**, 13020; 10.1088/1367-2630/16/1/013020 (2014).
29. Fehre, K. *et al.* Link between Photoelectron Circular Dichroism and Fragmentation Channel in Strong Field Ionization. *J. Phys. Chem. A*; 10.1021/acs.jpca.9b04210 (2019).
30. Fehre, K. *et al.* Enantioselective fragmentation of an achiral molecule in a strong laser field. *Sci. Adv.* **5**, eaau7923; 10.1126/sciadv.aau7923 (2019).

31. Tia, M. *et al.* Observation of Enhanced Chiral Asymmetries in the Inner-Shell Photoionization of Uniaxially Oriented Methyloxirane Enantiomers. *The journal of physical chemistry letters* **8**, 2780–2786; 10.1021/acs.jpcllett.7b01000 (2017).
32. Garcia, G. A., Dossmann, H., Nahon, L., Daly, S. & Powis, I. Identifying and Understanding Strong Vibronic Interaction Effects Observed in the Asymmetry of Chiral Molecule Photoelectron Angular Distributions. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **18**, 500–512; 10.1002/cphc.201601250 (2017).
33. Turchini, S. Conformational effects in photoelectron circular dichroism. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 503001 (2017).
34. Turchini, S. *et al.* Conformational sensitivity in photoelectron circular dichroism of 3-methylcyclopentanone. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **14**, 1723–1732; 10.1002/cphc.201200975 (2013).
35. Garcia, G. A., Dossmann, H., Nahon, L., Daly, S. & Powis, I. Photoelectron circular dichroism and spectroscopy of trifluoromethyl- and methyl-oxirane. A comparative study. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **16**, 16214–16224; 10.1039/C4CP01941E (2014).
36. Bonner, W. A. Chirality and life. *Origins Life Evol Biosphere* **25**, 175–190; 10.1007/BF01581581 (1995).
37. Myrgorodska, I. *et al.* Light on Chirality: Absolute Asymmetric Formation of Chiral Molecules Relevant in Prebiotic Evolution. *ChemPlusChem* **82**, 74–87; 10.1002/cplu.201600214 (2017).
38. Kondepudi, D. K., Kaufman, R. J. & Singh, N. Chiral symmetry breaking in sodium chlorate crystallization. *Science (New York, N.Y.)* **250**, 975–976; 10.1126/science.250.4983.975 (1990).
39. McGuire, B. A. *et al.* Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide (CH₃CHCH₂O). *Science (New York, N.Y.)* **352**, 1449–1452; 10.1126/science.aae0328 (2016).
40. Tia, M. *et al.* 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; 10.1021/jz4014129 (2013).

41. Tia, M. *et al.* VUV photodynamics and chiral asymmetry in the photoionization of gas phase alanine enantiomers. *The journal of physical chemistry. A* **118**, 2765–2779; 10.1021/jp5016142 (2014).
42. Hadidi, R., Bozanic, D. K., Garcia, G. A. & Nahon, L. Electron asymmetries in the photoionization of chiral molecules: possible astrophysical implications. *Advances in Physics: X* **3**, 1477530; 10.1080/23746149.2018.1477530 (2018).
43. Cooper, G. *et al.* Carbonaceous meteorites as a source of sugar-related organic compounds for the early Earth. *Nature* **414**, 879–883; 10.1038/414879a (2001).
44. Ordonez, A. F. & Smirnova, O. Generalized perspective on chiral measurements without magnetic interactions. *Phys. Rev. A* **98**, 16; 10.1103/PhysRevA.98.063428 (2018).
45. Hartung, A. *et al.* Magnetic fields alter strong-field ionization. *Nature Physics*; 10.1038/s41567-019-0653-y (2019).
46. Sven Grundmann. Masterarbeit. Goethe-Universität Frankfurt, 2018.
47. Sakurai, J. J. *Modern quantum mechanics* (Addison-Wesley Longman, Reading, Mass., Bonn, 2010).
48. McAlduff, E. J. & Houk, K. N. Photoelectron spectra of substituted oxiranes and thiiranes. Substituent effects on ionization potentials involving σ orbitals. *Can. J. Chem.* **55**, 318–332; 10.1139/v77-048 (1977).
49. L. V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Soviet Physics JETP* **20**, 1307–1314 (1965).
50. Ivanov, M. Y., Spanner, M. & Smirnova, O. Anatomy of strong field ionization. *Journal of Modern Optics* **52**, 165–184; 10.1080/0950034042000275360 (2005).
51. Fabre, F., Petite, G., Agostini, P. & Clement, M. Multiphoton above-threshold ionisation of xenon at 0.53 and 1.06 μm . *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15**, 1353–1369; 10.1088/0022-3700/15/9/012 (1982).
52. Gontier, Y. & Trahin, M. Energetic electron generation by multiphoton absorption. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **13**, 4383–4390; 10.1088/0022-3700/13/22/012 (1980).
53. Bohr, N. Über die Serienspektren der Elemente. *Z. Physik* **2**, 423–469; 10.1007/BF01329978 (1920).

54. Ammosov, M. v., Delone, N. B. & Krainov, V. P. in *High Intensity Laser Processes*, edited by J. A. Alcock (SPIE1986), p. 138.
55. Delone, N. B. & Krainov, V. P. Tunneling and barrier-suppression ionization of atoms and ions in a laser radiation field. *Phys.-Usp.* **41**, 469–485; 10.1070/PU1998v041n05ABEH000393 (1998).
56. Arissian, L. *et al.* Direct test of laser tunneling with electron momentum imaging. *Physical review letters* **105**, 133002; 10.1103/PhysRevLett.105.133002 (2010).
57. Klaiber, M., Hatsagortsyan, K. Z. & Keitel, C. H. Tunneling dynamics in multiphoton ionization and attoclock calibration. *Physical review letters* **114**, 83001; 10.1103/PhysRevLett.114.083001 (2015).
58. Klaiber, M. & Briggs, J. S. Crossover from tunneling to multiphoton ionization of atoms. *Phys. Rev. A* **94**, 1945; 10.1103/PhysRevA.94.053405 (2016).
59. Beaulieu, S. *et al.* Photoexcitation circular dichroism in chiral molecules. *Nature Physics* **14**, 484; 10.1038/s41567-017-0038-z (2018).
60. Dörner, R. *et al.* Multiple Ionization in Strong Laser Fields. *Advances in Atomic and Molecular Physics* **48** (2002).
61. Shriver, D. F., Atkins, P. W. & Langford, C. H. *Anorganische Chemie*. 2nd ed. (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
62. Scholz, E. *Symmetrie Gruppe Dualität* (Birkhauser, Berlin, 1989).
63. Zare, R. N. Dissociation of H²⁺ by Electron Impact: Calculated Angular Distribution. *The Journal of chemical physics* **47**, 204–215; 10.1063/1.1711847 (1967).
64. Barron, L. D. *Molecular light scattering and optical activity*. 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, UK, New York, 2004).
65. Zehnacker, A. & Suhm, M. A. Chirality recognition between neutral molecules in the gas phase. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **47**, 6970–6992; 10.1002/anie.200800957 (2008).
66. Janssen, M. H. M. & Powis, I. Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **16**, 856–871; 10.1039/c3cp53741b (2014).

