Bachelorarbeit

Untersuchung der Aufbruchskanäle von Uracil-Wasser-Clustern nach Bestrahlung mit VUV-Licht

Natascha Desirée Wechselberger

Institut für Kernphysik (IKF)
Goethe-Universität
Frankfurt am Main

17. Dezember 2014

Erstgutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner
Zweitgutachter: PD Dr. Till Jahnke

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Physikalische und chemisch-biologische Hintergründe **3**
2.1 Moleküle und quantenmechanische Grundlagen . . . 3
2.2 Uracil-Wasser-Cluster . . . 4
2.2.1 Eigenschaften von Uracil . . . 4
2.2.2 Bildung von Clustern . . . 4
2.2.2.1 Düsenstrahlexpansion . . . 5
2.3 Interatomic/Intermolecular Coulombic Decay . . . 7
2.3.1 Kinetic Energy Release . . . 9
2.3.2 Interatomic/Intermolecular Coulombic Decay nach verschiedenen Anregungsprozessen . . . 9
2.4 Auger-Zerfall und Photoemission . . . 10
2.5 Intermolecular Coulombic Decay in Biomolekülen . . . 11

3 Experimenteller Aufbau **13**
3.1 COLTRIMS . . . 13
3.1.1 Aufbau der Kammer und Vakuum . . . 13
3.1.2 Der Uracil-Wasser-Gasjet . . . 15
3.1.3 Die Projektil-Photonen . . . 17
3.1.4 Das Spektrometer . . . 18
3.1.5 Die Detektoren . . . 19
3.1.5.1 Microchannel Plate . . . 19
3.1.5.2 Delay-Line-Anode . . . 20
3.1.6 Die Datenauslese . . . 20
3.2 Das Massenspektrometer . . . 21

4 Analyse der Messdaten **25**
4.1 Detektorkalibrierung . . . 25
4.2 Berechnung der Flugzeiten . . . 26
4.3 Berechnung der Impulskomponenten und Energien . . . 26
4.4 Vorsortierung . . . 27
4.5 Detektor-Optimierung und Impulskorrekturen mit dem Interactive Parameter Adjustment Tool . . . 29
4.6 Kalibrierung der Ionenenergien . . . 32
4.7 Fehlerabschätzung . . . 34

5 Ergebnisse **37**
5.1 Aufbruchskanäle 37
5.2 KER 38

6 Zusammenfassung und Ausblick **41**

7 Anhang **43**
7.1 Atomare Einheiten 43

1 Einleitung

Es ist allgemein bekannt, dass ionisierende Strahlung wie z.B. Röntgen- oder Ultravioletttstrahlung Schäden in Organismen hervorrufen kann, da sie energetisch dazu in der Lage ist, Elektronen aus Atomen und Molekülen herauszuschlagen, so auch aus der Desoxyribonukleinsäure (englisch: DNA für desoxyribonucleic acid).
Bei Organismen können sowohl reparable als auch irreparable Schäden auftreten. Deterministische und stochastische Strahlenschäden können zum Zelltod oder zu Zellveränderungen führen.
Die Schäden in Organismen entstehen auf direktem und indirektem Weg. Zum einen kann die Strahlung die DNA-Makromoleküle treffen, zum anderen kann sie auf Wassermoleküle und andere Biomoleküle in der näheren Umgebung der DNA treffen. Hierbei können zum Beispiel freie Hydroxyl-Radikale entstehen, die wiederum die DNA angreifen können. Die indirekte Strahlenwirkung soll zu zwei Dritteln für die Strahlenschäden verantwortlich sein [1].
Bereits 2000 [2] wurde jedoch beobachtet, dass auch freie, langsame Elektronen mit Energien deutlich unter der Ionisationsschwelle der DNA diese effizient zerstören und zu Einzel- und Doppelstrangbrüchen führen können. Um dies zu zeigen, wurden Plasmide (doppelsträngige DNA-Moleküle, die unter anderem in Bakterien vorkommen) mit langsamen Elektronen in ultrahohem Vakuum bestrahlt. Hierbei wurde festgestellt, dass insbesondere Elektronen mit einer Energie von ca. 10 eV zu Doppel- und Einzelstrangbrüchen führen. Zum anderen konnte auch gezeigt werden, dass Photonen derselben Energie deutlich weniger schädlich sind, also dass nicht nur die Menge der absorbierten Energie relevant ist, sondern auch die Art des Teilchens, welches die Energie überträgt. Es konnte also gezeigt werden, dass nicht nur die primäre, hochenergetische Strahlung schädliche Auswirkungen auf die Erbsubstanz hat, sondern auch die sekundäre Strahlung.
Innerhalb des Körpers finden diverse Streuprozesse statt, bei denen sekundäre Strahlung und langsame Elektronen entstehen. Allerdings könnte ein weiterer Prozess, der den Namen „Interatomic Coulombic Decay“ (ICD) trägt, für deren Entstehung mitverantwortlich sein. Dieser Prozess wurde 1997 zum ersten Mal theoretisch beschrieben [3] und 2004 zum ersten Mal an Neon-Dimeren experimentell nachgewiesen [4].
Im Rahmen dieser Arbeit soll nun die Art und Häufigkeit der Aufbrüche eines im Körper häufig vorkommendem Biomoleküls genauer untersucht werden. Dazu wird ein Uracil-Wasser-Target präpariert, mit Synchrotron-Licht bestrahlt und mithilfe der COLTRIMS-Technik (siehe Abschitt 3.1) untersucht.
Aus den Ergebnissen sollen Rückschlüsse über die relative Häufigkeit der Aufbrüche von Clustern verschiedener Größen gezogen werden. Die genaue Analyse der Aufbrüche liefert letztlich Auskunft darüber, ob der Zerfallsprozess ICD auch in Molekülen der DNA

bzw. der Ribonukleinsäure (englisch: RNA für ribonucleic acid) stattfinden kann. Ein weiteres Ziel ist es, die Bindungsabstände der Cluster-Bestandteile zu ermitteln.

2 Physikalische und chemisch-biologische Hintergründe

2.1 Moleküle und quantenmechanische Grundlagen

Unter einem Molekül versteht man zwei- oder mehratomige Teilchen, die durch chemische Bindungen zusammengehalten werden und mindestens so lange stabil sind, dass sie z.B. spektroskopisch beobachtet werden können [5]. Bindungen entstehen immer dann, wenn der gebundene Zustand eines Systems energetisch günstiger ist als der ungebundene Zustand.
Um die Entstehung von Molekülen erklären zu können, sind quantenmechanische Rechnungen notwendig. Ziel ist es, die Schrödingergleichung für ein System aus mehreren Elektronen und Nukleonen zu lösen und damit eine Erklärung dafür zu erhalten, warum bestimmte Atome in der Lage dazu sind, bestimmte Moleküle zu bilden und wie die Bindungsenergien lauten. In der Quantenmechanik wird eine Atombindung letztlich durch die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen den Atomkernen erklärt, die die Coulombsche Abstoßungskraft kompensiert.
Die vielen Freiheitsgrade eines Systems aus mehreren Teilchen machen eine analytische Lösung der Schrödingergleichung jedoch schnell unmöglich. Daher sind Näherungen wie die Born-Oppenheimer-Näherung üblich. Bei dieser Näherung geht man davon aus, dass sich die Atomkerne, aufgrund ihrer sehr viel größeren Masse im Vergleich zu den Elektronen, viel langsamer bewegen als diese. Die Elektronen hingegen folgen der Kernbewegung unmittelbar. Es ist dann möglich die Schrödingergleichung in ein Gleichungssystem aus Wellenfunktionen für Atomkerne und Elektronen umzuschreiben.
Bei der Born-Oppenheimer-Näherung stehen aus Sicht der Elektronen die Atomkerne still, ihre Lage wird nur noch durch Parameter beschrieben. Für die Berechnung der Wellenfunktion der Elektronen werden die Kernkoordinaten also zuerst festgehalten. Mithilfe des berechneten Elektronenpotentials kann dann die neue Kernwellenfunktion bestimmt werden. Für die Gesamtwellenfunktion kann ein Produktansatz aus Kernwellenfunktion und elektronischer Wellenfunktion genutzt werden.
Hierauf aufbauende Näherungsmethoden, die angewendet werden können, sind die Molekülorbitaltheorie und die lineare Kombination von atomaren Orbitalen (LCAO).
Als Atomorbital bezeichnet man die räumliche Wellenfunktion eines einzelnen Elektrons in einem quantenmechanischen Zustand. Ihr Betragsquadrat gibt die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an, deren Form vom Energiezustand des Elektrons abhängt. Durch die Kombination der Atomorbitale der beteiligten Atome können delokalisierte Molekülorbitale berechnet werden.

Die Molekülorbitalnäherung reduziert das Mehrelektronenproblem innerhalb eines Moleküls zu einem Einelektronenproblem, bei dem auf jedes Elektron das gemittelte Potential aller anderen Elektronen wirkt, für detaillierte Rechnungen siehe [6].
Löst man die Schrödingergleichung mithilfe der Näherungen, so erhält man letztlich Aussagen über die Energieeigenwerte abhängig vom Kernabstand R. Trägt man die Energieeigenwerte gegen den Kernabstand auf, so erhält man Potentialkurven, die in Korrelationsdiagrammen dargestellt werden können (für eine schematische Darstellung eines solchen Diagramms siehe Abbildung 2.4). Die Potentialkurve für einen bindenden Zustand muss ein Minimum besitzen.
Bei der Atom- bzw. kovalenten Bindung ist die Elektronendichte zwischen den Kernen erhöht und es gibt mindestens ein bindendes Elektronenpaar. Neben der Atombindung gibt es noch weitere Arten, wie sich Teilchen aneinander binden können, wie die ionische Bindung und die metallische Bindung, oder die Van-der-Waals- und die Wasserstoffbrückenbindung. Letztere sind vor allem für ICD und die hier untersuchten Uracil-Wasser-Cluster von Bedeutung. Bei Van-der-Waals-Molekülen entsteht die Bindung durch induzierte Dipolmomente. Sind neutrale bzw. unpolare Teilchen polarisierbar, so können die Elektronen sich räumlich so verteilen, dass zwei elektrische Pole entstehen. Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei polarisierten Teilchen können dann zu einer Bindung führen, die allerdings vergleichsweise schwach ist. Wasserstoffbrückenbindungen sind hingegen anziehende Wechselwirkungen zwischen kovalent gebundenen Wasserstoffatomen und in der Regel freien Elektronenpaaren. Sie entstehen durch Unterschiede in den Elektronegativitäten, die für die Bildung von Teilladungen verantwortlich sind.

2.2 Uracil-Wasser-Cluster

2.2.1 Eigenschaften von Uracil

Uracil ($C_4H_4N_2O_2$) ist ein wichtiger Bestandteil der Ribonukleinsäure (RNA) und ist eine der sieben Nukleinbasen. Die Strukturformel Uracils ist auf Abbildung 2.1 zu sehen. Anstelle des Uracils steht in der Desoxyribonukleinsäure (DNA) die Base Thymin. Uracil ist ein pulverförmiger, weißer Feststoff. Es hat eine molare Masse von $112,09\ g/mol$ und sein Schmelzpunkt liegt bei 341 °C. Die Funktion der RNA innerhalb biologischer Zellen besteht darin, genetische Informationen in Proteine umzusetzen. Sie kann auch als Informationsträger dienen und transportiert die in der DNA gespeicherten Informationen. Anders als die DNA bildet die RNA keine Doppelhelixstruktur, sondern kommt als einzelner Strang vor.

2.2.2 Bildung von Clustern

Im Folgenden wird eine Ansammlung von mindestens zwei Atomen oder Molekülen als Cluster bezeichnet. Cluster können nach ihrer Bindungsart klassifiziert werden [7]. Auch können sie in freie und auf Oberflächen deponierte Cluster unterteilt werden. Die hier

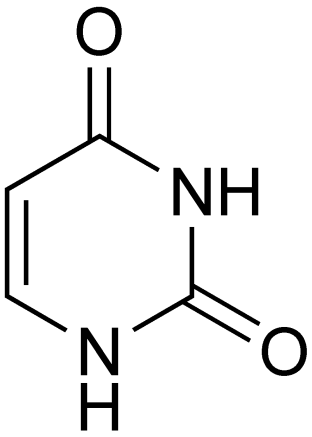

Abbildung 2.1: Strukturformel von Uracil [8].

untersuchten Cluster bewegen sich frei im Raum und bilden sich vornehmlich aufgrund von Wasserstoffbrücken-, Van-der-Waals- und schwach kovalenten Bindungen. In Abbildung 2.2 ist Thymin zu sehen, das mit fünf Wassermolekülen ein Cluster bildet. Thymin unterscheidet sich von Uracil nur durch eine zusätzliche Methylgruppe und weist daher eine ähnliche Bindungsstruktur auf. Es ist zu erkennen, dass die Nukleinbasen sowohl als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren als auch als -Donoren wirksam sind. Die Sauerstoffatome des Uracils fungieren als Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptoren, da Wasserstoffatome des Wassermoleküls mit ihren freien Elektronenpaaren wechselwirken. Die Stickstoffatome des Uracils sind hingegen Wasserstoffbrückenbindungs-Donatoren. Sie sind kovalent an Wasserstoffatome gebunden, sodass aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoffs eine positive Teilladung am Wasserstoff entsteht. Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle wechselwirken daher mit den Wasserstoffatomen des Uracils.

2.2.2.1 Düsenstrahlexpansion

Eine einfache Apparatur, um freie Cluster herzustellen, besteht aus zwei getrennt abgepumpten Vakuumkammern, die durch eine konische Blende (Skimmer) verbunden sind. Ein Teil des von der Cluster-Quelle erzeugten Strahls gelangt durch die Blende von einer Kammer in die andere und kann dort beispielsweise mittels eines Massenspektrometers untersucht werden.
Die Moleküle werden von der Quelle in die Gasphase überführt oder liegen bereits in dieser vor. Strömt das Gas dann mit hohem Druck durch eine kleine Düse (mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern bis zu mehreren zehn Mikrometern) ins Vakuum, so expandiert es schlagartig. Durch die adiabatische Überschallexpansion werden die Moleküle so stark abgekühlt, dass es zur Kondensation, also zur Clusterbildung, kommt. Die adiabatische Expansion lässt sich mithilfe der Poisson-Gleichung [9] beschreiben:

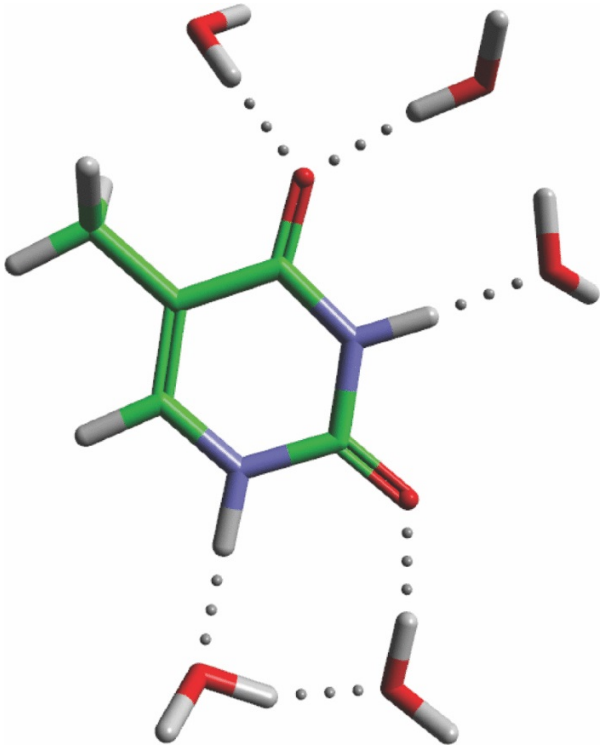

Abbildung 2.2: Molekulare Struktur eines Clusters bestehend aus Thymin und fünf Wassermolekülen. Farbgebung: Sauerstoff-rot; Wasserstoff-weiß; Kohlenstoff-grün; Stickstoff-lila. Die Cluster-bildenden Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gepunktete Linie dargestellt. Die Wassermoleküle sind bis zu 3 Å vom Thymin entfernt [10].

$$T^{\kappa}\ p^{1-\kappa} = T_0^{\kappa}\ p_0^{1-\kappa} = konstant \tag{2.1}$$

Hierbei ist T die Temperatur und p der Druck, der Index 0 bezeichnet diese vor der Expansion und κ ist das Verhältnis der molaren Wärmekapazitäten. Die Temperatur entspricht der Temperatur der Relativbewegung der expandierenden Atome, also der Temperatur, die ein Beobachter, der sich mit der mittleren Strahlgeschwindigkeit mitbewegt, messen würde.
Eine Temperatur ist eigentlich nicht für ein System aus endlich vielen Teilchen definiert. Für Cluster ist jedoch in einer klassischen Näherung die Temperatur proportional zur mittleren Schwingungsenergie der Atome im Cluster.
Da bei der Expansion ins Vakuum der Druck des Strahls um 4 bis 7 Größenordnungen abnimmt, muss nach Gleichung 2.4 auch die Temperatur des Strahls abnehmen.
Wenn die kinetische Energie der Teilchen niedriger ist als die Bindungsenergie eines Dimers, kann es durch einen Dreikörperstoß zum ersten Kondensationsschritt kommen. Aufgrund von Impuls- und Energieerhaltung müssen im ersten Schritt mindestens drei Teilchen beteiligt sein. Hat sich ein Dimer gebildet, so kann dieses im Folgenden als Kondensationskeim dienen, an dem ein größeres Cluster heranwächst.

