

BESTIMMUNG DER KONFIGURATION EINFACHER MOLEKÜLE
MITTELS COULOMB EXPLOSION IMAGING

MASTERARBEIT

HARAMRIT KAUR GILL

Institut für Kernphysik
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Mai 2015

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Chirale Moleküle	3
2.2	Theoretische Beschreibung der enantiomerischen Zustände	5
2.2.1	Das Hund'sche Paradoxon	5
2.2.2	Die Paritätsverletzung	7
2.3	Elektronische Anregung durch Laserpulse	8
2.4	Ionisation und Fragmentation der Moleküle	9
2.4.1	Starkfeldnäherung	11
2.4.2	Multiphotonen- und Tunnelionisation	13
2.4.3	Mehrfachionisation	15
2.5	Physikalisches Grundprinzip eines Lasers	16
2.5.1	Dauerstrichlaser	16
2.5.2	Pulserzeugung	18
3	EXPERIMENTELLER AUFBAU UND DATENAUFNAHME	19
3.1	Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COL- TRIMS)	19
3.1.1	Das Lasersystem und Pump-Probe-Aufbau	21
3.1.2	Der molekulare Gasstrahl	23
3.1.3	Das Spektrometer	25
3.1.4	Der Detektor	27
3.1.5	Datenaufnahme	29
4	DATENANALYSE	33
4.1	Kalibrierung des Detektors und Ortsberechnung	33
4.2	Flugzeitberechnung	35
4.3	Kalibrierung des Spektrometers	36
4.4	Datenvorsortierung	38
4.5	Berechnung der Ionenimpulse	38
4.6	Identifizierung und Zuordnung der Fragmente in Vielteilchen- Aufbrüchen	41
5	EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND ERGEBNISSE	43
5.1	Dichlorfluormethan	43
5.2	Methansäure	51
5.2.1	Konfigurationsbestimmung von CHOOH im Grund- zustand	55
5.2.2	Konfigurationsbestimmung von CHOOD im Grund- zustand	63
5.2.3	Konfigurationsbestimmung von CHOOD im an- geregten Zustand	68
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	75

A	EXPERIMENTELLE PARAMETER	79
A.1	Experimentelle Parameter für die Messung mit CHFCl_2 und CDFCl_2	79
A.2	Experimentelle Parameter für die Messung von CHOOH im Grundzustand	79
A.3	Experimentelle Parameter für die Messung von CHOOD im Grundzustand	79
A.4	Experimentelle Parameter für die Messung von CHOOD im angeregten Zustand	80
	LITERATURVERZEICHNIS	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Die spiegelbildliche Konfiguration eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen Atomen.	4
Abbildung 2.2	Die schematische Darstellung der symmetrischen und antisymmetrischen Zustand eines Doppelmuldenpotentials.	6
Abbildung 2.3	Asymmetrisches Doppelminimumpotential.	8
Abbildung 2.4	Vibronische Übergänge zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips.	10
Abbildung 2.5	Schematische Darstellung von Multiphotonenionisation (a) und Tunnelionisation (b).	14
Abbildung 2.6	Darstellung eines Dreiniveau-Systems.	17
Abbildung 2.7	Schematische Darstellung eines optischen Resonators.	17
Abbildung 2.8	Prinzip der Kerr-Linsen Modenkopplung in einem Ti:Saphire-Laser.	18
Abbildung 3.1	Der schematische Aufbau einer COLTRIMS-Kammer.	20
Abbildung 3.2	Der schematische Aufbau des Wyvern 500-Lasers.	22
Abbildung 3.3	Die schematische Darstellung eines Pump-Probe-Aufbaus.	24
Abbildung 3.4	Die charakteristische Struktur einer Überschall-expansion.	25
Abbildung 3.5	Fotografie eines Spektrometers.	26
Abbildung 3.6	Die Darstellung der Elektronenvervielfachung mit Hilfe von Mikrokanalplatten (MCP).	28
Abbildung 3.7	Der Aufriss einer Hexanode.	30
Abbildung 3.8	Ein RC-Glied zur DC-Entkopplung.	30
Abbildung 3.9	Vergleich von Schwellwert-Diskriminator und Constant-Fraction-Discriminator.	31
Abbildung 4.1	Beispiel eines Flugzeitspektrums.	37
Abbildung 4.2	Beispiel von Zweiteilchen-PiPiCo-Spektren.	39
Abbildung 4.3	Beispiel von Histogrammen bei denen, für das erste Ion auf dem Detektor, die x- Komponente des Auftrefforts auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen ist.	42
Abbildung 5.1	Die molekulare Struktur von Dichlorfluormethan.	45
Abbildung 5.2	Das Fünfteilchen-PiPiCo-Spektrum aus der Messung von CHFCl_2	46

Abbildung 5.3	Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von CHFCl_2	48
Abbildung 5.4	Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von CDFCl_2	49
Abbildung 5.5	Die Definition der Winkelparameter für CHFCl_2	50
Abbildung 5.6	Die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$ und $\cos(\phi)$ aus der Messung von CHFCl_2 und CDFCl_2	52
Abbildung 5.7	Der Vergleich der statistischen Verteilung von $\cos(\theta)$ berechnet aus der Messung von CHFCl_2 und CDFCl_2	53
Abbildung 5.8	Die molekulare Struktur von deuterierter Methansäure.	54
Abbildung 5.9	Das Vierteilchen-PiPiCo-Spektrum aus der Messung von CHOOH	56
Abbildung 5.10	Vergleich der Flugzeitverteilung von einfach ionisierten Monomeren und Dimeren der Methansäure bevor und nach dem Mischen der Probe mit Helium.	58
Abbildung 5.11	Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von CHOOH	59
Abbildung 5.12	Die Definition der Winkelparameter für CHOOH	60
Abbildung 5.13	$\cos(\theta)$ für die Fragmente O^+ , OH^+ und C^+	61
Abbildung 5.14	Die $\cos(\theta)$ -Verteilung addiert mit der gespiegelten Verteilung für die Fragmente O^+ , OH^+ und C^+	62
Abbildung 5.15	$\cos(\theta)$ für die Fragmente O^+ , OD^+ und C^+	64
Abbildung 5.16	Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von Vierteilchen-Aufbruch von CHOOD	66
Abbildung 5.17	Das x-z-Summenimpuls-Histogramm des vollständigen Aufbruchs von CHOOD	67
Abbildung 5.18	Das Impulsraumabbild der vollständigen Fragmentation von CHOOD , im Molekülsystem.	67
Abbildung 5.19	Die y-z-Impuls-Histogramme der Fragmente C^+ , H^+ , O^+ und OD^+ und des Vektors $\vec{P}_{\text{OD}} \times \vec{P}_{\text{C}}$	69
Abbildung 5.20	Die Null-Delay-Position der Verzögerungsstufe, bei der die Pump- und Probe-Strahlen zeitlich überlappen.	71
Abbildung 5.21	$\cos(\theta)$ für die Fragmente O^+ , OD^+ und C^+ für verschiedene Pump-Probe-Messungen von den CHOOD -Molekülen, die die Bedingung $\langle (\vec{n} \cdot \vec{e}_y) \rangle > 45^\circ$ erfüllen.	72

Abbildung 5.22	Die $\cos(\theta)$ -Verteilung addiert mit der gespiegelten Verteilung für die Fragmente O^+ , OD^+ und C^+ für verschiedene Pump-Probe-Messungen von CHOOD-Molekülen, die die Bedingung $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) < 45^\circ$ erfüllen.	73
----------------	---	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1	Ein Vergleich zwischen den Isotopenanteile der Probe aus der Messtatistik mit den, gemäß der natürlichen Häufigkeit der Chlor-Isotope, errechneten Erwartungswerten.	48
-------------	--	----

Abkürzungsverzeichnis

COLTRIMS Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy

MCPs Micro Channel Plates

NIM-Signal Nuclear Instrumentation Method-Signal

CFD constant fraction discriminator

TDC time to digital converter

LMF list mode file

PiPiCo Photoion-Photoion-Coincidence

HOMO highest occupied molecular orbital

TOPAS Traveling-Wave Optical Parametric Amplifier of Super-Fluorescence

1 Einleitung

Seit jeher beschäftigt sich die Menschheit mit der Suche nach den Bausteinen der Materie. Mit der Entwicklung der Atomtheorie von John Dalton meinte man die kleinste kugelförmige Einheit, aus der alle Elemente bestehen, gefunden zu haben. Wie wir heute wissen, stellt ein Atom längst nicht die Grenze der „Feinheit“ unserer Welt dar. Dennoch diente schon dieses einfache Bild eines Atoms als Ausgangspunkt für die ersten Vorstellungen über die Struktur größerer Ensemble von Atomen, nämlich der Moleküle. Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül bezeichnet man als seine Konfiguration.

Am Anfang des 19. Jahrhunderts entdeckte Jean-Baptiste Biot, dass manche Substanzen die Polarisationssebene des linear polarisierten Lichtes drehen können. Im Jahre 1848 gelang Louis Pasteur die Trennung von zwei Arten von Ammoniumnatriumtartrat-Kristallen, die die Polarisation von Licht entweder nach links oder nach rechts drehten. Mit seiner Vermutung, dass diese unterschiedliche optische Drehung aus den strukturellen Eigenschaften des Moleküls herrührt, legte er einen entscheidenden Grundstein der Stereochemie. Bei den Molekülen, die die gleiche chemische Komposition haben aber die Polarisationssebene von Licht in zwei unterschiedlichen Richtungen drehen, handelt es sich um solche Moleküle, die zwei nicht kongruente spiegelbildliche Konfigurationen besitzen. Solche Moleküle werden als chiral und die spiegelbildlichen Konfigurationen als Enantiomere bezeichnet.

Die Entdeckung der Chiralität brachte faszinierende Kenntnisse über die Bedeutung der Konfiguration von Molekülen in der Chemie, Pharmazie und Biologie mit sich. Z. B. regiert der menschliche Organismus empfindlich auf molekularer Konfigurationen. So können Wirkstoffe mit gleicher chemischer Summenformel aber unterschiedlichen Konfigurationen grundlegend verschiedene Wirkung in unserem Körper erzielen. Ein anderes erstaunliches Phänomen stellt das bevorzugte Auftreten einer bestimmten Händigkeit mancher Moleküle dar. Viele organische Moleküle treten sogar ausschließlich in einer Händigkeit in der Natur auf, man spricht daher von biologischer Homochiralität. Die Frage nach dem Ursprung der Homochiralität und ihre Rolle bei der Entstehung von Leben stellt heute eines der größten Rätsel der Wissenschaft dar.

In Anbetracht unserer Neugier über die Beschaffenheit unserer Welt und der Faszination über die grundlegende Rolle molekularer Strukturen auf unsere Existenz, ist das Erstreben nach immer neueren und genaueren Methoden zur Konfigurationsbestimmung von Molekülen nicht überraschend. In dieser Arbeit wird die Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)-Methode für die Bestimmung

molekularer Konfigurationen angewendet. Die zu untersuchenden Moleküle werden dabei mit Hilfe kurzer Laserpulse mehrfach ionisiert. Diese Ionisation führt aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Ionenrümpfe zu einer Fragmentation des Moleküls. In dem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop werden die Ionen durch ein elektrisches Feld zu Detektoren hingeleitet, wo sie in Koinzidenz gemessen werden können. Durch die hohe Zeit- und Ortsauflösung der Detektoren können die Trajektorien der Ionen rekonstruiert und somit ihre Impulsvektoren vermessen werden. Aus diesen Impulsvektoren kann dann auf die Konfiguration des Moleküls vor der Fragmentation zurück geschlossen werden. Dieses mithilfe der COLTRIMS-Apparatur realisierte Verfahren wird als „Coulomb Explosion Imaging“ bezeichnet.

Die erste Hälfte dieser Arbeit widmet sich der Konfigurationsbestimmung des isotopenchiralen Moleküls Dichlorfluormethan (CHFCl_2 und CDFCl_2) und der richtigen Zuordnung der Händigkeit seiner Enantiomere. In der zweiten Hälfte wird die im Grundzustand planare Methansäure (CHOOD) auf mögliche chirale angeregte Zustände untersucht.

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Chirale Moleküle

Als chiral werden Moleküle bezeichnet, die in zwei nicht kongruenten spiegelbildlichen Konfigurationen auftreten, sodass die eine Konfiguration durch keine Kombination von Translationen und Rotationen mit der anderen in Überlappung gebracht werden kann.

Als Entdecker der Chiralität gilt der französische Chemiker und Mikrobiologe Louis Pasteur (1822-1895), der 1848 erkannte, dass die optische Aktivität¹ organischer Verbindungen mit ihrer molekularen Asymmetrie zusammenhängt. Wie diese Asymmetrie genau aussieht, wurde von J. H. van't Hoff [1] und J. A. LeBel [2] beschrieben. Im Jahre 1874 postulierten sie fast gleichzeitig, aber unabhängig voneinander, dass ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Gruppen eine tetraedrische Struktur aufweist, somit zwei spiegelbildliche Konfigurationen besitzen kann (Abbildung 2.1) und optisch aktiv sein kann. Das Wort „Chiral“ wurde jedoch von Lord Kelvin in den berühmten „Baltimore Lectures“ im Jahre 1904 [3] geprägt, und ist von dem griechischen Wort $\chi\epsilon\iota\rho$ („Hand“), abgeleitet. Die zwei Spiegelbilder chiraler Moleküle werden als Enantiomere bezeichnet; ein äquimolares Gemisch von zwei Enantiomeren Razemat. Für die Definition der absoluten Händigkeit wird gewöhnlich die CIP(Cahn-Ingold-Prelog)-Nomenklatur verwendet [4]. Dabei wird das chirale Zentrum identifiziert und mit Hilfe von Prioritätsregeln die Anordnung der Substituenten um das Zentrum bestimmt. Sind die Substituenten nach der Priorität im Uhrzeigersinn angeordnet, wird das Enantiomer mit R (vom lateinischen *rectus*, also rechts) und bei einer Drehung gegen den Uhrzeigersinn mit S (vom lateinischen *sinister*, also links) gekennzeichnet.

Heute ist es bekannt, dass die Chiralität im Leben eine viel größere Rolle spielt, als man ihr intuitiv zutrauen würde. Trotz gleicher chemischer Summenformel und gleicher chemischer und physikalischer Eigenschaften in einer achiralen Umgebung können sich Enantiomere in einer chiralen Umgebung erheblich unterscheiden. Das R-Enantiomer des Naturstoffs Limonen riecht nach Orange während S-Limonen nach Zitrone riecht. Biologisch interessant hier ist vor allem die Tatsache, dass unser Geruchssinn Chiralität identifizieren und die Enantiomere unterscheiden kann. Die Wirkung der Konfiguration von Molekülen geht aber über den Sinneseindruck hinaus. So kann etwa S-Ethambutol

¹ Optisch aktiv sind Substanzen, die zu einer Änderung der Polarisationsrichtung von Licht führen können.

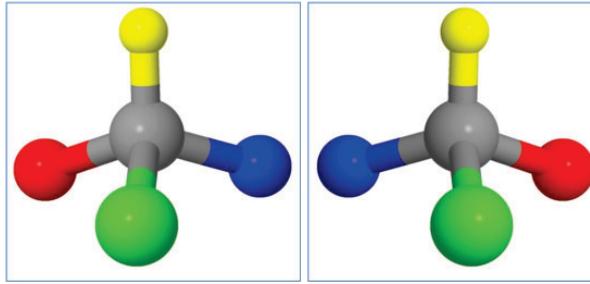


Abbildung 2.1: Die spiegelbildliche Konfiguration eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms (grau) mit vier verschiedenen Atomen.

bei Behandlung von Tuberkulose eingesetzt werden, weil es bei den Tuberkelbakterien wachstumshemmend wirkt, während R-Ethambutol zur Erblindung führen kann [5]. Auch hier ist entscheidend, dass die für die Wirkung (Pharmakodynamik) und die Verteilung (Pharmakokinetik) des Arzneimittels im Körper verantwortlichen Moleküle chiral sind. Man kann sich diese Wechselwirkung von chiralen Substanzen mit der chiralen Umgebung als ein Schlüssel-Schloss-Prinzip vorstellen, bei dem nur ein Enantiomer eine bestimmte Wirkung erzielt, während sein Spiegelbild entweder wirkungslos bleibt oder an eine andere passende Umgebung ankoppelt.

Einen faszinierenden, wenn auch rätselhaften, Aspekt der Chiralität stellt die in der Natur häufig zu beobachtende Homochiralität dar, bei der nur enantiomerenreine Formen der Moleküle natürlich vorkommen. Bei allen selbstreplizierenden Organismen tritt z. B. nur ein und dieselbe enantiomerische Form von Aminosäuren oder Zucker auf [6]. Der Ursprung der Homochiralität ist noch ungeklärt, wenn auch in der Literatur unzählige, sowohl wissenschaftliche als auch philosophische Ansätze für die Erklärung zu finden sind. Eine beliebte Klassifikation stellt die Unterteilung in Zufallsszenarien und deterministische Theorien dar. Die Zufallsszenarien gehen davon aus, dass es zu einem zufälligen Überschuss eines Enantiomers kommen kann, ohne die Auswirkung einer externen chiralen „Kraft“. Dieser Überschuss kann dann durch selbstverstärkende Mechanismen zu einer Homochiralität führen [7]. Spontane Razematspaltung während Kristallisation unter geeigneten Bedingungen [8, 9] oder stereoselektive Adsorption an Mineralien [10] sind einige Beispiele solcher eventuellen Zufallsmechanismen. Es sei hier nur kurz erwähnt, dass auch bei diesen Beispielen mögliche deterministische Hintergründe, wie noch nicht eindeutig identifizierte Unterschiede in chemischen oder physikalischen Eigenschaften der Enantiomeren, nicht komplett auszuschließen sind [7]. Dagegen ist nach den deterministischen Ansätzen die Homochiralität eine Konsequenz einer schon existierenden lokalen oder universellen chiralen „Tendenz“. Zu den lokal-chiralen Effekten zählen z. B. eine lokale Häufigkeit von links- oder rechtszirkular polarisierten Photonen im interstellaren Raum, die

aufgrund von Zirkulardichroismus bevorzugt von einem der Enantiomeren absorbiert werden und zu dessen Zerstörung führen [11]. Die universal-deterministischen Hypothesen basieren auf absoluten und universellen Unterschieden in den Eigenschaften der Enantiomeren. Einer der berühmten Ansätze stellt dabei die Paritätsverletzung dar, aufgrund derer ein enantiomerischer Zustand stabiler ist als der andere (siehe auch Abschnitt 2.2.2).

Von all diesen Hypothesen nimmt die universal-deterministische Herangehensweise insofern eine besondere Stellung ein, als sie zu einer eindeutigen Selektion eines bestimmten Enantiomers führt.

Die besondere Attraktivität der Suche nach dem Ursprung von Homochiralität rührt nicht zuletzt auch aus ihrer möglichen Bedeutung für die Entwicklung des Lebens her. Die naheliegende Frage der Ursache und Wirkung spaltet noch heute die Meinung vieler Wissenschaftler und führt zu einer zusätzlichen Gliederung in sogenannte biotische Theorien, dass nämlich das Lebens vor Homochiralität existierte und in abiotische Theorien, die die Homochiralität als Grundbaustein unseres Ursprungs betrachten [11].

2.2 Theoretische Beschreibung der enantiomerischen Zustände

2.2.1 Das Hund'sche Paradoxon

Ein einfaches Modell für die Beschreibung der zwei Enantiomere stellt das symmetrische Doppelmuldenpotential dar. Die im folgenden behandelte Theorie eines Doppelmulden-systems wurde aus [12, 13, 14] zusammengefasst. Betrachtet man das Doppelmuldenpotential als ein Zweiniveausystem mit einem symmetrischen Grundzustand $|\psi_0\rangle$ und einem antisymmetrischen ersten angeregten Zustand $|\psi_1\rangle$ (Abb. 2.2), so ergeben sich die genäherten Enantiomerenzustände, also die lokalisierten Grundzustände der Einzelmulden, wie folgt:

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle) \quad (2.1)$$

$$|R\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_0\rangle - |\psi_1\rangle) \quad (2.2)$$

Diese Betrachtung ist gültig unter der Annahme, dass die Energieaufspaltung $\Delta E = E_1 - E_0$ zwischen den Zuständen $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_0\rangle$, aufgrund der hohen Potentialbarriere, im Vergleich zum nächsthöheren Niveau klein ist.

Wegen Invarianz des molekularen Hamilton-Operators \hat{H} unter Raumspiegelung gilt: $\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}$, wobei \hat{P} der Paritätsoperator ist. Somit sind die delokalisierten und stationären Energieeigenzustände $|\psi_0\rangle$ und $|\psi_1\rangle$ auch Eigenzustände von \hat{P} . Die Enantiomerenzustände jedoch sind keine Paritätseigenzustände und somit wiederum keine Eigenzustände

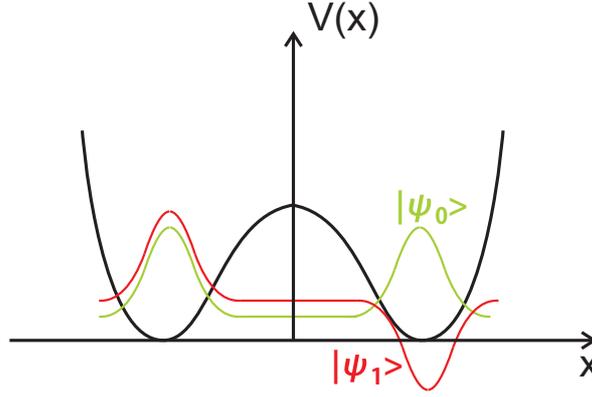


Abbildung 2.2: Die schematische Darstellung der symmetrischen und antisymmetrischen Zustand eines Doppelmuldenpotentials.

des Doppelmuldenpotentials. In diesem Falle können chirale Zustände auch nicht stabil sein, sodass die Enantiomere sich, durch den Tunneleffekt, ineinander umwandeln werden. Dieser Sachverhalt, dass es stabile chirale Zustände zu geben scheint, obwohl sie keine Eigenzustände von \hat{H} sind, ist nach Friedrich Hund als „das Hund’sche Paradoxon“ bekannt [15].

Um dieses Tunneln zu quantifizieren, kann die unitäre Zeitentwicklung der Gesamtwellenfunktion wie folgt betrachtet werden:

$$|\psi(t)\rangle = a(t) |\psi_0\rangle + b(t) |\psi_1\rangle = \exp(-i2\pi Ht/h) |\psi(0)\rangle \quad (2.3)$$

wobei,

$$|\psi(0)\rangle = |S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle) \quad (2.4)$$

den Anfangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$ darstellt. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem S-Enantiomer in ein R-Enantiomer ergibt sich wie folgt:

$$\begin{aligned} w_{RS} &= |\langle R|\psi(t)\rangle|^2 \\ &= |\langle R|\exp(-i2\pi Ht/h)|\psi(0)\rangle|^2 \\ &= \left| i \exp\left(-i\pi \frac{(E_0 + E_1)t}{h}\right) \sin\left(\frac{\pi(E_1 - E_0)t}{h}\right) \right|^2 \\ &= \sin^2\left(\frac{\pi(E_1 - E_0)t}{h}\right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Daraus folgt für die Tunnelfrequenz ω und Tunnelzeit T :

$$\omega = 2\pi\Delta E/h \quad (2.6)$$

$$T = h/\Delta E \quad (2.7)$$

Diese theoretisch errechnete Tunnelschwingung wird tatsächlich bei einigen natürlichen Molekülen beobachtet, jedoch gibt es, wie schon

erwähnt, eine beachtliche Menge stabiler chiraler Moleküle, zu denen auch die homochiralen Makromoleküle in lebenden Organismen gehören. Hund versucht, dieses Paradoxon durch sehr langen Tunnelzeiten mancher Moleküle zu lösen und schreibt selbst dazu [15]:

„Es könnte scheinen, als stünde die Tatsache, daß die Rechts- oder Linksanordnung einer Molekel nicht Quantenzustand ist, im Widerspruch mit der Existenz der optischen Isomeren, d. h. mit der Existenz von Stoffen, deren Molekeln ihrer chemischen Formel nach in zwei einander spiegelbildlich entsprechenden Formen existieren können [...] Um zu zeigen, wie groß Lebensdauern von Rechts- oder Linkszuständen sein können, sei daran erinnert, daß doch auch unser Körper unsymmetrisch gebaut ist, und zwar bei der überwiegenden Mehrzahl der Menschen in gleicher Weise. Dies deutet darauf hin, daß unter den für die Vererbung in Betracht kommenden Substanzen asymmetrisch gebaute Teilchen vorhanden sein müssen, die, solange die Menschheit existiert, stets dieselbe Art der beiden (an sich gleichwahrscheinlichen) Asymmetrieen haben. Die Lebensdauer (Schwebungsperiode) dieser asymmetrischen Anordnungen muß also mindestens von der Größenordnung geologischer Zeiträume sein.“

Auch wenn Hunds Erklärung mit den langen Tunnelzeiten die Stabilität mancher chiraler Moleküle verständlich macht, bleiben einige Fragen dennoch ungeklärt. Eine dieser Fragen wurde von Hans Primas aufgestellt und ist als „Primassches Paradoxon“ bekannt [16]: Warum sind reine enantiomerische Zustände gegenüber der kohärenten Superpositionen zweier Enantiomeren ausgezeichnet?

2.2.2 Die Paritätsverletzung

Hund nahm an, dass das Doppelmuldenpotential symmetrisch ist. Dieses Bild musste jedoch nach Entdeckung der Paritätsverletzung im Jahr 1956 modifiziert werden. Die elektroschwache Wechselwirkung weist nämlich, im Gegensatz zu den anderen fundamentalen Wechselwirkungen, intrinsische chirale Eigenschaften auf. Eine Konsequenz der elektroschwachen Theorie ist die Voraussage einer kleinen paritätsverletzenden Energiedifferenz ΔE_{PV} zwischen zwei enantiomerischen Zuständen [17, 18], sodass ein Enantiomer stabiler ist als der andere (vgl. Abb. 2.3). Ein experimenteller Nachweis für ΔE_{PV} steht zwar noch aus, dafür sind aber in der Literatur mehrere unterschiedliche theoretische Schätzungen ihrer Größenordnung zu finden. In jedem Falle scheint sie aber gegenüber der Tunnelaufspaltung zu dominieren [12]. Sicherlich würde die paritätsverletzende Energiedifferenz eine Rolle in der Stereochemie spielen, indem eine Händigkeit eines Moleküls universell bevor-

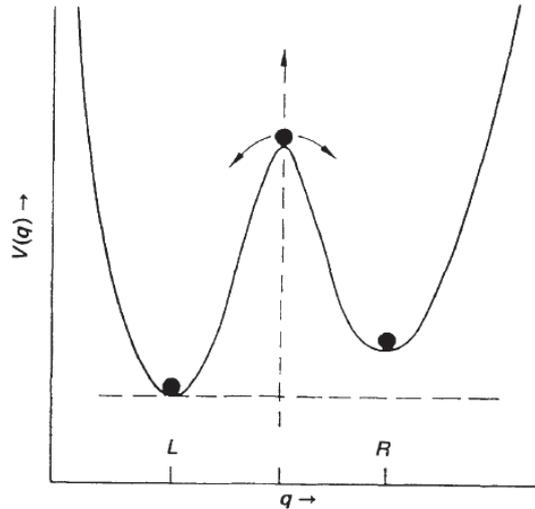


Abbildung 2.3: Asymmetrisches Doppelminimumpotential mit einem eingezeichneten Massenpunkt in verschiedenen Konfigurationskoordinaten, die eine linkshändige (L), eine rechtshändige (R) und die dazwischen liegende Struktur entsprechen (Bild modifiziert aus [19]).

zugt wird, ob diese jedoch groß genug ist, um z. B. die Homochiralität zu begründen, ist noch unklar.

2.3 Elektronische Anregung durch Laserpulse

Neben den biochemischen Aspekten bietet die Erforschung der Chiralität auch eine hervorragende Möglichkeit, die molekulare Paritätsverletzung zu untersuchen. Für den experimentellen Nachweis der aus der Paritätsverletzung herrührenden Energiedifferenz, wurde in [20] die Untersuchung der elektronisch angeregten chiralen Zustände vorgeschlagen. Dadurch kann u. a. die für die Analyse zur Verfügung stehende Menge der molekularen Systeme, um die im elektronischen Grundzustand optisch inaktiven Moleküle, erweitert werden. Ein Beispiel für einen relevanten Pool von Molekülen stellt die Carbonylgruppe XYCO dar, deren Konstituenten im elektronischen Grundzustand planar sind und im niedrigst angeregten Zustand eine pyramidenförmige Struktur aufweisen.

Ein Teil dieser Arbeit widmet sich der Konfigurationsbestimmung von angeregten Molekülen, die im Grundzustand planar sind. Dies wurde mit Hilfe eines Pump-Probe-Aufbaus (Abschnitt 3.1.1) realisiert, bei dem das Molekül zuerst angeregt und dann, nach beliebiger Zeitverzögerung, ionisiert wird. Die vibronischen Anregungen, also simultane elektronische und Vibrationsanregung, der Moleküle, mittels eines La-

sers, können quantenmechanisch durch das Franck-Condon-Prinzip beschrieben werden. Dieses basiert auf der Born-Oppenheimer-Näherung, dass die Elektronen, aufgrund der kleinen Masse, sich viel schneller als die Kerne bewegen, sodass elektronische Übergänge näherungsweise bei stationärem Kernabstand stattfindet. Im Energiediagramm (Abbildung 2.4) wird solch ein Übergang durch einen senkrechten Pfeil eingezeichnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist gegeben durch [21]

$$P = \langle \varepsilon' \nu' | \vec{\mu} | \varepsilon \nu \rangle = \vec{\mu}_{\varepsilon' \varepsilon} \int \psi_{\nu'}^*(\vec{R}) \psi_{\nu}(\vec{R}) d\tau_N = \vec{\mu}_{\varepsilon' \varepsilon} S(\nu', \nu) \quad (2.8)$$

wobei $|\varepsilon \nu\rangle$ und $|\varepsilon' \nu'\rangle$ den vibronischen Grundzustand beziehungsweise den angeregten Zustand bezeichnen, und $d\tau_N$ das Integral über die Kernkoordinaten wiedergibt. Diese setzen sich aus den elektronischen und Vibrations-Anteil der Wellenfunktionen zusammen, sodass $|\varepsilon \nu\rangle = \psi_{\varepsilon}(\vec{r}; \vec{R}) \psi_{\nu}(\vec{R})$. \vec{r} und \vec{R} sind die kollektive Koordinaten der Elektronen bzw. Kerne. $\mu_{\varepsilon' \varepsilon}$ ist eine Konstante. Der elektrische Dipoloperator $\vec{\mu}$ hängt von der Ladung und den Ort der Elektronen ($-e, \vec{r}_i$) und der Kerne ($Z_s e, \vec{R}_s$), und ist gegeben durch:

$$\vec{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_s Z_s \vec{R}_s \quad (2.9)$$

Das Integral $S(\nu', \nu)$, gibt den Überlapp zwischen den beiden vibronischen Zuständen wieder. Somit sagt das Franck-Condon Prinzip aus, dass die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei vibronischen Zuständen am größten ist, wenn deren Vibrationswellenfunktion an den anfänglichen Kerkoordinaten möglichst ähnlich zueinander sind².

2.4 Ionisation und Fragmentation der Moleküle

Für die strukturelle Untersuchung der Moleküle wurde die COLTRIMS-Methode angewendet, die im Abschnitt 3.1 näher erläutert wird. Dabei werden die Moleküle fragmentiert. Diese Fragmentation folgt aus der mehrfachen Ionisation der neutralen Moleküle durch einen gepulsten Laser. Bei der Ionisation eines Moleküls werden ihm die für die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen zuständigen Elektronen entrissen. Die übrig gebliebenen geladenen Bestandteile des Moleküls stoßen sich aufgrund der Coulomb-Kraft ab und fliegen mit hoher Geschwindigkeit auseinander, sodass man von einer Coulomb-Explosion spricht. Ist die molekulare Dynamik langsamer als der mehrfache Ionisationsprozess, kann mit Hilfe der Impulsspektroskopie der Fragmente die molekulare Struktur zum Zeitpunkt der Ionisation bestimmt werden.

