

Technische Universität München
Department Chemie
Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie chiraler Moleküle

Entwicklung einer neuen Messmethode und Spektroskopie der beteiligten Prozesse

Alexander Bornschlegl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr. Ulrich Boesl-von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. Andreas Türler

Die Dissertation wurde am 31.10.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 26.11.2007 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Asymmetrie als universelles Prinzip?	1
1.1	Vom Makro- zum Mikrokosmos	1
1.2	Homochiralität	4
1.2.1	Entstehungstheorien	5
2	Grundlagen des Circular dichroismus.....	10
2.1	Optische Aktivität und Chiralität	10
2.1.1	Geschichtliche Entwicklung der Erforschung der optischen Aktivität	10
2.1.2	Chiralität	12
2.1.3	Nomenklatur chiraler Moleküle	16
2.1.4	Physikalische Eigenschaften von Enantiomeren	19
2.1.5	Chemische und biologische Eigenschaften von Enantiomeren	21
2.1.6	Theorie des Circular dichroismus	22
2.1.7	Circular dichroismus bei Carbonylen	28
2.1.8	Anwendungen des Circular dichroismus.....	31
2.1.9	CD in anderen Frequenzbereichen.....	33
2.1.10	Messung und Detektion chiraler Moleküle.....	34
3	Optische Grundlagen	43
3.1	Zirkular polarisiertes Licht	43
3.1.1	Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht.....	47
3.1.2	Erzeugung durch Reflexion: Fresnelrhomben und K-Prismen	47
3.1.3	Erzeugung durch Lichtbrechung: Verzögerungsplättchen	48
3.1.4	Elektrooptische Kristalle.....	48
4	Experimenteller Teil.....	50
4.1	Apparativer Aufbau	50
4.1.1	Lineares Flugzeitmassenspektrometer	50
4.1.2	Lasersysteme	60
4.1.3	Messanordnungen	62
4.1.4	Datenerfassung	69
4.1.5	Kontrollgeräte	73
4.1.6	Verwendete konventionelle Messgeräte.....	77

4.2	Methoden	78
4.2.1	Anregungsschemata	78
4.2.2	Absorptions-CD-Spektroskopie	79
4.2.3	Bestimmung der Teilchenzahlen	81
4.2.4	CD in der Ionenausbeute.....	82
4.2.5	Statistik.....	82
4.3	Vorversuche.....	85
4.3.1	Geeignete Messsubstanzen	86
4.3.2	Gasküvette.....	89
4.3.3	Strahlprofil.....	90
4.3.4	Absorptions-CD-Spektroskopie	91
4.3.5	Massenspektren	95
4.3.6	MPI-Scans	108
4.3.7	Nachweis des CD in der Ionenausbeute.....	111
4.4	Experimentelle Ergebnisse	117
4.4.1	sequenzielle Messung von 3-MCP.....	117
4.4.2	Sequenzielle Messung von Fenchon	133
4.4.3	Doppelstrahlmethoden zur Bestimmung des CD in der Ionenausbeute	134
4.4.4	MPI-Scans mit dem Doppelstrahlaufbau.....	143
4.4.5	Einsatz von Referenzsubstanzen	145
5	Synthetischer Teil	150
5.1	Vorbemerkungen.....	150
5.1.1	Synthesevorschriften.....	150
6	Zusammenfassung und Ausblick	157
7	Abkürzungsverzeichnis:	161
8	Literaturverzeichnis	164
9	Anhang.....	172
9.1	Schaltpläne	172
10	Danksagung	174

1 Asymmetrie als universelles Prinzip?

Wir Menschen werden von frühester Kindheit an an Bild und Spiegelbild gewöhnt. So passt z. B. der rechte Fuß nur in den rechten Schuh, und nicht in den linken. Solange die beiden Möglichkeiten in gleichen Verhältnissen vorkommen, wie das bei Schuhen und Handschuhen der Fall ist, schenken wir dieser Beobachtung keine große Aufmerksamkeit. Ist dies aber nicht mehr der Fall, und eine der beiden Formen tritt wesentlich häufiger auf als die andere, so erhält das Phänomen größere Bedeutung. Man denke dabei nur an das Verhältnis von Links- und Rechtshändern, das sich einem spätestens zu Beginn der Schulzeit offenbart. Der Unterschied zwischen rechts und links ist integraler Bestandteil unseres Lebens. Dieses Prinzip spielt angefangen bei den größten Dingen, die wir kennen, bis hin zu den kleinsten eine Rolle und auch hier findet sich teilweise eine der beiden Spiegelformen bevorzugt wieder.

1.1 Vom Makro- zum Mikrokosmos

Eines der beeindruckendsten Beispiele aus der Astronomie sind die Spiralgalaxien. Wie bei allen Rotationen besteht die Möglichkeit, dass sich Spiralgalaxien im Uhrzeigersinn oder gegen ihn drehen können, jeweils bezogen auf einen bestimmten Punkt. Abbildung 1 zeigt die Kollision der beiden Spiralgalaxien NGC 2207 und IC 2163. Neben dem faszinierenden kosmischen Ereignis an sich zeigt das Bild auch, dass beide Galaxien verschiedene Drehrichtungen besitzen.



Abbildung 1: Kollision der beiden Spiralgalaxien NGC 2207 und IC 2163. ^[1]

Auch in unserem eigenen Sonnensystem spielt die Rotation eine wichtige Rolle. Die Sonne und ihre Planeten drehen sich um die eigene Achse und die Planeten umkreisen

die Sonne, während sie selbst oft von Monden umkreist werden. Außerdem rotiert das ganze Sonnensystem seinerseits um das Zentrum unserer Milchstraße. Interessant ist, dass die meisten dieser Drehungen in die gleiche Richtung gehen, allerdings nicht alle. [2,3]

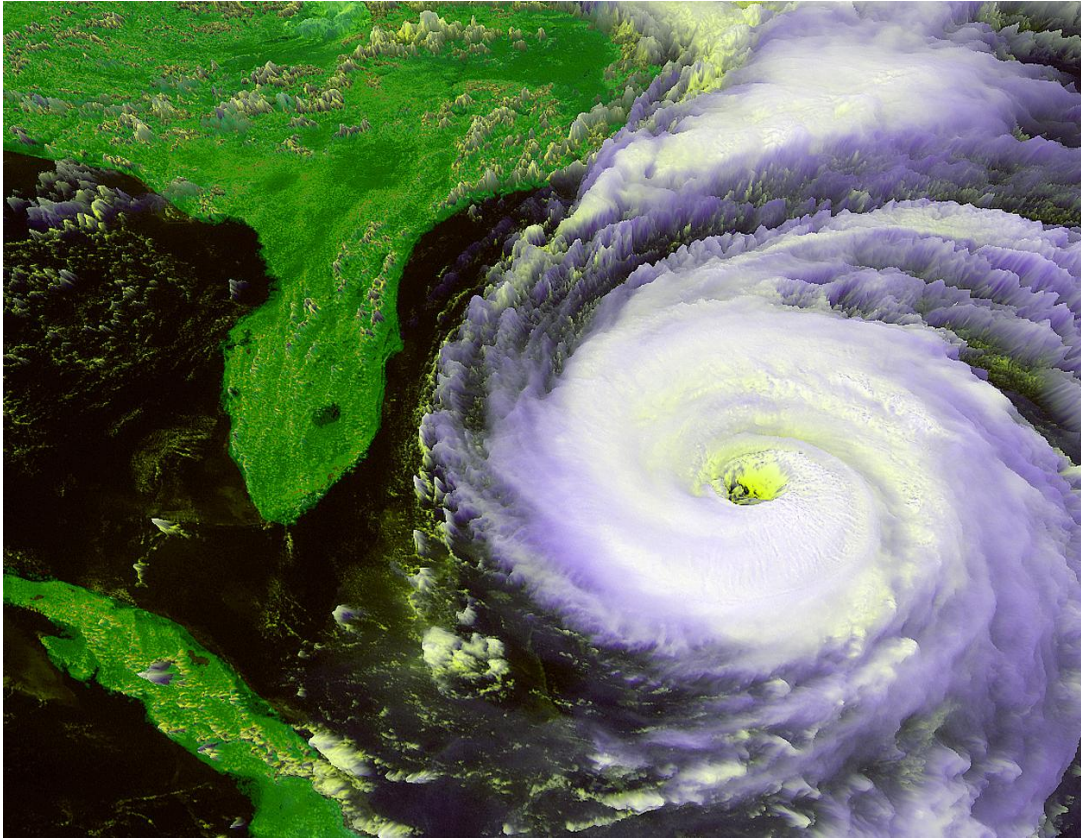


Abbildung 2: Wirbelsturm Fran im Jahre 1996. [4]

Auch der Alltag auf der Erde wird durch die Händigkeit bestimmt. Windströmungen (vgl. Abbildung 2), Schrauben, der menschliche Körper, Kletterpflanzen wie der Hopfen, Schneckenhäuser und Flundern sind nur einige Beispiele. [5,6] Dass dies an asymmetrischen Kohlenstoffketten liegen könnte, war schon im ausgehenden 19. Jahrhundert eine gängige Meinung, wie auch der nicht ganz ernst gemeinte Artikel „*Ueber die Drehkraft in der Natur und insbesondere bei den Lebewesen*“, [7] der 1886 erschien, zeigt.

Gerade in der belebten Welt dominiert oft eine der beiden spiegelbildlichen Formen. Auf atomarer und molekularer Ebene und sogar bei einer der vier Grundkräfte der Physik spielt die Händigkeit ebenfalls eine Rolle. Schon Louis Pasteur nahm 1874 bezug auf einen möglichen Zusammenhang zwischen der Asymmetrie im Universum und der Asymmetrie in der belebten Welt:

L'univers est dissymétrique

Das Universum ist asymmetrisch und ich bin überzeugt davon, dass das Leben wie wir es kennen, eine direkte Konsequenz der Asymmetrie des Universums oder einer indirekten Folge davon ist.

Pasteur, L.; C.R. Acad. Sci. Paris (1. Juni, 1874)

Besonders das Phänomen der Homochiralität der Biomoleküle ist eines der größten Rätsel unserer Zeit. Zur Entstehung der Homochiralität gibt es viele Theorien, Indizien und Forschungsergebnisse. Dennoch ist bis heute keine zweifelsfreie Erklärung möglich, warum das irdische Leben ausschließlich auf L-Aminosäuren und D-Zuckern basiert. Tatsächlich haben die Erkenntnisse der letzten Jahre sogar mehr neue Fragen aufgeworfen als alte geklärt.

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die aktuellen Forschungsergebnisse zu diesem Thema.

1.2 Homochiralität

Unser Mond, der heute als wesentlicher Bestandteil für die Entstehung und den Bestand des Lebens betrachtet wird, ist höchstwahrscheinlich durch den Zusammenstoß der Protoerde mit einem anderen Himmelskörper entstanden. Meteoriteneinschläge spielten vermutlich in der Frühzeit der Erde eine wichtige Rolle und trugen wesentlich zum Erscheinungsbild der Erde bei. Auch in späteren Zeitaltern haben Meteoriteneinschläge das Leben auf der Erde immer wieder beeinflusst. Aber erst mit dem Fund und der näheren Untersuchung der in Murchinson und Murrey geborgenen Meteoriten gab es erstmals Hinweise darauf, dass vielleicht die Bausteine des Lebens selbst durch Meteoriten auf die Erde gekommen sein könnten. ^[8]

Die Analyse der Bestandteile des Murchinson-Meteoriten (gefunden 1969) und des im Jahre 1950 gefundenen Murrey-Meteoriten ergab zwei unerwartete Befunde. Zum einen wurden in den Gesteinsproben Aminosäuren entdeckt, die auf der Erde nicht vorkommen, zum anderen fand man einen Enantiomerenüberschuss (*ee*) von bis zu 9 %. ^[9-13] Diese Ergebnisse führten zu einer Fülle neuer Theorien über die Entstehung der Homochiralität und des Lebens auf der Erde, die bis heute kontrovers diskutiert werden.

Obwohl der Murchinson-Meteorit große Bedeutung in der Diskussion um die Entstehung der Homochiralität erlangt hat, sind die Ergebnisse nicht ganz unumstritten. Einige Kritikpunkte betreffen die mögliche Verunreinigung der Proben durch terrestrisches Material und die Möglichkeit, dass durch die Aufbereitung für die chemische Analytik ein Enantiomerenüberschuss erzeugt wurde. Da einige α -Methylaminosäuren gefunden wurden, die auf der Erde nicht vorkommen und die zudem ein nicht-irdisches Isotopenmuster ^[12] aufweisen, ist zumindest der erste Punkt von der Hand zu weisen. Analytische Fehler können dagegen nur durch die Überprüfung und Wiederholung der Messungen mit Hilfe möglichst vieler verschiedener Methoden ausgeschlossen werden. Gerade die chiroptischen Methoden haben dabei noch wenig Chancen bekommen.

Bisher wurden in den Meteoriten noch keine Zucker nachgewiesen. Allerdings wurden verschiedene Polyalkohole gefunden, die unter Umständen als Bausteine für Zucker gedient haben könnten. ^[14,15]

Sowohl der Murchinson- als auch der Murrey-Meteorit könnten im All entstanden oder aus einem anderen Planeten herausgeschlagen worden sein. In diesen Fällen wären die Meteoriten sogar als Hinweis auf früheres außerirdisches Leben zu sehen. Das Problem der Entstehung des Enantiomerenüberschusses verschiebt sich dann lediglich von der Erde weg. Die Frage selbst bleibt jedoch bestehen.

Im Kontext dieser Arbeit ist die Frage nach möglichen Szenarien, wie es zur Ausbildung eines Enantiomerenüberschusses der biologisch relevanten Substanzen kommen kon-

nte, von größerer Bedeutung als der Ort der Entstehung. Das nächste Kapitel gibt deshalb einen Überblick über die gängigen Hypothesen und deren Kritikpunkte.

1.2.1 Entstehungstheorien

Grundlegend für die Entstehung der Homochiralität ist ein Prozess, der im globalen Rahmen zu einem definierten Enantiomerenüberschuss geführt hat. Man kennt mittlerweile viele Mechanismen, die ab einem gewissen Überschuss eines Enantiomers für eine kontinuierliche Vergrößerung des *ee* gesorgt haben könnten.^[8,16] Allerdings sind alle diese Prozesse darauf angewiesen, dass initial bereits ein gewisser Überschuss vorlag. Zentraler Punkt der Forschungen ist es deshalb, die Entstehung dieses ersten Überschusses zu erklären.

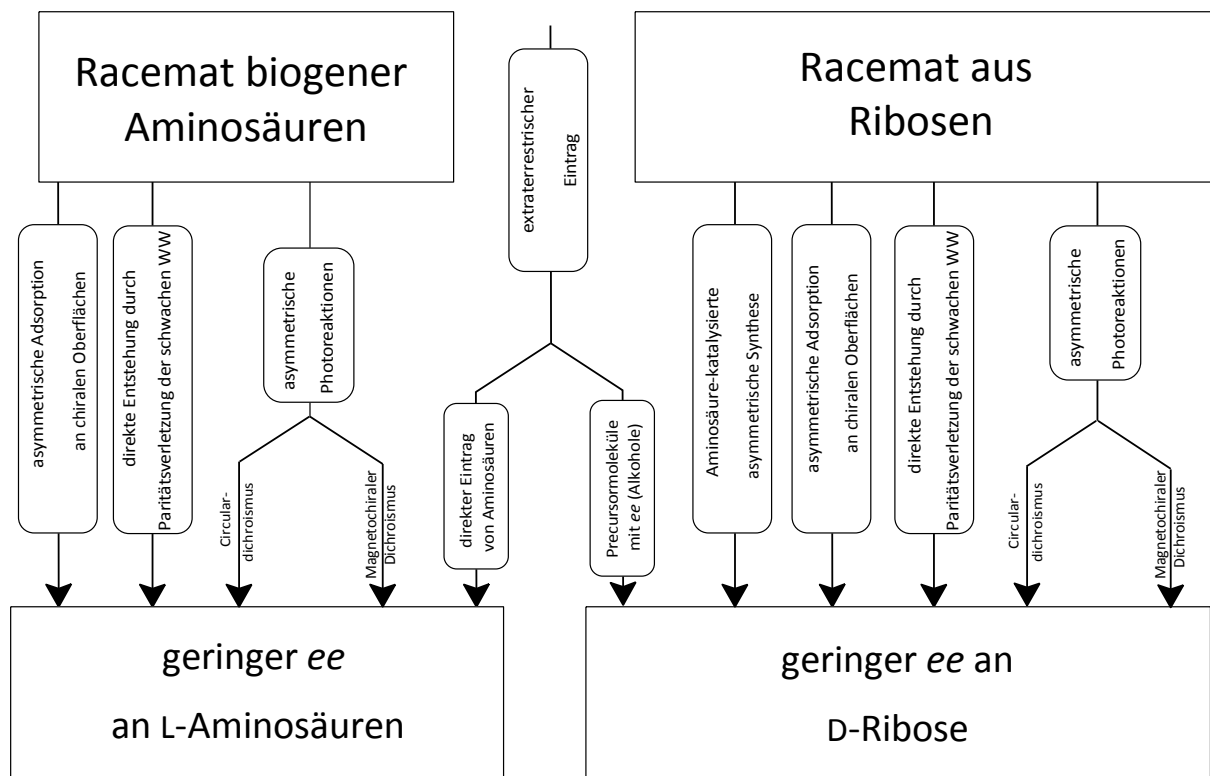


Abbildung 3: Überblick über verschiedene Theorien zur Entstehung der Homochiralität (modifiziert, nach^[10]).

Durch verschiedene Experimente und Untersuchungen wie dem berühmten Miller–Urey-Experiment^[17] konnte gezeigt werden, dass sich in der Uratmosphäre der Erde durchaus organische Moleküle bilden konnten, wobei alle Experimente allerdings nur racemische Gemische produzierten. Abbildung 3 gibt einen Überblick über die verschiedenen Theorien zur Entstehung des initialen Enantiomerenüberschusses aus diesen gebildeten racemischen Gemischen. Im folgenden Kapitel werden außerdem die gängigsten dieser Hypothesen ausführlicher besprochen. Für Mechanismen, die zur Verstärkung des initialen *ee* beigetragen haben könnten, sei auf die Literatur verwiesen.^[10,18]

1.2.1.1 *Homochiralität durch die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung*

Wie im Kapitel über die physikalischen Eigenschaften von Enantiomeren (vgl. S 19) noch genauer besprochen werden wird, weiß man seit einiger Zeit, dass zwei Enantiomere nicht genau die gleiche Energie besitzen, sondern eine kleine Energiedifferenz aufgrund der Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung aufweisen.^[19] Die aus dieser paritätsverletzenden Energiedifferenz (PVED) resultierenden Effekte wurden lange Zeit als für Moleküle viel zu klein angesehen, um die Bildung eines *ee* bewirken zu können. Neuere theoretische Verfahren haben mittlerweile gezeigt, dass die PVED durchaus relevante Größenordnungen erreichen kann.^[20] Der experimentelle Beweis steht noch aus, es existieren allerdings einige Vorschläge zur experimentellen Überprüfung.^[21] Wäre dieser Energieunterschied groß genug, könnte es eine relativ einfache Erklärung für die Entstehung der Homochiralität geben, da sich über die Jahrtausende die stabileren Enantiomere durchgesetzt hätten.^[22] In der Tat gibt es theoretische Untersuchungen darüber, die zeigen, dass die D-Zucker und L-Aminosäuren die durch die Paritätsverletzung bevorzugten Formen sind.^[23] Für Zucker liegt die PVED z. B. im Bereich von lediglich $10^{-17} kT$ ^[23] und die Konformation der Moleküle scheint teilweise eine größere Rolle zu spielen als ihre Händigkeit.^[24]

Bei der Ausbildung von biologischen Makromolekülen wie DNS oder RNS kommt es zu einer Addition der stabilisierenden Effekte der einzelnen Monomere und zudem zu einer zusätzlichen Stabilisierung durch die Ausbildung einer chiralen Überstruktur, im Falle von DNS und RNS einer Helix.

Verbesserungen in den theoretischen Methoden haben dazu geführt, dass frühere Berechnungen über die Stabilität von D-Zuckern und L-Aminosäuren zum Teil angezweifelt werden, da verschiedene Studien kontroverse Ergebnisse geliefert haben. Weitgehende Einigkeit besteht allerdings in Bezug auf die Tatsache, dass die PVED um mindestens eine Größenordnung höher ist als ursprünglich berechnet.^[25–27]

Selbst wenn die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung sich nicht direkt auf die Entstehung der enantiomerenreinen Bausteine der Biomoleküle ausgewirkt hat, so sind doch einige Szenarien denkbar, in denen sie indirekt das Geschehen beeinflussen könnte.

Selbst ein kleiner Energieunterschied sollte bei enantiomorphen Kristallen global gesehen zu einem Überschuss einer Händigkeit geführt haben. Gerade Quarzoberflächen bieten sich an, da Silizium und Sauerstoff die beiden häufigsten Elemente in der Erdkruste sind.^[28] Zudem spielen katalytische Prozesse an Quarzkristallen bei der Molekülenstehung eine große Rolle. Aufgrund ihrer Größe addiert sich die Stabilisierung durch die PVED, was zu einer Größenordnung führt, die durchaus einen nennenswerten *ee* verursacht haben könnte. Ein Quarzkristall mit einer Seitenlänge von ungefähr 0,1 mm besteht aus ca. 10^{15} SiO₄-Tetraedern. Geht man zudem von einer PVED von

$10^{-17} kT$ pro Einheit aus, kommt man auf einen Gesamtenergieunterschied von $10^{-2} kT$ für den Kristall. Nach dem Yamagata-Mechanismus könnte dies zu einem 1 % igen ee für eine Quarzform geführt haben,^[29] der in der bevorzugten Katalyse eines Enantiomers resultierte.^[30] Durch die erwähnten neueren theoretischen Ergebnisse könnte dieser Wert sogar noch höher sein. Diese These wird unter anderem dadurch gestützt, dass Quarz an Orten vorkommt, an denen die Entstehung von Biomolekülen am wahrscheinlichsten stattgefunden hat: an Stränden, Ufern und seichten Gewässern.^[8] Der Grund hierfür ist, dass für die Reaktionen Wasser, Licht, teilweise adsorbierte Moleküle und nicht zu hohe Temperaturen benötigt wurden. Experimente haben gezeigt, dass z. B. Aminosäuren bei hohen Temperaturen zur Racemisierung neigen. Eine Entstehung bei erhöhten Temperaturen $>80-100$ °C ist daher unwahrscheinlich. Bis jetzt gibt es aber keinen Nachweis, dass Quarz wirklich verstärkt in einer enantiomeren Form auftritt, da verschiedene Experimente widersprüchliche oder nicht-signifikante Ergebnisse geliefert haben.^[23,30] Ein großes Problem besteht in der Entnahme einer repräsentativen Stichprobe, da z. B. ein Linksquarzkristall als Keim bei der Bildung weiterer Kristalle in seiner Umgebung dienen kann. Die Folge ist, dass man in der Nähe eines Linksquarzkorns vermehrt Linksquarz finden kann. Da dieser Effekt aber nichts mit der PVED zu tun hat, besteht die Gefahr von verfälschten Ergebnissen. Ein zusätzliches Problem sind die vielen verschiedenen Erscheinungsformen von Quarz und die Verzwilligung von Quarzen verschiedener Händigkeit.^[31] Einige weitere Erschwernisse bei der Bestimmung sind in der Literatur diskutiert.^[23]

Es zeigt sich also, dass die Frage nach dem Einfluss der PVED auf die Entstehung der Homochiralität zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht geklärt werden kann, da der Effekt und seine Größenordnung noch nicht experimentell bestätigt worden sind.

1.2.1.2 *Homochiralität durch asymmetrische Photoreaktionen*

Elektromagnetische Strahlung kann mit Molekülen wechselwirken und chemische Reaktionen auslösen. Die Stärke dieser Interaktion hängt unter anderem davon ab, wie stark die Strahlung absorbiert wird. Da chirale Moleküle unterschiedliche Absorptionswahrscheinlichkeiten für rechts bzw. links zirkular polarisiertes Licht besitzen, ist es denkbar, dass sich durch die Einwirkung von zirkular polarisiertem Licht über lange Zeiträume ein Enantiomerenüberschuss gebildet hat.^[8,32] Allerdings müsste dieses Licht drei Voraussetzungen erfüllt haben:

- Erstens muss das Licht eine geeignete Wellenlänge besessen haben, um mit den Molekülen wechselwirken zu können. Infrarotstrahlung und Radiowellen werden allgemein bereits als zu energiearm angesehen, um signifikante Veränderungen bewirken zu können.
- Zweitens darf das Licht nur über einen relativ kleinen Frequenzbereich zirkular polarisiert gewesen sein oder muss bei verschiedenen Wellen-

längen eine unterschiedliche Zirkularpolarisation aufgewiesen haben. Der Grund für die Forderung ist die sogenannte Kohn–Condon-Regel, die besagt, dass das Integral über alle CD-Banden eines Moleküls null sein muss. Bei Licht, das über den gesamten Absorptionsbereich eine zirkulare Polarisationsrichtung aufweist, würden also beide Enantiomere trotzdem den gleichen Energiebetrag aufnehmen.

- Drittens muss die Richtung der Zirkularpolarisation über lange Zeit stabil gewesen sein.

Außer der zirkular polarisierten Bremsstrahlung (vgl. S. 8 ff) sind die meisten anderen Einflüsse durch zirkular polarisiertes Licht, die diskutiert werden, extraterrestrischen Ursprungs. Falls die Entstehung des Enantiomerenüberschusses auf der Erde stattgefunden hat und nicht durch Substanzeintrag aus dem Weltall bewirkt wurde, bieten sich lediglich unsere Sonne und radioaktive Zerfälle als Energiequellen an.

Einfluss der Sonnenstrahlung

In der Tat ist die Sonnenstrahlung, die die Erdoberfläche erreicht, zum Teil zirkular polarisiert. Abgesehen von der geringen Eigen-Zirkularpolarisation des Sonnenlichts ^[33] wird dieser Effekt in der Atmosphäre erzeugt und hängt vom Winkel zwischen Betrachter und Sonne ab. Damit mittelt sich der Grad der Zirkularpolarisation im Laufe eines Tages wieder zu null.

Allerdings hat das Magnetfeld der Erde ebenfalls einen Einfluss. Materie im magnetischen Feld zeigt den sogenannten magnetochiralen Effekt. Hierbei spielt die Polarisation des einfallenden Lichts keine direkte Rolle, sondern lediglich der Winkel zwischen Wellenvektor des Lichts und Feldvektor des Magnetfelds. ^[8] Allerdings mittelt sich auch dieser Effekt weitgehend durch die Erdrotation heraus. Außerdem besitzt er für einen gegebenen Zeitpunkt auf der Südhalbkugel das entgegengesetzte Vorzeichen zur Nordhalbkugel, während er am Äquator gänzlich verschwindet. ^[34] Selbst wenn man eine ungleichmäßige Verteilung der Landmassen in den relevanten Zeitaltern annimmt, betrifft die Richtung der Zirkularpolarisation den gesamten Wellenlängenbereich der Sonne in gleichem Maße, was aufgrund der Kohn–Condon-Summenregel gegen diese Theorie spricht.

Radioaktiver Einfluss

Betrachtet man radioaktive Zerfälle als mögliche Quelle der zirkular polarisierten Strahlung, so muss man wieder die Paritätsverletzung der schwachen WW ins Spiel bringen. Sie vermittelt die Wechselwirkung zwischen Quarks und Leptonen, weshalb sie auch bei

atomaren Zerfällen eine Rolle spielt. Die Elektronen aus dem β -Zerfall besitzen einen definierten Spin relativ zum Spin des emittierenden Kerns. ^[19,35,36]

Trifft β -Strahlung auf andere Materie, wird ihre kinetische Energie in teilweise zirkular polarisierte Bremsstrahlung umgewandelt. ^[37] Die Bremsstrahlung könnte ihrerseits durch ihre Polarisation asymmetrische Photoreaktionen bewirkt haben. ^[8,38] Mittlerweile wurden viele derartige Experimente an Teilchenbeschleunigern und im Labor durchgeführt. Allerdings sind die Ergebnisse nicht eindeutig und zum Teil sogar widersprüchlich, ^[39-42] weshalb dieser Prozess als eher unwahrscheinlich angesehen werden muss.

Astronomische Quellen für zirkular polarisiertes Licht

Für den Fall, dass der Enantiomerenüberschuss im Weltall entstanden ist und durch Meteoriten auf die Erde gebracht wurde, kommen noch weitere Lichtquellen in Frage. Durch die moderne Astronomie sind mehrere Phänomene bekannt, die zirkular polarisiertes Licht emittieren. ^[43] Diskutiert werden hier neben Neutronensternen und magnetischen weißen Zwergen vor allem Streuphänomene an Partikeln in magnetischen Feldern. Eine solche Wolke in der massereiche Sterne entstehen, wurde im Sternbild Orion entdeckt ^[44] Die Wolke emittiert zu 17 % zirkular polarisiertes Infrarotlicht. Mittlerweile wurden auch noch weitere zirkular polarisiert strahlende Wolken entdeckt, aber durch den Staubgehalt der Wolken ist keine verlässliche Messung der ultravioletten Anteile möglich. Zirkular polarisiertes Infrarotlicht reicht nicht aus, um asymmetrische Photoreaktionen zu erklären. Allerdings sind die zugrundeliegenden Prozesse in den entsprechenden Wolken so gut verstanden, dass man heute davon ausgeht, dass sich die Zirkularpolarisation auch im ultravioletten Bereich findet. ^[43]

2 Grundlagen des Circulardichroismus

2.1 Optische Aktivität und Chiralität

Eine Substanz, welche die Ebene eines linear polarisierten Lichtstrahls dreht, bezeichnet man als optisch aktiv. ^[45] Im folgenden Teil wird der geschichtliche Hintergrund der Forschung um die optische Aktivität von den ersten Beobachtungen bis zur Entwicklung der heute gültigen Nomenklatur erläutert.

2.1.1 Geschichtliche Entwicklung der Erforschung der optischen Aktivität

Das Phänomen wurde bereits 1811 von François Arago ^[46] an α -Quarzkristallen entdeckt und wenige Jahre später, 1815, von Jean-Baptiste Biot ^[47] auch an Zuckerlösungen beobachtet. Die Stärke der Drehung, bezogen auf die Konzentration und die vom Licht durchstrahlte Pfadlänge, ist eine Stoffkonstante, die auch heute noch zur Reinheits- und Identitätsprüfung chiraler Substanzen eingesetzt wird. Bereits Jean-Baptiste Biot nutzte die Entdeckung für analytische Zwecke. Allerdings war die Natur des Effekts noch unbekannt. Erst durch die von Augustin Jean Fresnel propagierte Wellentheorie des Lichts ließ sich erklären, dass das Phänomen der optischen Aktivität durch unterschiedliche Brechungsindices (n) und Absorptionskoeffizienten (ε) für links und rechts zirkular polarisiertes Licht zustande kommen muss. ^[8]



Abbildung 4: F. Arago ^[48] (1786–1853), A. J. Fresnel ^[49] (1788–1828) und J.-B. Biot ^[50] (1774–1862).

Durch Aragos Untersuchungen an den Quarzkristallen war bekannt, dass es Kristalle gibt, die die Ebene des linear polarisierten Lichts nach rechts drehen und andere, die es um den gleichen Betrag nach links drehen. Makroskopisch waren diese Links- bzw. Rechtsquarze sich zwar ähnlich, aber sie verhielten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander, sie besaßen also zueinander enantiomorphe Strukturen (vgl. Abbildung 5).

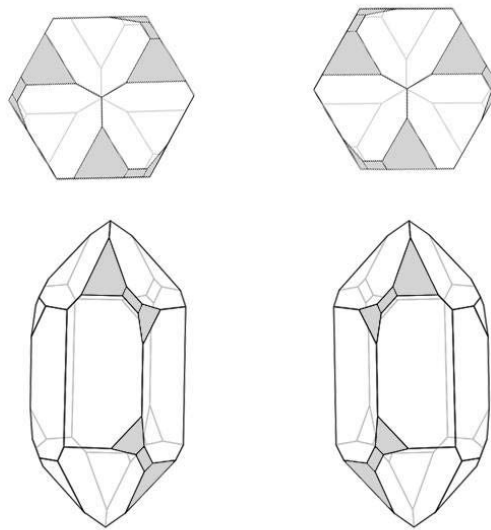


Abbildung 5: Die beiden enantiomorphen Formen Rechts- und Linksquarz, hier dargestellt in ihrer makroskopischen Kristallform. Die dunkel eingefärbten Bereiche verdeutlichen die spiegelbildlichen Formen der beiden Strukturen.

Dieses Verhalten entdeckte Louis Pasteur 1848 auch an Kristallen, die aus einer optisch inaktiven Natrium-Ammonium-Tartrat Lösung ausgefallen waren. Unter dem Mikroskop fiel ihm auf, dass zwei zueinander spiegelbildliche Kristallarten vorlagen. Er sortierte diese manuell und löste die Kristalle wieder auf, wobei er feststellte, dass die beiden Lösungen bei gleicher Konzentration das Licht zwar um den gleichen Betrag, aber in verschiedene Richtungen drehten. Eine chemische Analyse zeigte, dass beide Kristalltypen die gleiche chemische Zusammensetzung haben. Damit war klar, dass die optische Aktivität nur mit dem Aufbau der Teilchen im Kristall bzw. der Lösung zusammenhängen konnte.



Abbildung 6: Louis Pasteur (1822–1895). ^[51]

Im Jahre 1873 postulierten Jacobus Hendricus van't Hoff und Joseph Archille Le Bel unabhängig voneinander die Idee des tetraedrisch substituierten Kohlenstoffatoms als strukturellen Auslöser der optischen Aktivität und legten so den Grundstein für die Erforschung und die Nutzung des Circular dichroismus.

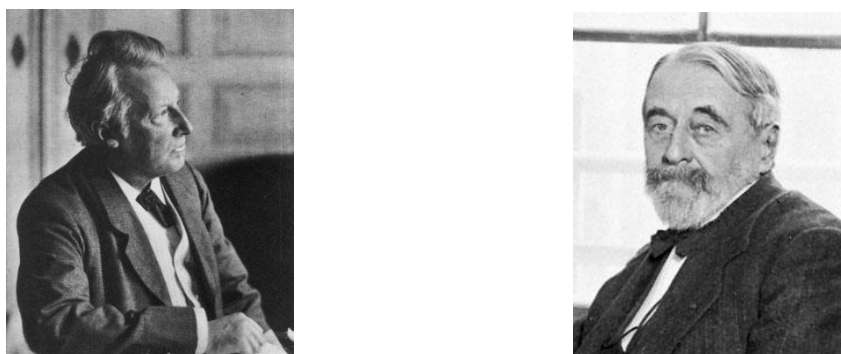


Abbildung 7: J. H. van't Hoff (1852–1911)^[52] und J. A. Le Bel^[53] (1847–1930) veröffentlichten im Jahr 1873 unabhängig voneinander ihre Idee des tetraedrisch substituierten Kohlenstoffatoms.

2.1.2 Chiralität

Mittlerweile weiß man, dass optische Aktivität auch ohne Vorhandensein eines tetraedrischen Kohlenstoffatoms möglich ist. Ein bekanntes Beispiel ist der bereits zuvor erwähnte Quarz. In der Natur findet man verschiedenste Formen von Quarzen. Die meisten sind allerdings optisch inaktiv. Gelegentlich aber findet man sogenannte Rechts- oder Linksquarze, zwei Erscheinungsformen des sogenannten Tiefquarzes, welche zueinander spiegelbildliche Symmetrie besitzen und optisch aktiv sind. Das Grundbauelement für diese Quarze sind achirale Einheiten aus SiO_4 -Tetraedern. Bei der sogenannten α -Quarz Modifikation bilden diese eckenverknüpften Tetraeder paarweise helikale Strukturen aus. Je nach Drehrichtung der Helices resultiert daraus der Rechts- oder der Linksquarz.

Es ist also ausreichend, wenn die beteiligten Moleküle oder Kristallgitter eine Geometrie besitzen, die mit ihrem jeweiligen Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann.

Aus Sicht der Gruppentheorie kann dies nur der Fall sein, wenn sie weder ein Inversionszentrum, eine Spiegelebene noch eine Drehspiegelachse besitzen. Ein Molekül, auf das diese Voraussetzungen zutreffen bezeichnet man als chiral. Die beiden zueinander spiegelbildlichen Moleküle nennt man Enantiomere. Aus diesen Überlegungen kann man folgern, dass die Punktgruppen mit lediglich einer Drehachse (C_n), die Diedergruppen ohne Spiegelebenen (D_n) und die minimale Tetraeder- (T) und Oktaedergruppe (O) chiral sind.

Wie bereits zuvor erwähnt, ist Chiralität auf molekularer Ebene auch ohne das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms möglich. Zusammengefasst unterscheidet man zwischen zentraler, axialer und planarer Chiralität, je nachdem, ob ein Chiralitätszentrum, eine Chiralitätsachse oder eine Chiralitätsebene im Molekül vorliegt. Außerdem existieren noch einige Sonderformen wie die helikale und faciale Chiralität. Im Folgenden werden die wichtigsten Arten der Chiralität an Beispielerbindungen erläutert.

2.1.2.1 Zentrale Chiralität: Vorliegen eines asymmetrisch substituierten Atoms

Moleküle, die ein oder mehrere vierfach unterschiedlich substituierte Atome besitzen, zeigen zentrale Chiralität. In der Strukturformel wird das Stereozentrum mit einem Stern und mit den nach der CIP-Nomenklatur ermittelten Konfigurationen (*R/S*) gekennzeichnet.

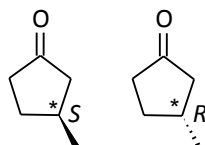


Abbildung 8: Stereostrukturformeln von (*S*)-(-)-3-MCP und (*R*)-(+)-3-MCP als Beispiel für zentrale Chiralität.

2.1.2.2 Axiale Chiralität

Abbildung 9 zeigt ein typisches Beispiel für axiale Chiralität. Obwohl die beiden Naphtholreste über die β -Position mit einer Einfachbindung verknüpft sind, besteht aufgrund der sterischen Hinderung durch die Alkoholgruppen keine freie Drehbarkeit mehr. Dies führt zu zwei zueinander enantiomorphen Strukturen, deren Chiralität über eine Chiralitätsachse definiert ist.

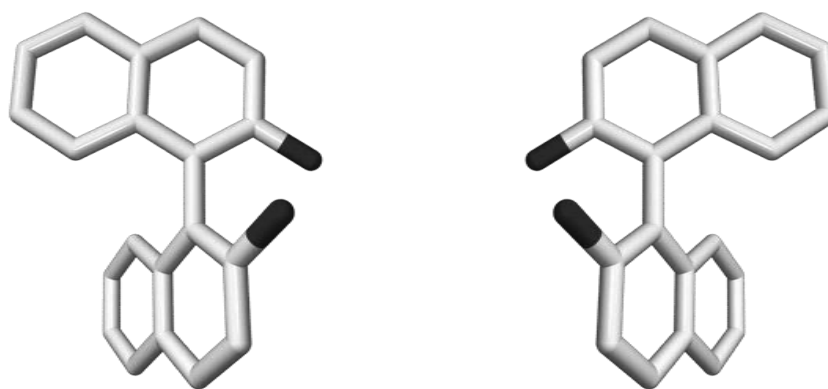


Abbildung 9: Binaphthol als Beispiel für axiale Chiralität.