67. Zehnacker, A. *Chiral Recognition in the Gas Phase* (CRC Press, Hoboken, 2010).
68. Corradini, R., Sforza, S., Tedeschi, T. & Marchelli, R. Chirality as a tool in nucleic acid recognition. Principles and relevance in biotechnology and in medicinal chemistry. *Chirality* **19**, 269–294; 10.1002/chir.20372 (2007).
69. Nina Berova, Koji Nakanishi, Robert W. Woody (ed.). *Circular Dichroism: Principles and Applications*, (Wiley-VCH, 2000).
70. Dubs, Dixit & McKoy. Circular dichroism in photoelectron angular distributions from oriented linear molecules. *Physical review letters* **54**, 1249–1251; 10.1103/PhysRevLett.54.1249 (1985).
71. Eckart, S. *et al.* Ultrafast preparation and detection of ring currents in single atoms. *Nature Phys* **14**, 701–704; 10.1038/s41567-018-0080-5 (2018).
72. Ritchie, B. Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions. *Phys. Rev. A* **13**, 1411–1415; 10.1103/PhysRevA.13.1411 (1976).
73. Ritchie, B. Theory of the angular distribution for ejection of photoelectrons from optically active molecules and molecular negative ions. II. *Phys. Rev. A* **14**, 359–362; 10.1103/PhysRevA.14.359 (1976).
74. Lehmann, C. S., Ram, N. B., Powis, I. & Janssen, M. H. M. Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection. *The Journal of chemical physics* **139**, 234307; 10.1063/1.4844295 (2013).
75. Dixit, S. N. & v. McKoy. Theory of resonantly enhanced multiphoton processes in molecules. *The Journal of chemical physics* **82**, 3546–3553; 10.1063/1.448934 (1985).
76. Yang, C. N. On the Angular Distribution in Nuclear Reactions and Coincidence Measurements. *Phys. Rev.* **74**, 764–772; 10.1103/PhysRev.74.764 (1948).
77. Lux, C., Wollenhaupt, M., Sarpe, C. & Baumert, T. Photoelectron circular dichroism of bicyclic ketones from multiphoton ionization with femtosecond laser pulses. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **16**, 115–137; 10.1002/cphc.201402643 (2015).

78. Berova, N. *Instrumentation, methodologies, and theoretical simulations* (Wiley, Hoboken, N.J., 2012).
79. Böwering, N. *et al.* Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light. *Physical review letters* **86**, 1187–1190; 10.1103/PhysRevLett.86.1187 (2001).
80. Lischke, T. *et al.* Circular dichroism in valence photoelectron spectroscopy of free unoriented chiral molecules: Camphor and bromocamphor. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **70**, 442; 10.1103/PhysRevA.70.022507 (2004).
81. Lux, C., Senftleben, A., Sarpe, C., Wollenhaupt, M. & Baumert, T. Photoelectron circular dichroism observed in the above-threshold ionization signal from chiral molecules with femtosecond laser pulses. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 02LT01; 10.1088/0953-4075/49/2/02LT01 (2016).
82. Powis, I. Photoelectron circular dichroism. Chiral asymmetry in the angular distribution of electrons emitted by (+)-S-carvone. *Chirality* **20**, 961–968; 10.1002/chir.20537 (2008).
83. Garcia, G. A. *et al.* Circular dichroism in the photoelectron angular distribution from randomly oriented enantiomers of camphor. *The Journal of chemical physics* **119**, 8781–8784; 10.1063/1.1621379 (2003).
84. Stener, M., Fronzoni, G., Di Tommaso, D. & Decleva, P. Density functional study on the circular dichroism of photoelectron angular distribution from chiral derivatives of oxirane. *The Journal of chemical physics* **120**, 3284–3296; 10.1063/1.1640617 (2004).
85. Stranges, S. *et al.* Valence photoionization dynamics in circular dichroism of chiral free molecules. The methyl-oxirane. *The Journal of chemical physics* **122**, 244303; 10.1063/1.1940632 (2005).
86. Turchini, S. *et al.* Circular dichroism in photoelectron spectroscopy of free chiral molecules: Experiment and theory on methyl-oxirane. *Phys. Rev. A* **70**, 959; 10.1103/PhysRevA.70.014502 (2004).
87. Hergenbahn, U. *et al.* Photoelectron circular dichroism in core level ionization of randomly oriented pure enantiomers of the chiral molecule camphor. *The Journal of chemical physics* **120**, 4553–4556; 10.1063/1.1651474 (2004).

88. Harding, C. J. *et al.* Circular dichroism in the angle-resolved C 1s photoemission spectra of gas-phase carvone enantiomers. *The Journal of chemical physics* **123**, 234310; 10.1063/1.2136150 (2005).
89. Nahon, L., Garcia, G. A., Harding, C. J., Mikajlo, E. & Powis, I. Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light. *The Journal of chemical physics* **125**, 114309; 10.1063/1.2336432 (2006).
90. Ulrich, V. *et al.* Giant chiral asymmetry in the C 1s core level photoemission from randomly oriented fenchone enantiomers. *The journal of physical chemistry. A* **112**, 3544–3549; 10.1021/jp709761u (2008).
91. Powis, I. Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid. *The Journal of chemical physics* **112**, 301–310; 10.1063/1.480581 (2000).
92. Powis, I. Photoelectron Spectroscopy and Circular Dichroism in Chiral Biomolecules: L -Alanine. *J. Phys. Chem. A* **104**, 878–882; 10.1021/jp9933119 (2000).
93. Powis, I. in *Advances in chemical physics*, edited by S. A. Rice (Wiley, New York, 2008), pp. 267–329.
94. Turchini, S. *et al.* Conformational effects in photoelectron circular dichroism of alaninol. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **10**, 1839–1846; 10.1002/cphc.200800862 (2009).
95. Di Tommaso, D., Stener, M., Fronzoni, G. & Decleva, P. Conformational effects on circular dichroism in the photoelectron angular distribution. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **7**, 924–934; 10.1002/cphc.200500602 (2006).
96. Powis, I. Communication: The influence of vibrational parity in chiral photoionization dynamics. *The Journal of chemical physics* **140**, 111103; 10.1063/1.4869204 (2014).
97. Garcia, G. A., Nahon, L., Daly, S. & Powis, I. Vibrationally induced inversion of photoelectron forward-backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light. *Nat Commun* **4**, 2132; 10.1038/ncomms3132 (2013).

98. Ganjitabar, H., Hadidi, R., Garcia, G. A., Nahon, L. & Powis, I. Vibrationally-resolved photoelectron spectroscopy and photoelectron circular dichroism of bicyclic monoterpene enantiomers. *Journal of Molecular Spectroscopy* **353**, 11–19; 10.1016/j.jms.2018.08.007 (2018).
99. Nahon, L., Garcia, G. A., Soldi-Lose, H., Daly, S. & Powis, I. Effects of dimerization on the photoelectron angular distribution parameters from chiral camphor enantiomers obtained with circularly polarized vacuum-ultraviolet radiation. *Phys. Rev. A* **82**, 1839; 10.1103/PhysRevA.82.032514 (2010).
100. Giardini, A. *et al.* Angle-resolved photoelectron spectroscopy of randomly oriented 3-hydroxytetrahydrofuran enantiomers. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **6**, 1164–1168; 10.1002/cphc.200400483 (2005).
101. Ilchen, M. *et al.* Emitter-site-selective photoelectron circular dichroism of trifluoromethyloxirane. *Phys. Rev. A* **95**; 10.1103/PhysRevA.95.053423 (2017).
102. Dreissigacker, I. & Lein, M. Photoelectron circular dichroism of chiral molecules studied with a continuum-state-corrected strong-field approximation. *Phys. Rev. A* **89**, 1307; 10.1103/PhysRevA.89.053406 (2014).
103. Ganeev, R. A. High-order harmonic generation in a laser plasma: a review of recent achievements. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, R213-R253; 10.1088/0953-4075/40/22/R01 (2007).
104. Ferré, A. *et al.* A table-top ultrashort light source in the extreme ultraviolet for circular dichroism experiments. *Nature Photon* **9**, 93–98; 10.1038/nphoton.2014.314 (2015).
105. Lux, C. *et al.* Zirkulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpulsen. *Angew. Chem.* **124**, 5086–5090; 10.1002/ange.201109035 (2012).
106. Rafiee Fanoood, M. M., Janssen, M. H. M. & Powis, I. Enantioselective femtosecond laser photoionization spectrometry of limonene using photoelectron circular dichroism. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **17**, 8614–8617; 10.1039/C5CP00583C (2015).