2.3 Interatomic/Intermolecular Coulombic Decay

Intermolecular oder Interatomic Coulombic Decay ist ein spezieller Abregungsprozess, der in leicht gebundenen Molekül- oder Atomverbänden auftreten kann. Er ist zum Beispiel relevant für Cluster, die sich aufgrund von Van-der-Waals-Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen bilden und läuft wie folgt ab:

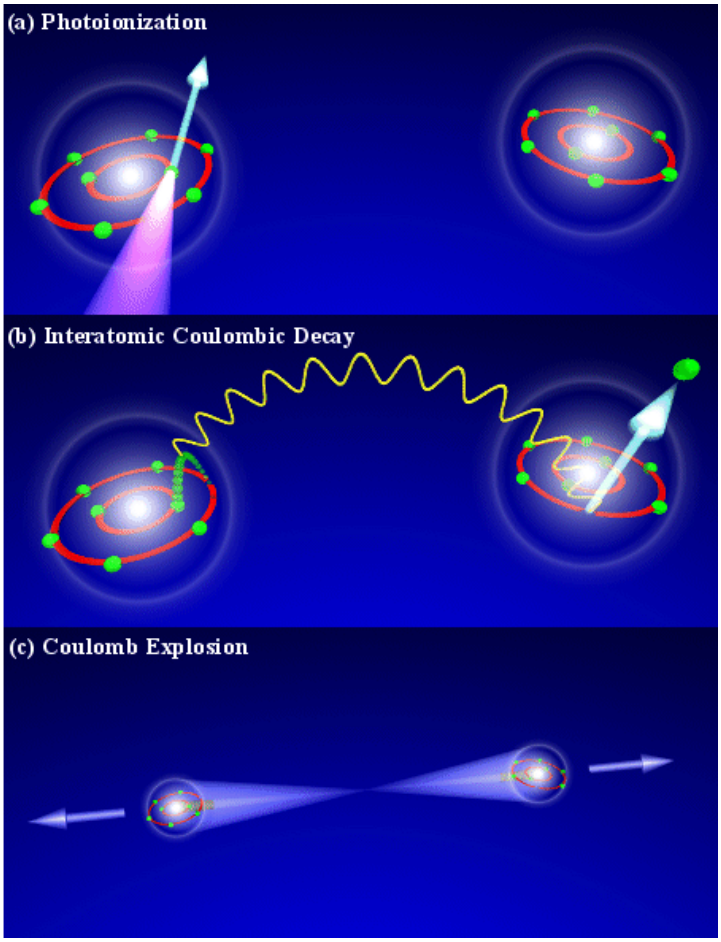

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von ICD am Beispiel Neon: (a) Erzeugung einer 2s-Vakanz in einem Neon-Dimer durch Photoionisation, (b) Interatomic Coulombic Decay: die 2s-Vakanz wird von einem 2p-Elektron gefüllt, die überschüssige Energie geht in Form eines virtuellen Photons auf das benachbarte Neonatom über und sorgt für dessen Ionisation, (c) Coulomb-Explosion des Dimers [4].

Befindet sich ein angeregtes Atom oder Molekül in der Umgebung anderer Teilchen, so kann es sich dadurch abregen, dass es seine Energie an ein benachbartes Teilchen abgibt. Hat zum Beispiel ein Molekül eine Vakanz in einer der inneren Schalen, so wird zunächst die Lücke mit einem weiter außen liegenden Elektron gefüllt. Die hierbei freiwerdende Energie kann nun in Form eines virtuellen Photons auf das Nachbarmolekül übergehen

und dieses ionisieren, das heißt, dass ein Elektron der äußersten Schale herausgelöst wird (siehe Abb. 2.3). Dieses niederenergetische Elektron wird im Folgenden als ICD-Elektron bezeichnet.
Weil bei diesem Prozess zwei Moleküle oder Atome mit positiver Ladung entstehen, die sich gegenseitig abstoßen, zerfällt der Verband in einer Coulomb-Explosion. Die Fragmente fliegen in einem 180°-Winkel voneinander weg und haben betragsmäßig denselben Impuls unabhängig dessen, ob es sich um einen homo- oder heteronuklearen Molekül-Verband handelt. Energetisch möglich ist dieser Prozess nur in schwach gebundenen Systemen, die also durch Van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, z.B. in Clustern. Die Ursache hierfür ist in dem schematischen Korrelationsdiagramm 2.4 dargestellt.

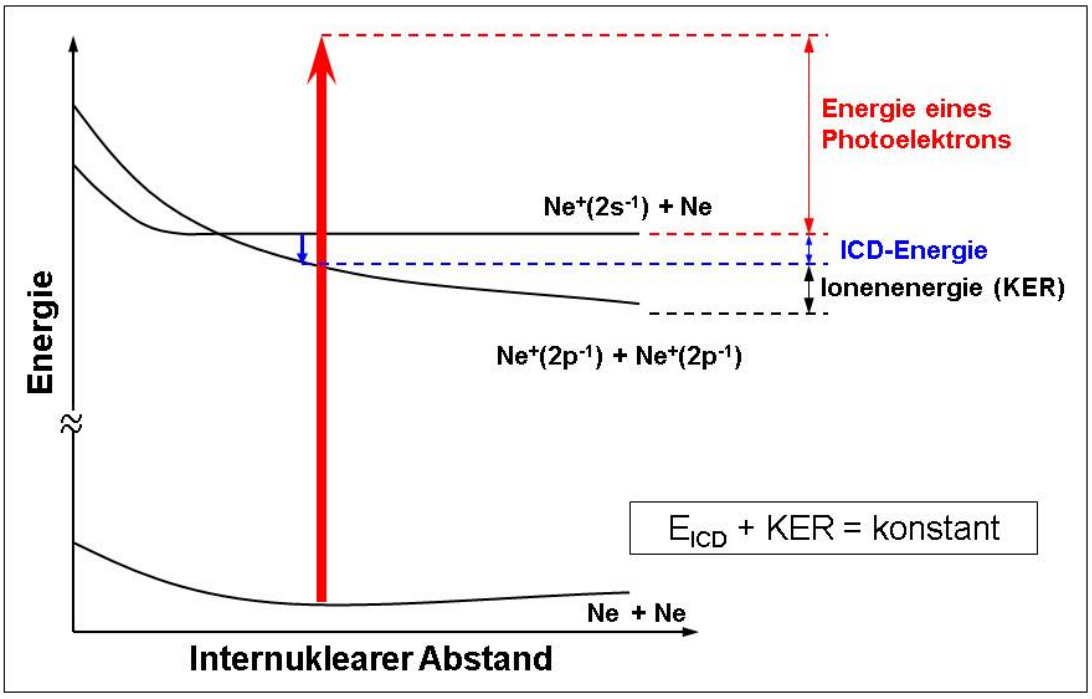

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Potentialkurven für Neon-Dimere. Zu sehen sind die Potentialkurven eines ungeladenen Neon-Dimers, eines einfach geladenen Neon-Dimers mit einer 2s Vakanz und eines doppelt ionisierten Dimers mit jeweils einer 2p-Vakanz je Neonatom [11].

Damit ein Nachbarteilchen durch ICD ionisiert werden kann, muss der doppelt ionisierte Zustand energetisch unter dem einfach ionisierten Zustand liegen. Die potentielle Energie des doppelt ionisierten Zustands ist jedoch antiproportional zum Abstand der beiden

Atome bzw. Moleküle. Bei kovalenten Bindungen beträgt der intermolekulare Abstand nur ca. 1 Å, die potentielle Energie ist hier bereits zu groß, als dass ICD energetisch noch möglich wäre. Im Vergleich hierzu können Cluster aus z.B. Helium einen interatomaren Abstand von bis zu ca. 50 Å haben. Um ICD experimentell nachweisen zu können, ist ein weiterer dem Diagramm zu entnehmender Aspekt relevant. Es lässt sich erkennen, dass die kinetische Energie der Ionen (genannt KER für Kinetic Energy Release), die durch den Aufbruch des Systems frei wird, addiert mit der kinetischen Energie des ICD-Elektrons konstant ist. Trägt man die Elektronenenergie gegen den KER auf, so sieht man eine Diagonale (siehe Abb. 2.5). Theoretisch wurde ICD zum ersten Mal 1997 von Cederbaum, Zobeley und Tarantelli [3] beschrieben. ICD war jedoch zunächst schwer experimentell nachweisbar, da die emittierten ICD-Elektronen innerhalb größerer Cluster zum Teil mehrfach gestreut werden. Ihre Energien waren daher zu gering, um sie dem Prozess eindeutig zuordnen zu können.

2.3.1 Kinetic Energy Release

Der KER entsteht während der Coulomb-Explosion der Ionen durch die Umwandlung ihrer potentiellen Energie in kinetische. Nähert man die Fragmente als Punktteilchen, so ist das abstoßende Potential ein Coulomb-Potential, sodass gilt:

$$KER = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{R} \tag{2.2}$$

In atomaren Einheiten:

$$KER = \frac{1}{R} \tag{2.3}$$

Somit lassen sich anhand des KER Rückschlüsse darauf ziehen, wie weit die Ionen ursprünglich voneinander entfernt waren, also welchen Bindungsabstand R sie hatten. Da in einem Cluster die Bindungsabstände relativ groß sind, ist die Annahme, die Fragmente seien Punktladungen, gerechtfertigt. Dies wäre z.B. für kovalente Bindungen nicht der Fall.

2.3.2 Interatomic/Intermolecular Coulombic Decay nach verschiedenen Anregungsprozessen

ICD kann nach verschiedenen Anregungsprozessen erfolgen und nicht nur, wie zuvor beschrieben, nach der Photoionisation eines Teilchens. Voraussetzung ist, dass das Teilchen sich in einem Zustand befindet, der energetisch über der Ionisationsschwelle eines umliegenden Teilchens liegt. Wenn nach einer einfachen Ionisation zuerst ein Auger-Elektron emittiert wird, oder eine Auger-Kaskade stattfindet, kann ICD auch dann stattfinden, wenn kein weiterer Auger-Zerfall mehr möglich wäre (Auger-ICD). Auch nach einer resonanten elektronischen Anregung kann es zu ICD kommen (Resonanter Auger-ICD [12]).

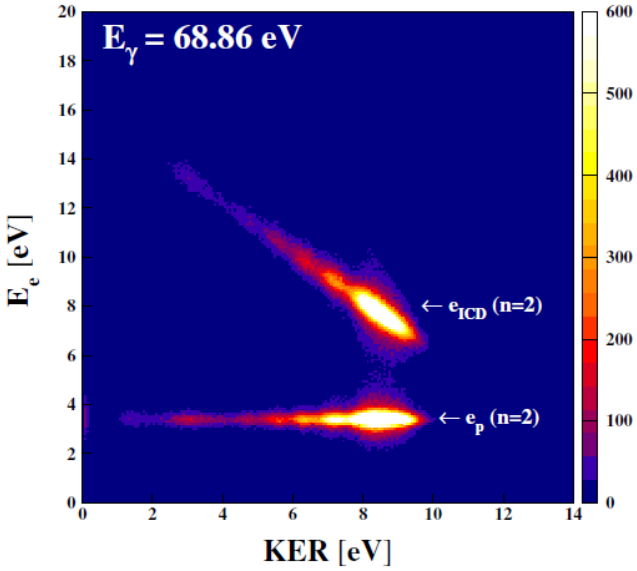

Abbildung 2.5: ICD-Prozess in Helium-Dimeren bei einer Photonenenergie von 68,86 eV. Zu sehen ist die gemessene Elektronenenergie aufgetragen gegen die freiwerdende kinetische Energie der Ionen. Die Horizontale stammt von den Photoelektronen mit einer festen Energie von 3,46 eV. Die Diagonale stammt von den ICD-Elektronen und repräsentiert die Energieerhaltung [13].

2.4 Auger-Zerfall und Photoemission

Konkurrierende Zerfallsmechanismen, die auch in einzelnen Atomen und Molekülen auftreten und die bereits lange vorher bekannt waren, sind der Auger-Zerfall und die Photoemission. Beim Auger-Zerfall wird ebenso wie beim ICD eine Vakanz einer inneren Schale mit einem weiter außen liegenden Elektron wieder aufgefüllt. Die Energie, die hierbei frei wird, reicht nun aus, um das Molekül doppelt zu ionisieren, dies geschieht strahlungslos. Das emittierte Elektron wird Auger-Elektron genannt. Oftmals ist der Auger-Prozess in einem einzelnen Atom energetisch nicht möglich, da die freigesetzte Energie zu gering wäre, um ein Auger-Elektron emittieren zu können. Wenn der Auger-Zerfall bei einem einzelnen Atom energetisch verboten ist, könnte dennoch der ICD-Prozess möglich sein, wenn sich das angeregte Atom in einem schwach gebundenen Atom- oder Molekülverband befindet.
Wenn statt des Auger-Elektrons ein Photon emittiert wird, spricht man von Fluoreszenz. Mit wachsender Kernladungszahl steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Abregung eines Atoms über die Emission eines Photons geschieht. Beiden Zerfallsprozessen kann eine einfache Photoionisation vorangegangen sein.
Neben dem Auger-Effekt kann eine Doppelionisation auch auf direktem Weg stattfinden. Bei der direkten Doppelionisation löst ein Photon, sofern es genug Energie besitzt, zwei Elektronen aus ihrem gebundenen Zustand. Die direkte Doppelionisation lässt sich weiter in zwei Prozesse unterteilen, den Two-Step-One-Prozess (TS1) und den Shake-Off-

Prozess. Bei dem TS1-Prozess wechselwirkt ein ionisiertes Elektron auf seinem Weg ins Kontinuum mit einem weiteren Elektron in der Hülle. Dabei wird genug Energie auf das zweite Elektron übertragen, um dieses ebenfalls zu ionisieren. Beim Shake-Off-Prozess kommt es aufgrund der Störungen der Wellenfunktion durch die Photoionisation zur Emission eines weiteren Elektrons. Der TS1-Prozess ist für niedrige Photonenenergien dominant, da eine Streuung bei kleineren Energien und längerer Wechselwirkungszeit wahrscheinlicher ist.

2.5 Intermolecular Coulombic Decay in Biomolekülen

Es wurden verschiedene Experimente gemacht, die zeigen, dass ICD auch in Wasser-[14], Sauerstoff-[12] und Kohlenstoffmonoxid-Dimeren [15] stattfindet (siehe Abb. 2.6). ICD wurde sowohl bei gasförmigen Clustern als auch bei flüssigen Jets beobachtet [16]. An all diesen Molekülen wurde somit bereits die Entstehung von langsamen Elektronen beobachtet.

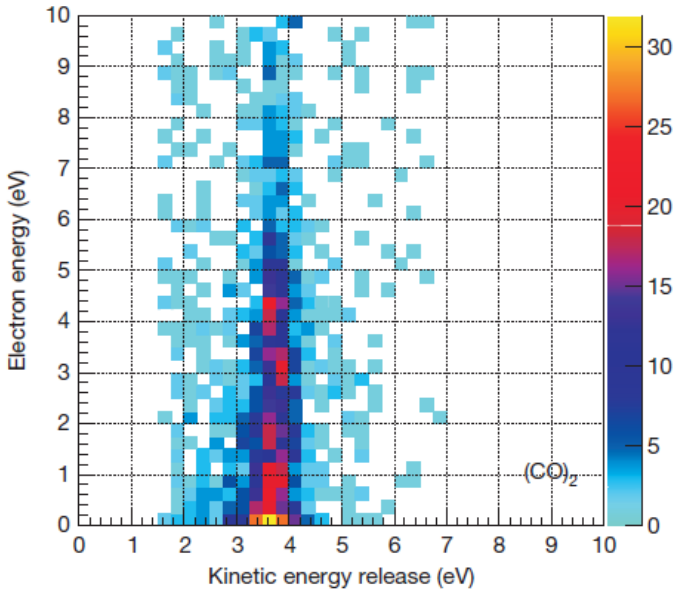

Abbildung 2.6: ICD-Prozess in Kohlenstoffmonoxid-Dimeren bei einer Photonenenergie von 287,4 eV. Zu sehen ist die gemessene Elektronenenergie als Funktion der freiwerdenden kinetischen Energie der Ionen. Bei intermolekularen Coulomb-Zerfällen bilden, aufgrund von Vibrations- und Rotationsmoden, KER und ICD-Elektronenenergie nicht mehr eine eindeutige Konstante, somit ist keine deutliche Diagonale mehr zu erkennen [15].