2.1.2.3 Planare Chiralität

[2.2]Paracyclophan (vgl. Abbildung 10) ist ein gutes Beispiel für planare Chiralität. Die Chiralitätsebene liegt in der Ebene des unteren Phenylrings und definiert damit die Händigkeit der Substanz.



Abbildung 10: [2.2]Paracyclophan als Beispiel für planare Chiralität.

2.1.2.4 Helikale Chiralität

Moleküle wie das Hexahelicen (vgl. Abbildung 11) weisen eine inhärent chirale Molekülgeometrie auf.

Je nach Drehrichtung unterscheidet man zwischen einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Schraube. Es existieren also auch hier zwei Enantiomere.

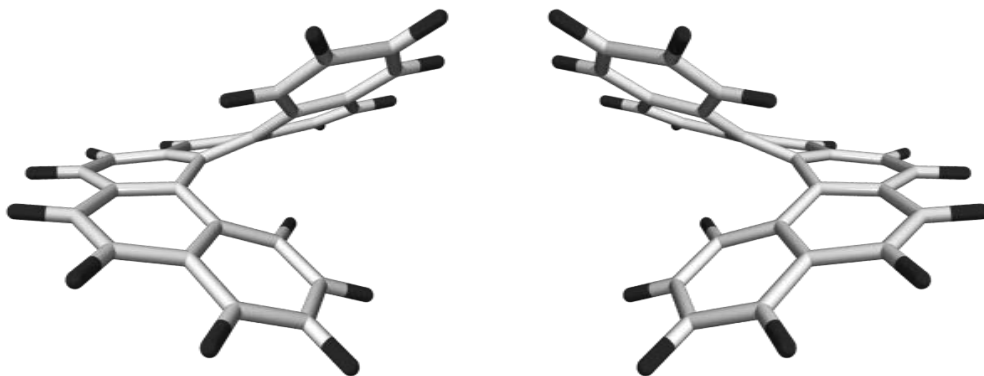


Abbildung 11: Hexahelicen tritt in Form von rechts- und linksdrehenden Schrauben auf.

Man findet helikale Chiralität oft auch in Verbindung mit anderen Formen der Chiralität. Aminosäuren, die grundsätzlich eine zentrale Chiralität mit einem oder sogar mehreren Stereozentren besitzen, bilden in Proteinen zum Teil α -Helices aus, die helikale Chiralität aufweisen. Ähnliches gilt auch für die DNS im Erbgut der Lebewesen (vgl. Abbildung 12).

Interessanterweise drehen sich beide Strukturen im Uhrzeigersinn um die Molekülachse und kommen ausschließlich in dieser Händigkeit in der Natur vor (vgl. S. 4).

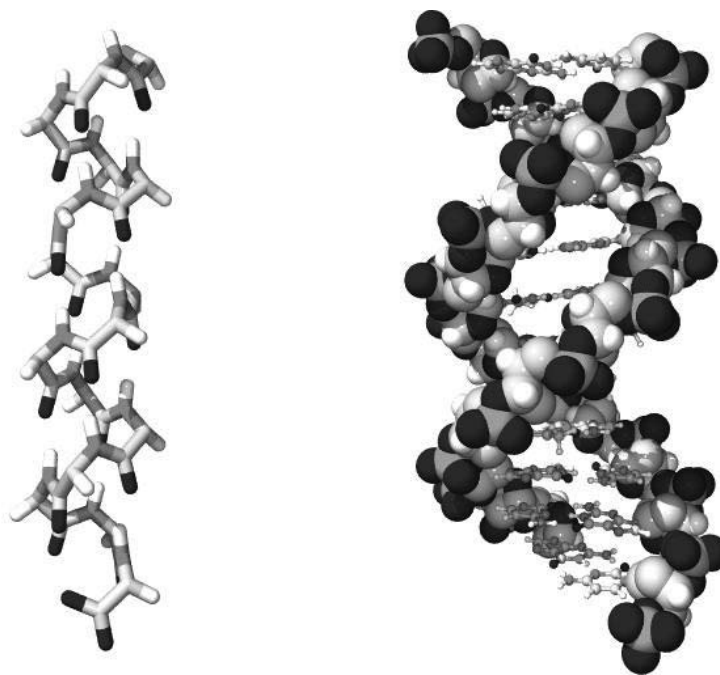


Abbildung 12: Ausschnitt aus einer α -Helix-Struktur eines Proteins (links) und der DNS (rechts). Bei der Proteinstruktur wurde nur das Aminosäurerückgrad gezeichnet, um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

2.1.2.5 *Faciale Chiralität*

Die faciale Chiralität tritt in der Komplexchemie auf. Für eine ausführliche Diskussion sei hier auf die Literatur^[54] verwiesen. Selbiges gilt für weitere Formen der Chiralität, wie die sogenannten molekularen Knoten, die in keine der hier aufgeführten Gruppen passen.^[55]

Alle Moleküle, die in dieser Arbeit verwendet wurden, fallen in die Kategorie der zentralen Chiralität und besitzen somit ein explizites Stereozentrum in Form eines asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms.

2.1.2.6 *Enantiomere und Racemate*

Beide Enantiomere haben aus chemischer Sicht bei normalen chemischen Reaktionen gleich hohe Bildungswahrscheinlichkeiten. Diese Mischung nennt man Racemat. Da sich die Effekte der beiden Formen gegenseitig kompensieren, zeigt ein Racemat keine optische Aktivität.

Man sieht also, dass das Vorhandensein von chiralen Molekülen nicht notwendigerweise zu optischer Aktivität auf makroskopischer Ebene führt. Erst wenn eines der beiden Enantiomere im Überschuss vorliegt, kann dieser Effekt beobachtet werden. Dieser Überschuss wird in der Chemie mit dem sogenannten *enantiomeric excess* (*ee*) ausge-

drückt. Seine Bestimmung ist in der heutigen Analytik von großer Bedeutung, da die asymmetrische Synthese – also der gezielte Aufbau eines Enantiomers mit Methoden der chemischen Synthese – immer wichtiger wird.

2.1.2.7 Racemisierung/Stabilität von Enantiomeren/Konformere

Bei vielen Molekülen können sich die beiden Enantiomere allerdings durch innere Rotation oder Inversion ineinander umwandeln. Dies ist dann möglich, wenn die Rotations- oder Inversionsbarriere deutlich kleiner als die bei Raumtemperatur zur Verfügung stehende Energie ist. Das Wasserstoffperoxid-Molekül gehört z. B. der Punktgruppe C_2 an und ist damit chiral. Da die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung bei Raumtemperatur aber frei drehbar ist, wandeln sich beide Formen permanent mit hoher Geschwindigkeit ineinander um. Kühlt man eine solche Mischung langsam auf Temperaturen ab, bei denen die freie Drehbarkeit zum Erliegen kommt, erhält man eine Mischung, die aus 50 % des einen und 50 % des anderen Enantiomers besteht.

2.1.3 Nomenklatur chiraler Moleküle

Aufgrund der historischen Entwicklung in der Chemie sind neben Trivialnamen auch verschiedene Systeme zur Nomenklatur von Substanzen üblich. Durch die Bemühungen der IUPAC gibt es allerdings einen einheitlichen Standard zur Benennung von chemischen Verbindungen. Auch bei der Nomenklatur chiraler Substanzen sind verschiedene Systeme im Einsatz, die meist in einem speziellen Bereich verwendet werden. Der folgende Teil soll einen kurzen Überblick über die verschiedenen Konventionen und ihre Bedeutung geben.

2.1.3.1 *R,S-* oder CIP-Nomenklatur

Die von Robert Sidney Cahn, Christopher Kelk Ingold und Vladimir Prelog^[56] eingeführte Benennung (CIP-System) stellt heute die Standardnomenklatur zur Bezeichnung chiraler Substanzen dar. Sie basiert auf sogenannten Sequenzregeln und ermöglicht eine Aussage über die Absolutkonfiguration eines chiralen Moleküls. Auch die Benennung von Substanzen mit mehreren Stereozentren bereitet keine Probleme. Durch verschiedene Erweiterungen kann die CIP-Nomenklatur zudem auch für Stoffe mit axialer, planarer oder helikaler Symmetrie benutzt werden.

Im Folgenden werden die wesentlichen Punkte zur Bestimmung der Konfiguration nach Cahn, Ingold und Prelog erläutert:

- Es wird ein Stereozentrum ausgewählt.
- Die Ordnung der vier Substituenten wird nach den Sequenzregeln ^[56,57] bestimmt und mit a, b, c, d bezeichnet, wobei a für die höchste und d für die niedrigste Priorität steht.
- Je höher die Ordnungszahl des ersten Atoms im Substituenten, desto höher seine Priorität.
- Bei gleicher Ordnungszahl erhält das Isotop mit der höheren Masse die höhere Priorität.
- Bei gleicher Ordnungszahl und gleicher Masse hat derjenige Substituent die höhere Priorität, der an ein anderes Atom mit der höchsten Ordnungszahl gebunden ist.
- Ist auch dies identisch, entscheiden die weiteren Substituenten am Atom über die Priorität.
- Doppel- und Dreifachbindungen werden dabei behandelt, als ob das Atom bzw. die Gruppe zwei- bzw. dreifach vorhanden wäre.
- Nach der Bestimmung der Prioritäten wird das Molekül nun so gedreht, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität (d) hinter der Bildebene liegt.
- Liegen die Substituenten a, b und c auf einem Kreis im Uhrzeigersinn, dann handelt es sich um eine R -Konfiguration.

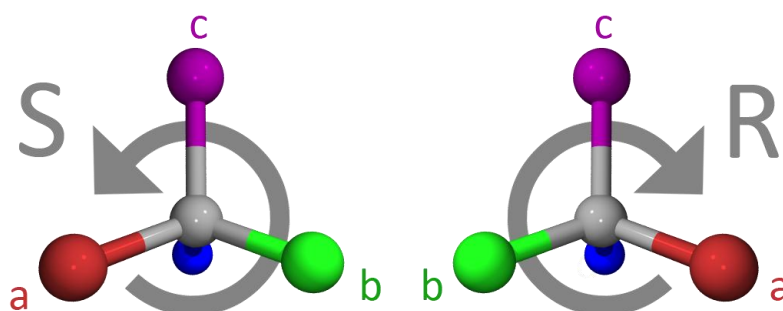


Abbildung 13: Bestimmung der R und S -Konfiguration aus der Molekülgeometrie nach Anwendung der CIP-Regeln.

Die genauen Sequenzregeln finden sich in der Literatur. ^[56–60] Für die Bestimmung der Konfigurationen der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle sind die hier aufgeführten Regeln aber ausreichend.

Dies soll zum besseren Verständnis am Beispiel (S)-3-MCP kurz verdeutlicht werden:

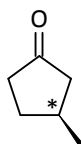


Abbildung 14: Stereostrukturformel von (S)-3-MCP.

Abbildung 14 zeigt die Stereostrukturformel von (S)-3-MCP, Abbildung 15 den dazu korrespondierenden räumlichen Aufbau des Moleküls. Über die Sequenzregeln werden nun die Prioritäten der Substituenten festgelegt. An das asymmetrische Kohlenstoffatom grenzen drei Kohlenstoffatome und ein Proton. Damit erhält das Proton die niedrigste Priorität (*d*). Von den drei Kohlenstoffatomen besitzen zwei eine weitere Substitution durch Kohlenstoffatome, während das dritte lediglich an drei Protonen gebunden ist. Dieses Atom erhält die Priorität (*c*). Die beiden verbliebenen Kohlenstoffe grenzen jeweils an ein weiteres Kohlenstoffatom, in einem Fall folgt jedoch außerdem eine Verzweigung zum doppelt gebundenen Sauerstoff, während sich im anderen Fall nur zwei H-Atome anschließen. Damit erhält der Substituent, der näher am Sauerstoff liegt, die höchste Priorität (*a*).

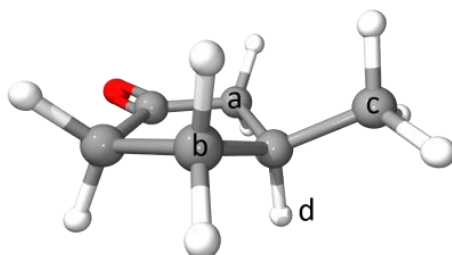


Abbildung 15: räumlicher Aufbau von (S)-3-MCP.

Dreht man nun das Molekül so, dass das Atom mit der niedrigsten Priorität nach hinten weist, lässt sich die Konfiguration des Moleküls ablesen (vgl. Abbildung 16). Es handelt sich in diesem Fall also um das (S)-3-Methylcyclopentanon.

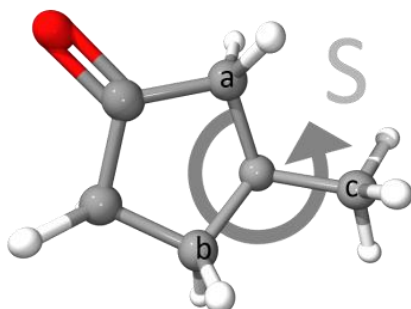


Abbildung 16: Bestimmung der Konfiguration von 3-MCP mittels der CIP-Sequenzregeln.

2.1.3.2 *D,L-Nomenklatur*

Sie wurde von Emil Fischer eingeführt und findet heute in der Regel nur noch bei Zuckern und Aminosäuren Anwendung.^[61] Sie kann vollständig durch das CIP-System ersetzt werden. Trotzdem hält sich bei einigen schon lange bekannten Natursubstanzen die *D,L*-Nomenklatur in Verbindung mit dem Trivialnamen im wissenschaftlichen Sprachgebrauch. Der natürliche, aus dem Campherbaum gewonnene enantiomerenreine Campher wird deshalb meist als *D*-Campher bezeichnet.

2.1.3.3 *(+),(-)-Nomenklatur:*

Bei diesen Angaben handelt es sich um eine zusätzliche Information zu dem bezeichneten chiralen Molekül. Der Zusatz eines Pluszeichens gibt an, dass das entsprechende Enantiomer linear polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge (meist die Natrium Doppellinie bei 589 nm) nach rechts dreht. Das Minuszeichen drückt die gegenteilige Eigenschaft aus. Allerdings ist es nicht direkt möglich, aus dieser Drehrichtung auf die Absolutkonfiguration des Moleküls und damit auf den Namen nach der CIP-Nomenklatur zu schließen. Dies ist nur unter Zuhilfenahme von semiempirischen Regeln oder theoretischen Berechnungen möglich (vgl. S. 31).

Für die verschiedenen anderen Arten der Chiralität gibt es ebenfalls Regeln zur Benennung. Zum Teil basieren diese auf den CIP-Regeln bzw. stellen Erweiterungen dar. Da solche Verbindungen aber im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurden, wird auf sie hier nicht näher eingegangen.

In dieser Arbeit findet bei kleineren Molekülen die IUPAC-Nomenklatur Anwendung. Bei komplexeren Molekülen mit etablierten Trivialnamen (wie Fenchon und Campher) wird dieser in Verbindung mit (+) oder (-) zur Unterscheidung der beiden Enantiomere verwendet. Dies dient vor allem der Übersichtlichkeit, da z. B. die Substanz (-)-Campher nach IUPAC als (1*S*)-1,7,7-Trimethyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on zu bezeichnen wäre.

2.1.4 **Physikalische Eigenschaften von Enantiomeren**

Ein chirales Molekül zeichnet sich dadurch aus, dass es – im Gegensatz zu einem achiralen – unterschiedliche Brechungsindices und Absorptionskoeffizienten für links und rechts zirkular polarisiertes Licht besitzt. Alle weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften der beiden Enantiomere sind im Bereich des heute Messbaren vollkommen identisch.

Nach der Postulierung des Prinzips der Paritätserhaltung durch E. Wigner im Jahr 1927 ging man längere Zeit davon aus, dass alle vier Grundkräfte der Physik invariant gegenüber der Paritätsoperation sind.^[62] Allerdings zeigte sich, dass dies nicht für die schwache Wechselwirkung gilt. Bei Experimenten mit β -Strahlern waren verschiedenen

Wissenschaftlern Probleme begegnet, die sich mit den gängigen Theorien nicht erklären ließen ^[63] Durch die Vorschläge von Yang und Lee ^[19] und durch Messungen am ⁶⁰Co-Zerfall konnte der experimentelle Beweis für die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung erbracht werden. ^[36,63] Interessanterweise hatten Wigner selbst ^[64] und einige andere Wissenschaftler bereits vor dem endgültigen experimentellen Beweis die Paritätsverletzung nicht mehr ausgeschlossen. ^[65]

Diese Entdeckung hatte weitreichende Folgen, denn bald wurde klar, dass sich dies auch auf Moleküle auswirken müsste, wenn auch nur in sehr geringem Maße. ^[63,66] Im Kontext von chiralen Substanzen führt die Paritätsverletzung der schwachen WW dazu, dass die beiden Enantiomere nicht energetisch gleich sind. Diese PVED ist wie bereits erwähnt sehr klein (vgl. S. 6).

Will man tatsächlich zwei Enantiomere finden, die energetisch absolut gleich sind, darf man nicht nur die Geometrie des Moleküls spiegeln, sondern alle seine Eigenschaften (Wellenfunktionen, Ladung etc.) miteinbeziehen. Die Folge ist ein Molekül aus Antimaterie, die Elektronen sind zu Positronen geworden und die Atomkerne bestehen aus den entsprechenden Antiteilchen. Was also im wissenschaftlichen Alltag als Enantiomere bezeichnet wird, ist in Wirklichkeit nur eine Näherung. Abbildung 17 zeigt dies noch einmal bildlich. Das D-Alanin aus Materie hat ein energetisch gleichwertiges echtes Enantiomer und ein chemisches Enantiomer, das sich allerdings durch die PVED von seinem geometrischen Spiegelbild unterscheidet.

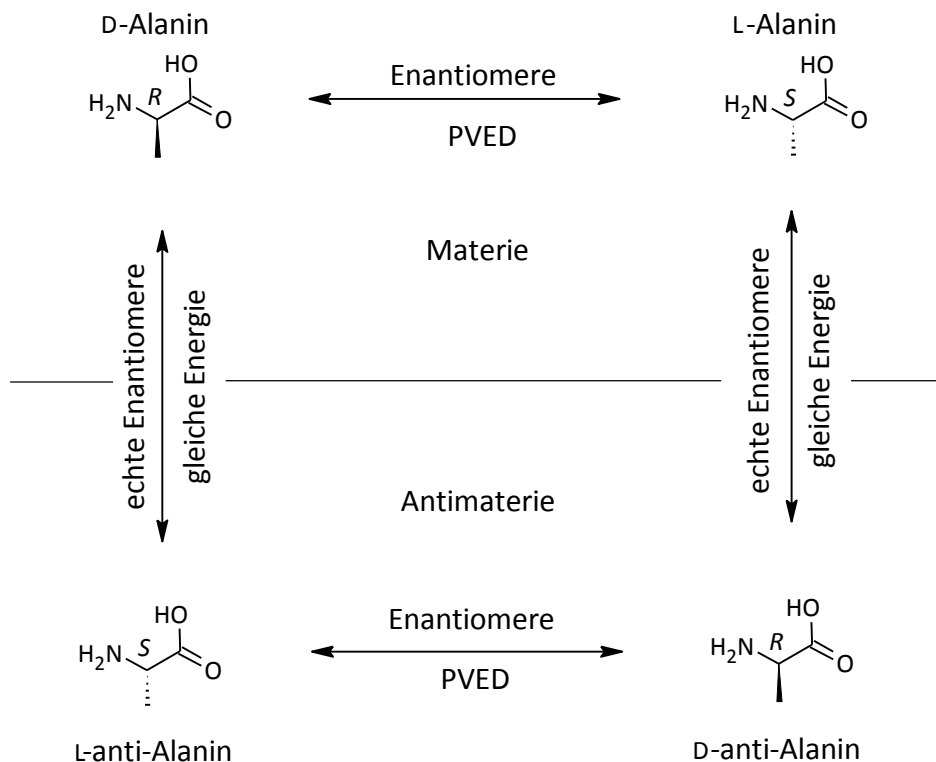


Abbildung 17: Beziehung zwischen chemischen und echten Enantiomeren.

Durch Integration der Effekte der Paritätsverletzung in die Algorithmen für die *ab-initio*-Berechnung von Molekülenergien kann dieser Energieunterschied berechnet werden. Er liegt für die meisten Moleküle im Bereich von $10^{-17} kT$. Durch Verbesserungen in den theoretischen Methoden herrscht mittlerweile Konsens, dass der Effekt um mindestens eine Größenordnung höher ist. Im Experiment konnten allerdings bisher weder die Werte noch der Effekt selbst bestätigt werden. Aufgrund theoretischer Überlegungen gibt es aber einige Vorschläge, wie eine experimentelle Bestätigung möglich sein könnte. [21,67]

2.1.5 Chemische und biologische Eigenschaften von Enantiomeren

Lange Zeit lag der große Unterschied zwischen der belebten Welt und der chemischen Synthese im Reagenzglas darin, dass enantiomerenreine Substanzen nur aus natürlichen Quellen (z. B. Campherbaum) gewonnen werden konnten. Erst mit dem Aufkommen der asymmetrischen Synthese wurde es möglich, enantioselektive Totalsynthesen auch im Labor durchzuführen. Da ein Großteil der biologisch relevanten Moleküle chiral ist und zudem oft mehrere Stereozentren besitzt, ist der enantioselektive Aufbau eines Moleküls von extremer Bedeutung.

In Organismen besitzen die beiden Enantiomere einer Substanz oft unterschiedliche biologische Wirkungen oder Wirkungsstärken. Dies liegt daran, dass viele Prozesse nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip funktionieren. Nur wenn beide beteiligten Stoffe geometrisch zueinanderpassen, kann es zur Reaktion kommen. Dieses Prinzip wurde bereits von Emil Fischer als Grundidee formuliert und konnte später tatsächlich experimentell untermauert werden. Heute gilt es als das Grundprinzip für die Erklärung vieler Stoffwechselprozesse. Die Reizerzeugung an den Riechzellen funktioniert ebenfalls nach diesem Prinzip. So lässt sich erklären, dass die Substanz *S*-(+)-Carvon stark nach Kümmel riecht, während das andere Enantiomer *R*-(-)-Carvon nach Krauseminze riecht, dem Geruch, den man von den *Spearmint*-Kaugummis kennt. [68]

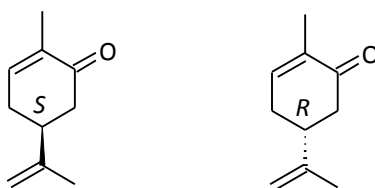


Abbildung 18: Die beiden Enantiomere *R*- und *S*-Carvon unterscheiden sich deutlich im Geruch.

Ein weiteres Beispiel ist das Methadon, ein starkes Schmerzmittel, das teilweise in der Heroinsubstitutionstherapie eingesetzt wird. Während die *R*-Form eine stark schmerzlindernde Wirkung besitzt, ist das *S*-Enantiomer nahezu inaktiv. Dies liegt daran, dass *R*-Methadon ca. 50-mal stärker an gewisse Opioidrezeptoren bindet als *S*-Methadon. [69] Bei Verabreichung von racemischem Methadon muss also die doppelte Dosis gegeben werden, um den gleichen Effekt zu erreichen wie mit enantiomerenreiner Substanz.

Es zeigt sich also, dass vor allem im Bereich der Pharmazie die enantiomerenreine Produktion eine enorme Bedeutung besitzt. Diese kann entweder durch biotechnologische Verfahren, durch Racemattrennung oder asymmetrische Synthese realisiert werden. Aufgrund der hohen Kosten für die Neuzulassung von Pharmazeutika sind auch heute noch viele racemische Medikamente im Einsatz, obwohl eines der beiden Enantiomere keine oder sogar eine andere Wirkung besitzt. [6,69]

Die unterschiedliche Behandlung der Enantiomere im Stoffwechsel führt auch dazu, dass sie unterschiedliche Abbauewege einschlagen bzw. schneller oder langsamer abgebaut werden.

Deshalb hat, wie bereits erwähnt, die enantiomerenreine Darstellung von Substanzen in den letzten Jahren einen starken Aufschwung erfahren. Aus den gleichen Gründen wird damit aber auch die Analytik chiraler Verbindungen immer wichtiger.

2.1.6 Theorie des Circular dichroismus

2.1.6.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Die Wechselwirkung von Licht mit einem Molekül kann gut über die Behandlung von Licht als räumlich und zeitlich oszillierendes elektromagnetisches Feld beschrieben werden, das mit den Elektronen des Moleküls interagiert. Im klassischen Modell verursacht das schwingende elektrische Feld einen oszillierenden Dipol im betroffenen Molekül. Da Licht aber nicht nur einen oszillierenden elektrischen Feldvektor, sondern ebenfalls einen senkrecht dazu stehenden magnetischen besitzt, sind die Interaktionen wesentlich vielfältiger als in diesem vereinfachten Bild. Zur besseren Beschreibung der Wechselwirkungen wird eine Multipolentwicklung durchgeführt. [70] Diese resultiert in einer mathematischen Reihe, deren Terme verschiedene Arten der Interaktion beschreiben. Die Entwicklung wird spätestens nach dem dritten Glied der Reihe abgebrochen, da der Einfluss höherer Anteile grundsätzlich vernachlässigt werden kann. Die ersten Terme der Multipolentwicklung beschreiben die folgenden Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie:

Wechselwirkung Licht ↔ Molekül	Operator	
Elektr. Feld (E) ↔ elektr. Dipol	E_1	$\hat{\mu}$
Magnet. Feld (B) ↔ Magnet. Dipol	M_1	m
Elektr. Feldgradient (∇E) ↔ elektr. Quadrupol	E_2	Q

Tabelle 1: Wechselwirkung zwischen Licht und Molekülen

Der Wechselwirkungsoperator für die Interaktion von Licht und Materie für die ersten drei Glieder lautet:^[8]

$$H = -\hat{\mu} \cdot E - m \cdot B - Q: \nabla E$$

Gleichung 1

Für die meisten Absorptionseffekte bei Multiphotonenionisations (MPI)-Prozessen reicht es aus, den elektrischen Dipolanteil eines elektronischen Übergangs zu betrachten. Diese Näherung gilt vor allem bei elektrisch dipol erlaubten Übergängen, da das elektrische Übergangsdipolmoment in diesen Fällen um mindestens fünf Größenordnungen größer als das der höheren Anteile ist. Bei anderen Fragestellungen ist es wichtig, auch das magnetische Übergangsdipolmoment und eventuell das elektrische Quadrupolmoment zu berücksichtigen, da es einige Effekte gibt, die nur durch diese Anteile bewirkt werden können. Beispiele hierfür sind z. B. optische oder magneto-optische Aktivität. Zudem kann für zufällig orientierte Moleküle, wie sie gewöhnlich in der Flüssig- oder Gasphase vorliegen, gezeigt werden, dass sich die Beiträge des elektrischen Quadrupolmoments über alle Teilchen zu null mitteln, sodass der Wechselwirkungsoperator zu folgendem Ausdruck vereinfacht werden kann:^[8]

$$H = -\hat{\mu} \cdot E - m \cdot B$$

Gleichung 2

Im Folgenden sollen die durch die beiden Wechselwirkungen verursachten Effekte näher untersucht und anschaulich dargestellt werden. Als Beispiel hierfür dient eine isolierte Carbonylbindung, die die Symmetrie C_{2v} besitzt.

In der MO-Theorie besitzt das HOMO eines Moleküls, das eine CO-Gruppe enthält, einen sehr starken nicht bindenden Charakter, bedingt durch das einsame Elektronenpaar mit starker Lokalisation im p-Orbital des Sauerstoffs. Das LUMO wird im Wesentlichen durch das anti bindende π^* -Orbital der Carbonyldoppelbindung gebildet. Der energetisch niedrigste elektronische Übergang ist der HOMO-LUMO-Übergang, in diesem Fall der $n\pi^*$ -Übergang. Der energetisch nächsthöhere Übergang promoviert ein Elektron aus dem bindenden π -Orbital in das anti bindende π^* -Orbital. Abbildung 19 zeigt die Ausgangs- und Zielorbitale dieser Übergänge, ihre Symmetrie und die Vorzeichen der entsprechenden Wellenfunktionen.

Eine einfache Möglichkeit, qualitativ herauszufinden, in welche Richtung das Übergangsdipolmoment wirken muss, um von der ursprünglichen MO-Konfiguration zur finalen zu kommen, ist sich den Überlapp der beiden Wellenfunktionen anzusehen. Dazu werden ihre Vorzeichen an den Stellen, an denen die Orbitale überlappen, formal miteinander multipliziert. Man erhält dadurch eine anschauliche Darstellung, die angibt, in welche

Richtung das Übergangsdipolmoment gewirkt hat. Abbildung 19 zeigt dies für den $\pi\pi^*$ - und den $n\pi^*$ -Übergang in Carbonylen am Beispiel von 3-MCP.

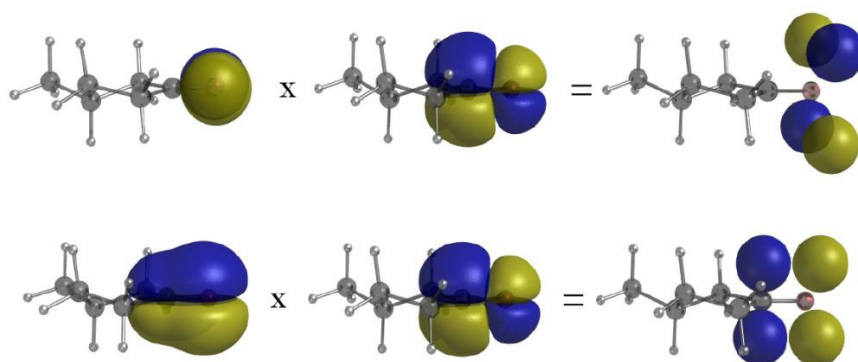


Abbildung 19: Symmetrie des Übergangsdipolmoments des $n\pi^*$ - (oben) und $\pi\pi^*$ -Übergangs (unten). ^[71]

Beim $\pi\pi^*$ -Übergang weist die Geometrie der Überlappung darauf hin, dass Elektronendichte während der Anregung linear verschoben wurde. Beim $n\pi^*$ -Übergang dagegen sieht man einen elektrischen Quadrupol. Letzteres kann nicht durch eine Wechselwirkung des elektrischen Dipolanteils des Lichts mit den Elektronen geschehen: Der $n\pi^*$ -Übergang ist elektrisch dipol verboten. Trotzdem besitzt er eine nicht verschwindende Übergangswahrscheinlichkeit. Dies hat im Wesentlichen drei Gründe:

- Erstens gilt bei den meisten Carbonylen die C_{2v} -Symmetrie der Carbonylgruppe nicht exakt, da das restliche Molekül die lokale Geometrie beeinflusst.
- Zweitens kommt es bei der Anregung schwingungsangeregter Zustände zu einem Einfluss der Symmetrie der beteiligten Schwingungen. Das gerade vorgestellte vereinfachte Bild reicht für die Behandlung dieses Einflusses nicht aus. Im Zuge der gruppentheoretischen Betrachtungen wird dies aber im Verlauf des Kapitels noch behandelt.
- Drittens zeigt Abbildung 19, wie gerade erwähnt, die Struktur eines elektrischen Quadrupols. Diese kann durch eine magnetische Dipolwechselwirkung entstehen. Damit existiert ein magnetisches Übergangsdipolmoment, das dem Übergang eine geringe, nicht-verschwindende Übergangswahrscheinlichkeit verleiht.

Beim $n\pi^*$ -Übergang liegt also der Fall vor, dass höhere Terme der Dipolentwicklung, vor allem der magnetische Dipolanteil, hier nicht mehr vernachlässigt werden können, da sie wesentlich zur Intensität des Übergangs beitragen.

Gruppentheoretische Betrachtung

Das elektrische Übergangsdipolmoment kann bei Kenntnis der initialen (ψ_i) und der finalen Wellenfunktion (ψ_f) vergleichsweise einfach über den elektrischen Übergangsdipolmomentoperator ($\hat{\mu}$) berechnet werden.

$$\mu = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle$$

Gleichung 3

Zur exakten Berechnung benötigt man die beteiligten Wellenfunktionen, aber mithilfe der Gruppentheorie kann durch Symmetrieüberlegungen bereits auf die Größenordnung und die Richtung des elektrischen Übergangsdipolmoments geschlossen werden. Zudem können über diesen Ansatz, auch wenn er nicht so anschaulich wie die bildliche Darstellung der Molekülorbitale ist, die Einflüsse der Molekülschwingungen gut behandelt werden.

Die Carbonylgruppe liegt in der yz -Ebene, wobei die CO-Verbindungsachse entlang der z -Achse verläuft. Die x -Achse ragt aus der Molekülebene heraus.

	E	C ₂	σ _v (xz)	σ _{v'} (yz)		
A ₁	1	1	1	1		z x ² , y ² , z ²
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	xy
B ₁	1	-1	1	-1	R _y	x xz
B ₂	1	-1	-1	1	R _x	y yz

 Tabelle 2: Charaktertafel für die Punktgruppe C_{2v}.

Die isolierte Carbonylgruppe besitzt im Grundzustand die Symmetrierasse A₁, da alle Orbitale doppelt besetzt sind. Dies entspricht immer der totalsymmetrischen Darstellung. Im ersten angeregten Zustand besitzt die Carbonylgruppe die Elektronenkonfiguration ¹n¹π*. Da das n- bzw. das π*-Orbital der Symmetrierasse B₂ respektive B₁ zuzuordnen ist, ergibt sich für die Gesamtsymmetrie des elektronisch angeregten Zustands:

$$\Gamma(B_1) \times \Gamma(B_2) = \Gamma(A_2)$$

Gleichung 4

Da sich das elektrische Übergangsdipolmoment wie die Vektoren in Richtung der Raumachsen x, y und z verhalten, zeigt sich, dass kein Symmetrieprodukt die totalsymmetrische Darstellung aufspannt und damit kein von null verschiedenes Übergangsmatrixelement existiert.

$$\mu = \left\langle \Psi_f \left| \begin{array}{c} \hat{\mu}_x \\ \hat{\mu}_y \\ \hat{\mu}_z \end{array} \right| \Psi_f \right\rangle \Rightarrow \Gamma(A_2) \times \Gamma \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} \neq \Gamma(A_1)$$

Gleichung 5

Damit ist dieser Übergang elektrisch dipol verboten. Dies entspricht auch dem Ergebnis aus der anschaulicheren Darstellung in Abbildung 19. Ein Blick auf die Charaktertafel zeigt aber zusätzlich zwei Möglichkeiten auf, wie der Übergang trotzdem ein nicht-verschwindendes Übergangsmoment erhalten kann:

Für eine angeregte Schwingung der Symmetrierasse a₂ oder eine Kombinationschwingung mit der Gesamtsymmetrierasse a₂ wäre der Übergang erlaubt. Der schwingungslose 0-0-Übergang bliebe dabei allerdings verboten.

Ein Übergangsoperator, der wie A₂ transformiert, könnte ebenfalls zu einem erlaubten Übergang beitragen. Laut der Charaktertafel müsste der Operator eine Rotation um die z-Achse, also um die CO-Verbindungsachse bewirken, um diese Voraussetzungen zu erfüllen. Dies sind die Eigenschaften eines magnetischen Übergangsdipoloperators, der sich wie eine Rotation um die Koordinatenachsen verhält. Dementsprechend, wieder in

Analogie zur graphischen Betrachtung (Abbildung 19), ist der $n\pi^*$ -Übergang magnetisch dipol erlaubt. Solche Übergänge sind allerdings deutlich schwächer als die elektrisch erlaubten Dipolübergänge, weshalb $n\pi^*$ -Übergänge nur relativ geringe Übergangswahrscheinlichkeiten besitzen.

Man sieht also, dass mehrere Faktoren zur tatsächlichen Stärke eines Übergangs im Spektrum beitragen. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Aspekte findet sich in der Literatur und würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. ^[72]

Die behandelten Zusammenhänge finden Ausdruck in der Dipolstärke (D) und der Rotationsstärke (R). Da der Winkel ($\theta_{\mu m}$) zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten ebenfalls eine Rolle spielt, geht auch dieser in die Gleichung ein (Gleichung 7).

$$D = |\mu|^2 + |m|^2$$

Gleichung 6

$$R = |\mu||m| \cos(\theta_{\mu m})$$

Gleichung 7

Asymmetrie elektronischer Übergänge

Die Rotationsstärke leistet bei Anregung mit linear polarisiertem Licht keinen Beitrag zur Stärke eines Übergangs. Kommt allerdings CPL zum Einsatz und sind die Moleküle chiral, so spielt die Rotation der Ladung während des Übergangs eine besondere Rolle, da es nun nicht mehr unerheblich ist, wie der Drehimpuls angreift. Für ein gegebenes Enantiomer wird also eine Richtung der Zirkularpolarisation stärker mit dem Molekül wechselwirken als die andere. Die Folge ist, dass der Übergang für eben diese Richtung eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit besitzt und damit auch der Absorptionskoeffizient höher ist. Der Unterschied lässt sich quantenmechanisch durch den Anisotropiefaktor g ausdrücken: ^[73-76]

$$g = 4 \frac{R}{D} = \frac{4\mu m \cos(\theta_{\mu m})}{|\mu|^2 + |m|^2}$$

Gleichung 8

Der Anisotropiefaktor g lässt sich experimentell bestimmen (vgl. S. 78), ist aber auch über die theoretischen Größen R und D zugänglich, was den direkten Vergleich theoretischer und praktischer Ergebnisse ermöglicht.

2.1.7 Circulardichroismus bei Carbonylen

Der $n\pi^*$ - und der $\pi\pi^*$ -Übergang wurde bereits besprochen. Der energetisch nächsthöhere ist der $n\sigma^*$ -Übergang. Abbildung 20 zeigt die Symmetrien der drei zugehörigen Übergangsdipolmomente.

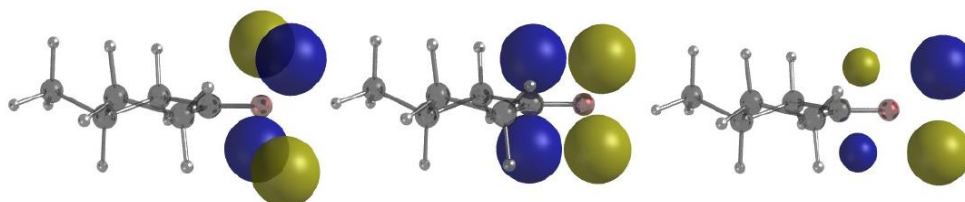


Abbildung 20: Vergleich der Symmetrien der Übergangsdipolmomente von $n\pi^*$ -, $\pi\pi^*$ - und $n\sigma^*$ -Übergang. [71]

Der $n\sigma^*$ -Übergang besitzt ein elektrisches Übergangsdipolmoment in der Molekülebene, senkrecht zur CO-Achse. Zudem existiert aber auch noch magnetisches Übergangsdipolmoment senkrecht dazu. [77]

Vergleicht man die Lagen und Größen der Übergangsmomente der drei erwähnten elektronischen Übergänge, so erhält man folgendes Bild:

	μ	m	Lage	ϵ
$n\pi^*$	sehr klein	groß	parallel/antiparallel zur CO-Achse	20
$\pi\pi^*$	sehr groß	nicht vorhanden	-	$>10^5$
$n\sigma^*$	groß	groß	orthogonal	10^3

Tabelle 3: Vergleich der relativen Größen und Lagen der Übergangsdipolmomente der Carbonylgruppe.