107. Rafiee Fanood, M. M., Powis, I. & Janssen, M. H. M. Chiral asymmetry in the multiphoton ionization of methyloxirane using femtosecond electron-ion coincidence imaging. *The journal of physical chemistry. A* **118**, 11541–11546; 10.1021/jp5113125 (2014).
108. Fanood, M. M. R., Ram, N. B., Lehmann, C. S., Powis, I. & Janssen, M. H. M. Enantiomer-specific analysis of multi-component mixtures by correlated electron imaging-ion mass spectrometry. *Nat Commun* **6**, 7511; 10.1038/ncomms8511 (2015).
109. Rafiee Fanood, M. M., Janssen, M. H. M. & Powis, I. Wavelength dependent photoelectron circular dichroism of limonene studied by femtosecond multiphoton laser ionization and electron-ion coincidence imaging. *The Journal of chemical physics* **145**, 124320; 10.1063/1.4963229 (2016).
110. Miles, J. *et al.* A new technique for probing chirality via photoelectron circular dichroism. *Analytica chimica acta* **984**, 134–139; 10.1016/j.aca.2017.06.051 (2017).
111. Kastner, A., Ring, T., Braun, H., Senftleben, A. & Baumert, T. Observation of Photoelectron Circular Dichroism Using a Nanosecond Laser. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **20**, 1416–1419; 10.1002/cphc.201900289 (2019).
112. Comby, A. *et al.* Relaxation Dynamics in Photoexcited Chiral Molecules Studied by Time-Resolved Photoelectron Circular Dichroism: Toward Chiral Femtochemistry. *The journal of physical chemistry letters* **7**, 4514–4519; 10.1021/acs.jpcllett.6b02065 (2016).
113. Beaulieu, S. *et al.* Attosecond-resolved photoionization of chiral molecules. *Science (New York, N.Y.)* **358**, 1288–1294; 10.1126/science.aao5624 (2017).
114. Rozen, S. *et al.* Controlling Subcycle Optical Chirality in the Photoionization of Chiral Molecules. *Phys. Rev. X* **9**; 10.1103/PhysRevX.9.031004 (2019).
115. Beaulieu, S. *et al.* Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules. *New J. Phys.* **18**, 102002; 10.1088/1367-2630/18/10/102002 (2016).
116. Beaulieu, S. *et al.* Universality of photoelectron circular dichroism in the photoionization of chiral molecules. *New J. Phys.* **18**, 102002 (2016).

117. Boesl von Grafenstein, U. & Bornschlegl, A. Circular dichroism laser mass spectrometry. Differentiation of 3-methylcyclopentanone enantiomers. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry* **7**, 2085–2087; 10.1002/cphc.200600376 (2006).
118. Breunig, H. G. *et al.* Circular dichroism in ion yields of femtosecond-laser mass spectrometry. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **10**, 1199–1202; 10.1002/cphc.200900103 (2009).
119. Horsch, P., Urbasch, G. & Weitzel, K.-M. Circular Dichroism in Ion Yields in Multiphoton Ionization of (R)-Propylene Oxide Employing Femtosecond Laser Pulses. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **225**, 587–594; 10.1524/zpch.2011.0103 (2011).
120. Horsch, P., Urbasch, G. & Weitzel, K.-M. Analysis of chirality by femtosecond laser ionization mass spectrometry. *Chirality* **24**, 684–690; 10.1002/chir.22037 (2012).
121. Bornschlegl, A., Logé, C. & Boesl, U. Investigation of CD effects in the multi photon ionisation of R-(+)-3-methylcyclopentanone. *Chemical Physics Letters* **447**, 187–191; 10.1016/j.cplett.2007.09.012 (2007).
122. Logé, C., Bornschlegl, A. & Boesl, U. Progress in circular dichroism laser mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* **395**, 1631–1639; 10.1007/s00216-009-2956-9 (2009).
123. Horsch, P., Urbasch, G., Weitzel, K.-M. & Kröner, D. Circular dichroism in ion yields employing femtosecond laser ionization-the role of laser pulse duration. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **13**, 2378–2386; 10.1039/c0cp01903h (2011).
124. BIJVOET, J. M., PEERDEMAN, A. F. & van BOMMEL, A. J. Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by Means of X-Rays. *Nature* **168**, 271–272; 10.1038/168271a0 (1951).
125. Pitzer, M. *et al.* Absolute Configuration from Different Multifragmentation Pathways in Light-Induced Coulomb Explosion Imaging. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **17**, 2465–2472; 10.1002/cphc.201501118 (2016).

126. Pitzer, M. *et al.* Coulomb Explosion Imaging as a Tool to Distinguish Between Stereoisomers. *Journal of visualized experiments : JoVE*; 10.3791/56062 (2017).
127. Christensen, L. *et al.* Using laser-induced Coulomb explosion of aligned chiral molecules to determine their absolute configuration. *Phys. Rev. A* **92**; 10.1103/PhysRevA.92.033411 (2015).
128. Kitamura, T., Nishide, T., Shiromaru, H., Achiba, Y. & Kobayashi, N. Direct observation of “dynamic” chirality by Coulomb explosion imaging. *The Journal of chemical physics* **115**, 5–6; 10.1063/1.1383793 (2001).
129. Ullrich, J. *et al.* Recoil-ion and electron momentum spectroscopy. Reaction-microscopes. *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1463–1545; 10.1088/0034-4885/66/9/203 (2003).
130. Dörner, R. *et al.* Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy. A ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics. *Physics Reports* **330**, 95–192; 10.1016/S0370-1573(99)00109-X (2000).
131. André Staudte. Dissertation. Goethe-Universität Frankfurt, 2005.
132. Stefan Zeller. Dissertation. Goethe-Universität Frankfurt, 2017.
133. Meschede, D. & Gerthsen, C. *Gerthsen Physik*. 25th ed. (Springer, Berlin, 2015).
134. Renka Janssen. Bachelorarbeit. Goethe-Universität Frankfurt, 2019.
135. Martin Pitzer. Dissertation. Goethe-Universität Frankfurt, 2015.
136. Till Jahnke. Dissertation. Goethe-Universität Frankfurt, 2005.
137. Daniel Metz. Dissertation. Goethe-Universität Frankfurt, 2016.
138. Jagutzki, O. *et al.* Multiple hit readout of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **49**, 2477–2483; 10.1109/TNS.2002.803889 (2002).
139. Krems, M., Zirbel, J., Thomason, M. & DuBois, R. D. Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions. *Review of Scientific Instruments* **76**, 93305; 10.1063/1.2052052 (2005).

140. Fehre, K. *et al.* Absolute ion detection efficiencies of microchannel plates and funnel microchannel plates for multi-coincidence detection. *Review of Scientific Instruments* **89**, 45112; 10.1063/1.5022564 (2018).
141. Eland, J. H. D. *et al.* Complete two-electron spectra in double photoionization: the rare gases Ar, Kr, and Xe. *Physical review letters* **90**, 53003; 10.1103/PhysRevLett.90.053003 (2003).
142. Brehm, B., Grosser, J., Ruscheinski, T. & Zimmer, M. Absolute detection efficiencies of a microchannel plate detector for ions. *Meas. Sci. Technol.* **6**, 953–958; 10.1088/0957-0233/6/7/015 (1995).
143. Vredenburg, A., Roeterdink, W. G. & Janssen, M. H. M. A photoelectron-photoion coincidence imaging apparatus for femtosecond time-resolved molecular dynamics with electron time-of-flight resolution of $\sigma=18$ ps and energy resolution $\Delta E/E=3.5\%$. *Review of Scientific Instruments* **79**, 63108; 10.1063/1.2949142 (2008).
144. Matoba, S., Takahashi, R., Ito, C., Koizumi, T. & Shiromaru, H. Absolute Detection Efficiency of a High-Sensitivity Microchannel Plate with Tapered Pores. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 112201; 10.1143/JJAP.50.112201 (2011).
145. Matoba, S. *et al.* Note: Absolute detection efficiency of a tapered microchannel plate for Ne^+ ions. *The Review of scientific instruments* **85**, 86105; 10.1063/1.4891727 (2014).
146. Gaire, B. *et al.* Determining the absolute efficiency of a delay line microchannel-plate detector using molecular dissociation. *Review of Scientific Instruments* **78**, 24503; 10.1063/1.2671497 (2007).
147. Hosokawa, S., Takahashi, N., Saito, M. & Haruyama, Y. Absolute detection efficiencies of a microchannel plate detector for 0.5-5 keV neutrals. *The Review of scientific instruments* **81**, 63301; 10.1063/1.3442514 (2010).
148. Takahashi, N., Hosokawa, S., Saito, M. & Haruyama, Y. Corrigendum: Measurement of absolute detection efficiencies of a microchannel plate using the charge transfer reaction. *Phys. Scr.* **86**, 49501; 10.1088/0031-8949/86/04/049501 (2012).
149. Bennani, A. L., Pebay, J. & Nguyen, B. Measurement of the absolute electron detection efficiency of a channel multiplier (channeltron). *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **6**, 1077–1079; 10.1088/0022-3735/6/11/004 (1973).