Es wäre also möglich, dass ICD auch innerhalb von Organismen zur Aussendung von langsamen Elektronen beiträgt. Da man diesen Effekt auch nutzen könnte, um Tumore effektiv zu zerstören, wurden bereits Experimente mit Halogon-Nukleobasen durchgeführt [17]. Diese sollen in der Tumortherapie als Radiosensitizer verwendet werden, also

die Empfindlichkeit gegenüber der Bestrahlung im Umfeld des Tumors erhöhen. Als Prototyp zu diesem Zweck wird z.B. 5-Flurouracil, ein Derivat des Uracils, untersucht.
Um die Auswirkungen der ionisierenden Strahlung genauer zu untersuchen, wurde eine Cluster-Quelle entwickelt, die in der Lage ist, schwach gebundene Cluster zu produzieren, die aus Wasser und Nukleobasen bestehen, die in der DNA oder RNA enthalten sind. Eine Schwierigkeit hierbei besteht darin, dass diese Nukleobasen nur als Feststoffe vorliegen und mit geeigneter Technik sublimiert werden müssen. Die Cluster-Quelle wurde uns von Dr. Hergenhahn bereit gestellt, um die Strahlenprozesse beobachten zu können. Bei der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Uracil-Wasser-Cluster untersucht. Da die Cluster-Quellle zum ersten Mal mithilfe von COLTRIMS (siehe Abschnitt 3.1) untersucht wurde, war der erste Schritt, um ICD beobachten zu können, zunächst herauszufinden, welche Cluster produziert werden und in welche Fragmente diese nach Bestrahlung mit VUV-Licht auseinanderbrechen.

3 Experimenteller Aufbau

Ziel des Experiments ist es, herauszufinden, ob ICD in Uracil-Wasser-Dimeren auftritt und mitverantwortlich für die Entstehung von langsamen Elektronen sein könnte, die Strahlenschäden verursachen. Um diesen Prozess beobachten zu können, haben wir eine spezielle Art der Spektroskopie verwendet: COLTRIMS (Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy). Mithilfe dieser bildgebenden Technik können Kollisionen von Viel-Teilchen-Systemen vermessen werden. Die Besonderheiten von COLTRIMS sind zum einen, dass Teilchenkollisionen in einem Raumwinkel von 4π vollständig kinematisch vermessen werden können und zum anderen die hohe Auflösung, die für geladene Teilchen erzielt werden kann. Die genaue Funktionsweise soll nun näher erläutert werden.

3.1 COLTRIMS

Bei der COLTRIM-Spektroskopie wird ein Molekül-Gasstrahl (im Folgenden als Gasjet oder Jet bezeichnet) mit einem gepulsten Teilchenstrahl gekreuzt. In diesem Fall wurde ein Photonenstrahl verwendet. In der Reaktionszone kollidieren Photonen mit den zu untersuchenden Molekülen und ionisieren diese. Bei den Reaktionen können neben Elektronen und positiv geladenen Ionen auch neutrale Fragmente entstehen. Die geladenen Fragmente werden durch elektrostatische und magnetische Felder auf orts- und zeitauflösende Detektoren projiziert. Ihre dreidimensionalen Impulsvektoren erhält man dann anhand ihrer Flugzeiten und ihrer Auftrefforte auf dem Detektor. Bei diesem Versuchsaufbau wurden zwei Detektoren verwendet, einer um die positiv geladenen Rückstoßionen, genannt Recoils, zu detektieren und einer für die Elektronen. Damit diese Technik der Spektroskopie überhaupt verwendet werden kann, sind Strahlungspulse eines bekannten Abstands zueinander notwendig. Daher wurden die Messungen am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung durchgeführt. In der Reaktionszone treffen der Jet und die Photonenpakete im rechten Winkel aufeinander. Die Projektil-Photonen definieren hierbei die x-Achse des hier verwendeten Koordinatensystems, der Jet der Uracil-Wasser-Quelle definiert die y-Achse und die Fragmente bewegen sich im Spektrometer auf der z-Achse, die die Flugzeitrichtung darstellt. Die Reaktionszone inmitten des Spektrometers befindet sich im Koordinatenursprung.

3.1.1 Aufbau der Kammer und Vakuum

Die Kammer besteht aus mehreren Abschnitten, in denen jeweils verschiedene Vakua herrschen. Abbildung 3.1 zeigt die Expansionskammer, in welcher sich die Uracil-Wasser-Cluster-Quelle befindet, die Targetkammer, in welcher die Kollisionen stattfinden und

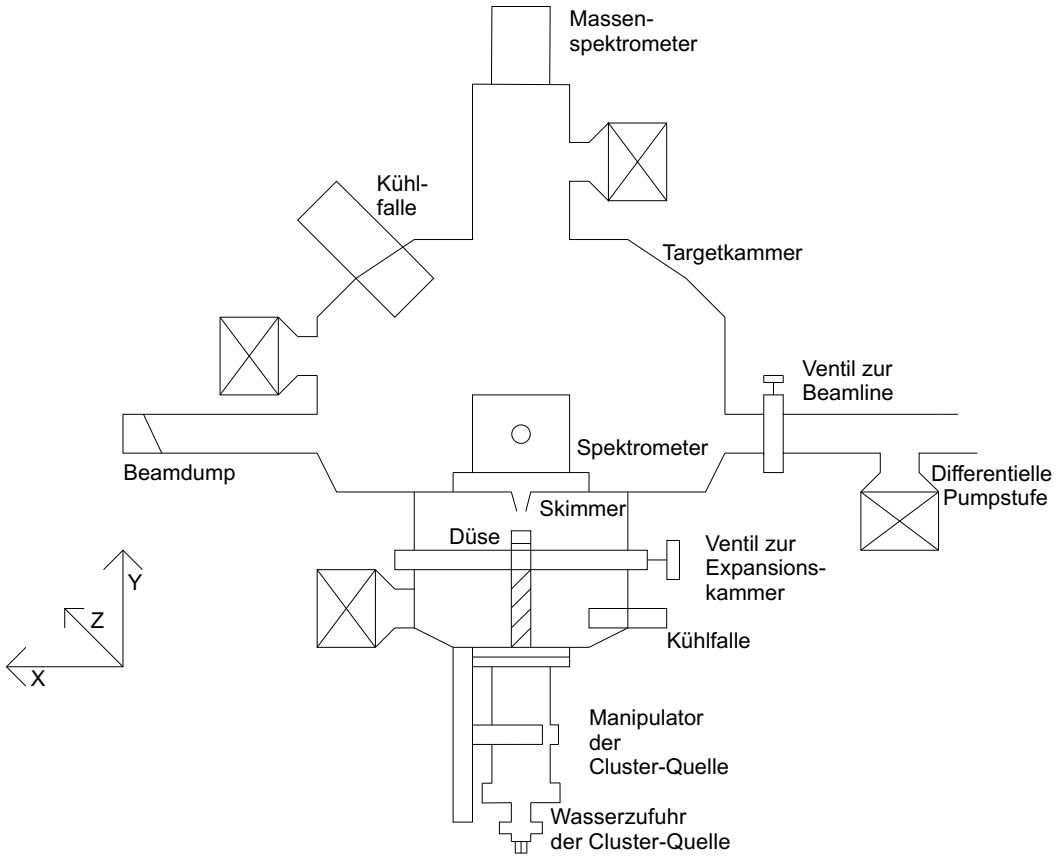

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Strahlkammer.

direkt daran anschließend ein Massenspektrometer. Hinzu kommt noch die differentielle Pumpstufe, die die Kammer mit dem Strahlrohr des Speicherrings verbindet. In dem gesamten Aufbau wird ein Hochvakuum hergestellt. Dies ist zum einen notwendig, um die Ionisation von Restgasteilchen zu minimieren, zum anderen, um den Gasjet erzeugen zu können. Die Drücke der Kammern sind in den Tabellen 3.1 und 3.2 zu sehen. Um das Vakuum zu erzeugen, werden verschiedene Pumpen verwendet. Das Grobvakuum wird mithilfe einer Scrollpumpe und einer Kombination aus einer Turbomolekularpumpe und einer Membranpumpe hergestellt. An der Expansionskammer, angrenzend an das Massenspektrometer und an der differentiellen Pumpstufe ist jeweils eine Turbomolekularpumpe angebracht. An der Targetkammer sind weitere zwei Turbomolekularpumpen angebracht. Um die Qualität des Vakuums zu verbessern, wird die Kammer beim Abpumpen ausgeheizt, sodass sich Wasser und andere Ablagerungen von den Kammerwänden und den Oberflächen des Spektrometers lösen. Während der Messungen werden außerdem noch zwei Kühlfallen genutzt, eine an der Targetkammer und eine in der Expansionskammer. Die Kühlfallen sind Metallzylinder, die in die Kammer hineinragen und mit flüssigem Stickstoff gefüllt sind. Sie sorgen dafür, dass Restgasatome an den Kammerwänden haften bleiben.

	Restgasdruck [mbar]
Expansionskammer	2,8E-4
Targetkammer	5,0E-7

Tabelle 3.1: Restgasdrücke mit Jetbetrieb

	Restgasdruck [mbar]
H_2O	1E-7
Uracil	6E-9
Uracil+H_2O	5E-10

Tabelle 3.2: Gasdrücke gemessen am Massenspektrometer mit Jetbetrieb

3.1.2 Der Uracil-Wasser-Gasjet

Da Uracil ein pulverförmiger Feststoff ist, muss man eine besondere Vorrichtung bauen, um einen Uracil-Wasser-Gasjet produzieren zu können. Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen die Konstruktion, die uns hierfür zur Verfügung gestellt wurde. Sie besteht aus drei Abschnitten: dem Wasserreservoir, dem Pulverreservoir und der Düse.
Jeder einzelne Abschnitt besitzt ein eigenes Heizsystem. Heizsensoren dienen an der Düse und den Reservoiren zur genauen Temperaturbestimmung. Um das Uracil-Pulver einzufüllen, muss die gesamte Cluster-Quelle von der Kammer abmontiert werden. In das Pulverreservoir werden wenige Gramm des Uracils gefüllt. Das Wasser lässt sich mit einer Spritze auch während der Messungen nachfüllen. Die gesamte Quelle lässt sich mithilfe eines Manipulators in der x-z-Ebene bewegen und bis auf wenige Millimeter an den Skimmer heranfahren. Um einen Jet herzustellen, muss das System langsam erhitzt werden. Hierbei wird für das Wasserreservoir eine Endtemperatur von 140 °C, für das Pulverreservoir eine Temperatur von 240 °C und für die Düse 260 °C angestrebt [20]. Für Uracil-Clusterbildung muss das Pulverreservoir mindestens 240 °C heiß sein, erst dann kann das Uracil sublimieren. Die gasförmigen Wasser- und Uracilteilchen strömen dann

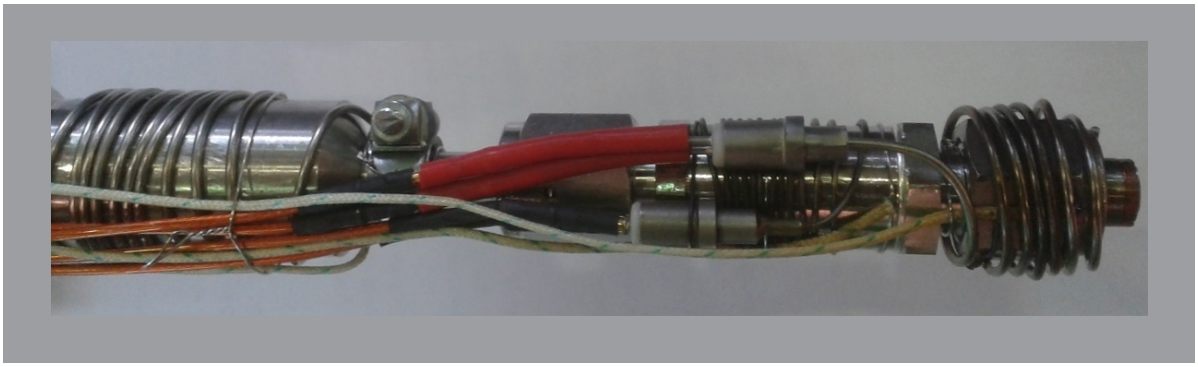

Abbildung 3.2: Foto der Uracil-Wasser-Cluster-Quelle.

mit einem hohen Druck durch eine schmale Düse (80 μm Durchmesser) in die Expansionskammer, in welcher ein Unterdruck herrscht, sodass es zu einer Überschallexpansion kommt. Dies ist wichtig, um eine schmale Impulsverteilung zu erreichen. Ohne die Überschallexpansion würde der Teilchenstrahl der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung unterliegen. Energie und Impuls hätten aufgrund ihrer Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit keine schmale Verteilung. Durch die adiabatische Expansion, bei der die Wärmemenge konstant bleibt, wird nun ein Strahl mit schmaler Energieverteilung erzeugt, der intern in der Bewegungsrichtung auf wenige Zehntel Kelvin abgekühlt ist. Anschließend gelangt der kalte Gasjet durch einen Skimmer in die Targetkammer. Der Skimmer ist eine konische Lochblende, die einen Teil des Gasjets herausschneidet. Die scharfe Orts- und Impulsverteilung des Jets vor der Reaktion ermöglicht es, die Impulsvektoren der Teilchen nach der Reaktion zu rekonstruieren.

3.1.3 Die Projektil-Photonen

Für Flugzeit-Messungen mit COLTRIMS benötigt man Strahlungspulse konstanten Abstands bzw. mit bekanntem Abstand. Somit ist gewährleistet, dass man Fragmente aus einer Kollision dieser zuordnen kann. Hierzu nutzen wir den Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung. Die Synchrotronstahlung ist eine elektromagnetische Bremsstrahlung, die dadurch entsteht, dass Elektronen mithilfe von Ablenkmagneten auf einer Kreisbahn gehalten werden. In diesem Fall werden die Elektronen in einem Synchrotron mit 96 m Umfang auf eine Energie von maximal 1,7 GeV gebracht. Danach werden sie in den Speicherring mit 240 m Umfang injiziert. Im sogenannten „Single-Bunch-Modus“ bewegt sich nur ein gebündeltes Elektronenpaket im Beschleuniger. Da ein solches injiziertes Elektronenpaket für eine Umrundung ca. 800 ns benötigt, kann die Synchrotronstrahlung zur genauen Flugzeitbestimmung genutzt werden.
Die Cluster wurden mittels Vakuumultraviolettstrahlung (VUV-Strahlung) untersucht bei einer Photonenenergie von ca. 40,2 eV. Zum Vergleich wurde eine weitere Messung mit einer Photonenenergie von ca. 29,2 eV durchgeführt.

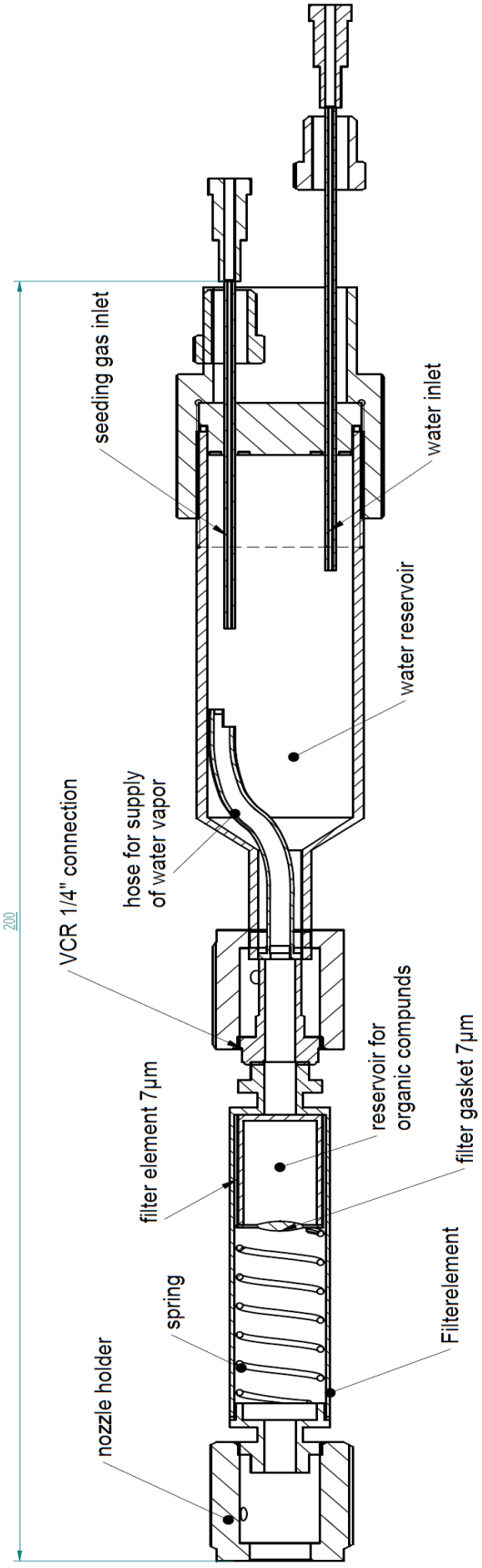

Abbildung 3.3: Konstruktionszeichnung der Uracil-Wasser-Cluster-Quelle [18].