Für das Verständnis der der Ionisation zugrunde liegenden Prozesse muss die Wechselwirkung von Licht und Materie in ihrer komplexen Natur erforscht werden. Schon der einfachste Fall von Photoionisation, der photoelektrische Effekt, revolutionierte das Bild vom „Licht“,

² Es gibt noch weitere quantenmechanische Auswahlregeln, wie z. B. die Betrachtung von Rotationszuständen, die zu einer Modifizierung der Übergangsamplitude führen

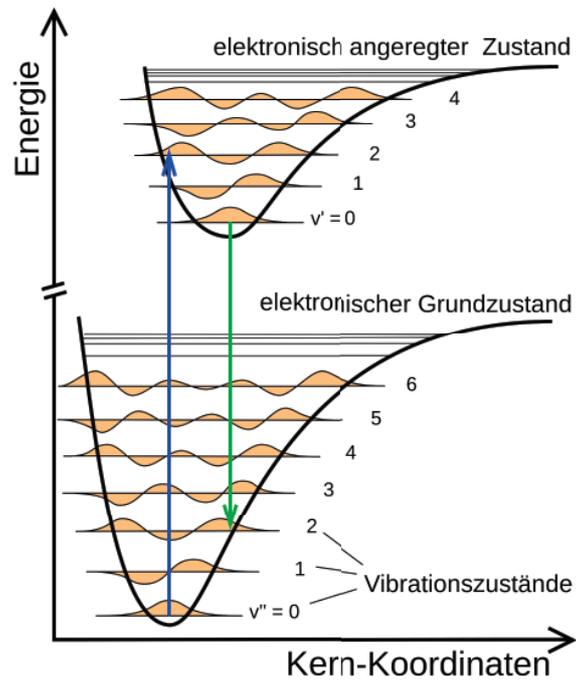


Abbildung 2.4: Vibronische Übergänge zur Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips [22]. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei vibronischen Zuständen ist am größten, wenn deren Vibrationswellenfunktion an den anfänglichen Kernkoordinaten möglichst ähnlich zueinander sind

für dessen Beschreibung in der klassische Physik sich die von Christian Huygens entwickelte und von James Clerk Maxwell mathematisch formulierte Theorie der „transversalen elektromagnetischen Welle“ etabliert hatte. Zum ersten mal bemerkte Heinrich Hertz im Jahre 1887, dass die Funkenbildung zwischen elektrisch geladenen Platten stärker wird, wenn diese mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden. 1905 wurde von Albert Einstein die nicht-klassische Lichtquanten-Hypothese entwickelt, um den Photoeffekt richtig zu deuten. Wird ein Photon der Energie $h\nu$ von einem gebundenem Elektron absorbiert, dessen Bindungsenergie E_B kleiner als $h\nu$ ist, wird es aus dem Atom herausgelöst und erhält die kinetische Energie von $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B$.

Bei höheren Photonenflüssen jedoch finden nicht-lineare Prozesse statt, sodass für die Ionisation eines Atoms die Bedingung $h\nu > E_B$ für die einzelnen Photonen nicht mehr gelten muss. Vielmehr wird das Atom durch ein Ensemble von Photonen ionisiert. Bei niedrigen Photonenfeldern, im Vergleich zum Coulomb Potential der Kerne, kann die Ionisationsrate über Störungstheorie berechnet werden. Bei höheren Laserintensitäten jedoch sind die erzeugten Felder so stark, dass ein nicht-perturbativer Ansatz, wie die im folgenden Abschnitt vorgestellte Starkfeldnäherung, verwendet werden muss.

2.4.1 Starkfeldnäherung

Im einfachsten Fall wird die Starkfeldnäherung in der sogenannten „single active electron“-Näherung betrachtet. Diese Näherung beschränkt sich auf wasserstoffähnliche Atome bzw. Moleküle und geht davon aus, dass der Laser nur mit dem am schwächsten gebundenen Elektron wechselwirkt. Die folgende theoretische Betrachtung der Starkfeldnäherung beruht auf ihrer Beschreibung in [23].

Für ein gebundenes Elektron in einem Laserfeld wird der Hamiltonoperator \hat{H} aus dem ungestörten, feldfreien Hamiltonoperator \hat{H}_0 des Elektrons und einem zeitabhängigen Wechselwirkungsterm $V(t) = \vec{r}\vec{\mathcal{E}}(t)$ (in atomaren Einheiten) zusammengesetzt, wobei $\vec{\mathcal{E}}(t)$ das elektrische Laserfeld ist. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))|\psi\rangle \quad (2.10)$$

ist gegeben durch

$$|\psi\rangle = \exp\left(-i\int_{t_0}^t \hat{H}(\tau)d\tau\right)|\phi_0\rangle \quad (2.11)$$

Dabei ist $|\phi_0\rangle$ der Anfangszustand zum Zeitpunkt t_0 . Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand $|\phi_0\rangle$ zum Endzustand $|\phi_f\rangle$ zum Zeitpunkt t_f ergibt sich dann wie folgt:

$$a_{f0}(t_f) = -i\int_{t_0}^{t_f} \left\langle \phi_f \left| e^{-i\int_{\tau}^{t_f} \hat{H}(\tau')d\tau'} \hat{V}(\tau) e^{-i\hat{H}_0(\tau-t_0)} \right| \phi_0 \right\rangle d\tau \quad (2.12)$$

Vor dem momentanen Ionisationszeitpunkt τ entwickelt sich das System zuerst ohne Wechselwirkung mit dem externen Feld, also nur unter Einfluss von \hat{H}_0 . Nach der Ionisation findet eine zeitliche Entwicklung unter der Wirkung von $\hat{H}(t)$ statt, bis das System auf den Endzustand $|\phi_f\rangle$ projiziert wird.

Für starke Felder kann nun die Näherung gemacht werden, dass nach dem Ionisationszeitpunkt τ der Einfluss des feldfreien Hamiltonoperators, im Vergleich zum externen Feld, vernachlässigbar ist, sodass $\hat{H}(\tau') \approx V(\tau')$ in der Gleichung 2.12 eingesetzt werden kann. Dies ermöglicht, dass der Term $e^{-i \int_{\tau}^{t_f} \hat{H}(\tau') d\tau'} = e^{-i \int_{\tau}^{t_f} \hat{V}(\tau') d\tau'}$ durch die bekannten Volkovzustände $e^{-i \int_{\tau}^{t_f} E(\tau') d\tau'}$, die die Propagation eines Elektrons mit der Energie $E(t)$ in einem Laserfeld beschreiben, ausgedrückt werden kann. Damit ergibt sich aus der Gleichung 2.12 die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron zum Zeitpunkt t_f mit Impuls p zu finden, wie folgt:

$$a_p(t_f) = -i \int_{t_0}^{t_f} e^{-i \left(\int_{\tau}^{t_f} E(\tau') d\tau' - I_P(\tau) \right)} \langle p(\tau) | \hat{V}(\tau) | \phi_0 \rangle d\tau \quad (2.13)$$

wobei I_P das Ionisationspotential ist. Das Elektron wird also zum Zeitpunkt τ vom Anfangszustand ins Kontinuum ionisiert und bewegt sich dort nur unter dem Einfluss des Laserfelds, also ohne jegliche Wechselwirkung mit dem Ionenrumpf. Der Endzustand $|p\rangle$ ergibt sich aus der Integration über alle τ -Zeitpunkte.

Die Starkfeldtheorie konnte zuerst die experimentellen Ergebnisse der Ionisation von Atomen sehr gut wiedergeben. Im Fall von Molekülen spielen jedoch die intrinsischen molekularen Eigenschaften eine große Rolle und mussten dementsprechend in der theoretischen Beschreibung des Ionisationsverlaufs miteinbezogen werden. In [24] wurde die Starkfeldnäherung auf diatomare Moleküle erweitert. Außerdem wurde die „single active electron“-Näherung aufgegeben, um ein System mit mehreren gleichwertigen Elektronen zu beschreiben. Die differentielle Ionisationsrate von einem molekularen Orbital mit N_e äquivalenten Elektronen ist danach gegeben durch [24]:

$$\begin{aligned} \frac{dw_{f0}(I, \hat{n})}{d\sigma} &= 2\pi N_e C_{\text{coul}} \sum_{N=N_0}^{\infty} k_N (U_P - N\omega)^2 \\ &\quad \times \int d\hat{k}_N J_N^2 \left(\alpha_0 \times k_N, \frac{U_P}{2\omega} \right) \\ &\quad \times |\langle \phi_{k_N} \phi_f | \phi_0 \rangle (\hat{n})|^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei, $|\phi_{k_N}\rangle$ der Volkov-Zustand und J_N die Besselfunktion mit den Argumenten $\alpha_0 = \sqrt{I}/\omega$, also Pondermotiv-Radius und $U_P = I/4\omega^2$, Pondermotiv-Potential eines Elektrons in einem Laserfeld der Frequenz ω und Intensität I bezeichnen. $C_{\text{coul}} = ((2I_P)^{3/2}/\mathcal{E}_0)^{2Z/\sqrt{2I_P}}$ ist der Coulomb-Faktor und gibt die Wechselwirkung des ionisierten Elektrons mit dem Z -fach geladenen Ion wieder. \mathcal{E}_0 ist die maximale Laserfeldstärke. $k_N^2 = N\omega - U_P - I_P$ ist die kinetische Energie des Elektrons

nach Absorption von N Photonen und N_0 ist die minimale Anzahl von Photonen die für die Ionisation notwendig sind.

Ein entscheidender Unterschied zwischen Ionisation von Atomen und Molekülen wird durch den Einheitsvektor \hat{n} berücksichtigt, der die Richtung der molekularen Achse und somit die relative Orientierung des Moleküls zu der Polarisation des Lasers wiedergibt. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des molekularen Orbitals hängt die Ionisationsrate von der relativen Orientierung des Moleküls ab. Dies wurde in zahlreichen Publikationen, sowohl theoretisch ([25, 26, 27]) als auch experimentell ([25, 28, 29]) betrachtet und bestätigt. In [24] z. B. wurden für diatomare Moleküle die Ionisationsraten der Moleküle und die Struktur des höchst besetzten Orbitals (highest occupied molecular orbital (HOMO)) verglichen. Es stellte sich heraus, dass beim linear polarisierten Licht die Rate der Ionisation ein Maximum aufwies, wenn das Maximum der elektronischen Dichte in die Richtung der Polarisation orientiert war.

Zusätzlich zu der „Orientierungsselektion“ bei der Ionisation kann es bei kurzen (< 10 fs), intensiven Laserpulsen zu einer Ausrichtung der Moleküle in dem Laserfeld vor der Ionisation und bei längeren Pulsen nach der Ionisation kommen [30].

2.4.2 Multiphotonen- und Tunnelionisation

Für die Beschreibung des Ionisationsverlaufs bei starken Laserfeldern wird hauptsächlich zwischen zwei Mechanismen, der Multiphotonenionisation und Tunnelionisation, unterschieden.

Bei der Multiphotonenionisation werden von einem gebundenen Elektron mehrere Photonen absorbiert bis es genug Energie zum Überwinden des Bindungspotentials hat. Dabei geht das Elektron, nach Absorption eines Photons, in einen virtuellen Zwischenzustand über, dessen Lebensdauer durch die Heisenbergsche Unschärferelation begrenzt ist. Liegen genügend Photonen pro Zeit und Raumvolumen vor, kann das Elektron ein weiteres Photon absorbieren, um in den nächsten virtuellen Zustand über zu gehen. Hat das Elektron N Photonen, jeweils der Energie $h\nu$, absorbiert, kann es zur Ionisation kommen, wenn $Nh\nu > E_B$ gilt. Die Ionisationsrate für Multiphotonenionisation mit N -Photonen wird gegeben durch [31, 32]

$$w_N = \sigma_N I^N \quad (2.15)$$

wobei I die Laserintensität und σ_N der N -Photonen Ionisationswirkungsquerschnitt ist. Eine Erweiterung der Multiphotonenionisation stellt die „Above Threshold Ionisation“ dar, bei der die Elektronen mehr Photonen absorbieren als für die Ionisation unbedingt notwendig [33].

Die für die Multiphotonenionisation notwendigen Intensitäten sind noch niedrig genug, um im Rahmen der niedrigen Ordnungen der Störungstheorien behandelt zu werden [31]. Bei höheren Intensitäten je-

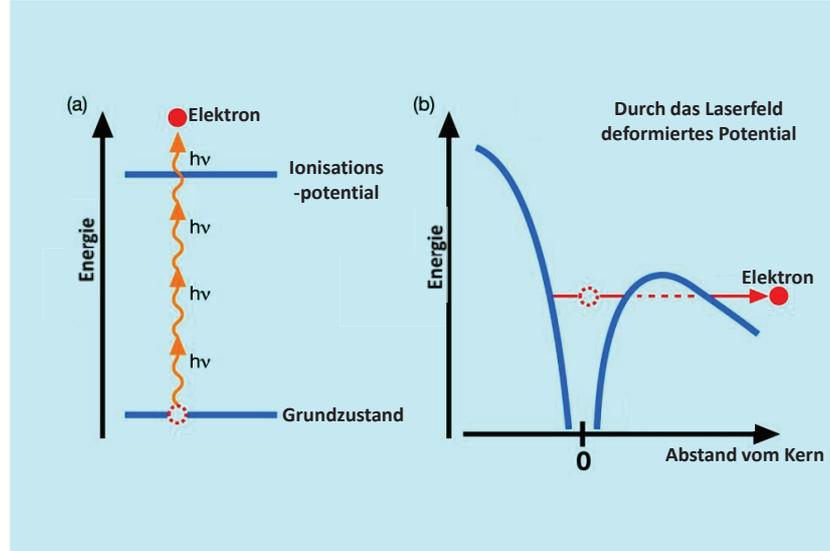


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von Multiphotonenionisation (a) und Tunnelionisation (b) (Bild modifiziert aus [35]).

doch ist die Kopplung der atomaren Zustände an das Laserfeld zu stark, um im Rahmen der Störungstheorie behandelt zu werden. In diesem sogenannten Tunnelregime wird für die Beschreibung des Ionisationsvorgangs statt Photonen- das Wellenbild betrachtet. Bei Tunnelionisation wird das Ionenpotential mit dem Laserfeld überlagert. Das so entstandene effektive Potential weist dann eine zeitabhängige Barriere mit endlicher Dicke auf, wodurch das Elektron hindurch tunneln kann. Die Ionisationsrate für Tunnelionisation steigt exponentiell mit der Feldstärke \mathcal{E} [34]:

$$w \propto \exp\left(-\frac{2(2I_P)^{3/2}}{3\mathcal{E}}\right) \quad (2.16)$$

Abbildung 2.5 veranschaulicht die beiden oben beschriebenen Ionisationsmechanismen. Der Übergang von einem ins andere Regime wird durch den Keldysh Parameter [36] γ charakterisiert. Bei einem externen elektromagnetischen Feld der Frequenz ω ist der Keldysh Parameter gegeben durch:

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} \quad (2.17)$$

$(\omega_t)^{-1}$ gibt die Tunnelzeit wieder, und hängt vom Ionisationspotential I_P und der Feldstärke $\mathcal{E}(t)$ folgendermaßen ab:

$$(\omega_t)^{-1} = \frac{\sqrt{2m_e I_P}}{e\mathcal{E}} \quad (2.18)$$

Ist $\gamma \ll 1$, hat das Elektron noch genügend Zeit, durch die Barriere hindurch zu tunneln, bevor die Potentialkurve wieder umgeformt wird.

Bei zu hohen Frequenzen ist $\gamma \gg 1$, sodass die Zeit zum Tunneln nicht ausreicht, und es gilt wieder das Regime der Multiphotonenionisation.

2.4.3 Mehrfachionisation

Die Fragmentation der Moleküle hängt mit deren Ionisationsgrad zusammen. Während die Bestimmung der genauen Relation dieser Größen eine sehr komplexe Aufgabe ist, kann qualitativ angenommen werden, dass, je mehr Elektronen dem Molekül entzogen werden, die Anzahl der Bindungen, die gebrochen werden, umso größer ist und entsprechend größer ist dann der Fragmentationsgrad [37]. Während die Verläufe der einfachen Ionisation schon besprochen wurden, stellt sich nun die Frage nach den Prozessen, die zum Herauslösen mehrerer Elektronen aus einem Molekül führen.

Das erste naheliegende Bild stellt die sequentielle Ionisation dar, bei der die Elektronen, sequentiell und unabhängig voneinander, durch verschiedene Photonen desselben Pulses ins Kontinuum ionisiert werden. Entscheidend für das unabhängige Herauslösen ist, dass ein ionisiertes Elektron das Molekül ohne eine Wechselwirkung mit dem restlichen Ion verlässt. Veranschaulicht ist also die sequentielle Ionisation eine sequentielle Abfolge von Einfachionisationen, bei denen das Ionisationspotential für jedes Elektron nur von dem Ladungszustand des Ions abhängt.

In starken Laserfeldern jedoch können die Mehrfachionisationsraten nicht alleine durch sequentielle Ionisation erklärt werden. So wurden z. B. in [38] die experimentellen Ergebnisse von Einfach- und Doppelionisation von Helium mit sequentiellen Modellrechnungen verglichen. Es stellte sich heraus, dass bei Laserintensitäten nahe 10^{16} W/cm² der Verlauf der Doppelionisation von Helium parallel zu der Einfachionisationsrate in Sättigung ging. Dieses Ergebnis ist mit den theoretischen Erwartungen eines sequentiellen Verlaufs nicht vereinbar, gemäß dem ein Ladungszustand erst dann erzeugt wird, wenn der vorgängige Ladungszustand anfängt, in die Sättigung zu gehen. Eine Erklärung solcher Diskrepanzen liefern nichtsequentielle Ansätze des Mehrfachionisationsprozesses. Einen, bei Laseranwendungen relevanten, Ansatz stellt das Rescattering-Modell [39] dar. Wird ein Molekül in einem Laserfeld ionisiert, resultiert dies nicht instantan in einem Ion und einem ins Kontinuum beförderten Elektron. Vielmehr steht das Elektron unter dem Einfluss des Feldes und, im Fall von linear-polarisiertem Licht, kann es bei Vorzeichenwechsel des Feldes zurück zum Ion beschleunigt werden. Dieses Elektron kann über zwei Mechanismen weitere Ionisation des Ions hervorrufen. Erstens kann es durch Elektron-Elektron-Kollision ein zweites Elektron herausschlagen, wenn seine Energie dazu ausreicht [40]. Andernfalls kann es das Ion elektronisch anregen, sodass es leichter durch das Photonfeld desselben Pulses, der das erste Elektron herauslöste, ionisiert werden kann [38].

Ein gutes Argument für die Gültigkeit des Rescattering-Modells bei starken Laserfeldern wurde experimentell durch die Unterdrückung der Doppelsonionisation bei zirkular polarisiertem Licht geliefert [41]. Rotierende Felder führen nämlich das Elektron nicht zurück zu seinem Ursprung [42].

2.5 Physikalisches Grundprinzip eines Lasers

Wie aus den vorangegangenen Abschnitten ersichtlich, wurde ein gepulster Laser für die Anregung und Ionisation der Moleküle verwendet. In diesem Unterkapitel wird kurz das Grundprinzip eines Lasers erläutert, während der genaue Aufbau des für das Experiment benutzten Lasers im Abschnitt 3.1.1 dargestellt wird.

2.5.1 Dauerstrichlaser

Die Besonderheit eines Lasers im Vergleich zu anderen Lichtquellen liegt in der Kohärenz, also einer konstanten Phasenbeziehung der Photonen über lange Wegstrecken. Dazu werden zuerst in einem geeigneten Medium durch externe Energiequellen (z. B. eine Diode) die Elektronen aus dem Grundzustand angeregt, sodass sie energetisch höhere Zustände bevölkern (Pumpen). Die angeregten Elektronen fallen nach kurzer Zeit, unter Emission von Photonen, deren Energie der Energiedifferenz der beteiligten Zustände entspricht, in einen niedrigen Zustand zurück. Bei diesem Prozess der spontanen Emission werden ungerichtete und unkorrelierte Photonen ausgesendet. Der Fall ist jedoch anders, wenn die Emission von einem anderen Photon ausgelöst wird und nicht spontan erfolgt. Das bei solch einer stimulierten Emission emittierte Photon hat dieselbe Ausbreitungsrichtung, Wellenlänge und Phasenlage wie das Photon, das die Emission ausgelöst hat und kann nun seinerseits weitere Elektronen stimulieren.

In einem Zweiniveau-System kann durch Pumpen maximal eine Gleichbesetzung von beiden Energiezuständen erreicht werden. Weitere Energiezufuhr in dem Medium wird dadurch verhindert, dass die Wahrscheinlichkeit für eine Absorption und Emission gleichgroß wird. Für eine effektive Verstärkung des eingestrahlten Feldes muss jedoch der höhere Zustand stärker besetzt sein als der niedrige. Dies wird als Besetzungsinversion bezeichnet. Eine stabile Besetzungsinversion kann erreicht werden, wenn mindestens noch ein zusätzlicher Zustand beteiligt ist. In einem Dreiniveau-System (2.6) werden z. B. die Elektronen aus dem Zustand E_0 in E_2 gepumpt. Diese zerfallen unter spontaner Emission in den Zwischenzustand E_1 . Ist die mittlere Zerfallszeit vom E_1 länger als die von E_2 , wird zwischen den Zuständen E_1 und E_0 eine Besetzungsinversion erzeugt.

Die Kettenreaktion der stimulierten Emission wird zusätzlich verstärkt, wenn sich das aktive Medium in einem optischen Resonator

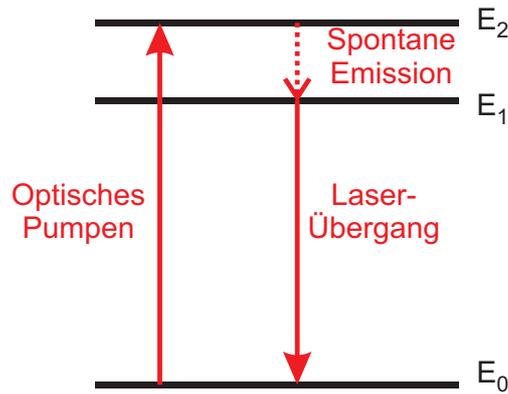


Abbildung 2.6: Darstellung eines Dreiniveau-Systems. Aus dem Grundzustand E_0 werden die Elektronen in einen höheren Zustand E_2 gepumpt. Diese zerfallen unter spontaner Emission in den Zwischenzustand E_1 . Der Laserübergang findet zwischen E_1 und E_0 statt.

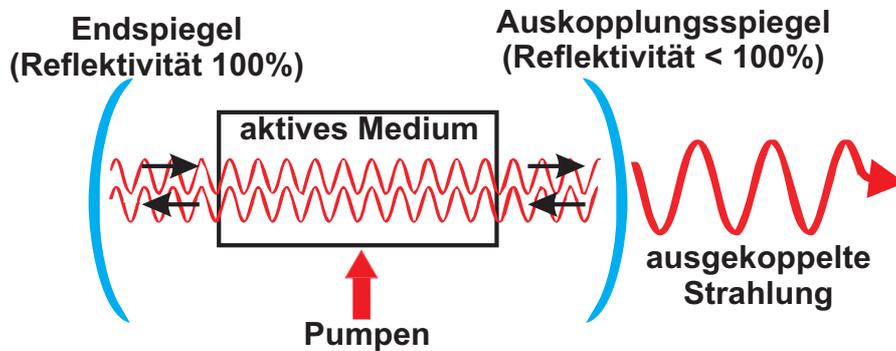


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines optischen Resonators (bearbeitet aus [43]).

befindet. Dieser besteht aus zwei Spiegeln (vgl. Abbildung 2.7), zwischen denen die Photonen hin und her reflektiert werden und somit immer wieder stimulierte Emission in dem aktiven Medium auslösen. Verstärkt werden dabei nur die Photonen, deren Frequenz (ν) die Resonanzbedingung,

$$\nu = \frac{nc}{2L} \tag{2.19}$$

erfüllt. n ist eine natürliche Zahl, c die Lichtgeschwindigkeit und L die Länge des Resonators, die dem erwünschten Resultat entsprechend angepasst wird. Für die Auskopplung des Photonenstrahls ist einer der beiden Spiegel teildurchlässig.



Abbildung 2.8: Prinzip der Kerr-Linsen Modenkopplung in einem Ti:Saphire-Laser [46]. Die starken Intensitäten der durch eine kurze Störung in dem Resonator initiierten Pulsen werden in dem Verstärkerkristall stärker fokussiert als die niedrigen Intensitäten der kontinuierlichen Laserstrahlung (CW: continuous wave). Die Trennung verschiedener Intensitätsanteile findet mit Hilfe geeigneter Lochblenden statt, wodurch ein stabiler gepulster Laserbetrieb erzeugt wird.

2.5.2 Pulserzeugung

Für die Erzeugung kurzer Pulse, wird, gemäß der Fourier-Transformation, ein breites Laserspektrum benötigt. Die Bandbreite des Spektrums wird von dem verwendeten aktiven Medium bestimmt. Damit ein gut definierter kurzer Puls entsteht, müssen die verschiedenen Moden, deren Anzahl durch die Resonatorlänge und der Bandbreite des Frequenzspektrums vorgegeben wird, eine feste Phasenbeziehung zueinander haben („Modenkopplung“). Es gibt verschiedene Verfahren zur Realisierung einer Modenkopplung. Bei dem weitverbreiteten Ti:Saphire-Laser, der auch in diesem Experiment verwendet wurde, wird dazu der Kerr-Linsen-Effekt ausgenutzt [37, 44]. Als Kerr-Effekt wird die lineare intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex eines nicht linearen Mediums bezeichnet. In einem solchen Medium mit positivem Brechungsindex werden die höheren Intensitäten stärker fokussiert als die niedrigeren Intensitäten. Zum Initiieren einer Kerr-Linsen-Modenkopplung wird mit Hilfe einer äußeren Störung eine kurzzeitige Änderung in der Resonatorlänge herbeigeführt [45]. Dadurch werden mehrere Moden simultan angeregt, sodass ein erster Puls entsteht. Durch die hohe Gesamtintensität der konstruktiv interferierenden phasengekoppelten Moden werden sie im Lasermedium stark fokussiert und können durch geeignete Lochblenden in dem Resonator von den unfokussierten Anteilen getrennt werden (siehe Abbildung 2.8). Diese phasensynchronisierten Anteile werden anschließend durch weitere Umläufe in dem Resonator weiter verstärkt, und es kommt zu einer stabilen Laserpulserzeugung.

3 Experimenteller Aufbau und Datenaufnahme

Nachdem in Kapitel 2 die allgemeinen physikalischen Grundlagen erläutert wurden, stellt dieses Kapitel das konkrete Experiment vor. Neben dem experimentellen Aufbau wird auch die anschließende Datenaufnahme beschrieben.

3.1 Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS)

COLTRIMS ist eine bildgebende Technik zur Veranschaulichung der Elektronen- und Kern-Dynamik in Atomen oder Molekülen [47]. Mit dieser Methode können die Coulomb-Explosionsprozesse z. B. in molekularen Reaktionen durch hochaufgelöste Messungen der dreidimensionalen Impulsvektoren der geladenen Teilchen untersucht werden.

In einem COLTRIMS-Reaktionsmikroskop wird ein Projektilstrahl (geladene Teilchen, Laser- oder Synchrotronstrahlung) mit einem zu untersuchenden Atom- bzw. Molekülstrahl (Gas-Jet), unter 90° gekreuzt. Der Überlappungsbereich beider Strahlen wird als Reaktionszone bezeichnet. Die in der Reaktionszone entstandenen geladenen Elektronen und Ionen werden mittels elektrostatischen Feldes eines Spektrometers zu einem ort- und zeitauflösenden Detektor geführt. Um sicherzustellen, dass die Elektronen aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Ionen, niedrigen Masse und dementsprechend größeren Geschwindigkeit dem Spektrometer nicht entweichen, wird, parallel zu dem elektrostatischen Feld, ein zusätzliches Magnetfeld angelegt. Dieses führt zur Gyrationbewegung der Elektronen, sodass auch die hochenergetischen Elektronen, die senkrecht zur elektrischen Feldrichtung starten, zum Detektor hin gelenkt werden. Damit die Teilchen eine hinreichend große freie Weglänge haben und entsprechend nach deren Erzeugung ungestört auf den Detektor treffen, befindet sich das Experiment unter Hochvakuum.

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau einer COLTRIMS-Kammer. Das dabei gezeichnete Koordinatensystem definiert die Koordinaten des Laborsystems, wie sie auch in der gesamten Arbeit verwendet werden.

Die Wahl des Projektils zur Ionisation des Gas-Jets hängt von den experimentellen Anforderungen ab und unterscheidet sich dementsprechend von Experiment zu Experiment. In dieser Arbeit wurde ein Molekülstrahl durch Laserpulse ionisiert, um die Konfiguration der Mo-

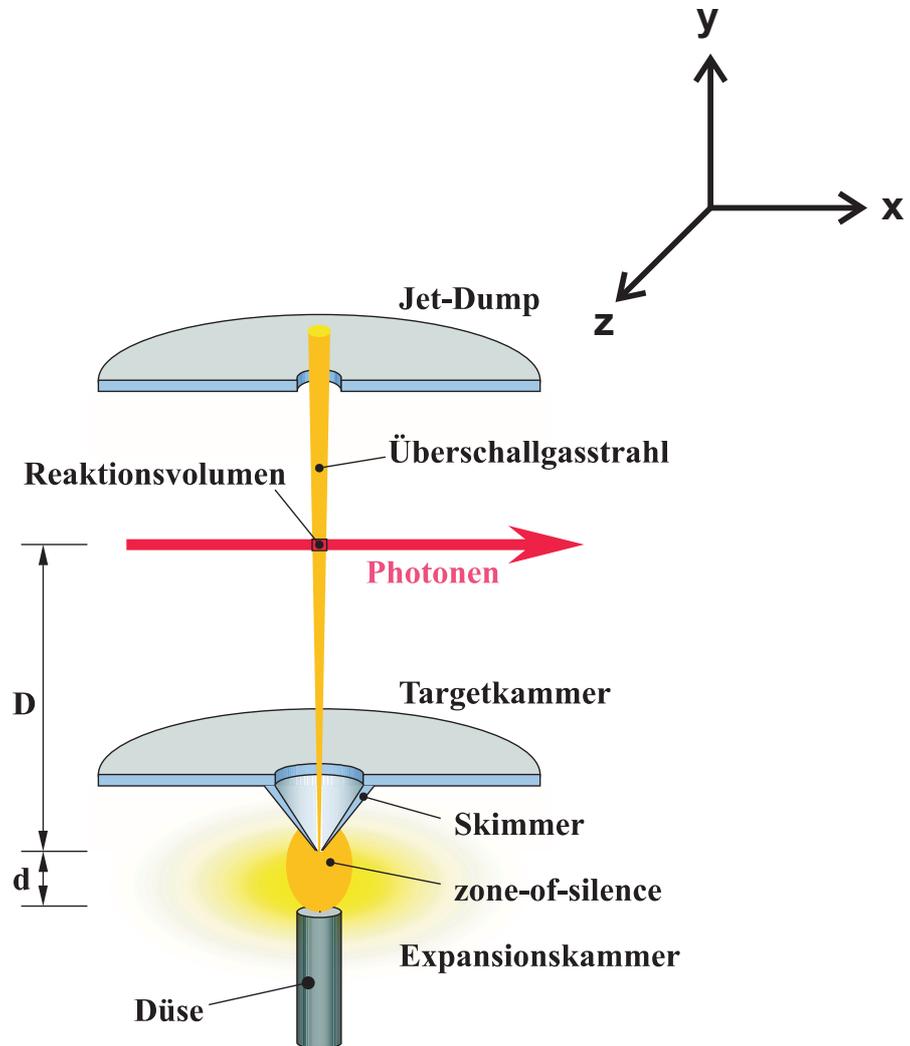


Abbildung 3.1: Der schematische Aufbau einer COLTRIMS-Kammer (bearbeitet aus [48]). Eingezeichnet ist die Präparation eines kalten Gas-Targets der unter 90° mit einem Photonenstrahl gekreuzt wird. Die Richtung der Propagation des Photonenstrahls definiert die x-Achse, während die Jet-Richtung die y-Achse des Laborkoordinatensystems definiert. Die z-Achse liegt senkrecht zu den beiden Strahlen.

leküle zu bestimmen. Dafür wurden nur die positiv geladenen Ionen und keine Elektronen gemessen, weswegen an dem Experiment auch kein Magnetfeld angelegt wurde. Die Kriterien für die richtige Wahl der experimentellen Parameter, wie das elektrische Feld und die Laserleistung, werden in dem Kapitel 5 beschrieben, während die genauen Zahlenwerte im Anhang A zusammengefasst sind.

Das Kernprinzip hinter der Konfigurationsbestimmung der Moleküle mit der COLTRIMS-Methode ist, die aus der Ionisation und anschließenden Coulomb-Explosion resultierenden Fragmente eines Moleküls in Koinzidenz nachzuweisen und deren dreidimensionale Impulsvektoren zu vermessen. Die x- und y-Komponente der Impulsvektoren werden aus der Ortsmessung der Detektoren bestimmt. Für die dritte Impulskomponente wird der Ionisationszeitpunkt und der Auftreffzeitpunkt der Teilchen am Detektor festgehalten. Daraus werden dann die Flugzeiten der Teilchen in der Flugzeitrichtung (z-Richtung) berechnet. Wie in Kapitel 4 näher erläutert wird, kann aus dieser Flugzeit der Impuls der Teilchen in der z-Richtung errechnet werden. Außerdem dient sie zur Unterscheidung von Teilchen verschiedener Massen und Ladungszuständen.

In den folgenden Abschnitten wird näher auf die einzelnen Bestandteile der experimentellen Anordnung eingegangen und die genaue Messtechnik beschrieben.