Betrachtet man nochmals Gleichung 8, so kann man der Tabelle entnehmen, dass der $n\pi^*$ -Übergang den höchsten Anisotropiefaktor aufweist.

In der Literatur finden sich viele optisch aktive Ketone mit sehr hohen Anisotropiefaktoren, die oft für grundlegende Untersuchungen herangezogen werden. [73,74,78–80] Eine Gemeinsamkeit vieler dieser Verbindungen ist außer der funktionellen Gruppe, dass sie aus einem relativ starren Ringsystem bestehen. Dies hat den Vorteil, dass nur eines oder wenige Konformere zum CD-Effekt beitragen, während bei flexiblen Molekülen die Anzahl der zu berücksichtigenden Konformere sehr groß ist.

2.1.7.1 *Übergänge in Rydbergorbitale*

Im Kapitel „Gruppentheoretische Betrachtung“ wurden die Auswahlregeln für den ersten elektronischen Übergang ($n\pi^*$) bereits angesprochen. Er ist sowohl theoretisch als auch spektroskopisch gut zugänglich und daher auch gut untersucht.

Der zweite Übergang bei der 1+1+1-MPI von 3-MCP führt energetisch in ein 3d-Rydberg-orbital. Einphotonenübergänge in höhere elektronische Niveaus sind deutlich schwerer zu messen und bedürfen sehr kurzweiliger Laserstrahlung^[81,82] oder müssen mittels Zweiphotonenspektroskopie bestimmt werden.^[83,84]

Rydbergorbitale besitzen in Analogie zu Atomorbitalen ebenfalls Haupt-, Neben- und magnetische Quantenzahlen mit allen Folgen für die Symmetrierauswahlregeln. Bestimmt durch die steigende Hauptquantenzahl bilden sich die sogenannte Rydbergserien aus, die zum Ionisationskontinuum hin immer enger zusammen rücken. Die Nebenquantenzahl ist für die Symmetrie des Orbitals verantwortlich. Die Symmetrierassen der Rydbergorbitale entsprechen denen der Molekülorbitale.

Aus Symmetriegründen sind aber nicht alle Übergänge aus dem π^* -Orbital elektrisch dipol erlaubt. Tabelle 5 gibt eine Zusammenfassung über die möglichen Übergänge.

Rydbergorbital	Orbitalsymmetrie	Symmetrie ${}^1n^13d$ -Zustand
$3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$	A_1	$\Gamma(B_2) \times \Gamma(A_1) = \Gamma(B_2)$
$3d_{xy}$	A_2	$\Gamma(B_2) \times \Gamma(A_2) = \Gamma(B_1)$
$3d_{xz}$	B_1	$\Gamma(B_2) \times \Gamma(B_1) = \Gamma(A_2)$
$3d_{yz}$	B_2	$\Gamma(B_2) \times \Gamma(B_2) = \Gamma(A_1)$

 Tabelle 4: Symmetrie der Rydbergorbitale und der entsprechenden ${}^1n^13s$ -Zustände.

Aus den so ermittelten Gesamtsymmetrien kann man die Symmetrie der Übergangsdipolmomente für den Übergang von der Elektronenkonfiguration ${}^1n^1\pi^*$ (Symmetrie A_2 , vgl. S. 26 ff) in ${}^1n^13d$ bestimmen:

Rydbergorbital	Symmetrie des Übergangsdipoloperators	Polarisation
$3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}$	$\Gamma(A_2) \times \Gamma(B_2) = \Gamma(B_1)$	x
$3d_{xy}$	$\Gamma(A_2) \times \Gamma(B_1) = \Gamma(B_2)$	y
$3d_{xz}$	$\Gamma(A_2) \times \Gamma(A_2) = \Gamma(A_1)$	z
$3d_{yz}$	$\Gamma(A_2) \times \Gamma(A_1) = \Gamma(A_2)$	-

 Tabelle 5: Symmetriebetrachtung für einen Übergang des π^* -Elektrons aus dem $n^1\pi^*$ -Zustand in die fünf verschiedenen 3d-Rydbergorbitale.

Übergänge in vier der fünf möglichen 3d-Rydbergorbitale sind elektrisch dipol erlaubt. Der Übergang in das $3d_{yz}$ -Orbital ist dagegen für keine Polarisation des Lichts erlaubt. Die Wellenfunktionen stehen auch hier orthogonal zueinander, wie das auch beim $n\pi^*$ -Übergang der Fall ist.

2.1.8 Anwendungen des Circular dichroismus

2.1.8.1 Reinheitskontrolle und Enantiomerenüberschuss

In der asymmetrischen Synthese ist die Überprüfung des Enantiomerenüberschusses eine wichtige Größe zur Bestimmung der Qualität einer Methode oder eines Katalysators. Neben enantiosensitiver GC und HPLC werden hier auch chiroptische Methoden angewandt. ^[85–86]

2.1.8.2 Kinetische Untersuchungen

Durch die Aufnahme zeitaufgelöster CD-Spektren ist es möglich, den Ablauf einer enantioselektiven Reaktion zu verfolgen oder die Kinetik zu verstehen. Vor allem bei kinetischen Untersuchungen von Reaktionen mit Biomolekülen ist diese Methode sehr hilfreich, da die CD-Banden wesentlich stärker auf Strukturänderungen reagieren als die Absorptionsbanden.

2.1.8.3 Bestimmung der Absolutkonfiguration eines Moleküls

Zur Bestimmung der Absolutkonfiguration eines Moleküls versucht man meist, einen Kristall zu züchten und diesen dann mittels Röntgenkristallographie zu untersuchen. Gelingt dies nicht, bietet sich die Möglichkeit auf die CD-Spektroskopie zurückzugreifen. Da allerdings kein direkter Zusammenhang zwischen dem CD-Spektrum und der Absolutkonfiguration existiert, muss man das gemessene Spektrum mittels geeigneter Methoden mit den zu erwartenden Spektren beider möglichen Strukturen vergleichen.

Die Oktantenregel

Die älteste semiempirische Methode zur Ableitung von CD-Effekten aus einer gegebenen Struktur ist die Oktantenregel. ^[87] Sie gilt nur bei Carbonylverbindungen und ermöglicht Aussagen zu Stärke und Richtung des CD-Effekts. Ihre Bedeutung hat sie dadurch erlangt, dass mit ihrer Hilfe viele ORD-Spektren von Steroiden ^[88] und anderen biochemisch bedeutsamen Substanzen erklärt und Rückschlüsse auf die Strukturen gezogen werden konnten.

Man wählt ein linkshändiges Koordinatensystem, welches durch die drei Ebenen xy , xz und yz in acht Oktanten geteilt wird. Das Molekül wird mit der Carbonylbindung so im Koordinatensystem plaziert, dass der Ursprung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom zu liegen kommt und die Bindung mit dem Sauerstoffatom entlang der positiven z -Achse ausgerichtet ist.

Die yz -Ebene unterteilt das Molekül in vordere und hintere Oktanten. Den Oktanten werden alternierende Vorzeichen zugeordnet, die sich aus den Produkten der Vor-

zeichen der drei Koordinatenachsen ergeben. Liegt ein Atom oder eine Atomgruppe in einem Oktanten, so führt dies zu einem Effekt mit dem entsprechenden Vorzeichen. Die Summe der Einzeleffekte aller Atome ergibt den Gesamteffekt. Atome, die in einer der Ebenen liegen, leisten keinen Beitrag. Aufgrund der Positionierung tragen damit also weder die Carbonylgruppe noch α -Kohlenstoffatome bei.

Bei vielen Carbonylverbindungen sind nur die hinteren vier Oktanten besetzt, was die graphische Auswertung erleichtert, da nur die zweidimensionale Projektion berücksichtigt werden muss.

So weist zum Beispiel das Cyclohexanon aufgrund seiner Symmetrie keinen Effekt auf, da sich alle Einzelanteile durch das Vorhandensein der Spiegelebene kompensieren. Im Unterschied dazu liefern methylsubstituierte Cyclohexanone mit erniedrigter Symmetrie (C_1) unterschiedliche Gesamteffekte. Aus empirischen Untersuchungen konnten zudem Regeln und Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden, wie stark ein gewisses Atom an einem Effekt beteiligt ist.^[87] Außer der Atomart ist dabei unter anderem entscheidend, ob es sich um ein axial oder äquatorial stehendes Atom handelt, ob es an eine gesättigte oder ungesättigte Bindung grenzt und vieles mehr. Der erste Satz dieser Regeln für die Benutzung bei gesättigten Ketonen wurde von Carl Djerassi^[89] zusammengetragen. Diese Untersuchungen wurden dann sukzessive auf weitere Verbindungen ausgedehnt.^[88,90,91]

Quantenchemische Methoden

Genauer als mit semiempirischen Regeln lassen sich heute CD-Spektren durch theoretische Methoden berechnen. Am verlässlichsten funktioniert das mittlerweile mit Schwingungs-Circular dichroismus (VCD-Spektren) im infraroten Bereich^[92], da hierfür nur die Schwingungen des Grundzustands berechnet werden müssen und nicht wie im Falle des elektronischen Circular dichroismus (ECD), die Geometrien des elektronisch angeregten Zustands. Aber auch die Berechnung von ECD-Spektren ist mittlerweile mit Methoden wie der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) selbst für größere Moleküle gut möglich. Die Genauigkeit ist dabei stark vom untersuchten System, den verwendeten Basissätzen und dem verwendeten Funktional abhängig.^[93–95] Im Allgemeinen lassen sich über *ab-initio*-Berechnungen genauere Ergebnisse als mit TD-DFT-Methoden erzielen, sie finden aber aufgrund des enorm hohen Rechenaufwands für größere Moleküle nur selten Anwendung.

Auch bei Methoden, die den CD bzw. andere chiroptische Eigenschaften sehr genau berechnen können, ergeben sich oft noch die folgenden Probleme:

Verschiedene Konformere: temperaturabhängige CD-Effekte

Der CD-Effekt vieler Moleküle ist temperaturabhängig, da die unterschiedlichen Konformere, die aufgrund ihrer Energieunterschiede in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht stehen, verschieden starke CD-Effekte aufweisen. Um einen CD-Effekt für ein Molekül zu berechnen, müssen also zuerst alle maßgeblichen Konformere identifiziert und ihr jeweiliger CD-Effekte berechnet werden, bevor der Gesamteffekt für eine gegebene Temperatur ermittelt werden kann. Wie wichtig der Einfluss der einzelnen Konformere sein kann, zeigt sich am Beispiel des 3-MCP, dessen beide Hauptkonformere das Licht um einen ähnlichen Betrag aber in verschiedene Richtungen drehen. ^[96]

Wechselwirkungen mit der Umgebung

Die meisten CD-Messungen finden in Lösung oder in der kondensierten Phase statt. Nicht nur bei Proteinen und DNA, sondern auch bei vielen anderen Molekülen spielt diese Umgebung eine große Rolle für die Geometrie und damit den CD-Effekt des Moleküls.

Ist die Konnektivität der Atome einer Verbindung bekannt, die Absolutkonfiguration einer Substanz aber noch offen, so werden die CD- bzw. VCD-Spektren für beide Enantiomere berechnet und dann mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Ist die Übereinstimmung gut genug, kann so die richtige Konfiguration gefunden werden. Falls bei der Struktur oder der Konformation allerdings noch Unsicherheiten bestehen, erhöht sich der Aufwand natürlich entsprechend.

2.1.9 CD in anderen Frequenzbereichen

CD-Effekte sind in vielen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums bekannt. Wie bei ECD-Spektroskopie liefert die CD-Spektroskopie bei anderen Frequenzen zusätzliche Informationen zu den beteiligten Übergängen im jeweiligen Energiebereich.

CD-Effekte im sehr kurzwelligen UV- und Röntgenbereich werden zumeist an Synchrotronquellen untersucht. Die Experimente sind zum Großteil grundlagenorientiert und beschäftigen sich meist mit Fragen der Entstehung der Homochiralität oder der Kosmologie. ^[97]

Einen regelrechten Aufschwung erlebte in den letzten Jahren die Untersuchung des VCD an optisch aktiven Verbindungen. Lange Zeit war er nur schwer zu messen, da seine Stärke meist eine Größenordnung unter der des ECD liegt; durch die Verbesserungen der Messtechnik ist er mittlerweile gut zugänglich. Da sich VCD-Spektren sehr gut und verhältnismäßig einfach theoretisch berechnen lassen, ergeben sich eine Vielzahl interessanter Anwendungen (vgl. auch Seite 31). ^[92] Die sogenannte *Raman optical activity* (ROA) stellt eine komplementäre Ergänzung zur VCD-Spektroskopie dar (vgl. S. 40), und

kann mit sichtbarem Laserlicht durchgeführt werden, was Vorteile hinsichtlich des optischen Aufbaus mit sich bringt.^[98]

Seit für den Bereich der Terahertzstrahlung geeignete Detektoren entwickelt wurden, erlebt dieser Bereich einen enormen Aufschwung. In der Sicherheitstechnik kommen z. B. immer mehr Anwendungen zum Einsatz. Möglichkeiten, hier auch den CD im Terahertzbereich zu nutzen sind angedacht.^[99] Allerdings gibt es in dieser Region erst wenige experimentelle Applikationen,^[100] da CD-Effekte in diesem Bereich nur sehr schwach sind.

Bisher wurden in der Mikrowellenspektroskopie noch keine CD-Effekte nachgewiesen. Der Grund liegt darin, dass die Effekte mit zunehmender Wellenlänge immer kleiner werden. Folglich wurden bis jetzt keine Anwendungen in noch langwelligeren Bereichen des elektromagnetischen Spektrums entwickelt.

2.1.10 Messung und Detektion chiraler Moleküle

In Wesentlichen gibt es zwei Ansatzpunkte für die Detektion chiraler Moleküle. Der direkte Ansatz ist die Ausnutzung der Interaktion von polarisiertem Licht mit den Molekülen. Der indirekte Ansatz besteht darin, die Wechselwirkung zwischen chiralen Molekülen und einer anderen enantiomerenreinen Substanz (chiraler Selektor) zu verwenden. Durch diese Interaktion entstehen diastereomere Strukturen, die deutlich unterschiedliche physikalische Eigenschaften besitzen, je nachdem ob sie aus einem *R*- oder *S*-Enantiomer entstanden sind.

Die chiralen Selektoren können je nach Versuch in der Gas- oder Flüssigphase vorliegen oder auch an Oberflächen immobilisiert sein, wie das z. B. bei chiraalem Säulenmaterial für die GC oder HPLC der Fall ist.

Welche Methode tatsächlich eingesetzt wird, hängt von der jeweils aktuellen Problemstellung ab, da es große Unterschiede hinsichtlich Anschaffungs- und Betriebskosten, kommerzieller Verfügbarkeit und anderer Eigenschaften gibt.

2.1.10.1 Direkte Methoden

Alle direkten Methoden haben den Nachteil, dass die zugrundeliegenden Effekte wie CD und ORD bei den meisten chiralen Substanzen nur sehr klein sind. Dies erschwert die Messung, da ein hoher messtechnischer Aufwand nötig ist, um ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die drei wesentlichen Möglichkeiten, dies zu erreichen sind:

- Verwenden eines möglichst sensiblen Messaufbaus
- Messung von möglichst vielen Molekülen

- Messung eines möglichst starken Effekts

Letzteres klingt eigentlich selbstverständlich, aber durch Ausnutzung von nichtlinearen Effekten an Oberflächen ist es tatsächlich möglich stärkere CD-Effekte zu beobachten. Außerdem konnte im Laufe dieser Arbeit gezeigt werden, dass bei geeigneter Wahl der Wellenlänge und des elektronischen Übergangs ebenfalls eine Verstärkung des CD-Effekts erreicht werden kann.

Die Messung einer möglichst großen Anzahl von Molekülen ist schon von der konventionellen Absorptionsspektroskopie bekannt, wobei es egal ist, ob tatsächlich mehr Moleküle (lange Messwege) oder dieselben Moleküle mehrmals (*multi-pass-Zelle*) gemessen werden.

Sensiblere Messaufbauten benutzen z. B. Modulation oder Referenzmessungen, um zu genaueren Werten zu kommen.

Polarimeter

Die erste Apparatur, die schon Biot in seinen Untersuchungen von Zuckerlösungen und der von ihm daraus begründeten Saccharimetrie^[101] ist das Polarimeter, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 21 zu sehen ist. Das Licht der Lichtquelle wird über einen Monochromator auf einen Linearpolarisator gelenkt. Das so entstandene linear polarisierte Licht gelangt nun durch die Messzelle mit der optisch aktiven Substanz, wobei die Ebene des polarisierten Lichts um einen bestimmten Betrag gedreht wird. Nach dem Verlassen der Messzelle kann dieser Winkel durch Drehung eines zweiten Polarisators (Analysator) bestimmt werden.

Misst man diesen Drehwinkel über einen größeren Bereich des Spektrums, erhält man ein ORD-Spektrum. Die Methode kann zwar gut automatisiert werden, allerdings ist es relativ aufwendig, kleine Drehwinkel genau zu messen. Außerdem ist die Messung relativ empfänglich für Störeinflüsse.

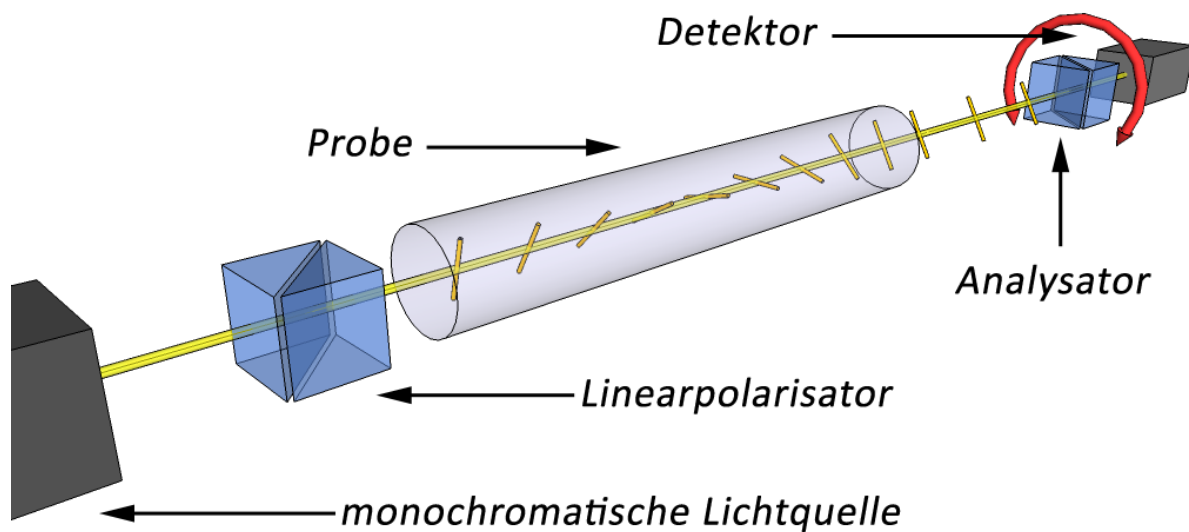


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines Polarimeters.

Alle kommerziell erhältlichen Geräte, die ORD-Spektren messen können, basieren heutzutage auf der Messung des CD-Effekts, der dann über die Kronig–Kramers-Transformation in ein ORD-Spektrum umgerechnet wird. Polarimeter mit festen, oder wenigen diskreten Wellenlängen sind allerdings in der chemischen Analytik durchaus noch weit verbreitet, da sie eine günstige Methode zur Reinheitsbestimmung optisch aktiver Substanzen darstellen.

CD-Spektrometer

In der CD-Spektroskopie wird der Unterschied in der Absorption zwischen LCPL und RCPL gemessen. Da auch dieser Effekt meist sehr schwach ist, wird normalerweise eine Signalmodulation des Lichts im Kilohertzbereich durchgeführt, d. h. das Licht, das die Messzelle durchstrahlt, wechselt mehrere tausendmal pro Sekunde zwischen LCPL und RCPL. Das Detektorsignal kann dann durch eine entsprechende Elektronik demoduliert werden, und man erhält ein Messsignal, bei dem Störeinflüsse eliminiert wurden.

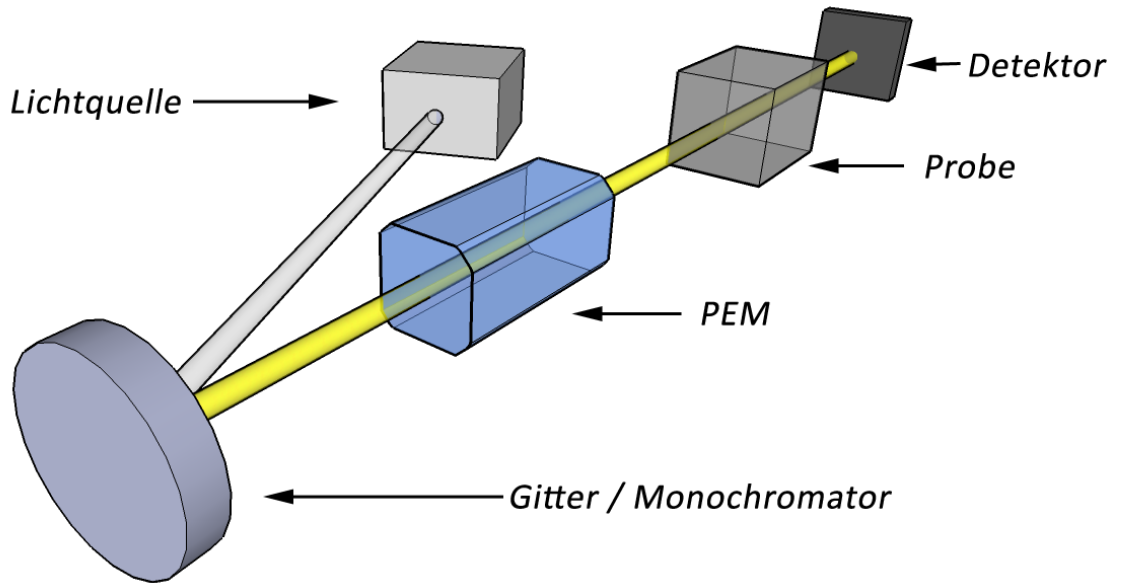


Abbildung 22: Prinzipieller Aufbau eines CD-Spektrometers.

Das Licht passiert einen Monochromator, wird dann auf einen Linearpolarisator gelenkt (hier nicht gezeigt) und danach in einen Photoelastischen Modulator (PEM) geleitet. Dieser fungiert als Phasenschieber beliebiger Verzögerung. Das modulierte zirkular polarisierte Licht durchdringt dann die Probe in der Messzelle und erreicht schließlich den Detektor. Dort liegt während der Messung ein sinusförmiges Signal an, dessen Offset von der Nulllinie die Absorption und dessen Differenz der Amplituden die Absorptionsdifferenz widerspiegelt. Nach der Demodulation erhält man dann direkt die Absorptionsdifferenz zwischen LCPL und RCPL.

Lumineszenz

CD-Effekte treten nicht nur in der Absorption, sondern auch in der Emission auf. Geräte zur Messung dieser Effekte sind nicht kommerziell erhältlich, werden aber von verschiedenen Gruppen entwickelt und in der Forschung eingesetzt. ^[74]

In diesen Geräten wird die Probe mit monochromatischem Licht angeregt und dann die Emission orthogonal dazu detektiert, ähnlich wie dies in der konventionellen Fluoreszenzspektroskopie üblich ist.

Fresnelprismensystem

Der Aufbau eines Messsystems dieser Art ist in Abbildung 23 gezeigt. Zentraler Bestandteil dieser Methode ist eine Prismenkaskade, die alternierend mit den beiden Enantiomeren einer chiralen Substanz gefüllt ist. Ein Laserstrahl wird nun durch diese Anordnung geschickt. Aufgrund der Doppelbrechung und des unterschiedlichen Brechungsindi-

ces für LCPL und RCPL spaltet sich das Licht in zwei Strahlen auf, der eine rechts, der andere links zirkular polarisiert. Die räumliche Trennung der beiden Strahlen kann über einen CCD- oder einen anderen positionsempfindlichen Detektor gemessen werden. Das Besondere an dieser Methode ist, dass die Stärke der Aufspaltung nicht von der Pfadlänge der chiralen Substanz, die durchstrahlt wird, abhängt, sondern von der Anzahl der Grenzflächen. Aus diesem Grunde wurde der Aufbau mittlerweile auch miniaturisiert. Dadurch konnte der erforderliche Lichtweg auf ca. 400 μm ohne Verlust an Messgenauigkeit reduziert werden. ^[102]

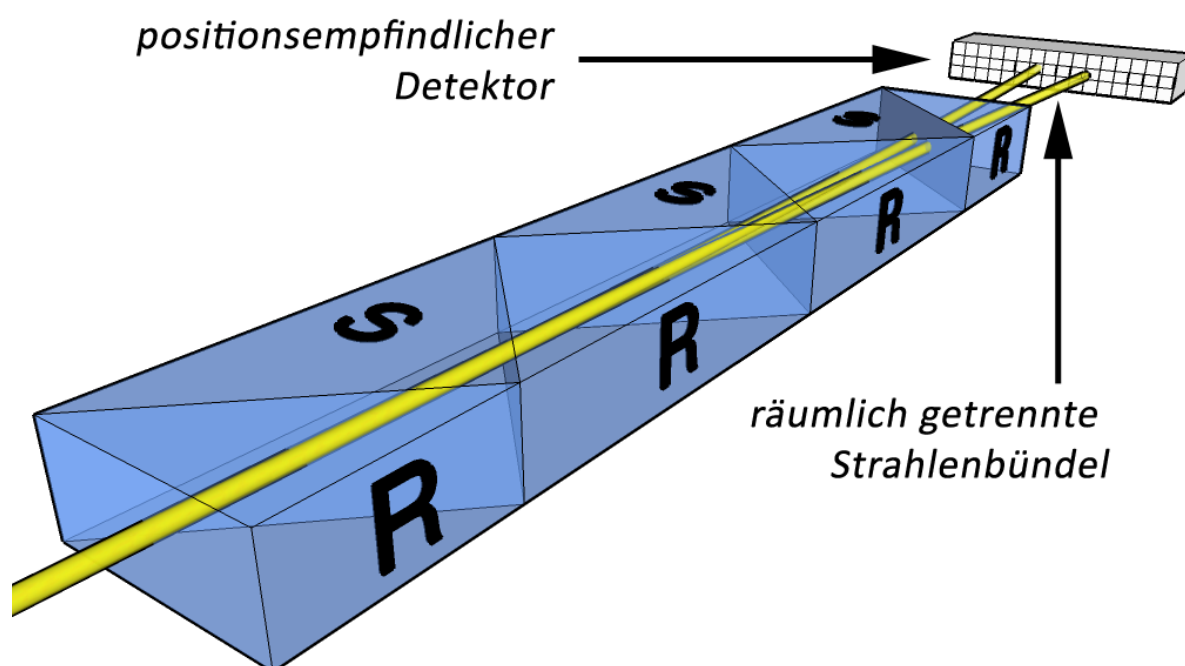


Abbildung 23: Prismenkaskade zur Messung des CD-Effekts: Die Auftrennung der Strahlen erfolgt an den Grenzflächen benachbarter Prismen. Damit ist der Aufbau nicht davon abhängig, wieviel chirale Substanz durchstrahlt wurde.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass nicht unbedingt beide Enantiomere einer Substanz für eine derartige Messung benötigt werden. Jedes zweite Prisma kann auch mit einer achiralen Substanz gefüllt sein oder aus Glas bestehen. Der einzige Nachteil daran ist, dass sich der Effekt dadurch halbiert. Ansonsten behält der Aufbau seine besonderen Eigenschaften.

Gerade durch die Möglichkeit der Miniaturisierung und des vergleichsweise einfachen und robusten Aufbaus, ist dies eine sehr vielversprechende neue Methode.

Cavity ring down-Polarimetrie

In den letzten Jahren hält eine besondere Form der Absorptionsspektroskopie immer mehr Einzug in die aktive Forschung. Die sogenannte *cavity ring down spectroscopy*

(CRDS) macht sich einen Resonator (*cavity*) aus zwei Spiegeln zunutze, in den die Probe eingebracht wird. Ein Laserpuls, der in den Resonator eingekoppelt wird, durchläuft diesen viele Male, wobei es bei jedem Umlauf zu einem Verlust durch die absorbierende Probe kommt. Die Spiegel besitzen eine Reflexion von ca. 99,95 %, weshalb bei jedem Umlauf etwas Licht aus dem Resonator ausgekoppelt wird. Beide Effekte führen zur Minderung der Lichtintensität im Resonator, und zwar umso schneller, je höher die Absorption der analysierten Substanz ist. Die Messung einer Abklingzeit statt der Intensität bringt zudem den Vorteil, dass sich die Methode gut mit gepulster Laserstrahlung einsetzen lässt.

Das Prinzip der CRDS lässt sich mit der Grundidee des Polarimeters koppeln. Strahlt man linear polarisiertes Licht ein, so sollte eine optisch aktive Substanz bei jedem Durchlauf die Ebene des linear polarisierten Lichts um einen kleinen Betrag ändern. Allerdings bewirkt der erneute Durchlauf durch das optisch aktive Medium nach der Spiegelung an einem Ende der Kavität eine Kompensation des bereits erworbenen Effekts. Durch die Verwendung von zirkular polarisiertem Licht und einigen Änderungen im experimentellen Aufbau kann die CRDS aber doch zur Messung des Circular dichroismus und der optischen Rotation benutzt werden. Experimente mit einem solchen Aufbau sind im Jahresbericht 2000 des NIST erwähnt.^[103] Allerdings kam es neben einigen Vorträgen zu diesem Thema zu keiner weiteren Veröffentlichung. Ebenfalls im Jahr 2000 publizierte die Gruppe um Vaccaro ihre Variante einer enantiosensitiven CRDS, die sie *cavity ring down polarimetry* nannten.^[104,105]

Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) nutzt kurzwellige Strahlung um Moleküle durch die Entfernung eines Elektrons zu ionisieren. Bei Verwendung von ultravioletter Strahlung kommt es zur Entfernung eines Valenzelektrons und man bezeichnet die Methode als UPS, sind kernnahe Elektronen betroffen benötigt man Röntgenstrahlung und man spricht von XPS. Während XPS vorwiegend Informationen über die beteiligten Atome liefert, ist UPS gut geeignet, um Informationen über die Bindungsverhältnisse im Molekül zu erhalten.

Da das eingestrahlte Licht einen Drehimpuls besitzt, nimmt auch das abgestrahlte Elektron einen Drehimpuls mit, der Auskunft über das Orbital gibt, aus dem es stammt. Dies kann dazu führen, dass die Elektronen die Moleküle in manche Richtungen bevorzugt verlassen. In der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie werden die Richtungsverteilung und die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen untersucht. Verwendet man zirkular polarisiertes Licht für die Photoionisation eines chiralen Moleküls, so erhält man unterschiedliche Ausbeuten an Elektronen, je nachdem ob man LCPL oder RCPL verwendet. Dieser Effekt liegt in ähnlichen Größenordnungen wie CD-Effekte in der Absorption und kann auch über ähnliche theoretische Überlegungen

beschrieben werden. Allerdings wirkt sich der Effekt in viel gravierenderem Maße auf die Winkelverteilung der Elektronen aus.^[106–109] Anisotropiefaktoren von >1 wurden hier bereits gemessen.

Der Grund für diese hohen Werte ist, dass der CD-Effekt in der Winkelverteilung theoretisch bereits in der elektrischen Dipolnäherung erklärt werden kann, was zu einer wesentlich stärkeren Ausprägung des Effekts beiträgt.^[106–110]

Second harmonic generation

Bei der *second harmonic generation* (SHG) handelt es sich um einen nichtlinearen optischen Prozess, der zumeist in Festkörpern oder an Oberflächen beobachtet wird. Im Prinzip liegt der gleiche Mechanismus vor wie bei der Frequenzvervielfachung von Laserlicht in Kristallen, wie er in dieser Arbeit zur Erzeugung von ultravioletter Laserstrahlung eingesetzt wurde. Bei SHG-Versuchen wird intensives Laserlicht auf eine Oberfläche oder durch einen Festkörper gelenkt. Detektiert wird dann die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts, entweder in Reflexions- oder einer Transmissionsanordnung.

Der Effekt ist schon lange bekannt, allerdings entdeckten die Gruppen um Hicks und Persoons in den 1990er Jahren, dass die Intensität der SHG an Oberflächen mit chiralen Molekülen Unterschiede hinsichtlich der Verwendung von LCPL und RCPL zeigte.^[111–114] Überraschend war vor allem die Stärke des Effekts, da sie weit über den aus der konventionellen CD-Spektroskopie bekannten lag. Einige Messungen erreichen auch hier Anisotropiefaktoren von >1 .^[115,116]

Der Grund für diese sehr hohen Effekte liegt daran, dass bei nichtlinearen Effekten an Oberflächen der CD-Effekt bereits allein durch das elektrische Übergangsdipolmoment möglich scheint.^[115]

Da die Analyse von chiralen oder auch selbst organisierten Oberflächen immer interessanter wird, gewinnen derartige Untersuchungen immer mehr an Bedeutung.

Raman optical activity

Es existiert auch eine chiroptische Methode, die den Raman-Effekt ausnutzt, um Aussagen über die beteiligten Übergänge zu machen. Auch beim Raman-Effekt handelt es sich wie bei der SHG um einen nichtlinearen Prozess. Die ersten Veröffentlichungen zu dieser Methode der Messung der optischen Aktivität wurden von Buckingham und Barron gemacht.^[117,118]

Der Messaufbau entspricht im Prinzip dem eines normalen Raman-Spektrometers, nur dass das Anregungslicht abwechselnd in Form von LCPL und RCPL eingestrahlt wird. Die Schwankung dieses Effekts gibt die optische Aktivität wieder. Eine andere Variante be-

nutzt linear polarisiertes Licht zur Anregung und bestimmt den Grad und die Richtung der Zirkularpolarisation des gestreuten Lichts. Durch zahlreiche Verbesserungen am Aufbau gibt es mittlerweile Geräte, die in der Analytik von Biomolekülen eingesetzt werden.^[119]

2.1.10.2 Indirekte Methoden

Chirale Säulen

Am weitesten verbreitet zur Detektion von Enantiomerenüberschüssen sind chirale GC- und HPLC-Säulen. Die Trennung der beiden Enantiomere erfolgt hierbei über ihre Wechselwirkung mit der chiralen stationären Phase. Da sich durch die WW diastereomere Strukturen ausbilden, die unterschiedlich starke Bindungskräfte besitzen,^[120,121] hat ein Enantiomer eine längere Retentionszeit und wird dementsprechend später eluiert als das andere. Über verschiedene mobile oder stationäre Phasen, Lösemittel- und Temperaturgradienten kann die Trennung verbessert werden, bis beide Enantiomere zu verschiedenen Zeiten die Säule verlassen.

Die Dauer für eine Trennung liegt bei heutigen Systemen im Bereich von zehn Minuten bis zu einer Stunde. Ein besonderes Merkmal der chiralen HPLC ist die Möglichkeit, eine erfolgreich entwickelte Trennungsstrategie auf den halb präparativen oder sogar präparativen Maßstab zu übertragen. Außerdem ist es durch die gewonnenen Erkenntnisse teilweise sogar möglich, die ausgearbeiteten Trennungsprozesse im industriellen Maßstab durchzuführen.^[86,122]

Bildung von diastereomeren Komplexen und Clustern

Clusterbildung im Überschallstrahl

Eine sehr elegante Art der Detektion ist die *in situ* Erzeugung von diastereomeren Clustern im Überschallstrahl, da die erzeugten Spezies anschließend z. B. in einem gewöhnlichen Lasermassenspektrometer untersucht werden können.^[123–125] Neben der eigentlichen Bildung der Cluster bewirkt die adiabatische Expansion im Überschallstrahl zusätzlich eine Kühlung der Freiheitsgrade des Moleküls, ohne dass es zur makroskopischen Kondensation kommt. Durch die Erniedrigung von Rotations- und Schwingungstemperatur ist die Aufnahme von rotationsaufgelösten Spektren möglich. Die so gebildeten diastereomeren Cluster unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Spektren, weshalb eine Diskriminierung der unterschiedlichen Spezies möglich ist. Durch die Untersuchung der Clusterstabilitäten können zudem Rückschlüsse auf die Struktur gezogen werden.

Bildung von diastereomeren Komplexen

Bei dieser Methode werden meist nasschemisch Komplexe aus der zu untersuchenden chiralen Substanz und einem sog. chiralen Selektor erzeugt. Die so gebildeten Diastereomere werden dann z. B. in einem normalen Massenspektrometer mit ESI-Quelle und einer Stoßzelle auf ihre Komplexstabilität untersucht. ^[126,127]

Enantiosensitive Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie) ist heutzutage eine der am häufigsten eingesetzten strukturanalytischen Methoden. Durch den direkten Zusammenhang zwischen dem Spektrum und der zugrundeliegenden Struktur ist die Methode extrem aussagekräftig. Allerdings kann die NMR-Spektroskopie in ihrer normalen Variante Enantiomere nicht voneinander unterscheiden.

NMR-Messungen in verschiedenen Lösemitteln zeigen, dass sich je nach Wechselwirkung zwischen dem Lösemittel und dem Analyten manche Linien im Spektrum verschieben. ^[128] Diesen Effekt kann man ausnutzen, indem man eine chirale Substanz in einem chiralen Lösemittel misst. Die Wechselwirkungen bewirken dann prinzipiell die Ausbildung diastereomerer Strukturen, die zu unterschiedlichen Verschiebungen im Spektrum für die *R*- bzw. *S*-Konfiguration führen. Misst man also ein Racemat in einem chiralen Lösemittel, so kommt es im Idealfall zu einem doppelten Satz NMR-Linien. ^[129]

Statt der Verwendung eines chiralen Lösemittels können auch sogenannte Lanthaniden-Verschiebungsreagenzien eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um enantiomerenreine, chirale Lanthanidkomplexe, die zusätzlich zum Analyten zugegeben werden. Auch hier bilden sich zwischen der chiralen Probe und dem Reagens diastereomere Strukturen aus, die aufgrund unterschiedlich starker Wechselwirkungen die Linien eines Enantiomers stärker verschieben als die des anderen.

Die Liste der direkten und indirekten Methoden zur Messung von chiralen Substanzen ließe sich noch erweitern. Die aktuelle Liste gibt einen Überblick über den momentanen Stand der Methoden, zeigt aber auch die Richtung der aktuellen Forschung. Gerade die Untersuchung nichtlinearer CD-Spektroskopiemethoden und die Effekte eines elektrisch dipolverursachten CD-Effekts versprechen große Fortschritte.

3 Optische Grundlagen

Die Erzeugung und Charakterisierung von CPL ist die notwendige Voraussetzung für die Untersuchung des CD. In diesem Kapitel werden zuerst die Besonderheiten in der Behandlung von CPL gegenüber linear polarisiertem Licht besprochen. Dann folgt Vorstellung der optischen Elemente, die für die spektroskopische Untersuchung mit CPL benötigt werden.