3.1.4 Das Spektrometer

Das Spektrometer dient dazu, die Fragmente einer Kollision auf die Detektoren zu beschleunigen. Die Reaktionszone befindet sich innerhalb des Spektrometers. Es besteht aus parallelen, quadratischen Kupferplatten, in deren Mitte sich jeweils ein kreisförmiges Loch befindet, durch welches die Ionen und Elektronen hindurch fliegen. Die Kupferplatten sind mit 100 kΩ Widerständen verbunden. Diese Anordnung ermöglicht es, ein homogenes elektrisches Feld zu erhalten. Zwischen dem Ionendetektor und dem Elektronendetektor wird eine Spannung angelegt. Aufgrund der in Reihe geschalteten Widerstände entsteht ein Potentialgefälle, sodass positive und negative Teilchen jeweils auf die sich gegenüberliegenden Detektoren beschleunigt werden. Damit das elektrische Feld möglichst homogen ist, werden feine Drahtgitter angebracht. Randeffekte, die zum Beispiel zwischen Beschleunigungs- und Driftstrecke entstehen würden, können so minimiert werden. Die genauen Maße des hier verwendeten Spektrometers können der schematischen Abbildung 3.4 entnommen werden. Die elektrische Feldstärke hat einen Wert von

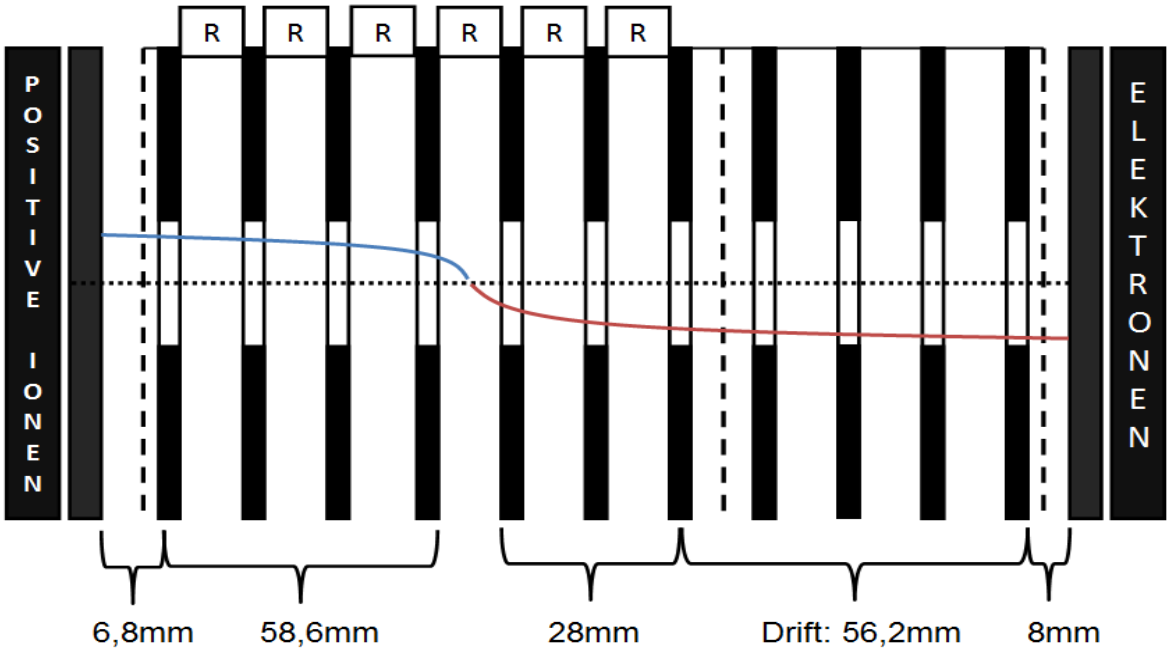

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des verwendeten Spektrometers.

ca. 12 V/cm, der jedoch in der Datenanalyse noch genauer festgelegt wird. Zur Flugzeitfokussierung gibt es auf der Elektronenseite eine feldfreie Driftstrecke. Diese sorgt dafür, dass Elektronen, die zwar mit demselben Impuls gestartet sind, aber aufgrund der Ausdehnung der Reaktionszone in Flugzeitrichtung unterschiedlich lang beschleunigt wurden, dennoch zur selben Zeit auf dem Detektor auftreffen. Aufgrund ihrer geringen Masse erreichen die Elektronen sehr hohe Geschwindigkeiten. Um die Elektronen nur mithilfe des elektrischen Feldes dennoch auf die Detektoren zu beschleunigen, wären sehr hohe Feldstärken nötig, die jedoch der Messauflösung schaden würden. Um dies zu

umgehen, wird zusätzlich ein Helmholtz-Spulenpaar an der Kammer befestigt. Dessen homogenes Magnetfeld (ca. 6,6 Gauß) sorgt dafür, dass sich die Elektronen aufgrund der Lorentzkraft auf Spiralbahnen bewegen.

3.1.5 Die Detektoren

Mithilfe der Detektoren werden die Auftrefforte und die Flugzeiten der Reaktionsfragmente bestimmt. Sie setzten sich jeweils aus Microchannel Plates (MCP) und einer Delay-Line-Anode zusammen, deren Funktionsweisen nun erklärt werden.

3.1.5.1 Microchannel Plate

Bei einer Reaktion entstehen sowohl größere Molekülfragmente als auch einzelne Elektronen. Diese können nicht ohne weiteres detektiert werden, sondern müssen zunächst in ein stärkeres, möglichst rauscharmes, elektronisches Signal umgewandelt werden. Hierzu werden die Microchannel Plates verwendet. Ein MCP besteht aus tausenden leicht geneigten Kanälen, die sich in metallbeschichteten Bleiglasplatten befinden. Zwischen der Ober- und Unterseite eines MCPs wird eine Spannung von wenigen kV angelegt. MCPs sind ca. 1 mm dick, die Kanäle haben einen Durchmesser von ca. 25 μm. Trifft nun ein Teilchen in einen der Kanäle des MCPs, so lösen sich aus dessen Wänden Sekundärelektronen und das anfängliche Signal wird kaskadenartig verstärkt (siehe Abb. 3.5). Die Elektronen werden aufgrund der Spannung in Richtung der Detektor-Anode beschleunigt.

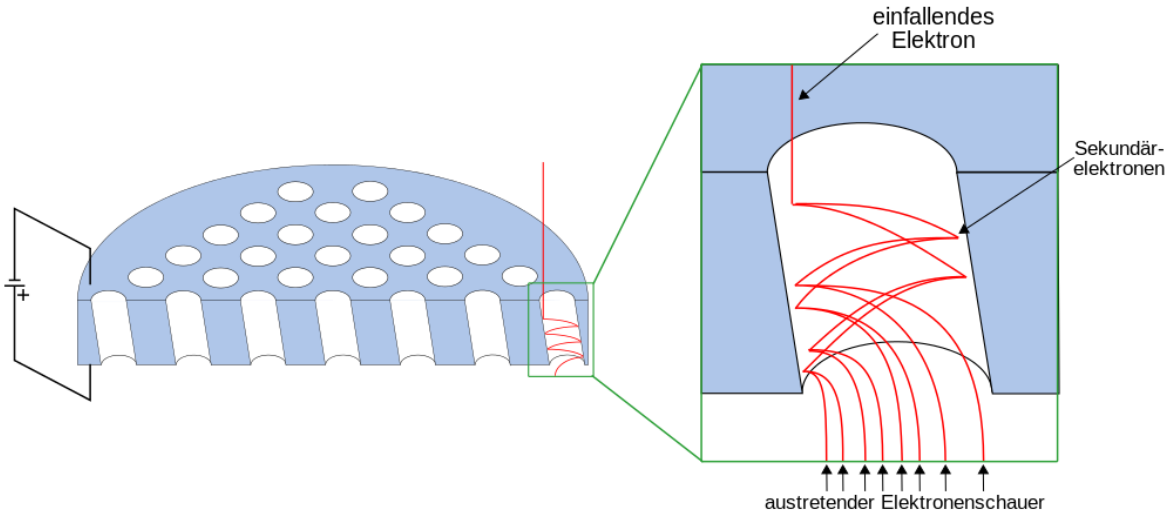

Abbildung 3.5: Funktionsweise eines MCPs [19].

Die Neigung der Kanäle um ca. 10° sorgt dafür, dass die herausgelösten Elektronen mehrfach die Kanalwände treffen. Bei unserem Versuchsaufbau wurden insgesamt drei MCPs mit 80 mm Durchmesser hintereinander verbaut (Z-Stack-Anordnung), sodass

das Signal eines einzelnen Teilchens um einen Faktor $10^6 - 10^7$ verstärkt wird. Diese Anordnung garantiert auch, dass einfallende Teilchen nicht ohne Verstärkung durch die Platte hindurch fliegen, da die Kanäle des zweiten MCPs anders ausgerichtet sind als die des ersten.

Wenn ein Signal durch eine Elektronenkaskade verstärkt wird, so kommt es zu einer Schwankung der Spannung zwischen Ober- und Unterseite des MCPs. Der Spannungspuls wird registriert und letztlich als Zeitsignal weiterverarbeitet. Er wird später dazu dienen die Flugzeiten der Reaktionsfragmente zu berechnen.

3.1.5.2 Delay-Line-Anode

Die Delay-Line-Anode besteht aus mehreren Ebenen parallel zueinander aufgewickelter Kupferdrahtpaare, die auf einen isolierten Rahmen gespannt sind. Bei einer quadratischen Anode (Quad-Anode) sind die Ebenen um 90° zueinander versetzt, bei einer hexagonalen Anode (Hex-Anode) um 60°. Wenn eine Elektronenwolke aus dem MCP austritt, wird sie auf die Anode beschleunigt und trifft auf mehrere Kupferdrähte der ersten Ebene des Detektors. Die Elektronen fließen dann in beide Richtungen des Drahtes ab und für kurze Zeit fließt ein Strom. Je nachdem, wo die Elektronenwolke auftrifft, wird der damit einhergehende Spannungspuls an den beiden Drahtenden früher oder später festgestellt. Ist die gesamte Laufzeit für einen Draht bekannt, so lässt sich aus der Laufzeitdifferenz und aus dem Schwerpunkt der Elektronenwolke der Auftreffort in einer Koordinatenrichtung bestimmen. Bei der Quad-Anode werden zwei Ebenen hintereinander verwendet, um so den zweidimensionalen Auftreffort zu ermitteln. Die Hex-Anode besitzt eine zusätzliche Ebene, um Störsignale zu minimieren und Mehrteilchennachweise zu ermöglichen. Ebenfalls zur Minimierung von Störsignalen werden zwei Drähte parallel gespannt, der eine dient als Signal-, der andere als Referenzdraht. Da auf dem Referenzdraht eine niedrigere Spannung liegt als auf dem Signaldraht, wird die Elektronenwolke überwiegend über den Signaldraht abfließen. Störende Rauschsignale werden hingegen auf beiden Drähten gleichstark detektiert. Subtrahiert man die Pulse der beiden Drähte voneinander, erhält man somit ein beinahe ungestörtes Signal. Bei diesem Versuch wurde auf der Ionenseite ein Quad-Detektor und auf der Elektronenseite ein Hex-Detektor verwendet.

3.1.6 Die Datenauslese

Bei einem COLTRIMS-Experiment können dreidimensionale Impulsvektoren und Energien ermittelt werden. Zunächst werden jedoch nur Zeitdifferenzen gemessen. Für die Analyse müssen die Signale der Anoden und MCPs in eine List-Mode-Datei umgewandelt werden. Das MCP-Signal kann zusammen mit dem sogenannten Bunchmarker-Signal dazu verwendet werden die Flugzeit der Fragmente zwischen Reaktionszone und Detektion zu bestimmen. Der Bunchmarker wird von der Synchrotronanlage zur Verfügung gestellt und die Abstände der Bunchmarker-Signale zueinander entsprechen der Zeit, die ein beschleunigtes Elektronenpaket für eine Umrundung im Synchrotron benötigt. Das Bunchmarker-Signal wird als Startzeit für die Reaktionen genutzt. Die Zeitsignale der

Delay-Line-Anode werden zur Bestimmung des Auftreffortes auf dem Detektor verwendet.
Auf der Ionenseite werden fünf Signale aufgezeichnet: Zwei Signale pro Drahtebene (eines je Drahtende) und das Signal des MCPs. Auf der Elektronenseite werden insgesamt 7 Signale aufgezeichnet. Diese Signale müssen zunächst digitalisiert werden, dazu werden sie zuerst mit einem Fast Amplifier verstärkt. Da anfangs nur Spannungspulse vorhanden sind, müssen aus diesen die entsprechenden Zeiten konstruiert werden. Daher wird mittels eines Constant Fraction Discriminators (CFD) festgelegt, an welcher Stelle des Spannungspulses das Zeitsignal aufgezeichnet wird. Die analogen Pulse, die unterschiedlich hoch und lang sein können, werden in digitale Signale verwandelt.
Die Signale werden dann mittels eines Time-to-Digital-Converters (TDC) an den Computer übergeben. Das Datenaufnahme- und Analyseprogramm CoboldPC speichert die Daten letztlich in einer List-Mode-Datei ab, die dann mit dem Programm lmf2root weiterbearbeitet und mit ROOT (siehe Abschnitt 4) visuell dargestellt werden kann. Das Speichern der Daten in List-Mode-Dateien ermöglicht es auch im Nachhinein wichtige Parameter wie die des Spektrometers zu kalibrieren und aus den Rohdaten abgeleitete Messgrößen zu berechnen.

3.2 Das Massenspektrometer

Zusätzlich zu den COLTRIMS-Detektoren wurde auf einer Achse mit dem Überschallgasstrahl hinter der Reaktionszone ein Massenspektrometer montiert (siehe Abb. 3.1). Somit konnten parallel zur eigentlichen Messung die Bestandteile des Jets analysiert werden.
Im Massenspektrometer können allerdings nur ionisierte Cluster detektiert werden und die Cluster können beim Ionisieren auseinanderbrechen, daher stimmt die Massenverteilung der neutralen Cluster nicht mit dem Massenspektrum der gemessenen Clusterionen überein. Mithilfe des Massenspektrometers war es auch möglich, die Cluster-Quelle auszurichten.
Zunächst wurde ein Massenspektrum vor Inbetriebnahme der Cluster-Quelle aufgezeichnet (Abb. 3.6). Zu sehen sind vier Abschnitte in unterschiedlichen Farben, die sich durch die Verstärkungsfaktoren des Sekundärelektronenvervielfachers und durch ihre Skalierung unterscheiden. Für niedrige Drücke bzw. Ionenströme wird der Detektor mit einem Sekundärelektronenvervielfacher betrieben (SEM-Modus, englisch für Secondary Electron Multiplier), ansonsten wird mithilfe eines Faraday-Kollektors gemessen. Teilchen, deren Massen größer als ca. 100 u sind, sind vor Inbetriebnahme der Cluster-Quelle kaum vorhanden.
Abbildung 3.7 zeigt das Spektrum im Massenbereich $15 - 300\ u$ nach Inbetriebnahme der Cluster-Quelle. Um etwas erkennen zu können, wurden die drei Abschnitte jeweils bezüglich ihrer Maxima normiert. Bei dieser Messung lagen die Temperaturen der Düse bei 256 °C, des Uracil-Behälters bei 236 °C und des Wasserreservoirs bei 122 °C.
Das Spektrum der Abbildung 3.8 wurde im Massenbereich $105 - 300\ u$ aufgezeichnet, die Cluster sind zusätzlich markiert. Mehrere Cluster sind deutlich zu erkennen: Zum