3.1.1 Das Lasersystem und Pump-Probe-Aufbau

Für die Anregung und Ionisation der Moleküle wurde in diesem Experiment ein Laser des Typs Wyvern 500 der Firma Kapteyn-Murnane Laboratories Inc. verwendet, der Pulse mit einer Pulsenergie von maximal 100 μJ und einer Pulslänge von ca. 40 fs bei mittlerer Wellenlänge von 800 nm liefert. Die Repetitionsrate betrug 100 kHz. Die Pulse waren linear polarisiert, mit der Polarisation in der y-Richtung. Zusätzlich zur Erzeugung hoher Intensität, die für die Ionisation notwendig ist, liefert die gepulste Betriebsart des Lasers die für die COLTRIMS-Methode notwendige Information des Ionisationszeitpunkts.

Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau des Lasers. Zuerst werden in einem, nach Prinzip der Kerr-Linse, modengekoppelten Oszillator (ein optischer Resonator mit einem Ti:Saphire-Kristall als aktives Medium), der von einem Dauerstrichlaser (532 nm) gepumpt wird, ultrakurze Pulse (ca. 15 fs), bei einer Repetitionsrate von 80 MHz erzeugt. Die Pulsenergie von ca. 6 nJ ist jedoch noch zu wenig für die typischen Experimente der Atomphysik. Um diese Pulse zu verstärken, wird ein „regenerativer Verstärker“ verwendet. Dabei werden die Pulse nach der Erzeugung mehrfach durch einen zweiten besetzungsinvertierten Ti:Saphire-Kristall geschickt. Bevor der Puls verstärkt wird, muss er zeitlich gestreckt werden, um die Schädigung des Kristalls durch die hohe Pulsenergie zu vermeiden. Dies geschieht mit Hilfe eines „Stret-

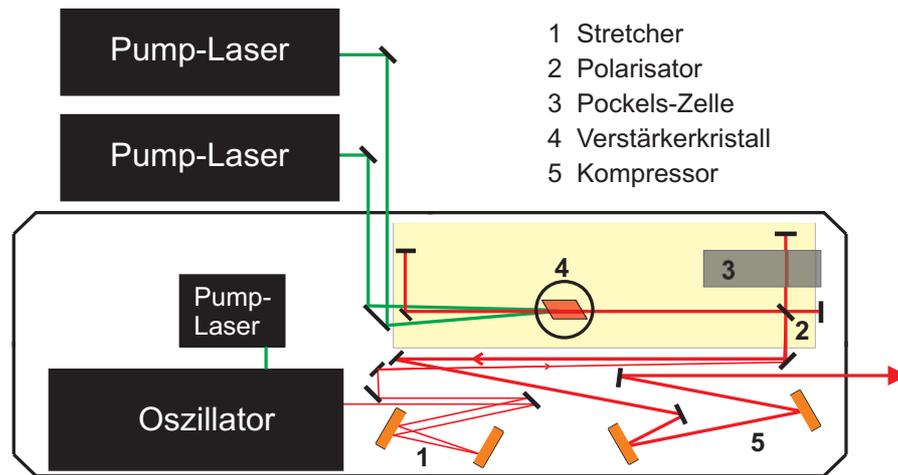


Abbildung 3.2: Der schematische Aufbau des Wyvern 500-Lasers [37].

chers“, der die verschiedenen Frequenzen des Pulses zeitlich sortiert. Dieser besteht aus einer Anordnung von Spiegeln und ein Gitter. Aufgrund der Dispersionseigenschaften des Gitters werden die verschiedene Frequenzen der auf dem Gitter einfallenden Strahlung unterschiedlich stark gebeugt. Die somit entstandenen Unterschiede in den Weglängen der Frequenzanteile des Pulses im Stretcher führen dazu, dass der Puls zeitlich gestreckt wird. Die Ein- und Auskopplung der Pulse im Verstärker wird über die Polarisation der Pulse gesteuert, die durch eine, im Resonator angebrachte, Pockels-Zelle¹ passend geändert werden kann. Ein Polarisator wirkt dann der Polarisation entsprechend entweder als ein Spiegel oder wird durchlässig, je nachdem, ob der Strahl verstärkt oder ausgekoppelt werden soll. Nach der Verstärkung werden die Pulse wieder mit einem „Compressor“ zeitlich gestaucht. Dabei wird wieder ein Gitter verwendet, um die durch den Stretcher verursachte Dehnung der Pulse wieder rückgängig zu machen

Der Pump-Probe-Aufbau

„Pump-Probe“ ist die weitverbreitete englische Bezeichnung von Anregungs-Abfrage-Experimenten, die häufig bei Kurzzeit- und Ultrakurzzeit-Spektroskopie zum Einsatz kommen. Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau eines Pump-Probe-Experiments. Zuerst wurde der gepulste Laserstrahl mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Hälften, den Pump- und Probe-Strahl, geteilt. Durch den Pumpstrahl wurden die Moleküle angeregt und durch den Probestrahl ionisiert. Einer der Strahlen wurde von zwei, auf einer Verzögerungsstufe („Delay Stage“) montierten, Spiegeln reflektiert, deren Position in Schritten von $0,1 \mu\text{m}$

¹ Eine Pockels-Zelle ist ein elektrooptisches Element das aus einem doppelbrechenden Kristall besteht. Wird an der Zelle eine Spannung angelegt, erzeugt sie ein elektrisches Feld in dem Kristall, wodurch, unter anderem, die Polarisation des Lichtes, das den Kristall durchläuft, geändert wird.

(entspricht für den Strahl eine Wegzeitänderung von 0,67 fs) variiert werden konnte. Die aus der Position der Spiegel resultierende Weglängendifferenz der Strahlen bestimmt die Zeitverzögerung (t-Delay) zwischen den beiden Strahlen. Die variable Abfragezeit nach der Anregung ermöglicht die Untersuchung der Konfiguration angeregter Moleküle und erlaubt gegebenenfalls Rückschlüsse auf die Moleküldynamik. Nach der Aufteilung und Zeitverzögerung wurden die Strahlen wieder mittels eines Strahlteilers räumlich überlappt und in der COLTRIMS-Kammer eingekoppelt. Dort wurden sie durch einen Spiegel fokussiert, sodass Intensitäten von über 10^{15} W/cm² erreicht werden könnten. Mit einem Strahlabschwächer in dem Probestrahl und einem vor der Kammer konnten sowohl die Intensitäten der beiden Strahlen, unabhängig voneinander, als auch die Gesamtintensität variiert werden. Vor der Kammer wurde eine kleine Reflexion des Strahls von dem Strahlabschwächer durch eine Photodiode aufgenommen, um die Ankunftszeit der Pulse festzuhalten.

3.1.2 Der molekulare Gasstrahl

Damit der Hauptbeitrag des Impulses, der in die Messung eingeht auch nur aus der intra-atomaren bzw. intra-molekularen Bewegung herrührt, ist neben der möglichst restgas-freien Umgebung auch notwendig, dass die interne Temperatur des Targetstrahls so klein wie möglich bleibt. Dies kann mit Hilfe einer Überschallexpansion des Gases erreicht werden.

Bei einer adiabatischen Überschallgasexpansion wird die interne thermische Anregung in eine gerichtete Translationsbewegung umgewandelt. Expandiert ein Gas mit Ausgangsdruck p_0 durch eine kleine Düse im Bereich eines niedrigeren Druckes p_b , muss für eine Überschallexpansion die folgende Bedingung erfüllt sein [49]

$$p_0/p_b \geq 2 \quad (3.1)$$

In unserem Fall handelte es sich um eine Düse mit einem Durchmesser von 30 μm . Wie auch das Gehäuse der COLTRIMS-Kammer, bestand die Gasleitung aus Edelstahl, der wegen seiner hohen Säurebeständigkeit gewählt wurde, während die Düse selber aus 95 % Platin und 5 % Iridium bestand.

In Abbildung 3.4 ist die charakteristische Struktur einer Expansion eines realen Gases schematisch dargestellt. Der für dieses Experiment besonders geeignete Bereich stellt dabei die sogenannte „zone of silence“ (auf Deutsch: der Bereich der Ruhe) dar. In diesem Bereich haben alle Moleküle dieselbe longitudinale Geschwindigkeit, die von der Anfangstemperatur des Gases und der Masse der Moleküle abhängt. Durch die nahezu wechselwirkungsfreie Bewegung der Moleküle sinkt also die Temperatur des Gases. Als Target wird nur dieser Bereich, in dem das Gas sich fast wie ein ideales Gas verhält, mit Hilfe eines sogenannten

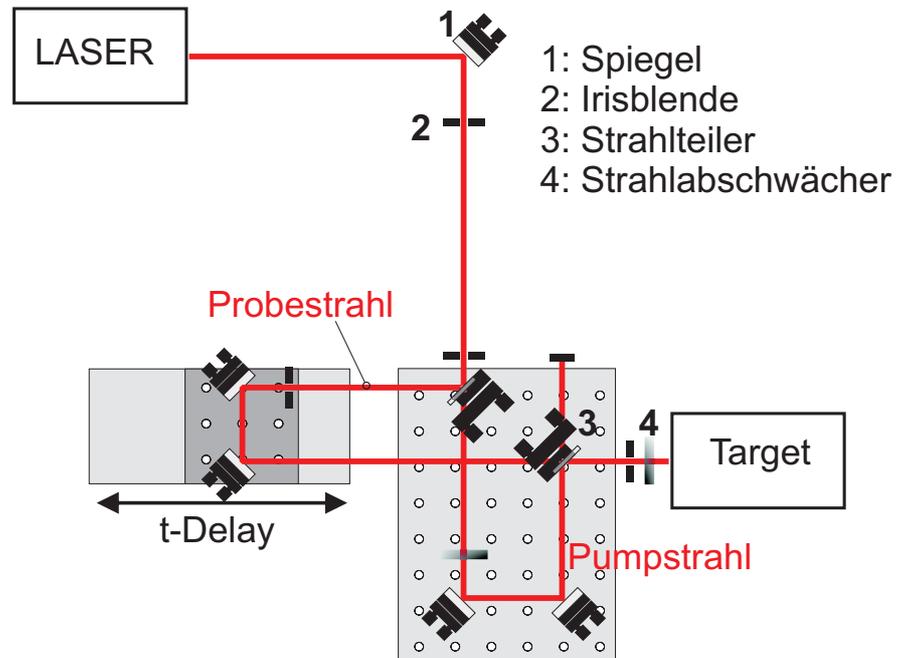


Abbildung 3.3: Die schematische Darstellung eines Pump-Probe-Aufbaus. Der gepulste Laserstrahl wird mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei Hälften, den Pump- und Probe-Strahl, geteilt. Durch den Pumpstrahl werden die Moleküle angeregt und durch den Probestrahl ionisiert. Einer der Strahlen wird von, auf einer Verzögerungsstufe montierten, Spiegeln reflektiert. Die aus der Position der Spiegel resultierende Weglängendifferenz der Strahlen bestimmt die Zeitverzögerung (t -Delay) zwischen den beiden Strahlen. Die Intensitäten der Strahlen können mit Hilfe eines Strahlabschwächers angepasst werden.

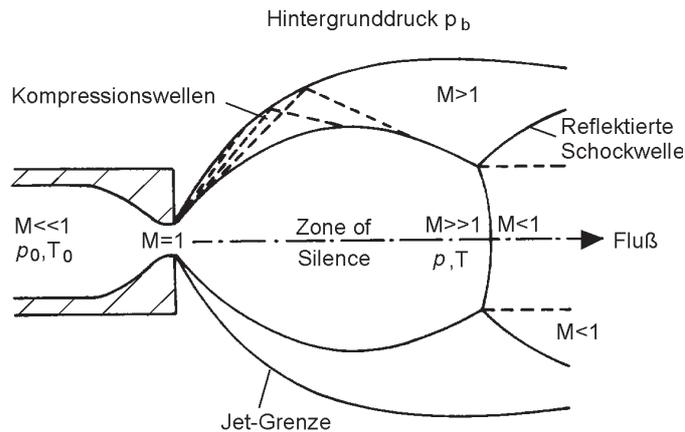


Abbildung 3.4: Die charakteristische Struktur einer Überschallexpansion [49].

„Skimmers“ herausgeschält. Ein Skimmer ist ein trichterförmiges Metallstück mit einer sehr kleinen Öffnung in der Mitte. Der durch den Skimmer hindurch gelangende Teil des Strahl ist somit nicht nur sehr kalt, sondern auch sehr gut kollimiert, wodurch sich die Reaktionszone sehr gut lokalisieren lässt.

3.1.3 Das Spektrometer

Für die Messung der Impulse einzelner Fragmente wird mit Hilfe eines Spektrometers (mit einer Gesamtlänge von ca. 26,5 cm) ein homogenes elektrisches Feld in z -Richtung um die Reaktionszone angelegt. Das Spektrometer besteht dabei aus mehreren Kupferplatten, mit einem kreisförmigen Ausschnitt, die über gleiche Widerstände miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 3.5). Die Elektronen und Ionen werden aufgrund ihrer gegensätzlichen Ladung im E -Feld getrennt, in entgegengesetzte Richtungen gleichförmig beschleunigt und zu den Detektoren hin gelenkt. Da das Feld in der z -Richtung angelegt ist, bleiben die x - und y -Komponente der Teilchenimpulse von dem Feld ungestört. In der z -Richtung dagegen erfahren die Ionen eine Beschleunigung a_z :

$$a_z = \frac{qE}{m} \quad (3.2)$$

Dabei ist q und m die Ladung und Masse der Fragmente und E das angelegte elektrische Feld. Somit erfahren leichte Ionen größere Beschleunigung und landen früher auf dem Detektor. Diese Unterschiede in den Flugzeiten ermöglichen somit eine Auflösung des Massenspektrums bei gleichem Ladungszustand.

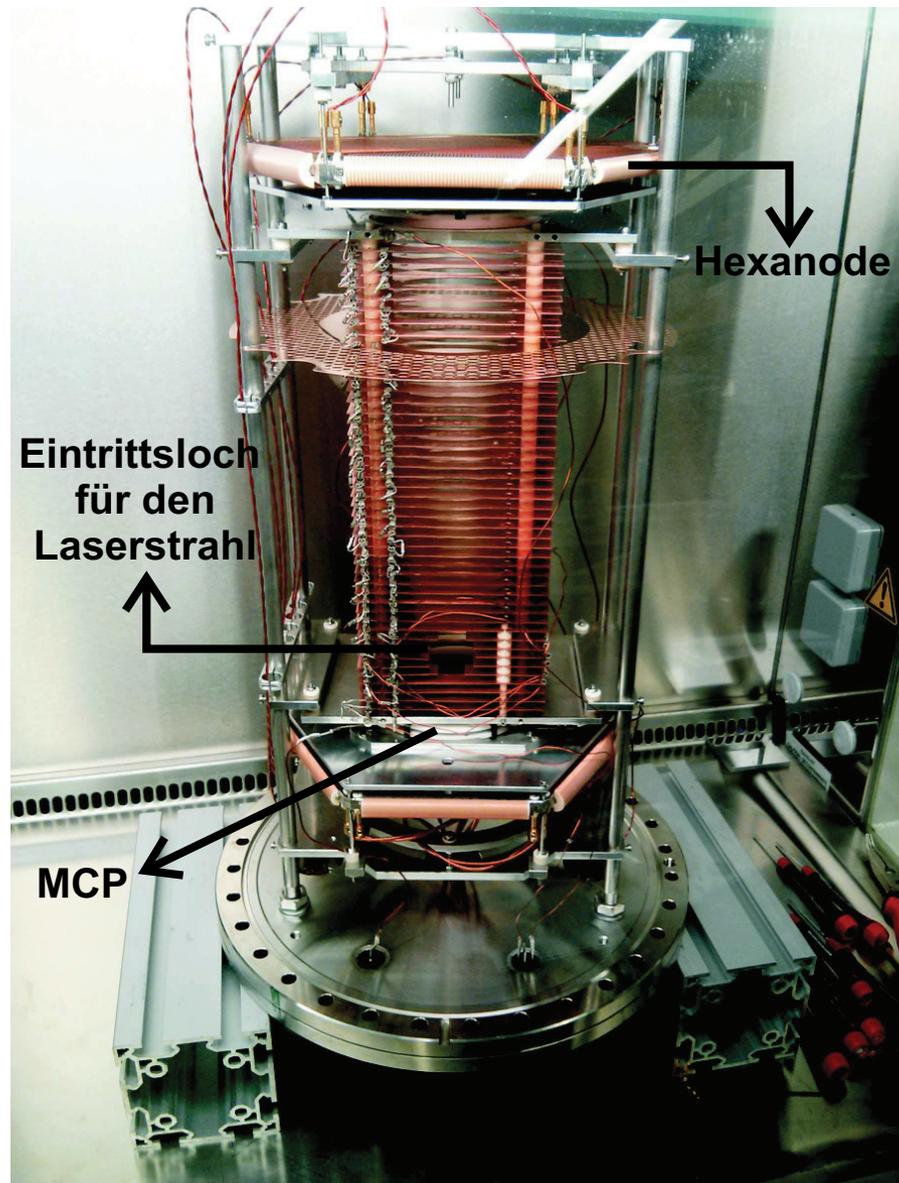


Abbildung 3.5: Fotografie eines Spektrometers [50]. Für den Eintritt des Lasers ist im unteren Bereich des Spektrometers ein Loch in den Kupferplatten zu sehen. An beiden Enden des Spektrometers sind die Detektoren (Abschnitt 3.1.4) angebracht.

3.1.4 Der Detektor

Für eine hochpräzise Koinzidenz-Messung sind sehr gute zeit- und ortsauflösende Detektoren essenziell. Um die hohen Anforderungen einer solchen Messung zu erfüllen, werden in COLTRIMS-Mikroskopen standardmäßig „Delayline“-Detektor eingesetzt. Dieser besteht hauptsächlich aus zwei Komponenten, den Micro Channel Plates (MCPs) (auf Deutsch: Vielkanalplatten) und der Delayline-Anode (Laufzeit-Anode).

Eine MCP [51] ist ein Sekundärelektronenvervielfacher, der aus einem einzelnen Teilchen ein messbares makroskopisches Signal formt. Abbildung 3.6 veranschaulicht das Prinzip einer solchen MCP. Sie ist eine dünne (ca. 1 mm dicke) Glasplatte, die mit vielen kleinen parallelen Kanälen durchsetzt ist, sodass ca. 60 % der Plattenoberfläche aus Kanalöffnungen besteht. Die Oberfläche der Platte ist mit einem leitfähigen Material beschichtet, damit sie eine sehr niedrige Austrittsarbeit für die Elektronen besitzt. Zwischen der Vorder- und Rückseite der Platte wird eine Spannung von ca. 1 kV angelegt. Trifft ein Elektron oder Ion auf die Oberfläche der MCP, löst es Sekundärelektronen aus. Diese Elektronen werden aufgrund der angelegten Spannung durch die kleinen Glaskanäle beschleunigt. Jeder dieser Kanäle fungiert als Elektronenvervielfacher, sodass weitere Elektronen ausgelöst werden und es zu einem Lawineneffekt kommt. Die Glaskanäle sind gegenüber der Flächennormalen um ca. 8° verkippt. Dies verbessert erstens die Effizienz des Einzelteilchennachweises, und zweitens wird eine viel bessere Zeitauflösung erzielt, da senkrecht zu der MCP-Oberfläche fliegende Teilchen schneller auf die Kanalwand stoßen können [52]. Zusätzlich wird durch die Kippung verhindert, dass die Ionen in der entgegengesetzten Richtung zurück flüchten (Ionenfeedback). Die Nachweiseffizienz einer MCP wird durch die offene Kanäloberfläche und die Wahrscheinlichkeit des Auslösens des ersten Elektrons begrenzt und liegt bei maximal 60 % [53]. Ein erheblicher Vorteil von MCPs gegenüber einem Photomultiplier ist die „Speicherung“ der Ortsinformation [52]. Die Ortsauflösung wird dabei nur durch den Durchmesser und Abstand der Kanäle begrenzt [51].

In diesem Experiment wurden zwei MCPs, jeweils mit einem Durchmesser von 80 mm hintereinander in der sogenannten Chevron-Anordnung verwendet, indem die zweite Platte um 180° zu der ersten gedreht ist. Dadurch wird eine hohe Verstärkung erzielt und auch das Ionenfeedback wirksam reduziert [51, 55]. Das erste MCP befindet sich direkt hinter der letzten Potentialplatte des Spektrometers. Zwischen dem Spektrometer und der Vorderseite der MCPs wird eine Spannung angelegt, um die Ionen in Richtung des Detektors zu beschleunigen. Um einen Felddurchgriff vom Spektrometer zu den MCPs zu vermeiden, wird hinter dem Spektrometer ein feines Edelmetallgitter gespannt.

Hinter der MCP-Anordnung befindet sich die zweite Hauptkomponente des Detektors, die Delayline-Anode. Während ein MCP auf zwei

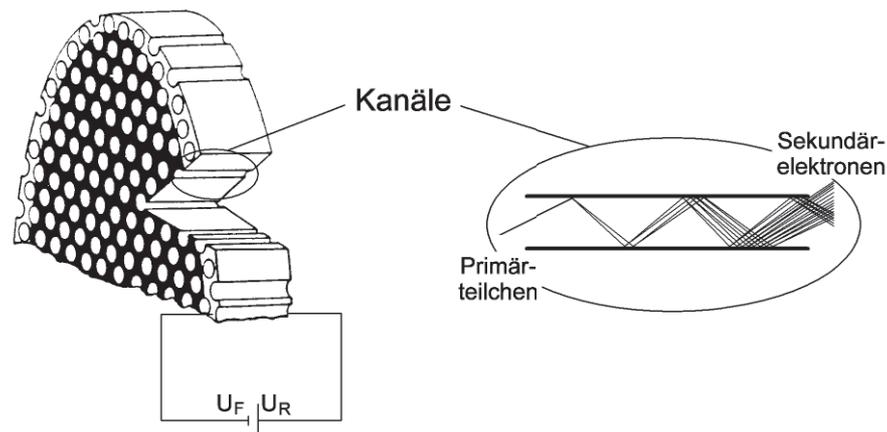


Abbildung 3.6: Die Darstellung der Elektronenvervielfachung mit Hilfe von Mikrokanalplatten (MCP) [54]. U_F und U_R bezeichnen jeweils die an der Vorder- und Rückseite der Platte angelegte Spannung.

Teilchen mit verschiedenen Ladungswolken reagieren kann, solange sie nicht innerhalb 1 ms und innerhalb eines Bruchteils eines Millimeters auf dem MCP landen, sind die gewöhnlichen Auslesetechniken entweder viel zu langsam und haben damit eine schlechte Zeitauflösung (wie z. B. die Phosphorschirm-Auslese²) oder erfordern eine unpraktische große Anzahl an elektronischen Kanälen, um die Information getrennter Teilchen mit guter Ortsauflösung wieder zu geben (z. B. Pixel-Anode³) [56]. Die Delayline-Methode dagegen bietet eine gute und großflächige Ortsauflösung, kombiniert mit einer schnellen Auslesezeit und somit guter Zeitauflösung.

Die aus der hinteren MCP-Fläche herausgetretene Elektronenlawine wird mit Hilfe eines Feldes auf die Delayline-Anode projiziert. Sie besteht aus einem Kupferdraht, der auf einen Keramikrahmen aufgewickelt ist. Trifft eine Elektronenwolke auf den Draht, erzeugt sie einen Spannungspuls, der zu beiden Enden des Drahtes läuft. Die Pulslaufzeiten können gegenüber dem MCP-Signal gemessen werden und daraus dann der Auftreffpunkt der Elektronenwolke rekonstruiert werden. Die Elektronenwolke weitet sich auf einige Millimeter beim Erreichen der Anode aus. Dadurch wird von derselben Wolke an mehreren benachbarten Wicklungen des Drahtes ein Signal ausgelöst. Durch Schwerpunktbildung dieser Signale kann eine bessere Ortsauflösung (im Bereich von 100 μm) erzielt werden als der Drahtabstand [57, 53].

2 Durch die MCP-Elektronenwolke wird das Phosphor angeregt. Diese Anregungsenergie wird dann in Form von Strahlung abgegeben und kann mittels einer CCD (charge-coupled device)-Kamera aufgenommen werden. Solche Kameras haben eine Zeitauflösung von ca. 20 ns [53].

3 Die Ortsauflösung wird durch die Anodensegmente begrenzt, die getrennt ausgelesen werden [53].

Um die Übertragungseigenschaften des Anodensignals zu verbessern, werden anstatt eines Drahtes zwei parallele Drähte um den Keramikrahmen gewickelt [52, 48]. Diese bilden eine einfache Lecher-Leitung und eignen sich zur dispersionsarmen Übertragung. Wird ein Draht (Signaldraht) im Vergleich zu dem anderen (Referenzdraht) auf ein höheres Potential gelegt (eine Spannungsdifferenz von etwa 50 V), wird dieser von der Elektronenlawine bevorzugt, während externe Störsignale auf beiden Drähten gleichmäßig verteilt werden. Somit wird aus der Differenzbildung beider Signale eine Rauschunterdrückung erzielt.

Um eine zweidimensionale Ortsauflösung zu erreichen, werden zwei Drahtebenen benötigt, die um 90° zueinander gedreht sind. Bei einer solchen quadratischen Anordnung können jedoch zwei Teilchen, die zeitlich näher aneinander liegen als die Signalpulsbreite (ca. 10 ns), nur dann getrennt detektiert werden, wenn der Abstand ihrer Auftrefforte einen bestimmten Wert übersteigt [56, 48]. Es entsteht sozusagen eine „Tote Zone“ in der das zweite Teilchen, das dem ersten zeitnah (kleiner 10 ns) folgt, nicht nachgewiesen werden kann. Um die Nachweiseffizienz solcher Ereignissen, bei denen mehrere Teilchen fast zeitgleich auf dem Detektor auftreffen, zu verbessern, wurde in diesem Experiment eine hexagonale Anordnung der Anoden (Hexanode) verwendet (Abbildung 3.7). Diese besteht aus drei zueinander um 60° gedrehten Drahtebenen. Die dritte Anoden-Ebene liefert dann redundante Information. Diese Erweiterung führt dazu, dass die tote Zone erheblich kleiner wird und mehrere Teilchen nachgewiesen werden können, solange sie nicht am selben Ort und zur selben Zeit auftreffen [58]. Bei der Hexanode liegt die Totzeit der Mehrteilchenereignissen wegen der mehrfachen Zeitaufnahme bei weniger als 1 ns [59]. Zusätzlich bietet die redundante Information die Möglichkeit der Gegenprobe eines gemessenen Ereignisses und gegebenenfalls die Rekonstruktion von Ereignissen, die von den anderen zwei Ebenen nicht vollständig aufgenommen wurden.

3.1.5 Datenaufnahme

Um die Coulomb-Explosionsereignisse zu rekonstruieren, müssen alle elektronischen Signale akkurat verarbeitet und gespeichert werden, sodass sie später richtig analysiert und physikalisch gedeutet werden können. Dazu gehören jeweils ein Signal aus der Photodiode und der Verzögerungsstufe, wobei das erstere den Ankunftszeitpunkt der Laserpuls speichert und damit den Ionisationszeitpunkt widerspiegelt, und das letztere die Positionsparameter der Verzögerungsstufe und somit die Anregung-Abfrage Zeitverzögerung wiedergibt. Im Detektor entstehen weitere sieben Signale, davon sechs an den Anodenenden (jede der drei Drahtebenen liefert jeweils zwei Signale) und eins an der MCP, das den Auftreffzeitpunkt des Teilchens an der MCP wiedergibt.

Die sieben Detektor-Signale sind hochfrequente Wechselstromsignale, die von der an der MCP und den Anoden anliegenden Gleichspannung

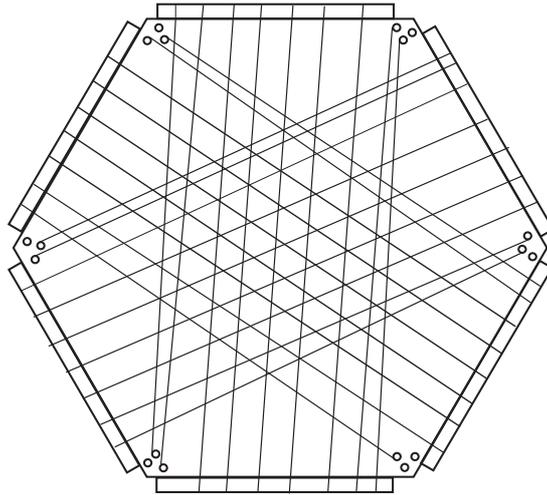


Abbildung 3.7: Der Aufriss einer Hexanode [48]. Diese besteht aus drei zueinander um 60° gedrehten Drahtebenen. Die dritte Anodenebene liefert redundante Information des Auftreffortes der Elektronenwolke.

entkoppelt werden müssen. Dies geschieht außerhalb der Vakuumkammer über ein RC-Glied (siehe Abbildung 3.8). Dabei wird der Gleichspannungsanteil U_0 am Kondensator blockiert und entsprechend ein Wechsellspannungssignal $U_a(t) \approx u_w(t)$ am Widerstand R erzeugt. Die so entkoppelten MCP-Signale sind nur wenige Millivolt hoch und werden deshalb mittels eines schnellen Verstärkers (Fast Amplifier) von der Firma RoentDek auf etwa 1V verstärkt, ohne dabei die ursprüngliche Form und Breite des Pulses zu ändern. Für die Anodensignale wird die Differenz der Signal- und Referenzdrähte mittels eines Differenzverstärkers verstärkt.

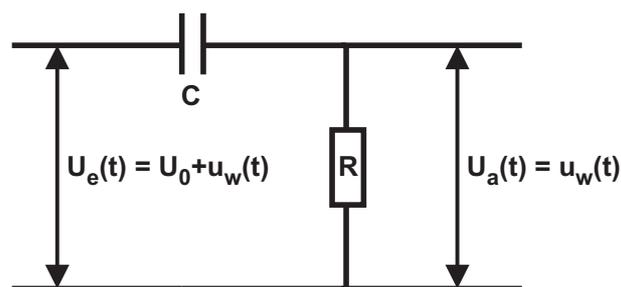


Abbildung 3.8: Ein RC-Glied zur DC-Entkopplung. Das Eingangssignal $U_e(t)$ setzt sich aus einem Gleichspannungsanteil U_0 und einem Wechsellspannungsanteil $u_w(t)$. An dem Widerstand R wird nur der Wechsellspannungsanteil ausgekoppelt.

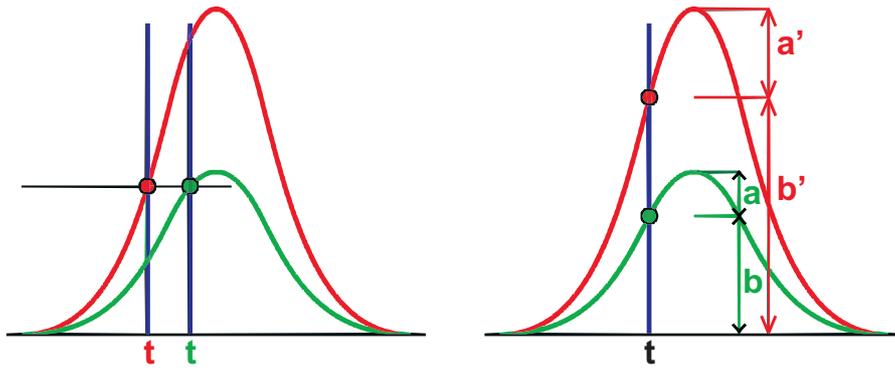


Abbildung 3.9: Vergleich von Schwellwert-Discriminator (links) und Constant-Fraction-Discriminator (rechts) [60]. Im Gegensatz zu dem Schwellwert-Discriminator hängt der Auslösezeitpunkt beim CFD nicht von der Pulshöhe ab.

Wie schon in Abschnitt 3.1.4 erwähnt, trifft die Elektronenwolke aufgeweitet auf die Anode. Der Schwerpunkt dieser Verteilung spiegelt sich im Zeitpunkt des Maximums des Anodenpulses wider. Nun gilt es, einen eindeutigen Zeitpunkt dieser Pulse zu definieren, zu dem ein digitales Nuclear Instrumentation Method-Signal (NIM-Signal) erzeugt werden. Die statistischen Schwankungen der Intensität der Elektronenwolke führen jedoch zu hohen Amplitudenschwankungen des Anodenpulses, während die Pulsbreite von ca. 10 ns als konstant angenommen werden kann [53]. Wird für die Zeitaufnahme des Pulses ein Schwellendiskriminator verwendet, führt dies zu einem pulshöhenabhängigen Zeitpunkt des NIM-Signals, der unterschiedlich weit vom Pulsmaximum liegt. Eine pulshöhenunabhängige und damit eindeutige Zeitaufnahme bietet stattdessen ein constant fraction discriminator (CFD) an. In einem CFD wird ein Puls in zwei Teile geteilt⁴. Eine Hälfte des Pulses wird dann invertiert, mittels eines Delay-Kabels um einen konstanten Wert zeitlich verzögert und dann wieder mit der anderen Pulshälfte zusammengeführt. Das resultierende Signal besteht somit aus einem negativen und einem positiven Teil und hat einen einzigen Nulldurchgang. Die Besonderheit eines CFDs liegt nun darin, dass die Position dieses Nulldurchgangs nicht von der Pulshöhe abhängt und ein Zeitsignal immer zum Zeitpunkt eines bestimmten Bruchteils des Pulsmaximums erzeugt wird ($a/b = a'/b'$ in Abbildung 3.9). Um zu verhindern, dass jegliches elektronisches Rauschen zu einem NIM-Signal umgewandelt wird, wird für den CFD ein Schwellenwert für die Pulsstärke festgelegt. Im Idealfall wird dieser Wert so gewählt, dass einerseits so wenig wie möglich „falsche“ Hintergrundsignale in NIM-Signale umgewandelt werden und andererseits möglichst wenig echte Anodensignale herausgefiltert werden.