150. Bordoni, F. Channel electron multiplier efficiency for 10–1000 eV electrons. *Nuclear Instruments and Methods* **97**, 405–408; 10.1016/0029-554X(71)90300-4 (1971).
151. Bordoni, F., Martinelli, M., Paganini Fioratti, M. & Piermattei, S. R. Absolute efficiency of channeltron electron multipliers for 10–100 keV X-rays. *Nuclear Instruments and Methods* **116**, 193–194; 10.1016/0029-554X(74)90600-4 (1974).
152. Müller, A., Djurić, N., Dunn, G. H. & Belić, D. S. Absolute detection efficiencies of microchannel plates for 0.1–2.3 keV electrons and 2.1–4.4 keV Mg + ions. *Review of Scientific Instruments* **57**, 349–353; 10.1063/1.1138944 (1986).
153. Straub, H. C., Mangan, M. A., Lindsay, B. G., Smith, K. A. & Stebbings, R. F. Absolute detection efficiency of a microchannel plate detector for kilo-electron volt energy ions. *Review of Scientific Instruments* **70**, 4238–4240; 10.1063/1.1150059 (1999).
154. Achim Czasch. Diplomarbeit. Goethe-Universität Frankfurt, 1999.
155. Hecht, E. *Optik* (De Gruyter, 2018).
156. Smeenk, C. *et al.* Precise in-situ measurement of laser pulse intensity using strong field ionization. *Optics express* **19**, 9336–9344; 10.1364/OE.19.009336 (2011).
157. Eckart, S. *et al.* Direct Experimental Access to the Nonadiabatic Initial Momentum Offset upon Tunnel Ionization. *Physical review letters* **121**, 1307; 10.1103/PhysRevLett.121.163202 (2018).
158. Barth, I. & Smirnova, O. Nonadiabatic tunneling in circularly polarized laser fields: Physical picture and calculations. *Phys. Rev. A* **84**, 336; 10.1103/PhysRevA.84.063415 (2011).
159. Beaty-Travis, L. M., Moule, D. C., Lim, E. C. & Judge, R. H. A conformational study of the S1(n,π*) excited state of formic acid. *The Journal of chemical physics* **117**, 4831–4838; 10.1063/1.1497632 (2002).
160. Haramrit Kaur Gill. Master Thesis. Goethe-University Frankfurt, 2015.

161. Saylor, A. M. *et al.* Nonunique and nonuniform mapping in few-body Coulomb-explosion imaging. *Phys. Rev. A* **97**; 10.1103/PhysRevA.97.033412 (2018).
162. Jahnke, T. *et al.* Vibrationally resolved K-shell photoionization of CO with circularly polarized light. *Physical review letters* **93**, 83002; 10.1103/PhysRevLett.93.083002 (2004).
163. Speranza, M. *et al.* Chiral recognition by mass-resolved laser spectroscopy. *Mass spectrometry reviews* **24**, 588–610; 10.1002/mas.20040 (2005).
164. Cherepkov, N. A. Circular dichroism of molecules in the continuous absorption region. *Chemical Physics Letters* **87**, 344–348; 10.1016/0009-2614(82)83600-2 (1982).
165. Power, E. A. & Thirunamachandran, T. Circular dichroism: A general theory based on quantum electrodynamics. *The Journal of chemical physics* **60**, 3695–3701; 10.1063/1.1681591 (1974).
166. Kelly, S. M., Jess, T. J. & Price, N. C. How to study proteins by circular dichroism. *Biochimica et biophysica acta* **1751**, 119–139; 10.1016/j.bbapap.2005.06.005 (2005).
167. Richardson, F. S. & Riehl, J. P. Circularly polarized luminescence spectroscopy. *Chem. Rev.* **77**, 773–792; 10.1021/cr60310a001 (1977).
168. Grundmann, S. *et al.* Separating Dipole and Quadrupole Contributions to Single-Photon Double Ionization. *Physical review letters* **121**, 173003; 10.1103/PhysRevLett.121.173003 (2018).
169. Fridh, C. Electronic excitation of formic acid. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 190; 10.1039/F29787400190 (1978).
170. Ng, T.L. & Bell, S. The transition of formic acid. *Journal of Molecular Spectroscopy* **50**, 166–181; 10.1016/0022-2852(74)90225-2 (1974).
171. Rouxel, J. R., Kowalewski, M. & Mukamel, S. Photoinduced molecular chirality probed by ultrafast resonant X-ray spectroscopy. *Structural dynamics (Melville, N.Y.)* **4**, 44006; 10.1063/1.4974260 (2017).
172. Dnestryan, A. I., Tolstikhin, O. I., Jensen, F. & Madsen, L. B. Torsional effects in strong-field ionization of molecules. *Phys. Rev. Research* **1**; 10.1103/PhysRevResearch.1.023018 (2019).

173. Holmegaard, L. *et al.* Photoelectron angular distributions from strong-field ionization of oriented molecules. *Nature Phys* **6**, 428–432; 10.1038/NPHYS1666 (2010).
174. Hansen, J. L. *et al.* Orientation-dependent ionization yields from strong-field ionization of fixed-in-space linear and asymmetric top molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 15101; 10.1088/0953-4075/45/1/015101 (2012).
175. Artemyev, A. N., Müller, A. D., Hochstuhl, D. & Demekhin, P. V. Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. I. Propagation of single-active-electron wave packets in chiral pseudo-potentials. *The Journal of chemical physics* **142**, 244105; 10.1063/1.4922690 (2015).
176. Demekhin, P. V., Artemyev, A. N., Kastner, A. & Baumert, T. Photoelectron Circular Dichroism with Two Overlapping Laser Pulses of Carrier Frequencies ω and 2ω Linearly Polarized in Two Mutually Orthogonal Directions. *Physical review letters* **121**, 253201; 10.1103/PhysRevLett.121.253201 (2018).
177. Müller, A. D., Artemyev, A. N. & Demekhin, P. V. Photoelectron circular dichroism in the multiphoton ionization by short laser pulses. II. Three- and four-photon ionization of fenchone and camphor. *The Journal of chemical physics* **148**, 214307; 10.1063/1.5032295 (2018).
178. Waitz, M. *et al.* Electron Localization in Dissociating H_2^+ by Retroaction of a Photoelectron onto Its Source. *Physical review letters* **116**, 43001; 10.1103/PhysRevLett.116.043001 (2016).
179. Litvinyuk, I. V. *et al.* Alignment-dependent strong field ionization of molecules. *Physical review letters* **90**, 233003; 10.1103/PhysRevLett.90.233003 (2003).
180. Fehre, K. *et al.* Angular streaking in strong field ionization of chiral molecules. *Phys. Rev. Research* **1**; 10.1103/PhysRevResearch.1.033045 (2019).
181. Eckart, S. *et al.* Nonsequential Double Ionization by Counterrotating Circularly Polarized Two-Color Laser Fields. *Physical review letters* **117**, 133202; 10.1103/PhysRevLett.117.133202 (2016).
182. Eckle, P. *et al.* Attosecond angular streaking. *Nature Phys* **4**, 565–570; 10.1038/nphys982 (2008).