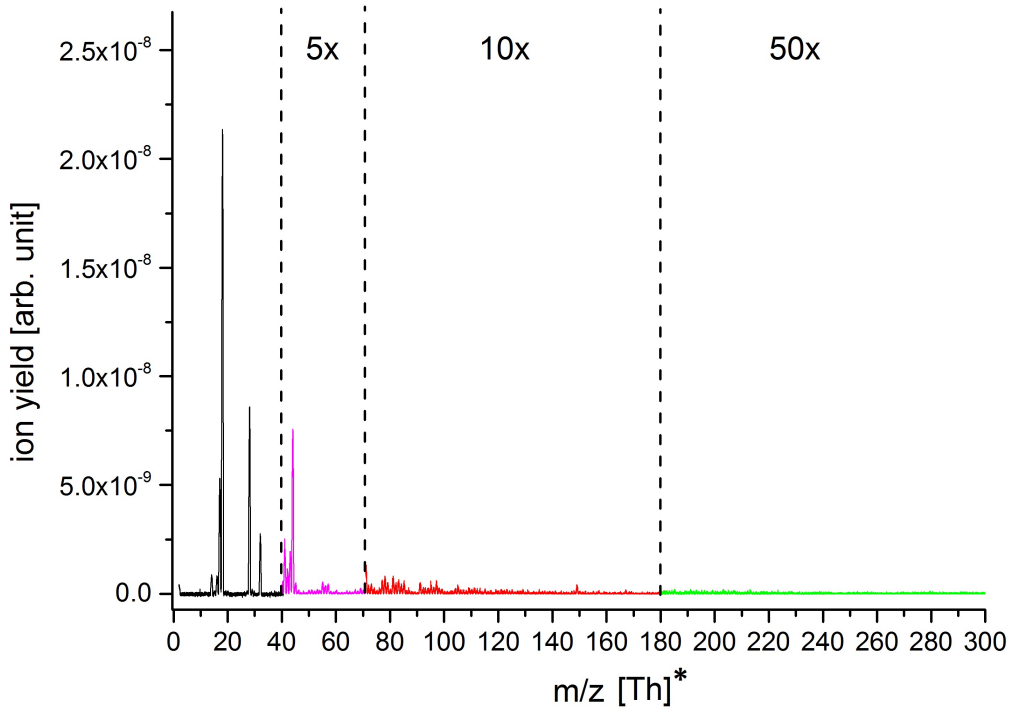

Abbildung 3.6: Massenspektrum vor Betrieb der Cluster-Quelle aufgenommen mit vier unterschiedlichen Detektoreinstellungen (Faraday-Cup und SEM). Diese sind durch die gestrichelten Linien und die verschiedenen Farben gekennzeichnet. Die Skalierungsfaktoren sind jeweils für jeden Bereich dem Diagramm zu entnehmen. Hauptbestandteil des Hintergrundspektrums ist Wasser [20]. {* `"Th"` steht für die Einheit Thomson. 1 Thomson entspricht 1 Atomare Masseneinheit über 1 Elementarladung.}

einen Wasser-Cluster, aber vor allem auch Uracil-Wasser-Cluster, wobei in diesem Spektrum Uracil zu sehen ist, an das sich null bis zehn Wassermoleküle gebunden haben. Der höchste Peak stammt vom einfachen Uracil mit einer molaren Masse von 112,09 g/mol. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind Cluster aus Uracil, Wasser und einem protonierten Wassermolekül (Oxonium). Bei einer molaren Masse von ca. 224 g/mol ist auch ein Peak zu sehen, somit entstehen in der Cluster-Quelle auch Uracil-Dimere, an die sich wiederum Wasser-Cluster und Oxonium binden. Der relative Anteil aller Bestandteile des Jets sinkt beinahe kontinuierlich mit deren Größe. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass es möglich wäre, dass Teile der Cluster sich auf dem Weg zum Massenspektrometer bereits gelöst haben und dass die gesuchte Verteilung der neutralen Cluster nicht vollständig der gemessenen Verteilung der Cluster-Ionen entspricht.

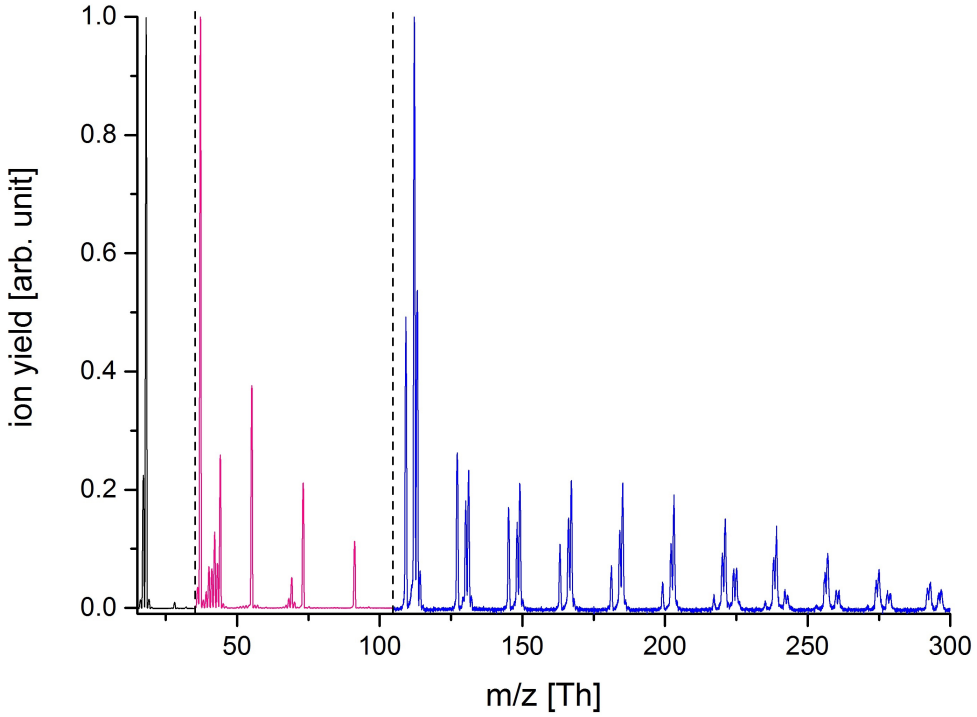

Abbildung 3.7: Massenspektrum während Betrieb der Cluster-Quelle aufgenommen mit drei unterschiedlichen Detektoreinstellungen (Faraday-Cup und SEM). Diese sind durch die gestrichelten Linien und die verschiedenen Farben gekennzeichnet. Im jeweiligen Bereich des Spektrums wurde auf den höchsten Peak normiert.

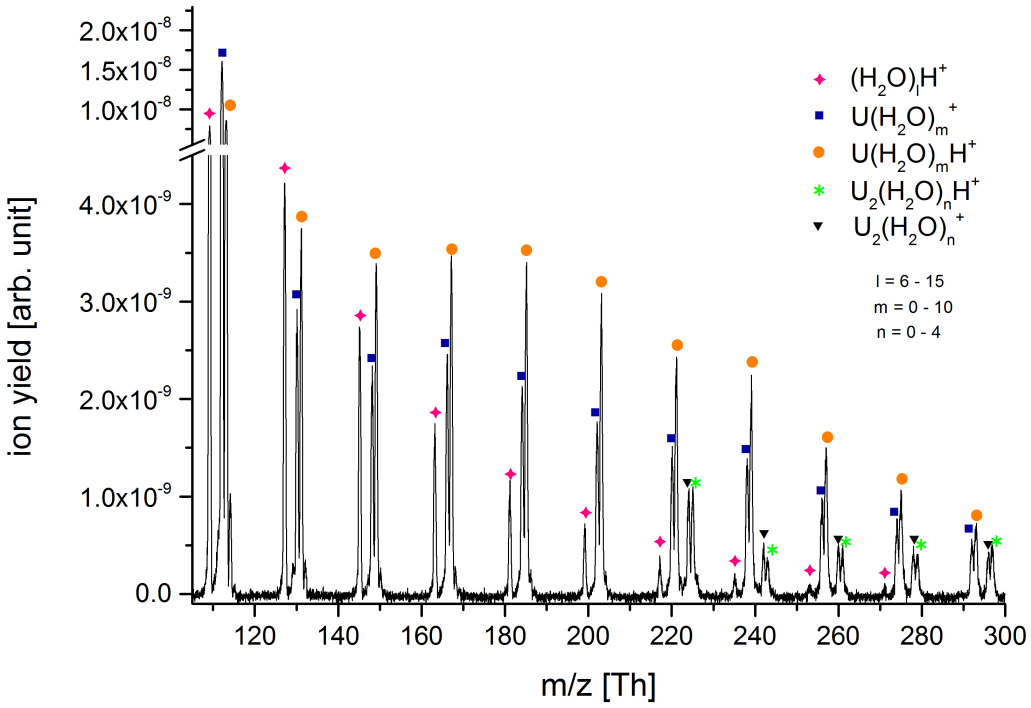

Abbildung 3.8: Massenspektrum während Betrieb der Cluster-Quelle aufgenommen im Bereich von 100 - 300 u im SEM-Modus. Temperaturen an Düse, Uracil-Behälter, Wasserreservoir: 256, 236, 122 °C. Zu sehen sind Cluster-Reihen aus Uracil, Wasser, Oxonium und Uracil-Dimeren.

4 Analyse der Messdaten

Während des Experiments werden mithilfe von CoboldPC List-Mode-Dateien angelegt, in denen die Zeitsignale gespeichert sind. Immer wenn ein Ion auf dem MCP auftrifft, wird die Signalaufzeichung aktiviert. Es wird ein Zeitfenster geöffnet, innerhalb dessen weitere Zeitsignale aufgezeichnet werden. Es werden Signale gespeichert, die sowohl zeitlich vor als auch hinter dem eigentlichen „Trigger-Signal“ liegen. Dies ist notwendig, da die Elektronen den Detektor schneller erreichen als die Ionen. Zu den einzelnen Reaktionen wird jeweils ein Satz von Zeitsignalen gespeichert, den man als Event bezeichnet. Da es sich bei den aufgezeichneten Daten nur um Zeitdifferenzen handelt, werden mehrere Schritte benötigt, um Informationen über die Anfangsimpulse der Reaktionsfragmente zu erhalten und andere Messgrößen wie den Kinetic Energy Release (KER) zu berechnen. In den List-Mode-Dateien werden Hunderttausende bis Millionen Events gespeichert, der Satz an Zeitsignalen ist jedoch nicht für jedes Event vollständig. In vielen Fällen können fehlende Signale jedoch rekonstruiert werden. Neben den Events, die tatsächlich zu einer Reaktion gehören, gibt es viel Untergrundrauschen, das z.B. aufgrund von Restgasionisation oder fehlerhaften Stellen auf den Detektoren entsteht. Ein wichtiger Teil der Datenanalyse ist es daher, die echten Events aus der Datenmenge herauszufiltern.

Die Analyse erfolgt mit dem Softwarepaket ROOT. Dies ist ein von der Europäischen Organisation für Kernforschung (Cern) entwickeltes Programm, das große Mengen an Daten effizient und schnell verarbeiten kann und in C++ implementiert ist. ROOT ermöglichst es, die Daten zu sortieren und zu visualisieren. Wichtige Messgrößen können aus den Daten berechnet und in Histogrammen dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur die Daten der Ionen ausgewertet.

4.1 Detektorkalibrierung

Der erste Teil der Auswertung der Daten besteht darin, den Detektor zu kalibrieren. Hierzu wurde ein Teil der Daten genutzt, die Einstellungen wurden dann an den restlichen Daten überprüft. Die Kalibrierung erfolgt mithilfe des Programms lmf2root. In einer sogenannten config-Datei sind die verschiedenen Parameter aufgelistet, die jeweils für einen Detektor relevant sind. Zur Detektorkalibrierung gehört, die Skalenfaktoren der einzelnen Anoden-Ebenen zu bestimmen, d.h. wie viele Nanosekunden Laufzeit einem Millimeter auf der Anode entsprechen, die maximalen Laufzeiten je Draht-Ebene zu ermitteln und die Detektormittelpunkte auf den Koordinatenursprung zu verschieben. Außerdem müssen die Zeitsummen der einzelnen Ebenen und die Breiten der Zeitsummen bestimmt werden. Im Idealfall ist die Zeitsumme je Drahtebene für alle Events gleich und unabhängig vom Auftreffort auf der Anode. Für die Totzeit, also die Zeit,

in der der Detektor nach dem Auftreffen eines Teilchens kein zweites registrieren kann, werden großzügig 20 ns abgeschätzt. Für die Totzeit des MCPs, also die Zeit, die benötigt wird, um ein weiteres Teilchen-Signal zu verstärken, werden 10 ns abgeschätzt. Damit die Kalibrierung möglich ist, muss lmf2root aus den aufgelisteten Zeiten zuerst die Flugzeiten und die Auftrefforte auf dem Detektor berechnen.

4.2 Berechnung der Flugzeiten

Mithilfe der Zeiten, die auf den MCPs registriert wurden ($t_{el,MCP}$; $t_{ion,MCP}$) und dem Abstand der Bunchmarker-Signale zueinander ($t_{bm} = 800.5515ns$) lassen sich die Flugzeiten (tof_{el}; tof_{ion}) wie folgt berechnen:

$$tof_{el} = mod(t_{el,MCP}, t_{bm}) \tag{4.1}$$

$$tof_{ion} = t_{ion,MCP} - t_{el,MCP} + tof_{el} \tag{4.2}$$

Die Flugzeit der Elektronen ist mit Sicherheit kleiner als der Abstand zwischen zwei Bunchmarkern, daher muss von der am MCP gemessenen Zeit so oft die Zeit t_{bm} abgezogen werden, bis sie kleiner ist als diese.
Um die Flugzeit der Ionen zu berechnen, wird die relative Zeitspanne zwischen dem MCP-Signal für das Ion und für das Elektron ausgerechnet und mit der Flugzeit des Elektrons addiert.

4.3 Berechnung der Impulskomponenten und Energien

Sind neben der elektrischen Feldstärke die Flugzeiten und Auftrefforte bekannt, so können bereits die Impulse der Ionen berechnet werden. Bei der Detektorkalibrierung wurden die Skalenfaktoren für jede Drahtebene bestimmt, sodass die Auftrefforte auf dem Detektor aus der Laufzeit auf den Drähten bestimmt werden können. Da das elektrische Feld homogen in z-Richtung zeigt, sind die Impulskomponenten in x- und y Richtung im Prinzip nur durch die Flugzeit und die Auslenkung vom Ortsnullpunkt $(x_0|y_0)$ gegeben:

$$p_x = mv_x = m\ \frac{\Delta s}{tof_{ion}} = m\ \frac{x - x_0}{tof_{ion}} \tag{4.3}$$

$$p_y = mv_y = m\ \frac{\Delta s}{tof_{ion}} = m\ \frac{y - y_0}{tof_{ion}} \tag{4.4}$$

In z-Richtung wird das Ion durch das Feld des Spektrometers zusätzlich beschleunigt. Auf Ionen mit der Ladung q im elektrischen Feld $\overrightarrow{E}$ wirkt die Coulomb-Kraft.

$$\overrightarrow{F_C} = q\overrightarrow{E} \tag{4.5}$$

Für den Anfangsimpuls in Flugzeitrichtung muss also ein Coulomb-Term subtrahiert werden.

$$p_z = mv_z - q\ \overrightarrow{E}\ tof_{ion} = m\ \frac{\Delta s}{tof_{ion}} - q\ \overrightarrow{E}\ tof_{ion} = m\ \frac{x - x_0}{tof_{ion}} - q\ \overrightarrow{E}\ tof_{ion} \quad (4.6)$$

Die Flugzeit eines Teilchens hängt jedoch auch davon ab, wie sein Impulsvektor zu Beginn der Coulomb-Explosion orientiert ist.
Für die Bestimmung der Messgrößen der Elektronen sind auch die Gyrationsperiode und die daraus berechenbare magnetische Feldstärke von Bedeutung. Die Elektronen bewegen sich aufgrund eines homogenen Magnetfeldes, das in Flugzeitrichtung zeigt, und der daraus resultierenden Lorentzkraft auf Spiralbahnen. Als Gyrationsperiode bezeichnet man die Dauer, die ein Elektron benötigt, damit es sich in der x-y-Ebene wieder auf derselben Position befindet wie zu Beginn der Bewegung. Wichtig ist, dass die Periode unabhängig vom Startimpuls des Elektrons ist. Die Lorentzkraft ist für die deutlich langsameren Ionen vernachlässigbar und wird daher für die Berechnung der Ionen-Impulse nicht benötigt.

Die Energien der Ionen lassen sich nun anhand der Impulse berechnen. Für die Ionen ist der KER von Interesse, mit dem, wie zuvor beschrieben, der Bindungsabstand bestimmt werden kann. Im Schwerpunktsystem ist der KER abhängig vom Relativimpuls der Fragmente und ihrer reduzierten Masse $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

$$KER = \frac{|\overrightarrow{p}_{rel}|^2}{2\mu} \quad (4.7)$$

Der Relativimpuls einer Coulomb-Explosion, bei der zwei Fragmente entstehen, lautet:

$$\overrightarrow{p}_{rel} = \overrightarrow{p}_{ion,1} = -\overrightarrow{p}_{ion,2} \quad (4.8)$$

4.4 Vorsortierung

Um die Datenmenge zu reduzieren, wurde zuerst ein Vorsortierer benutzt, der die für Berechnungen verwendbaren Events herausfiltern sollte. Es wurden nur die Events in einem ROOT-File gespeichert, bei denen mindestens ein Ion und ein Elektron detektiert wurden. Aus den Photoion-Photoion-Koinzidenz-Spektren (PIPICO), bei denen die Flugzeiten zweier Ionen aus derselben Reaktion gegeneinander aufgetragen sind, lassen sich dann erste Rückschlüsse ziehen, welche Aufbrüche stattgefunden haben. Abbildung 4.1 zeigt ein solches Spektrum.