⁴ Das Aufteilungsverhältnis des Pulses wird im englischen als Fraction-Ratio bezeichnet und kann unterschiedlich gewählt werden.

Das mittels CFD-erzeugte NIM-Signal wird mit einem time to digital converter (TDC) in den Computer eingelesen. Für dieses Experiment wurde ein mehrkanaliger TDC mit einer Zeitauflösung von 25 ps verwendet [37, 53]. Dabei dient das MCP-Signal als Trigger für die Datenaufnahme. Nach dem Triggersignal wird ein Zeitfenster festgelegt, sodass alle Treffer innerhalb dieses Fensters zu einem Ereignis zusammengefasst werden [37]. Diese Ereignisse werden dann zusammen mit dem Photodioden- und Verzögerungsstufensignal mittels Cobold-Software von RoentDek im list mode file (LMF)-Format gespeichert. Diese Software bietet zusätzlich eine schnelle Online-Analyse der Daten und ermöglicht, damit den Einfluss experimenteller Parameter (wie z. B. Laserintensität) schon während der Messung zu beobachten und gegebenenfalls anzupassen.

4 Datenanalyse

In dem vorherigen Kapitel wurde zum einen der experimentelle Aufbau zur Durchführung der Coulomb-Explosion und die anschließende Detektion der Fragmente und zum anderen die Auslese-Elektronik zur Verarbeitung und Speicherung der Daten vorgestellt. In den LMF-Dateien werden alle Zeitparameter Ereignis für Ereignis gespeichert, sodass das ganze Experiment auf dem Rechner nachträglich virtuell wiederholt werden kann. Dies ermöglicht, dass die Kalibrierung des Detektors und Spektrometers erst nach dem echten Experiment unternommen werden kann. In diesem Teil der Arbeit wird die Analyse der in LMF-Dateien gespeicherten Rohdaten in Detail beschrieben, die sich von der Kalibrierung des Detektors bis hin zur Impulsberechnung einzelner Fragmente erstreckt. Diese Analyse wird mit einem auf C++ (zur Bearbeitung der Dateien) und ROOT [61] (zur Erstellung von Histogrammen) basierenden Analysepaket LMF2ROOT durchgeführt.

Bevor mit der richtigen Auswertung, also die Berechnung der Teilchenimpulse, begonnen werden kann, müssen die in den LMF-Dateien gespeicherten Zeiten bzw. Zeitdifferenzen in die Zeit bzgl. des Ionisationszeitpunkts und die Position auf dem Detektor umgerechnet werden.

4.1 Kalibrierung des Detektors und Ortsberechnung

Zusätzlich zu den physikalisch eindeutigen und bedeutsamen Ereignissen werden auch fehlerbehaftete, nicht eindeutige oder auch unvollständige Daten in die LMF-Dateien hineingeschrieben, weswegen nicht alle Ereignisse ohne weiteres für die Zeit- und Ortsberechnung übernommen werden können. In der nachfolgenden Liste werden die konkreten Problematiken aufgelistet und die entsprechend zu kalibrierenden Parameter des Detektors bzw. die Methodik zur Handhabung solcher Ereignisse vorgestellt.

- Bei der Datenaufnahme können elektronische Fehler als Signale aufgefasst und fälschlicherweise zu einem Ionisationsereignis zugeordnet werden.

Ein Kriterium für das Aussortieren solcher Ereignisse bietet die durch die bekannte Länge der Anode begrenzte maximale Laufzeit, die ein Signal, das an einem Ende der Anode ausgelöst wird, haben kann. Nur die Pulse, deren Laufzeiten dieses Zeitmaximum nicht überschreiten, sind physikalisch sinnvoll.

- Bei manchen Vielteilchen-Ereignissen werden durch mehrere Teilchen mehrere Anodensignale zeitlich so nah aneinander erzeugt werden, dass es zuerst keine eindeutige Kombinationsmöglichkeit der Pulse zu Pulspaaren möglich ist. Wenn die Pulse in falscher Kombination zu einem Teilchen zugeordnet werden, führt dies zu einer falschen Ortsberechnung.

Um die zu demselben Teilchen gehörenden Pulse zu identifizieren, macht man sich zu Nutze, dass die Laufzeitsumme beider Pulse auf dem Anodendraht eine von Auftreffort unabhängige Größe ist. Es stellt sich jedoch heraus, dass die experimentell gemessene Laufzeitsumme nur im Rahmen von wenigen Nanosekunden eine Konstante ist. Deswegen wird bei der Kalibrierung des Detektors eine ortsabhängige Korrektur der Zeitsumme durchgeführt.

- Zusätzlich zu den falschen Ereignissen können auch unvollständige Ereignisse erfasst werden, also solche, bei denen die Elektronik nicht alle sechs Anodensignale aufnimmt. Dies ist z. B. der Fall, wenn mehrere Signale innerhalb der elektronischen Totzeit auftreten, oder Signale aufgrund der Dispersion verloren gehen.

In solchen Fällen können trotzdem aus der redundanten Information der Hexanode die vollständigen Ereignisse rekonstruiert werden. Dies geschieht durch eine Resort-Software von A. Czasch (RoentDek).

Für eine Hexanode mit den als u , v und w gekennzeichneten drei Lagen, können nun die Auftrefforte jeweils aus zwei der drei Anodenlagen wie folgt berechnet werden [37, 48, 62]:

$$\begin{aligned}
 x_{uv} &= u + x_{\text{off}} \\
 y_{uv} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v) + y_{\text{off}} \\
 x_{uw} &= x_{uv} \\
 y_{uw} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u) + y_{\text{off}} \\
 x_{vw} &= (v + w) + x_{\text{off}} \\
 y_{vw} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) + y_{\text{off}}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

mit

$$\begin{aligned}
 u &= (t_{u1} - t_{u2}) \cdot d_u \\
 v &= (t_{v1} - t_{v2}) \cdot d_v \\
 w &= (t_{w1} - t_{w2}) \cdot d_w + w_{\text{off}}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

t_{ij} sind die Laufzeiten der Signale, wobei der Index $i = u, v$ oder w die verschiedenen Anoden-Lagen und $j = 1$ oder 2 die beiden Enden der jeweiligen Anode kennzeichnet. Mit den Umrechnungsfaktoren d_i werden die Anodenlaufzeiten (in ns) in Ort (in mm) umgerechnet.

Werden alle sechs Anodensignale von der Hexanode registriert, ist der Ort der Teilchen überbestimmt. Um die Eindeutigkeit der Ortsbestimmung zu sichern, werden die drei Anodenschichten relativ zueinander mit Hilfe der Parameter w_{off} und d_i richtig kalibriert. Theoretisch gesehen müssen alle Skalenfaktoren d_i denselben Wert haben, wenn die drei Anodenschichten total identisch in ihrer Länge und Windungsbeschaffenheit sind, was praktisch nicht der Fall ist. Für die Bestimmung von d_i mit der Resort-Software wird deswegen einer der Skalenfaktoren auf einem, über die bekannte MCP-Größe, bekannten Wert¹ festgehalten und die anderen zwei Faktoren werden variiert, bis eine Kombination mit bestmöglicher Übereinstimmung der Auftrefforte erreicht wird. Zusätzlich müssen für die konsistente Positionsbezeichnung die Koordinaten von einer der drei Schichten relativ zu den anderen zwei verschoben werden. Dies wird durch den Parameter w_{off} erreicht, der so angepasst wird, dass, wenn u und v null sind, auch w null ist.

Damit die Koordinaten x und y die Position der Ionen auf der MCP wiedergeben, enthalten die Gleichungen 4.1 zwei Offset-Parameter x_{off} und y_{off} . Diese sorgen dafür, dass die Position ($x = 0, y = 0$) der Mitte der MCP entspricht und das Detektorabbild um diesen Ursprung symmetrisch ist. Hier sei noch kurz erwähnt, dass bei der späteren Impulsberechnung eine zusätzliche Anpassung von x und y notwendig ist, da erstens der Detektor nicht perfekt auf die Reaktionszone zentriert ist und zweitens die longitudinale Jetgeschwindigkeit zu einem zusätzlichen Positionsoffset der Ionen auf dem Detektor führt.

4.2 Flugzeitberechnung

Wie schon in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, werden die Laserpulse von einer Photodiode außerhalb der COLTRIMS-Kammer detektiert. Da der Abstand zwischen zwei Laserpulsen $10 \mu\text{s}$ beträgt und damit größer als die Flugzeiten der für die Messung relevanten Ionen ist², kann zu jedem Coulomb-Explosionsereignis eindeutig der richtige Laserpuls zugeordnet werden. Um die Flugzeit eines Ions im Spektrometerfeld zu berechnen, muss jedoch der genaue Ionisationszeitpunkt bekannt sein, damit die Zeitdifferenz des MCP-Signals (t_{MCP}) und des Ionisationszeitpunkts bestimmt werden kann. Um aus den von der Photodiode gemessenen Zeiten t_{Diode} den Ionisationszeitpunkt relativ zum MCP-Signal bestimmen zu können muss das Diodensignal um eine Zeit t_0 verschoben werden. Dadurch wird erstens die Laufzeit der Laserpulse bis zur Reaktionszone und zweitens die, von dem MCP-Signal verschiedene, Si-

¹ MCP-Durchmesser geteilt durch maximale Laufzeitdifferenz der entsprechenden Anodenschicht

² Die Flugzeit aller für die Messung relevanten Ionen lag unter $6 \mu\text{s}$.

gnalweglänge des Diodensignals berücksichtigt. Die Flugzeit t_{TOF} ³ der Ionen ergibt sich dann wie folgt [37]

$$t_{\text{TOF}} = t_{\text{MCP}} - t_{\text{Diode}} + t_0 \quad (4.3)$$

Für die genaue Bestimmung von t_0 aus den Messdaten behilft man sich zuerst mit dem, mit $t_0 = 0$ berechneten, Flugzeitspektrum der Messung. Außer den Ionen aus dem Gasstrahl enthält das Flugzeitspektrum auch die Flugzeiten von Restgasionen wie H_2^+ , N_2^+ und H_2O^+ (siehe Abbildung 4.1). Aus der am ionenseitigen Spektrometer der Länge s_{acc} angelegten Spannung U werden die Flugzeiten der typisch vorkommenden Restgasionen der Masse m und Ladung q wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} E_{\text{P}} &= E_{\text{K}} \\ \Rightarrow qU &= \frac{m \cdot v^2}{2} \quad \text{mit } v = \frac{s_{\text{acc}}}{t_{\text{TOF}}} \\ \Rightarrow t_{\text{TOF}} &= \frac{s_{\text{acc}}}{\sqrt{2U}} \cdot \sqrt{\frac{m}{q}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnen E_{P} und E_{K} die potentielle und kinetische Energie und v die Geschwindigkeit der Ionen. Obwohl die Länge des Spektrometers mit Messungenauigkeit behaftet ist (siehe Abschnitt 4.3), ermöglicht diese Berechnung die Identifizierung der Massen im Flugzeitspektrum. Werden nun die Flugzeiten der identifizierten Ionen gegen $\sqrt{m/q}$ aufgetragen, folgt aus der linearen Regression der t_{TOF} -Achsen-Schnittpunkt (t_{TOF} für $\sqrt{m/q} = 0$), der der Zeitverschiebung t_0 entspricht.

4.3 Kalibrierung des Spektrometers

Die Länge des Spektrometers unterliegt zwangsläufig der Messungenauigkeit beim Ausmessen. Hinzukommt, dass die Position der Reaktionszone, und damit die effektive Länge des Spektrometers, von Experiment zu Experiment bei der Einstellungen der idealen Überlappung zwischen dem Laserstrahl und dem Gasstrahl variiert. Das elektrische Feld E wird über die am Spektrometer anliegende Spannung berechnet. Dabei geht wiederum die fehlerbehaftete Länge des Spektrometers in die Berechnung ein.

Für die präzisere Bestimmung dieser Größen muss das Spektrometer kalibriert werden. Dies kann am besten mit Hilfe eines sogenannten Photoion-Photoion-Coincidence (PiPiCo)-Spektrums erreicht werden. Im Fall von Zweiteilchen-Aufbrüchen, werden in diesem Spektrum die Flugzeiten beider Ionen gegeneinander aufgetragen⁴. Somit entstehen charakteristische Linien für verschiedene Aufbrüche (siehe Abbildung

³ Die Abkürzung TOF steht hier für die englische Bezeichnung der Flugzeit: Time of flight

⁴ Das PiPiCo-Spektrum verdeutlicht den Vorteil einer Koinzidenzmessung, denn es erlaubt die Trennung von solchen Aufbruchkanälen unterschiedlicher Massen und Ladungszustände, die in der Flugzeitverteilung teilweise überlappen, siehe [48].

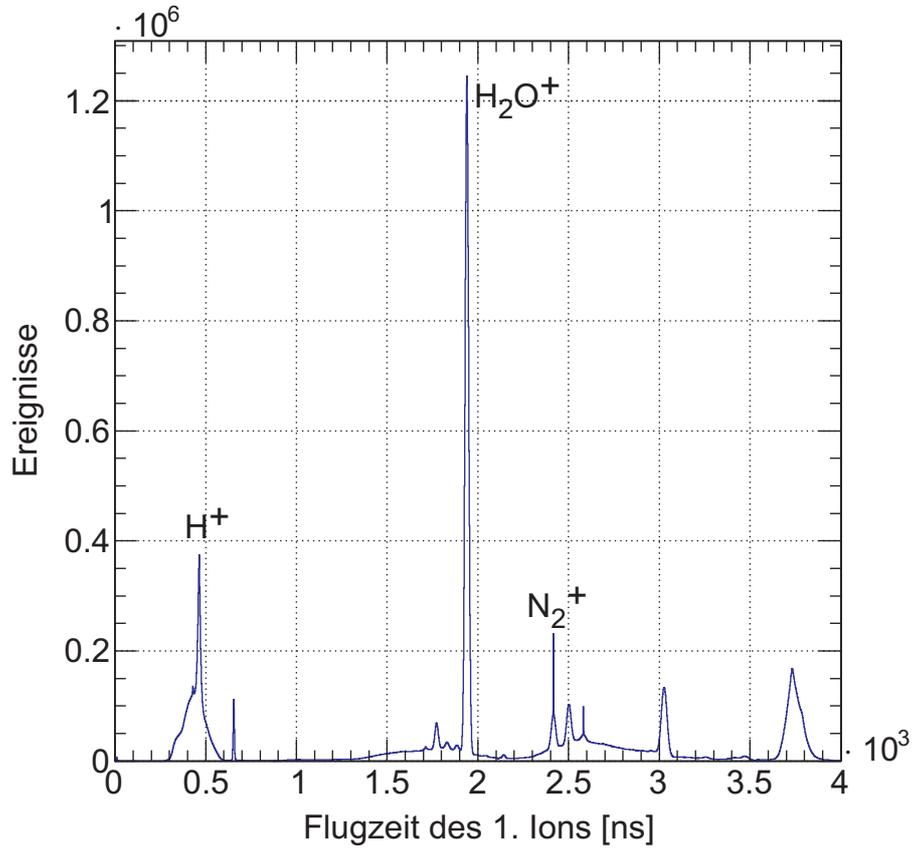


Abbildung 4.1: Beispiel eines Flugzeitspektrums. Auf der x-Achse ist die Flugzeit der Ionen aufgetragen, während die y-Achse die Anzahl der Ereignisse wiedergibt. Für die Erstellung dieses Spektrums wurde pro Messereignis nur das erste Ion, das auf dem Detektor landet, betrachtet. Bei bekannter Feldstärke und Länge des Spektrometers lassen sich charakteristische Linien der Restgasionen (z. B. H_2^+ , N_2^+ und H_2O^+) identifizieren.

4.2). Wie bei der Bestimmung von t_0 im Abschnitt 4.2, werden auch hier unter anderem bekannte Restgasaufbrüche identifiziert. Die schwarzen Linien in der Abbildung 4.2 kennzeichnen benutzerdefinierte Aufbrüche in deren Berechnung die Parameter E und s_{acc} eingehen. Diese Parameter werden so lange variiert, bis die berechneten Linien mit den gemessenen Aufbrüchen überlappen. Somit wird eine Kalibrierung des Spektrometers erreicht.

4.4 Datenvorsortierung

Nach der oben beschriebenen Kalibrierung des Detektors und des Spektrometers und der Rekonstruktion unvollständiger Ereignisse liegen nun der Zeitpunkt und der Ort jedes Ereignisses vor. Aus diesen Dateien können nun die für die Messung relevanten Ereignisse heraus selektiert werden. Die Kriterien für solch eine Selektion können abhängig vom Experiment beliebig festgelegt werden. Das Datenanalysepaket LMF2ROOT beinhaltet einige vordefinierte Vorsortierer (im englischen: Presorter). Für dieses Experiment wurde wahlweise der Presorter „N_PARTICLE“ oder „SUMDIFF“ verwendet. Mit dem Presorter N_PARTICLE wurden nur die Ereignisse heraus gewählt, die mindestens vier Ionen beinhalten. Somit konnten nicht nur alle Teilfragmentationen der in dieser Arbeit verwendeten 5-atomigen Moleküle in größere Fragmente, sondern auch einige Restgas Ionisationsprodukte, aussortiert werden. Mit dem Presorter SUMDIFF wurde für Aufbrüche mit einer bestimmten vorgegebenen Anzahl (N) von Fragmenten ein Fenster für eine Flugzeitsumme (t_{sum}) und eine Flugzeitdifferenz (t_{diff}) definiert. Diese wurden wie folgt berechnet:

$$t_{\text{sum}} = \sum_0^N t_i \quad (4.5)$$

$$t_{\text{diff}} = \sum_{M+1}^N t_i - \sum_0^M t_i \quad (4.6)$$

Dabei ist $M = N/2$ falls N gerade und $M = (N/2) + 1$ falls N ungerade. In dieser Summen- oder Differenzbildung gehen die Fragmente in der Abfolge der steigenden Flugzeit ein. Für jeden Aufbruch liefert diese Summen-Differenz-Kombination der Flugzeiten eine eindeutige Signatur. Alle Ereignisse die nicht weiter ausgewertet werden sollen, können durch eine geeignete Wahl des SUMDIFF-Fensters verworfen werden.

Die Auftrefforte und Flugzeiten der vorsortierten Ereignisse werden in eine ROOT-Datei hinein geschrieben. Diese Datei dient dann als Ausgangspunkt für die physikalische Analyse: nämlich die Impulsberechnung.

4.5 Berechnung der Ionenimpulse

Die x und y-Komponenten des Ionenimpulses rühren nur aus der ursprünglichen Geschwindigkeit der Ionen (der Masse m und Ladung q)

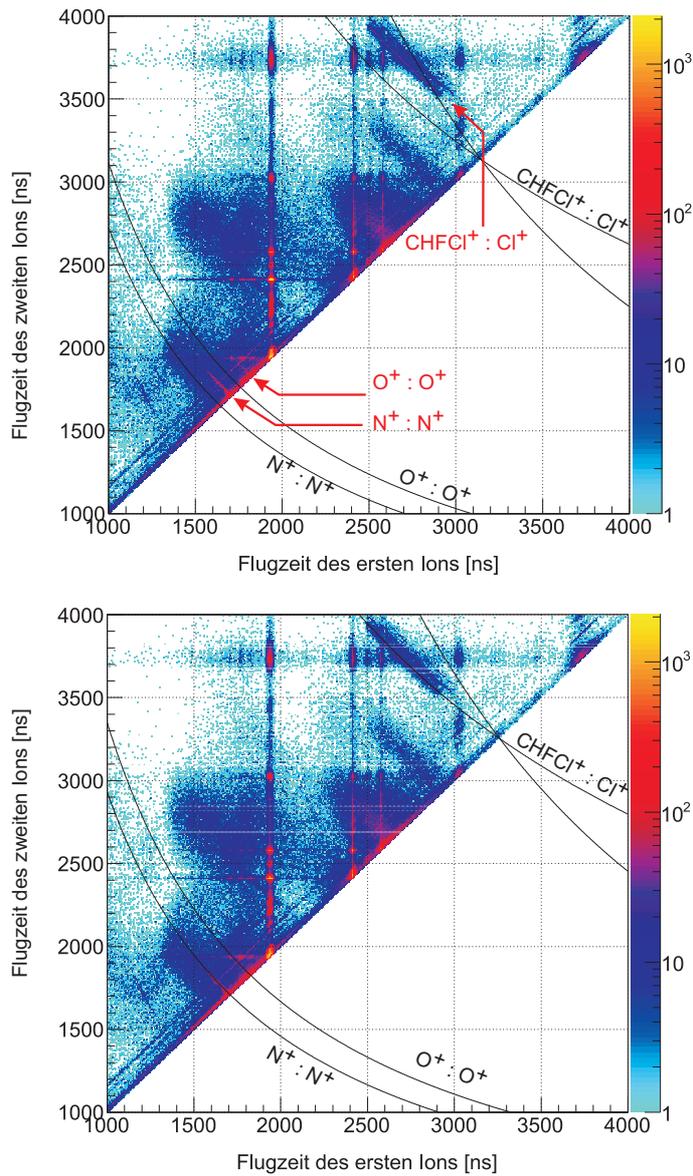


Abbildung 4.2: Beispiel von Zweiteilchen-PiPiCo-Spektren, die bei der Messreihe mit Dichlorfluormethan ($CHFCl_2$) aufgenommen wurden. Auf der x- und y- Achsen sind jeweils die Flugzeiten des ersten und des zweiten Ions aufgetragen. Neben den Aufbruch des zu messenden Moleküls $CHFCl_2$ können auch Restgas-Aufbrüche wie $O^+ : O^+$ und $N^+ : N^+$ zu erkennen (oben). Die schwarzen Linien kennzeichnen benutzerdefinierte Aufbrüche in derer Berechnung die Parameter E und s_{acc} eingehen. Für die Kalibrierung des Spektrometers werden diese Parameter so lange variiert, bis die berechneten Linien mit den gemessenen Aufbrüchen überlappen (unten).

und können aus dem Auftreffort auf dem Detektor (x, y) und aus der Flugzeit (t_{TOF}) wie folgt berechnet werden:

$$p_x = \frac{m \cdot x}{t_{\text{TOF}}} \quad (4.7)$$

$$p_y = \frac{m \cdot y}{t_{\text{TOF}}} \quad (4.8)$$

In der z-Richtung (Flugzeitrichtung) werden die Ionen durch das elektrische Feld E über die ionenseitige Spektrometerstrecke s_{acc} beschleunigt. Dadurch ergibt sich der Impuls in der Flugzeitrichtung aus

$$p_z = \frac{m \cdot s_{\text{acc}}}{t_{\text{TOF}}} - \frac{q}{2} \cdot E \cdot t_{\text{TOF}} \quad (4.9)$$

Für den ersten Anlauf der Impulsberechnung werden in der Analyse-datei die Parameter t_0 , s_{acc} und E (definiert in Abschnitt 4.2 und 4.3) eingegeben. Die so erstellten Histogramme dienen nun als Basis für die weiteren notwendigen Parameteranpassungen.

Das Laborkoordinatensystem wird über die Ausbreitungsrichtung des Lasers und des Gasstrahls festgelegt. Die x und y -Werte des Detektors jedoch müssen gegebenenfalls je nach Orientierung der Hexanode um ein Vielfaches von 30° relativ zu dem Basiskoordinatensystem gedreht werden. Hinzu kommt, dass die absolute Position der Reaktionszone durch die optimale Überlappung beider Strahlen vorgegeben wird und in der Realität nie genau auf dem festmontierten Detektor zentriert ist. Deswegen muss bei der Impulsberechnung der Wert der Drehung und, wie im Abschnitt 4.1 erwähnt, der Verschiebung (x_0, y_0) der x und y -Werte des Detektors bestimmt werden.

Eine andere Korrektur in der y -Richtung folgt aufgrund der Geschwindigkeit des Gasstrahls. Die umgekehrten Bewegungsgleichungen 4.8 und 4.9 gehen von der Annahme aus, dass die zu ionisierenden Moleküle einen Anfangsimpuls von null besitzen. Insbesondere in der Propagationsrichtung des Gasstrahls besitzen die Moleküle jedoch eine nicht vernachlässigbare Geschwindigkeit v_0 , was eine Korrektur von p_y erfordert.

Unter Betrachtung der oben genannten Korrekturen ergeben sich die in den Gleichungen 4.8 und 4.9 eingehenden Koordinaten (x, y) , wie folgt aus der Position (x_d, y_d) auf dem Detektor:

$$\begin{aligned} x &= (x_d \cos \phi + y_d \sin \phi) + x_0 \\ y &= (-x_d \sin \phi + y_d \cos \phi) + y_0 + v_0 t_{\text{TOF}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dabei ist ϕ der Winkel, um den die Drehung der Detektor-Koordinaten erfolgt.

Die relative Orientierung und Position des Detektors sowie die Geschwindigkeit der Gasmoleküle werden aus dem in Abbildung 4.3 (oben) dargestellten Histogramm ersichtlich. Hier wird die Flugzeit gegen den Auftreffort (wahlweise x oder y -Position des Detektors) aufgetragen. Nach Anpassung der Parameter ϕ, x_0, y_0 und v_0 erhält man nun die

korrigierten Koordinaten für die Impulsberechnung. Dies ist dann in der Abbildung 4.3 (unten) zu sehen. Die Verteilung aller Ionen unterschiedlicher Massen liegt nun symmetrisch zu der x-Achse (gleiches gilt für die y-Achse).

Zur letzten Optimierung der Parameter, wird die Impulserhaltung überprüft. Dazu werden jeweils zwei der drei Summenimpulskomponenten aller Ereignisse eines bestimmten Aufbruches gegeneinander aufgetragen und die Parameter gegebenenfalls so angepasst, dass die Summenimpulsverteilung in allen Raumrichtungen um den Ursprung symmetrisch ist.

4.6 Identifizierung und Zuordnung der Fragmente in Vielteilchen-Aufbrüchen

Beim Coulomb Explosion Imaging führt die Ionisation des Gasstrahls zu verschiedenen Aufbruchskanälen des Moleküls. Für die Analyse der Vielteilchen-Aufbrüche müssen zuerst die bei der Fragmentation entstehenden Massen identifiziert werden. Die beste Möglichkeit dafür bietet die Flugzeit. Jedoch können die Flugzeiten in Fällen, bei denen mehrere Ionen sich nur wenig in der Masse unterscheiden, überlappen und sind somit kein hinreichendes Kriterium für die Massenidentifizierung. Gerade, wenn es sich um Isotope handelt, wie es in diesem Experiment der Fall ist, müssen zum einen die aus einem einzelnen Aufbruch stammenden Isotope und zum anderen die verschiedenen Aufbruchskanäle, die sich nur in einem oder in mehreren Isotopen unterscheiden, eindeutig erkannt und getrennt werden.

Für die Analyse solcher Vielteilchen-Ereignisse wurde von Allan Johnson und Martin Pitzer⁵ ein rekursiver Algorithmus, basierend auf der Publikation [63], implementiert und entwickelt. Dieser Algorithmus wird in [37] detailliert vorgestellt, weswegen an dieser Stelle auf die Beschreibung genauer Arbeitsschritte des Algorithmus verzichtet wird und nur das physikalische Konzept hinter der Analyse kurz erläutert wird.

Da die Flugzeitverteilung der Fragmente alleine für die Zuordnung zu den Treffern auf dem Detektor unter Umständen nicht ausreicht, wird die Impulserhaltung der Aufbrüche überprüft. Dazu werden von dem Algorithmus für jedes Ereignis alle Kombinationen der in Frage kommenden Massen durchprobiert und die Summenimpulse berechnet. Das Ereignis wird dann dem Aufbruch zugeordnet, für den der Summenimpuls am kleinsten ist.

⁵ Arbeitsgruppe von Prof. Dörner, Experimentelle Atom- und Molekülphysik am Institut für Kernphysik (IKF), J. W. Goethe Universität, Frankfurt

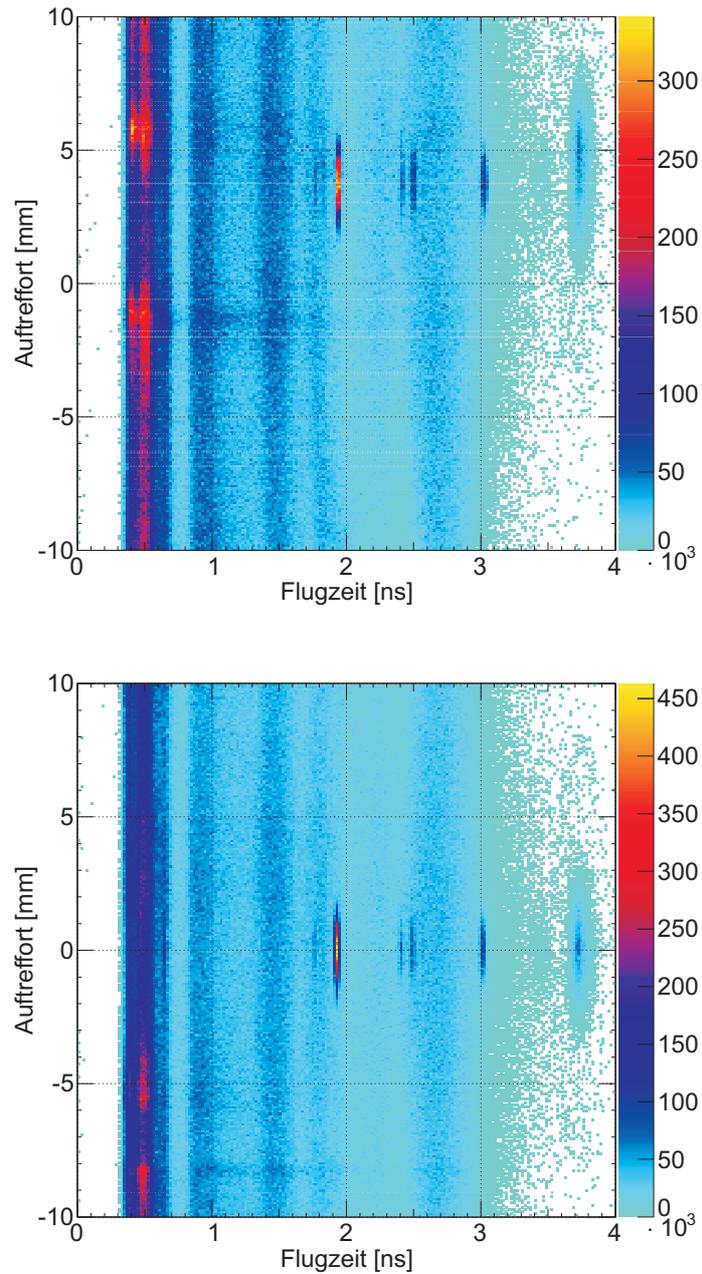


Abbildung 4.3: Beispiel von Histogrammen bei denen, für das erste Ion auf dem Detektor, die x- Komponente des Auftrefforts auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen ist. In oberen Histogramm ist der Auftreffort ohne Korrektur, also im Rohzustand eingetragen. Durch die Anpassung der relativen Orientierung und Position des Detektors sowie die Geschwindigkeit der Gasmoleküle wird der Auftreffort zurecht geschoben (unten). Nach der Korrektur ist die Verteilung aller Ionen auf null zentriert und liegt somit symmetrisch zu der x-Achse.

5 Experimentelle Durchführung und Ergebnisse

Die Zielsetzung dieser Arbeit kann in zwei Aspekte unterteilt werden. Zum einen wurde die Rolle der Deuterierung von Molekülen bei der Konfigurationsbestimmung mittels COLTRIMS-Methode untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die Ergebnisse von deuterierten und nicht-deuterierten chiralen Molekülen miteinander verglichen. Als passender Kandidat wurde dafür Dichlorfluormethan (CHFCl_2) gewählt. Zum anderen wurde die Erfassung möglicher Konfigurationsänderungen in angeregten Molekülen, die im Grundzustand planar sind, angestrebt. Dafür wurde deuterierte Methansäure (CHOOD) gewählt. Im folgenden werden neben den genauen Auswahlkriterien der Moleküle, die experimentelle Durchführung und die Ergebnisse vorgestellt.