183. Dietrich, P., Krausz, F. & Corkum, P. B. Determining the absolute carrier phase of a few-cycle laser pulse. *Opt. Lett.* **25**, 16; 10.1364/OL.25.000016 (2000).
184. Eckle, P. *et al.* Attosecond ionization and tunneling delay time measurements in helium. *Science (New York, N.Y.)* **322**, 1525–1529; 10.1126/science.1163439 (2008).
185. Sainadh, U. S. *et al.* Attosecond angular streaking and tunnelling time in atomic hydrogen. *Nature*; 10.1038/s41586-019-1028-3 (2019).
186. Schöffler, M. S. *et al.* Laser-subcycle control of sequential double-ionization dynamics of helium. *Phys. Rev. A* **93**, 1191; 10.1103/PhysRevA.93.063421 (2016).
187. Maharjan, C. M. *et al.* Momentum imaging of doubly charged ions of Ne and Ar in the sequential ionization region. *Phys. Rev. A* **72**; 10.1103/PhysRevA.72.041403 (2005).
188. Wu, J. *et al.* Understanding the role of phase in chemical bond breaking with coincidence angular streaking. *Nat Commun* **4**, 2177; 10.1038/ncomms3177 (2013).
189. Gessner, O. *et al.* Femtosecond multidimensional imaging of a molecular dissociation. *Science (New York, N.Y.)* **311**, 219–222; 10.1126/science.1120779 (2006).
190. Rolles, D. *et al.* Molecular-frame angular distributions of resonant CO:C(1s) Auger electrons. *Physical review letters* **101**, 263002; 10.1103/PhysRevLett.101.263002 (2008).
191. Akoury, D. *et al.* The simplest double slit: interference and entanglement in double photoionization of H₂. *Science (New York, N.Y.)* **318**, 949–952; 10.1126/science.1144959 (2007).
192. Schöffler, M. S. *et al.* Ultrafast probing of core hole localization in N₂. *Science (New York, N.Y.)* **320**, 920–923; 10.1126/science.1154989 (2008).
193. Jahnke, T. *et al.* Circular dichroism in K-shell ionization from fixed-in-space CO and N₂ molecules. *Physical review letters* **88**, 73002; 10.1103/PhysRevLett.88.073002 (2002).
194. Kaduwela, A. P., Xiao, H., Thevuthasan, S., Fadley, C. S. & van Hove, M. A. Circular dichroism in the angular distribution of core photoelectrons from Si(001): A photoelectron-diffraction analysis. *Phys. Rev. B* **52**, 14927–14934; 10.1103/PhysRevB.52.14927 (1995).

195. Wu, J. *et al.* Multiorbital tunneling ionization of the CO molecule. *Physical review letters* **108**, 183001; 10.1103/PhysRevLett.108.183001 (2012).
196. Akagi, H. *et al.* Laser tunnel ionization from multiple orbitals in HCl. *Science (New York, N.Y.)* **325**, 1364–1367; 10.1126/science.1175253 (2009).
197. Makhija, V., Ren, X. & Kumarappan, V. Metric for three-dimensional alignment of molecules. *Phys. Rev. A* **85**; 10.1103/PhysRevA.85.033425 (2012).
198. Xiaoming Ren. Dissertation. Kansas State University, 2013.

Danksagung

Die Danksagung steht in dieser Version nicht zur Verfügung.

Anhang

A Experimentelle Parameter

MCP Vergleich

Jet	30 μm Düse, Molekül CHBrClF, Vordruck 600 <i>mBar</i> (Dampfdruck bei Raumtemperatur)
Laser	Lineare Polarisation, $I_0 = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$
Messzeit	Datum: 20.01.2017 „Trichter“ MCP 28 min, „normales“ MCP 76 min

Messung an CHBrClF

Jet	30 μm Düse, Vordruck 600 <i>mBar</i> (Dampfdruck bei Raumtemperatur)
Laser	Zirkulare Polarisation, $I_0 = 2,5 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$, händisch zweimal das $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen gedreht
Messzeit	Datum: 02.02.2017-07.02.2017 LCP 56 Stunden, RCP 52 Stunden

Messung an Ameisensäure

Jet	60 μm Düse, Molekül Ameisensäure, Vordruck 60 <i>mBar</i> , Düsen Temperatur 340 K zur Reduktion von Clustern
Laser	Zirkulare Polarisation, $I_0 = 1,3 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$ ($I_0 = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ W/cm}^2$), Polarisation alle drei Minuten motorisiert gedreht
Messzeit	Datum: 30.05.2017-01.06.2017 64 Stunden (6 Stunden)

Messung an Methyloxiran 1

Jet	60 μm Düse, Vordruck 600 <i>mBar</i>
Laser	Zirkulare Polarisation, $I_0 = 6,9 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$, Polarisation alle drei Minuten motorisiert gedreht
Messzeit	Datum: 17.05.2017-23.05.2017 R-Methyloxiran 70 Stunden , S-Methyloxiran 65 Stunden

Messung an Methyloxiran 2

Jet	60 μm Düse, Vordruck 600 <i>mBar</i> , Kollimatoren auf
Laser	Polarisationsscan, $I_0 = 1,0 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$, in elf Schritten von zirkular bis linear gescannt für beide Helizitäten. In jedem Scan wurde jede Einstellung für etwa drei Minuten gemessen. Die Laserintensität wurde auf dem Weg zur linearen Polarisation so angepasst, dass die Raten auf den Detektoren konstant blieben.
Messzeit	Datum: 23.05.2017-26.05.2017 R-Methyloxiran 12 Stunden , S-Methyloxiran 20 Stunden, RS-Methyloxiran 35 Stunden

B Weitere Graphen

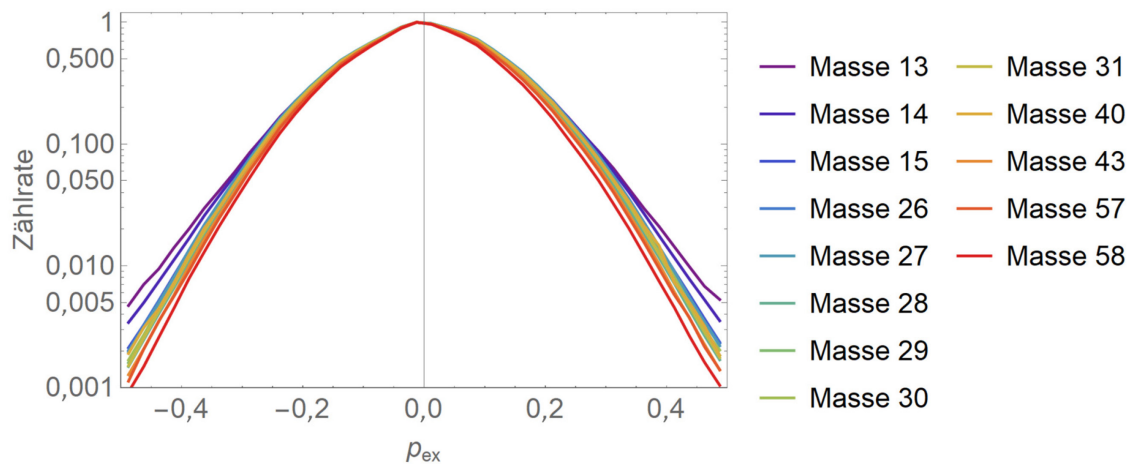


Abbildung A 1 Elektronenverteilung in Lichtpropagationsrichtung für verschiedene Aufbruchskanäle von R-Methyloxiran und LCP. Das Maximum der jeweiligen Verteilungen wurde auf eins Normiert. Leichtere Fragmente führen zu einer breiteren Verteilung in p_{ex} .

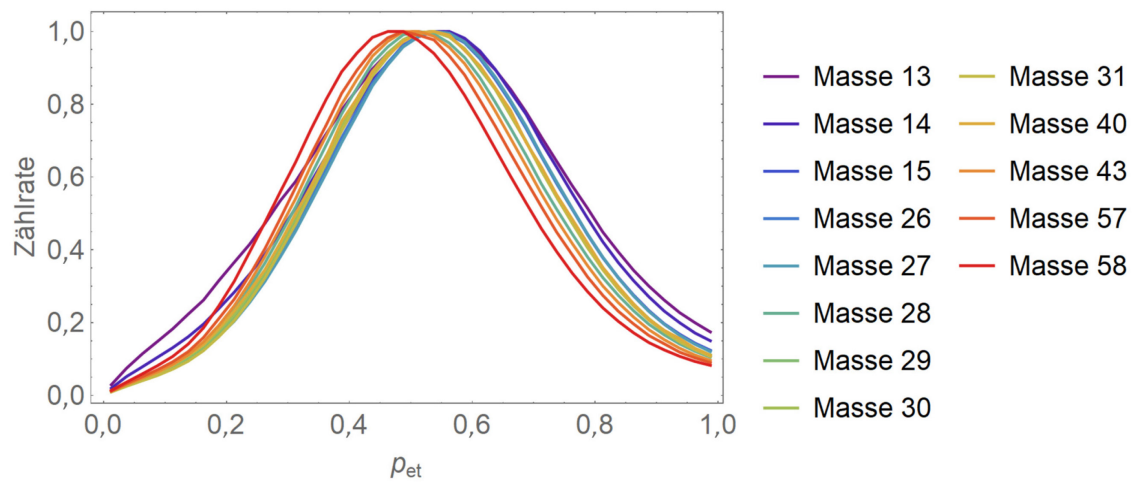


Abbildung A 2 Elektronenverteilung als Funktion des Transversalimpulses für verschiedene Aufbruchskanäle von R-Methyloxiran und LCP. Das Maximum der jeweiligen Verteilungen wurde auf eins Normiert. Leichtere Fragmente führen zu einer breiteren Verteilung sowie höheren Werten in p_{et} .