Da die Flugzeit eines Teilchens von seinem Masse-Ladungs-Verhältnis abhängig ist, lassen sich den Flugzeiten Ionen zuordnen.
Die einzelnen Bereiche höherer Signaldichte entsprechen somit Aufbrüchen eines bestimmten Clusters oder Moleküls. Anstatt eines einfachen Punktes je Aufbruch entstehen ausgedehnte Linien, was auf die Relativ- und Schwerpunkt-Impulse der Ionen zurückzuführen ist. Je nachdem, wie ein Molekül oder Cluster zu Beginn der Coulomb-Explosion orientiert ist und wie viel kinetische Energie durch den Aufbruch frei wird, kann die Flugzeit variieren. Wie zuvor erwähnt, ist die freiwerdende kinetische Energie

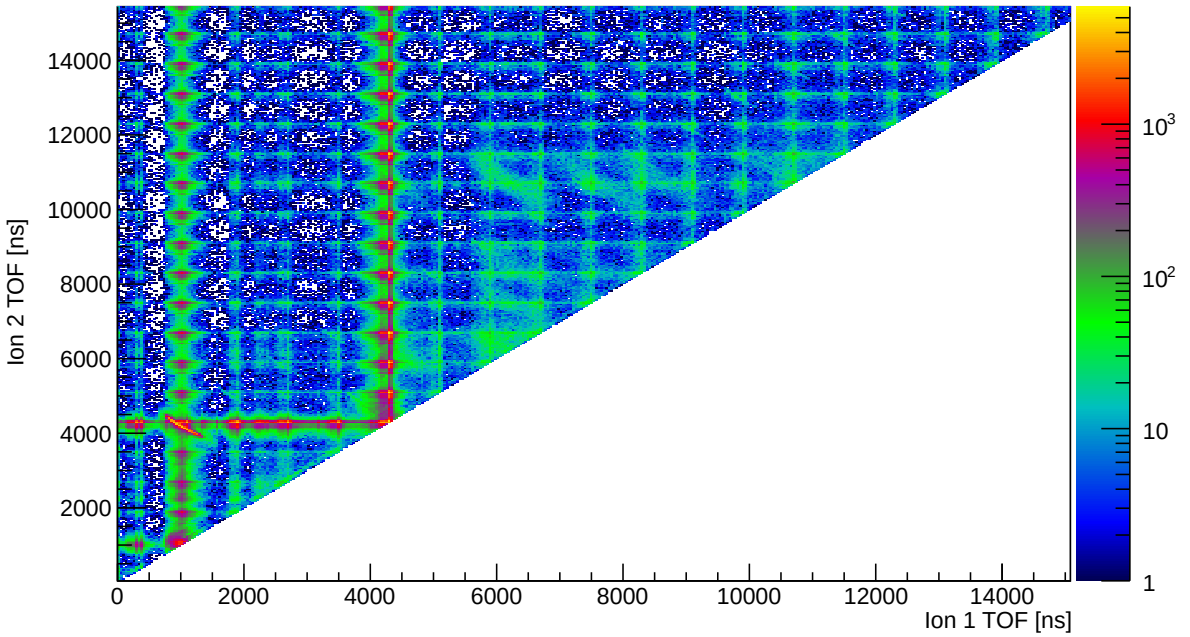

Abbildung 4.1: Photoion-Photoion-Koinzidenz-Spektrum.

vom Bindungsabstand abhängig und kein fester Wert, daher weisen die Fragmente eines Aufbruchs unterschiedliche Relativimpulse auf. Dies spiegelt sich in der Länge der PIPICO-Linien wider.

Für den einfachsten hier gemessenen Aufbruch eines Wasser-Monomers ist eine scharfe Linie geringer Breite zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind die Linien der Aufbrüche, an denen Uracil beteiligt ist, ausgedehnt. Sind die Linien, wie bei dem Wasser-Monomer-Aufbruch, scharf lokalisiert, so weichen die Schwerpunkt-Impulse nicht stark voneinander ab. Die Schwerpunkt-Impulse der Uracil-Wasser Aufbrüche weisen hingegen eine breite Verteilung auf. Es ist daher wahrscheinlich, dass neutrale Teilchen abgedampft werden. Diese können nicht detektiert werden und sorgen somit für Abweichungen von den zu erwartenden Flugzeiten.
Linien, die senkrecht auf der Winkelhalbierenden des Spektrums liegen, entstehen durch den symmetrischen Aufbruch eines Moleküls, z.B. eines Uracil-Dimers. Abgesehen von den Bereichen, die sich einem bestimmten Aufbruch zuordnen lassen, sind auch Linien zu sehen, die immer im selben Abstand von ca. 800 ns auftreten, diese entstehen durch die Zuordnung zu einem falschen Bunchmarker-Signal.

Im Massenspektrum (Abb. 3.7) sieht man, dass $U(H_2O)_m^+$ $(m = 0 - 10)$ mit ähnlichen Anteilen wie $U(H_2O)_m H^+$ im Target-Strahl enthalten ist. Aufgrund der Abspaltung neutraler Fragmente ist im PIPICO-Spektrum eine Unterscheidung zwischen Wassermolekülen und Oxonium jedoch nicht möglich. Die wichtigsten Flugzeiten sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Im nächsten Schritt wurde eine weitere Vorsortierung verwendet, die Events heraus-

Teilchenart	Masse [u]	Flugzeit [ns]
H^+	1	1026
OH^+	17	4230
H_2O^+	18	4353
H_3O^+	19	4472
$H_2O_2^+$	36	6156
$H_2O_3^+$	54	7539
$H_2O_4^+$	72	8705
$Uracil^+$	112	10858
$Uracil_2^+$	224	15355

Tabelle 4.1: Berechnete Flugzeiten bei einem Anfangsimpuls von 0 a.u.

filtert, bei denen die Flugzeiten nicht zu sehr von den theoretisch ermittelten Werten abweichen. Die Ereignisse, die für die weitere Analyse interessant sind, stammen aus Coulomb-Explosionen. Bei einer Coulomb-Explosion fliegen die Fragmente in einem 180°-Winkel auseinander und die Summe der Ionen-Impulse ergibt Null. Der PIPICO-Vorsortierer nutzt diese Bedingung nun aus und filtert Ereignisse heraus, deren Summenimpuls in Flugzeitrichtung dicht um Null herum liegt. Dies wäre zum Beispiel nicht der Fall, wenn Fragmente irrtümlicherweise derselben Reaktion zugeordnet werden, obwohl sie aus unterschiedlichen Aufbrüchen stammen.

Insgesamt ergeben Simulationen für die Summe der Flugzeiten der Ionen aus einem Aufbruch eine Linie in Form einer Hyperbel (siehe Abb. 4.2 und Abb. 4.3). Für die genaue Form der Hyperbel spielen Masse und Ladung der Fragmente und die Spektrometer-Parameter eine Rolle. Die V-förmigen Linien in den Abbildungen 4.2 und 4.3 resultieren aus den Aufbrüchen heteronuklearer Moleküle, die in unterschiedlicher Reihenfolge auf dem Detektor auftreffen.

Die PIPICO-Aufbruchskanäle werden durch die Massen und Ladungen der zusammengehörenden Fragmente charakterisiert. Je nachdem, welcher Aufbruchskanal betrachtet wird, kann die maximale Abweichung der Schwerpunkt-Impulse von den simulierten Werten eingegrenzt werden. Für Aufbrüche, an denen Uracil beteiligt ist, empfiehlt es sich, eine größere Breite des Schwerpunkt-Impulses zu wählen, da ansonsten zu viele Ereignisse aussortiert werden. Des weiteren werden Reaktionen aussortiert, bei denen die Elektronenflugzeit nicht zwischen 15 und 50 ns liegt, da in diesem Bereich die zu erwartende Elektronenflugzeit nach Coulomb-Explosionen liegt.

4.5 Detektor-Optimierung und Impulskorrekturen mit dem Interactive Parameter Adjustment Tool

Nach der Vorsortierung fällt auf, dass die den Aufbrüchen zugehörigen Daten zum Teil nicht optimal herausgefiltert worden sind. Dies liegt auch daran, dass die Parameter des Spektrometers noch nicht fein genug eingestellt worden sind. Zu diesem Zweck wird das

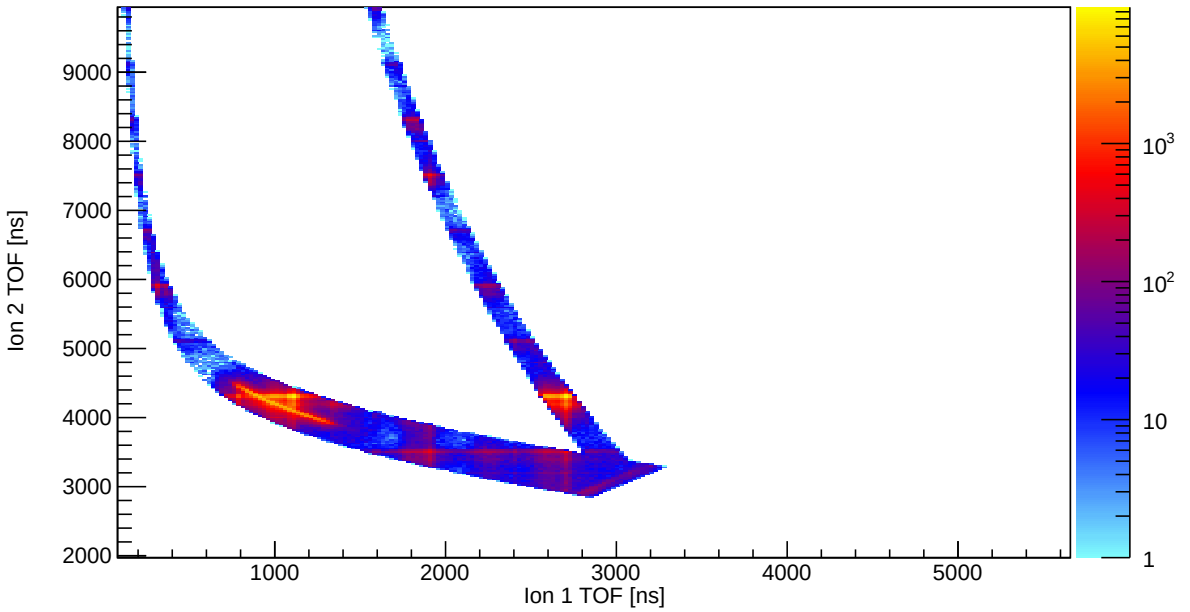

Abbildung 4.2: Photoion-Photoion-Koinzidenz-Spektrum nach Flugzeit-Sortierung. PIPICO-Linie für den Aufbruch von Wasser-Monomeren.

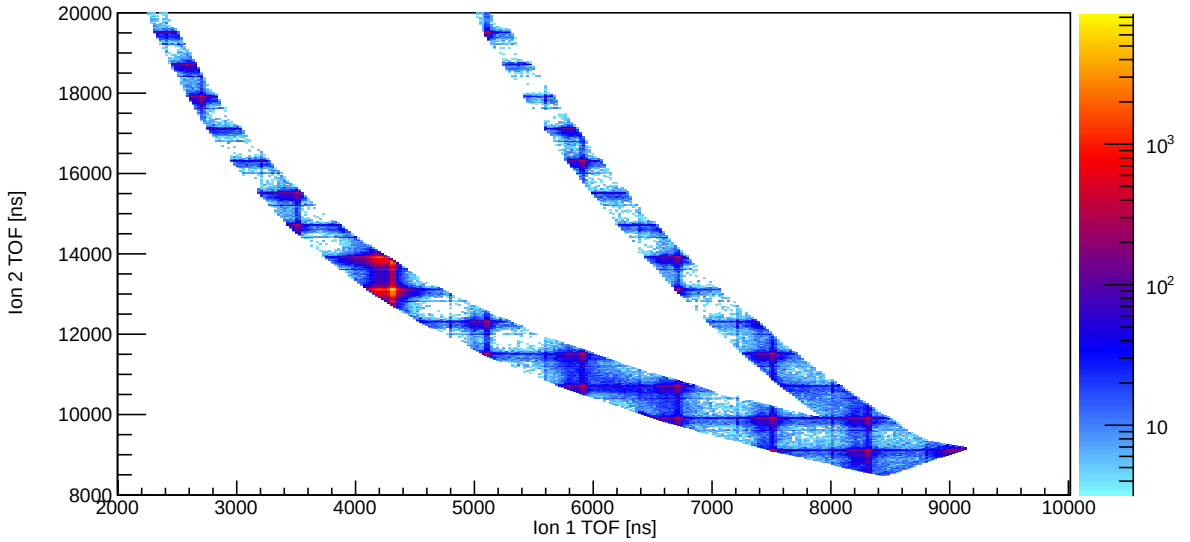

Abbildung 4.3: Photoion-Photoion-Koinzidenz-Spektrum nach Flugzeit-Sortierung. PIPICO-Linie für den Aufbruch von Uracil-Wasser-Dimeren.

Interactive Parameter Adjustment Tool (IPA-Tool) verwendet, das nur einen kleinen Teil der Daten nutzt. Es lässt sich in einem speziellen Modus betreiben, der bis zu drei Aufbruchskanäle in einem PIPICO-Spektrum zeigt. Anzahl der Beschleunigungsstrecken, elektrische Felder, Längen der Beschleunigungsstrecken, Molekülstrahl-Richtung und Molekülstrahl-Geschwindigkeit sind für den Ionen-Detektor angepasst worden, sodass die simulierten Kurven besser mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die simulierten PIPICO-Linien lassen sich zudem sofort mit den gemessenen Daten vergleichen.

Ionen, deren Impuls in der Detektorebene gleich Null ist, sollten idealerweise auf der Mitte des Detektors aufkommen. Der physikalische Nullpunkt stimmt jedoch nicht mit dem Detektornullpunkt überein, sodass insgesamt ein Fehler für die Impulskomponenten in der Detektorebene resultiert. In der Analyse lässt sich der Ortsnullpunkt des Detektors relativ zum physikalischen Nullpunkt verschieben. Der Fehler kann somit dadurch behoben werden, dass die Nullpunkte übereinander gelegt werden.

Um die relevanten Events herauszufiltern und den Ortsnullpunkt des Detektors mit dem physikalischen Nullpunkt in Einklang zu bringen, kann ebenfalls das IPA-Tool genutzt werden. Verschiedene Spektren können hierbei genutzt werden, um diejenigen Aufbrüche herauszufiltern, die Coulomb-Explosionen zuzuordnen sind. Folgende Spektren erweisen sich hierzu als nützlich: das Ortsbild des Detektors, die Impulskomponenten beider Ionen jeweils gegeneinander, die Relativimpulse und das KER-Spektrum. Man nutzt dann aus, dass für die Ionen, die bei einer Coulomb-Explosion entstehen die Summe der Ionen-Impulse nahe Null liegen sollte. Trägt man die Impulskomponenten beider Ionen jeweils gegeneinander auf, so sollte eine Diagonale entstehen, die durch den Koordinatenursprung verläuft. Die Summe aus den Impulskomponenten sollte für alle drei Raumrichtungen jeweils Null ergeben. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn alle Fragmente einer Reaktion detektiert worden sind. Der Ortsnullpunkt und die Flugzeitkoordinate (z-Koordinate) können nun so verschoben werden, dass die diagonale Verteilung der Impulskomponenten jeweils durch die Null verläuft (siehe Abbildung 4.4, rechte Seite).

Die Verteilung der Relativimpulse hingegen sollte im dreidimensionalen Raum kugelförmig sein und wird daher Impulskugel genannt. Aus ihrem Radius lässt sich die maximal freiwerdende kinetische Energie der Fragmente berechnen. Auf der linken Seite der Abbildung 4.4 sind die Projektionen der Impulskugel auf die drei Ebenen x-y, x-z und z-y für den Aufbruch von Uracil-Wasser-Dimer-Clustern zu sehen. Die Spektrometer-Parameter müssen nun so gewählt werden, dass Kreise mit konstantem Radius entstehen und Verzerrungen minimiert werden. Dies kann durch Korrekturfaktoren erreicht werden: den Streckungsfaktoren in x-, y- und Flugzeitrichtung. Ereignisse, deren Relativimpulse weit außerhalb der Impulskugeln liegen, werden zum großen Teil aussortiert, da sie auf Messfehler zurückzuführen sind, also z.B. auf abgedampfte, neutrale Fragmente, die nicht detektiert worden sind. Ebenso könnten die gemessenen Ionen fälschlicherweise einem gemeinsamen Aufbruch zugeordnet worden sein. Die Korrekturfaktoren können für jeden Aufbruchskanal einzeln gewählt werden.
In vielen der Spektren gibt es waagrechte, senkrechte oder kreuzförmige Strukturen, die sich deutlich von der ansonsten homogenen Impulsverteilung abheben. Es kann sich bei den zugehörigen Ereignissen nur um falsche Koinzidenzen handeln. Um sinnvolle Werte

für den KER zu erhalten, müssen sie aussortiert werden.