5.1 Dichlorfluormethan

Die ersten Messungen von chiralen Konfigurationen mittels Coulomb Explosion Imaging, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dörner¹, wurden an dem prototypischen chiralen Molekül, Bromchlorfluormethan (CHBrClF) [64, 37] durchgeführt. Nach der gelungenen Händigkeitbestimmung der CHBrClF -Enantiomere wurde die COLTRIMS-Methode auch erfolgreich bei der Konfigurationsbestimmung von dem isotopenchiralen Molekül, Bromdichlormethan (CHBrCl_2) eingesetzt. Gemäß der Definition der Chiralität, ist das Molekül CHBrCl_2 nämlich nur dann chiral, wenn die vier Atome, die mit dem Kohlenstoffatom eine Bindung eingehen, unterscheidbar sind. Dies ist nur gegeben, wenn es sich bei den Chloratomen um zwei verschiedene Isotope handelt, man spricht dann von Isotopenchiralität. Die Herausforderung bei der Konfigurationsbestimmung von isotopenchiralen Molekülen liegt bei der eindeutigen Unterscheidung der Isotope, trotz ihres geringen Massenunterschieds. Dank der guten Impulsauflösung der COLTRIMS-Methode, war auch bei der Untersuchung von Isotopenchiralität eine eindeutige Zuordnung der Massen möglich.

Bei der Analyse der Messergebnisse von CHBrClF und CHBrCl_2 ergab sich, dass die Händigkeit der Enantiomere schlechter definiert ist, wenn Protonenimpulse in die Berechnung eingingen [37]. Dies lässt sich wie folgt begründen: In der COLTRIMS-Kammer wird das Mo-

¹ Experimentelle Atom- und Molekülphysik am Institut für Kernphysik (IKF), J. W. Goethe Universität, Frankfurt

lekül zuerst fragmentiert, und anschließend die einzelnen Fragmente im Impulsraum abgebildet. Würde der Impuls jedes ionisierten Fragments ausschließlich aus der Coulomb-Abstoßung herrühren, könnte aus dem Impulsraumabbild direkt über die Absolutkonfiguration des, von dem ionisierenden Laserstrahl ungestörten, Moleküls geschlossen werden. Dies ist jedoch eine idealisierte Annahme, denn durch den Laserpuls wird in dem Molekül eine Kerndynamik induziert. Gerade wenn das Molekül ein leichtes Atom wie Wasserstoff enthält, kann der Laserstrahl deutlich leichter eine Schwingung des Moleküls anregen. Im Fall von CHBrCl_2 liegen die Schwingungsdauern der CH-Bindung zwischen 10 und 30 fs [65], also kürzer als die Pulslänge des verwendeten Lasers (ca. 40 fs). Diese Schwingungen verschmieren das Impulsraumabbild erheblich. Zusätzlich kann durch das starke Laserfeld der sogenannte Proton-Migration-Prozess [66] (begleitet von der Umstellung der einzelnen Bindungen) vor der Coulomb-Explosion induziert werden. Dieser Proton-Migration-Prozess führt zu einer verbreiterten Impulsverteilung des Protons und möglicherweise zur Verfälschung der Molekülkonfiguration.

Um die soeben beschriebenen Effekte, die die Strukturbestimmung des Moleküls erschweren, zu reduzieren, ist es naheliegend, jedes Wasserstoffatom durch sein schwereres Isotop Deuterium zu ersetzen. Während, durch die doppelte Masse, eine Dämpfung der Moleküldynamik zu erwarten ist, lässt Deuterium die chemischen Eigenschaften des Moleküls praktisch unverändert. Falls sich die Konfiguration von Molekülen besser bestimmen lässt, wenn man sie deuteriert, kann die Deuterierung als Standardverfahren bei der Konfigurationsbestimmung vieler Wasserstoffatome enthaltender organischer Verbindungen eingesetzt werden. Vor allem würde es eine große Optimierung für alle auf Laserstrahlung basierenden Methoden der Konfigurationsbestimmung darstellen. Um die durch die Deuterierung erzielte Präzisionsänderung der Konfigurationsbestimmung zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Fragmentation von deuteriertem und nicht-deuteriertem Dichlorfluormethan (CHFCl_2 , Abb. 5.1) miteinander verglichen. Gegenüber CHBrCl_2 hat CHFCl_2 den Vorteil, dass Fluor ein Reinelement ist, während Brom in den Isotopen ^{79}Br und ^{81}Br vorkommt. Bei der Verwendung CHFCl_2 wird also, erstens die richtige Zuordnung der Massen bei jedem Aufbruch vereinfacht und zweitens wird die Gesamtstatistik nicht unnötig in mehrere Aufbruchskanäle, die sich nur in der Isotopen-Masse unterscheiden, unterteilt.

Damit die Datenaufnahme effektiv und optimiert stattfindet, müssen die experimentellen Parameter vor der Messung sorgfältig angepasst werden. Dazu gehören in erster Linie die Proben temperatur, das angelegte elektrische Feld und die Laserleistung.

Die Proben temperatur bestimmt den Dampfdruck und gibt damit den Vordruck an der Düse und die Targetdichte in der Reaktionszone vor. Finden in dem Experiment unabhängige Ionisationen bzw. Frag-

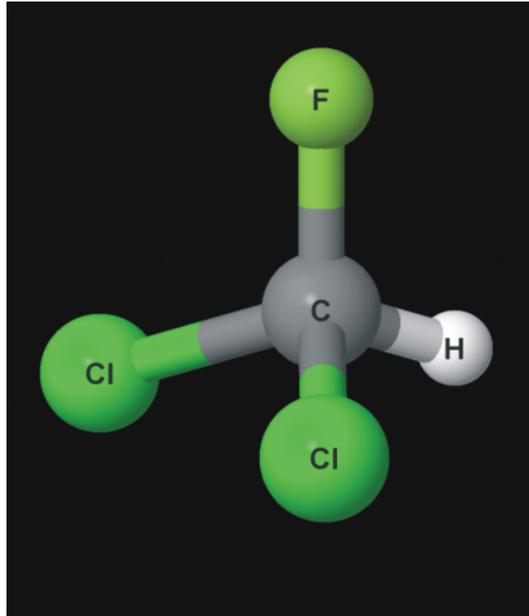


Abbildung 5.1: Die molekulare Struktur von Dichlorfluormethan (erstellt in Jmol [67]).

mentationen verschiedener Moleküle in einem einzelnen Laserpuls statt, können falsche Koinzidenzen auftreten. Um dies zu vermeiden, muss die von der Targetdichte abhängige maximale Ionisationsrate auf ca. 20 kHz begrenzt werden, sodass sie deutlich unter der Repetitionsrate des Lasers (100 kHz) liegt. Bei den in dieser Arbeit vorliegenden experimentellen Bedingungen wird erfahrungsgemäß eine Ionisationsrate von ca. 20 kHz erzeugt, wenn der Dampfdruck der Probe bei Raumtemperatur von 20 °C einige kPa beträgt. Der Dampfdruck von CHFCl_2 beträgt jedoch 153,1 kPa bei 20 °C [68]. Um bei passender Intensität (siehe nächsten Absatz) die Ionisationsrate unter 20 kHz zu halten, wurde die Probe während der Messung auf ca. -30 °C gekühlt²

Für die Händigkeitsbestimmung der Moleküle wird das Impulsraumabbild der vollständigen Fragmentation rekonstruiert³. Da die Fünfteilchenaufbruchrate mit der Laserintensität steigt, wurde die Laserleistung mit ca. 1,13 W so gewählt, dass sie die maximale Fünfteilchenaufbruchrate liefert, ohne eine Gesamtrate von 20 kHz zu überschreiten. Einen guten Überblick der vollständigen Fragmentationsrate während der Messung liefert das Fünfteilchen-PiPiCo-Spektrum, wie es in Abb. 5.2 für CHFCl_2 dargestellt ist.

² Für das Kühlen der Probe wurde der Probenbehälter während der Messung über einem Stickstoffbad gelagert.

³ Prinzipiell reicht es aus, die vierfache Fragmentation für die Konfigurationsbestimmung heranzuziehen. Dies führt jedoch zu keiner wesentlichen Verbesserung der Statistik, und sogar zu einer schlechten Nachweiseffizienz im Vergleich zu einem Fünfteilchen-Aufbruch [37]

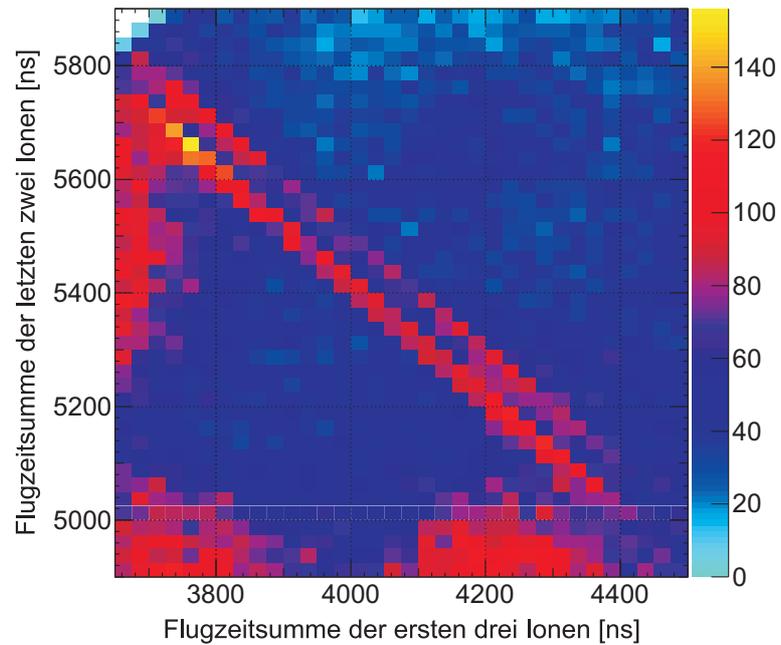


Abbildung 5.2: Das Fünfteilchen-PiPiCo-Spektrum aus der Messung von CHFCl_2 . Auf der x- und y-Achsen sind die Summen der Flugzeiten von jeweils den ersten drei Ionen und den letzten zwei Ionen auf dem Detektor aufgetragen. Die parallelen Linien in dem Spektrum gehören zu den vollständigen Aufbruch der verschiedenen Isotopen von CHFCl_2 , wobei in diesem Spektrum nicht alle drei zu den Isotopen $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ und $\text{CHF}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ gehörenden Linien deutlich erkennbar sind. Die Auflösung solcher Aufbrüche, die sich nur wenig in der Masse unterscheiden, verbessert sich deutlich bei der endgültigen Analyse.

Die Stärke des elektrischen Feldes entscheidet über eine gute Impulsauflösung der Messung in der Flugzeitrichtung und muss an die in dem Experiment vorkommenden Massen angepasst werden (siehe Gleichung 4.9). Gemäß des natürlichen Isotopenverhältnisses der Chloratome, enthält die CHFCl_2 Probe, zusätzlich zu den isotopenchiralen $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$, auch die nichtchiralen Moleküle $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ und $\text{CHF}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. Die an dem Spektrometer angelegte Spannung, wurde so gewählt, dass im Impulsraum die Ereignisse des chiralen Anteils der Probe eindeutig von dem Rest unterschieden werden konnten. Dies ergab ein Feld⁴ von 69 V/cm. Die Länge des ionenseitigen Spektrometers betrug 68,8 mm.

Nach der richtigen Wahl der experimentellen Parameter wurde die Datenaufnahme und die Analyse der Messungen an racemische Mischungen von CHFCl_2 und CDFCl_2 , wie in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellt, durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt ein Histogramm bei dem die Impulssumme aller Fragmente in der z-Richtung gegenüber der Impulssumme in der x-Richtung für CHFCl_2 aufgetragen ist⁵. Bei der Analyse wurde für den Aufbruchskanal, aus dem dieses Histogramm herrührt, angenommen, dass es sich bei den Fragmenten um C^+ , H^+ , F^+ , $^{35}\text{Cl}^+$, und $^{37}\text{Cl}^+$ handelt. Dementsprechend ist die Summenimpulsverteilung der Aufbrüche von Isotopenchiralen $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ bei z-Summenimpuls von 0 a.u. zentriert. Den $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ - und $\text{CHF}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Aufbrüchen werden dagegen falsche Massen des Chloratoms zugeordnet, sodass die Impulssummen in der Flugzeitrichtung von der 0 a.u. abweichen. Für CDFCl_2 ergibt sich ein analoges Bild (Abb. 5.4).

In der Tabelle 5.1 ist ein Vergleich zwischen den Isotopenanteilen der Probe, die gemäß der natürlichen Häufigkeit der Chlor-Isotope⁶ errechnet wurden, und die Statistik aus dem Impulssummen-Histogramm für CHFCl_2 (Abb. 5.3) dargestellt. Auch wenn die Messstatistik zuzüglich der statistischen Fehler, aufgrund unterschiedlichen Untergrundes, von den theoretisch errechneten Sollwert abweicht, gibt sie eine gute Einschätzung der Isotopenanteile der Probe wieder.

Um aus der Impulsverteilung der Fragmente, die Anteile beider Enantiomere in dem Racemat zu identifizieren, muss ein Parameter definiert werden, der die strukturelle Anordnung der Atome eindeutig wiedergibt. Dazu kann wie folgt vorgegangen werden [37]: Es werden Impulsvektoren zweier Atome ausgewählt, um eine Ebene zu definieren. Dann wird der Winkel, den die Impulsvektoren weiterer Fragmente mit der Normalen dieser Ebene bilden, betrachtet. Dieser Winkel dient dann als

4 Alle Parametereinstellungen wurden mit der nicht-deutერიerten Probe unternommen und für die deutერიerte Probe möglichst genau übernommen, um für den Vergleich beider Proben die gleiche experimentelle Voraussetzung zu erhalten.

5 In dieser gesamten Arbeit werden die Impulse in atomaren Einheiten („a.u.“ aus dem Englischen „atomic units“) angegeben.

6 Die zwei stabilen Isotope der Masse 35 u und 37 u von Chlor haben ein Isotopenverhältnis von 75,76 % zu 24,24 % [69].

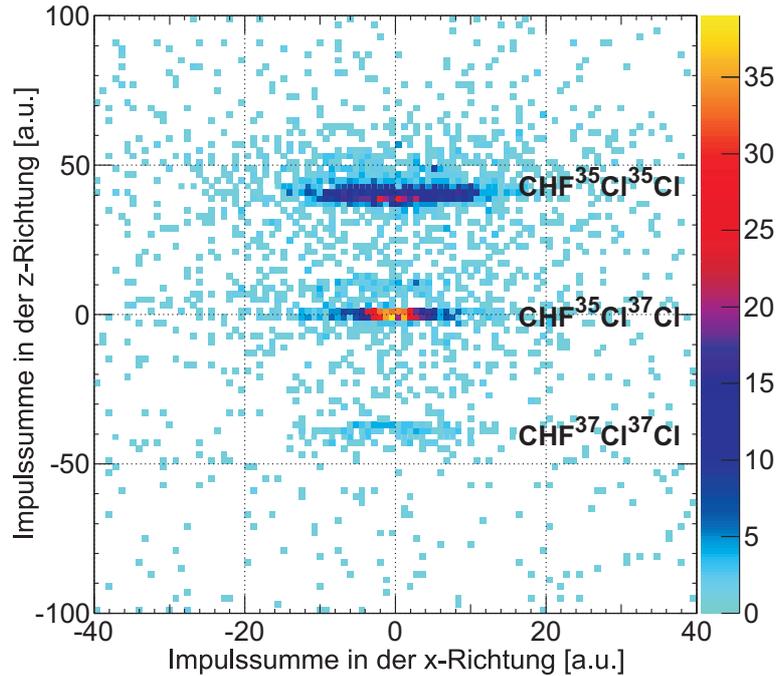


Abbildung 5.3: Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von CHFCl_2 . Die Impulssumme aller Fragmente in der z-Richtung ist gegen der Impulssumme in der x-Richtung aufgetragen. In der Flugzeitrichtung (z-Richtung), ist eine eindeutige Unterscheidung der verschiedenen Isotope ersichtlich. Bei der Erstellung dieses Histogramms wurde für den Aufbruchskanal angenommen, dass es sich bei den Fragmenten um C^+ , H^+ , F^+ , $^{35}\text{Cl}^+$, und $^{37}\text{Cl}^+$ handelt. Dementsprechend ist die Summenimpulsverteilung der Aufbrüche von isotopenchiralen $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ bei z-Summenimpuls von 0 a.u. zentriert. Den $\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ - und $\text{CHF}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Aufbrüchen werden dagegen falsche Massen des Chloratoms zugeordnet, sodass die Impulssummen in der Flugzeitrichtung von der 0 a.u. abweichen.

	Probenanteile errechnet aus der Isotopenhäufigkeit	Probenanteile errechnet aus der Messstatistik
$\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$	57,40 %	$53,26 \pm 2,86$ %
$\text{CHF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	36,73 %	$40,22 \pm 2,31$ %
$\text{CHF}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$	5,88 %	$6,52 \pm 0,65$ %

Tabelle 5.1: Ein Vergleich der Isotopenanteile der Probe aus der Messtatistik mit den, gemäß der natürlichen Häufigkeit der Chlor-Isotope, errechneten Erwartungswerten. Für die Fehlerberechnung wurde der statistische Fehler von $\sqrt{(\text{Ereigniszahl})}$ betrachtet.

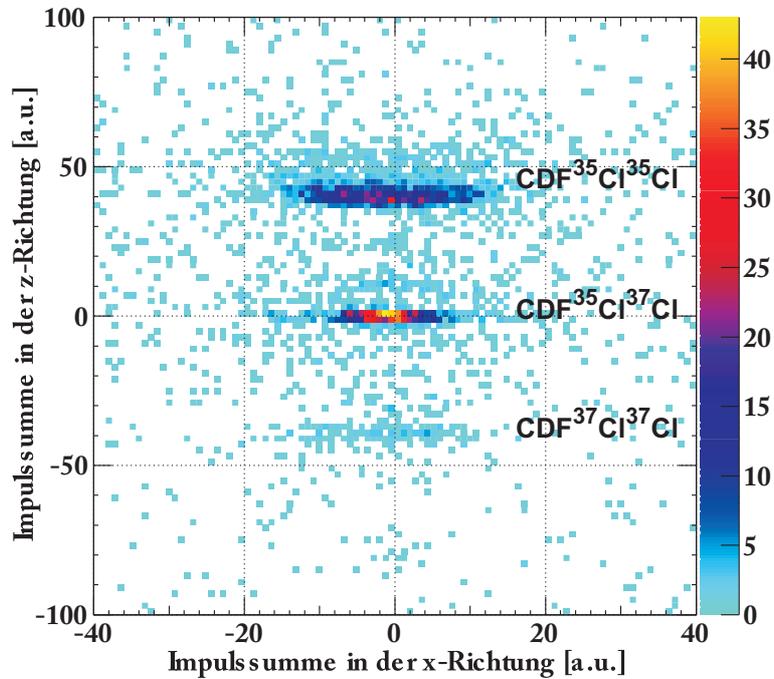


Abbildung 5.4: Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von CDFCl_2 . Die Impulssumme aller Fragmente in der z-Richtung ist gegen der Impulssumme in der x-Richtung aufgetragen. In der Flugzeitrichtung (z-Richtung), ist eine eindeutige Unterscheidung der verschiedenen Isotope ersichtlich. Bei der Erstellung dieses Histogramms wurde für den Aufbruchskanal angenommen, dass es sich bei den Fragmenten um C^+ , D^+ , F^+ , $^{35}\text{Cl}^+$, und $^{37}\text{Cl}^+$ handelt. Dementsprechend ist die Summenimpulsverteilung der Aufbrüche von isotopenchiralen $\text{CDF}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ bei z-Summenimpuls von 0 a.u. zentriert. Den $\text{CDF}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ - und $\text{CDF}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Aufbrüchen werden dagegen falsche Massen des Chloratoms zugeordnet, sodass die Impulssummen in der Flugzeitrichtung von der 0 a.u. abweichen.

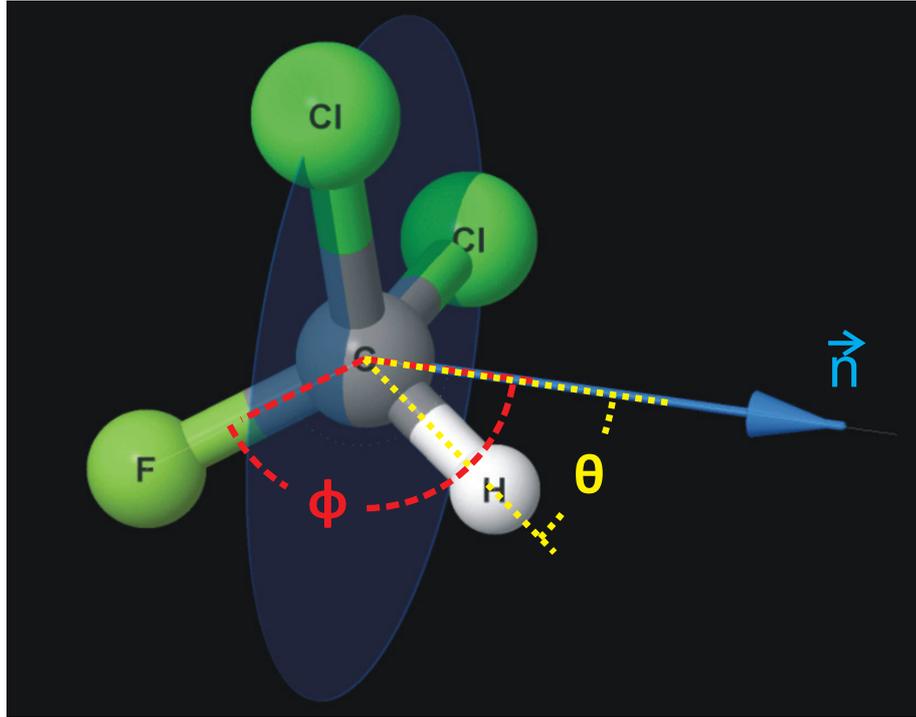


Abbildung 5.5: Die Definition der Winkelparameter für CHFCl_2 (erstellt in Jmol [67]).

ein Maß der Händigkeit, wie es im folgenden anhand des konkreten Beispiels ersichtlich wird.

Im Fall von CHFCl_2 wurde erst einmal das Vektorprodukt zwischen den Impulsvektoren beider Cl-Ionen gebildet, um die Normale der Ebene (\vec{n} , siehe Gl. 5.1) zu definieren. Anschließend wurde ein Skalarprodukt von jeweils den Impulsvektoren von H und F mit der Normalen gebildet und somit $\cos(\theta)$ bzw. $\cos(\phi)$ berechnet, wobei θ bzw. ϕ die Winkel zwischen \vec{n} und $\vec{P}_{\text{H/F}}$ kennzeichnen.

$$\vec{n} = \frac{\vec{P}_{35\text{Cl}} \times \vec{P}_{37\text{Cl}}}{|\vec{P}_{35\text{Cl}} \times \vec{P}_{37\text{Cl}}|} \quad (5.1)$$

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{n} \cdot \vec{P}_{\text{H}}}{|\vec{P}_{\text{H}}|} \quad \text{und} \quad \cos(\phi) = \frac{\vec{n} \cdot \vec{P}_{\text{F}}}{|\vec{P}_{\text{F}}|} \quad (5.2)$$

Abbildung 5.5 veranschaulicht die soeben beschriebenen Winkel θ und ϕ . Mit Hilfe dieser Winkelparameter kann ein Vergleich zwischen den Messergebnissen von CHFCl_2 und CDFCl_2 gezogen werden, um die Auswirkung der Deuterierung auf die Konfigurationsbestimmung zu analysieren. Die ausgewerteten Ergebnisse von $\cos(\theta)$ und $\cos(\phi)$ für alle vollständige Aufbrüche von CHFCl_2 sind in Abbildung 5.6 (oben) dargestellt. In der statistischen Verteilung sind die zu den zwei Enantiomeren zugehörigen Peaks ersichtlich. Der Komposition einer racemischen Probe entsprechend, enthalten die beiden Peaks ungefähr die

gleiche Anzahl von Ereignissen. Ein analoges Bild ergab sich auch für CDFCl_2 (Abbildung 5.6 (unten)), wobei für die Definition von $\cos(\theta)$ des Moleküls CDFCl_2 , das Deuterium- anstatt des Wasserstoffatoms herangezogen wurde.

Wie schon in der Einleitung dieses Abschnitts angesprochen, zeigt die Verbreiterung der statistischen Verteilung von $\cos(\theta)$ gegenüber $\cos(\phi)$ in der Abbildung 5.6 (oben) die ungenauere Definierbarkeit der Händigkeit, wenn der Impuls des Wasserstoffatoms in die Berechnung eingeht. Das Ersetzen von Wasserstoffatomen durch Deuterium zeigt jedoch, im Rahmen unserer Messbedingungen, keine beträchtliche Verbesserung der $\cos(\theta)$ -Verteilung, wie es aus den Abbildungen 5.6 (unten) und 5.7 zu entnehmen ist. Es lässt vermuten, dass auch die doppelte Masse des Deuteriums noch zu leicht ist, um eine gute Lokalisierung des Atoms zu bewirken. Fluor, das nächst schwerere Atom, das in der Händigkeitsbestimmung einbezogen werden konnte und einen merklichen Unterschied in der Auswertung darstellte, besitzt immerhin die neunfache Masse vom Wasserstoffatom. Nichtsdestotrotz ist es nicht auszuschließen, dass unter geeigneten Bedingungen der Effekt der Deuterierung auf die Enantiomeren-Bestimmung ersichtlich wird. Bei der Messung von CHBrClF in [37] gab es Hinweise darauf, dass eventuell eine bessere Trennung der Enantiomere erzielt werden kann, wenn für die Ionisation einzelne Photonen (Synchrotronstrahlung) statt Laserstrahlung verwendet wird. Dies könnte daher rühren, dass, in Gegensatz zu den längeren Laserpulsen, die einzelnen Photonen der Synchrotronstrahlung die Impulsverteilung der Fragmente nicht verbreitern. Dementsprechend könnte eine Wiederholung des Experiments mit der Synchrotronstrahlung eine entscheidende Verbesserung in den Messergebnissen mit sich bringen, um den Effekt der Deuterierung auf die Konfigurationsbestimmung messbar zu machen. Als eine andere Verbesserung käme auch die Verwendung solcher Laserpulse in Frage, deren Pulslänge deutlich kürzer im Vergleich zu der Schwingungsdauer der Moleküle ist.

5.2 Methansäure

Die erfolgreiche Identifizierung der enantiomerischen Anteile in einem Razemat mit der COLTRIMS-Methode legt einen soliden Grundstein für die Anwendung dieser Technik zur weiteren Erforschung der molekularen Struktur und Dynamik in verschiedenen Facetten der Chiralität. Ganz im Sinne dieser Motivation bietet es sich an, mit der COLTRIMS-Methode auch die Konfiguration solcher Moleküle zu untersuchen, die im Grundzustand zwar planar sind, aber angeregte chirale Zustände besitzen. Die besondere Bedeutung dieser Kategorie von Molekülen, zu denen auch die Mitglieder der Carbonylgruppen gehören, liegt in ihrem Potenzial als ideale Kandidaten für die Untersuchung der Paritätsverletzung, wie schon in Abschnitt 2.3 dargelegt. Als einer der einfachsten Mitglieder der Carbonylgruppe wurde in [20] Formylfluoride (HFCO)

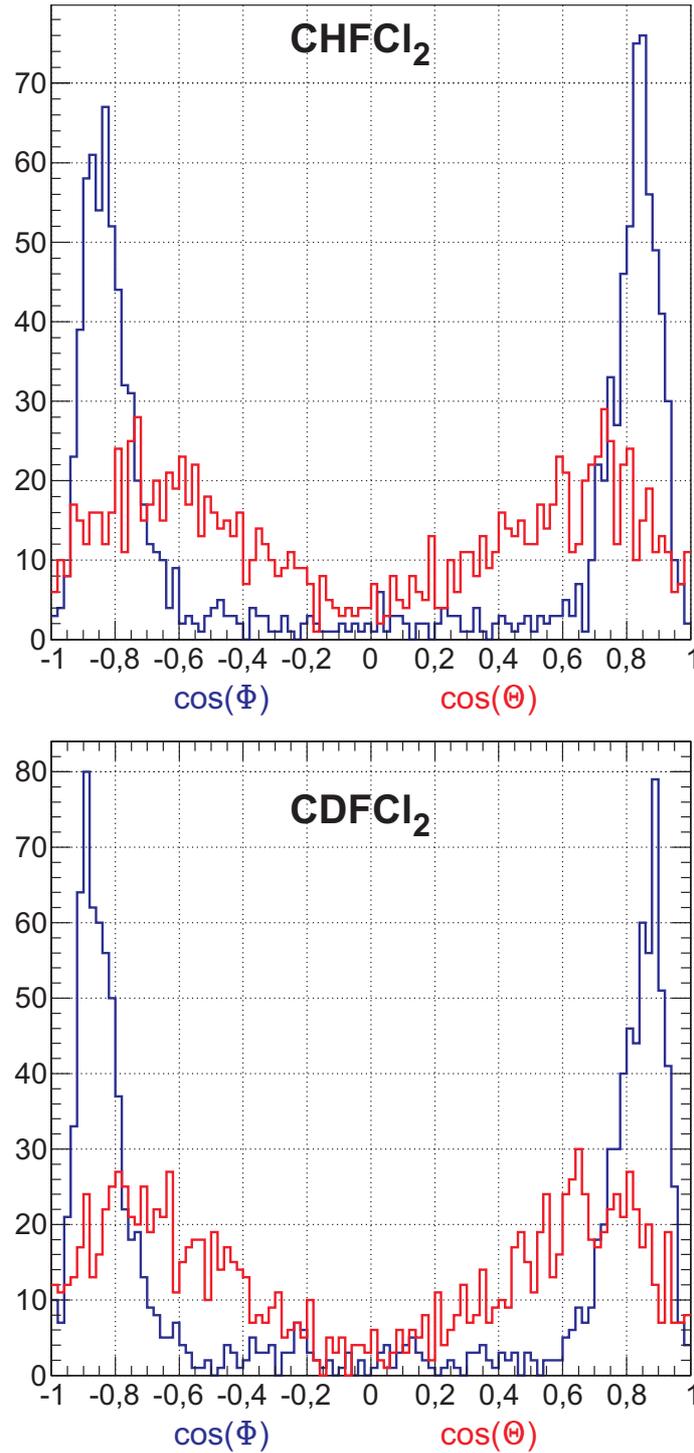


Abbildung 5.6: Die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$ (rot) und $\cos(\phi)$ (blau) aus der Messung von CHFCl_2 (oben) und CDFCl_2 (unten). In der Verteilung sind die, zu den zwei Enantiomeren zugehörigen, Peaks ersichtlich. Der Komposition einer racemischen Probe entsprechend, enthalten die beiden Peaks ungefähr die gleiche Anzahl von Ereignissen.

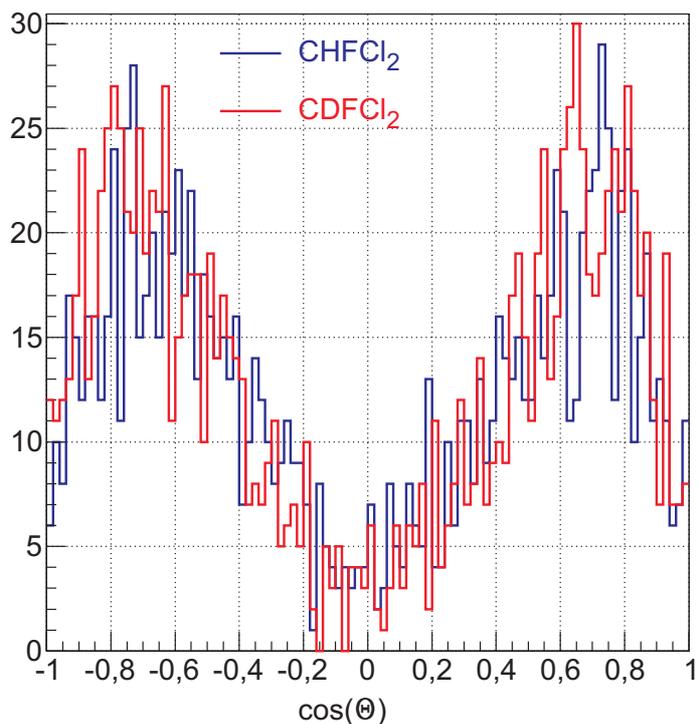


Abbildung 5.7: Der Vergleich der statistischen Verteilung von $\cos(\theta)$ berechnet aus der Messung von CHFCl_2 (blau) und CDFCl_2 (rot). In beiden Fällen sind die Peaks der statistischen Verteilung des Winkelparameters vergleichbar stark verbreitet. Somit ist zumindest in Rahmen der in dieser Arbeit herrschenden Messbedingungen keine Verbesserung durch die Deuterierung für die Händigkeitsbestimmung festzustellen.