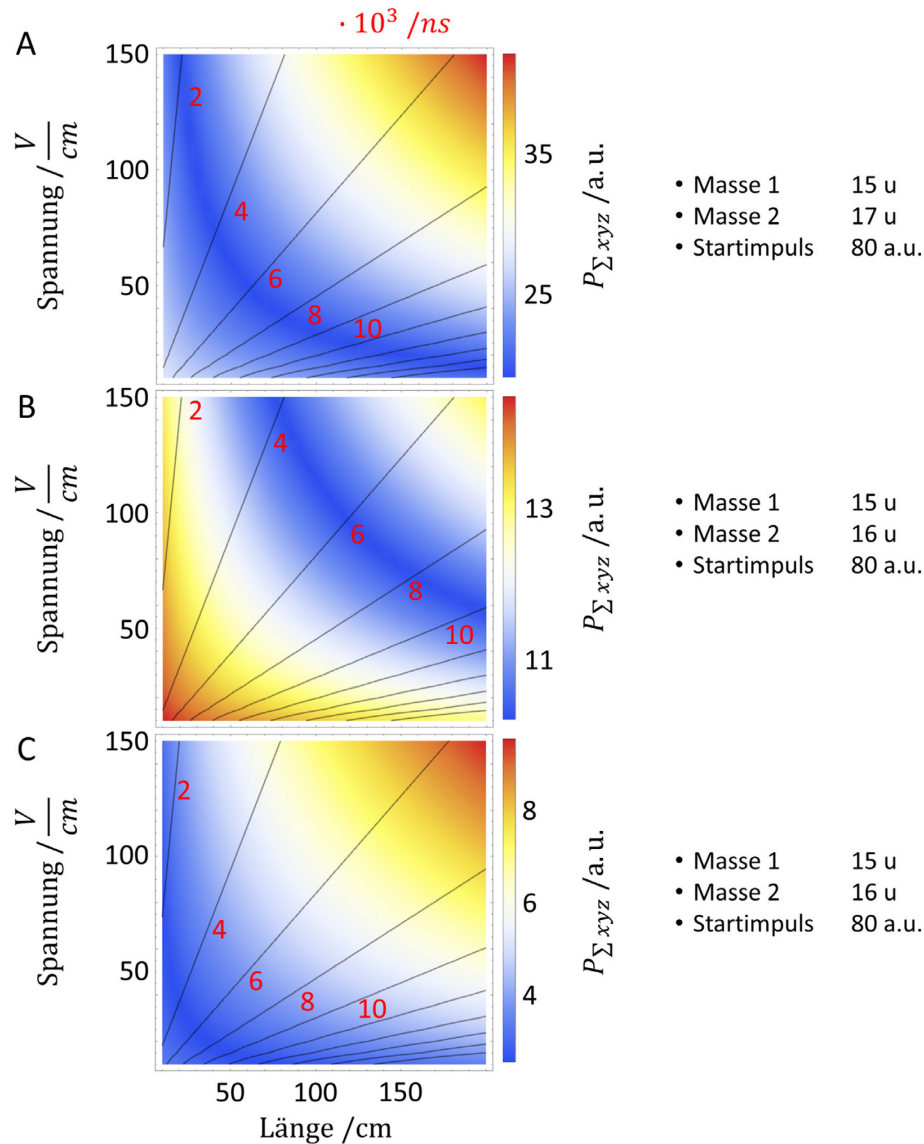


Abbildung A 3 Einfluss verschiedener Faktoren auf die Größe $P_{\Sigma xyz} = |\sum \vec{p}_{i,x}| + |\sum \vec{p}_{i,y}| + |\sum \vec{p}_{i,z}|$ bei einer falschen Zuordnung der Fragmente. Als Ergänzung zu Abbildung 5-7 ist auch die Flugzeit der Masse 1 mit angegeben. In Kombination mit dem Startimpuls, welches das jeweilige Fragment aus der Reaktion erhält, erlaubt die Flugzeit eine Abschätzung, ob alle Richtungen, in die der Startimpuls zeigen kann, auf dem Detektor abgebildet werden können. In **A** haben die zu trennenden Fragmente einen Massenunterschied von 2 u und einen Startimpuls der einzelnen Fragmente aus der Coulombexplosion von 80 a.u.. $P_{\Sigma xyz}$ wird als Funktion der Spektrometerlänge und der Beschleunigungsspannung dargestellt. Der durch die falsche Zuordnung der Fragmente erzeugte Fehler in $P_{\Sigma xyz}$ ist für gewöhnlich groß genug, um eine eindeutige Zuordnung der Fragmente bei gewöhnlichen Unsicherheiten im Summenimpuls zu gewährleisten. In allen Graphen ist nur eine Molekülorientierung gezeigt bei welcher das schwerere Fragment auf den Detektor zu startet. **B** gleiches Szenario wie in **A**, allerdings für einen Massenunterschied von nur einem a.u. Erwartungsgemäß ist der Fehler in $P_{\Sigma xyz}$ hier kleiner als in **A**. Allerdings findet die schlechteste Zuordnung bei einer höheren Spannung und einem längeren Spektrometer statt als in **A**. **C** Gleiches Szenario wie in **B** mit einem Startimpuls von 20 a.u. aus der Coulombexplosion.