3.1 Zirkular polarisiertes Licht

Licht kann als transversale elektromagnetische Welle behandelt werden. Die magnetische Feldkomponente schwingt dabei immer senkrecht zur elektrischen. Damit reicht es aus, die folgenden Betrachtungen für das elektrische Feld durchzuführen, da sich das magnetische Feld immer orthogonal dazu verhält. ^[70]

Schwingt die elektrische Feldkomponente räumlich konstant in einer Ebene, liegt linear polarisiertes Licht vor. Die Feldstärke (E) am Ort (z) entlang der Ausbreitungsrichtung zur Zeit (t) lässt sich über Gleichung 9 bzw. Gleichung 10 beschreiben:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(kz - \omega t)$$

Gleichung 9

$$E_y(z, t) = E_{0y} \cos(kz - \omega t)$$

Gleichung 10

Abbildung 24 zeigt die Lage der Feldvektoren im Koordinatensystem für linear polarisiertes Licht.

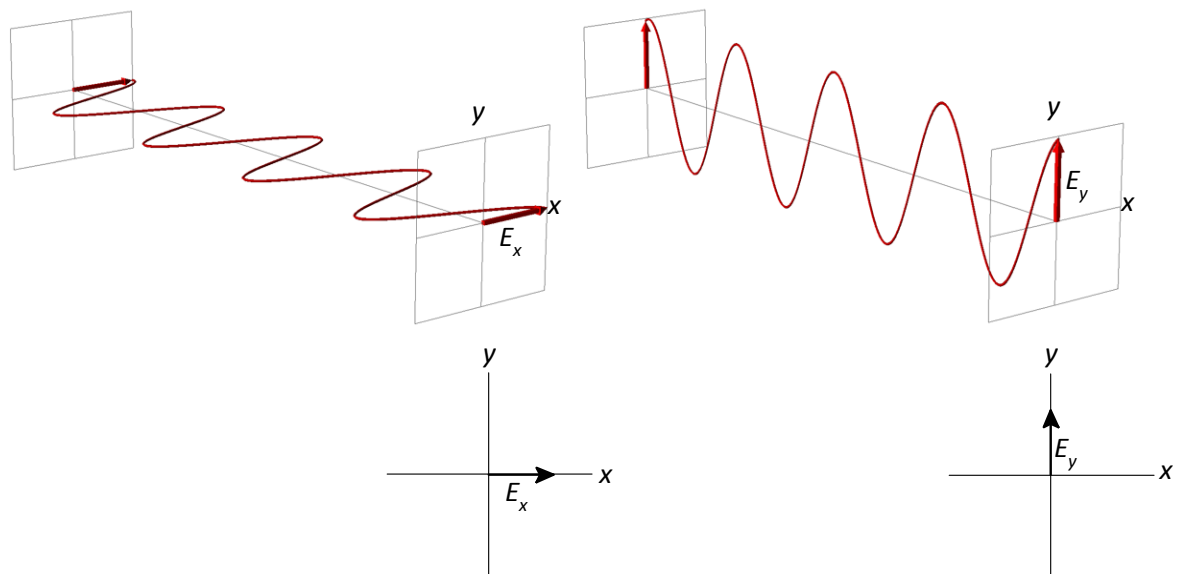


Abbildung 24: Linear polarisiertes Licht.

Wenn man nun eine zweite Welle mit gleicher Frequenz und gleicher Phase orthogonal zur ersten schwingen lässt, resultiert eine optische Gesamtwelle aus der vektoriellen Summe der beiden Einzelwellenenergie¹.

$$E(\mathbf{z}, t) = E_x(\mathbf{z}, t) + E_y(\mathbf{z}, t) = (E_{0x} + E_{0y}) \cos(kz - \omega t)$$

Gleichung 11

Die entstehende optische Welle ist wieder linear polarisiert, allerdings liegt sie nicht mehr in der xz - oder yz -Ebene, sondern dazwischen, im Falle von identischen Amplituden der beiden überlagerten Wellen z. B. bei 45° . Die Lage der Schwingungsebene ist nach wie vor zeitlich konstant (vgl. Abbildung 25).

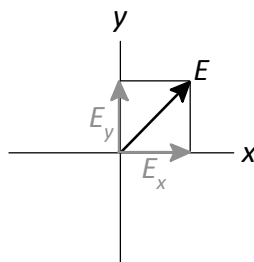


Abbildung 25: Bei der Überlagerung von zwei zueinander orthogonal linear polarisierten elektromagnet. Wellen gleicher Wellenlänge und Phase resultiert wieder eine linear polarisierte Welle.

¹ Eine gegebene optische Welle lässt sich umgekehrt aber auch immer in ihre beiden orthogonalen Anteile zerlegen. Man erhält dann

Sind die beiden orthogonalen Wellen nicht mehr in Phase, variiert die Lage der Polarisation mit der Zeit. Wenn die optische Welle in der y -Ebene gegenüber der x -Welle eine Phasendifferenz ε erfährt, formuliert man dies folgendermaßen:

$$E_y(z, t) = E_{0x} \cos(kz - \omega t + \varepsilon)$$

Gleichung 12

Beträgt die relative Phasendifferenz $\pm\pi/4$, sind die Phasen um $\pm 90^\circ$ verschoben, und man erhält Gleichung 12:

$$E_y(z, t) = E_{0x} \sin(kz - \omega t)$$

Gleichung 13

Die resultierende optische Welle hat nun eine Amplitude (E), deren Größe zeitlich konstant ist. Der Feldvektor ändert sich allerdings mit der Zeit:

$$E = E_0[\cos(kz - \omega t) + \sin(kz - \omega t)]$$

Gleichung 14

$$E = E_0[\cos(kz - \omega t) - \sin(kz - \omega t)]$$

Gleichung 15

Blickt man in Richtung des Strahls, bewegt sich E in einer Kreisbahn mit konstantem Radius. Während einer Wellenlänge findet ein kompletter Umlauf statt.

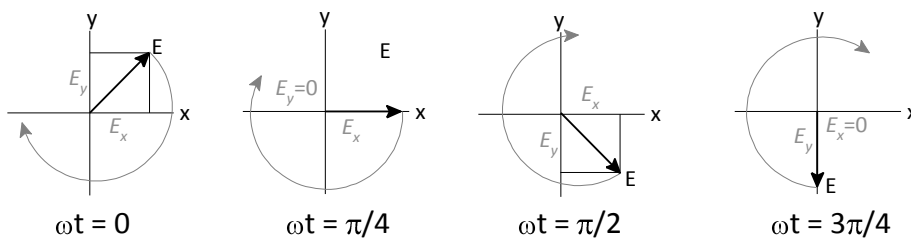


Abbildung 26: Bei zirkular polarisiertem Licht beschreibt der elektrische Feldvektor eine Kreisbahn.

Licht in diesem Polarisationszustand nennt man zirkular polarisiertes Licht (CPL). Beschreibt der Feldvektor in Blickrichtung auf den entgegenkommenden Lichtstrahl eine Bahn im Uhrzeigersinn, handelt es sich um rechts zirkular polarisiertes Licht (RCPL), dreht er sich im Gegenuhrzeigersinn, handelt es sich dagegen um links zirkular polarisiertes Licht (LCPL).

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass eine linear polarisierte optische Welle mathematisch durch eine Überlagerung von zwei zirkular polarisierten beschrieben werden kann. Addiert man die Gleichungen für RCPL (Gleichung 14) und LCPL (Gleichung 15), so erhält man wieder eine transversale Welle mit einem Wellenvektor mit konstanter Richtung, aber oszillierender Amplitude:

$$E(z, t) = 2E_0 \cos(kz - \omega t)$$

Gleichung 16

Bei linear und zirkular polarisiertem Licht handelt es sich um zwei Extremfälle. Dazwischen liegt der Bereich des elliptisch polarisierten Lichts. Es zeichnet sich dadurch aus, dass E sowohl rotiert als auch seine Amplitude periodisch ändert. Tatsächlich erhält man meist diese Form des Lichts, wenn man linear polarisiertes Laserlicht in CPL umwandelt. Elliptisch polarisiertes Licht lässt sich gut durch das Zusammenspiel linearer und zirkularer Anteile beschreiben. Die mathematische Behandlung dazu findet sich in der Literatur. ^[70]

Wie man später noch sehen wird, ist zirkular oder elliptisch polarisiertes Licht in der Lage Übergänge auszulösen, die für linear polarisiertes Licht verboten sind. Für die Erklärung dieser Phänomene wird teilweise neben dem Wellenbild des Lichts, wie es hier in der Herleitung der Zirkularpolarisation verwendet wurde, auch das Photonenbild zu Hilfe genommen. Gerade die Beschreibung der quantenmechanischen Zustände bei elektrischen Übergängen wird dadurch anschaulicher und leichter verständlich.

3.1.1 Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht

CPL kann durch Doppelbrechung, Reflexion oder Streuung erzeugt werden. Während Zirkularpolarisatoren die auf Reflexion oder Doppelbrechung basieren, häufig eingesetzt werden, findet die Streuung keine Verwendung in der technischen Optik. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Funktionsweisen verschiedener Polarisatoren gegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt oder in Erwägung gezogen wurden.

3.1.2 Erzeugung durch Reflexion: Fresnelrhomben und K-Prismen

Der bereits von Augustin Jean Fresnel entwickelte Fresnelrhombus besteht aus einem gläsernen Parallelepiped, in welchem die beiden Komponenten des Lichts durch zweifache Reflexion eine Verzögerung von $\lambda/4$ zueinander erfahren. In Abbildung 27 ist der Strahlengang durch ein solches optisches Element gezeigt.

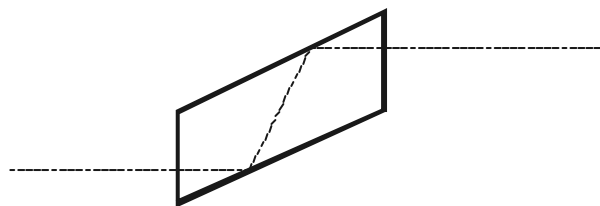


Abbildung 27: Lichtweg durch einen $\lambda/4$ -Fresnelrhombus; durch den Strahlversatz kann dieses optische Element nicht ohne Probleme in einer drehbaren Fassung eingesetzt werden.

Durch die Kombination zweier solcher Parallelepipede erhält man einen $\lambda/2$ -Verzögerer, der es ermöglicht, die Ebene des linear polarisierten Lichts beliebig zu drehen. Eine solche Anordnung fand im Rahmen dieser Arbeit Verwendung.

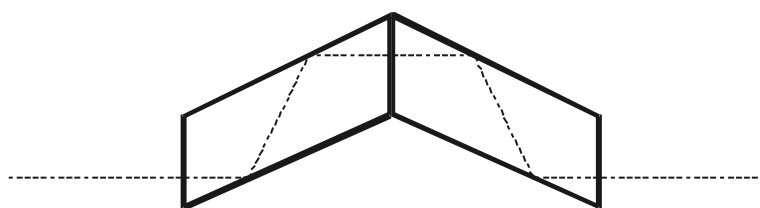


Abbildung 28: Die Kombination aus zwei Fresnelrhomben ergibt eine Verzögerung von $\lambda/2$.

Der große Vorteil von auf Reflexion basierenden Verzögerern ist die sehr geringe Abhängigkeit der Verzögerung von der Wellenlänge, da sie weitgehend achromatisch sind. So variiert der Phasenunterschied im Laufe von mehreren Hundert Nanometern nur um einige Prozent. Allerdings sind Fresnelrhomben funktionsbedingt stark vom Einfallswinkel des Lichts abhängig, weshalb sie sich für stark divergente Lichtquellen nur begrenzt eignen. Außerdem muss auf eine sorgfältige Strahlführung geachtet werden. Speziell im UV-Bereich kann zudem die Eigenabsorption des Quarzmaterials zu hohen Leistungsverlusten führen, da der Lichtweg durch ein einzelnes Parallelepiped ca. 30 mm beträgt. Ein weiterer Nachteil beim Einsatz eines Fresnelrhombus als $\lambda/4$ -Verzögerer ist der Strahlversatz den das optische Element verursacht. Abhilfe hierfür versprechen sog. K-Prismen, deren allgemeiner Aufbau in Abbildung 29 gezeigt ist. Aufgrund des hohen Preises und des langen Strahlengangs mit der damit verbundenen Absorption im UV wurden diese aber nicht getestet.

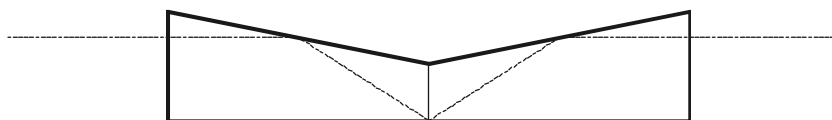


Abbildung 29: K-Prisma, das über dreifache Reflexion einen Phasenunterschied von $\lambda/4$ erzeugt.

3.1.3 Erzeugung durch Lichtbrechung: Verzögerungsplättchen

Doppelbrechende Materialien besitzen verschiedene Brechungsindices, je nachdem entlang welcher Kristallachse eine Lichtwelle einfällt. Da der Brechungsindex das Ver-

hältnis der Lichtgeschwindigkeit in einem Material zur Vakuumlichtgeschwindigkeit angibt, bedeutet dies, dass sich z. B. eine horizontal einfallende Lichtwelle in einem doppelbrechenden Material schneller bewegt als eine vertikale. Wählt man nun die Dicke eines entsprechenden Materials (z. B. Quarz oder Glimmer) so, dass eine Welle genau um ein ganzzahliges, ungerades Vielfaches eines Viertels ihrer Wellenlänge verzögert wird, spricht man von einem $\lambda/4$ -Plättchen. Wenn die Dicke des Plättchens so groß ist, dass eine Verzögerung genau einem Viertel der Wellenlänge entspricht, handelt es sich um ein $\lambda/4$ -Plättchen nullter Ordnung, ansonsten spricht man von Plättchen höherer Ordnung. Letztere finden häufiger Anwendung, da ihre Herstellung meist einfacher ist, als bei Plättchen nullter Ordnung, die oft sehr dünn sind.

Da die benötigte Dicke von der Wellenlänge des Lichts abhängt, ist offensichtlich, dass ein solches $\lambda/4$ -Plättchen nur für monochromatisches Licht einer bestimmten Wellenlänge den gewünschten Effekt zeigt. Durch geschickte Kombination von verschiedenen doppelbrechenden Materialien können allerdings Phasenplättchen angefertigt werden, die ihre Verzögerung in einem Wellenlängenbereich von mehreren Hundert Nanometern nur um wenige Prozent verändern. Verschiedene Firmen bieten solche Konstruktionen als achromatische Verzögerungsplättchen (*achromatic wave plates*) mit beliebigen Verzögerungen an.

3.1.4 Elektrooptische Kristalle

Einige kristalline, doppelbrechende Materialien besitzen die Eigenschaft, dass sich die Doppelbrechung durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes verstärken lässt. Dieses elektrooptische Phänomen wird nach seinem Entdecker Friedrich Pockels als Pockels-Effekt bezeichnet. Seine Stärke ist proportional zur angelegten Spannung. Damit kann durch den Pockels-Effekt ein entsprechender Kristall allein durch Änderung der angelegten Spannung in ein beliebiges Verzögerungsplättchen verwandelt werden. Die benötigte Spannung hängt zum einen von der gewünschten Verzögerung, zum anderen aber von der zu verzögernden Wellenlänge ab und liegt im Kilovoltbereich. Solange die Spannung anliegt, besteht die Verzögerung.

Ähnliches wie mit einer Pockelszelle kann auch über andere elektro- oder magneto-optische Effekte wie dem Kerr- oder dem Faraday-Effekt erreicht werden. ^[70]

Eine weitere Möglichkeit zur Polarisationskontrolle des Lichts, die aber keinen elektrooptischen Effekt nutzt, sind die sogenannten Photoelektischen Modulatoren (PEM), die im Wesentlichen aus transparentem Quarz bestehen, an dessen Seite ein Piezokristall befestigt ist. Wird dieser nun in Schwingung versetzt, überträgt er diese auf das transparente Quarzplättchen. Bei der Resonanzfrequenz liegt eine stehende akustische Welle im Quarz vor, und dieser ändert damit die Verzögerung zwischen seinen beiden Hauptachsen periodisch.

Im Vergleich zu Pockelszellen hat der PEM den Vorteil, dass das transparente Quarzplättchen nur ca. 6 mm dick ist, das Material deutlich billiger ist und benötigten Spannungen lediglich im Voltbereich liegen. Demgegenüber ist ein PEM allerdings langsam im Umschalten, da seine Modulationsfrequenz durch die Größe des Quarzplättchens vorgegeben ist (typ. 50 kHz) und er kann damit einen Polarisationszustand auch nicht längere Zeit halten. Hergestellt werden Photoelastische Modulatoren *de facto* nur von Jasco in Japan und Hindsinstruments in Oregon/USA.

4 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in vier Bereiche gegliedert. Nach der Besprechung des apparativen Aufbaus, in dem näher auf die einzelnen Bestandteile eingegangen wird, die für die verschiedenen Messaufbauten Verwendung fanden, beschäftigt sich der zweite Teil mit den experimentellen Methoden, die bei der Messung und Auswertung zum Einsatz kamen. Die Besprechung der durchgeführten Vorversuche und der experimentellen Ergebnisse bildet den Abschluss des Kapitels.

4.1 Apparativer Aufbau

Zentraler Bestandteil des apparativen Aufbaus ist ein lineares Flugzeitmassenspektrometer, dessen Besonderheiten auf den folgenden Seiten beschrieben sind. Zur Erzeugung der Wellenlängen, wurden verschiedene Lasersysteme eingesetzt, auf die ab Seite 60 näher eingegangen wird. Die Datenerfassung ist ebenfalls ein wichtiger Bestandteil des Aufbaus, da zur näheren Analyse der Statistik, eine Echtzeitmessung mit 10 Hz erforderlich war und außerdem eine weitgehende Automatisierung des Messablaufs angestrebt wurde (vgl. S. 69). Ab Seite 62 werden dann die verschiedenen Messanordnungen zur Messung des CD in der Ionenausbeute besprochen.

4.1.1 Lineares Flugzeitmassenspektrometer

Für die Messung kleiner Effekte, wie sie normalerweise beim CD auftreten, müssen viele Teilchen vermessen werden, um eine ausreichende Statistik zu erreichen. Gängige Flugzeitmassenspektrometer besitzen allerdings eine Ionentransmission von weniger als 50 %. Häufige Gründe für den Verlust von Ionen auf dem Weg von der Ionenquelle zum Detektor sind lange Flugstrecken, Ablenkung, eingebaute Gitter und Divergenz des Ionenstrahls. Mögliche Ursachen sind z. B. inhomogene elektrische Felder oder Raumladungseffekte und *kinetic energy release*.^[130,131]

Es lag also im Interesse der Arbeit, ein Flugzeitmassenspektrometer mit möglichst hoher Ionentransmission zu bauen, das zudem aber auch hohe Ionenzahlen bei guter Auflösung linear detektieren kann. Erreicht wurde dies durch eine kurze Driftstrecke und einer Ionenquelle, die den Betrieb des TOF-MS mit einem Ortsfokus zweiter Ordnung ermöglichte.^[132]

Im Routinebetrieb erreichte das Massenspektrometer ungefähr eine Auflösung von 60–70 bei einer Masse von 98 amu und kontinuierlichem Abzugsfeld. Im Laufe der Arbeit wurden auch Versuche mit gepulstem Abzugsfeld gemacht, die zu einer merklichen Reduktion der Linienbreite führten, weshalb man davon ausgehen kann, dass das Gerät konstruktionsbedingt zu wesentlich höheren Auflösungen fähig ist.

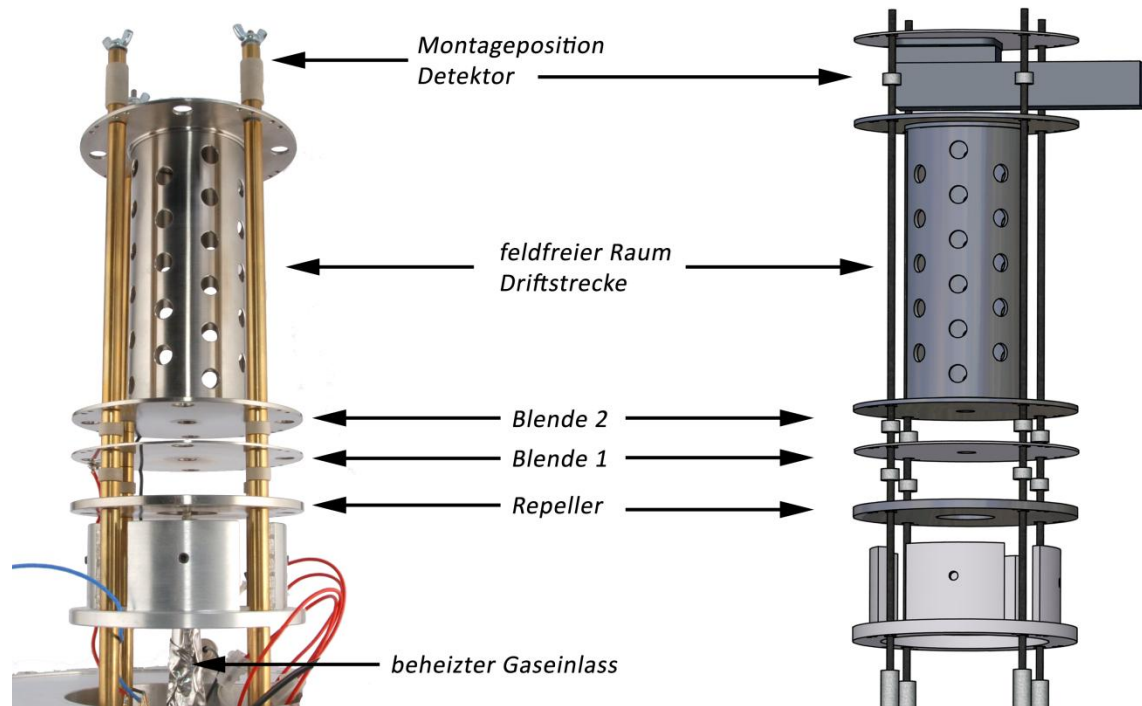


Abbildung 30: Lineares Flugzeitmassenspektrometer mit kurzer Driftstrecke.

4.1.1.1 Gaszuführung

Das Massenspektrometer (vgl. Abbildung 30) ist mit einem effusiven Gaseinlass in Form einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,3 mm und einer Länge von 40 mm (GC Kanüle) ausgestattet. Die Gaszuführung erfolgt axial zur Flugrichtung der Ionen, direkt durch ein kleines Loch in der Repellerplatte. Sowohl die Kapillare als auch die gesamte Gaszuführung und der Probenhalter sind bis auf ca. 90 °C heizbar. Höhere Temperaturen wurden nicht verwendet, da die Dichtung der Vakuumdurchführung nur bis ca. 100 °C temperaturstabil ist. Der Gaseinlass ist als *bypass*-System konstruiert, sodass ein schneller Substanzwechsel mit geringer Spülzeit möglich wird (vgl. Abbildung 31).

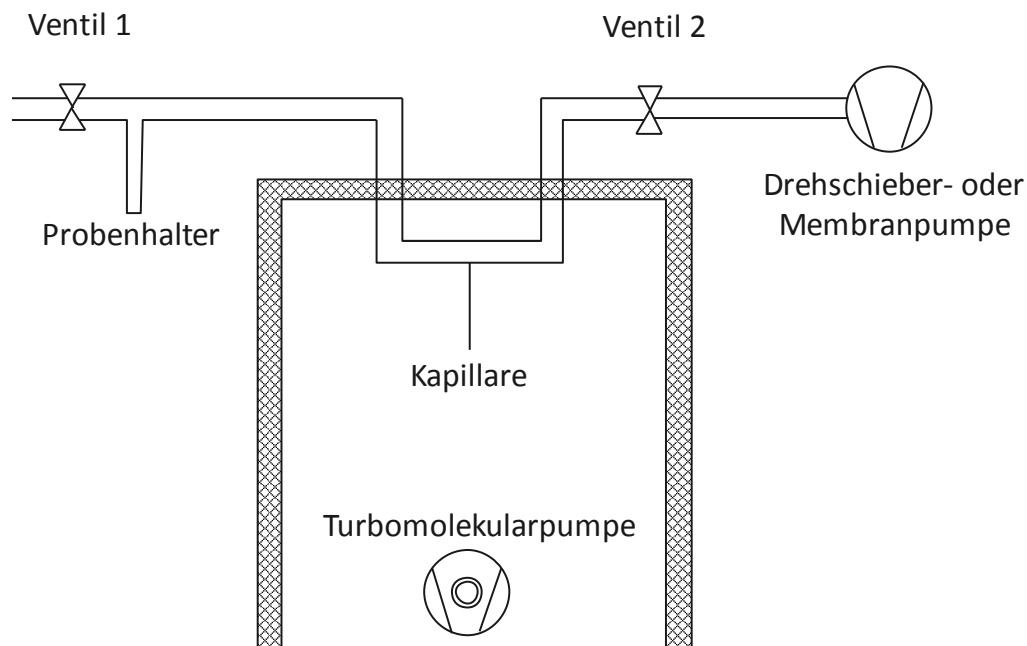


Abbildung 31: Aufbau des effusiven Gaseinlasssystems.

Zum Einsatz eines gepulsten Piezoventils befindet sich hinter dem Repeller eine spezielle Ventilhalterung. Durch die kurzen Gaspulse, die mit einem solchen Ventil erzeugt werden können, ist es prinzipiell möglich, einen Überschallstrahl ohne die Notwendigkeit eines Skimmers zu erzeugen.

4.1.1.2 Ionenquelle

Es handelt sich um eine zweistufige Ionenquelle in Wiley–MaLaren-Anordnung^[133], die einen variablen Ortsfokus erster Ordnung und einen örtlich fixen Ortsfokus zweiter Ordnung besitzt. Der Ortsfokus wurde beim Design der Ionenquelle durch Simulationen mit dem Programmpaket Simion 7^[134] bestimmt. Die Ionenquelle wurde für die meisten Versuche mit kontinuierlichem Abzugsfeld betrieben. Aufgrund der axialen Gaszuführung und dem damit verbundenen Kontakt der Nadel zur Repellerplatte wurde diese auf Masse gehalten. Blende 1 und 2 und der Detektor wurden mit separaten Hochspannungsnetzteilen (FUG MCN-14-2000) versorgt. Abbildung 30 zeigt den räumlichen Aufbau. Repeller und Blenden sind aus poliertem Edelstahl angefertigt.

4.1.1.3 Driftstrecke

Da eine große Anzahl von Ionen zu Raumladungseffekten und damit zu einer höheren Divergenz der Ionenpakete führt, wurde eine relativ kurze Driftstrecke von nur 120 mm gewählt. Somit konnte auf Ionenlinsen und Ablenkeinheiten verzichtet werden. Da Blende 2 auf Potenzial gelegt wurde, musste die Flugstrecke ebenfalls unter Spannung gehalten werden, um die Ionen zum Detektor zu leiten. Dies geschieht mittels einer Umantelung der Driftstrecke durch ein Edelstahlrohr, das wie ein Faraday'schen Käfigs

wirkt. Die Ummantelung ist mit zahlreichen Bohrungen versehen, um einen schnellen Druckausgleich zu ermöglichen (vgl. Abbildung 30).

4.1.1.4 Simulation

Vor dem Bau des Massenspektrometers wurde dieses mittels Simion 7 ^[134] simuliert. Die Grundgeometrie des Massenspektrometers aus der CAD-Konstruktion wurde über eine Erweiterung zu Simion 7 (SL-Toolkit)² in Simion-Geometriedaten umgewandelt.

Bei der Simulation wurden im Besonderen folgende Punkte untersucht:

- Lage und Ordnung des Ortsfokus
- Günstige Lage des Ionisationsortes
- Feldverzerrungen/Felddurchgriffe durch die Löcher in der Ummantelung der Driftstrecke
- Beeinflussung der Ionen zwischen Austritt aus der Driftstrecke und Auftreffen auf den Detektor.

Abbildung 32 zeigt eine Simulation der Ionenflugbahn mehrerer Ionen gleicher Masse mit leicht unterschiedlichen Startpositionen in Abzugsfeldrichtung. Man sieht, wie die schnelleren Teilchen sich den langsameren nähern und sie schließlich im Ortsfokus (Detektorebene) einholen.

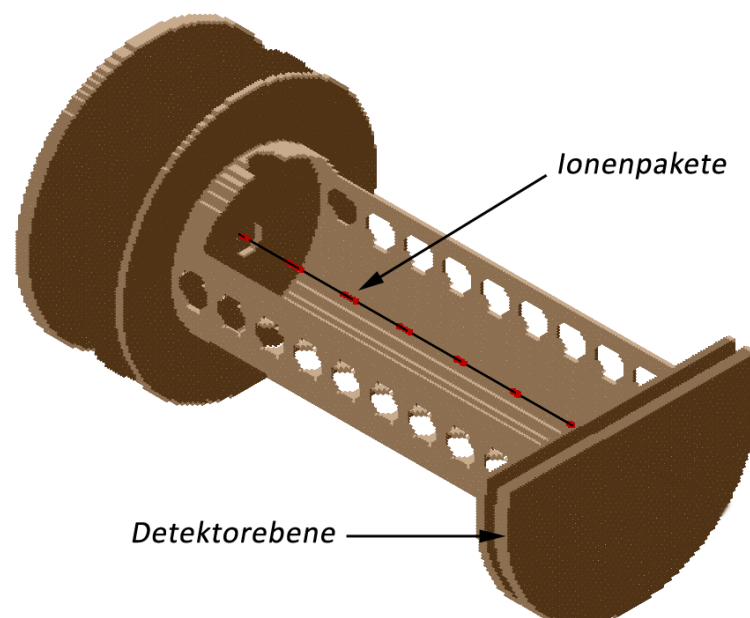


Abbildung 32: Simulation der Ionenflugbahnen vor der Anfertigung des Geräts.

² Version 8 der Software Simion enthält die CAD-Importfunktion bereits als festen Programmbestandteil.

Abbildung 33 zeigt ein Potenzialdiagramm des Flugzeitmassenspektrometers. Unverzerrte Quadrate deuten auf homogen verlaufende Feldlinien hin, während es an Stellen bei denen Felddurchgriffe erfolgen zu Verzerrungen kommt. Betrachtet man den Beginn und das Ende der Driftstrecke, so sieht man schwache Linseneffekte. Diese kommen aber aufgrund ihrer geringen Stärke und der kurzen Flugstrecke kaum zur Geltung.

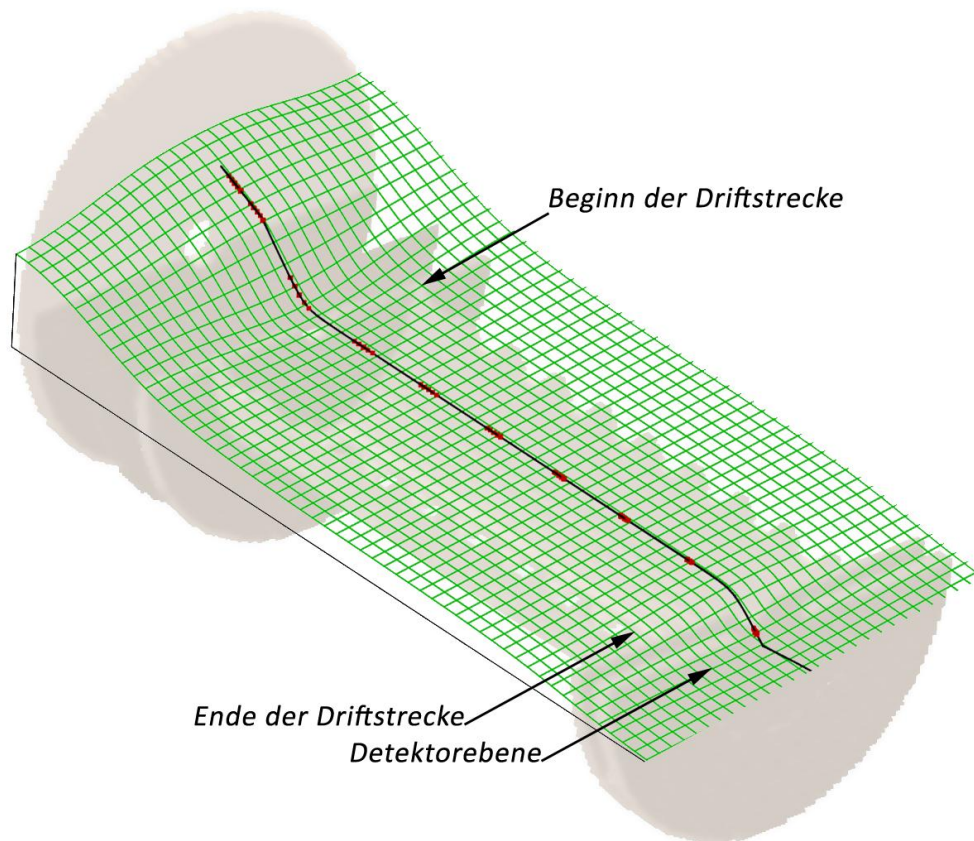


Abbildung 33: Feldverzerrung durch Felddurchgriffe und andere Störungen.

Im Bereich der feldfreien Driftstrecke konnten keine Einflüsse durch die Löcher in der Ummantelung erkannt werden, selbst dann nicht, wenn noch ein externes Feld außerhalb des Massenspektrometers (Gehäuse auf Massepotenzial) angelegt wurde. Ebenso erwiesen sich die 10–15 mm Flugstrecke, die die Ionen vom Ende der Driftstrecke bis zum Auftreffen auf die Detektorebene zurücklegen müssen als unkritisch. Die kinetische Energie der Ionen ist so hoch, dass die Feldverzerrungen keinen nennenswerten Einfluss auf die Flugbahn ausüben können (vgl. Abbildung 33). In der Tat konnten nach der Inbetriebnahme des Massenspektrometers auch keine derartigen Effekte beobachtet werden.

Die Bestimmung des Ortsfokus zweiter Ordnung erwies sich als deutlich komplizierter, da dieser durch die Geometrie der Ionisationsquelle und den Ort der Ionisation eindeutig festgelegt ist. Er kann also nicht durch Variation der Abzugsspannungsverhältnisse verändert werden.^[132] In der Simulation wurden deshalb iterativ verschiedene Span-

nungsverhältnisse für die erste und zweite Beschleunigungsstufe verwendet und die Flugbahnen von jeweils drei verschiedenen Massen (70, 100, 130 amu) an drei verschiedenen Startpunkten (Ionisationsort ± 2 mm) beobachtet. Abbildung 34 zeigt eine solche Simulation. Man sieht deutlich, dass die Steigung nach der Beschleunigung linear verläuft. Aus den Geradengleichungen dieses linearen Bereichs wurde dann der ideale Ortsfokus berechnet. Außerdem kann anhand des Punktes, an dem sich die Ionen am nächsten kommen, ein ungefährer Wert für die Linienbreite der jeweiligen Masse bestimmt werden.

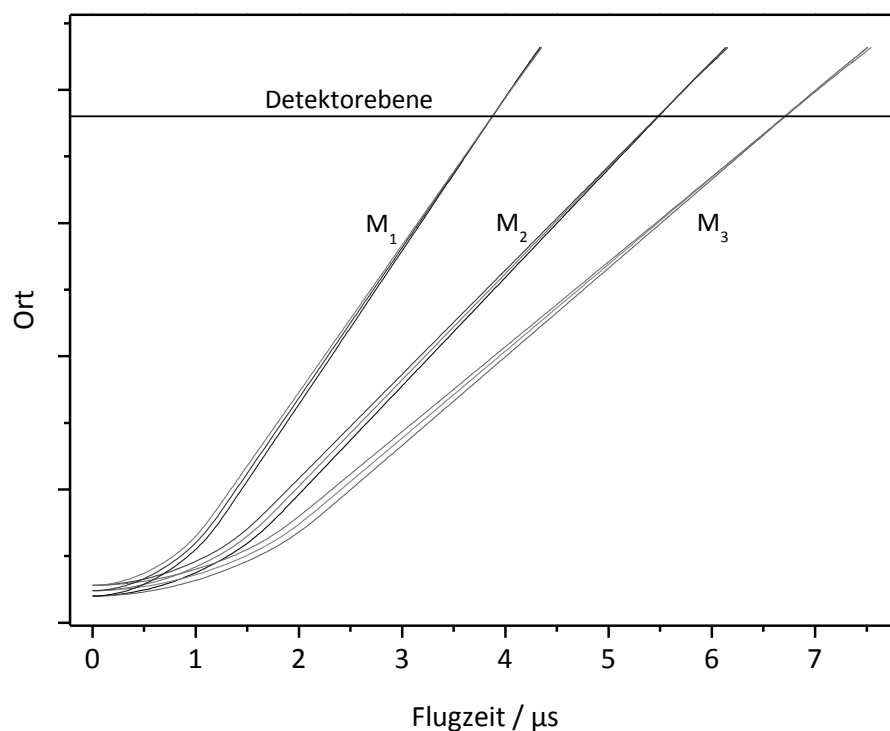


Abbildung 34: Flugbahnen für drei unterschiedliche Massen mit je drei verschiedenen Startpunkten.

Zur Überprüfung, ob der ermittelte Ortsfokus den Gesetzen erster oder zweiter Ordnung^[132] gehorcht, wurden in der Simulation 30–35 Ionen einer Masse an leicht unterschiedlichen Positionen entlang der Abzugsfeldrichtung des Flugzeitmassenspektrometers gestartet und ihre Ankunftszeit an der ermittelten Detektorebene bestimmt. Eine Auftragung der Startpositionen gegen die Flugzeit ergibt den in Abbildung 35 gezeigten Befund.

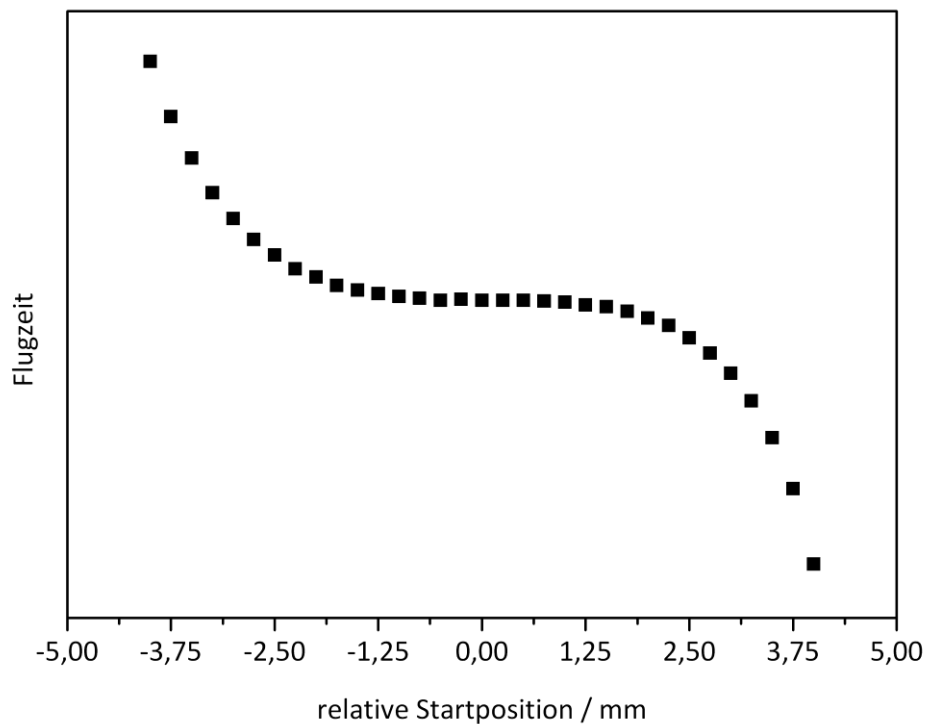


Abbildung 35: Energiekompensationskurve einer zweistufigen Ionenquelle mit Ortsfokus 2. Ordnung.