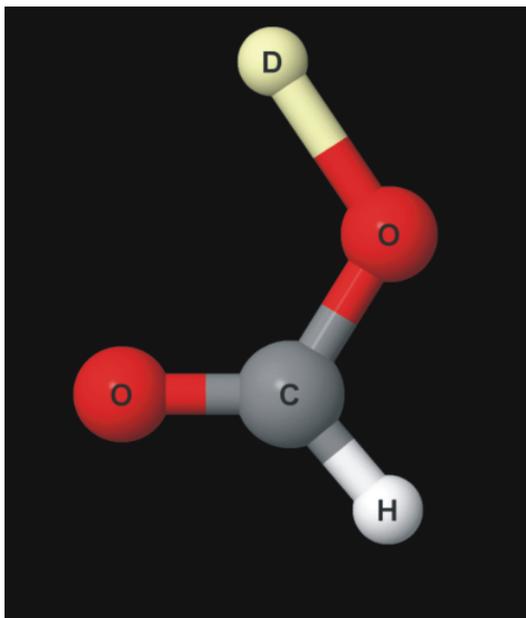
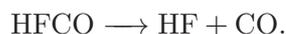


Abbildung 5.8: Die molekulare Struktur von deuterierter Methansäure (erstellt in Jmol [67]).

für die Simulation der elektronischen Zustände und die dazugehörige strukturelle Anordnung betrachtet. Das im Grundzustand planare HFCO weist eine pyramidale Struktur in dem $n \rightarrow \pi^*$ angeregten Zustand auf. Für die experimentelle Realisierung ist HFCO jedoch weniger attraktiv. Erstens zerfällt es bei Raumtemperatur in einer autokatalytischen Reaktion wie folgt



Zweitens reagiert es mit Wasser, woraus wieder Fluorwasserstoff (HF) resultiert [70]. Da es sich bei HF um eine extrem toxische und ätzende Substanz handelt, ist das experimentelle Hantieren mit HFCO höchst gefährlich. In der zweiten Hälfte dieser Arbeit fiel die Wahl stattdessen, für die Untersuchung und Vergleich der Absolutkonfigurationen eines Moleküls im Grund- und angeregten Zustand, auf die experimentierfreundlichere deuterierte Methansäure CHOOD (Abb. 5.8).

Die Methansäure CHOOH (allgemein bekannt als Ameisensäure) ist das einfachste Molekül der Carboxygruppe (XCOOH) und planar im Grundzustand. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu HFCO, können auch bei CHOOH nicht-planare angeregte Zustände erwartet werden. Aus der Literatur ([71, 72, 73]) ist zu entnehmen, dass analog zu HFCO der Übergang $n \rightarrow \pi^*$ mit einer Übergangsenergie von ca. 5,5 eV zu einer nicht-planaren Konfiguration von neutralem CHOOH führt. Die pyramidale Struktur des angeregten Moleküls kommt daher zustande, dass die C-H Bindung um 32° aus der planaren Ebene, in der

die restlichen Atome liegen, heraus neigt. Aufgrund der Struktur der π^* -Orbitale, deren Elektronenverteilung unterhalb und oberhalb der Bindungsebene der Atome liegt, ist zu erwarten, dass die Richtung des Übergangsdipolmoments für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang senkrecht zu der im Grundzustand planaren Molekülebene liegt [74].

Im Gegensatz zu den, in [37] und im ersten Teil dieser Arbeit untersuchten Molekülen, sind die jeweils zwei H^+ - und O^+ -Ionen, die aus der vollständigen Fragmentation von CHOOH resultieren, nicht voneinander unterscheidbar. Dementsprechend ist eine eindeutige Identifizierung der molekularen Struktur nicht ohne weiteres möglich. Eine Abhilfe schafft jedoch die vierfache Fragmentation in die Fragmente C^+ , O^+ , H^+ und OH^+ , bei der alle Fragmente unterscheidbar sind und für die Klassifizierung der Konfiguration in chirale oder nicht-chirale Anordnung völlig ausreichen. Als Ausgangspunkt des Experiments wurde also die Konfiguration von CHOOH im Grundzustand untersucht. Aus Gründen, die im Abschnitt 5.2.2 detailliert erläutert werden, wurde für die endgültigen Messungen jedoch CHOOD verwendet, das sich, in allen für das Experiment relevanten Eigenschaften, CHOOH ähnelt, aber eine zusätzliche Unterscheidung zwischen H^+ - und D^+ -Ionen ermöglicht.

5.2.1 Konfigurationsbestimmung von CHOOH im Grundzustand

Für die Konfigurationsbestimmung von CHOOH ist die eindeutige Zuordnung der H^+ - und O^+ -Ionen zu den richtigen Bindungen entscheidend. Dazu wurden in der Analyse für die Impulsverteilung der Fragmente zusätzlich zu dem vollständigen Aufbruch auch die vierfache Fragmentation des Moleküls betrachtet, bei der als eines der Fragmente OH^+ auftritt. Bei der Analyse des Viertelchen-Aufbruchs muss jedoch mitberücksichtigt werden, dass der Aufbruch mit den Fragmenten C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ von dem Aufbruch, bei dem ein Wasserstoffatom nicht in dem Ereignis erfasst wurde, also von C^+ , H^+ , O^+ und O^+ , deutlich unterschieden werden muss. Wegen der kleinen Massenunterschied der beiden Aufbrüche ist wieder das am Spektrometer angelegte Feld entscheidend für eine gute Trennung der Aufbruchskanäle in der Flugzeitrichtung. Die Auflösung des Aufbruchsspektrums wird am besten im Viertelchen-PiPiCo ersichtlich (Abb. 5.9), mit Hilfe dessen auch die geeignete Feldstärke von mehr als 120 V/cm gewählt wurde. Dabei wurde die längere Seite des Spektrometers (199,05 mm) als Ionenseite verwendet. Man erkennt in Abb. 5.9, dass die Linie für den Aufbruch C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ deutlich von den Aufbruch C^+ , H^+ , O^+ und O^+ zu trennen ist.

Der Dampfdruck von CHOOH beträgt 42 hPa bei 20 °C [75], und erforderte damit kein zusätzliches Kühlen oder Heizen der Probe. Ein Problem dagegen stellte die ausgeprägte Dimer-Bildung der Methan-

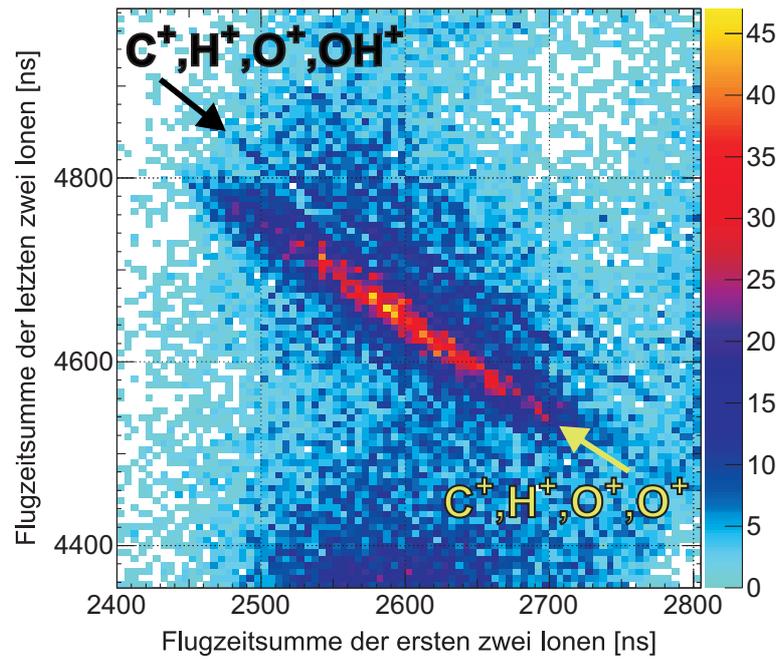


Abbildung 5.9: Das Viertelchen-PiPiCo-Spektrum aus der Messung von CHOOH. Die Summe der Flugzeiten von H^+ und C^+ liegt bei ca. 2600 ns und von O^+ und OH^+ bei ca. 4700 ns. In dem Spektrum sind bei diesen Flugzeiten zwei parallele Linien zu sehen. Die scharfe Linie gehört dem Aufbruch C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ . Dagegen ist die dem Aufbruch C^+ , H^+ , O^+ und O^+ gehörende Linien, aufgrund von einem verlorenen H-Atom verbreitert.

säure aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen dar⁷. Zum einen wird durch die Dimer-Bildung die für die Messung brauchbare Anzahl von Monomeren verringert, zum anderen wird im Flugzeitspektrum die Flugzeitverteilung der Monomere verbreitert. Dies rührt daher, dass einzelne Monomere der Methansäure aus der Spaltung von Dimeren entstammen, und entsprechend einen größeren Startimpuls besitzen. In Abbildung 5.10 (oben) ist die Flugzeitverteilung von einfach ionisierten Monomeren und Dimeren der Methansäure aus einer Testmessung dargestellt. Aus dieser Flugzeitverteilung ergibt sich das Verhältnis der Anzahl von einfach ionisierten Monomeren zu Dimeren von ca. 550:1. Zur Unterdrückung der Dimer-Bildung wurde Methansäure mit Helium gemischt. Um das richtige Mischungsverhältnis zu bestimmen, wurde die Konzentration von Helium solange erhöht, bis im Flugzeitspektrum die Rate der Dimere im Vergleich zu Monomeren erheblich verringert wurde. Für die finalen Messungen wurde ein Jet-Vordruck von 0,45 bar eingestellt, wovon der Dampfdruck von Methansäure 44 mbar betrug. Abbildung 5.10 (unten) zeigt das Flugzeitspektrum dieser Messung. Mit diesen Druckeinstellungen verbesserte sich zum einen das Verhältnis von einfach ionisierten Monomeren zu Dimeren und lag bei ca. 4000:1. Zum anderen wurde die Flugzeitverteilung der Monomere nicht mehr verbreitert, wodurch Ionen, die sich nur wenig in der Masse von CHOOH^+ unterscheiden, im Flugzeitspektrum deutlich unterschieden werden konnten. Die zwei Maxima links und rechts neben dem Peak der Monomere (3955 ns) im unteren Flugzeitspektrum der Abb. 5.10 unterscheiden sich jeweils um eine Protonmasse. Somit gehören die beiden linken Maxima den Ionen CHOO^+ und COO^+ . Bei dem der Masse 47 u zugehörigen Maximum könnte es sich um das Ion $^{13}\text{CHOOH}^+$ handeln. Dafür spricht, dass das Verhältnis zwischen diesem Maximum und dem Maximum von $^{12}\text{CHOOH}^+$ ca. 1,1 % beträgt und somit näherungsweise dem Isotopenverhältnis von ^{13}C zu ^{12}C entspricht. Trotz der geringeren Anzahl von Dimeren könnten nach wie vor einige Fragmente wie z. B. CH_3O_2^+ ($m = 47$ u) oder Methanediol ($\text{CH}_2(\text{OH})_2^+$, $m = 48$ u) aus der Dimerspaltung herrühren.

Die Leistung des Lasers für die Ionisation wurde nach demselben Prinzip wie in dem Experiment mit CHFCl_2 angepasst und betrug 790 mW.

Abbildung 5.11 stellt die Ergebnisse der Impulsberechnung für den Aufbruchskanal C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ dar. Dabei sind die Impulssummen aller Fragmenten in der z-Richtung gegenüber den Impulssummen in der x-Richtung aufgetragen. Dieses Histogramm macht nochmals die Wichtigkeit der richtigen elektrischen Feldstärke deutlich, um den für die Auswertung wichtigen Aufbruch (Summenimpulsverteilung bei z-Summenimpuls von 0 a.u. zentriert) von der unvollständigen Fragmentation der Art C^+ , H^+ , O^+ und O^+ (zentriert bei z-Summenimpuls

⁷ In der Gasphase formen Monomere und Dimere der Methansäure ein Gleichgewicht, bei dem die Dimere um ca. 14 kcal/mol stabiler sind [76].

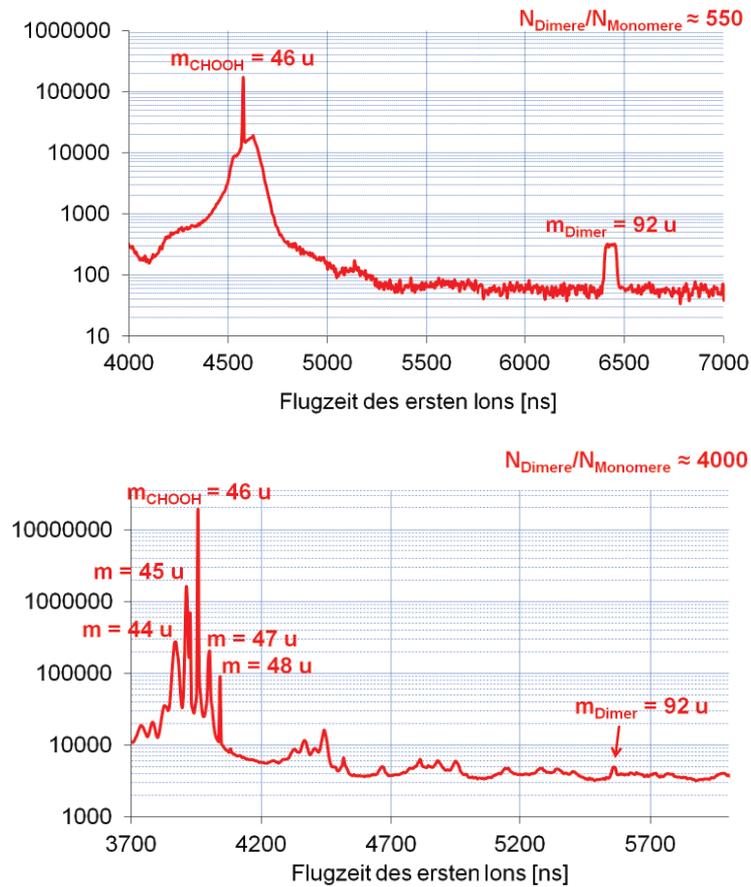


Abbildung 5.10: Vergleich der Flugzeitverteilung von einfach ionisierten Monomeren und Dimeren der Methansäure vor (oben) und nach (unten) dem Mischen der Probe mit Helium. Das am Spektrometer angelegte Feld wurde nach der Testmessung ($E \approx 31 \text{ V/cm}$) optimiert und betrug deswegen nicht denselben Wert wie bei der finalen Messung ($E \approx 122 \text{ V/cm}$). Dadurch unterscheiden sich die, derselben Masse zugehörigen, Flugzeiten in beiden Spektren. Sind Dimere im Gasstrahl vorhanden, können sie bei der Ionisation in zwei Monomere aufspalten. Diese Monomere erhalten bei der Spaltung einen Startimpuls und führen zu der Verbreiterung der Flugzeitverteilung der Monomere, die nicht aus Dimeren entstanden sind, wie in der oberen Abbildung bei einer Flugzeit von 4560 ns zu sehen ist. Wird die Methansäure mit Helium gemischt, verbessert sich zum einen der Dimer- zu Monomeranteil. Zum anderen wird die Flugzeitverteilung der Monomere nicht mehr verbreitert, wodurch Ionen die sich nur wenig in der Masse von CHOOH^+ unterscheiden im Flugzeitspektrum deutlich unterschieden werden können.

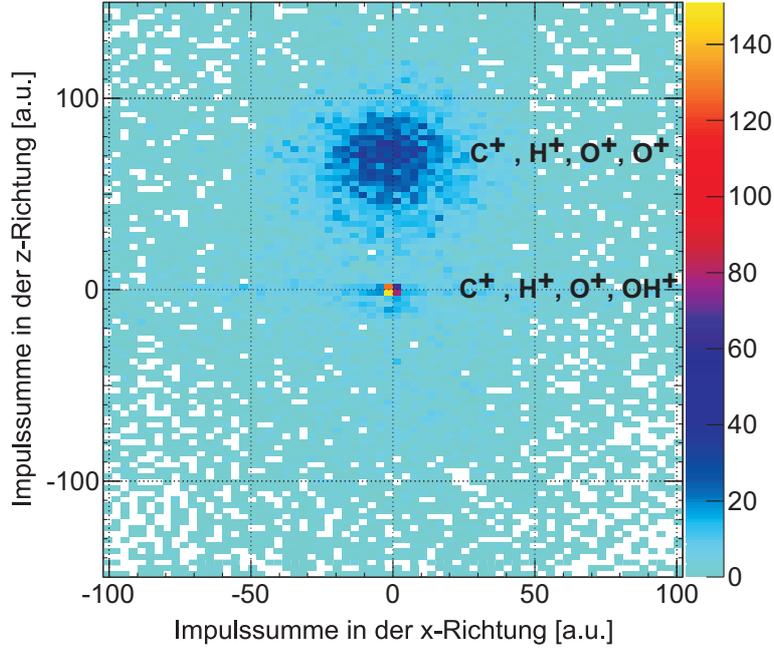


Abbildung 5.11: Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von CHOOH. Die Impulssumme aller Fragmente in der z-Richtung ist gegen der Impulssumme in der x-Richtung aufgetragen. In der Flugzeitrichtung (z-Richtung), kann der Aufbruchskanal C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ (Summenimpulsverteilung bei z-Summenimpuls von 0 a.u. zentriert) von dem Kanal C^+ , H^+ , O^+ und O^+ (zentriert bei z-Summenimpuls von ca. 70 a.u.) getrennt werden.

von ca. 70 a.u. zentriert) zu unterscheiden. Da bei letzterem ein Fragment (H^+ oder H^0) nicht gemessen wurde, ist die Impulssumme stark verbreitert.

Für das Maß der Planarität des Moleküls wurde wieder ein Winkelparameter (Abbildung 5.12) wie folgt definiert:

$$\vec{n} = \frac{\vec{P}_{OH} \times \vec{P}_C}{|\vec{P}_{OH} \times \vec{P}_C|} \quad (5.3)$$

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{n} \cdot \vec{P}_O}{|\vec{P}_O|} \quad (5.4)$$

Wie in der Einleitung dieses Kapitels besprochen, ist bei einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der Methansäure zu erwarten, dass das Übergangsdipolmoment senkrecht zu der im Grundzustand planaren Molekülebene und somit parallel zu dem Normalenvektor \vec{n} liegt. Um die Analyse der Konfiguration im Grundzustand mit der im angeregten Zustand (Abschnitt 5.2.3) vergleichen zu können, wurden für die Darstellung des Winkelparameters $\cos(\theta)$ in der Abbildung 5.13 die Messergebnisse aufgeteilt.

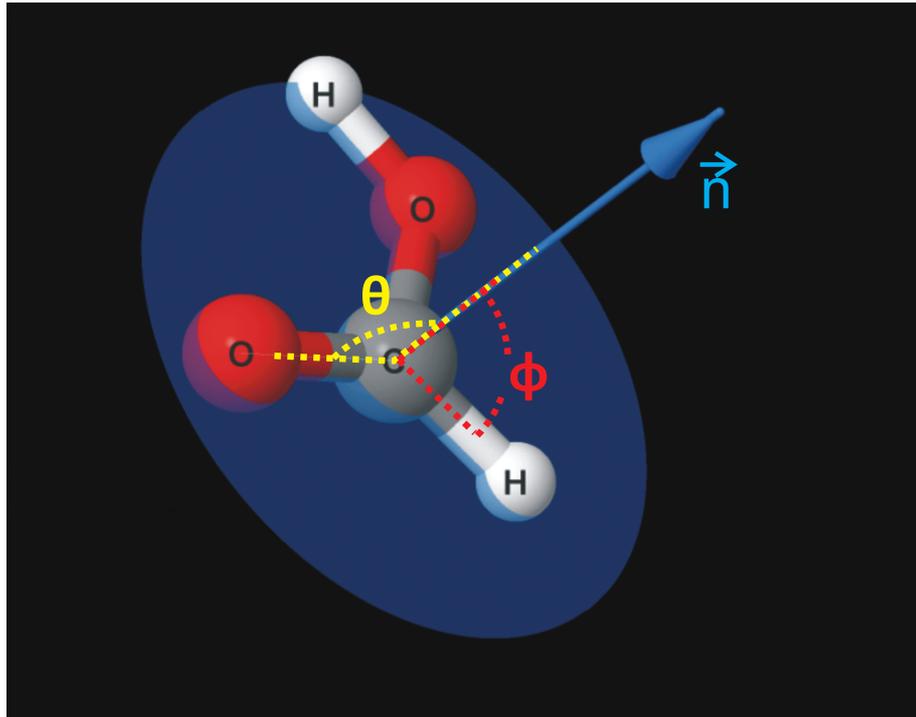


Abbildung 5.12: Die Definition der Winkelparameter für CHOOH (erstellt in Jmol [67]).

Das obere Histogramm erfasst alle Ereignisse für die der Normalenvektor \vec{n} der Moleküle einen Winkel $> 45^\circ$ mit der Polarisationsrichtung der Laserpulse (y -Richtung des Laborsystems) bildet, während in dem unteren Histogramm der Vektor \vec{n} näherungsweise in die Polarisationsrichtung zeigt, sodass $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) < 45^\circ$ gilt. Die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$ in dem oberen Histogramm zeigt einen Peak bei $\theta = 90^\circ$, der einer planaren Geometrie von CHOOH im Grundzustand entspricht. Jedoch sind neben dem Hauptmaximum zwei Nebenmaxima zu erkennen, die auf eine nicht-planare Geometrie hindeuten. Dies lässt vermuten, dass die ca. 40 fs lange Laserpulse durch die die Fragmentation der Moleküle herbeigeführt wird, auch zu ihrer Anregung führen und so eine Konfigurationsänderung bewirken. Im Fall einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung würde es auch erklären, dass die Konfigurationsänderung in dem unteren Histogramm ausgeprägter ist, da die Moleküle, die im Laborsystem so orientiert sind, dass ihr Anregungsdipolmoment in der Richtung der Laserpolarisation zeigt, sich einfacher anregen lassen.

Der relativ große Unterschied zwischen der Statistik der beiden Histogramme in der Abbildung 5.13 kommt wegen einer Orientierungsselektion der Moleküle bei dem Ionisationsprozess zustande, wie im nächsten Abschnitt detailliert erläutert wird. Um trotz der niedrigen Messstatistik für den Fall $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) < 45^\circ$, eine gute Veranschaulichung des Anteils der Moleküle die eine chirale Konfiguration aufweisen, zu ermöglichen, wird in Abbildung 5.14 zu der $\cos(\theta)$ -Verteilung die gespiegelte

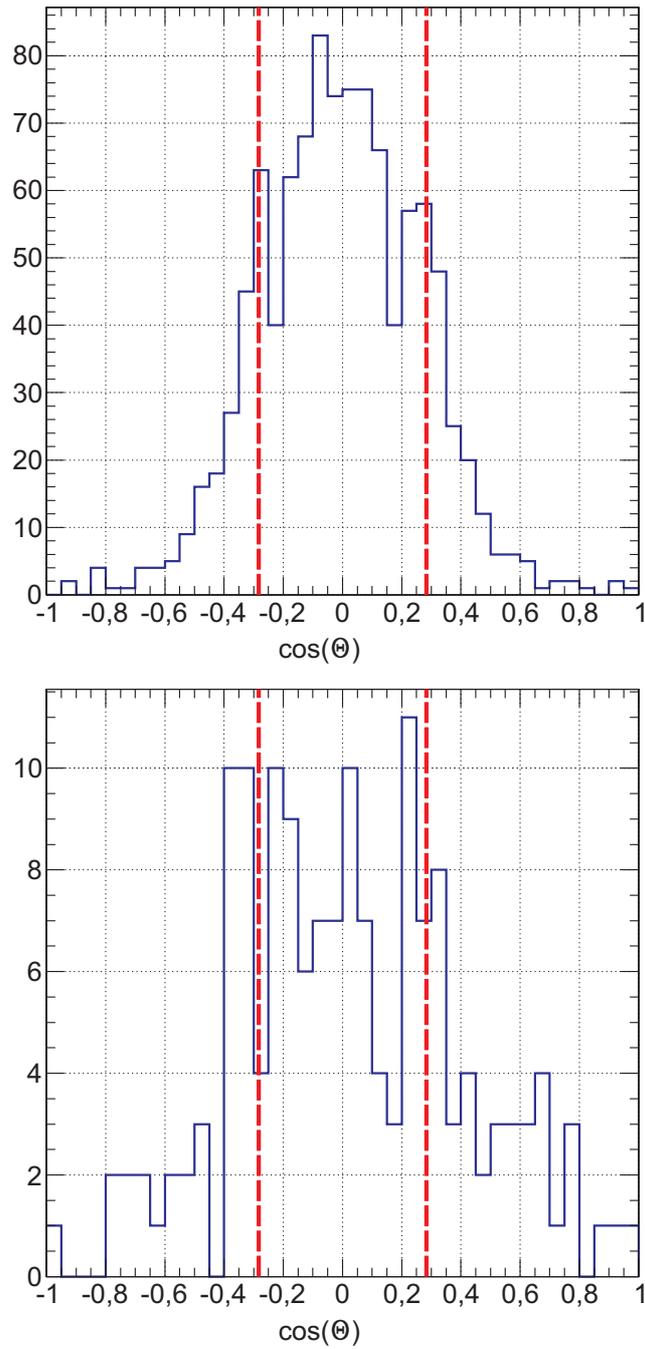


Abbildung 5.13: $\cos(\theta)$ für die Fragmente O^+ , OH^+ und C^+ für den Fall $\langle \vec{n} \cdot \vec{e}_y \rangle > 45^\circ$ (oben) und $\langle \vec{n} \cdot \vec{e}_y \rangle < 45^\circ$ (unten). Die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$ in dem oberen Histogramm zeigt ein Hauptmaximum bei $\theta = 90^\circ$, das einer planaren Geometrie von $CHOOH$ im Grundzustand entspricht. Die beide Nebenmaxima und die Maxima in dem unteren Histogramm deuten auf eine Anregung der Moleküle durch den ionisierenden Laserpuls hin. Die roten Linien markieren die bei einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu erwartenden Werte des Winkelparameters gemäß der klassischen Simulation des Coulomb-Explosionsprozesses.

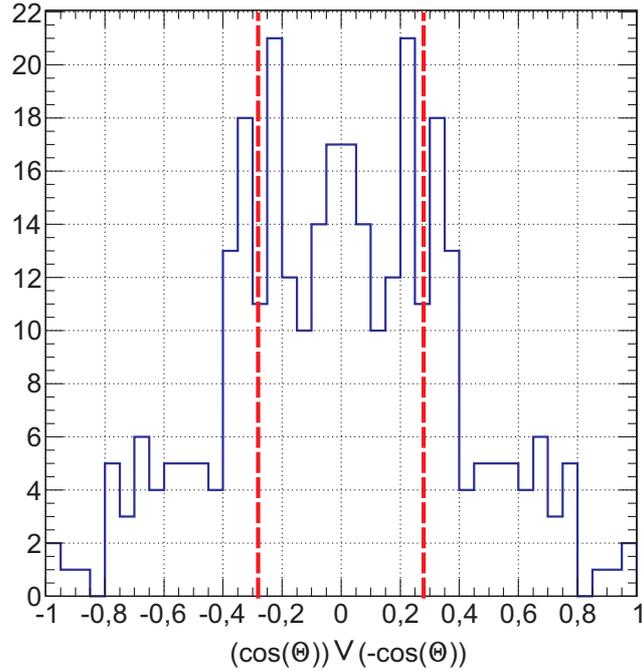


Abbildung 5.14: Die $\cos(\theta)$ -Verteilung addiert mit der gespiegelten Verteilung für die Fragmente O^+ , OH^+ und C^+ der Moleküle, die die Bedingung $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) < 45^\circ$ erfüllen. Die verdoppelte Anzahl der Messereignisse dient zur besseren Veranschaulichung des eine nicht-planare Konfiguration aufweisenden Anteils der Moleküle.

Verteilung $(-\cos(\theta))$ addiert. Hierbei ist natürlich zu beachten, dass durch die Spiegelung die Information der absoluten Händigkeit verloren geht und es nur zwischen chiraler und nicht chiraler Konfiguration unterschieden wird.

Um vorauszuberechnen welchen Wert der Winkelparameter $\cos(\theta)$ im Impulsraum bei einer durch den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang angeregten Methansäure betrage, wurde eine klassische Simulation des Coulomb-Explosionsprozesses (siehe [37]) implementiert. Diese ergab $\cos(\theta) \approx 0,28$ im Impulsraum für die angeregten Methansäure, markiert durch rote Linien in den Abbildungen 5.13 und 5.14. Aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Fragmenten nach der Ionisation stimmen die Winkelparameter im Impulsraum jedoch nur näherungsweise mit ihren Werten im Ortsraum überein. Der Unterschied in den Winkelgrößen bei einer Abbildung von dem Orts- in den Impulsraum kann anhand des Winkels ϕ ($\angle(\vec{n} \cdot \vec{P}_H)$ Abb. 5.12) verdeutlicht werden. Während dieser im Ortsraum 58° beträgt⁸, ergibt die Simulation $\phi = 61^\circ$ im Impulsraum.

⁸ Der in [71] angegebene Wert von 32° entspricht dem Winkel der C-H Bindung relativ zu der in Abbildung 5.12 eingezeichneten Ebene und nicht zu der Flächennormale.

5.2.2 Konfigurationsbestimmung von CHOOD im Grundzustand

Die Ergebnisse der CHOOH-Messungen scheinen zuerst ausreichende Information für die Konfigurationsbestimmung zu liefern. Nichtsdestotrotz bleibt auch bei der Betrachtung des Viertelchen-Aufbruchs eine Unsicherheit über die richtige Konfiguration aufgrund der Ununterscheidbarkeit der H-Atome. Werden die Fragmente C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ gemessen, ist nicht mit Sicherheit darauf zu schließen, dass es sich bei dem Fragment H^+ um das H-Atom handelt, das ursprünglich mit dem Kohlenstoffatom gebunden war und das Fragment OH^+ schon vor der Fragmentation zusammen war. Es könnte nämlich während bzw. vor der Fragmentation eine Dynamik der H-Atome (siehe [66, 77]), also ein Positionsaustausch durch Umstellung der Bindungen, stattfinden und in einer zufälligen Zuordnung der H-Atome zu einem O-H Paar und einem H^+ -Ion resultieren. Wäre dies der Fall, würde es zu falschen Konfigurationsbestimmung und im Fall von einem chiralen Zustand des Moleküls zur einer falschen Händigkeitszuordnung führen. Um aus der Rekonstruktion der Impulsvektoren der Fragmente eindeutige Rückschlüsse über die Anordnung der Atome vor der Fragmentation ziehen zu können, braucht man eine Art „Marker“, der die H-Atome voneinander unterscheidet. Dies kann mit Hilfe einer teil-deuterierten Methansäure realisiert werden, von der es zwei Varianten gibt: d-formic acid (CDOOH: Das an Kohlenstoff gebundene H-Atom wird durch Deuterium ersetzt) bzw. formic acid-d (CHOOD: Das an Sauerstoff gebundene H-Atom wird durch Deuterium ersetzt). In dieser Arbeit wurde CHOOD verwendet.