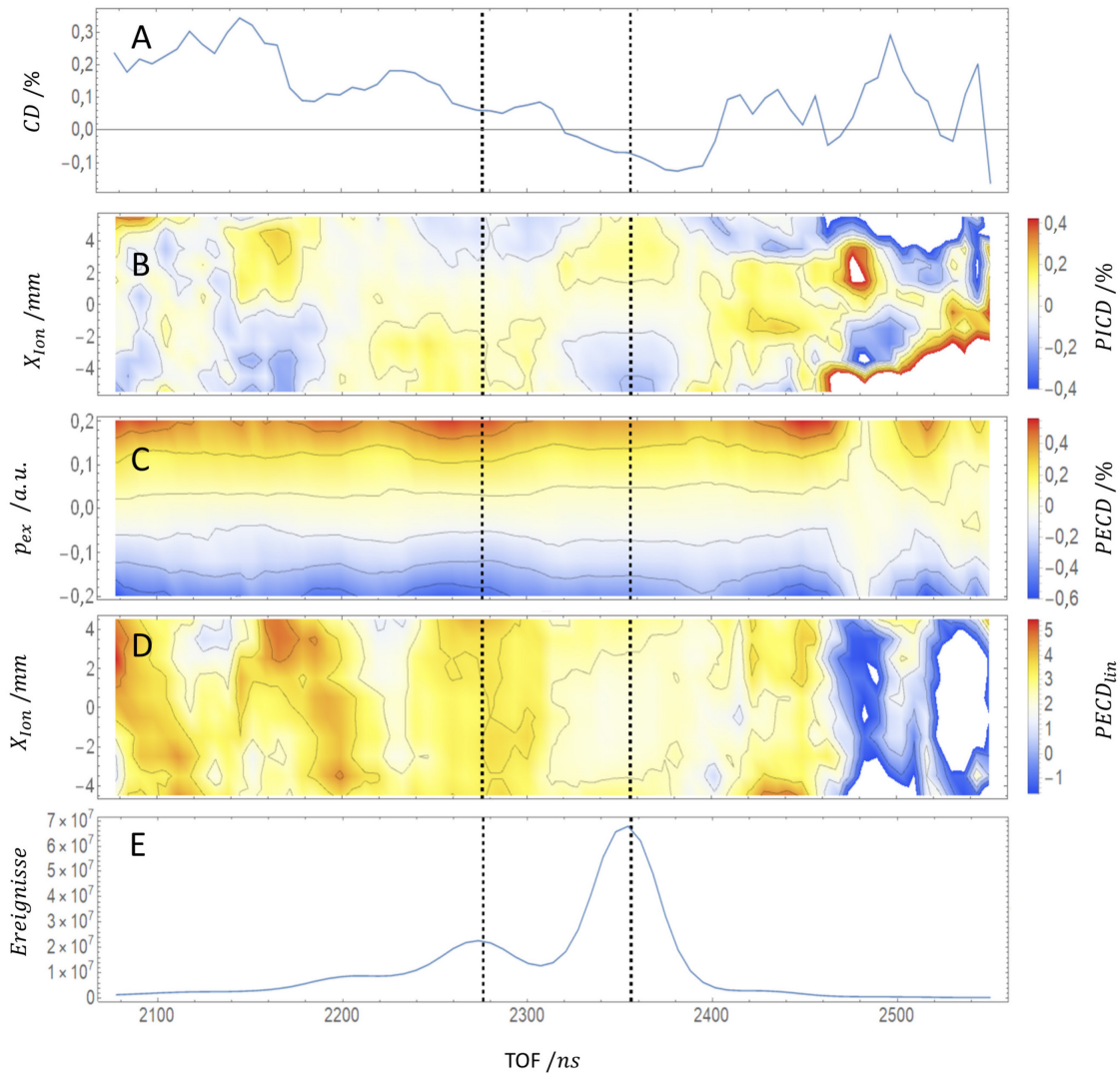


Abbildung A 4 Gegenüberstellung des absoluten und differentiellen $PICD$, dem $PECD$, dem $PECD_{lin}$ als Funktion des Ionenimpulses in Lichtpropagationsrichtung sowie eines Flugzeitspektrums zur Orientierung. Die gestichelten Linien zeigen die erwarteten mittleren Flugzeiten für die Fragmente der Masse $\frac{m}{q} = 14$ und 15 an. **A** Absoluter $PICD$ in Anlehnung an den Zirkulardichroismus in der Absorptionswahrscheinlichkeit berechnet durch $CD(TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(TOF) - S_{LCP}(TOF)}{R_{LCP}(TOF) + S_{LCP}(TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(TOF) - S_{RCP}(TOF)}{R_{RCP}(TOF) + S_{RCP}(TOF)} - 0.44$. **B** Differenzieller $PICD$ als Funktion der ionischen Flugzeit und X_{ION} , der Detektorcoordinate in Lichtpropagationsrichtung berechnet durch $PICD(X_{ION}, TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}$. Jeder Schnitt in der Flugzeit wurde in allen vier Datensätzen auf das Integral von eins normiert. **C** $PECD$ berechnet durch $PECD(p_{ex}, TOF) = 0.5 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) - S_{LCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) + S_{LCP}(p_{ex}, TOF)} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) - S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) + S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}$ als Funktion der in Koinzidenz gemessenen ionischen Flugzeit und p_{ex} dem Elektronenimpuls in Lichtpropagationsrichtung. Auch hier wurde jeder Schnitt in der Flugzeit wurde in allen vier Datensätzen auf das Integral von eins normiert. **D** $PECD_{lin}$ berechnet durch $PECD_{lin}(X_{ION}, TOF) = \frac{\partial \text{LinearerFit}\left(0.5 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}\right)}{\partial p_{ex}}$. **E** Anzahl der Ionisations-Ereignisse bei denen ein Ion und ein Elektron in Koinzidenz gemessen wurden als Funktion der ionischen Flugzeit.

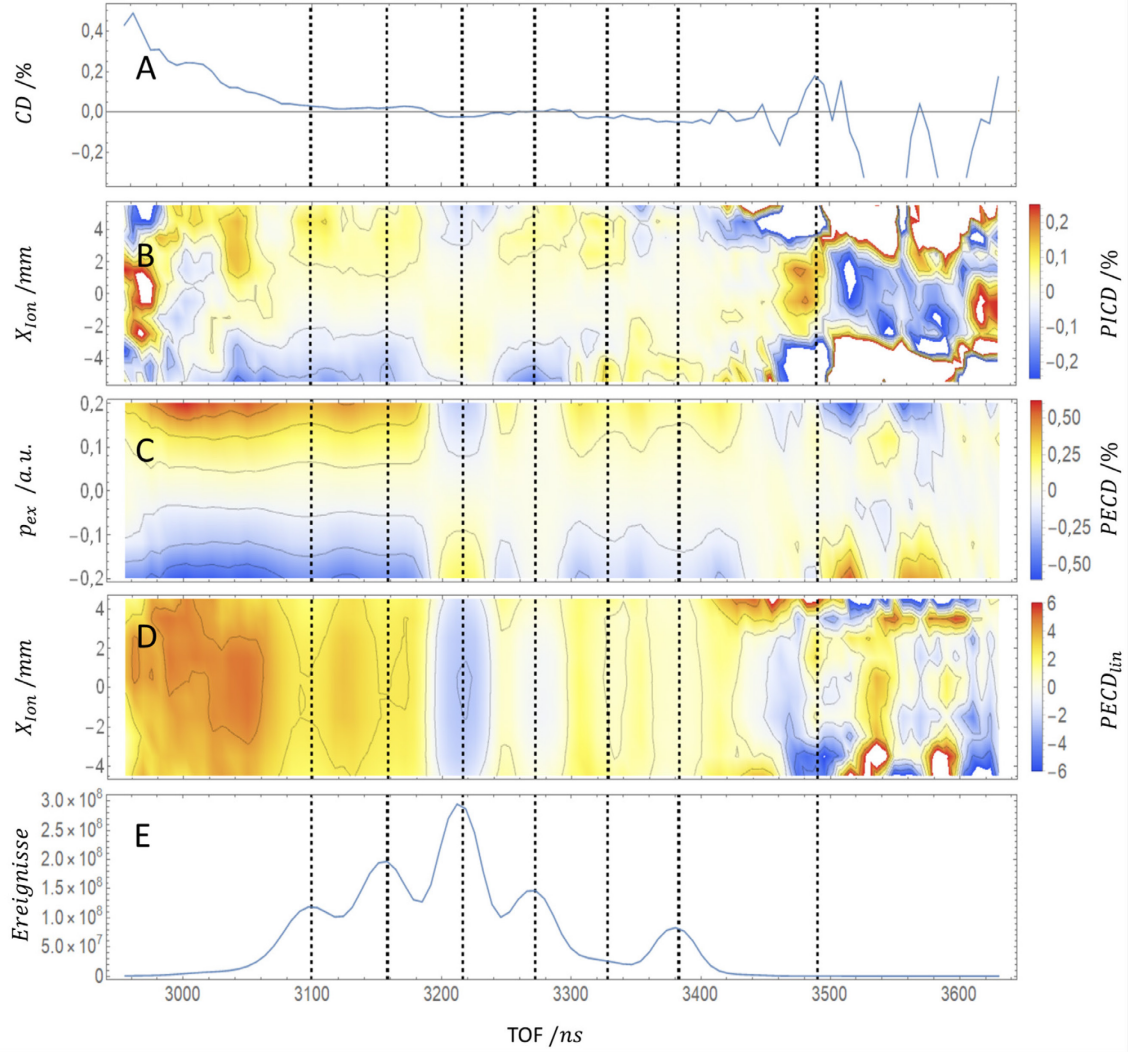


Abbildung A 5 Gegenüberstellung des absoluten und differentiellen $PICD$, dem $PECD$, dem $PECD_{lin}$ als Funktion des Ionenimpulses in Lichtpropagationsrichtung sowie eines Flugzeitspektrums zur Orientierung. Die gestichelten Linien zeigen die erwarteten mittleren Flugzeiten für die Fragmente der Masse $\frac{m}{q} = 26, 27, 28, 29, 30, 31, \text{ und } 33$ an.

A Absoluter $PICD$ in Anlehnung an den Zirkulardichroismus in der Absorptionswahrscheinlichkeit berechnet durch $CD(TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(TOF) - S_{LCP}(TOF)}{R_{LCP}(TOF) + S_{LCP}(TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(TOF) - S_{RCP}(TOF)}{R_{RCP}(TOF) + S_{RCP}(TOF)} - 0.34$.