Brauchbare Ereignisse, die durch sie überdeckt werden, werden jedoch ebenfalls aussortiert und können nicht mehr zur Statistik beitragen. Dies ist bei der Bestimmung der Verzweigungsverhältnisse zu beachten. Diese ergeben sich anhand der Events, die nach dem Sortieren und Filtern noch im jeweiligen Kanal enthalten sind, und sollen Rückschlüsse darauf ziehen lassen, welche Aufbruchskanäle bevorzugt auftreten. Da bei jedem Kanal jedoch unterschiedlich grob fehlerhafte Strukturen herausgeschnitten wurden, muss wieder ein Teil des Hintergrunds hinzuaddiert werden. Projiziert man die Spektren auf die x-Achse, so erhält man durch Integration die Anzahl der Aufbrüche in diesem Kanal. Wenn nun z.B. eine Senkrechte einer bestimmten Breite herausgeschnitten wurde, so kann jeweils links und rechts von dieser Stelle die Anzahl der Ereignisse ebenfalls durch Integration bestimmt werden. Die Anzahl der relevanten Ereignisse, die aufgrund der Aussortierung der fehlerhaften Stellen fehlt, kann dann näherungsweise wieder hinzu addiert werden. Da bei den einzelnen Kanälen jedoch auch die Impulsummenbreite unterschiedlich eng gesetzt wurden, ergeben sich auch hier für die Verzweigungsverhältnisse Fehler.

4.6 Kalibrierung der Ionenenergien

Die bisherigen Schritte in der Auswertung sorgen dafür, dass die Daten in sich konsistent sind, sie garantieren jedoch noch nicht, dass die berechneten Absolutwerte für Impulse und Energien korrekt sind. Daher müssen die Daten mit Literaturwerten oder Werten aus vorangegangenen Experimenten verglichen und kalibriert werden. So wurden die Relativimpulse zwar so angepasst, dass die Radien der Impulskugeln richtungsunabhängig sind, für die absoluten Werte muss jedoch ein gemeinsamer Korrekturfaktor mit den Impulskomponenten multipliziert werden.

Da bei diesem Experiment auch Wasser-Monomere fragmentieren, bietet sich ein Vergleich mit den zuvor gemessenen KER-Werten dieses Zerfalls an.

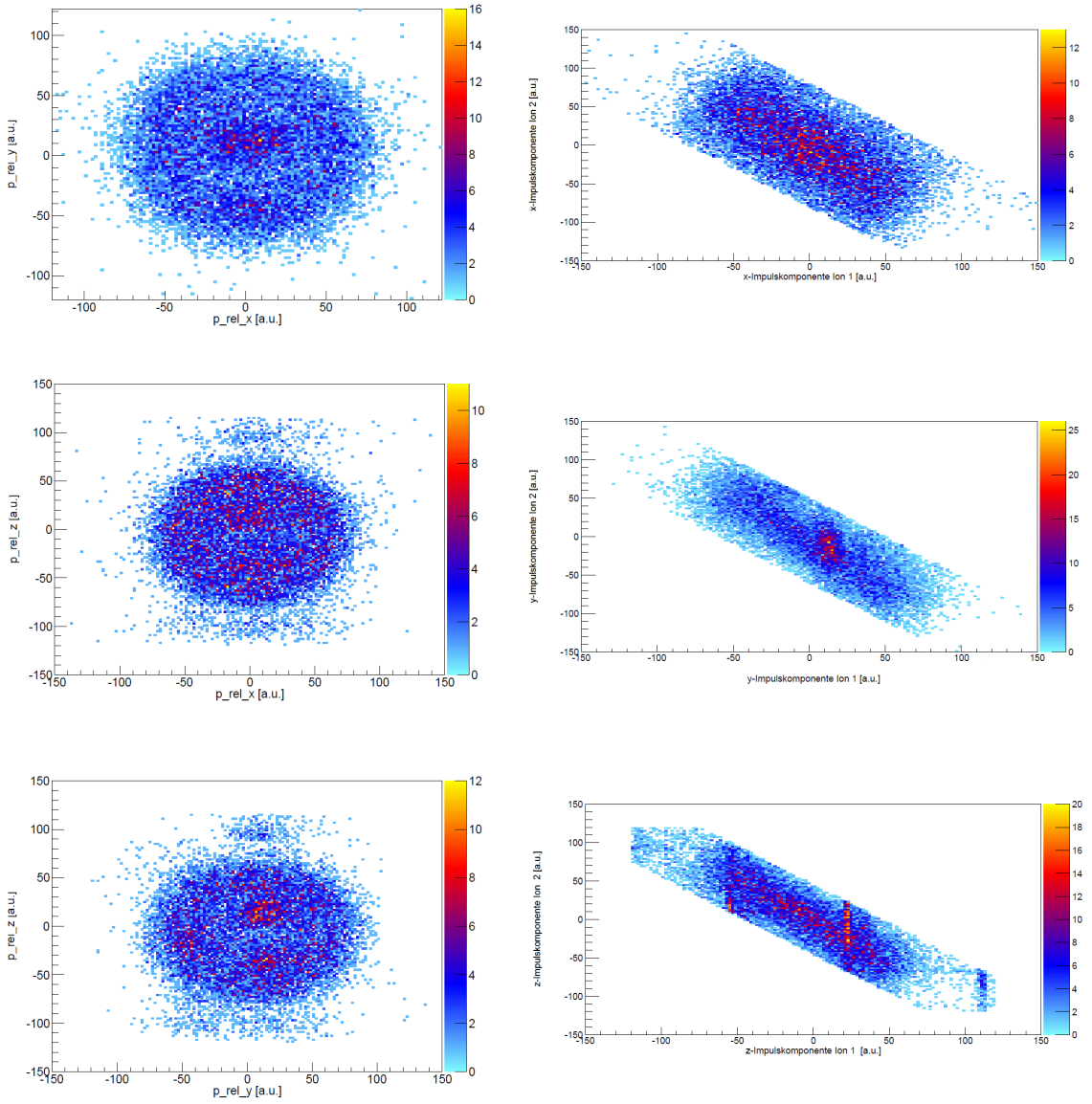

Abbildung 4.4: Impulskomponenten und Relativimpulse für den Aufbruch von Uracil-Wasser-Dimer-Clustern nach Impulssummen-Einschränkung und Spektrometer-Kalibrierung. Links: Die drei Komponenten der Relativimpulse der Ionen gegeneinander aufgetragen. Rechts: Impuls des ersten Ions aufgetragen gegen den Impuls des zweiten Ions für die drei Raumrichtungen.

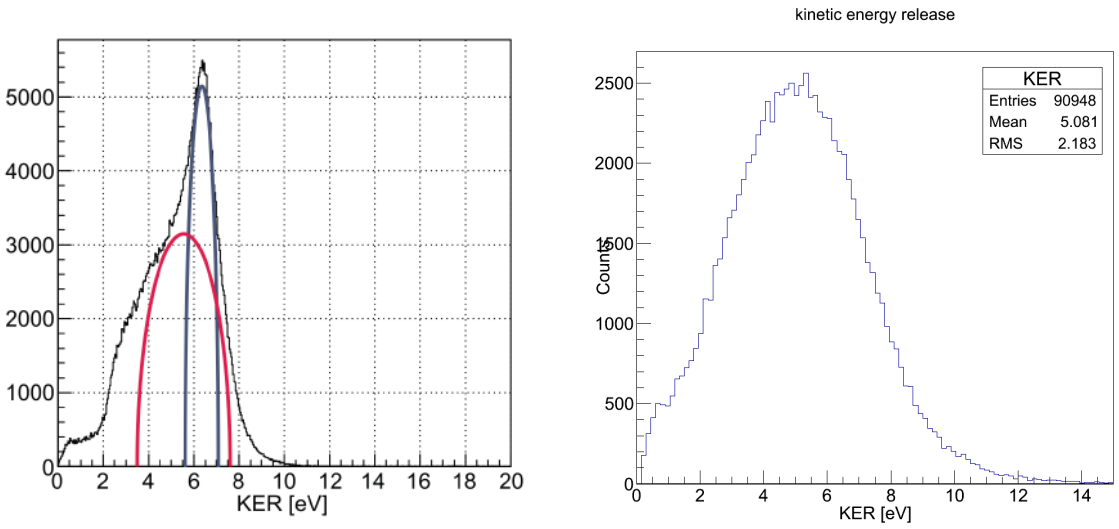

Abbildung 4.5: Links: KER-Spektrum für Wasser-Monomer-Aufbrüche nach Bestrahlung mit Photonen einer Energie von 43 eV. Es wurden zusätzlich die Beiträge der zwei beteiligten Prozesse skizziert (siehe Text)[21]. Rechts: KER-Spektrum für Wasser-Monomer-Aufbrüche aus eigenen Messdaten.

Die Vergleichsmessung wurde bei einer Photonenenergie von 43 eV durchgeführt. An diesem Zerfall sind sowohl direkte Doppelionisationsprozesse (Abb. 4.5: schwarze Kurve) als auch Auger-Zerfallsprozesse (Abb. 4.5: rote Kurve) beteiligt [21]. Je nach Photonenenergie tragen beide Prozesse mit verschiedener Gewichtung bei. Aufgrund der niedrigeren Photonenenergie könnte der Peak zwischen 5,5 und 7 eV bei unserer Messung so stark an Intensität abgenommen haben, dass er nicht mehr zu erkennen ist. Nähert man die KER-Verteilung der hier durchgeführten Messung durch eine Gaußfunktion, so läge der Maximalwert bei einem KER von 4,97 eV.

4.7 Fehlerabschätzung

Bei der Vorsortierung konnten die Flugzeiten der Fragmente zum Großteil nicht scharf eingegrenzt werden. Bei Aufbrüchen, an denen größere Wasser-Cluster oder Uracil beteiligt waren, ergaben sich stark voneinander abweichende Werte für die Schwerpunkt-Impulse. Dies spricht dafür, dass nicht immer alle Teilchen eines Aufbruchs detektiert wurden, sondern z.B. Protonen bzw. Wasserstoff abgespalten wurde, dessen Impuls dann nicht in die Rechnung miteinbezogen werden konnte. Problematisch ist vor allem die Abspaltung neutraler Fragmente, die mittels COLTRIMS nicht detektiert werden können. Sowohl bei der Berechnung der Bindungsabstände anhand des KER und bei dem Verzweigungsverhältnis muss daher von einem entsprechend großen Fehler ausgegangen werden, der sich jedoch nur schwer abschätzen lässt. Der aus dem nicht miteinbezogenen Impuls der emittierten Elektronen resultierende Fehler ist im Vergleich vernachlässigbar.
Ein weiteres, jedoch ebenfalls vernachlässigbares Problem ist die ausgedehnte Reakti-

onszone. Wie zuvor erwähnt gibt es auf der Elektronenseite des Spektrometers eine feldfreie Driftstrecke, sodass Elektronen, die zwar mit demselben Impuls, aber an anderen Orten in Flugzeitrichtung in der Reaktionszone starten, dennoch dieselbe Flugzeit haben. Auf der Ionenseite gibt es weder eine Zeit- noch eine Ortsfokussierung (z.B. in Form einer elektrostatischen Linse). Dies ist für die Berechnung der KER-Werte jedoch irrelevant, da hier die Relativimpulse der Fragmente verwendet werden. Da der Wasser-Monomer-Aufbruch zeitlich scharf bestimmt ist, dürfte der hauptsächliche Fehler und die Ursache der breiten Verteilung der Schwerpunkt-Impulse bei Aufbrüchen, an denen Uracil beteiligt ist, also am Einfluss der neutralen Teilchen auf den Impuls liegen. Für die Bestimmung der Anzahl der Aufbrüche in den jeweiligen Kanälen kann über deren KER-Spektren integriert werden. Anhand der Spektren der Impulskomponenten und Relativimpulse kann abgeschätzt werden, wie groß der Fehler der Verzweigungsverhältnisse ist, indem verglichen wird, wie viele Ereignisse insgesamt aussortiert wurden und wie viele Ereignisse eigentlich doch zur Statistik hätten beitragen sollen (siehe Abschnitt 4.5). Wie viele Aufbrüche einer Reaktion nicht zur entsprechenden Statistik beitragen konnten, weil die Wasser-Cluster nicht bis zur Detektion gebunden waren und somit nicht mehr dem korrekten Aufbruch zuzuordnen waren, ist jedoch schwer abschätzbar. Die hohe Intensität des Untergrundrauschens trägt ebenfalls zu Fehlern bei.

5 Ergebnisse

In der Auswertung der Daten war es möglich, neun Aufbruchskanäle genauer zu betrachten, da für sie eine ausreichende Statistik vorhanden war. Die gemessenen Anzahlen an Ereignissen der jeweiligen Aufbrüche sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

5.1 Aufbruchskanäle

Für die Verzweigungsverhältnisse ergeben sich folgende Werte:

Aufbruch	Counts	Fehler
H^+/OH^+	106100	2000
$(H_2O)_2^+/(H_2O)_2^+$	11060	800
$(H_2O)_2^+/(H_2O)_3^+$	7460	700
$(H_2O)_2^+/(H_2O)_4^+$	11360	800
U^+/U^+	6950	400
$U^+/(H_2O)^+$	12600	1500
$U^+/(H_2O)_2^+$	15460	600
$U^+/(H_2O)_3$	13690	700
$U^+/(H_2O)_4^+$	10260	600

Tabelle 5.1: Verzweigungsverhältnisse der Aufbruchskanäle

Der mit Abstand häufigste Aufbruch ist der des Wasser-Monomers. Neben diesem Aufbruch waren zum Großteil zwei Arten von Zerfällen zu beobachten. Zum einen solche, bei denen verschieden große Wasser-Cluster auseinandergebrochen sind und solche, bei denen sich Uracil von unterschiedlich großen Wasser-Clustern abgespalten hat. Des weiteren ist der symmetrische Aufbruch eines Uracil-Dimers beobachtet worden. Auffällig ist, dass kein Hinweis dafür gefunden werden konnte, dass das Uracil als solches fragmentiert wird. Die Stabilität des Uracils wird wahrscheinlich durch umgebende Wassermoleküle erhöht. Vergleicht man die Werte mit den Häufigkeiten der Cluster im Gasstrahl, wie sie Abbildung 3.8 zu entnehmen sind, so müsste der Uracil-Wasser-Monomer Aufbruch der häufigste Aufbruch sein, an dem Uracil beteiligt ist, gefolgt vom Uracil-Wasser-Trimer-Aufbruch und dem Uracil-Wasser-Dimer-Aufbruch. Dies spiegelt sich also nicht exakt in den mittels COLTRIMS gemessenen Anzahlen wider. Demnach würde der Uracil-Wasser-Monomer-Aufbruch seltener stattfinden als der Aufbruch mit einem Wasser-Dimer. Dies ist jedoch wahrscheinlich auf den Fehler zurückzuführen, der durch das Aussortieren von Events, die einem falschen Bunchmarker-Signal zugeordnet

worden sind, gemacht wurde. Wie z.B. auf Abbildung 4.1 zu sehen ist, werden die Daten des Uracil-Wasser-Monomer-Aufbruchs durch die Signale von falsch zugeordneten Bunchmarker-Signalen überlagert.

Weiterhin ist auffällig, dass Uracil-Wasser-Cluster nicht als Fragmente zu beobachten waren. Obwohl zunächst zu erwarten war, dass sich das Wasser in einer Art Hülle um das Uracil anordnet, gibt es keinen Hinweis auf Aufbrüche, bei denen nur ein Wassermolekül aus dieser Hülle abgespalten wurde und Uracil-Wasser-Fragmente entstanden. Uracil wird nur als einzelnes Molekülion beobachtet und nicht in Verbindung mit einer Hydrathülle.

5.2 KER

Wie zuvor beschrieben, lässt sich aus den Impulsen die beim Aufbruch freiwerdende kinetische Energie berechnen. In Tabelle 5.2 sind die KER-Werte und die daraus ermittelten Bindungsabstände aufgelistet. Die Bindungsabstände liegen im Bereich von 10 Å. Wie in Abschnitt 2.3.1 erläutert, ist der KER näherungsweise antiproportional zum Bindungsabstand. Hierbei ist der Abstand der Ladungsschwerpunkte der Fragmente gemeint. Die Bindungsabstände in Tabelle 5.2 wirken zunächst sehr groß. Allerdings haben sich, wie im letzten Kapitel beschrieben, anscheinend keine Wassermoleküle aus Hydrathüllen der Uracilmoleküle gelöst (Vergleich Abb. 2.2). Vielmehr scheinen sich Wasser-Cluster an einer Seite des Uracils angelagert zu haben und wurden an dieser Stelle abgespalten. Abbildung 5.2 zeigt, wie dadurch die großen Bindungsabstände zustande gekommen sein könnten. Für den Fall, dass sich Hydrathüllen bilden würden, wäre auch zu erwarten gewesen, dass das Massenspektrum des Gasstrahls Maxima aufweist, wenn Schalen abgeschlossen werden. Dass die relative Anzahl der Cluster mit der Anzahl der Wassermoleküle beinahe kontinuierlich sinkt, könnte also ebenfalls ein Indiz dafür sein, dass keine Hydrathüllen gebildet werden, sondern Wasser-Cluster sich nur an einer Stelle an das Uracil binden.