Die Energiekompensationskurve entspricht genau der Form, wie man sie für einen Ortsfokus zweiter Ordnung erwarten würde. Variiert man das Verhältnis der Potentiale an den beiden Beschleunigungsplatten in der Simulation, kann man verschiedene andere Kompensationskurven erhalten, die unterschiedliche Eigenschaften mit sich bringen. Abbildung 36 zeigt eine Kurve, die sehr nützlich bei der Durchführung von Δs -Doppelstrahlexperimenten ist (vgl. S. 1). Besonders interessant an dieser Variante ist, dass eine Ionisation an zwei verschiedenen Punkten in der Ionenquelle möglich ist, ohne dass die Auflösung deutlich schlechter wird. Eine derartige Energiekompensationskurve erhält man vergleichsweise leicht, indem man das Verhältnis der Potentiale, die an den beiden Abzugsblenden anliegen, um einen kleinen Betrag im Vergleich zur Kompensation zweiter Ordnung ändert.

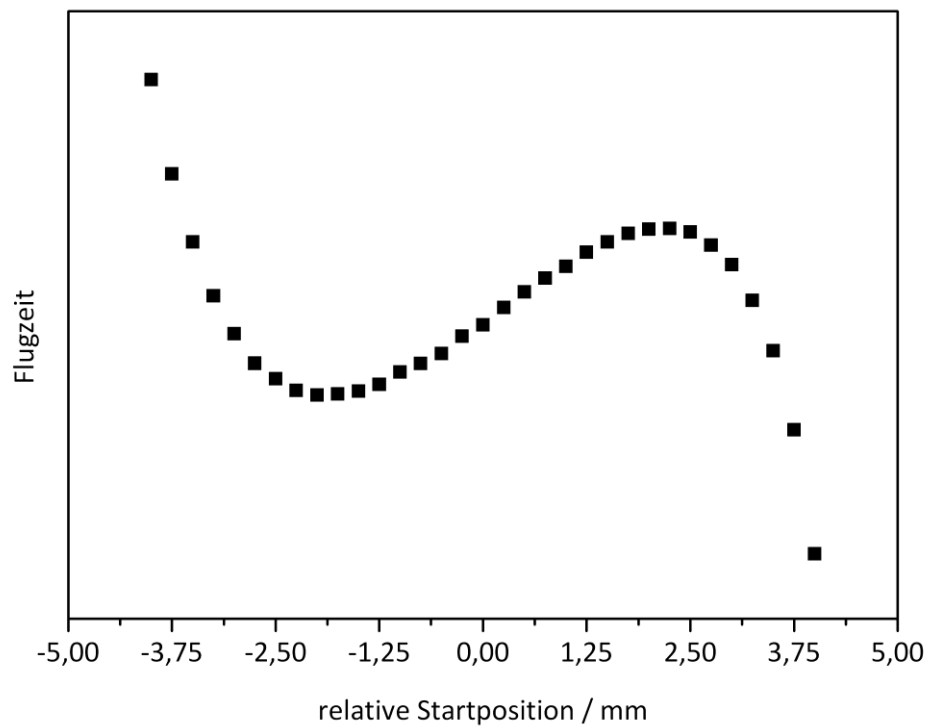


Abbildung 36: Energiekompensationskurve einer zweistufigen Ionenquelle nahe des Ortsfokus 2. Ordnung.

Ändert man das Verhältnis der Beschleunigungspotenziale weiter, so kann man sich dem Ortsfokus erster Ordnung annähern. Die detaillierten Hintergründe sowie die Vor- und Nachteile der verschiedenen Ordnungen der Ortsfokusse sind ausführlich in der Literatur diskutiert. ^[132]

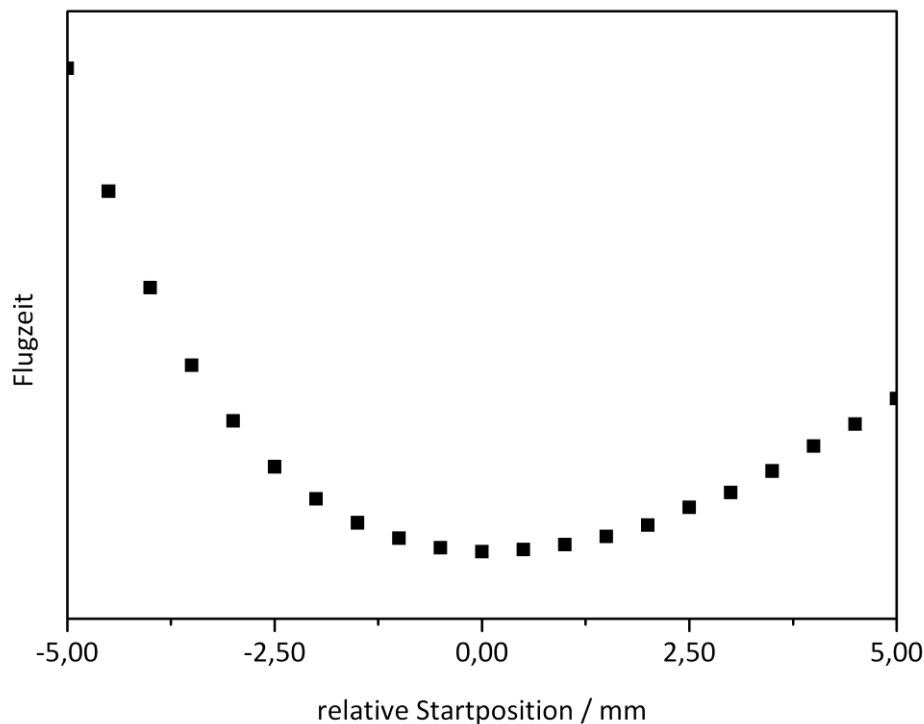


Abbildung 37: Energiekompensationskurve einer zweistufigen Ionenquelle mit Ortsfokus 1. Ordnung.

In der Simulation wurden theoretische Auflösungen des Massenspektrometers von über 2000 bei Linienbreiten von unter 1 ns berechnet, was allerdings in der Realität nicht erreichbar ist, da die Simulation nicht alle Effekte in der Ionenquelle beachtet (z. B. Raumladungseffekte) und auch nicht die technischen Begrenzungen (Detektorpeakbreite) berücksichtigt.

Tatsächlich hat sich nach der Konstruktion gezeigt, dass die Linienbreiten der Massenspektren stark durch die Laserpulslänge dominiert werden. So wurden unter idealen Bedingungen bei kontinuierlichen Abzugsfeldern Halbwertsbreiten von ca. 15 ns bei der Masse 98 amu (Auflösung 60–70) gemessen, während bei gepulsten Feldern Halbwertsbreiten von <6 ns erreicht wurden (Auflösung 150). Da die minimale Pulsbreite des Detektors ebenfalls in diesem Bereich liegt^[135], ist es sogar möglich, dass die tatsächliche Auflösung noch besser ist. Allerdings ist anzumerken, dass das zur Verfügung stehende Oszilloskop eine minimale Zeitbasis von 2,5 ns pro Datenpunkt aufweist, sodass die Messung noch kleinerer Linienbreiten mit diesem Gerät nicht möglich ist. Selbst die mit kontinuierlichem Abzugsfeld erreichbare Auflösung war für alle Experimente im Rahmen dieser Arbeit ausreichend.

4.1.1.5 Detektor

An den Ionendetektor wurden folgende Anforderungen gestellt:

- hoher dynamischer Bereich
- mechanisch robust
- aktive Oberflächen müssen luft- und feuchtigkeitsstabil sein
- Detektor muss für Laserflugzeitmassenspektrometer geeignet sein, d. h. Detektorfläche plan
- Peakhalbwertsbreiten deutlich unter Laserpulslänge

Wegen der einfachen Handhabung und der Stabilität gegenüber Luft und Luftfeuchtigkeit fiel die Wahl auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) mit diskreten Dynoden und einer feuchtigkeitsstabilen Siliziumdioxidoberfläche. Ein weiterer Grund war der höhere dynamische Bereich, der geringere Preis und die kleineren Signale durch Rauschelektronen aufgrund der geringeren Fläche des Detektors. Zugunsten dieser Faktoren wurde auf die größere Detektorfläche und die geringeren Linienbreiten von *multi channel plates* (MCP) verzichtet, da wegen der kurzen Flugstrecke von 120 mm eine Größe der Ioneneintrittsfläche von 8×10 mm ausreichte. Auch im Hinblick auf die erreichbaren minimalen Linienbreiten reichte die Peakbreite des SEV mit diskreten Dynoden von ca. 5 ns problemlos aus, da die Laserpulse bereits eine Länge von 10 ns besitzen. Der eingesetzte SEV war das Modell 14823 der Firma ETP. Er ermöglicht Verstärkungen von 10^4 bis 10^7 und arbeitet linear bis zu einer Pulshöhe von 500 mV an 50Ω ^[135]

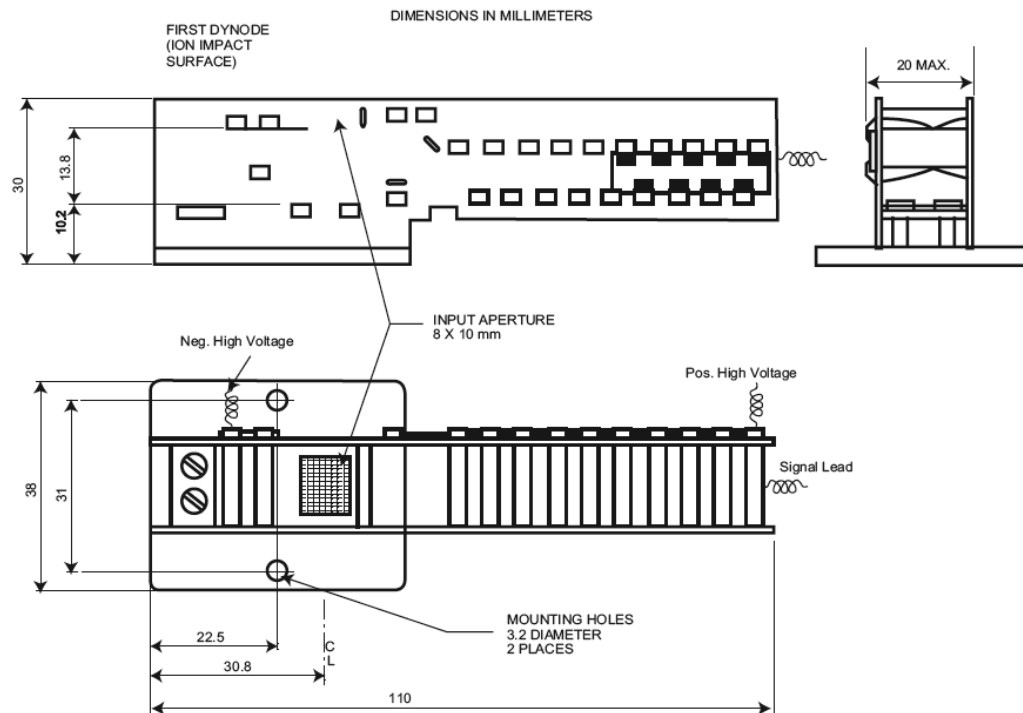


Abbildung 38: Maße des eingesetzten SEV der Firma ETP. Der Anschluss für die positive Hochspannung liegt auf Masse, der Signalausgang führt zum Oszilloskop mit 50Ω Abschluss. ^[135]

Für weitere Experimente mit längeren feldfreien Räumen und gepulsten Abzugsfeldern könnte eine Umstellung auf einen MCP-Detektor sinnvoll sein, da dieser nochmals deutlich kürzere Pulsbreiten besitzt (<1 ns). Allerdings gibt es auch im Bereich der diskreten Sekundärelektronenvervielfachers Fortschritte, die sehr kurze Pulslängen bei hohem dynamischem Bereich erwarten lassen (Modelle 14880, 14882 der Firma ETP). ^[135]

Aufgrund der Konstruktion des Flugzeitmassenspektrometers ist ein Umrüsten auf einen MCP-Detektor mit 40 mm MCP problemlos möglich.

4.1.2 Lasersysteme

Zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung kamen ein mit 355 nm gepumpter Typ-2-*midband*-OPO (VISIR2, Fa. GWU) und ein Farbstofflaser (Lumonics Hyperdye) zum Einsatz. Die benötigten festfrequenten Wellenlängen wurden durch nichtlineare Frequenzvervielfachung eines Nd:YAG-Lasers in Kristallen erzeugt.

4.1.2.1 Farbstofflaser

Der verwendete Lumonics Farbstofflaser besitzt eine Oszillator- und eine Verstärkerkette, die vom gleichen Farbstoffkreislauf versorgt werden.

Für alle Versuche wurde der Farbstofffaser mit der zweiten Harmonischen (532 nm) eines Nd:YAG-Lasers (Spectron SL400) gepumpt. Als Laserfarbstoffe kamen DCM (602–660 nm) und Sulforhodamin (585–600 nm) in Methanol zum Einsatz. Durch einen nachgeschalteten Frequenzverdoppler wird die erzeugte sichtbare Laserstrahlung in ultraviolettes Laserlicht konvertiert. Die Regelung des Winkels des Verdopplerkristalls beim Durchstimmen der Wellenlänge wurde über eine Symmetrieanalyse des Laserstrahlprofils mittels einer Quadrantenphotodiode durchgeführt.

4.1.2.2 OPO

Der OPO wurde mit der dritten Harmonischen (355 nm) eines Nd:YAG Lasers (Spectron SL800) gepumpt. Der eingesetzte Kristall ermöglichte die Erzeugung von sichtbarem Licht (*signal*-Wellenlänge) im Bereich von 460–660 nm und 720–2000 nm im infraroten Bereich (*idler*-Wellenlänge). Durch Frequenzverdopplung war es auch hier möglich, den ultravioletten Bereich zu erschließen. Der Kristallwinkel wurde aber in diesem Fall durch eine interne Fünf-Punkt-Kalibration gesteuert und nicht aktiv geregelt wie im Falle des Farbstofflasers. Damit konnten auch schnelle Wellenlängen-Scans mit großen Schritten aufgenommen werden.

Im direkten Vergleich fallen bei OPO und Farbstofflaser folgende Unterschiede auf, welche die Einsatzmöglichkeiten der beiden Systeme beschränken:

Die Linienbreite des Typ-2-OPO-Systems liegt im Bereich von 3–4 cm^{-1} und ist damit um eine Größenordnung höher als die eines Farbstofflasers mit typischen Linienbreiten von ca. 0,1 cm^{-1} . Der OPO eignet sich deshalb nur begrenzt für hoch aufgelöste Spektroskopie.

Je nach Mechanik und Kristall kann ein OPO über mehrere hundert Nanometer durchgestimmt werden und ist damit für große Scanbereiche ideal, für die bei einem Farbstofflaser mehrere verschiedene Farbstoffe benötigt würden.

Allerdings sind Farbstofflaser deutlich robuster und unempfindlicher gegen Temperaturschwankungen und Erschütterungen.

Der eingesetzte Typ-2-OPO besitzt stark unterschiedliche Strahldivergenzen. In der Vertikalen ist sie um ein Vielfaches höher als in der Horizontalen. Dies erschwert den Einsatz des OPO bei langen Lichtwegen oder bei Doppelstrahlexperimenten mit unterschiedlichen Strahlengängen.

4.1.2.3 Festfrequente Laser

Nd:YAG

Die verschiedenen Harmonischen des Nd:YAG Lasers wurden durch Frequenzkonversion in nichtlinearen Kristallen bereitgestellt. Die zweite Harmonische (532 nm) zum Pumpen des Farbstofflasersystems wurde durch Frequenzverdopplung in einem KDP-Kristall erzeugt. Durch Mischen der fundamentalen Wellenlänge (1064 nm) des Lasers mit der zweiten Harmonischen in einem KDP-Kristall ist die zum Pumpen des OPO-Systems benötigte Wellenlänge von 355 nm zugänglich.

Für einige Experimente wurde die fünfte Harmonische (213 nm) des Nd:YAG-Lasers verwendet. Diese kann auf zwei Arten erzeugt werden: entweder durch Mischen der vierten Harmonischen (266 nm) mit der Fundamentalwellenlänge oder durch Mischen der zweiten und dritten Harmonischen. Die erste Methode hat den Vorteil, dass für die Verfünfachung kein weiteres Phasenplättchen benötigt wird, da die Polarisierungen der beiden Laserwellenlängen bereits korrekt zueinander stehen. Als nichtlineares Material wurde BBO verwendet. Benötigte Parameter wie Schnittwinkel und korrekte Polarisation der Eingangswellen wurden mittels des Programms SNLO^[136] ermittelt oder der Literatur^[137] entnommen. Der ermittelte Schnittwinkel beträgt 52,1°. Bezogen wurde der Kristall von der Firma Foctek.

ArF Excimer Laser

Der eingesetzte Excimer Laser der Firma TUI Laser wird mit einer speziellen Gasmischung betrieben, die von der Firma Spectra Gases bezogen wurde. Die Bezeichnung der verwendeten Mischung lautet: *TUI MIXCTMN-ARFV2.0*. Der Laser emittiert Strahlung mit einer Wellenlänge von 193 nm und besitzt ein nahezu rechteckiges Strahlprofil mit einer Kantenlänge von 10 × 5 mm. Das Lasersystem kann Wiederholraten von bis zu 200 Hz bei Pulsleistungen von ca. 10 mJ erreichen. Die Pulsdauer beträgt ca. 20 ns. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Laser benutzt, um Referenz-MPI-Massenspektren einiger Ketone aufzunehmen.

4.1.3 Messanordnungen

Die Versuchsanordnung wurde im Rahmen der Arbeit mit unterschiedlichen Versuchsaufbauten mit Laserionisation gekoppelt. Im folgenden Teil sind die verschiedenen Anordnungen näher beschrieben. Lasermassenspektren, MPI-Scans und die Bestimmung des CD-Effekts in der Ionenausbeute wurden im Aufbau für sequenzielle Messungen aufgenommen, während für die Doppelstrahlexperimente kompliziertere Aufbauten zum

Einsatz kamen. Im Folgenden findet sich eine Beschreibung der benutzten Messanordnungen.

4.1.3.1 Aufbau für sequenzielle Messungen

Der grundlegende Aufbau für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist ein einfacher Einstrahl Aufbau (vgl. Abbildung 39) mit einem optischen Element, welches das linear polarisierte Laserlicht in zirkular polarisiertes konvertiert, bevor es in die Ionenquelle fokussiert wird. Als Lichtquelle dient entweder das Typ-2-OPO-System oder der frequenzverdoppelte Farbstofflaser. Das frequenzverdoppelte Licht, das den Laser verlässt, ist bereits zu einem sehr hohen Grad linear polarisiert, weshalb es direkt durch ein $\lambda/4$ -Plättchen zur Umwandlung in CPL gelenkt wird. Über eine konvexe Linse wird das Laserlicht dann in die Ionenquelle fokussiert. Am Austrittsfenster der Ionenquelle befindet sich noch ein Messgerät, welches die Leistung jedes Laserpulses aufzeichnet. Bringt man vor dem Leistungsmesskopf einen drehbar montierten Linearpolarisator an, ist es möglich, die Qualität der Zirkularpolarisation zu überprüfen (vgl. S. 74).

Für die Zweifarbexperimente wird noch ein weiterer Strahlengang mit einer festfrequenten Laserwellenlänge (213 nm) senkrecht zum ersten Strahl in die Ionenquelle fokussiert. Dieser Strahl besitzt eine lineare Polarisation.

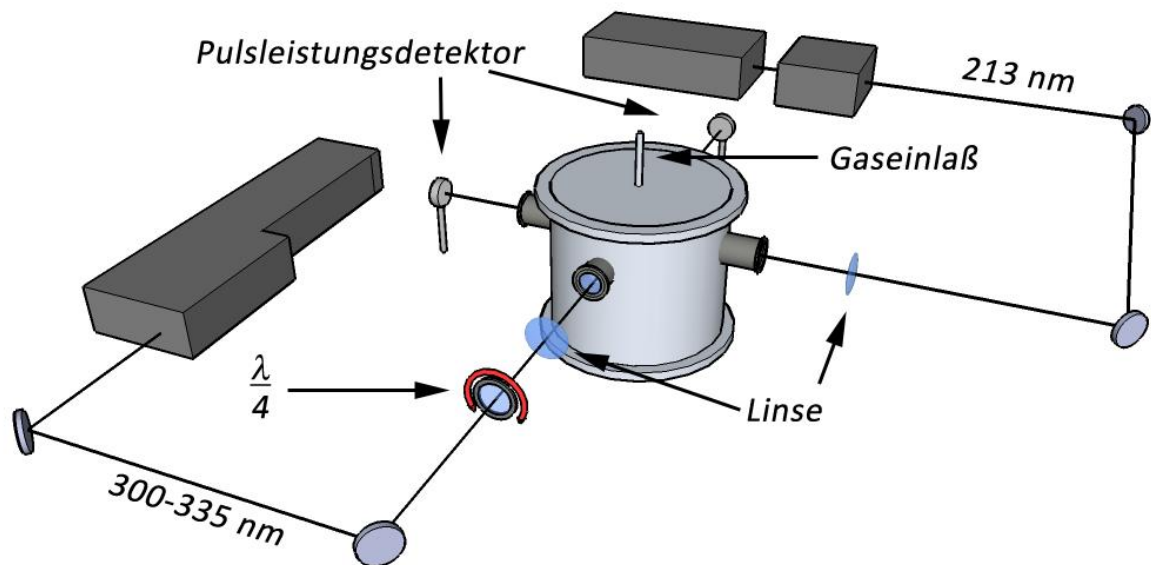


Abbildung 39: Prinzipieller Aufbau zur sequenziellen Messung des CD-Effekts in der Ionenquelle.

Durch Drehung des $\lambda/4$ -Plättchens kann Richtung und Grad der Zirkularpolarisation eingestellt werden (vgl. Seite 48). Der Halterung des Verzögerungsplättchens kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie wesentlich zur Genauigkeit der Messungen beiträgt.

Im einfachsten Fall befindet sich das $\lambda/4$ -Plättchen in einer manuell drehbaren Präzisionsfassung mit gradgenauen Teilkreisen (Abbildung 40). Über eine Feingewindeschraube kann die Fassung justiert werden.



Abbildung 40: Drehfassung zur Montage der Verzögerungsplättchen.

Für automatisierte Messungen wird die Richtung der Zirkularpolarisation von Zeit zu Zeit geändert. Hierzu muss das Plättchen um exakt 90° gedreht werden. Der Mechanismus, der dies ausführt, muss folgenden Anforderungen genügen:

- Schnelle Rotation: Aus Gründen der Messgenauigkeit ist ein häufiger Wechsel sinnvoll. Da während der Rotation des Verzögerungsplättchens keine Messung stattfindet, sollte sie möglichst schnell erfolgen, um keine Messzeit zu verschwenden.
- Präzise, reproduzierbare Positionierung: Da der Winkel zwischen den Kristallachsen des Verzögerungsplättchens und der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts über Grad und Richtung der Zirkularpolarisation entscheidet, ist eine präzise Positionierung absolut essentiell. Des Weiteren muss bei jedem Messzyklus die Positionierung wieder identisch zum vorhergehenden sein (Reproduzierbarkeit).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Halterung entwickelt, die diese Voraussetzungen erfüllt. Die Halterung besteht aus sandgestrahltem Aluminium und besitzt eine kugellagerte Drehfassung. Die Kopplung zwischen Fassung und Motor erfolgt spielfrei über einen Zahnriemen. Als Motoren wurden sowohl ein Servomotor als auch ein Schrittmotor mit *Microstep*-Steuerung (64 Teilschritte) getestet. Letzterer hat sich als vielseitiger erwiesen und besitzt eine höhere Positionierungsgenauigkeit. Vor jeder neuen Messserie wird der Nullpunkt des Motors gegen einen Mikroschalter kalibriert (vgl. Abbildung 41). Für die 90° -Drehung benötigt dieser Aufbau weniger als 0,2 s und die reproduzierbare Positionierungsgenauigkeit liegt bei ca. $0,25^\circ$. Die Schrittmotorsteuerung wurde mit einem Modul der Firma Trinamic (TMC M-310) realisiert, das die Steu-

erung von bis zu drei Schrittmotoren ermöglicht. Das Modul kann über die serielle Schnittstelle gesteuert werden und wurde so in das LabView™-Messprogramm^[138] eingebunden.

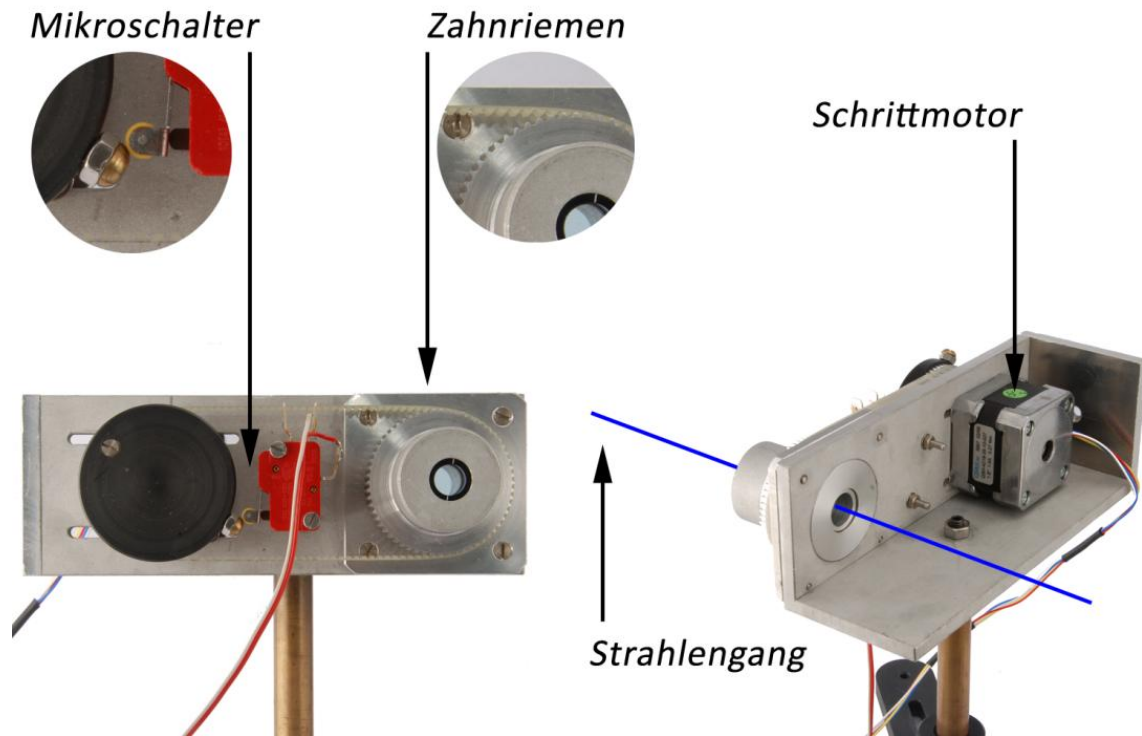


Abbildung 41: Schrittmotorhalterung zur schnellen Variation des Polarisationszustandes.

Ein wesentliches Problem bei der Messung ist, dass die Ionenausbeute für RCPL und LCPL bei dieser Methode nicht gleichzeitig, sondern nacheinander, also sequenziell gemessen wird. Im Falle von Druck- oder Laserenergie-Drifts führt dies zu systematischen Fehlern der Messung, die nicht durch Mittelung der Messungen zu kompensieren sind.^[139] Dies gilt ebenso für zeitliche Veränderungen im Ausstrahlungsprofil des Lasers, wie wir sie z. B. bei unserem OPO-System beobachten konnten. Eine mögliche Abhilfe stellen Simultanmethoden dar, die durch Doppelstrahlbauten realisiert werden können. Im folgenden Abschnitt wird der zugehörige experimentelle Aufbau besprochen. Die Messergebnisse und deren Auswertung finden sich ab Seite 134.

4.1.3.2 Doppelstrahl Aufbau

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, simultan MPI-Messungen in einem Flugzeitmassenspektrometer durchzuführen:

- Beide Ionisationsprozesse werden zu leicht unterschiedlichen Zeiten am gleichen Ort in der Ionenquelle durchgeführt.^[140] Wegen der dafür nötigen zeitlichen Verzögerung wird diese Methode Δt -Variante genannt.

- Die zweite Methode, Δs genannt, nutzt den Umstand, dass eine Ionisation an zwei verschiedenen Orten in der Ionenquelle entlang der Abzugsrichtung auch zu zwei getrennten Massenpeaks führt, wenn die Ionenentstehungsorte außerhalb des Korrekturbereichs der Wiley–McLaren-Ionenquelle liegen (vgl. Abbildung 92). Man kann hierbei aber die besonderen Eigenschaften einer zweistufigen Ionenquelle nutzen und trotzdem eine gute Auflösung erhalten (vgl. S. 138).

Beide Methoden führen sozusagen zu zwei Massenspektren in einem (vgl. S. 135 ff).

Δt -Aufbau: Verzögerte Ionisation am gleichen Ort innerhalb der Ionenquelle

Als Laserquelle dient die Signalwelle des Typ-2-OPO mit anschließender Frequenzverdopplung. Die Laserstrahlung wird über einen $\lambda/2$ -Quarz-Fresnelrhombus auf einen Polarisationsstrahlteiler (Glan Laser Prisma mit Luftspalt) gelenkt. Über den Drehwinkel des Fresnelrhombus kann das Teilungsverhältnis zwischen den beiden Strahlen eingestellt werden. Diese verlassen den Strahlteiler zueinander senkrecht polarisiert. Der in einem Winkel von ca. 70° zum einfallenden Lichtbündel reflektierte Strahl besitzt eine vertikale, der andere Strahl eine horizontale Polarisation. Ein Strahl wird nun über ein achromatisches $\lambda/4$ -Plättchen in zirkular polarisiertes Licht verwandelt und über eine Quarzlinse in die Ionenquelle fokussiert. Der zweite Arm durchläuft zunächst noch eine Verzögerungsstrecke von 10 m, bevor er in Licht der entgegengesetzten Drehrichtung konvertiert und ebenfalls in die Ionenquelle fokussiert wird (Abbildung 42). Beide Fokusse liegen an derselben Stelle im Gasstrahl, bzw. der Achse der Ionenoptik (vgl. Abbildung 43).

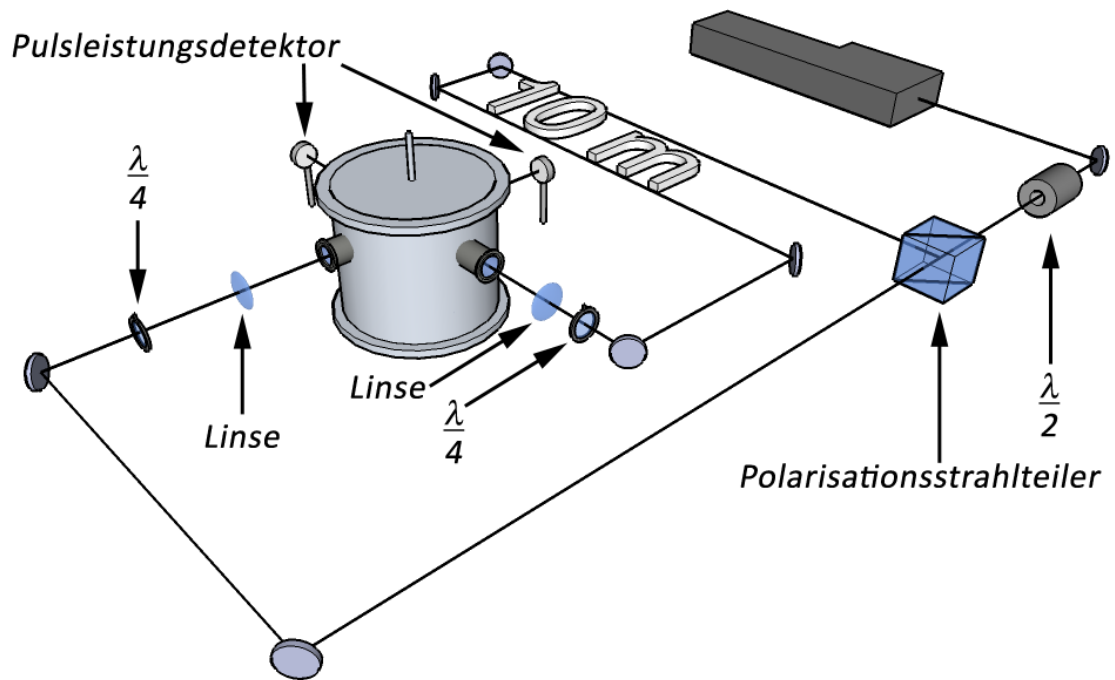


Abbildung 42: Schematischer Aufbau des Δt -Doppelstrahlxperiments.

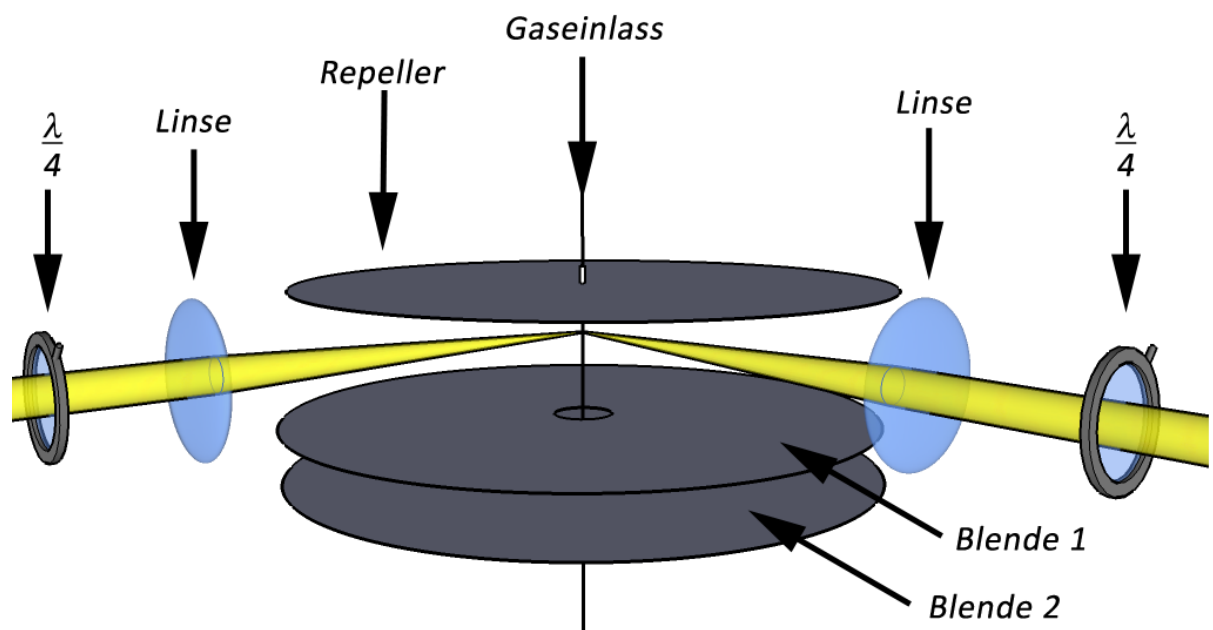


Abbildung 43: Räumliche Fokussierung beim Δt -Doppelstrahlxperiment; die beiden Laserstrahlen treffen zeitlich verzögert (30 ns) am selben Ort ein.

Aufgrund der starken Divergenz des OPO-Laserstrahls vor allem in vertikaler Richtung wird allerdings ein Teleskop benötigt, das den Laserstrahl auf die gleiche Strahlform und -größe wie beim unverzögerten Strahl bringt. Dies ist vor allem deshalb nötig, da der minimale Laserfokus (Beugungsbegrenzung) vom Strahldurchmesser vor der konvexen

Linse abhängt. Die $\lambda/4$ -Plättchen befinden sich in Drehhalterungen mit gradgenauen Teilkreisen (vgl. Abbildung 40) (Zur präzisen Einstellung des Winkels zwischen der Polarisationssebene des einfallenden Lichts und Kristallachse des Verzögerungsplättchens). Die konvexen Quarzlinsen sind auf xyz-Verschiebetischen montiert, um eine exakte, reproduzierbare Einstellung der beiden Laserfokusse zu ermöglichen.

Δs -Aufbau: Simultane Ionisation an verschiedenen Orten innerhalb der Ionenquelle

Auch hier dient der Typ-2-OPO als Strahlungsquelle. Der restliche Aufbau (vgl. Abbildung 44) ist allerdings deutlich einfacher als die Δt -Variante. Die verdoppelte Laserstrahlung wird über einen $\lambda/2$ -Fresnelrhombus auf den Strahlteilerwürfel gelenkt. Die beiden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen werden dann über zwei möglichst identische optische Wege durch $\lambda/4$ -Plättchen in zueinander entgegengesetzt polarisiertes Licht konvertiert und schließlich auf zwei verschiedene, ca. 2 mm voneinander entfernte Punkte in der Ionenquelle fokussiert (vgl. Abbildung 45).

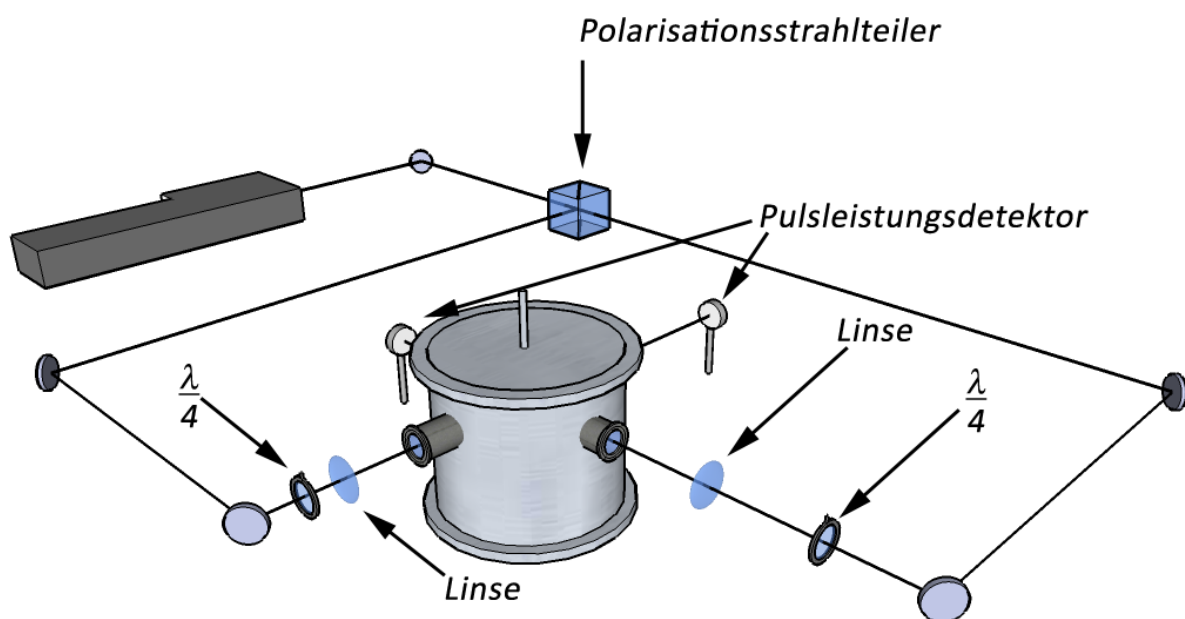


Abbildung 44: Schematischer Aufbau des Δs -Doppelstrahl-Experiments.