Bei CHOOD sind, durch die vorgegebene Konfiguration, die Positionen von H- und D-Atomen eindeutig definiert: Das H-Atom ist mit einem C-Atom gebunden, während das D-Atom mit dem O-Atom gebunden ist (siehe Abbildung 5.8). Für die Konfigurationsbestimmung wurde zweckmäßig der Viertelchenkanal C^+ , H^+ , O^+ und OD^+ untersucht. Die experimentellen Parameter sind im Abschnitt A zusammengefasst. Der Winkelparameter $\cos(\theta)$ dieses Aufbruchs wurde analog zur Definition bei CHOOH wie folgt definiert:

$$\cos(\theta) = \frac{(\vec{P}_{OD} \times \vec{P}_C) \cdot \vec{P}_O}{|\vec{P}_{OD} \times \vec{P}_C| \cdot |\vec{P}_O|} \quad (5.5)$$

Abbildung 5.15 zeigt die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$, die praktisch zu der Messung von CHOOH identisch ist

In Abb. 5.16 (oben) ist das x-z-Summenimpuls-Histogramm der Fragmentation in C^+ , H^+ , O^+ und OD^+ dargestellt. Neben dem Viertelchen-Aufbruch von CHOOD, ist auch der Aufbruch von Spuren von CHOOH aus der vorher stattgefundenen Messung zu sehen. Trotz der Verbreiterung der Impulsverteilung aufgrund eines fehlenden Fragments (D^+ oder D^0 bei CHOOD bzw. H^+ oder H^0 bei CHOOH), ist der Aufbruch

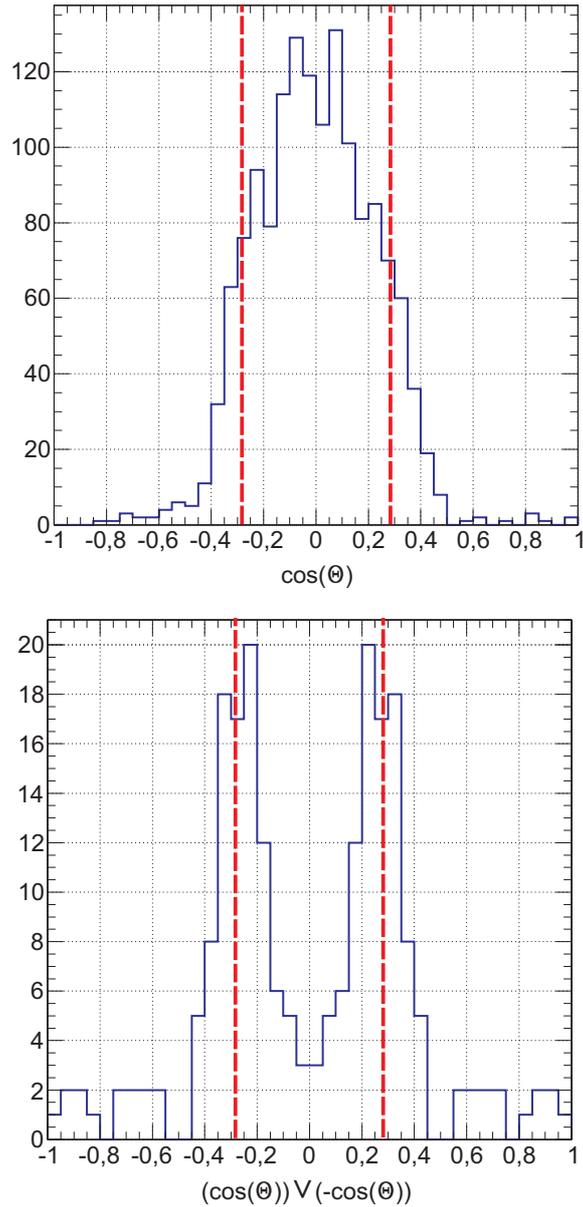


Abbildung 5.15: $\cos(\theta)$ für die Fragmente O^+ , OD^+ und C^+ für die Moleküle, die die Bedingung $\langle \vec{n} \cdot \vec{e}_y \rangle > 45^\circ$ (oben) oder $\langle \vec{n} \cdot \vec{e}_y \rangle < 45^\circ$ (unten) erfüllen. Die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$ in dem oberen Histogramm zeigt ein Hauptmaximum bei $\theta = 90^\circ$, das einer planaren Geometrie von CHOOD im Grundzustand entspricht. Aufgrund der niedrigen Ionisationsrate der Moleküle deren Normalenvektoren näherungsweise in die Polarisationsrichtung zeigten, ist im unteren Histogramm die $\cos(\theta)$ -Verteilung addiert mit der gespiegelten Verteilung aufgetragen. Die beiden Maxima deuten auf eine, zu einer chiralen Konfiguration führende, Anregung der Moleküle durch den ionisierenden Laserpuls hin. Die roten Linien markieren die bei einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu erwartenden Werte des Winkelparameters gemäß der klassischen Simulation des Coulomb-Explosionsprozesses.

in den Fragmenten C^+ , H^+ , O^+ und O^+ eindeutig von dem zu untersuchenden Aufbruch zu unterscheiden.

Bei der Auswertung wurden außerdem die Daten auf Ereignisse hin untersucht, die einer Fragmentation in C^+ , D^+ , O^+ und OH^+ entsprechen. Die Summenimpulsverteilung dieses Aufbruchs zeigte jedoch keine bedeutende Statistik, wie es in Abbildung 5.16 (unten) bei 0 a.u. zu sehen ist. Damit kann ein nennenswerter Proton-Deuterium-Austausch-Prozess (siehe [77]) ausgeschlossen werden. Die verbreiterte Impulsverteilung beim Summenimpuls von ca. 70 a.u. gehört dem Aufbruch von CHOOD mit einem fehlenden H-Atom in den Fragmenten C^+ , O^+ , O^+ und D^+ .

Auch wenn es keine Indizien für die Verfälschung der experimentell bestimmten Konfiguration von CHOOH durch die Proton-Migration gibt, bietet CHOOD gegenüber CHOOH einen entscheidenden Vorteil bei der Konfigurationsbestimmung. Denn im Fall von CHOOD ermöglicht auch die vollständige Fragmentation (Abb. 5.17) eine eindeutige Analyse der Konfiguration, indem die beiden O-Atome anhand deren Impulsverteilung relativ zu den H- und D-Atomen unterscheidbar sind. Eine schöne Veranschaulichung dazu liefert das Impulsraumabbild im Koordinatensystem des Moleküls, wie es in der Abbildung 5.18, dargestellt ist. Für die Definition dieses Koordinatensystems wurde der Impuls des Kohlenstoffatoms (schwarzer Pfeil) als Einheitsvektor $(1,0,0)$ definiert und die restlichen Impulsvektoren relativ zu diesem normiert und transformiert:

$$\hat{x} = \frac{\vec{P}_C}{|\vec{P}_C|} \quad (5.6)$$

$$\hat{y} = \hat{z} \times \hat{x} \quad (5.7)$$

$$\hat{z} = \frac{\vec{P}_C \times \vec{P}_D}{|\vec{P}_C \times \vec{P}_D|} \quad (5.8)$$

Die Verteilung der Sauerstoffionen (rot) zeigt zwei Maxima, die jeweils näher zu den H-Ionen (weiß) oder zu den D-Ionen (gelb) lokalisiert sind. Somit können die beide Sauerstoffionen anhand ihrer Impulsverteilung unterschieden werden und die vollständige Fragmentation ohne Einschränkungen für die Konfigurationsbestimmung verwendet werden.

Ein anderes interessantes Ergebnis des Experiments stellt die Orientierungsselektion der Ionisationsprozesse dar. Wie im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, kann die Ionisationsrate von Molekülen von deren Orientierung relativ zu der Polarisation der Laserpulse abhängen. In Abbildung 5.19, die die Impulsverteilung einzelner Fragmente des Viertelchen-Aufbruchs und des Normalenvektors $\vec{P}_{OD} \times \vec{P}_C$ in der y-z-Ebene des Laborsystems darstellt, ist eine eindeutige Anisotropie der Impulsverteilung einiger Fragmente zu sehen. Betrachtet man die Tatsache, dass die Orientierung der Moleküle im Jet gleich verteilt ist, weist diese Impulsanisotropie der Fragmente auf eine bevorzugte Ionisationsrichtung der Moleküle hin. Die Impulsverteilung der Fragmente in der x-Richtung

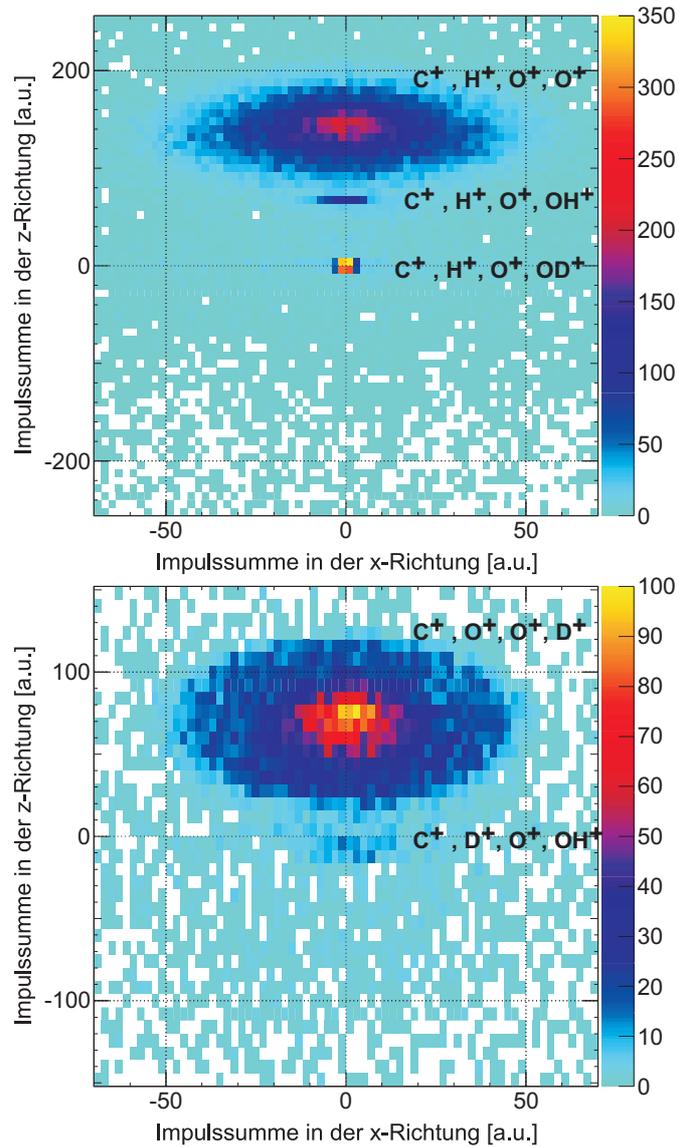


Abbildung 5.16: Das x-z-Summenimpuls-Histogramm aus der Messung von Viertelchen-Aufbruch von CHOOD. Im oberen Histogramm ist neben dem Viertelchen-Aufbruch von CHOOD in den Fragmenten C^+ , H^+ , O^+ und OD^+ bei 0 a.u., auch der Aufbruch von Spuren von CHOOH aus der vorher stattgefundenen Messung zu sehen. Trotz der Verbreiterung der Impulsverteilung aufgrund eines fehlenden Fragments (D^+ oder D^0 bei CHOOD bzw. H^+ oder H^0 bei CHOOH), ist der Aufbruch in die Fragmente C^+ , H^+ , O^+ und O^+ eindeutig von dem zu untersuchenden Aufbruch zu unterscheiden. Im unteren Histogramm zeigt die Summenimpulsverteilung des Aufbruchs C^+ , D^+ , O^+ und OH^+ keine bedeutende Statistik bei 0 a.u., womit ein nennenswerter Proton-Deuterium-Austausch-Prozess ausgeschlossen werden kann. Die verbreiterte Impulsverteilung bei dem Summenimpuls von ca. 70 a.u. gehört dem Aufbruch in den Fragmenten C^+ , O^+ , O^+ und D^+ , also mit einem fehlenden H-Atom.

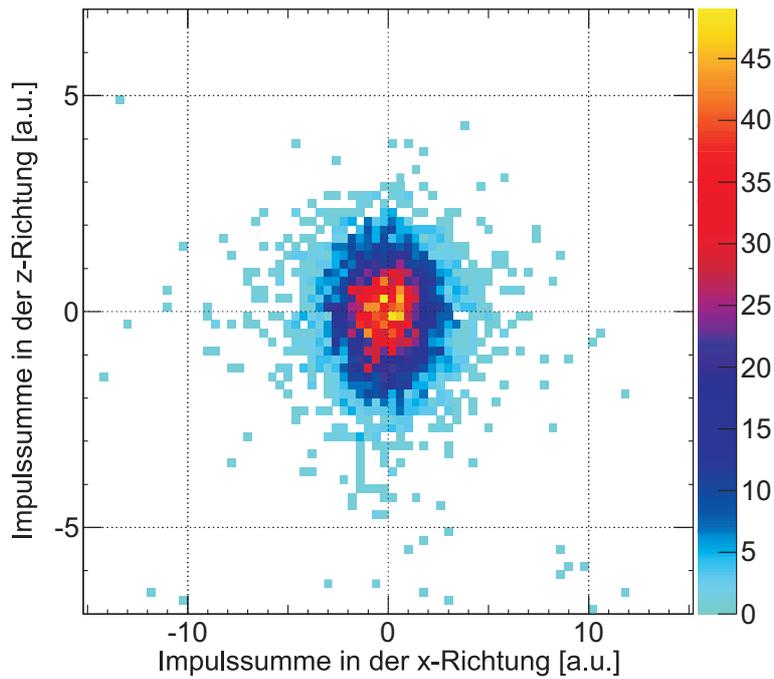


Abbildung 5.17: Das x-z-Summenimpuls-Histogramm des vollständigen Aufbruchs von CHOOD. Die Impulssumme aller Fragmente in der z-Richtung ist gegen der Impulssumme in der x-Richtung aufgetragen.

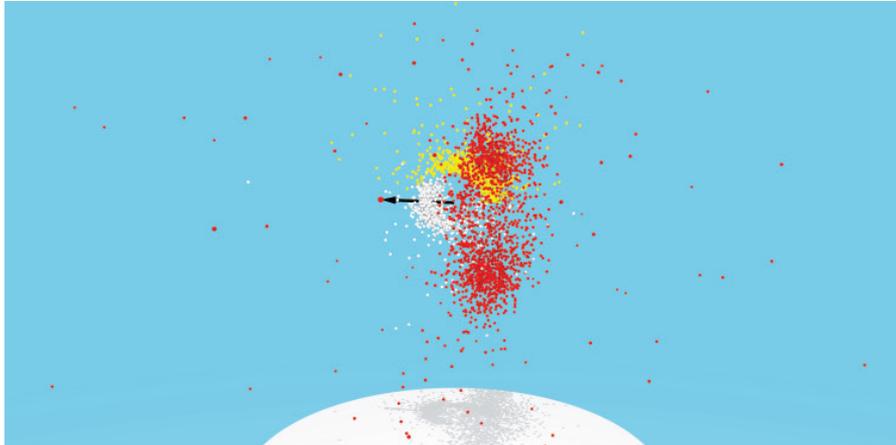


Abbildung 5.18: Das Impulsraumabbild der vollständigen Fragmentation von CHOOD, im Molekülsystem. Der schwarze Pfeil definiert den Einheitsvektor $(1,0,0)$. Die Verteilung der Sauerstoffionen (rot) zeigt zwei Maxima, die jeweils näher zu den H-Ionen (weiß) oder zu den D-Ionen (gelb) lokalisiert sind. Somit können die beide Sauerstoffionen anhand ihrer Impulsverteilung unterschieden werden und die vollständige Fragmentation ohne Einschränkungen für die Konfigurationsbestimmung verwendet werden.

dagegen wies eine Isotropie auf. Dies kann so interpretiert werden, dass die Moleküle, deren C-O, C-H und C-OD Bindungen näherungsweise entlang der Laserpolarisation (in der y-Richtung) gerichtet sind, sich einfacher ionisieren lassen. Dies erklärt auch die stark unterschiedliche Anzahl von Messereignissen der Moleküle, deren Normalenvektor parallel bzw. senkrecht zu der Laserpolarisation liegt, wie es bei der Auswertung des Winkelparameters (Abbildungen 5.13 und 5.15) festgestellt wurde.

Um den Effekt der Orientierungsselektion zu verifizieren wurde zusätzlich zu dem Vierteilchen-Aufbruch der Zweiteilchen-Aufbruch OD^+ und CHO^+ analysiert. Auch in diesem Fall zeigte die Impulsverteilung beider Fragmente eine Häufung entlang der y-Richtung.

5.2.3 Konfigurationsbestimmung von CHOOD im angeregten Zustand

Die ursprüngliche Idee hinter dieser Arbeit war die Bestimmung der planaren Grundzustandskonfiguration der Moleküle und eine anschließende Implementierung eines Pump-Probe-Experiments, um mit dem Pumpimpuls die Moleküle durch eine Anregung in eine chirale Konfiguration zu überführen und mit den Probepulsen zu ionisieren. Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, scheint jedoch schon der Laserpuls, der zur Bestimmung der planaren Grundzustandskonfiguration der Moleküle eingesetzt wird, die Moleküle anzuregen und eine Chiralität zu induzieren. Dennoch ist zu hoffen, dass ein gezieltes Pumpen zu einer stärkeren Anregung bzw. zu mehr angeregten Molekülen führt. Zusätzlich bieten die variablen Pump-Probe-Delays die Möglichkeit eine eventuelle Zeitentwicklung zu untersuchen.

Während fast alle experimentellen Parameter aus den Messungen der Grundzustandskonfiguration von CHOOD übernommen wurden (siehe Anhang A), musste die geeignete Intensität des Pumpstrahls, der wie der Probestrahl in der y-Richtung polarisiert war, gefunden werden. Bei einer Anregung des Moleküls mit einem kurzen Laserpuls werden verschiedenste Zustände populiert. Die für diese Arbeit interessanten Anregungen sind die, aus denen eine chirale Konfiguration des Moleküls hervorgeht. Auch bei der einfach ionisierten Methansäure, die analog zu dem neutralen Molekül planar im Grundzustand ist [78], sind chirale angeregte Zustände zu erwarten. Um solche möglichen Anregungen der neutralen bzw. einfach ionisierten Methansäure zu erfassen, wurde eine Pumpstrahl-Leistung von 300 mW (Pumpintensität von ca. $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) gewählt, sodass die einfache Ionisation (CHOOD^+) gesättigt wurde und die Rate für zweifache Ionisation vernachlässigbar blieb. Durch diese Anpassung der Leistung konnte angenommen werden, dass die Anregung des neutralen und des einfach ionisierten Moleküls gesättigt war.

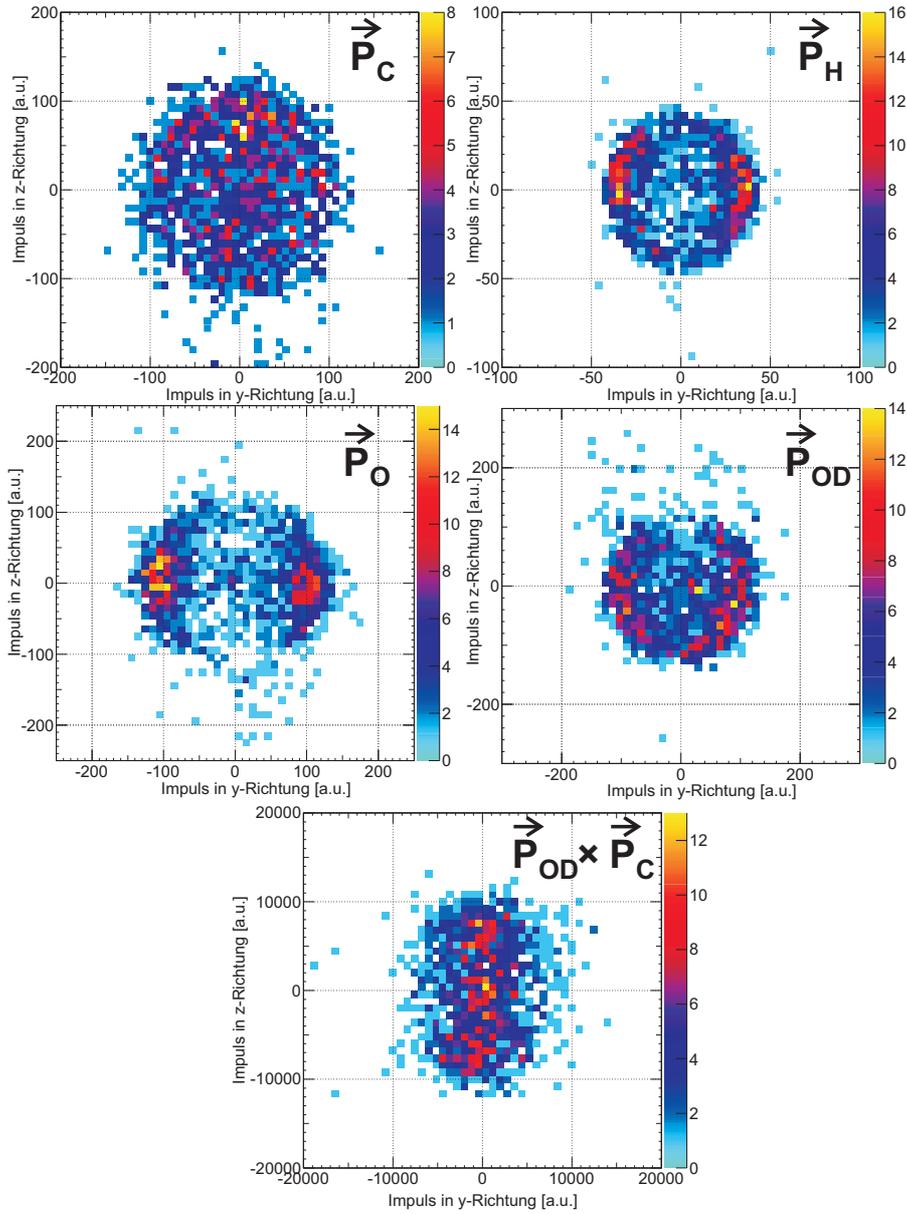


Abbildung 5.19: Die y-z-Impuls-Histogramme der Fragmente C^+ , H^+ , O^+ und OD^+ und des Normalenvektors $\vec{P}_{OD} \times \vec{P}_C$. In der Impulsverteilung der Fragmente H^+ , O^+ und OD^+ im Laborsystem ist eine Asymmetrie zu erkennen. Die Mehrzahl der Fragmente weist eine Häufung entlang der y-Richtung, also in der Richtung der Laserpolarisation, auf. Dementsprechend zeigt der Normalenvektor eine Häufung in der z-Richtung.

Einer der bedeutsamsten Parameter in einem Pump-Probe-Aufbau, von dem der Ausgang des Experiments abhängt, ist die Zeitverzögerung zwischen dem Pump- und Probestrahl. Wird in einem Molekül Chiralität durch Anregung induziert, kann eine Tunnelschwingung des Moleküls erwartet werden, bei der die Enantiomere des angeregten Zustands ineinander umgewandelt werden (siehe Abschnitt 2.2.1). Da ansonsten eine Abschätzung der Zeit, die nach der Anregung des Moleküls für die erstmalige Ausbildung eines chiralen Zustands vergehen muss, ohne weiteres nicht möglich ist, wurde angenommen, dass diese höchstens in der Größenordnung der Tunnelzeit liegt. In [79] und [80] ist jeweils eine Tunnelzeit von 630 ps für das Molekül H_2POSH und in Größenordnung von 10 ps für das Molekül H_2O_2 angegeben. Um einen großen Zeitbereich abzudecken, wurden in dem Experiment bei mehreren Zeitverzögerungswerten (Delay: 0, 50, 500, 2000, 10^4 , 5×10^4 , 25×10^4 und 10^6 fs) Messreihen aufgenommen. Wird immer eine komplette, mehrere Stunden andauernde Messreihe pro Delay aufgenommen bevor die nächste Messposition eingestellt wird, kann nicht sichergestellt werden, dass bei jeder Messreihe dieselben experimentellen Bedingungen vorliegen, da z. B. zwischen der Messungen der ersten und letzten Delay-Position mehrere Tage liegen. Deswegen wurden mit der Verzögerungsstufe die verschiedenen Delays wiederholt nacheinander angefahren, indem pro Durchgang und pro Delay nur eine kleine Anzahl von Ereignissen aufgenommen wurden. Bei der Datenaufnahme wird lediglich die absolute Position der Verzögerungsstufe gespeichert. Um aus diesen Positionskoordinaten die richtige Zeitdifferenz der Pump- und Probe-Strahl zu entnehmen, muss zuerst die Null-Delay-Position, also die Position der Verzögerungsstufe bei der die Probe- und Pumppulse zeitlich überlappen, gefunden werden. Dazu wurde ein Scan der Delay-Position durchgeführt und dabei die Ionisationsrate von Argon⁹ gemessen. Die Null-Delay-Position wird durch das Maximum der Ionisationsrate, die nicht-linear mit der Intensität steigt, gekennzeichnet (siehe Abbildung 5.20).

Für eine gute Konfigurationsauflösung bei induzierter Chiralität, muss die Pulslänge der Anregungspulse kürzer sein als die Schwingungsdauer des Moleküls. Bei den erwarteten Tunnelzeiten von mehreren ps, erfüllten die Anregungspulse der Länge von ca. 40 fs dieses Kriterium.

Für die Analyse der Konfigurationsänderung wurden die Coulomb-Explosionsereignisse nach dem Pump-Probe-Delay sortiert. Die Wahrscheinlichkeit einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ist am größten für die Moleküle, die im Laborsystem so orientiert sind, dass das Übergangsdipolmoment der Anregung, das erwartungsgemäß in die Richtung des Normalenvektors \vec{n} zeigt, parallel zum Polarisationsvektor der Laserpulse liegt. Für eine gute Veranschaulichung des Anteils der Moleküle, die eine chirale Konfiguration aufweisen, wurden die ausgewerteten Winkelparameter

⁹ Für viele experimentelle Justierungen wurde ein Argon-Jet verwendet, um so wenig wie möglich von der Messprobe zu verlieren.



Abbildung 5.20: Die Null-Delay-Position der Verzögerungsstufe, bei der die Pump- und Probe-Strahlen zeitlich überlappen. Die absolute Position der Verzögerungsstufe ist gegen die Anzahl der Argon-Ionisationsereignisse aufgetragen. Bei der Null-Delay-Position addieren sich die Intensitäten beider Strahlen, sodass die Ionisationsrate von Argon ein Maximum aufweist.

(siehe Gleichung 5.5) aller Moleküle für die $\langle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y)\rangle > 45^\circ$ (Abbildung 5.21) bzw. $\langle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y)\rangle < 45^\circ$ (Abbildung 5.22) gilt, getrennt dargestellt.

Analog zu den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte zeigt die statistische Verteilung von $\cos(\theta)$ für das Null-Delay ein Hauptmaximum bei $\cos(\theta) = 0$ für den Fall $\langle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y)\rangle > 45^\circ$ und zwei, einer chiralen Konfiguration entsprechenden, Maxima für den Fall $\langle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y)\rangle < 45^\circ$. Für die verschiedenen Pump-Probe-Delays weist die Verteilung keine erheblichen Unterschiede, im Rahmen der vorliegenden statistischen Genauigkeit, auf.

Obwohl die Übergangsenergie des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs mit ca. 5,5 eV weit über der mittleren Pulsenergie, der in dieser Arbeit verwendeten Laser (ca. 1,57 eV) liegt, scheinen die Laserpulse aufgrund ihrer hohen Intensität diese angeregten Zustände zu populieren. Dennoch könnte eine Wiederholung des Experiments mit gezielten Anregungsenergien (z. B. durch die Verwendung eines optisch-parametrischen Verstärkers wie der Traveling-Wave Optical Parametric Amplifier of Super-Fluorescence (TOPAS)) eine, für die Konfigurationsänderung entscheidende, Optimierung des Anregungsvorgangs durch den Pump-Probe-Aufbau darstellen. Eine andere Verbesserung würde ein Pump-Probe-Aufbau mit zueinander orthogonal liegenden Pump- und Probepolarisation darstellen, um die für diese Arbeit relevante Messstatistik zu erhöhen. Denn wie aus den bisherigen Ergebnissen ersichtlich, wird die Anregung maximal, wenn der Normalenvektor \vec{n} der Moleküle in

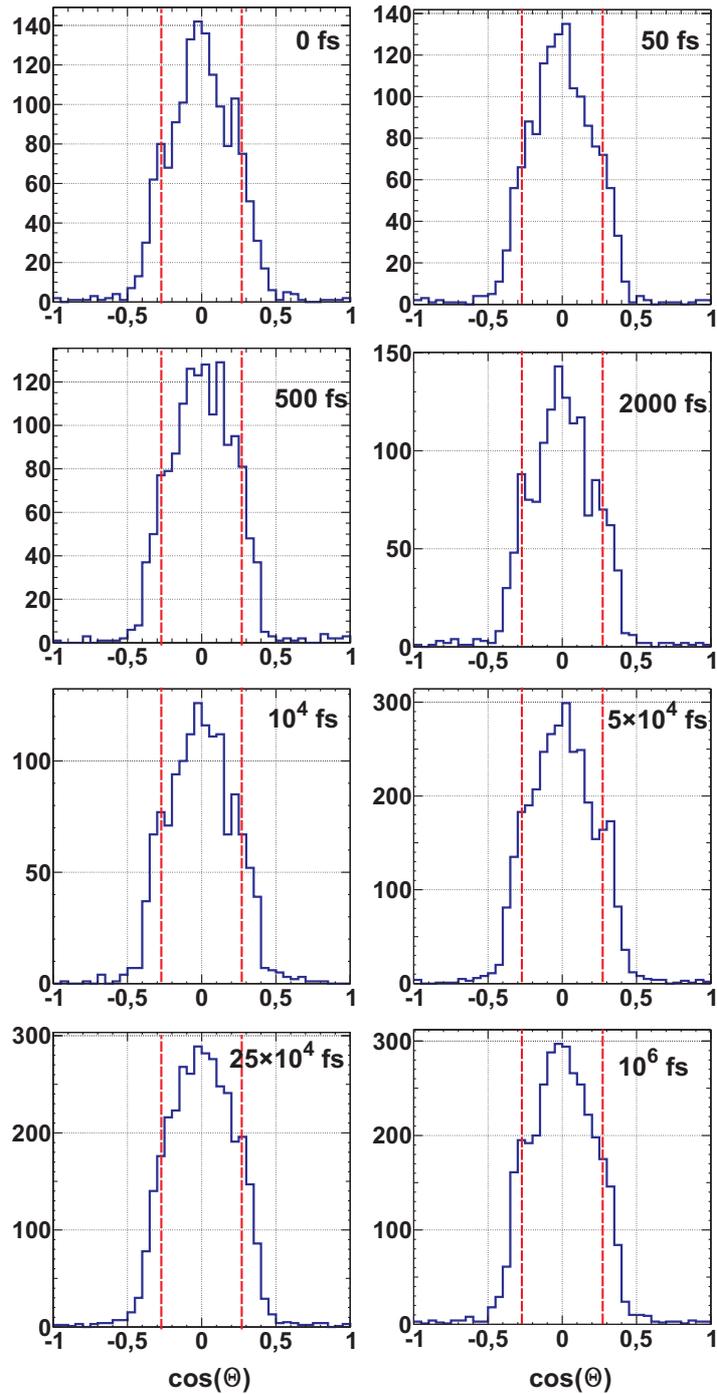


Abbildung 5.21: $\cos(\theta)$ für die Fragmente O^+ , OD^+ und C^+ für verschiedene Pump-Probe-Messungen von den CHOOD-Molekülen, die die Bedingung $\langle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) \rangle > 45^\circ$ erfüllen. Das Hauptmaximum der Verteilung bleibt für alle Pump-Probe-Delays (in jedem Spektrum angegeben), einer planaren Geometrie von CHOOD entsprechend, bei $\theta = 90^\circ$. Die roten Linien markieren die bei einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung zu erwartenden Werte des Winkelparameters gemäß der klassischen Simulation des Coulomb-Explosionsprozesses.

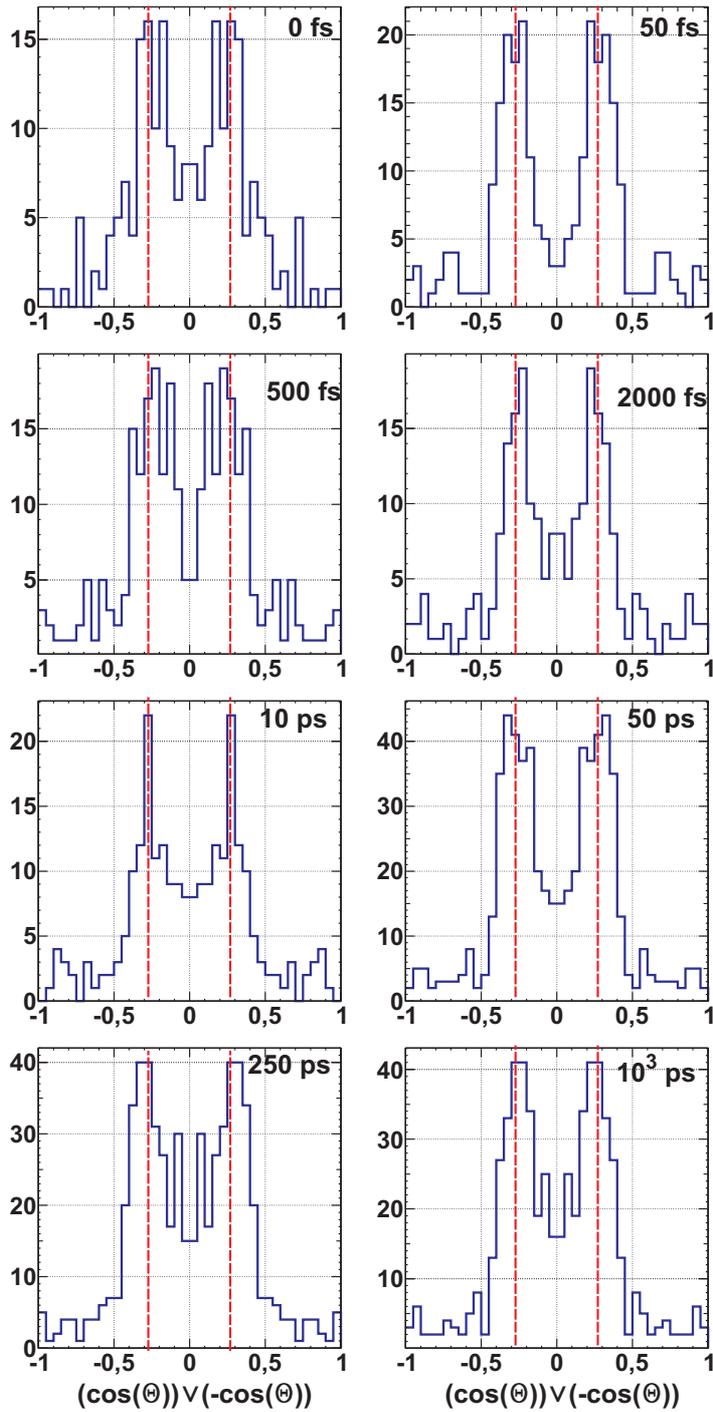


Abbildung 5.22: Die $\cos(\theta)$ -Verteilung addiert mit der gespiegelten Verteilung für die Fragmente O^+ , OD^+ und C^+ für verschiedene Pump-Probe-Messungen von CHOOD-Molekülen, die die Bedingung $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) < 45^\circ$ erfüllen. Die statistische Verteilung für alle Pump-Probe-Delays weist zwei Maxima bei den aus der klassischen Simulation des Coulomb-Explosionsprozesses errechneten Werten von $\cos(\theta)$ (markiert durch die roten Linien) auf, die auf eine durch eine Anregung induzierte chirale Konfiguration der Moleküle hindeuten.

die Richtung der Laserpolarisation zeigt, während die Ionisationswahrscheinlichkeit für eine solche Orientierung der Moleküle ein Minimum aufweist.