Aufbruch	KER [eV]	mittlerer Bindungsabstand [Å]
H^+/OH^+	5,08	–
$(H_2O)_2^+/(H_2O)_2^+$	1,46	9,90
$(H_2O)_2^+/(H_2O)_3^+$	1,71	8,44
$(H_2O)_2^+/(H_2O)_4^+$	1,56	9,21
U^+/U^+	1,06	13,59
$U^+/(H_2O)_2^+$	1,36	10,57
$U^+/(H_2O)_3$	1,22	11,76
$U^+/(H_2O)_4^+$	1,13	12,68

Tabelle 5.2: Die experimentell ermittelten KER-Werte und die daraus errechneten Bindungsabstände.

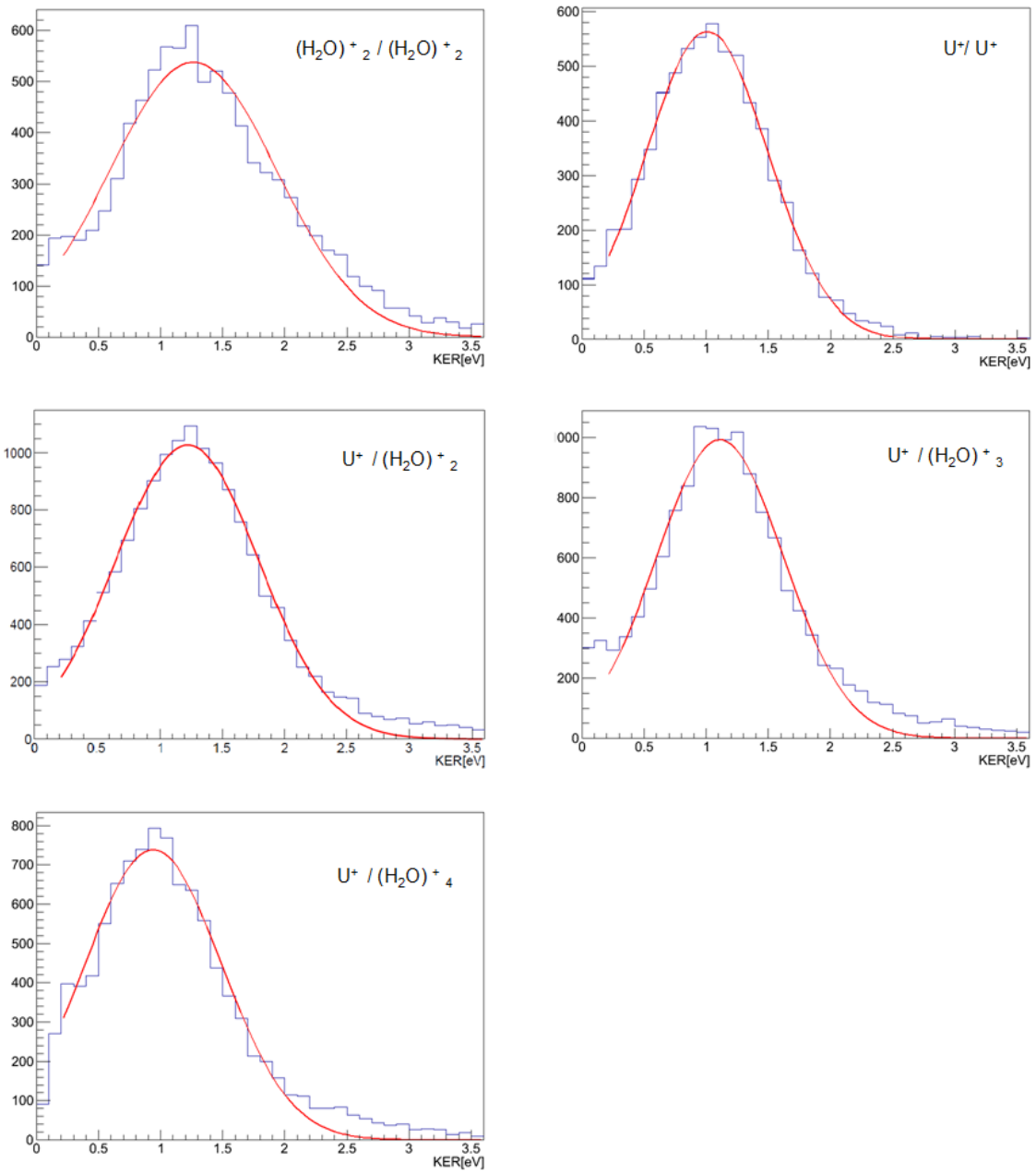

Abbildung 5.1: Kinetic Energy Release für unterschiedliche Aufbruchskanäle, jeweils mit Gauß-Funktionen genähert.

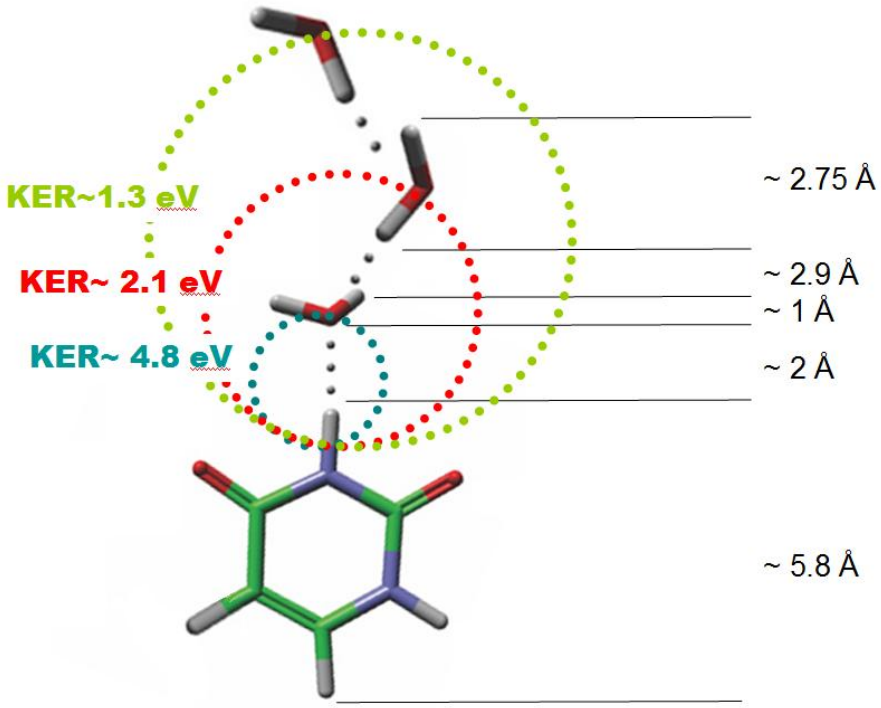

Abbildung 5.2: Schematische Abbildung der Abstände, die in Uracil-Wasser-Clustern auftreten können ([22],[14]) und die daraus resultierenden Werte des KER.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Aufbrüche von Uracil-Wasser-Clustern mittels der COLTRIM-Spektroskopie untersucht. Hauptaugenmerk wurde darauf gelegt, welche Fragmente durch die Bestrahlung der Cluster mit VUV-Licht entstehen und welche Zerfallskanäle bevorzugt werden.
Die verwendete Cluster-Quelle erzeugt mittels Überschallexpansion einen Gasstrahl, der aus Clustern unterschiedlicher Größe besteht. So wurden vor allem Cluster bestehend aus einem Uracilmolekül und Wasser-Dimeren, -trimeren und –tetrameren detektiert. Bei den Aufbrüchen wurde das Uracil von den Wasser-Clustern getrennt. Es ließ sich kein Hinweis dafür finden, dass das Uracil als solches fragmentierte. Die Schwerpunkt-Impulse der Fragmente weisen in den Zerfällen, an denen Uracil beteiligt ist, eine sehr breite Verteilung auf, die die Auswertung und die Bestimmung von Energien und Bindungsabständen erschwert. Für weitere Experimente mit Biomolekülen, bei denen größere Cluster aus einer Vielzahl an unterschiedlichen Atomen beteiligt sind, wäre es daher interessant Möglichkeiten zu finden, die Flugzeitmessung zu präzisieren.
Vor allem neutrale Fragmente, wie z.B. Wassermoleküle, die beim Aufbruch entstanden sind, oder sich nach der Reaktion von den Fragmenten lösen, sind die Ursache dafür, dass die Aufbrüche nicht als scharfe Linien im PIPICO-Spektrum zu erkennen sind. Daher lässt sich das Problem nicht einfach dadurch lösen, dass z.B. eine Strahlkammer besseren Vakuums und ein optimiertes Spektrometer verwendet werden. Vielmehr müsste eine Möglichkeit gefunden werden, um nur Cluster einer definierten Größe in der Reaktionszone zu haben, um zu wissen, ob neutrale Fragmente abgedampft wurden.

Um die beteiligten Zerfallsprozesse näher zu untersuchen, sollten im nächsten Schritt die Analyse der Messdaten fortgesetzt und die Daten der Elektronen ausgewertet werden. Dadurch könnte auch die Energie-Kalibrierung verbessert werden.
Zusammenfassend können die bisherigen Ergebnisse als Indiz dafür gesehen werden, dass ICD an Uracil-Wasser-Clustern stattgefunden hat, da die Aufbrüche auf Coulomb-Explosionen zurückzuführen sind, bei denen die Fragmente in einem 180°-Winkel zueinander auseinander geflogen sind.

7 Anhang

7.1 Atomare Einheiten

Da viele der Berechnungen in atomaren Einheiten (atomic units, a.u.) durchgeführt wurden, sind die Umrechnungsfaktoren zwischen SI-Einheiten und atomaren Einheiten in der folgenden Tabelle aufgelistet. Die atomaren Einheiten sind auf die Eigenschaften eines Elektrons im Wasserstoffatom zurückzuführen.

Größe	Formelzeichen	a.u.-Wert	SI-Wert
Länge	a_0	$1\ m = 1,8897\ 10^{10}\ a.u.$	$1\ a.u. = 0,5292\ 10^{-10}\ m$
Masse	m_e	$1\ kg = 1,0978\ 10^{30}\ a.u.$	$1\ a.u. = 9,1094\ 10^{-31}\ kg$
Ladung	e	$1\ As = 6,1656\ 10^{18}\ a.u.$	$1\ a.u. = 1,6022\ 10^{-19}\ As$
Energie	E_h	$1\ J = 2,2940\ 10^{17}\ a.u.$	$1\ a.u. = 4,3597\ 10^{-18}\ J$
Drehimpuls	$\hbar$	$1\ Js = 9,4824\ 10^{23}\ a.u.$	$1\ a.u. = 6,6261\ 10^{-34}\ Js$
Impuls	$\hbar/a_0$	$1\ \frac{kg\ m}{s} = 5,0181\ 10^{23}\ a.u.$	$1\ a.u. = 1,9929\ 10^{-24}\ \frac{kg\ m}{s}$

Tabelle 7.1: Umrechnung atomarer Einheiten

Literaturverzeichnis

[1] B.D. Michael and P.A. O'Neill. Sting in the Tail of Electron Tracks, *Science* **287,** 1603 (2000).

[2] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. Huels, L. Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons, *Science* **287,** 1658-1660 (2000).

[3] L. S. Cederbaum, J. Zobeley and F. Tarantelli. Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters, *Phys. Rev. Lett.* **79,** 4778 (1997).

[4] T. Jahnke, A. Czasch, M. S. Schöffler, S. Schössler, A. Knapp, M. Käsz, J. Titze, C. Wimmer, K. Kreidi, R. E. Grisenti, A. Staudte, O. Jagutzki, U. Hergenhahn, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner. Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers, *Phys. Rev. Lett.* **93,** 163401 (2004).

[5] http://de.wikipedia.org/wiki/Molekül

[6] H. Haken, H. Wolf. Molekülphysik und Quantenchemie (Kapitel: *Einführung in die Theorie der chemischen Bindung; Das Mehrelektronenproblem der Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer (2006).

[7] V. Gutmann, E. Hengge. Anorganische Chemie - Eine Einführung (Kapitel: *Cluster*),5. Auflage, Wiley-VCH (1990).

[8] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b4/Uracil.svg

[9] L. Bergmann, C. Schaefer. Lehrbuch der Experimentalphysik 5. Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten, 2. Auflage, Gruyter (2005).

[10] M. Smyth, J. Kohanoff, I. I. Fabrikant. Electron-induced hydrogen loss in uracil in a water cluster environment, *J. Chem. Phys.* **140,** 184313 (2014).

[11] T. Jahnke, persönliche Mitteilung, 2014.

[12] M. Weller. ICD in O_2-Dimeren nach resonanter Auger-Anregung, *Bachelorarbeit*, Goethe-Universität Frankfurt am Main (2012).

[13] T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, J. H. Morilla, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, and R. Dörner. Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure, *Phys. Rev. Lett.* **104,** 133401 (2010).

[14] T. Jahnke, H. Sann, T. Havermeier, K. Kreidi, C. Stuck, M. Meckel, M. Schöffler, N. Neumann, R. Wallauer, S. Voss, A. Czasch, O. Jagutzki, A. Malakzadeh, F. Afaneh, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking and R. Dörner. Ultrafast energy transfer between water molecules, *Nature Physics* **6,** 139 - 142 (2010).

[15] F. Trinter, M. S. Schöffler, H.-K. Kim, F. P. Sturm, K. Cole, N. Neumann, A. Vredenborg, J. Williams, I. Bocharova, R. Guillemin, M. Simon, A. Belkacem, A. L. Landers, Th. Weber, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner and T. Jahnke. Resonant Auger decay driving intermolecular Coulombic decay in molecular dimers, *Nature* **505,** 664 - 666 (2014).

[16] E.F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel and B. Winter. Interaction between liquid water and hydroxide revealed by core-hole de-excitation, *Nature* **455,** 89 -91 (2008).

[17] G. Gómez-Tejedor, M. Fuss. Radiation Damage in Biomolecular Systems (Kapitel: *Soft X-ray Interaction with Organic Molecules of Biological Interest - Inner shell mechanisms for radiation damage*, Springer (2012).

[18] M. Förstel, M. Neustetter, F. Lelievre, S. Denifl, U. Hergenhahn. To be published.

[19] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Mcp-de.svg

[20] Michael Neustetter, persönliche Mitteilung, 2014.

[21] H. Sann. Photodoppelionisation von Wassermolekülen, *Diplomarbeit*, Goethe-Universität Frankfurt am Main,(2009).

[22] R. Heyrovska. Structures of the Molecular Components in DNA and RNA with Bond Lengths Interpreted as Sums of Atomic Covalent Radii, *The Open Structural Biology Journal* **2,** (2008).

[23] F. Luo, G. C. McBane, G. Kim, C. F. Giese, and W. R. Gentry. The weakest Bond - Experimental Observation of Helium Dimer, *Chem. Phys.* **98,** 3564 (1993).

[24] I. B. Müller, L.S. Cederbaum. Ionization and double ionization of small water clusters, *J. Chem. Phys.* **125,** 204305 (2006).

Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Professor Reinhard Dörner dafür, dass er es mir ermöglichte schon Anfang des Jahres meine erste Strahlzeit zu besuchen und mich daher dafür begeistern konnte, in dieser Arbeitsgruppe meine Bachelorarbeit zu schreiben.

Meinem (ersten) Betreuer Dr. Markus Schöffler danke ich für die tatkräftige Unterstützung und die zahlreichen Antworten, die er immer parat hat. Von keinem anderen Besserwisser nehme ich Ratschläge lieber an!

Meinem Betreuer PD Dr. Till Jahnke danke ich für das spontane Angebot eines Themas für meine Bachelorarbeit. Ich bin wirklich froh, dass ich darüber schreiben durfte! Ebenso bedanke ich mich für die Geduld und die Hilfe bei all meinen Fragen und für das mehrmalige Korrekturlesen.

Weiterhin danke ich Florian Trinter, Jonas Rist und Martin Pitzer für die große Unterstützung beim Schreiben der Arbeit.

Markus Waitz danke ich für alle handwerklichen Tipps und Tricks und für den freien Zugang zur magischen Schublade, die immer mit Doppelkeksen gefüllt ist.

Ich danke auch allen, die in Berlin bei den Messungen mit der Cluster-Quelle geholfen haben, sowie Dr. Hergenhahn und Michael Neustetter für die Bereitstellung der Cluster-Quelle und der Hilfe mit ihrem Umgang.

Ich bedanke mich bei Derya, Schosch und allen anderen der Arbeitsgruppe Atomphysik für die schöne Zeit und die wirklich wunderbare Arbeits- und auch Nichtarbeits-Atmosphäre.

Ein herzliches Danke geht auch an alle meine Kommilitonen und Freunde, die mir auf unzählige Arten geholfen haben. Ohne euch Niko und Marco hätte ich sicher kein Wort mit Latex schreiben können.

Ganz besonders danke ich auch meiner Familie, die sich mindestens so sehr wie ich über meinen Bachelorabschluss freuen wird.

Und ich danke meinem Papa für alles - aus der Ferne.