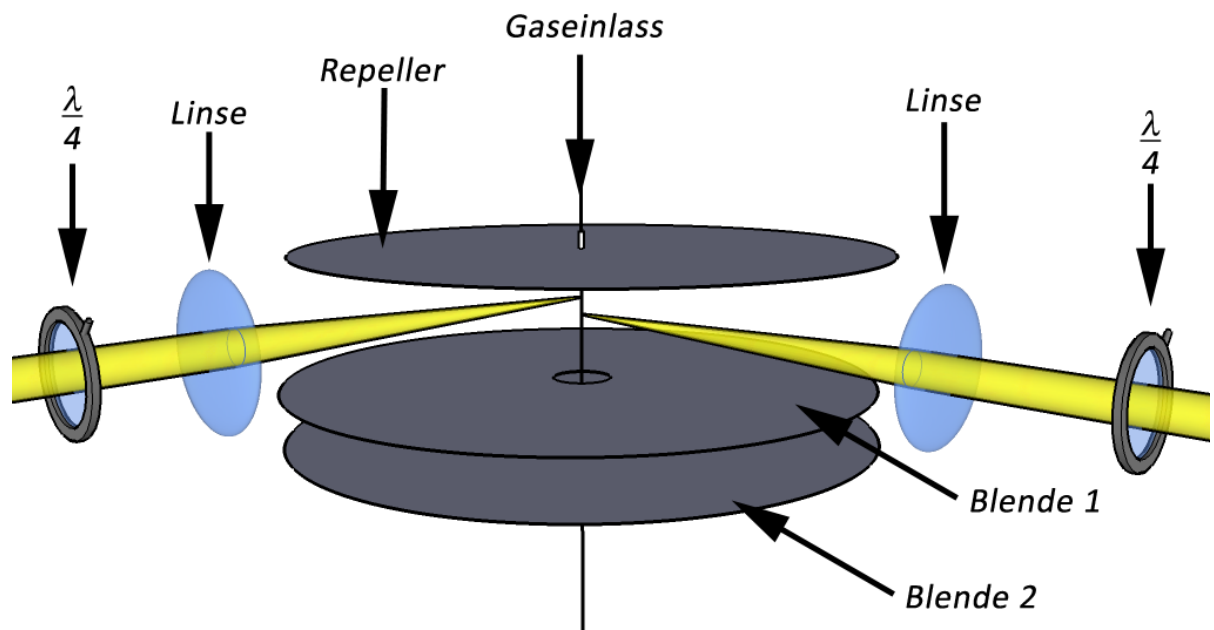


Abbildung 45: Räumliche Fokussierung beim Δs -Doppelstrahlexperiment; die beiden Laserstrahlen treffen gleichzeitig an verschiedenen Orten ein.

Die Position der Fokusse kann über Mikrometerschrauben an den xyz-Verschiebetischen angepasst werden. An den beiden Ausgängen der Vakuumkammer befinden sich Lichtleitfasern mit vorgeschalteten Fluoreszenzkonvertern, die das Licht auf eine gemeinsame schnelle Photodiode (BPX65, Schaltplan vgl. S. 172) leiten. Dieser Aufbau ermöglicht die Bestimmung der exakten Verzögerung.

Beide Varianten benutzen ein kontinuierliches Abzugsfeld. Prinzipiell würde die Δs -Methode aber auch mit gepulsten Abzugsfeldern arbeiten, die Δt -Methode dagegen nicht. Durch gepulste Abzugsfelder wären schmalere Linienbreiten möglich, was die Δs -Methode deutlich überlegen erscheinen lässt.

4.1.4 Datenerfassung

Die gesamte Datenerfassung wurde durch ein in LabView™ 7.1 ^[138] geschriebenes Programm durchgeführt. Der verwendete Computer verfügte über eine 16 Bit-analog-digital-Wandler-Karte (Meilhaus ME-4610) mit zusätzlichen digitalen Ein- und Ausgängen und über eine Multiportkarte mit acht seriellen Schnittstellen.

Die Datenerfassung kann in drei Teilbereiche aufgeteilt werden: die Erfassung der Massenspektren über ein digitales Speicheroszilloskop, die Messung von Ionenströmen durch analoge Integratoren und die zeitliche Synchronisation mehrerer Laser bei Zweifarbexperimenten.

4.1.4.1 *Massenspektren*

Ein schematischer Überblick über die an der Datenerfassung und Experimentalsteuerung beteiligten Bestandteile findet sich in Abbildung 46.

Das Detektorsignal des Massenspektrometers wurde an einem 50-Ohm-Eingang eines digitalen Speicheroszilloskops (LeCroy LC9450) mit einer Speichertiefe von 20000 Punkten angeschlossen. Die Digitalisierung erfolgt für jeden Puls mit einer Genauigkeit von 8 Bit, erreicht aber durch die Mittelung mehrerer Pulse 11 Bit. Die kürzeste Zeitbasis beträgt 2,5 ns pro Speicherpunkt. Das Oszilloskop wurde über die GPIB-Schnittstelle an den Messrechner angeschlossen (vgl. Abbildung 46). Zur Erfassung von Massenspektren wurden im Allgemeinen über 20 bis 200 Laserpulse gemittelt, um das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren zu verbessern.

4.1.4.2 *MPI-Scans und CD-Bestimmung in der Ionenausbeute*

Zur Bestimmung des CD-Effekts in der Ionenausbeute bei MPI wurden vier Analog-integratoren vom Typ SR250 der Firma Stanford Research Systems (SRS) verwendet. Diese liefern eine der Fläche des integrierten Ionensignals proportionale Spannung zwischen -10 und $+10$ V, die dann über eine 16 Bit-analog-digital-Wandlerkarte (Meilhaus ME-4610) durch das Computerprogramm eingelesen wird. Durch eine Synchronisation der Integration und der anschließenden Wandlung auf den Laserpuls konnten die Spannungen von vier Integratoren in Echtzeit (10 Hz) aufgezeichnet werden. Vor jeder Messserie wurde der Strahlengang durch einen mechanischen Verschluss unterbrochen und eine Basislinie erfasst. Diese wurde dann von den ermittelten Werten abgezogen. Die so aufgezeichneten Rohdaten werden durch ein in Origin C^[141] geschriebenes Programm ausgewertet, das den CD in der Ionenausbeute und die Statistik ermittelt.

Abbildung 46 zeigt schematisch die gesamte Datenerfassung mit allen Signalwegen:

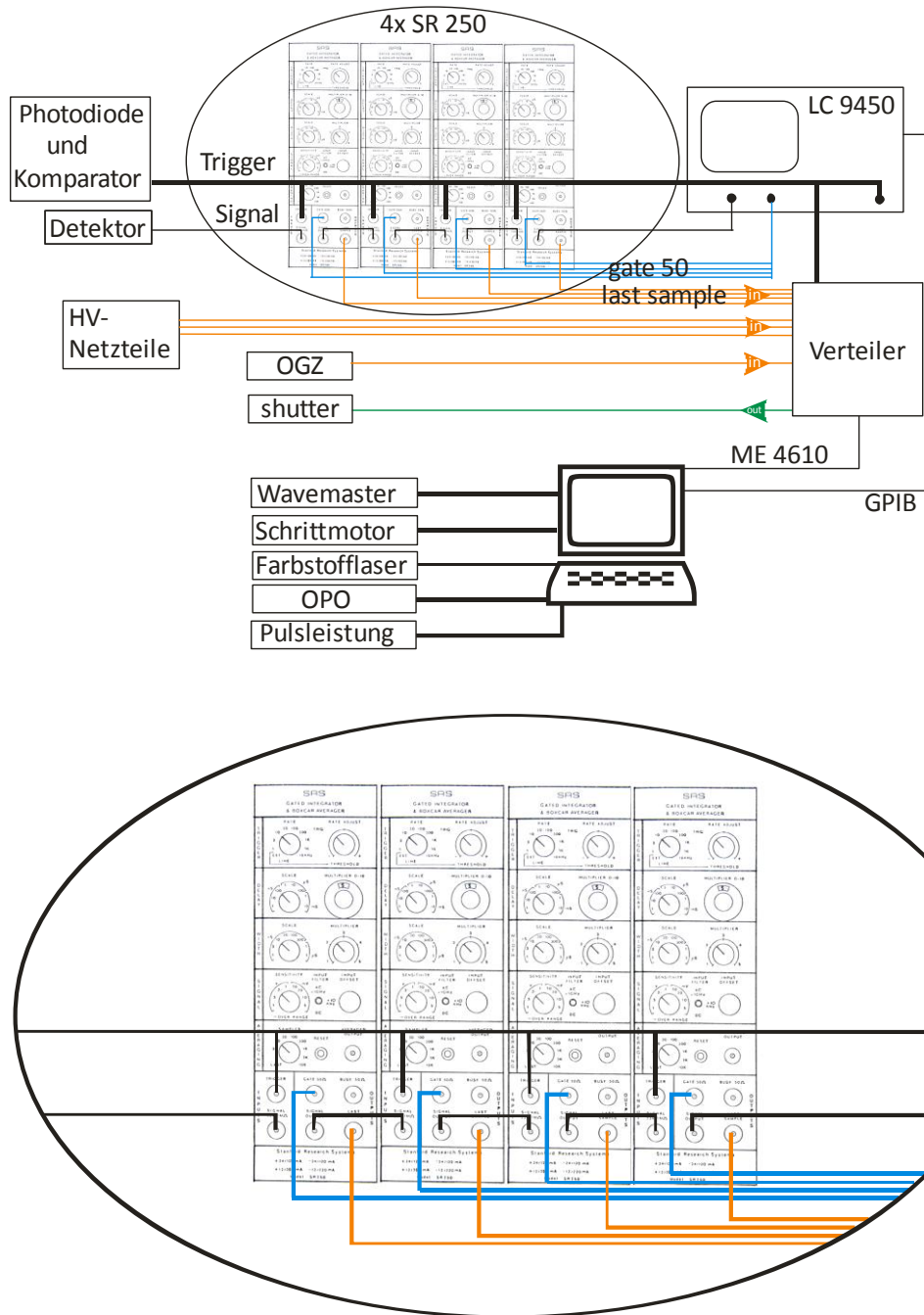


Abbildung 46: Schema aller Signalwege bei der Datenerfassung der Experimente.

4.1.4.3 Lasersynchronisation

Bei Experimenten mit nur einem Lasersystem wurde der Pumplaser extern von einem 10 Hz-Trigger versorgt. Der Güteschalter (Qswitch) des Nd:YAG Lasers und damit die eigentliche Laseremission wird dann von der internen Elektronik des Lasernetzgeräts ausgelöst.

Zur Kopplung von zwei Lasersystemen müssen die beiden Güteschalter extern so ausgelöst werden, dass sich die beiden resultierenden Laserpulse überlappen. Diese Überlappung muss so exakt wie möglich sein, da die Laserpulse selbst nur Halbwertsbreiten von ca. 10 ns besitzen. Durch die Verwendung von getriggerten digitalen Verzögerungsschaltungen (*Digitaldelays*) konnte dabei eine Überlappung mit einem Jitter von ca. 1 ns erreicht werden. Abbildung 47 zeigt das Blockschaltbild für die Lasersynchronisation:

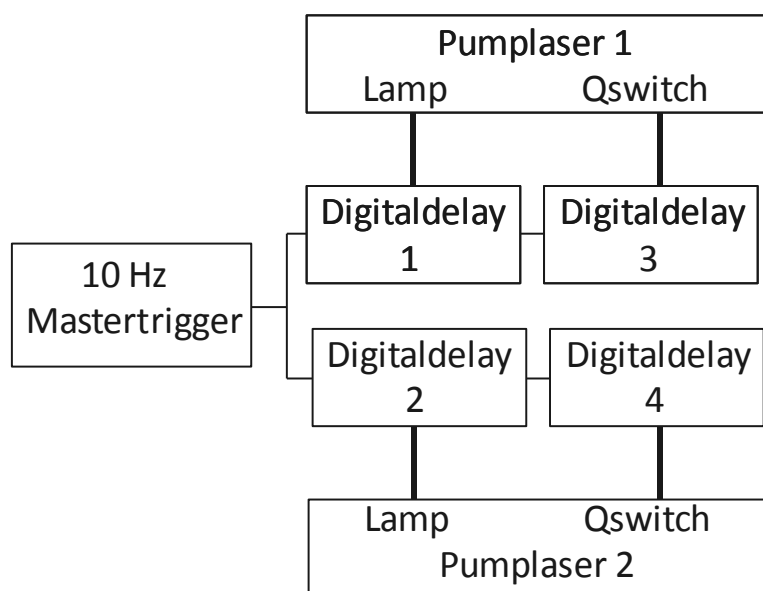


Abbildung 47: Blockdiagramm der digitalen Verzögerung zur Lasersynchronisation.

Im Laufe der Arbeit wurde festgestellt, dass beide verwendeten Spectron-Pumplaser eine bis auf wenige Nanosekunden gleiche Verzögerung zwischen Triggerung des Güteschalters und Laseremission besitzen. Deshalb wurden die *Digitaldelays* 3 und 4 durch ein einzelnes ersetzt und die verbleibende Verzögerung durch leicht unterschiedliche Kabellängen ausgeglichen. Dies erleichterte die Handhabung und erhöhte die Genauigkeit.

Zur Überprüfung der zeitlichen Laserstrahlüberlappung wurde die ultraviolette Laserstrahlung am Ausgang des Massenspektrometers auf zwei fluoreszierende Plättchen gelenkt und dieses Licht dann in zwei Lichtleitfasern eingekoppelt, die auf eine elektrisch vorgespannte, schnelle PIN-Photodiode (BPX65, Anstiegszeit 1 ns, vgl. S. 172) führten. Die Fluoreszenzplättchen – im einfachsten Fall weißes Papier – waren nötig, da die verwendeten Lichtleitfasern im UV eine hohe Eigenabsorption besitzen und die Photodiode

lediglich mit einem normalen Glasfenster bestückt war, das im UV-Bereich nicht durchlässig ist. Durch diese Anordnung konnten beide Laserpulse auf einem Kanal des Digitaloszilloskops angezeigt und ihre Überlappung optimiert werden.

4.1.5 Kontrollgeräte

4.1.5.1 Wellenlängenkalibration

Wellenlängenmessgerät

Die Integration eines Wellenlängenmessgerätes der Firma Coherent (Wavemaster) in den Messaufbau ermöglichte eine genaue Wellenlängenkalibration der Messungen. Das Gerät wurde über die serielle Schnittstelle angesprochen. Über eine Lichtleitfaser wurde ein Reflex aus der SHG des Farbstofflasers in das Messgerät eingekoppelt. Es wurde also die unverdoppelte Wellenlänge bestimmt, da diese zum einen eine höhere Intensität aufweist, was die Messung erleichtert, da die Lichtleitfasern und Detektoren im UV-Bereich hohe Verluste bzw. eine geringere Empfindlichkeit aufweisen. Das Wellenlängenmessgerät kalibriert sich selbstständig gegen die Spektrallinien einer interne Referenzlampe mit Neonfüllung und zeigt die Wellenlänge in Luft oder im Vakuum an. Die Wellenlängengenauigkeit des Geräts im Messbereich von 380–1096 nm beträgt mindestens 0,005 nm. Über die im Rahmen der Arbeit erstellten LabView-Programme ^[138] kann das Gerät ferngesteuert und ausgelesen werden.

Optogalvanische Zelle

Vor der Anschaffung eines Wellenlängenmessgerätes wurden die Spektren über die simultane Erfassung eines Spektrums mittels einer selbstgebauten optogalvanischen Zelle (OGZ) kalibriert. Im Prinzip werden hierbei die Atomlinien der Edelgasfüllung (Neon) einer Hohlkathodenlampe gemessen. Da die Linienbreite von atomaren Übergängen sehr gering ist, lässt sich über die OGZ auch die Linienbreite des Lasers bestimmen. Auch hier wurde ein Reflex aus der SHG über eine Lichtleitfaser in das Messgerät eingekoppelt. Das analoge Ausgangssignal der OGZ wurde dann über die analog-digital-Wandlerkarte erfasst und gleichzeitig mit dem normalen Spektrum aufgezeichnet. Die möglichen Linien, ihre Wellenlängen und ihre zu erwartenden Intensitäten lassen sich im NIST Atomspektrenkatalog ^[142] nachschlagen. Je nach Qualität der Einkopplung des Laserlichts in die OGZ können gerade die wenig intensiven Linien nicht immer beobachtet werden. Die Kalibration wurde deshalb an Linien mit hoher Intensität vorgenommen. Tabelle 6 enthält eine Liste besonders intensiver Neonlinien im verwendeten Wellenlängenbereich:

594,4834 nm	630,4789 nm	640,2246 nm	659,8953 nm
607,4338 nm	633,4428 nm	650,6528 nm	667,8276 nm
614,3062 nm	638,2991 nm	653,2882 nm	671,7043 nm

Tabelle 6: Intensive Neonlinien für die Wellenlängenkalibration mittels der OGZ.

Da das in die OGZ eingekoppelte Licht noch unverdoppelt ist, muss dies bei der Kalibration berücksichtigt werden. Zur exakten Wellenlängenkalibration muss außerdem eine Vakuumkorrektur durchgeführt werden. Allerdings hat die Verwendung des unverdoppelten Lichts den Vorteil, dass im Sichtbaren mehr intensive Linien zu finden sind als im UV, dass die Lichtleitfasern weniger Eigenabsorption aufweisen und dass die unverdoppelte Laserintensität wesentlich höher ist als die verdoppelte. Der generelle Nachteil der OGZ ist, dass die Wellenlängenbestimmungen nur an diskreten Stellen im Spektrum möglich sind, während der Wavemaster bei beliebigen Wellenlängen misst. Bei der OGZ-Kalibration muss also immer ein Spektrum des relevanten Bereichs erfasst werden. Idealerweise nimmt man dieses simultan zur eigentlichen Messung auf.

Kontrolle der Zirkularpolarisation

Zur Überprüfung der Zirkularpolarisation des Laserlichts wird ein drehbarer Linearpolarisator vor einem Leistungsmesskopf montiert. Liegt zirkular polarisiertes Licht vor, muss unter jedem Winkel die gleiche Leistung pro Zeit auf den Messkopf eingestrahlt werden. Bei elliptisch oder linear polarisiertem Licht kommt es dagegen zu einer winkelabhängigen Leistungsvariation am Detektor. Aus dem Verhältnis von Minimum und Maximum dieser Variation kann die Qualität der Zirkularpolarisation bestimmt werden. Durch die Messung in Schritten von je 15° und Mittelung über 100 Laserpulse ließ sich eine ausreichend hohe Genauigkeit erreichen. Abbildung 48 zeigt das Ergebnis eines solchen Experiments, allerdings mit kleinerer Schrittweite als im Routinebetrieb eingesetzt. In der Position 0° relativ zur Linearpolarisation des Laserlichts bewirkt das Verzögerungsplättchen keinen Effekt, während in der Position 45° der maximale Grad der Zirkularpolarisation erreicht wird.

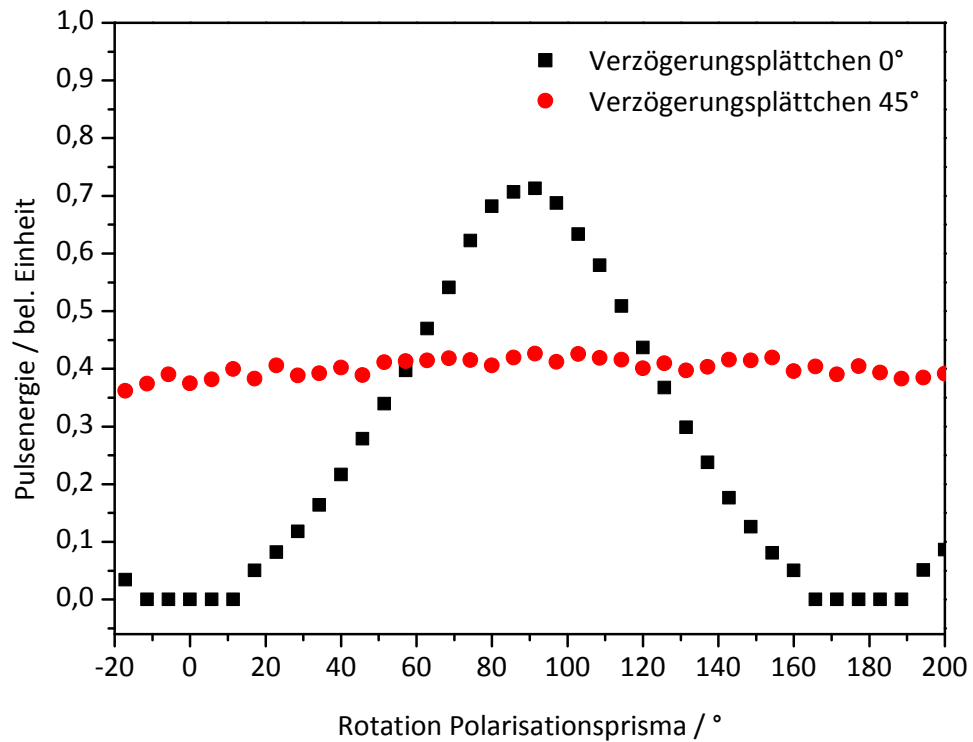


Abbildung 48: Messung der Qualität des zirkular polarisierten Laserlichts.

Betrachtet man die Ergebnisse für das CPL genauer, so sieht man, dass die Kurve ebenfalls eine leichte Abhängigkeit vom Drehwinkel des Prismas besitzt. In diesem Beispiel finden sich immer noch Schwankungen im Bereich von 5–10 % des jeweiligen Messwertes, die zudem noch von Fluktuationen überlagert werden, die vermutlich von statistischen Schwankungen des Lasers und des Leistungsmesskopfs stammen. Durch eine genaue Justage des Verzögerungsplättchens lässt sich die Abhängigkeit vom Drehwinkel unter den Rauschpegel absenken. Damit ergibt sich dann ein Grad der Zirkularpolarisation von >95 %.

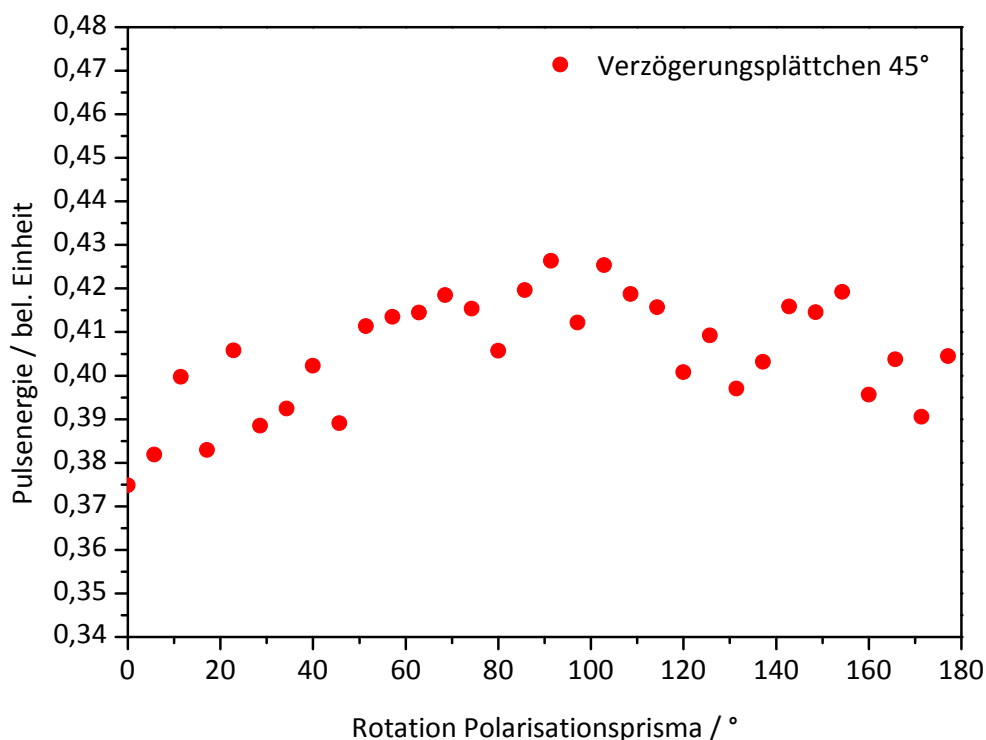


Abbildung 49: Vergrößerung aus der Messung der Qualität des zirkular polarisierten Laserlichts.

Alle durchgeführten Experimente erreichten eine Qualität der Zirkularpolarisation von mehr als 93 %.

Eine andere Methode zur Bestimmung der Qualität der Zirkularpolarisation des Laserlichts, die allerdings in dieser Arbeit nicht verwendet wurde, ist die Ausnutzung eines spektroskopischen Übergangs, der für CPL verboten ist. Das ist allerdings nur bei atomaren Übergängen möglich, da die Auswahlregeln hier wesentlich strenger gelten als bei Molekülen. So wurde bei einigen anderen Arbeiten mit CPL (3+2)-REMPI von Xenon ^[143,144] zur Überprüfung des CPL verwendet. Der Vorteil daran ist, dass diese Methode direkt am Ort der Ionisation misst, während die in dieser Arbeit verwendete Methode erst am Ausgang des Massenspektrometers misst, also, nachdem das Licht das Austrittsfenster durchlaufen hat. Da sich aber im benötigten Wellenlängenbereich kein geeigneter elektronischer Übergang in Xenon fand, wurde die oben erwähnte Methode verwendet.

Eine weitere Möglichkeit zur Messung der Qualität der Zirkularpolarisation direkt am Ort der Ionisation, wurde im Rahmen der Untersuchung von chiralen Referenzsubstanzen (vgl. S. 148) entdeckt. Die grundsätzliche Idee ist, einen internen Standard zuzugeben, dessen CD in der Ionenausbeute bekannt ist. Weicht der gemessene Wert ab, ist das ein Hinweis auf Probleme mit der Zirkularpolarisation.

4.1.6 Verwendete konventionelle Messgeräte

4.1.6.1 UV/Vis

Zur Messung konventioneller UV/Vis-Spektren wurde im Rahmen dieser Arbeit das Modell Specord 40 der Firma Analytik Jena verwendet. Es handelt sich dabei um ein Einstrahlphotometer mit interner Wellenlängenkalibration mittels eines Holmiumfilters. Das Gerät besitzt eine Deuterium-Entladungslampe für den UV-Bereich und eine Wolfram-Halogenlampe für den sichtbaren und infraroten Bereich und deckt einen spektralen Bereich von 180–1100 nm ab. Bedingt durch die Konstruktion mit zwei Lampen muss eine Umschaltung zwischen den Lampen vorgenommen werden. Diese findet standardmäßig bei einer Wellenlänge von 320 nm statt. Speziell bei kleinen Absorptionen, wie sie bei gasförmigen Proben vorkommen, führt der Lampenwechsel zu einem kleinen Artefakt in den Spektren. Der Lampenwechsel lässt sich per Software zwar auch auf andere Wellenlänge einstellen, die nicht im Absorptionsbereich des $n\pi^*$ -Übergangs liegen, das Artefakt verschwindet dabei aber nicht vollständig, da bei der Wellenlänge von 320 nm ebenfalls ein neues Filter in den Strahlengang eingebracht wird, welches sich nicht mittels der Software verändern lässt.

Der Probenraum des Specord 40 ist sehr großzügig bemessen, sodass auch die selbst angefertigte Gasmesszelle (vgl. S. 89) problemlos darin Platz findet.

Außer den eingangs erwähnten Artefakten muss bei der Arbeit mit dem Specord 40 noch Folgendes berücksichtigt werden:

- Das Gerät ist extrem empfindlich gegenüber Fremdlicht. Bei Messungen, bei denen Kabel o. ä. aus dem Probenraum geführt werden müssen, ist auf eine lichtdichte Durchführung zu achten.
- Der Messstrahl des Geräts besitzt einen Durchmesser von unter einem Millimeter, weshalb peinlichst auf die Sauberkeit der Küvettenfenster geachtet werden muss, um Fehlmessungen zu vermeiden.

4.1.6.2 CD-Spektrometer

Zur Messung von reinen CD-Spektren bzw. zu simultanen Messungen von CD und UV-Spektren wurde ein Jasco J-810 CD-Spektrometer der Ludwig Maximilians Universität München im Arbeitskreis von Prof. Klüfers benutzt.

4.2 Methoden

In diesem Kapitel werden die bei den Messungen verwendeten Verfahren zur Auswertung und ihre theoretischen Hintergründe vorgestellt.

4.2.1 Anregungsschemata

Die folgende Abbildung zeigt die verschiedenen MPI-Schemata, die für die Versuche Verwendung fanden.

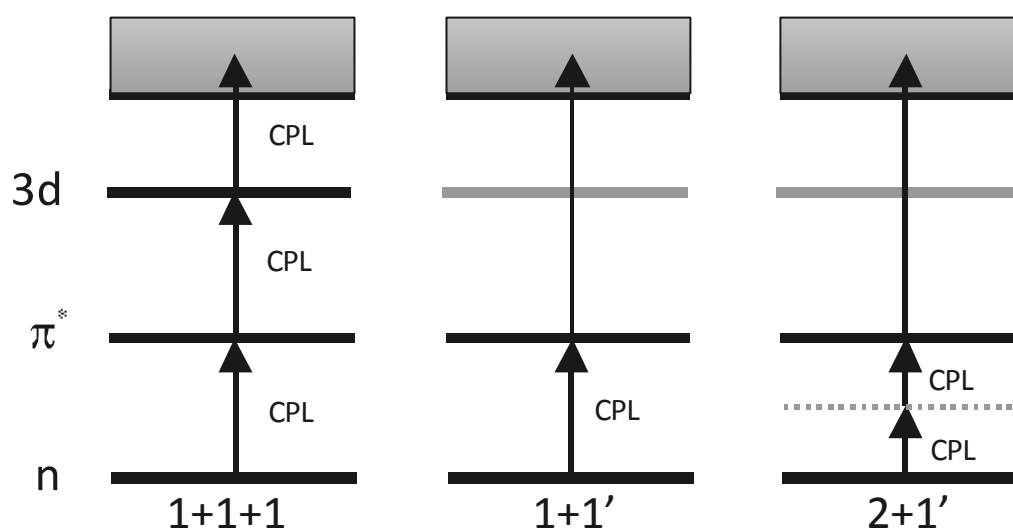


Abbildung 50: Überblick über die verwendeten MPI-Anregungsschemata.

Das einfachste verwendete Anregungsschema ist die 1+1+1-MPI, bei der dieselbe Wellenlänge für alle Schritte verwendet wird. Das erste Photon regt ein Elektron aus dem nichtbindenden Orbital in das π^* -Orbital an. Dieser Übergang ist symmetrieverboten, weshalb er eine relativ geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzt (vgl. Seite 25 behandelt). Das zweite Photon führt in einen angeregten Zustand bei ca. 60000 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich vermutlich um einen 3d-Rydbergzustand des Moleküls.^[82,145] Das dritte Photon führt schließlich zur Ionisation des Moleküls.^[146] Für alle drei Stufen wird der gleiche zirkular polarisierte Laserstrahl verwendet.

Bei der 1+1'-MPI wird das Elektron aus dem nicht bindenden Sauerstofforbital in das π^* -Orbital angeregt. Im Gegensatz zur 1+1+1-Methode wird das Molekül aber bereits im zweiten Schritt ionisiert. Geeignete Wellenlängen liegen für Ketone im Bereich von 205–230 nm. Größere Wellenlängen scheiden aus, weil die Energie sonst nicht zur Überwindung der Ionisationsgrenze von ca. 75045 cm^{-1} ^[82] reicht, kleinere Wellenlängen, weil dort bereits eine nennenswerte Absorption (begünstigt durch den $\pi\pi^*$ -Übergang) auftritt. Die von uns verwendete Wellenlänge von 213 nm hat sich als ideal erwiesen, da sie zudem mit hoher Intensität durch die Verfünffachung des Nd:YAG zur Verfügung steht.

Die dritte verwendete MPI beinhaltet einen Zweiphotonen-Übergang mit CPL in den ${}^1n^1\pi^*$ -Zustand, gefolgt von der Ionisation mit linear polarisiertem Laserlicht der Wellenlänge 213 nm. Der initiale Zweiphotonen Übergang ist für den $n\pi^*$ -Übergang erlaubt.

4.2.2 Absorptions-CD-Spektroskopie

Meistens findet man in Artikeln über CD-Spektroskopie nur Angaben über die Differenz der Absorption von LCPL und RCPL eines Übergangs. Da dies aber nichts über seine eigentliche Stärke aussagt, ist auch der absolute Absorptionswert von Interesse. Dies lässt sich an einem Beispiel einfach verdeutlichen:

Zwei Substanzen A und B besitzen beide ein $\Delta\varepsilon$ von $100 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$. Die Werte für die Extinktionskoeffizienten betragen für A $10^3 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$ und für B $10^5 \text{ cm}^2 \text{ mmol}^{-1}$. Das Problem liegt nun darin, dass für die Substanz B ein Effekt, der lediglich eine Variation von 0,1 % des Gesamtsignals verursacht, gemessen werden muss, während für Substanz A das Verhältnis mit 10 % deutlich günstiger liegt.

Man sieht also, dass es für eine Messung sehr wichtig ist, das Verhältnis von $\Delta\varepsilon$ zu ε zu kennen.

Das eingesetzte CD-Absorptionsspektrometer J-810 der Firma Jasco ermöglicht die simultane Messung von Absorption und CD. Dies hat den Vorteil, dass das eben besprochene Verhältnis direkt aus den Spektren bestimmt werden kann. Aufgrund der simultanen Messung ist dies sogar ohne Wissen über die Konzentration in der Messküvette möglich. Dies ist vor allem bei Messungen in der Gasphase von Vorteil, da genaue Konzentrationen hier nur schwer zu bestimmen sind.

Im Folgenden werden die relevanten Gleichungen für die Messung und Bestimmung der Anisotropiefaktoren eingeführt:

Das Gerät liefert die Absorption (A) und Elliptizität (Θ) in Milligrad. Über die folgenden Zusammenhänge ist eine Bestimmung von g aus den experimentellen Daten möglich. [77]

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 2 \frac{(\varepsilon_L - \varepsilon_R)}{(\varepsilon_L + \varepsilon_R)}$$

Gleichung 17

Der Faktor g wird auch als Kuhn'scher-Anisotropiefaktor bezeichnet, da er erstmals von Werner Kuhn in den 20er Jahren des 20. Jahrhunderts eingeführt wurde. [75] Er kann Werte zwischen 0 und 2 annehmen. [147]

Gelegentlich findet man in der Literatur auch noch einen anderen Anisotropiefaktor, der sich um den Faktor zwei von der Kuhn'schen Definition unterscheidet. In dieser Arbeit

wird ausschließlich die Definition in Gleichung 17 benutzt, ggf. aber über den Ionenstrom ausgedrückt.

$\Delta\varepsilon$ ist als die Differenz des Extinktionskoeffizienten für LCPL und RCPL definiert:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$$

Gleichung 18

Auffällig ist, dass eine Substanz, die RCPL stärker absorbiert als LCPL ein negatives Vorzeichen erhält (vgl. Gleichung 18), was in der rechts dominierten Welt eher ungewöhnlich ist.

ε ist als Durchschnitt der beiden Einzelabsorptionen definiert:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_L + \varepsilon_R)$$

Gleichung 19

Gleichung 20 zeigt den Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient (ε), Absorption (A), Konzentration (c) und Pfadlänge (d), die das Licht durch die verdünnte Lösung bzw. das Gas nimmt. Für ε finden sich in der Literatur meist die Einheiten $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ oder $\text{cm}^2 \text{mmol}$ Verwendung, deren Zahlenwerte aber identisch sind.

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot d}$$

Gleichung 20

Aus der Elliptizität, die CD-Spektrometer üblicherweise bestimmen, lässt sich in Anlehnung an Gleichung 20 $\Delta\varepsilon$ berechnen:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Theta}{32980 \cdot c \cdot d}$$

Gleichung 21

Mit der Definition von g aus Gleichung 22 kürzen sich Pfadlänge und Konzentration aus der Gleichung. Dies ermöglicht -wie erwähnt- die Bestimmung des Anisotropiefaktors ohne Kenntnis der Konzentration in der Messzelle, was gerade bei Gasphasenmessungen von erheblichem Vorteil ist.

$$g = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\Theta}{32980 \cdot A}$$

Gleichung 22

4.2.3 Bestimmung der Teilchenzahlen

Zur Bestimmung, wie viele Teilchen zu einem bestimmten Massenpeak im Massenspektrum beigetragen haben, kam das folgende Näherungsverfahren zum Einsatz:

Das verwendete Speicheroszilloskop misst das Flugzeitspektrum, dessen Ordinate die am Eingang des Geräts abgefallene Spannung in Volt angibt. Diese hängt vom Eingangswiderstand des Geräts ab, welcher in der verwendeten Einstellung 50 Ohm beträgt.

Die Ordinatenwerte lassen sich über das Ohm'sche Gesetz (vgl. Gleichung 23) in den Stromfluss umrechnen, der vom Detektor zum Oszilloskop stattfindet.

$$I = \frac{U}{R}$$

Gleichung 23

Eine Integration des umgerechneten Flugzeitspektrums (Ordinate: Zeit in Sekunden, Abszisse: Strom in Ampere) liefert eine Fläche für jeden Massenpeak (A_{Peak}) mit der Einheit einer Ladung (As).

Da die Ladung von Ladungsträgern gequantelt ist, lässt sich mittels Division der Ladung, die einen Massenpeak verursacht hat durch die Elementarladung (e) die Anzahl von Elektronen bestimmen, die zum jeweiligen Signal beitragen.

Die so bestimmte Anzahl Elektronen ist durch die auf den Detektor auftreffenden Kationen entstanden. Aus der Kennlinie des SEV und der verwendeten Verstärkungsspannung kann der Verstärkungsfaktor (V_{Detektor}) berechnet werden.

Durch Division der Elektronenzahl durch den Verstärkungsfaktor erhält man einen Wert für die Anzahl der Kationen, die das Signal verursacht haben. Zusammengefasst ergeben diese Operationen Gleichung 24.

$$n_{\text{Kationen}} = \frac{A_{\text{Peak}}}{e \cdot V_{\text{Detektor}}}$$

Gleichung 24

Diese Methode ist sicherlich nicht sehr exakt, vor allem, da der Verstärkungsfaktor nicht experimentell bestimmt, sondern lediglich aus der Kennlinie im Datenblatt abgelesen wurde. Da es sich aber um einen fabrikneuen Detektor handelt, kann man davon ausgehen, dass die ermittelten Ionenzahlen hinreichend genau sind, um eine vernünftige Schätzung der möglichen statistischen Genauigkeit vornehmen zu können.

Durch die ermittelten Kationenzahlen und die Anzahl der gemessenen Laserpulse ist es möglich, die maximale statistische Genauigkeit einer Messung zu bestimmen. Details zu dieser Thematik finden sich im folgenden Kapitel.