B Differentieller $PICD$ als Funktion der ionischen Flugzeit und X_{Ion} , der Detektorcoordinate in Lichtpropagationsrichtung berechnet durch $PICD(X_{Ion}, TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(X_{Ion}, TOF) - S_{LCP}(X_{Ion}, TOF)}{R_{LCP}(X_{Ion}, TOF) + S_{LCP}(X_{Ion}, TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{Ion}, TOF) - S_{RCP}(X_{Ion}, TOF)}{R_{RCP}(X_{Ion}, TOF) + S_{RCP}(X_{Ion}, TOF)}$. Jeder Schnitt in der Flugzeit wurde in allen vier Datensätzen auf das Integral von eins normiert.

C $PECD$ berechnet durch $PECD(p_{ex}, TOF) = 0.5 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) - S_{LCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) + S_{LCP}(p_{ex}, TOF)} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) - S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) + S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}$ als Funktion der in Koinzidenz gemessenen ionischen Flugzeit und p_{ex} dem Elektronenimpuls in Lichtpropagationsrichtung. Auch hier wurde jeder Schnitt in der Flugzeit wurde in allen vier Datensätzen auf das Integral von eins normiert.

D $PECD_{lin}$ berechnet durch $PECD_{lin}(X_{Ion}, TOF) = \frac{dLinearerFit\left(0.5 * \frac{R_{LCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex}) - S_{LCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex})}{R_{LCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex}) + S_{LCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex})} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex}) - S_{RCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex})}{R_{RCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex}) + S_{RCP}(X_{Ion}, TOF, p_{ex})}\right)}{dp_{ex}}$.

E Anzahl der Ionisations-Ereignisse bei denen ein Ion und ein Elektron in Koinzidenz gemessen wurden als Funktion der ionischen Flugzeit.

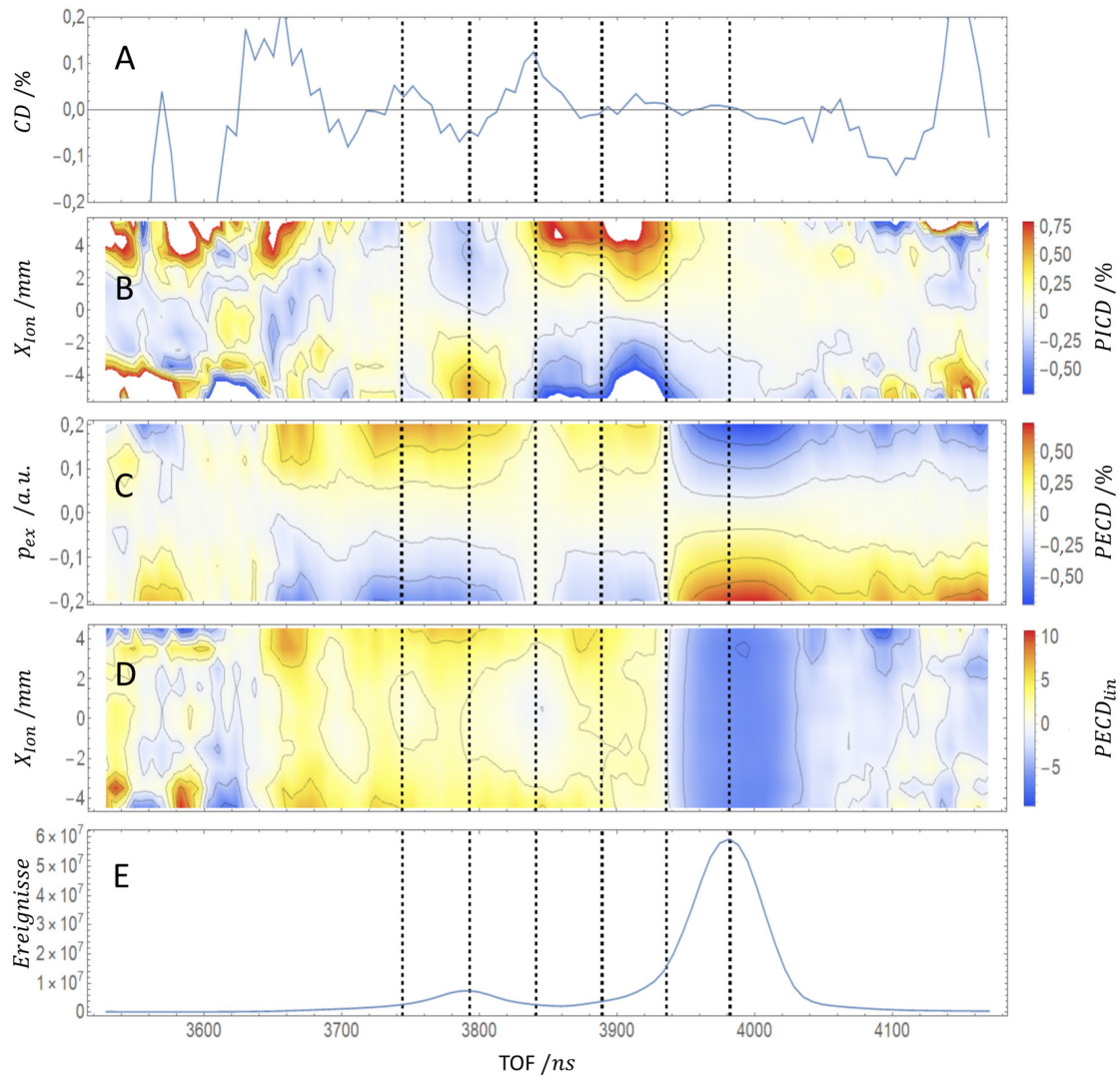


Abbildung A 6 Gegenüberstellung des absoluten und differentiellen $PICD$, dem $PECD$, dem $PECD_{lin}$ als Funktion des Ionenimpulses in Lichtpropagationsrichtung sowie eines Flugzeitspektrums zur Orientierung. Die gestichelten Linien zeigen die erwarteten mittleren Flugzeiten für die Fragmente der Masse $\frac{m}{q} = 38, 39, 40, 41, 42$ und 43 an. **A** Absoluter $PICD$ in Anlehnung an den Zirkulardichroismus in der Absorptionswahrscheinlichkeit berechnet durch $CD(TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(TOF) - S_{LCP}(TOF)}{R_{LCP}(TOF) + S_{LCP}(TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(TOF) - S_{RCP}(TOF)}{R_{RCP}(TOF) + S_{RCP}(TOF)} - 0.34$. **B** Differentieller $PICD$ als Funktion der ionischen Flugzeit und X_{ION} , der Detektorkoordinate in Lichtpropagationsrichtung berechnet durch $PICD(X_{ION}, TOF) = 50 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF)} - 50 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF)}$. Jeder Schnitt in der Flugzeit wurde in allen vier Datensätzen auf das Integral von eins normiert. **C** $PECD$ berechnet durch $PECD(p_{ex}, TOF) = 0.5 * \frac{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) - S_{LCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{LCP}(p_{ex}, TOF) + S_{LCP}(p_{ex}, TOF)} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) - S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}{R_{RCP}(p_{ex}, TOF) + S_{RCP}(p_{ex}, TOF)}$ als Funktion der in Koinzidenz gemessenen ionischen Flugzeit und p_{ex} dem Elektronenimpuls in Lichtpropagationsrichtung. Auch hier wurde jeder Schnitt in der Flugzeit wurde in allen vier Datensätzen auf das Integral von eins normiert. **D** $PECD_{lin}$ berechnet durch $PECD_{lin}(X_{ION}, TOF) = \frac{\partial \text{LinearerFit} \left(0.5 * \frac{R_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) - S_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{R_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) + S_{LCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})} - 0.5 * \frac{R_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) - S_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})}{R_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex}) + S_{RCP}(X_{ION}, TOF, p_{ex})} \right)}{\partial p_{ex}}$. **E** Anzahl der Ionisations- Ereignisse bei denen ein Ion und ein Elektron in Koinzidenz gemessen wurden als Funktion der ionischen Flugzeit.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Der wissenschaftliche Lebenslauf steht in dieser Version leider nicht zur Verfügung.