Auch wenn die Anregung der Moleküle durch den zur Ionisation verwendeten Puls eine gute Illustration der induzierten Chiralität darstellt, ist die eigentliche Idee hinter einer Pump-Probe-Messung den Anregungs- und Ionisationsprozess unabhängig voneinander zu initiieren. Jedoch wird bei Molekülen wie der Methansäure, die sehr leichten Wasserstoffatome enthalten, relativ leicht eine starke Kerndynamik durch den Probepuls induziert. Dementsprechend wäre ein Molekül welches wie die Methansäure planar im Grundzustand ist und chirale angeregte Zustände besitzt aber deutlich schwerere Atome als Wasserstoff enthält besser geeignet, um die induzierte Chiralität ungestört von dem Probepulse zu untersuchen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die COLTRIMS-Methode, die auf dem Prinzip einer Koinzidenzmessung basiert, für die Bestimmung molekularer Konfiguration angewendet. Die zu untersuchenden Moleküle wurden mit Hilfe kurzer Laserpulse mehrfach ionisiert. Diese Ionisation führte aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Ionenrümpfe zu einer Fragmentation des Moleküls. Mit dem COLTRIMS-Prinzip wurden die Ionen in Koinzidenz gemessen, um aus deren Impulsvektoren auf die Konfiguration des Moleküls zurück zu schließen.

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Konfigurationsbestimmung des Moleküls Dichlorfluormethan, während in der zweiten Hälfte die Methansäure in ihrem Grund- und angeregten Zustand untersucht wurde.

Dichlorfluormethan

Dichlorfluormethan (CHFCl_2) ist ein isotopenchirales Molekül, d. h. es ist nur dann chiral, wenn es sich bei den zwei Chloratomen um zwei verschiedene Isotope handelt und sie dadurch unterscheidbar sind. Trotz des geringeren Massenunterschieds der Isotope, konnten bei der vollständigen Fragmentation von CHFCl_2 , die beiden Chloratome klar identifiziert und die Konfiguration und Händigkeit der Enantiomere des Moleküls eindeutig bestimmt werden. Dazu war zum einen die hohe Impulsauflösung des COLTRIMS-Reaktionsmikroskops und zum anderen der in [37] für mehratomige Moleküle angepasste Auswertungsalgorithmus maßgebend.

In Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen der Konfigurationsbestimmung von CHBrCl_2 in [37], konnte die Trennung der CHFCl_2 -Enantiomere im Impulsraum schlechter erreicht werden, wenn der Impuls vom Wasserstoffion in die Berechnung der Händigkeit einging. Dies ist auf die verbreiterte Impulsverteilung des Protons zurückzuführen, die zum einen aus dem Proton-Migration-Prozess und zum anderen aus der, durch das Laserfeld induzierten und aufgrund der niedrigen Protonmasse ausgeprägten, Dynamik resultieren könnte. Um zu untersuchen, ob die durch die Impulsverbreiterung von Wasserstoffionen verschlechterte Definierbarkeit der Enantiomere verbessert werden kann, wenn das Wasserstoffatom durch sein schwereres Isotop Deuterium ersetzt wird, wurde die Fragmentation von deuteriertem und nicht-deuteriertem Dichlorfluormethan (CHFCl_2 , Abb. 5.1) miteinander verglichen. Dieser Vergleich ist natürlich nur deswegen physikalisch

sinnvoll, weil Deuterium die chemischen Eigenschaften des Moleküls praktisch unverändert lässt. Das Ersetzen von Wasserstoffatomen durch Deuterium zeigte jedoch im Rahmen unserer Messbedingungen keine beträchtliche Verbesserung in der Definierbarkeit der Enantiomere. Es lässt vermuten, dass bei gegebenen Bedingungen auch die doppelte Masse des Deuteriums noch zu leicht ist, um eine gute Lokalisierung des Atoms zu bewirken.

Bei der Messung von CHBrClF in [37] gab es Hinweise darauf, dass eventuell eine bessere Trennung der Enantiomere erzielt werden kann, wenn für die Ionisation einzelne Photonen (Synchrotronstrahlung) statt Laserstrahlung verwendet wird. Dies könnte daher rühren, dass, im Gegensatz zu den längeren Laserpulsen (ca. 40 fs), die einzelnen Photonen der Synchrotronstrahlung die Impulsverteilung der Fragmente nicht verbreitern. Dementsprechend käme als eine Fortsetzung dieser Arbeit die Verwendung solcher Pulse in Frage, deren Pulslänge deutlich kürzer im Vergleich zu der Schwingungsdauer der Moleküle ist. Falls die Deuterierung zu einer besseren Konfigurationsbestimmung bei Verwendung kürzer Laserpulse führt, könnte sie als Standardverfahren bei den auf Laserstrahlung basierenden Methoden der Konfigurationsbestimmung von vielen organischen Verbindungen, die Wasserstoffatome enthalten, eingesetzt werden. Auch eine Wiederholung des Experiments mit Synchrotronstrahlung könnte eine entscheidende Verbesserung in den Messergebnissen mit sich bringen, um den Effekt der Deuterierung auf die Konfigurationsbestimmung messbar zu machen.

Methansäure

Bei Methansäure (CHOOH) handelt es sich um ein im Grundzustand planares Molekül, das chirale angeregte Zustände besitzt. Die besondere Bedeutung solcher Moleküle liegt in ihrem Potenzial als ideale Kandidaten für die Untersuchung der molekularen Paritätsverletzung, eines der spannendsten Forschungsthemen in der heutigen Zeit.

Um den Grad der Planarität von CHOOH im Grundzustand zu bestimmen, reichte eine Untersuchung der Viertelchen-Fragmentation in den Fragmenten C^+ , H^+ , O^+ und OH^+ aus. Jedoch konnte wegen der Ununterscheidbarkeit der H-Atome nicht mit Bestimmtheit angenommen werden, dass die gemessenen Fragmente tatsächlich die ursprüngliche Konfiguration des Moleküls wiedergeben und es zu keinem Positionsaustausch der H-Atome in dem Laserfeld womöglich während oder nach der Fragmentation kommt. Deswegen wurde in dieser Arbeit für die Bestimmung der molekularen Konfiguration im Grund- und angeregten Zustand die deuterierte Methansäure CHOOD verwendet. Anhand der Messergebnisse konnte ein Positionsaustausch zumindest zwischen H- und D-Atomen ausgeschlossen werden. Zusätzlich ermöglichte dies eine vollständige Unterscheidung der Fragmente sogar bei einer vollständigen Fragmentation.

Die Messungen zur Bestimmung der Grundzustandskonfiguration der Methansäure lieferten u. a. die zu erwartende planare Struktur für die Mehrheit der Moleküle. Jedoch schien ein kleiner Anteil der Moleküle eine chirale Konfiguration aufzuweisen. Dies lässt vermuten, dass schon die Laserpulse, die zur Bestimmung der planaren Grundzustandskonfiguration der Moleküle eingesetzt werden, die Moleküle anregen und damit zu einem gewissen Anteil Chiralität induzieren. Vor allem war die Bildung einer chiralen Struktur für solche Moleküle ausgeprägter deren Flächennormalen \vec{n} näherungsweise in die Richtung der Laserpolarisation zeigten. Dies könnte auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Moleküle hindeuten, der zu einer pyramidalen Struktur führt. Bei dieser Anregung steht das Übergangsdipolmoment näherungsweise in Richtung von \vec{n} , womit die Anregungswahrscheinlichkeit für die Moleküle maximal wäre, bei denen der Vektor \vec{n} in die Laserpolarisationsrichtung (\vec{e}_y) zeigt.

Bei der Analyse zeigte es sich, dass die Messstatistik für Moleküle, die die Bedingung $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) < 45^\circ$ erfüllen und somit bevorzugt ionisiert werden, deutlich niedriger war, als die für den Fall $\angle(\vec{n} \cdot \vec{e}_y) > 45^\circ$. Dies rührte aus einer Orientierungsselektion des Ionisationsprozesses her. Die Impulsverteilung einiger Fragmente wies eine eindeutige Anisotropie auf. Betrachtet man die Tatsache, dass die Orientierung der Moleküle im Jet gleich verteilt ist, weist diese Impulsanisotropie der Fragmente auf eine bevorzugte Ionisationsrichtung der Moleküle relativ zur (linearen) Laserpolarisation hin.

Um die Moleküle gezielt anzuregen, wurde für die Anregung und anschließende Ionisation der Moleküle ein Pump-Probe-Aufbau implementiert. Dies zeigte jedoch keinen entscheidenden Unterschied in der Konfiguration der Moleküle im Vergleich zu den Messungen ohne einen getrennten Pumpvorgang. Um die für die Konfigurationsänderung entscheidende Optimierung des Anregungsvorgangs durch den Pump-Probe-Aufbau zu erzielen, könnte eine Wiederholung des Experiments mit gezielten Anregungsenergien (z. B. durch die Verwendung eines optisch-parametrischen Verstärkers wie der TOPAS) ausschlaggebend sein. Eine andere Verbesserung würde ein Pump-Probe-Aufbau mit zueinander orthogonal liegenden Pump- und Probepolarisation darstellen, um die für diese Arbeit relevante Messstatistik zu erhöhen. Denn wie aus den bisherigen Ergebnissen ersichtlich, wird die Anregung maximal, wenn der Normalenvektor \vec{n} der Moleküle in die Richtung der Laserpolarisation zeigt, während die Ionisationswahrscheinlichkeit für eine solche Orientierung der Moleküle ein Minimum aufweist.

Auch wenn die Anregung der Moleküle durch den zur Ionisation verwendeten Puls eine gute Illustration der induzierten Chiralität darstellt, ist die eigentliche Idee hinter einer Pump-Probe-Messung den Anregungs- und Ionisationsprozess unabhängig voneinander zu initiieren. Jedoch wird bei Molekülen wie der Methansäure, die leichten und damit sehr beweglichen Wasserstoffatome enthalten, relativ leicht eine

starke Kerndynamik durch den Probepuls induziert. Dementsprechend wäre ein Molekül welches wie die Methansäure planar im Grundzustand ist und chirale angeregte Zustände besitzt aber deutlich schwerere Atome als Wasserstoff enthält besser geeignet, um die induzierte Chiralität ungestört von dem Probepulse zu untersuchen.

A Experimentelle Parameter

Dieser Abschnitt fasst die relevanten experimentellen Parameter für die einzelnen Messreihen zusammen.

A.1 Experimentelle Parameter für die Messung mit CHCl_2 und CDCl_2

Probentemperatur	$\approx -30\text{ °C}$
Laserleistung	1,13 W
Elektrische Feldstärke	69 V/cm
Ionenseitige Spektrometerlänge	68,8 mm

A.2 Experimentelle Parameter für die Messung von CHOOH im Grundzustand

Probentemperatur	20 °C
Laserleistung	790 mW
Elektrische Feldstärke	122,17 V/cm
Ionenseitige Spektrometerlänge	199,05 mm

A.3 Experimentelle Parameter für die Messung von CHOOD im Grundzustand

Probentemperatur	20 °C
Laserleistung	1,2 W
Elektrische Feldstärke	122,22 V/cm
Ionenseitige Spektrometerlänge	199,05 mm

A.4 Experimentelle Parameter für die Messung von CHOOD im angeregten Zustand

Probentemperatur	20 °C
Probestrahl-Leistung	1,29 W
Pumpstrahl-Leistung	300 mW
Elektrische Feldstärke	122,22 V/cm
Ionenseitige Spektrometerlänge	199,05 mm

Literaturverzeichnis

- [1] J. van't Hoff, *Die Lagerung der Atome im Raum*. FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN, 1877. (Zitiert auf Seite 3.)
- [2] J. A. LeBel, "On the relations which exist between the atomic formulas of organic compounds and the rotatory power of their solutions," *Bull. soc. chim*, 1874. (Zitiert auf Seite 3.)
- [3] W. Kelvin, *Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*. C.J. Clay and Sons, 1904. (Zitiert auf Seite 3.)
- [4] R. S. Cahn, C. Ingold, and V. Prelog, "Spezifikation der molekularen chiralität," *Angewandte Chemie*, vol. 78, no. 8, pp. 413–447, 1966. (Zitiert auf Seite 3.)
- [5] H. Aboul-Enein and I. Wainer, *The Impact of Stereochemistry on Drug Development and Use*. A Wiley-Interscience publication, Wiley, 1997. (Zitiert auf Seite 4.)
- [6] V. Schurig, "Bedeutung der Chiralität und Enantiomerentrennung - Methoden der Chiralitätserkennung ." Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen. <http://www.uni-tuebingen.de/schurig/download/bunsen.pdf>. (Zitiert auf Seite 4.)
- [7] K. Mislow, "Absolute asymmetric synthesis: a commentary," *Collection of Czechoslovak chemical communications*, vol. 68, no. 5, pp. 849–864, 2003. (Zitiert auf Seite 4.)
- [8] C. Viedma, "Enantiomeric crystallization from dl-aspartic and dl-glutamic acids: Implications for biomolecular chirality in the origin of life," *Origins of life and evolution of the biosphere*, vol. 31, no. 6, pp. 501–509, 2001. (Zitiert auf Seite 4.)
- [9] W. Fuß, "Does life originate from a single molecule?," *Chirality*, vol. 21, no. 2, pp. 299–304, 2009. (Zitiert auf Seite 4.)
- [10] W. Bonner, P. Kavasmaneck, F. Martin, and J. Flores, "Asymmetric adsorption by quartz: A model for the prebiotic origin of optical activity," *Origins of life*, vol. 6, no. 3, pp. 367–376, 1975. (Zitiert auf Seite 4.)
- [11] A. Guijarro and M. Yus, *The Origin of Chirality in the Molecules of Life*. The Royal Society of Chemistry, 2009. (Zitiert auf Seite 5.)

- [12] M. Quack, "Wie wichtig ist Paritätsverletzung für die molekulare und biomolekulare Chiralität?," *Angewandte Chemie*, vol. 114, no. 24, pp. 4812–4825, 2002. (Zitiert auf Seite 5 und 7.)
- [13] H. Schachner, *Das Hund'sche Paradoxon*. Dissertation, Universität Regensburg, 2002. <http://epub.uni-regensburg.de/9902/>. (Zitiert auf Seite 5.)
- [14] R. Weindl, *Chiralität und Chaos. Optische Aktivität und Hund'sches Paradoxon in einem nichtlinearen dynamischen System*. Dissertation, Universität Regensburg, 2002. <http://epub.uni-regensburg.de/9947/>. (Zitiert auf Seite 5.)
- [15] F. Hund, "Zur Deutung der Molekelspektren. III.," *Zeitschrift für Physik*, vol. 43, no. 11-12, pp. 805–826, 1927. (Zitiert auf Seite 6 und 7.)
- [16] H. Primas, *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*. Springer, 1981. (Zitiert auf Seite 7.)
- [17] Y. Yamagata, "A hypothesis for the asymmetric appearance of biomolecules on earth," *Journal of Theoretical Biology*, vol. 11, no. 3, pp. 495 – 498, 1966. (Zitiert auf Seite 7.)
- [18] S. Mason and G. Tranter, "The parity-violating energy difference between enantiomeric molecules," *Molecular Physics*, vol. 53, no. 5, pp. 1091–1111, 1984. (Zitiert auf Seite 7.)
- [19] Stephens, Asher, Sugeta, Hansen, Keiderling, Buckingham, Hicks, Hecht, Slobodyanyuk, Polavarapu, Frey, Svirko, Ford, Maki, Quack, Zheludev, Andrews, Barron, Harris, Pancoska, and Nafie, "General discussion," *Faraday Discuss.*, vol. 99, pp. 383–400, 1994. (Zitiert auf Seite 8.)
- [20] R. Berger, "Molecular parity violation in electronically excited states," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 12–17, 2003. (Zitiert auf Seite 8 und 51.)
- [21] R. Atkins, P.W. und Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 4 ed., 2005. (Zitiert auf Seite 9.)
- [22] Onno Gabriel (Eigenes Werk), "Franck-Condon-Prinzip." Lizenziert unter Gemeinfrei über Wikimedia Commons - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck-Condon-Prinzip.svg#/media/File:Franck-Condon-Prinzip.svg>. (Zitiert auf Seite 10.)
- [23] M. G. Schätzel, *Mehrphotonen-Ionisationsprozesse mit intensiven Laserpulsen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, 2006. (Zitiert auf Seite 11.)

- [24] A. Jaron-Becker, “Molecular dynamics in strong laser fields,” *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 18, no. 1, pp. 105–112, 2012. (Zitiert auf Seite 12 und 13.)
- [25] J. L. Hansen, L. Holmegaard, J. H. Nielsen, H. Stapelfeldt, D. Dimitrovski, and L. B. Madsen, “Orientation-dependent ionization yields from strong-field ionization of fixed-in-space linear and asymmetric top molecules,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 45, no. 1, p. 015101, 2012. (Zitiert auf Seite 13.)
- [26] A. Jaron-Becker, A. Becker, and F. H. M. Faisal, “Dependence of strong-field photoelectron angular distributions on molecular orientation,” *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 36, no. 21, p. L375, 2003. (Zitiert auf Seite 13.)
- [27] T. K. Kjeldsen, C. Z. Bisgaard, L. B. Madsen, and H. Stapelfeldt, “Influence of molecular symmetry on strong-field ionization: Studies on ethylene, benzene, fluorobenzene, and chlorofluorobenzene,” *Phys. Rev. A*, vol. 71, p. 013418, Jan 2005. (Zitiert auf Seite 13.)
- [28] I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, P. W. Dooley, D. M. Rayner, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, “Alignment-dependent strong field ionization of molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 233003, Jun 2003. (Zitiert auf Seite 13.)
- [29] D. Pavičić, K. F. Lee, D. M. Rayner, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, “Direct Measurement of the Angular Dependence of Ionization for N₂, O₂, and CO₂ in Intense Laser Fields,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 243001, Jun 2007. (Zitiert auf Seite 13.)
- [30] C. D. Lin, X. M. Tong, and Z. X. Zhao, “Effects of orbital symmetries on the ionization rates of aligned molecules by short intense laser pulses,” *Journal of Modern Optics*, vol. 53, no. 1-2, pp. 21–33, 2006. (Zitiert auf Seite 13.)
- [31] F. Fabre, G. Petite, P. Agostini, and M. Clement, “Multiphoton above-threshold ionisation of xenon at 0.53 and 1.06 μ m,” *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 15, no. 9, p. 1353, 1982. (Zitiert auf Seite 13.)
- [32] A. Staudte, *Subfemtosecond Electron Dynamics of H₂ in Strong Fields or The Quest for the Molecular Clock*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2005. (Zitiert auf Seite 13.)
- [33] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman, “Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, pp. 1127–1130, Apr 1979. (Zitiert auf Seite 13.)

- [34] N. B. Delone and V. P. Krainov, “Tunneling and barrier-suppression ionization of atoms and ions in a laser radiation field,” *Physics-Uspekhi*, vol. 41, no. 5, pp. 469–485, 1998. (Zitiert auf Seite 14.)
- [35] http://wof-cluster.desy.de/sites/site_photonscience/content/e58/e186104/e186825/e186879. (Zitiert auf Seite 14.)
- [36] L. Keldysh, “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 20, no. 5, pp. 1307–1314, 1965. (Zitiert auf Seite 14.)
- [37] M. A. Pitzer, *Koinzidenzmessungen an chiralen Molekülen: Absolutkonfiguration und Zirkulardichroismus*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2015. (Zitiert auf Seite 15, 18, 22, 32, 34, 36, 41, 43, 45, 47, 51, 55, 62, 75 und 76.)
- [38] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang, and K. C. Kulander, “Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, pp. 2642–2645, Nov 1992. (Zitiert auf Seite 15.)
- [39] P. B. Corkum, “Plasma perspective on strong field multiphoton ionization,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, pp. 1994–1997, Sep 1993. (Zitiert auf Seite 15.)
- [40] M. A. Coplan, J. H. Moore, and J. P. Doering, “ $(e,2e)$ spectroscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 66, pp. 985–1014, Jul 1994. (Zitiert auf Seite 15.)
- [41] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang, and K. C. Kulander, “Polarization dependence of tunneling ionization of helium and neon by 120-fs pulses at 614 nm,” *Phys. Rev. A*, vol. 49, pp. 2174–2177, Mar 1994. (Zitiert auf Seite 16.)
- [42] R. Dörner, T. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, M. Hattass, R. Moshhammer, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking, “Multiple ionization in strong laser fields,” *Advances in Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 48, pp. 1–35, 2002. (Zitiert auf Seite 16.)
- [43] Sgbeer (Eigenes Werk), “Laserschema.” Lizenziert unter CC BY-SA 3.0 über Wikimedia Commons - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laserschema.svg#/media/File:Laserschema.svg>. (Zitiert auf Seite 17.)
- [44] K. Henrichs, “Nachweis der Energiequantisierung in der doppelten Argon-Ionisation,” Masterarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2013. (Zitiert auf Seite 18.)
- [45] R. A. C. Fraga, “Untersuchung laserinduzierter Plasmen unter Verwendung eines kryogenischen H₂ Cluster- und Tröpfchentargets.”

- Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2007. (Zitiert auf Seite 18.)
- [46] aegon (Eigenes Werk), “TiSa-scheme.” Lizenziert unter CC BY-SA 3.0 über Wikimedia Commons - <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:TiSa-scheme.png#/media/File:TiSa-scheme.png>. (Zitiert auf Seite 18.)
- [47] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, “Cold target recoil ion momentum spectroscopy: a ‘momentum microscope’ to view atomic collision dynamics,” *Physics Reports*, vol. 330, no. 2–3, pp. 95 – 192, 2000. (Zitiert auf Seite 19.)
- [48] T. Jahnke, “*Interatomic Coulombic Decay*” - *Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2005. (Zitiert auf Seite 20, 29, 30, 34 und 36.)
- [49] L. Spielberger, *Erforschung von Korrelationseffekten in atomaren Mehrteilchen-Systemen: Doppel- und Einfachionisation von Helium induziert durch hochenergetische Photonen*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 1996. (Zitiert auf Seite 23 und 25.)
- [50] J. Voigtsberger, *Experimentelle Untersuchung von kleinen Heliumclustern mit Hilfe eines Diffraktionsgitters*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2015. (Zitiert auf Seite 26.)
- [51] J. L. Wiza, “Microchannel plate detectors,” *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 162, no. 1–3, pp. 587 – 601, 1979. (Zitiert auf Seite 27.)
- [52] M. S. Schöffler, *Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2006. (Zitiert auf Seite 27 und 29.)
- [53] J. Voigtsberger, “Bestimmung und Optimierung der Zeitauflösung von Detektoren.” Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2009. (Zitiert auf Seite 27, 28, 31 und 32.)
- [54] M. Achler, *Untersuchung von Symmetrieeffekten in der Photodoppelionisation von Helium mit zirkular polarisiertem Licht*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 1999. (Zitiert auf Seite 28.)

- [55] W. B. Colson, J. McPherson, and F. T. King, “High-gain imaging electron multiplier,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 44, no. 12, pp. 1694–1696, 1973. (Zitiert auf Seite 27.)
- [56] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfeger, L. Spielberger, U. Spillmann, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking, “A broad-application microchannel-plate detector system for advanced particle or photon detection tasks: large area imaging, precise multi-hit timing information and high detection rate,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 477, no. 1–3, pp. 244 – 249, 2002. 5th Int. Conf. on Position-Sensitive Detectors. (Zitiert auf Seite 28 und 29.)
- [57] L. Schmidt, *Effekte molekularer Symmetrien in der Elektronene mission bei langsamen He^{2+} - He - Stößen: Eine kinematisch vollständige experimentelle Untersuchung*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2000. (Zitiert auf Seite 28.)
- [58] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dorner, M. Hattass, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfeger, T. Weber, H. Schmidt-Böcking, and G. Smith, “Multiple hit read-out of a microchannel plate detector with a three-layer delay-line anode,” in *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2001 IEEE*, vol. 2, pp. 850–854 vol.2, Nov 2001. (Zitiert auf Seite 29.)
- [59] A. Czasch, L. Schmidt, T. Jahnke, T. Weber, O. Jagutzki, S. Schössler, M. Schöffler, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking, “Photo induced multiple fragmentation of atoms and molecules: Dynamics of Coulombic many-particle systems studied with the COLTRIMS reaction microscope,” *PHYSICS LETTERS A*, vol. 347, pp. 95–102, NOV 14 2005. (Zitiert auf Seite 29.)
- [60] aegon (Eigenes Werk), “Constant fraction 1.” Lizenziert unter CC BY-SA 2.5 über Wikimedia Commons - http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Constant_fraction_1.svg#/media/File:Constant_fraction_1.svg. (Zitiert auf Seite 31.)
- [61] R. Brun and F. Rademakers, “ROOT - An Object Oriented Data Analysis Framework.” Proceedings AIHENP’96 Workshop, Lausanne, Sep. 1996, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. A 389 (1997) 81-86. (Zitiert auf Seite 33.)
- [62] RoentDek, <http://www.roentdek.com>, *MCP Delay Line Detector Manual*. Version:11.0.1412.1. (Zitiert auf Seite 34.)
- [63] B. Wales, E. Bisson, R. Karimi, J.-C. Kieffer, F. Légaré, and J. Sanderson, “A coincidence detection algorithm for improving detecti-

- on rates in coulomb explosion imaging,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 667, no. 0, pp. 11 – 15, 2012. (Zitiert auf Seite 41.)
- [64] M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießer, R. Berger, and M. S. Schöffler, “Direct determination of absolute molecular stereochemistry in gas phase by coulomb explosion imaging,” *Science*, vol. 341, no. 6150, pp. 1096–1100, 2013. (Zitiert auf Seite 43.)
- [65] J. H. Jensen and J. C. Kromann, “The molecule calculator: A web application for fast quantum mechanics-based estimation of molecular properties.” *J. Chem. Educ.*, 2013, 90 (8), pp 1093–1095. DOI: 10.1021/ed400164n. <http://molcalc.org/calculation/7d56f9d122758a125743fad908313d9a#/vibrations>. (Zitiert auf Seite 44.)
- [66] H. Xu, T. Okino, K. Nakai, and K. Yamanouchi, “Ultrafast delocalization of protons in methanol and allene in intense laser fields,” in *Multiphoton Processes and Attosecond Physics* (K. Yamanouchi and M. Katsumi, eds.), vol. 125 of *Springer Proceedings in Physics*, pp. 323–333, Springer Berlin Heidelberg, 2012. (Zitiert auf Seite 44 und 63.)
- [67] “Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.” <http://www.jmol.org/>. (Zitiert auf Seite 45, 50, 54 und 60.)
- [68] CAS-Nr. 75-43-4 in der GESTIS-Stoffdatenbank der IFA. (Zitiert auf Seite 45.)
- [69] M. Berglund and M. E. Wieser, “Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no. 2, pp. 397–410, 2011. (Zitiert auf Seite 47.)
- [70] H. W. Morgan, P. A. Staats, and J. H. Goldstein, “Vibrational Spectra of Formyl Fluoride and d-Formyl Fluoride,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 25, no. 2, pp. 337–342, 1956. (Zitiert auf Seite 54.)
- [71] T. Ng and S. Bell, “The $\pi^* \leftarrow n$ transition of formic acid,” *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 50, no. 1–3, pp. 166 – 181, 1974. (Zitiert auf Seite 54 und 62.)
- [72] T. Y. Kang and H. L. Kim, “Photodissociation dynamics of formic acid at 206 nm,” *BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, vol. 27, pp. 1997–2001, DEC 20 2006. (Zitiert auf Seite 54.)

- [73] C. Fridh, "Electronic excitation of formic acid," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 74, pp. 190–193, 1978. (Zitiert auf Seite 54.)
- [74] Private Mitteilung, Robert Berger (2015). (Zitiert auf Seite 55.)
- [75] "Sichersdatenblatt von Ameisensäure (Produktnummer: F0507)." Sigma-Aldrich. www.sigma-aldrich.com. (Zitiert auf Seite 55.)
- [76] M. Gantenberg, M. Halupka, and W. Sander, "Dimerization of Formic Acid-An Example of a "Noncovalent" Reaction Mechanism," *Chemistry – A European Journal*, vol. 6, no. 10, pp. 1865–1869, 2000. (Zitiert auf Seite 57.)
- [77] T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, and H. Nakano, "Coincidence momentum imaging of ultrafast hydrogen migration in methanol and its isotopomers in intense laser fields," *Chemical Physics Letters*, vol. 423, no. 1–3, pp. 220 – 224, 2006. (Zitiert auf Seite 63 und 65.)
- [78] H.-C. Jankowiak, J. L. Stuber, and R. Berger, "Vibronic transitions in large molecular systems: Rigorous prescreening conditions for Franck-Condon factors," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 23, pp. –, 2007. (Zitiert auf Seite 68.)
- [79] Y. Fujimura, L. González, K. Hoki, J. Manz, and Y. Ohtsuki, "Selective preparation of enantiomers by laser pulses: quantum model simulation for {H₂POSH}," *Chemical Physics Letters*, vol. 306, no. 1–2, pp. 1 – 8, 1999. (Zitiert auf Seite 70.)
- [80] B. Grishanin, H. Takahashi, Y. Vladimirova, D. Zhdanov, and V. Zadkov, "Laser coherent control of an ensemble of randomly oriented chiral molecules," *LASER PHYSICS*, vol. 15, pp. 1247–1251, SEP 2005. 4th International Symposium on Modern Problems of Laser Physics, Novosibirsk, RUSSIA, AUG 22-27, 2004. (Zitiert auf Seite 70.)

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Reinhard Dörner nicht nur für die Vergabe dieser Masterarbeit, sondern auch für seine unheimlich positive Art bedanken. Die Kombination von so viel fachlicher Kompetenz und Herzlichkeit ist keine Selbstverständlichkeit und stellt für mich ein Vorbild dar!!!

Als nächstes möchte ich mich bei Dr. Markus Schöffler bedanken, der mich als erster in die Welt der COLTRIMS eingeführt hat. Du hast mich von Anfang an für das Thema „Chiralität“ begeistern können. Danke dafür, dass du immer ein offenes Ohr für mich hattest, wenn ich mit Fragen zu dir kam und natürlich auch für das Superkorrekturlesen.

Jetzt möchte ich mich bei Dr. Martin Pitzer bedanken, ohne den diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Danke für die perfekte Betreuung. Egal welche Frage ich wie oft dir gestellt habe, du hast dir immer für mich Zeit genommen. Wenn ich jemals jemanden bei seiner Arbeit betreuen müsste, wäre ich glücklich, wenn ich es auch nur halb so gut hinkriege wie du. Wirklich tausend Dank.

Mein herzliches Dankeschön auch an Dr. Maksim Kunitski, der mir bei allen Fragen sowohl bzgl. des Lasers als auch den molekularen Zuständen immer zur Seite stand und beim Implementieren des Pump-Probe-Aufbaus geholfen hat.

Ein großes Dankeschön auch an die ganze Arbeitsgruppe für eure Hilfsbereitschaft und die super Atmosphäre. Vorallem an Alle in meinem Büro (Danke Tobias, du Erstabsorber meiner Fragen), im Büro links, rechts und schräg gegenüber meines Büros.... Egal ob es Fragen bzgl. des Lasers, COLTRIMS oder des Auswertungscodes gab, einen von euch durfte ich immer nerven.

Danke Didi und Veer für eure Liebe und Unterstützung in jeder Phase meines Lebens und für die Gewissheit, dass ihr immer für mich da seid. Thank you mom for being the best mom in this world. Without you I wouldn't be who I am and you should know that I am so damn proud to be your daughter.

Danke Annelie und Wolfgang, ihr habt mir immer soviel Kraft, Liebe und Freude gegeben und mich immer motiviert. Danke, dass ich in euch eine zweite wundervolle Familie gefunden habe.

Als letztes für meinen Freund: Danke, dass es dich gibt. Ohne deine Liebe und die Geborgenheit die du mir schenkst, hätte ich das Alles nicht geschafft.

Erklärung nach § 30 (12) Ordnung für den Bachelor- und dem Masterstudiengang

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe. Alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder aus anderen fremden Texten entnommen wurden, sind von mir als solche kenntlich gemacht worden. Ferner erkläre ich, dass die Arbeit nicht - auch nicht auszugsweise - für eine andere Prüfung verwendet wurde.

Frankfurt, den