4.2.4 CD in der Ionenausbeute

In Anlehnung an die Definition des CD in der Absorptionsspektroskopie, wird der CD in der Ionenausbeute wie folgt definiert:

$$g = 2 \frac{(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)}$$

Gleichung 25

I_R bzw. I_L sind die Ionenströme, die mit RCPL und LCPL durch die Analogintegratoren gemessen wurden.

4.2.5 Statistik

Zur Bestimmung der statistischen Schwankungen müssen sowohl die durch die verwendeten Messgeräte, als auch die durch die geringen Ionenzahlen verursachten Fehler berücksichtigt werden.

Die Fehler der Messgeräte sind im Wesentlichen:

Fehler	Folgen	verursacht durch
statistische Fehler	Wert unsicher	zufällige Prozesse (Rauschen)
konstante systematische Fehler	Absolutwert falsch, Abweichung konstant	falsche Kalibrierung
variable systematische Fehler	Absolutwert falsch, Abweichung abhängig von Größe des Messwerts	Abweichungen von der Linearität

Tabelle 7: Verschiedene relevante Fehlerarten.

Statistische Fehler können durch die Mittelung vieler Messwerte zu einem sehr präzisen Mittelwert führen. Systematische Fehler liefern dagegen falsche Werte, weshalb ihrer Erkennung und Beseitigung in dieser Arbeit besonderes Augenmerk geschenkt wurde. Bei konstanten systematischen Abweichungen gibt es die Möglichkeit, einen Korrekturfaktor zu ermitteln oder sie über Relativmessmethoden zu beseitigen. ^[139,148]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen gehorchen der Poisson-Verteilung, die allerdings für eine große Zahl an Mittelungen in die Gauß-Verteilung übergeht. Der minimale relative statistische Fehler des Mittelwerts (SE_{\min}) für alle Messungen ist durch die Anzahl der gemessenen Teilchen (N) gegeben: ^[149]

$$SE_{\min} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Gleichung 26

Das bedeutet, dass z. B. zur Erfassung eines Effekts mit einer Genauigkeit von 1 % 10000 Teilchen durch die Messung erfasst werden müssen. Will man den minimal möglichen Standardfehler des Mittelwertes auf 0,1 % steigern, erhöht das die nötige Teilchenzahl schon auf 10^6 . Diese hohen Ionenzahlen können durch Erhöhung der Messzeit, Einsatz eines Lasers mit höherer Repetitionsrate und durch Steigerung der Probenkonzentration (z. B. durch Heizen) erreicht werden. Die Verlängerung der Messzeit führt zur Verstärkung von systematischen Fehlern, außerdem wird die Methode damit für analytische Anwendungen weniger interessant.

4.2.5.1 Ionenströme

Die Detektion der Ionenströme wird über Analogintegratoren durchgeführt, die eine dem Signal proportionale Ausgangsspannung liefern, die digitalisiert und in den Computer eingelesen wird. Die Fehler der Wandlung der eingesetzten 16 Bit-analog-digital-Wandlerkarte sind vernachlässigbar. Die Fehler durch die Analogintegratoren sind leider sehr schwer abzuschätzen, da viele Effekte eine Rolle spielen. Einige dieser Effekte sind die Verstärkung des Signals, die Genauigkeit des Integrationstores und Fehler in der Ausgangsspannung. Der Ausgang *last sample*, an dem die zum letzten Puls proportionale Spannung anliegt, kann z. B. laut dem Datenblatt bis zu 5 % Signalanteil vom vorherigen Puls enthalten. Je nach Einstellung der Empfindlichkeit der Integration kommt es zu einem zusätzlichen Rauschen auf dem Signal, das prozentual um so größer ist, je kleiner das Messsignal ist. Systematische Fehler treten z. B. durch fehlerhafte Torbreiten auf. Dies kann geschehen, wenn die Kabellängen von den Monitorausgängen zum Digitaloszilloskop die falsche Länge aufweisen.

Alles in allem die exakte Größe der Fehler schwer zu bestimmen, weshalb auf eine genaue Behandlung der Fehlerfortpflanzung verzichtet wird. Als ungefähren Wert für die statistische Schwankung kann man von mindestens 5 % ausgehen.

4.2.5.2 Ionenzahlen

Die folgende Tabelle gibt einen groben Überblick über die Ionenzahlen der Muttermolekülmasse, die mit den verschiedenen MPI-Methoden bei den unterschiedlichen Substanzen erreicht wurden.

Ionisationsmethode	Ionen Muttermasse	SE_{\min} bei 300 Pulsen
3-MCP, 1+1+1	50–200	0,8–0,4 %
3-MCP, 1+1'	100–400	0,6–0,3 %
Fenchon, 1+1'	20–50	1,3–0,8 %
Norcampher, 1+1'	20–50	1,3–0,8 %
Cyclopentanon 1+1+1	50–200	0,8–0,4 %
Cyclopentanon 1+1'	100–500	0,6–0,26 %

Tabelle 8: Typische Ionenzahlen und daraus resultierende minimale Standardfehler.

4.2.5.3 Laserpulsleistung

Für die Detektion der Laserpulsleistung kamen pyroelektrische Detektoren der Firma Ophir Optronics (PE25BB) in Verbindung mit USB-Adaptern zur Integration in den Messaufbau. Laut Datenblatt beträgt das Rauschen 20 μJ , was bedeutet, dass mit einer statistischen Schwankung von 2–8 % der Messwerte allein aus dieser Quelle gerechnet werden muss. Dazu kommt noch, dass die Abweichung von der Linearität mit ± 2 % angegeben ist, was zu einem zusätzlichen systematischen Fehler führt.

Mit Detektoren, die auf den zu messenden Pulsleistungsbereich abgestimmt sind, lassen sich allerdings niedrigere Rauschwerte erreichen, allerdings auf Kosten der universellen Verwendbarkeit.

4.3 Vorversuche

Da es sich bei der CD-Lasermassenspektrometrie um eine im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelte Methode handelt, musste auf Erfahrungswerte aus verwandten Methoden wie der LAMS und der CD-Spektroskopie zurückgegriffen werden. Außerdem wurden in einer Serie von Vorversuchen die Grundlagen für die Messung des CD in der Ionenausbeute gelegt. Abbildung 51 gibt einen Überblick über diese Vorversuche.

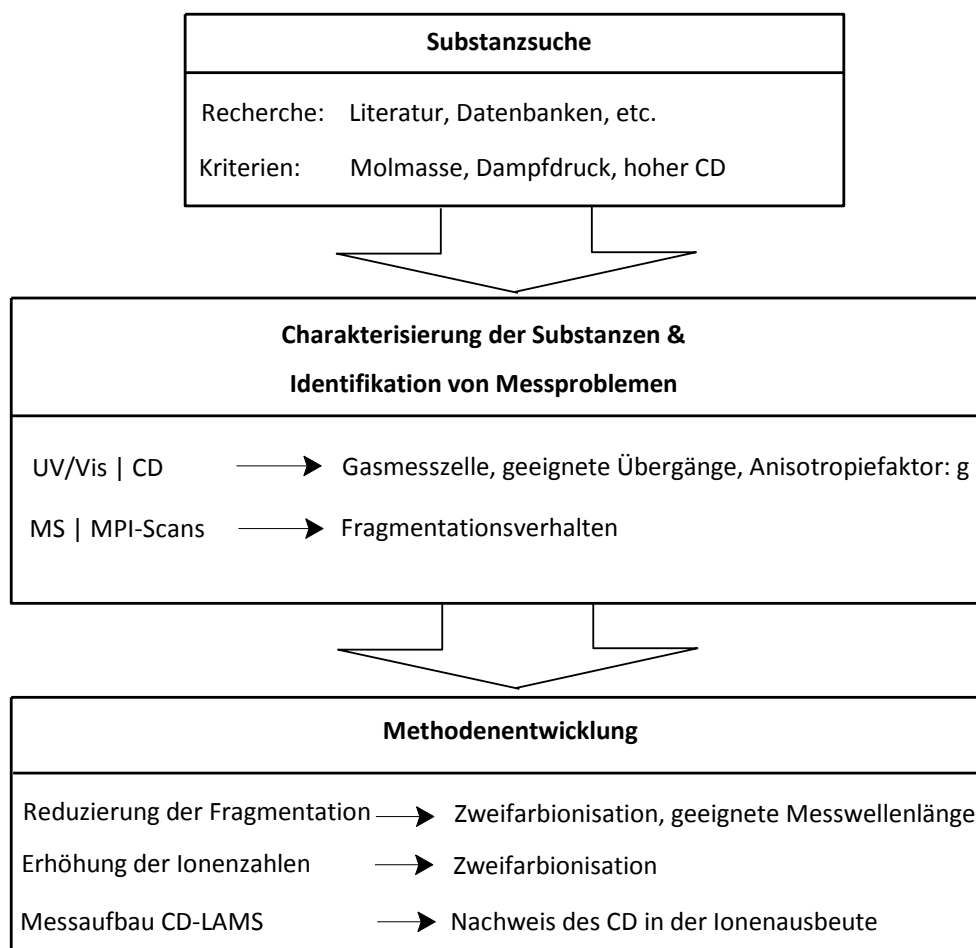


Abbildung 51: Strukturierung der Vorversuche.

Die Ergebnisse der Suche nach geeigneten Messsubstanzen werden auf Seite 86 ff beschrieben. Die nähere Charakterisierung, die Identifikation von Messproblemen und deren Behebung findet sich ab Seite 89. Die Messergebnisse zum erstmaligen Nachweis des gesuchten Effekts bildet den Abschluss des Kapitels (vgl. S. 111).

Bei der Auswertung der CD- und MPI-Spektren konnte des Weiteren eine Analyse der Schwingungsstruktur der Spektren vorgenommen werden (vgl. S. 92 und S. 108). Die Zuordnung konnte dabei mittels Unterstützung durch theoretische Methoden und Literaturvergleiche vorgenommen werden.

4.3.1 Geeignete Messsubstanzen

Die CD-Messungen wurden an verschiedenen Ketonen durchgeführt, die einen hohen Anisotropiefaktor im $n\pi^*$ -Übergang erwarten ließen ^[73,80,150] Bei der Auswahl wurde außerdem die enantiomerenreine Verfügbarkeit, der Dampfdruck und die Molekularmasse berücksichtigt. Aufgrund dieser Überlegungen und der Vorversuche wurden 3-MCP, Fenchon und Campher als Testsubstanzen gewählt. Die Experimente wurden zuerst bei einer festen Messwellenlänge durchgeführt, um den experimentellen Aufwand in Grenzen zu halten. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der drei ausgewählten chiralen Testsubstanzen und über die später eingesetzte achirale Referenzsubstanz Norcampher:

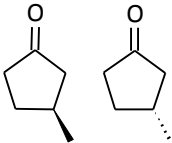
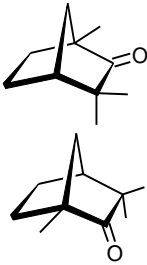
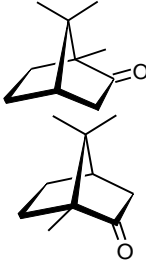
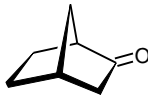
	3-MCP	Fenchon	Campher	Norcampher
				
Masse	98,14	152,23	152,23	110,15
Summenformel	C ₆ H ₁₀ O	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₁₀ H ₁₆ O	C ₇ H ₁₀ O
KP	143–144 °C	191–192 °C	204 °C	168–172 °C
FP	-	5–7 °C	176–180 °C	93–96 °C
[α]	148°, 4,5 w% in MeOH	61°, Reinsubstanz	44°, 10 w% in EtOH	-

Tabelle 9: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Ketone.

4.3.1.1 3-Methylcyclopentanon

Die Substanz weist einen sehr hohen CD-Effekt auf, besitzt einen relativ hohen Dampfdruck und ist toxikologisch unbedenklich. Sie ist damit optimal für die Entwicklung einer neuen Messmethode geeignet. Der hohe CD-Effekt ist in guter Näherung über die Okantantenregel erklärbar. Da 3-MCP eine verhältnismäßig starre Struktur besitzt, muss bei der Betrachtung des CD-Effekts nur auf wenige Konformere geachtet werden.

Bei Raumtemperatur liegen die Moleküle zu ca. 78 % in der äquatorialen Konformation und zu 22 % in der axialen vor. Abbildung 52 zeigt die berechneten (B3LYP/aug-cc-pVTZ).^[151–153] Strukturen der beiden Konformere.^[154] Experimentell wurde dies durch Rotationspektroskopie^[155] oder CD-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.^[143]

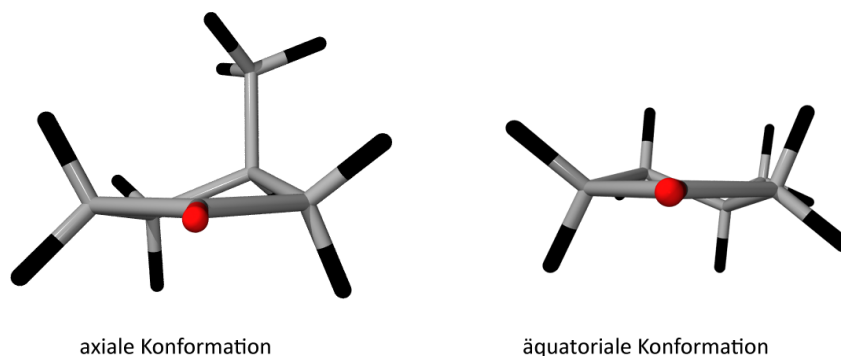


Abbildung 52: Axiales und äquatoriales Konformer von 3-MCP.

Bei den Experimenten, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, stellt es sich aber als Nachteil heraus, dass die beiden Konformere laut theoretischen Berechnungen unterschiedliche Vorzeichen des CD-Effekts aufweisen.^[96] Betrachtet man die Strukturen der beiden Konformere entlang der CO-Molekülachse, so ist aus der Oktantenregel ersichtlich, dass sich die optische Aktivität der beiden Konformere stark unterscheidet (vgl. Abbildung 52). Während bei der axialen Konformation die Methylgruppe und das tertiäre Kohlenstoffatom in den Oktanten hinten rechts oben zeigen, ragen sie bei der äquatorialen Form in den Oktanten hinten rechts unten, was laut der Oktantenregel zu einem leichten Effekt mit gegenteiligem Vorzeichen führen müsste. Die erwähnten Rechnungen ergeben allerdings auch für das äquatoriale Konformer einen Effekt ähnlicher Stärke wie für das axiale, wenn auch mit anderem Vorzeichen.

Schwingungsmoden

Von Cyclopentanon und anderen Ketonen ist bekannt, dass niederfrequente Schwingungen aufgrund ihrer Symmetrie stark dazu beitragen, dass der $n\pi^*$ -Übergang trotz des elektronischen Dipolverbots Intensität erhält. Die vier wichtigsten Schwingungen, die bei Cyclopentanon und auch bei 3-MCP eine Rolle spielen sind:

	Symmetrierasse	Bezeichnung	GZ im CP ^[156]	GZ 3-MCP (ber.)	$n^1\pi^*$ im CP ^[156]
ν_3	a_1	CO-Streckschwingung	1770 cm^{-1}	1800 cm^{-1}	1200 cm^{-1}
ν_{18}	a_2	ring twisting	238 cm^{-1}	165 cm^{-1}	238 cm^{-1}
ν_{25}	b_1	CO out of plane wagging	446 cm^{-1}	457 cm^{-1}	309 cm^{-1}
ν_{26}	b_1	ring bending	95 cm^{-1}	85 cm^{-1}	91 cm^{-1}

Tabelle 10: Symmetrien und Schwingungsfrequenzen von vier wichtigen Schwingungsmoden von 3-Methylcyclopentanon und Cyclopentanon im Grundzustand (GZ) und im angeregten Zustand.

Die Benennung der Schwingungen erfolgt in Anlehnung an die Literatur über cyclische Ketone, insbesondere Cyclopentanon, das in vielen Untersuchungen als Modellsubstanz zur Aufklärung der Spektren diente.^[157–158]

Die Berechnung der Grundzustandsschwingungen für 3-MCP erfolgte mit dem Programmpaket Gaussian 03.^[159] Es wurde eine DFT-Rechnung mit dem B3LYP-Funktional^[153,160] durchgeführt. Als Basissatz diente aug-cc-pVDZ.^[151,152] Gerade im Bereich der niederenergetischen Schwingungen im sogenannten *fingerprint*-Bereich ($<400 \text{ cm}^{-1}$) ist aus den normalen Infrarotspektren eine Zuordnung nur schwer möglich. Abbildung 53 zeigt die oben erwähnten vier Moden im äquatorialen Konformer von 3-MCP. Die Symmetrierassen beziehen sich auf eine angenommene lokale C_{2v} -Symmetrie des Moleküls. Durch den Einfluss der Methylgruppe verzerren sich die Schwingungsmoden etwas, weshalb die Argumentation als Näherung verstanden werden muss.

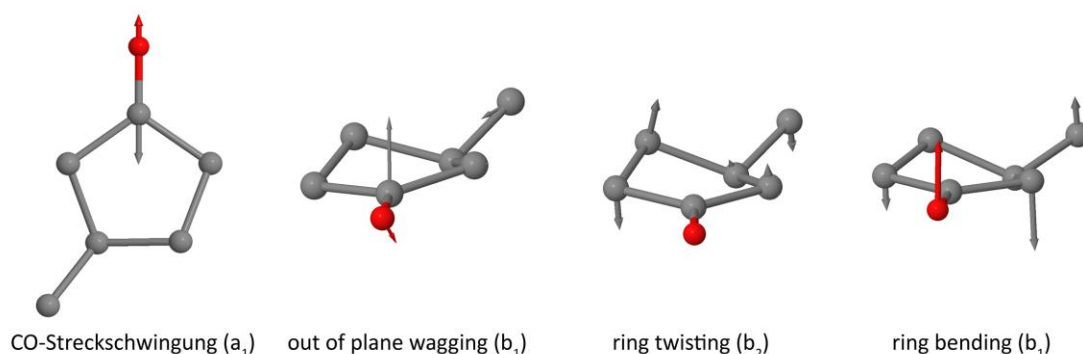


Abbildung 53: Normalschwingungen von 3-MCP.

4.3.1.2 Fenchon, Campher, Norcampher

Fenchon und Campher weisen beide ebenfalls relativ hohe Asymmetriefaktoren in ihrem $n\pi^*$ -Übergang auf.^[80] Gerade in der chiralen PES wurden die beiden Moleküle für viele Arbeiten eingesetzt.^[108,110,161,162] Sie erreichen Anisotropiefaktoren von einigen Prozent und liegen damit deutlich unter 3-MCP, sind aber trotzdem groß genug für ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis. Bei Experimenten in der Gasphase stellen diese

Substanzen hinsichtlich Dampfdruck und Molekülmasse die Grenze des mit vertretbarem Aufwand Messbaren dar. Moleküle höherer Masse können nicht mehr durch bloßes Erhitzen unzerlegt und in ausreichender Konzentration in die Gasphase gebracht werden.

Für diese Arbeit dienten Fenchon und Campher sowohl zum Test der Möglichkeiten und Grenzen der geheizten effusiven Gaszuführung als auch im Fall von Fenchon und Norcampher zum Test der Nachweisgrenze der CD-LAMS-Methode und der simultanen Messung von Referenzsubstanzen.

4.3.2 Gasküvette

Für die Messungen am UV/Vis- und am CD-Spektrometer kam eine selbst angefertigte Messküvette mit 100 mm Strahlweg zum Einsatz (vgl. Abbildung 54). Die Zelle besteht aus konventionellen Kleinflansch-Vakuumbauteilen. Die Fenster der Küvette sind aus unbeschichtetem Quarzglas und wurden mit Torr-Seal™ in Kleinflansch-Dichtringe eingeklebt. Die Halteringe bestehen aus durchbohrten Blindflanschen. Die Zelle kann von oben befüllt werden, ohne dass sie aus dem Strahlengang genommen werden muss. Dies erleichtert die Handhabung deutlich, da der Strahlverlauf des Messlichts bei der Referenzmessung der leeren Zelle automatisch identisch zu dem der eigentlichen Messung ist. Somit muss nicht auf eine exakte Positionierhilfe geachtet werden.

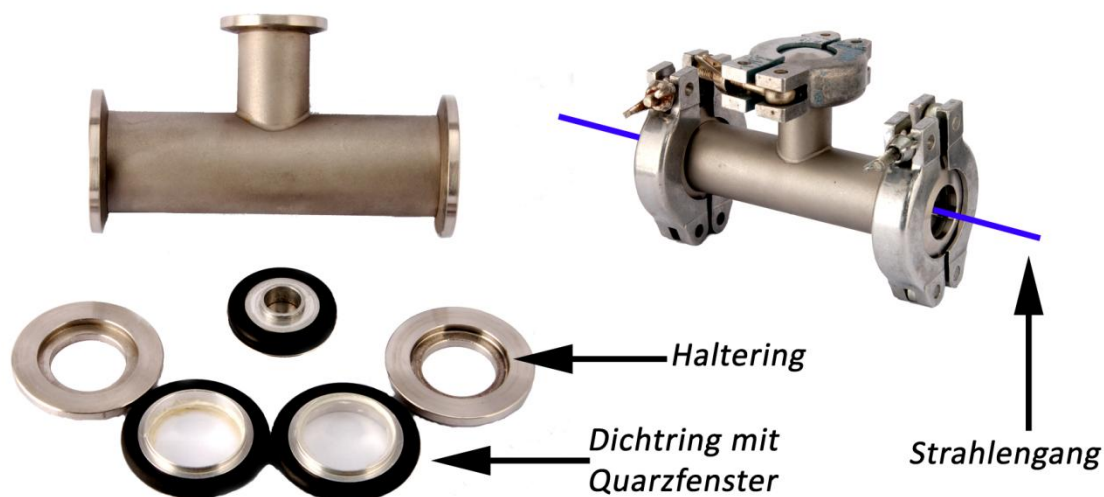


Abbildung 54: Gasküvette mit abgenommenem Heizband zur Messung von UV/Vis- und CD-Spektren.

Die Messzelle kann bis ca. 80 °C geheizt werden. Hierfür wird die Zelle mit einem elektrisch isolierten Heizband umwickelt. Die Zelle selbst ist aus Stahl und sorgt damit für eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Inneren. Da die Fenster nicht isoliert bzw. geheizt werden, besteht bei höheren Temperaturen die Gefahr des Beschlagens und damit einer Verfälschung der Messung.

4.3.3 Strahlprofil

Da kein kommerzielles Messgerät zur Überprüfung der räumlichen Energieverteilung des Laserstrahls verfügbar war, wurde der Strahl über eine abbildende Optik auf einen Sichtschirm projiziert und dann mittels einer Digitalkamera abgelichtet. Dabei wurde die Blende der Kamera so eingestellt, dass es in keinem Bereich des Bildes zu einer Sättigung kam. Mittels der Auswertesoftware ImageJ^[163] konnten die Helligkeitsinformationen des Laserpulses dann in Höheninformationen umgesetzt und in einem dreidimensionalen und einem Höhenliniendiagramm graphisch dargestellt werden.

Abbildung 55 zeigt, dass die Intensität im Laserstrahlquerschnitt recht unterschiedlich verteilt ist:

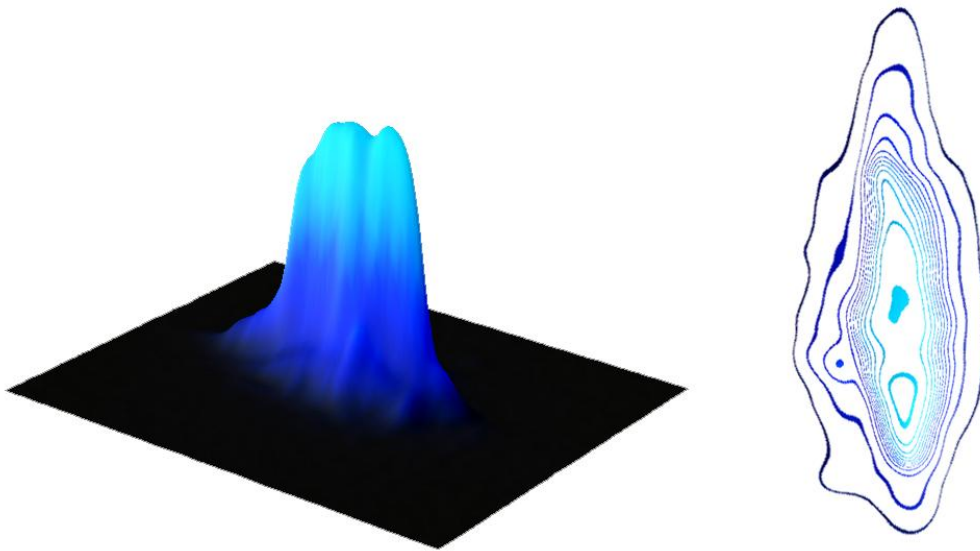


Abbildung 55: Strahlprofil des verdoppelten Farbstofflasers.

4.3.3.1 Ergebnisse und Diskussion

Der Farbstofflaser weist ein eher elliptisches Strahlprofil auf und hat teilweise mehrere Maxima, die sich in schwachen *hot spots* äußern. Es hat sich gezeigt, dass das Strahlprofil von der Justage des Teleskops im Farbstofflaser, der Verstärkerküvette und der Verdopplereinheit abhängt. Daraus folgt, dass die verschiedenen Experimente meist auch mit unterschiedlichen Strahlprofilen durchgeführt wurden, was ein Grund für die meisten Probleme in der Reproduzierbarkeit einiger Experimente sein könnte. Über die Puls zu Puls Variation des Strahlprofils ließen sich keine Aussagen machen, da zu dessen Erfassung die entsprechende Ausrüstung fehlte. Mit bloßem Auge erschien das Strahlprofil aber zeitlich konstant. Beim OPO-System dagegen war teilweise eine Änderung im Ausstrahlungsprofil zu sehen. Gerade in den ersten zwei Betriebsstunden nach dem Einschalten äußerte sich dies durch ein gelegentliches Aufflackern einiger Bereiche im Laserprofil. Diese Unregelmäßigkeiten verschwanden allerdings nach der erwähnten

Aufwärmzeit von ca. zwei Stunden. Generell weist der OPO aber starke räumliche Unterschiede in der Energieverteilung auf.

Ideal für alle Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wären Laserstrahlprofile mit einem *flat top* oder gaußförmigen Ausstrahlungsbild. Bei Farbstofflasern lässt sich dies annähernd über eine Kapillarzelle als Verstärkerküvette erreichen. Ein anderer sehr vielversprechender und universell anwendbarer Weg ist der Einsatz von Mikrolinsensystemen oder speziellen Streuscheiben, mit denen sich aus fast beliebigen Strahlprofilen runde, rechteckige oder hexagonale *flat top* Profile erzeugen lassen.^[164,165] Hergestellt und vertrieben werden solche Systeme beispielsweise von der Firma Suss Microoptics.^[166] Im Rahmen weiterer Untersuchungen sollte die Verwendbarkeit solcher optischen Elemente geprüft werden.

4.3.4 Absorptions-CD-Spektroskopie

4.3.4.1 3-MCP

Älteren Veröffentlichungen ist zu entnehmen, dass (+)-3-MCP im Bereich um die 300 nm einen vergleichsweise hohen Anisotropiefaktor aufweist.^[73,150,167] Allerdings lassen sich aus den verfügbaren Gasphasenspektren nur ungefähre Werte für die Anisotropiefaktoren ermitteln, da die abgedruckten Spektren lediglich eine geringe Auflösung besitzen und die Primärdaten aufgrund des Alters der Artikel nicht mehr zugänglich sind. Mittels eines CD-Spektrometers wurden deshalb geeignete Wellenlängen mit hohen Anisotropiefaktoren gesucht.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 56 zeigt die gemessenen Spektren von (+)-3-MCP in der Gasphase bei Raumdruck und ca. 295 K. Die beiden Spektren zeigen eine Überlagerung der Spektren der jeweiligen Konformere.

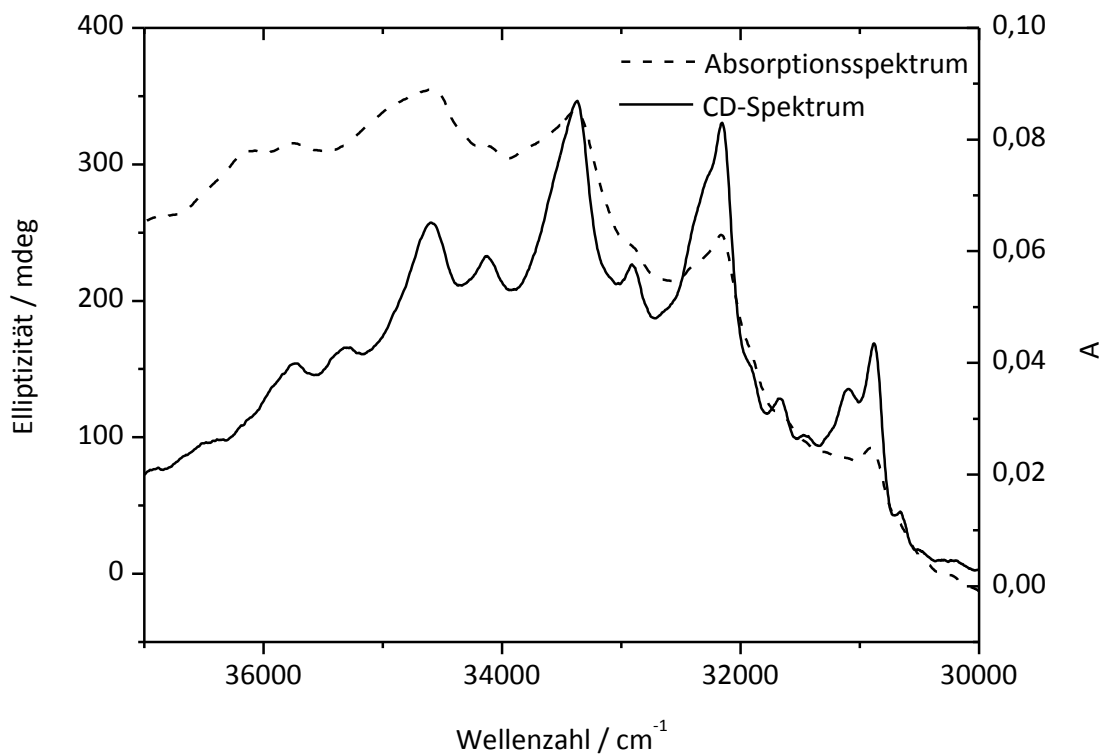


Abbildung 56: CD-Spektrum und simultan dazu aufgenommenes Absorptionsspektrum von 3-MCP.

Mit der verwendeten Zelle konnten Absorptions- und CD-Spektren guter Qualität gewonnen werden. Problematisch für die Genauigkeit der Messungen ist allerdings, dass die Absorption relativ gering ist, während die Drehwerte vergleichsweise hoch sind. Die verwendete Pfadlänge hat sich hierbei allerdings als guter Kompromiss erwiesen.

Schwingungsstruktur

Anhand des aufgenommenen CD-Spektrums ist bereits eine Zuordnung der intensivsten Schwingungen möglich (vgl. Abbildung 57):

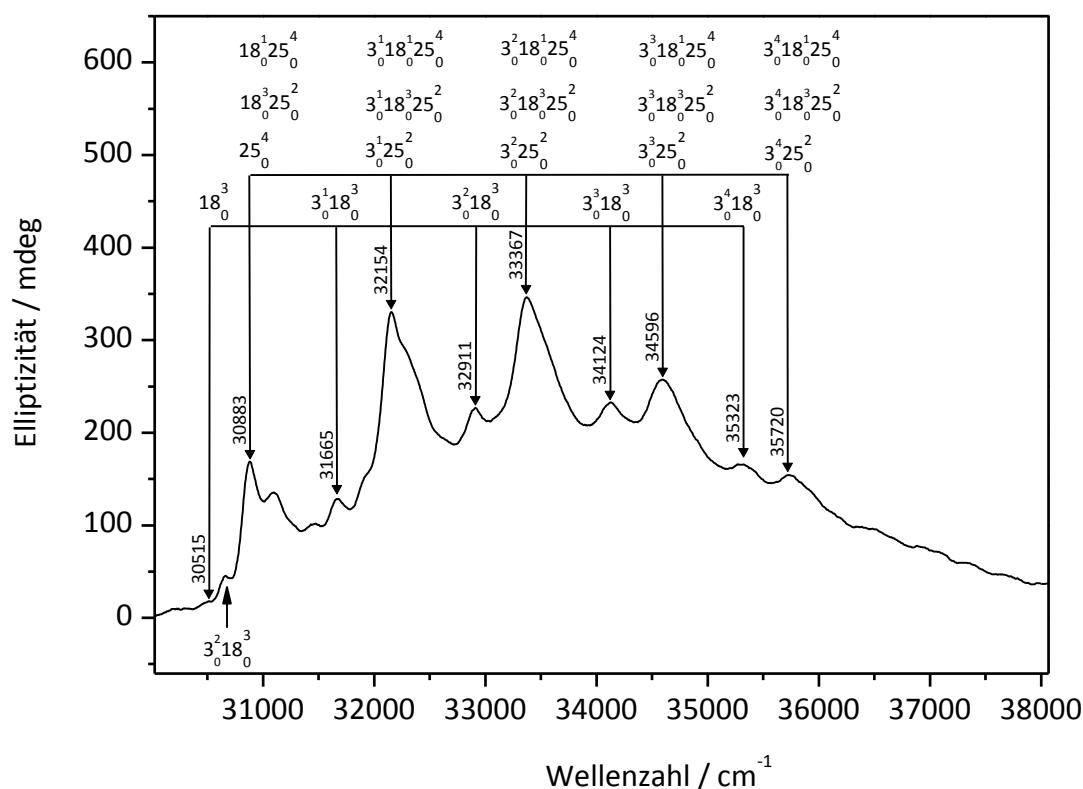


Abbildung 57: Schwingungsstruktur des $n\pi^*$ -Übergangs im 3-MCP, ermittelt aus dem CD-Spektrum.

Den besonders intensiven Schwingungen liegt ein hohes Übergangsmoment zugrunde. Wie bereits im Kapitel mit den gruppentheoretischen Betrachtungen erwähnt (vgl. S. 25), besitzen Schwingungen bei symmetrieverbotenen elektronischen Übergängen besonders große Bedeutung, da sie ein elektrisches Übergangsdipolmoment induzieren können, falls sie geeignete Symmetrie aufweisen. Aus dem Vergleich der gemessenen Spektren von 3-MCP mit experimentellen Arbeiten über Cyclopentanon^[156] ist es möglich, die wesentlichen Schwingungen zuzuordnen. Bedingt durch die starke Verbreiterung und die vergleichsweise geringe Auflösung der Spektren, liegen allerdings zum Teil mehrere Schwingungen unter einem Peak.

Sowohl das CD- als auch das UV/Vis-Absorptionsspektrum wird im Wesentlichen von zwei Signalgruppen dominiert (vgl. Abbildung 57). Innerhalb einer Serie beträgt der Abstand zwischen zwei benachbarten Peaks ungefähr 1200 cm^{-1} . Dieser Wert entspricht der CO-Streckschwingung einer CO-Einfachbindung.^[129] In der Tat wird durch die Anregung eines nichtbindenden Elektrons in das antibindende π^* -Orbital die Carbonyldoppelbindung von 3-MCP in ihrer Bindungsordnung derart reduziert worden, dass sich ihre Schwingungsfrequenz von ca. 1760 cm^{-1} im Grundzustand^[168] auf die bereits erwähnten 1200 cm^{-1} erniedrigt. Diese Schwingung wird als ν_3 bezeichnet und besitzt die

Symmetrierasse a_1 (vgl. Tabelle 10 und Abbildung 53, S. 88). Eine weitere Schwingung, die eine große Rolle spielt, ist ν_{18} , da sie die Symmetrierasse a_2 aufweist. Diese Banden sind deshalb besonders intensiv im Spektrum zu sehen. Die erste Serie in Abbildung 57 beginnt bei ca. 30515 cm^{-1} und wird durch die dreifach angeregte *ring twist*-Schwingung ν_{18} verursacht. Die weitere Serie wird durch eine Kombination mit der totalsymmetrischen CO-Streckschwingung ν_3 bestimmt. Unter der zweiten Serie verstecken sich mindestens drei Kombinationsbanden mit relativ ähnlicher Energie. Dies ist zum einen die *out of plane CO wagging*-Mode ν_{25} , die mit vier Quanten angeregt ist und daher trotz ihrer eigentlichen Symmetrierasse b_1 totalsymmetrisch ist. Zum anderen handelt es sich um zwei Kombinationsschwingungen von ν_{25} mit der bereits erwähnten ν_{28} . Aufgrund der Franck–Condon-Faktoren sind die intensivsten Banden bei höheren Schwingungsanregungen zu finden, während der 0-0-Übergang im Spektrum nicht zu sehen ist. Das Absorptionsmaximum liegt im Bereich der dreifach angeregten CO-Streckschwingung.

Da die Auflösung der konventionellen CD-Spektren nur relativ gering ist, können diese überlappenden Schwingungen nicht aufgelöst werden. Bei den MPI-Spektren, die eine wesentlich höhere Auflösung besitzen, war dagegen eine genauere Zuordnung möglich (vgl. S. 108).

Es zeigt sich also, dass die Struktur des Spektrums von 3-MCP stark durch die Symmetrie der beteiligten Schwingungen dominiert wird. Gerade die ν_{18} Schwingung spielt hierbei wie erwähnt eine besondere Rolle.

Bei chiralen Verbindungen ist dies noch bedeutender, da eine Schwingung mit einer Symmetrierasse a_2 , die sich verhält wie eine Rotation um die z-Achse (s. Tabelle 2, S. 26), auch den CD-Effekt verstärkt.

Anisotropie

Berechnet man den Anisotropiefaktor g aus den ermittelten spektroskopischen Daten, so findet man die höchsten Werte in der Nähe des 0-0-Übergangs (vgl. Abbildung 58). Dies hat zwei experimentelle Konsequenzen:

- Da die Übergangswahrscheinlichkeit im Bereich von 324 nm deutlich geringer ist als am Absorptionsmaximum, sind bei gleicher Laserenergie weniger Ionen zu erwarten. Dies wirkt sich nachteilig auf die Statistik der Messung aus.
- Falls die starke Fragmentation wenigstens zum Teil aus einem neutralen angeregten Zustand heraus erfolgt, wie die Literatur dies nahelegt,^[145,169,170] so sollten die Massenspektren umso geringere Fragmentation aufweisen je weniger Schwingungsanregung beim Übergang stattfindet. Dies wiederum lässt erwarten, dass die Muttermasse des Moleküls

deutlich anwächst. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden MPI-Scans der wichtigsten Fragmente und der Muttermasse von 3-MCP durchgeführt.

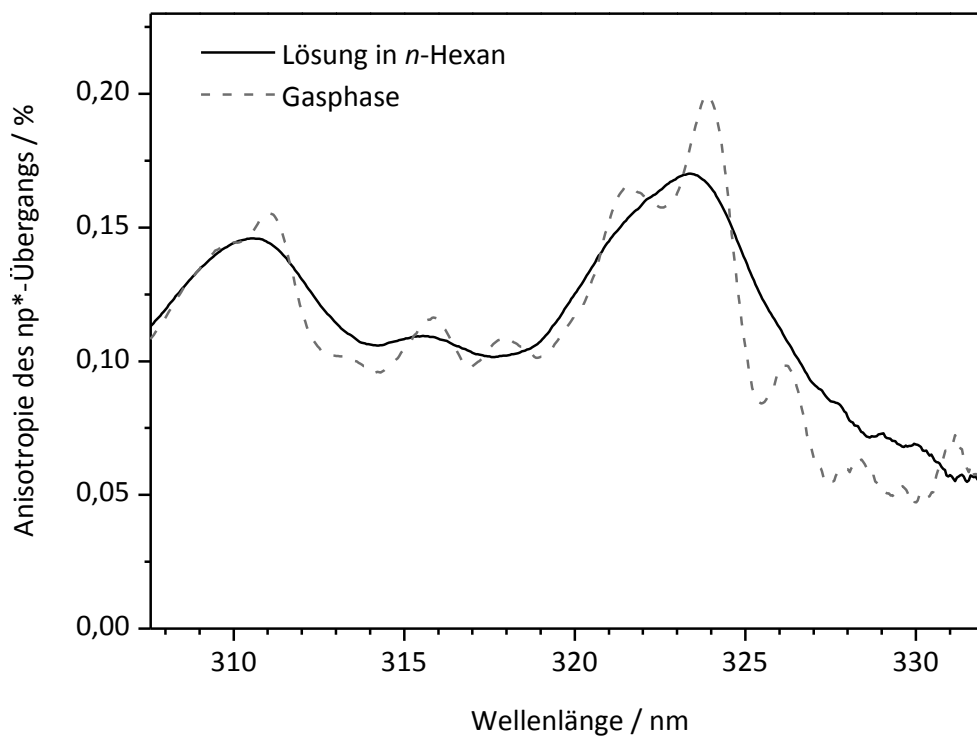


Abbildung 58: Vergleich der CD-Spektren von 3-MCP in der Gasphase und in Lösung.

Zum Vergleich wurde auch ein CD-Spektrum von (+)-3-MCP in *n*-Hexan aufgenommen. Es ist deutlich zu sehen, dass die Schwingungsstruktur schwächer wird und dass die Anisotropiefaktoren im gleichen Maße reduziert werden.

4.3.5 Massenspektren

Von den geeignet erscheinenden Testsubstanzen wurden MPI-Massenspektren aufgenommen. Dabei kamen die Aufbauten auf Seite 63 zum Einsatz, allerdings wurde das Verzögerungsplättchen entfernt.

4.3.5.1 3-Methylcyclopentanon

1+1+1-MPI

Die ersten Massenspektren von 3-MCP wurden bei zwei charakteristischen Wellenlängen des $n\pi^*$ -Übergangs aufgenommen, die in Abbildung 56 gut zu erkennen sind. Zum einen ist dies das Absorptionsmaximum bei 300 nm, zum anderen die Wellenlänge des letzten Schwingungsmaximums bei 325 nm. Ziel dieses Versuchs war es, das Fragmentationsverhalten von 3-MCP bei langwelliger Ionisation zu untersuchen und die entstandenen Fragmente und deren Entstehungspfade zu bestimmen. Als Ergänzung wurde ein MPI-Massenspektrum mit einer Wellenlänge von 193 nm aufgenommen, um einen Vergleich bezüglich Fragmentationsverhalten und Ionisationseffizienz bei Ionisation über einen elektronisch dipolerlaubten Übergang zu erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen die resultierenden Massenspektren bei den beiden Anregungs-/Ionisationswellenlängen und einer Pulsenergie von ca 900 μJ pro Laserpuls.

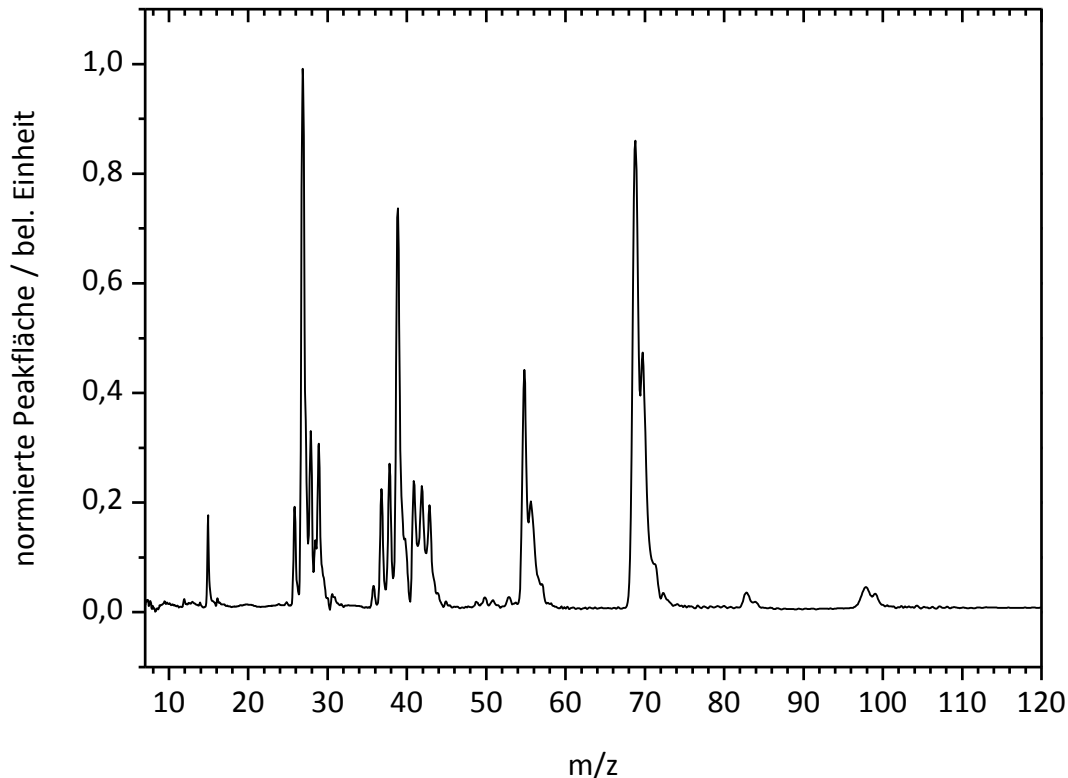


Abbildung 59: 1+1+1-MPI-Massenspektrum von 3-MCP, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 300 nm.

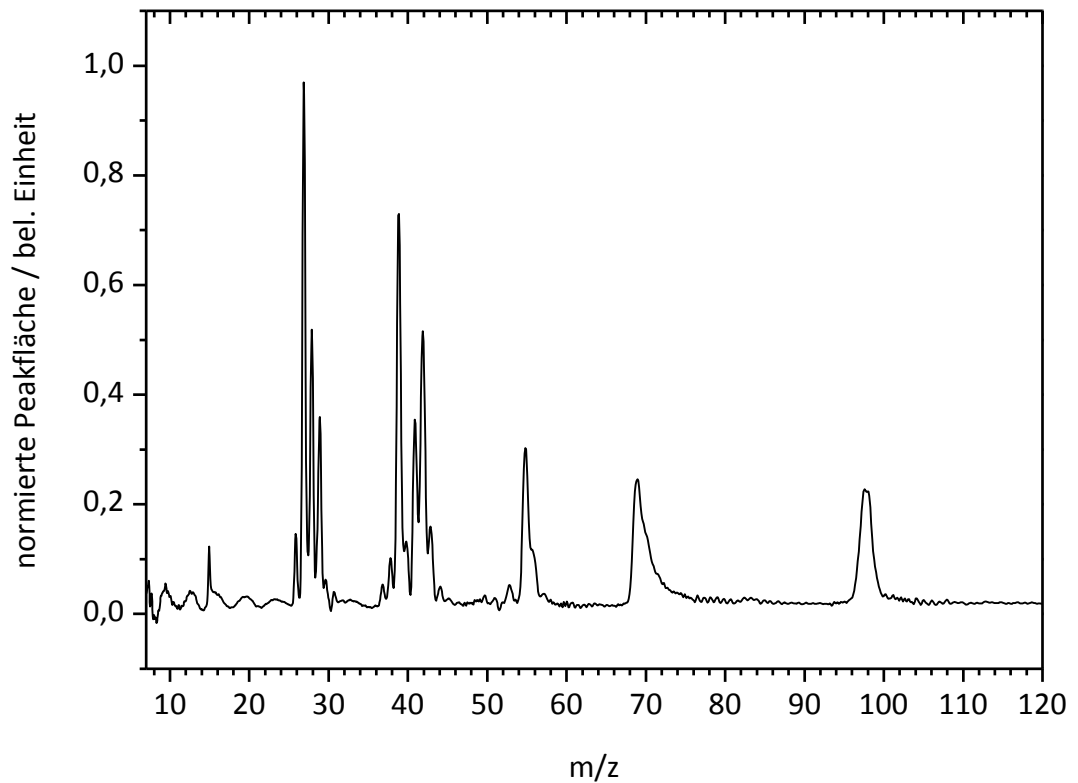


Abbildung 60: 1+1'-MPI-Massenspektrum von 3-MCP, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 325 nm.

Schon bei diesen beiden Spektren zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Fragmentation. Während bei der langwelligeren Ionisation ein deutliches Signal bei der Muttermasse des Moleküls zu sehen ist, fehlt dieses bei der Anregung am Absorptionsmaximum nahezu vollständig.

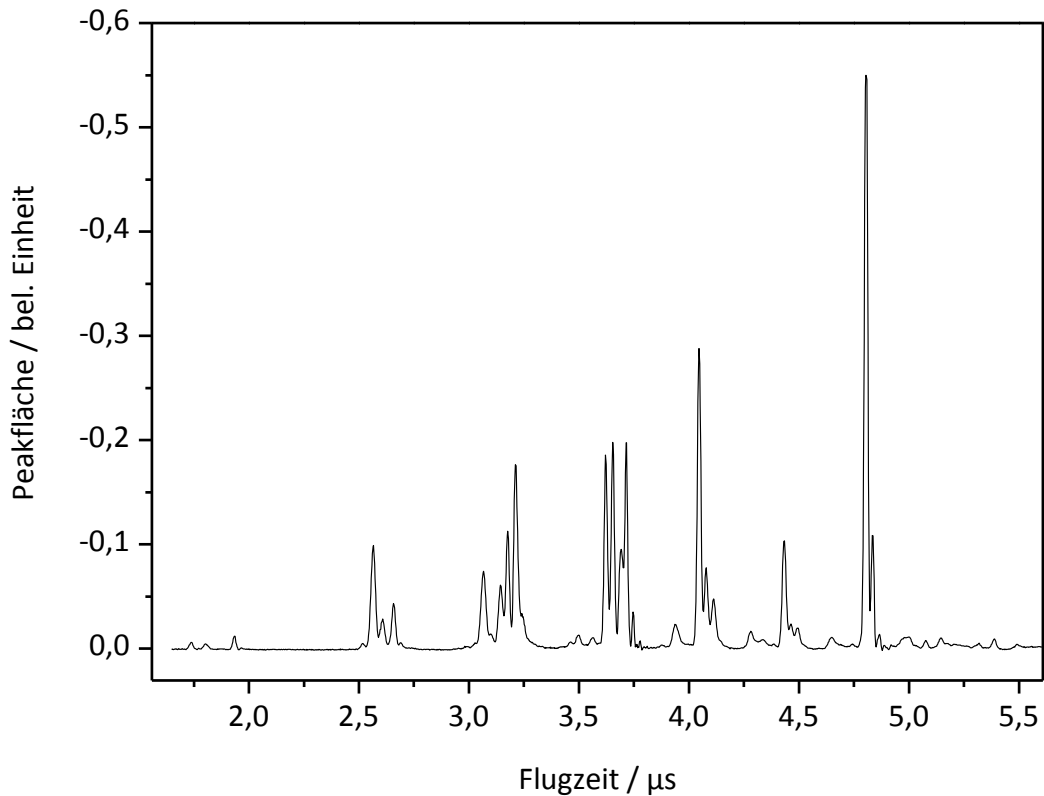


Abbildung 61: MPI bei 192 nm von 3-MCP.

Die Ionisation über den erlaubten $\pi\pi^*$ -Übergang zeigt nur wenig Fragmentation und ein sehr intensives Signal auf der Muttermasse.

Fragmentationsmuster

Die meisten Fragmente lassen sich aufgrund ihrer Masse eindeutig zuordnen. Die Fragmentgruppen um die Massen 39 amu und 27 amu entstehen durch Protonenabstraktion, wie sie bei MPI-Massenspektren oft beobachtet werden. Die Fragmente lassen sich grob in drei Gruppen einteilen:

- Fragmente mit Muttermasse: Aufgrund der cyclischen Struktur von 3-MCP müssen dies nicht notwendigerweise intakte Muttermolekülonen sein.
- Fragmente mit Carbonylgruppe
- Fragmente, die nur noch aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, also die Carbonylgruppe verloren haben

Tabelle 11 gibt die wichtigsten Fragmente der jeweiligen Gruppe wieder.

Masse / amu	Fragment	Fragmentart
98	$C_6H_{10}O^+$	Muttermasse
69	$C_4H_5O^+$	Carbonyl
55	$C_3H_3O^+$	
42	$C_3H_6^+$	Kohlenwasserstoff
39	$C_3H_3^+$	
27	$C_2H_3^+$	
15	CH_3^+	
12	C^+	

Tabelle 11: Überblick über die verschiedenen Fragmentgruppen.

Dissoziation angeregter, neutraler Zustände

Massensignale mit der Masse des Muttermoleküls können auf unterschiedlichen Wegen zustande kommen. Bei den verwendeten Wellenlängen wird ein nichtbindendes Elektron in ein anti bindendes π^* -Molekülorbital angeregt. Durch die Absorption eines weiteren Photons gleicher Wellenlänge ist eine Anregung in ein 3d-Rydbergorbital möglich.^[82] Durch das dritte Photon kann das Molekül schließlich als intaktes Muttermolekül ionisiert werden (vgl. Abbildung 62, Pfad a). Aufgrund von konischen Durchschneidungen mit dissoziativen Potenzialen ist auch eine Fragmentation von 3-MCP während des MPI-Prozesses aus beiden neutralen Zwischenzuständen möglich.^[145,171] Bei Carbonylverbindungen ist diese Fragmentation aus dem $^1n^1\pi^*$ -Zustand heraus schon lange als Norrish-Typ-I-Photoreaktion bekannt.^[172] Ausführliche Untersuchungen zu MPI-Experimenten finden sich in der Literatur.^[156,173–175] Aber auch der schnelle Zerfall aus höher angeregten Zuständen wie dem $^1n^13s$ -Zustand führt zu den aus der Norrish-Typ-I-Photoreaktion bekannten Fragmentationsprodukten.^[145] Diese entstehen durch eine homolytische Bindungsspaltung in α -Position zum Carbonyl-Kohlenstoffatom. Im Fall des cyclischen 3-MCP führt dieser Bindungsbruch allerdings noch nicht in einzelnen Molekülfragmenten, sondern lediglich in einer Ringöffnung. Aufgrund des asymmetrischen Aufbaus von 3-MCP sind zwei verschiedene Isomere denkbar, je nachdem auf welcher Seite der Carbonylgruppe die Bindungsspaltung erfolgt (vgl. Abbildung 62, Pfade b/c).

Durch die Absorption weiterer Photonen ist es möglich, dass die durch die Norrish-Spaltung gebildeten Diradikale ionisiert werden und ebenfalls ein Massensignal bei 98 amu liefern. Aufgrund der hohen Photonendichten, die bei MPI-Experimenten auftreten, können die entstandenen Radikalkationen aber auch durch die Absorption weiterer Photonen ihrerseits fragmentieren und über die Pfade d und f (vgl. Abbildung 62) die Fragmente mit den Massen 69 und 55 amu bilden.^[176,177]

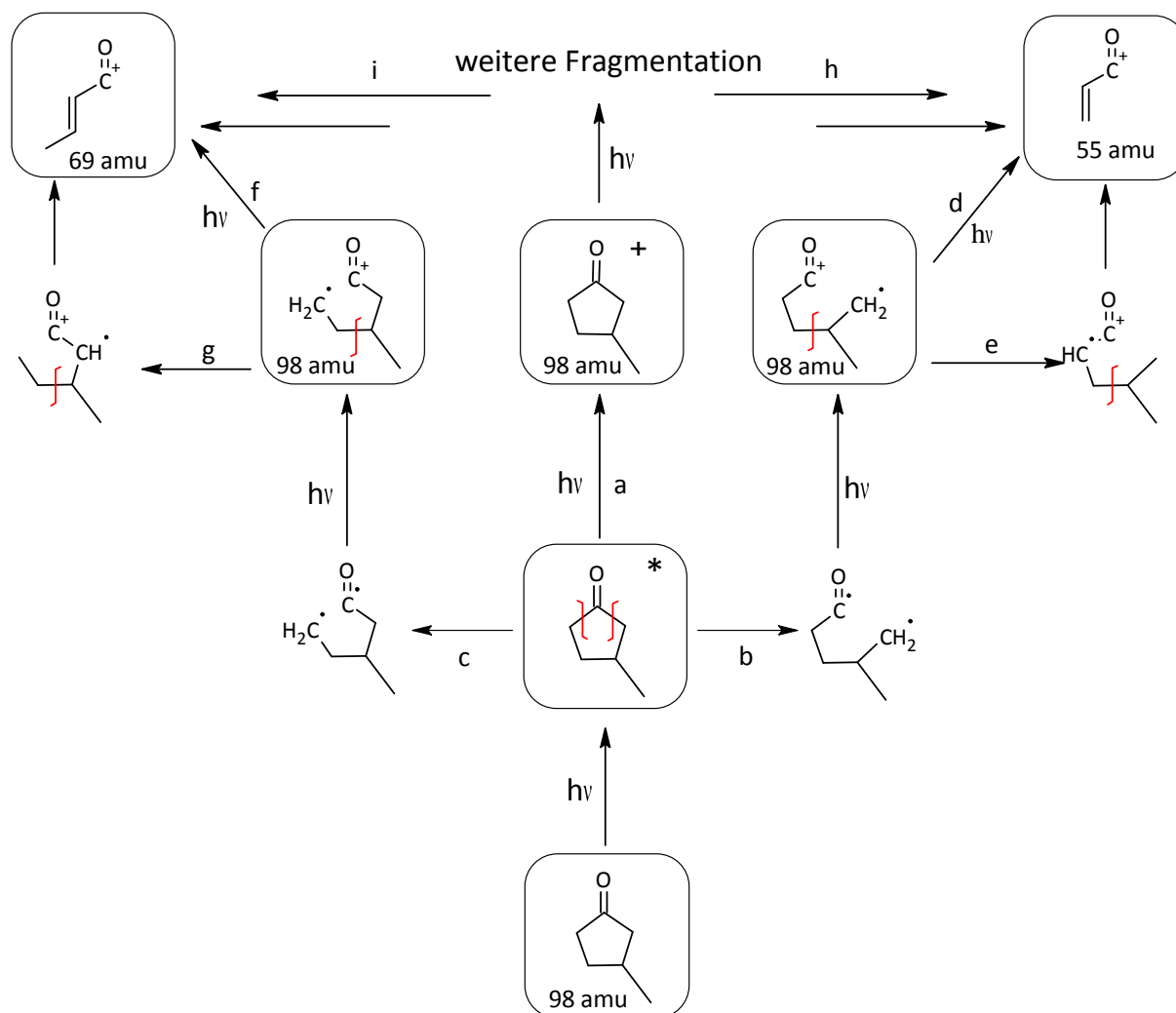


Abbildung 62: Fragmentationskanäle von 3-MCP.

Die über Pfad a gebildeten, unfragmentierten Muttermolekülionen können durch die Absorption weiterer Photonen ebenfalls zu den primären Fragmenten mit den Massen 55 und 69 amu zerfallen, was zu einer Überlagerung von Peaks aus unterschiedlichen Prozessen im Massenspektrum führt.

Die Wahrscheinlichkeit eines Bindungsbruchs aus dem $^1n^1\pi^*$ -Zustand heraus ist umso größer, je mehr Schwingungsquanten in diesem Zustand angeregt werden.

Masse 69 amu: metastabiler Zerfall in der Ionenquelle

Betrachtet man in Abbildung 60 den Peak der Masse 69 amu bei 1+1+1-Anregung genauer, so fällt seine ungewöhnliche Form auf. Abbildung 63 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Massenspektrums. Der exponentielle Abfall hin zu längeren Flugzeiten weist auf einen sogenannten metastabilen Zerfall innerhalb der Beschleunigungsstrecke hin.^[178] Zur Überprüfung dieser Behauptung wurde das gleiche Massenspektrum mit gepulstem Abzugsfeld mit einer kurzen Verzögerungszeit zwischen Ionisationslaserpuls

und Abzug der Ionen aufgenommen. Das Ergebnis dieses Versuchs ist ebenfalls in Abbildung 63 zu sehen. Es zeigt sich deutlich, dass der exponentielle Abfall bei gepulstem Abzugsfeld verschwindet, was beweist, dass es sich tatsächlich um einen metastabilen Zerfall in der Ionenquelle handelt. [179]

Aus der Veränderung der Peakform bei Variation der Verzögerungszeiten zwischen Laserpuls und Abzugspuls wurde im Rahmen einer Diplomarbeit an unserem Lehrstuhl eine ungefähre Halbwertszeit von 30–40 ns für den Zerfall berechnet. [71]

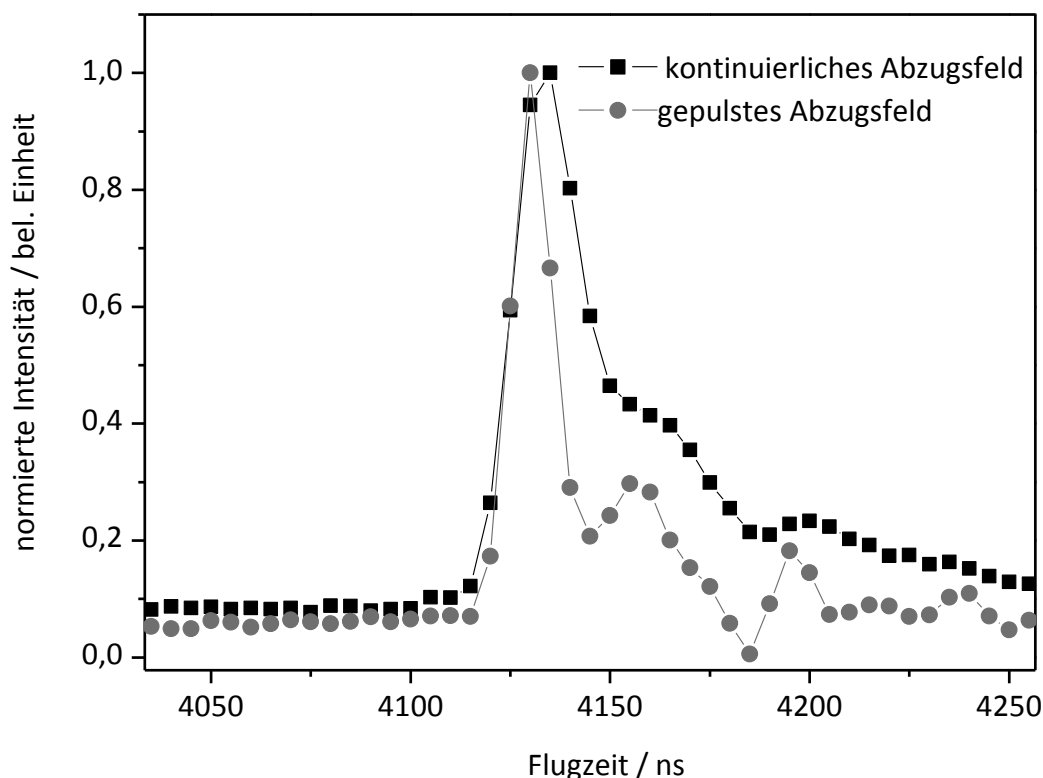


Abbildung 63: Der Massenpeak 69 amu entsteht zum Teil durch den Zerfall des Vorläuferfragments in der Ionenquelle.

3-MCP, 1+1'-MPI

Für diesen Versuch wurde der erweiterte Einstrahl Versuchsaufbau benutzt, der auf Seite 63 beschrieben ist. Ziel war es zu klären, ob sich die Fragmentation durch eine Zweifarbionisation positiv beeinflussen lässt. Als zweite Wellenlänge kam 213 nm aus der Verfünfachung der Nd:YAG-Fundamentalen zum Einsatz, da das Molekül bei dieser Wellenlänge keine Eigenabsorption aufweist, die Photonenenergie aber ausreicht, um es aus dem $^1_n1\pi^*$ -Zustand heraus zu ionisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Wie in Abbildung 64 zu sehen ist, bewirkt die 1+1'-MPI eine wesentlich geringere Fragmentation. Der dominierende Peak des Flugzeitspektrums besitzt die Masse des Muttermoleküls. Dieser Befund zeigt, dass die Dissoziation des Moleküls bei einer Anregung in den $^1n^1\pi^*$ -Zustand im Nanosekunden Regime und nicht schneller abläuft, da ansonsten durch die Überlappung von zwei mehrere Nanosekunden langen Laserpulsen keine Intensitätssteigerung möglich wäre.

3-MCP, 2+1'-MPI

Wie auf Seite 25 ff dargelegt, ist der $n\pi^*$ -Übergang in Carbonylen elektrisch dipolverboten. Dies gilt aber nur für den Fall eines Einphotonenübergangs. Für einen Zweiphotonenprozess ist der Übergang dagegen erlaubt. In diesem Versuch sollte geklärt werden, ob es möglich ist, den $^1n^1\pi^*$ -Zustand mittels eines Zweiphotonenübergangs mit Licht der Wellenlänge 648,8 nm in so großem Maße zu bevölkern, dass durch ein linear polarisiertes Photon der Wellenlänge 213 nm eine Ionisation des Moleküls möglich wird. Das MPI-Schema ist in Abbildung 50 zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 64 zeigt ein Flugzeitspektrum, das durch 2+1'-MPI gewonnen wurde. Es fällt auf, dass quasi kein Signal auf der Muttermasse zu sehen ist und das Molekül auch sonst sehr stark fragmentiert.

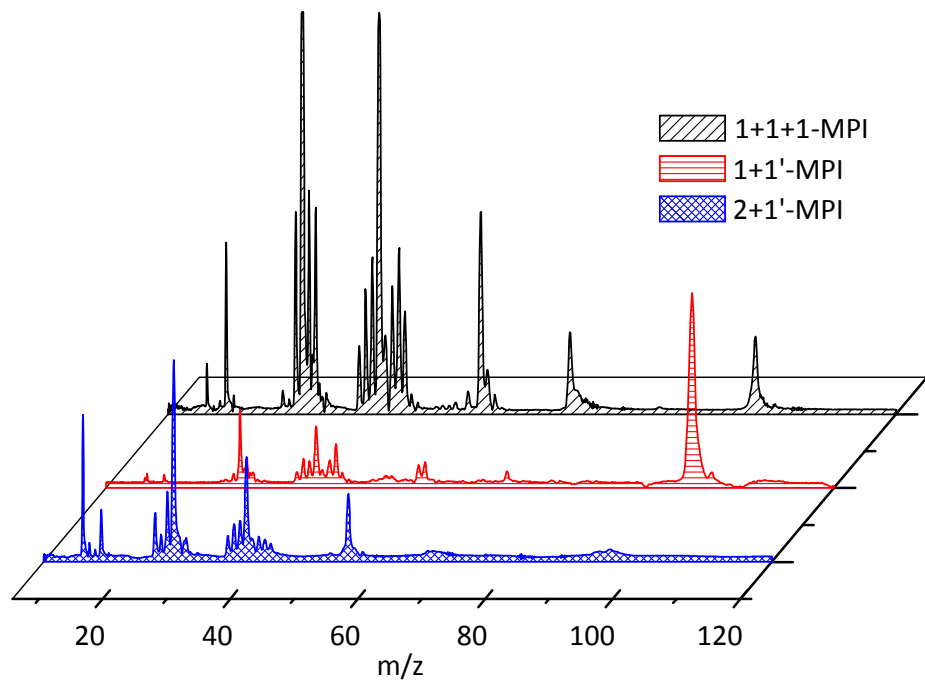


Abbildung 64: Vergleich der aus den verschiedenen MPI-Schemata resultierenden Massenspektren.

4.3.5.2 *Fenchon*

1+1+1-MPI

Für diesen Versuch wurden die gleichen Versuchsbedingungen verwendet wie bei der 1+1+1-MPI von 3-MCP, mit dem Unterschied, dass wegen des geringeren Dampfdrucks von Fenchon eine geheizte Probenzuführung verwendet wurde. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Temperaturen von über 90 °C wurden nicht getestet, da dies die O-Ring-Dichtung der Vakuumdurchführung gefährdet hätte.

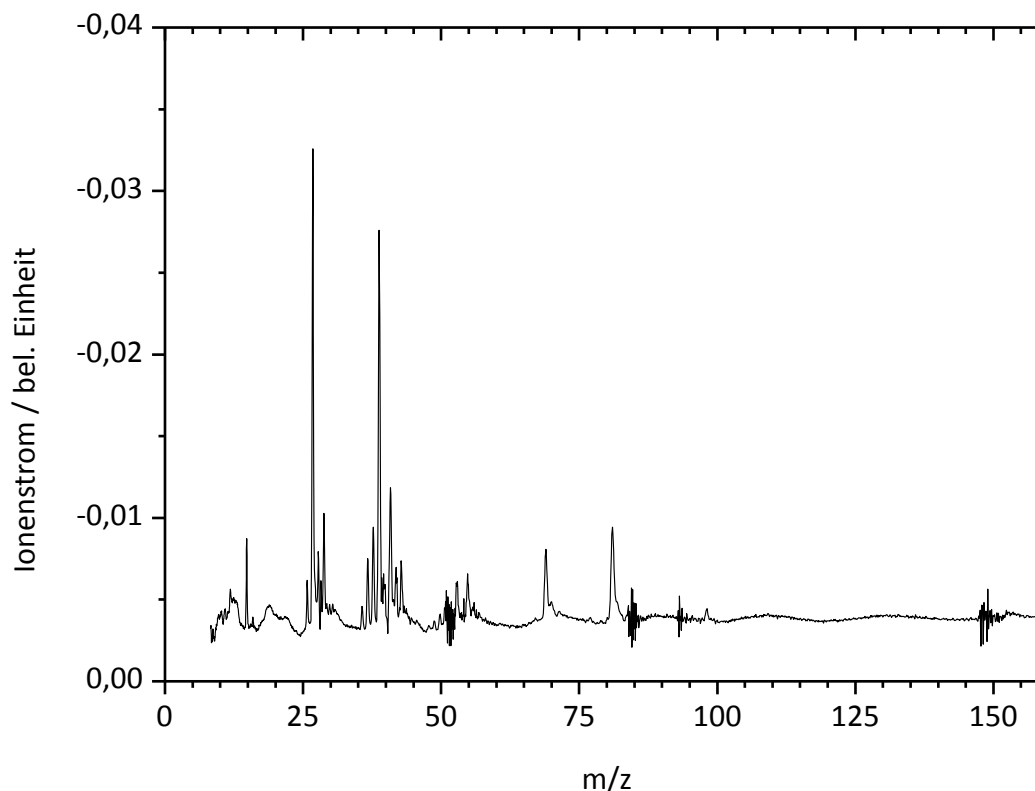
Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 65: 1+1+1-MPI von Fenchon bei 324 nm.

Die 1+1+1-MPI-Massenspektren von Fenchon zeigen wesentlich stärkere Fragmentation als die von 3-MCP. Selbst bei langwelliger Anregung des $n\pi^*$ -Übergangs konnte kein Signal auf der Muttermasse erhalten werden (vgl. Abbildung 65). Die starke Fragmentation überrascht, da es sich bei Fenchon um einen Bicyclus handelt. Es ist also eine Bindungsspaltung mehr als bei 3-MCP erforderlich, bis Fragmente mit geringerer Masse als die Molekülmasse selbst entstehen können. Dieses Phänomen wurde aber bei allen drei untersuchten Substanzen mit Norbornan-Struktur beobachtet. Eventuell kann dieses Verhalten über die vergleichsweise hohe Ringspannung der Moleküle erklärt werden, die durch das sp^2 -hybridisierte Carbonyl-Kohlenstoffatom erzeugt wird.

Ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis wurde bei Temperaturen von ca. 50–60 °C in der Probenezuführung erreicht. Bei höheren Temperaturen kam es, bedingt durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Edelstahlkapillare, zur Kondensation der Analysensubstanz.

1+1'-MPI

Für diesen Versuch wurden die gleichen Versuchsbedingungen verwendet wie bei der 1+1'-MPI von 3-MCP, mit dem Unterschied, dass wegen des geringeren Dampfdrucks von Fenchon eine geheizte Probenzuführung verwendet wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 66 zeigt ein unter den genannten Bedingungen erhaltenes Flugzeitspektrum. Es fällt auf, dass auch hier durch die Zweifarbionisation ein wesentlich höheres Signal auf der Muttermasse erhalten werden konnte.

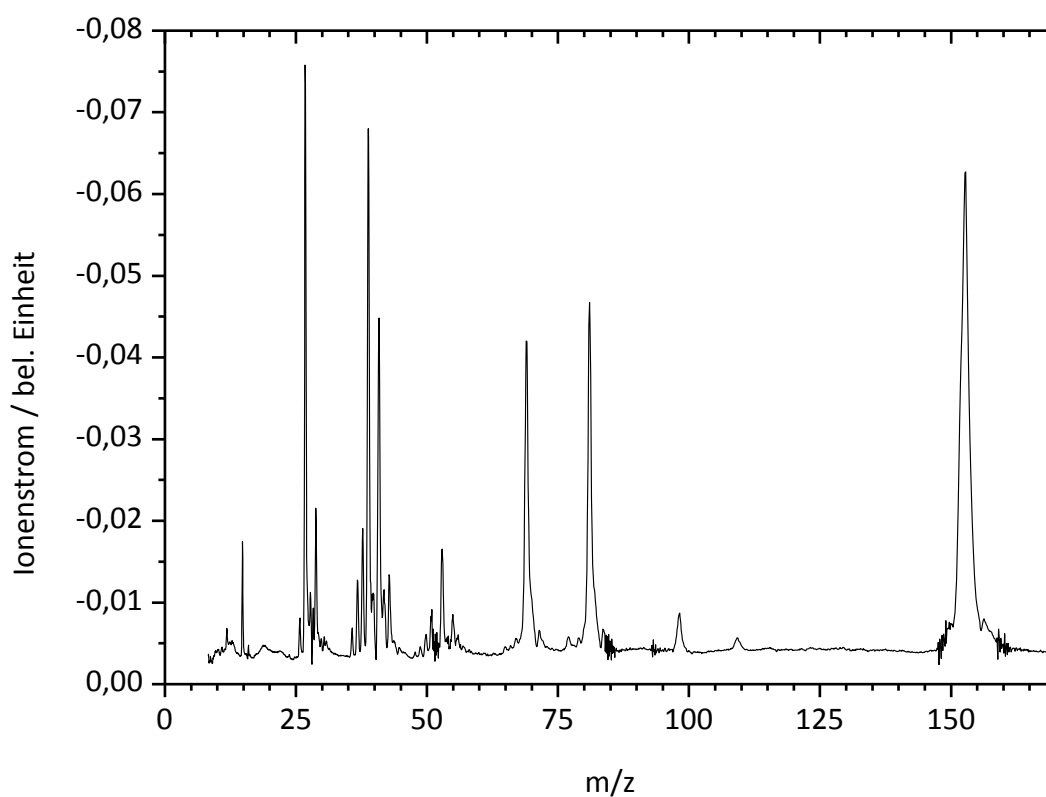


Abbildung 66: 1+1'-MPI-Lasermassenspektrum von Fenchon.

Fenchon eignet sich damit gut für weitere Untersuchungen. Auch die Verwendung von Fenchon als chirale oder racemische Referenzsubstanz erscheint möglich.

4.3.5.3 Norcampher

Norcampher selbst ist achiral, wurde aber für die Verwendung als achirale Referenzsubstanz (vgl. S. 145) hinsichtlich seines Fragmentationsverhaltens untersucht. Da es sich um eine bei Raumtemperatur feste Substanz handelt, wurde der Gaseinlass auf ca. 60 °C erhitzt.

1+1+1-MPI

Die 1+1+1-MPI wurde im vereinfachten Einstrahl Aufbau ohne Verzögerungsplättchen aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

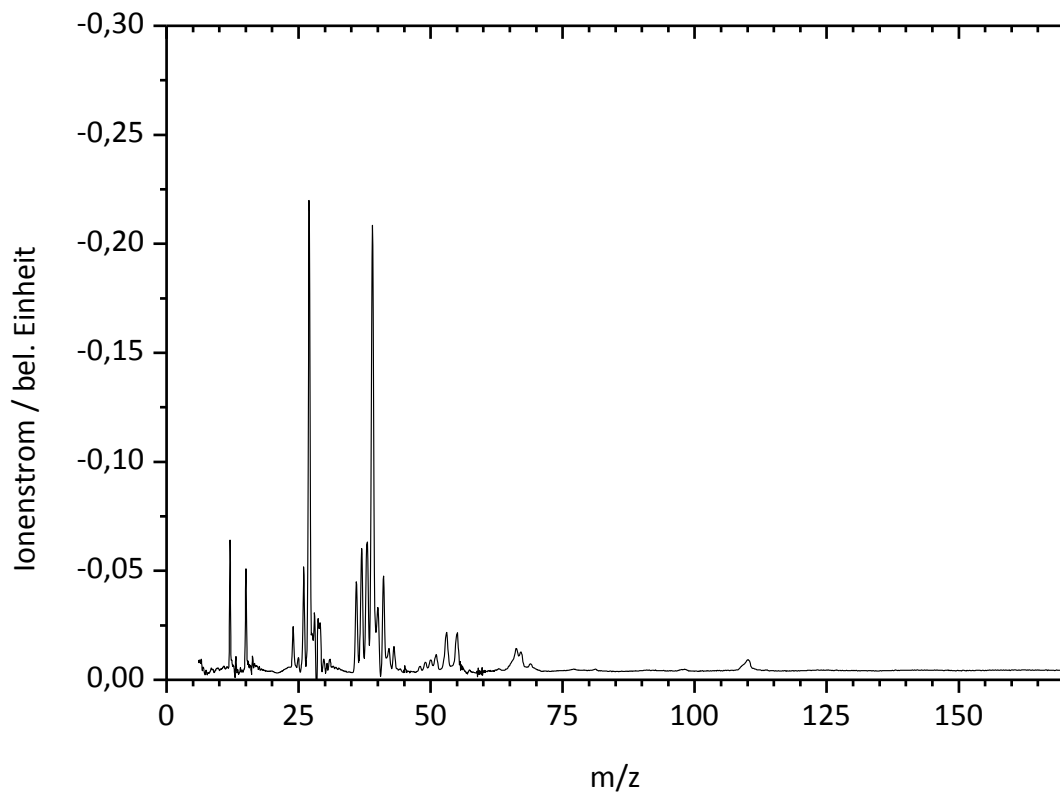


Abbildung 67: 1+1+1-MPI-Lasermassenspektrum von Norcampher bei 324 nm.

Auch hier zeigt sich die für eine Ionisation über den $n\pi^*$ -Übergang typische starke Fragmentation des Moleküls, die eine Messung auf der Muttermasse unmöglich macht. Die Fragmentationsmuster sind denen von 3-MCP sehr ähnlich.

1+1'-MPI

Die 1+1'-MPI wurde im Einstrahl Aufbau ohne Verzögerungsplättchen aufgenommen.

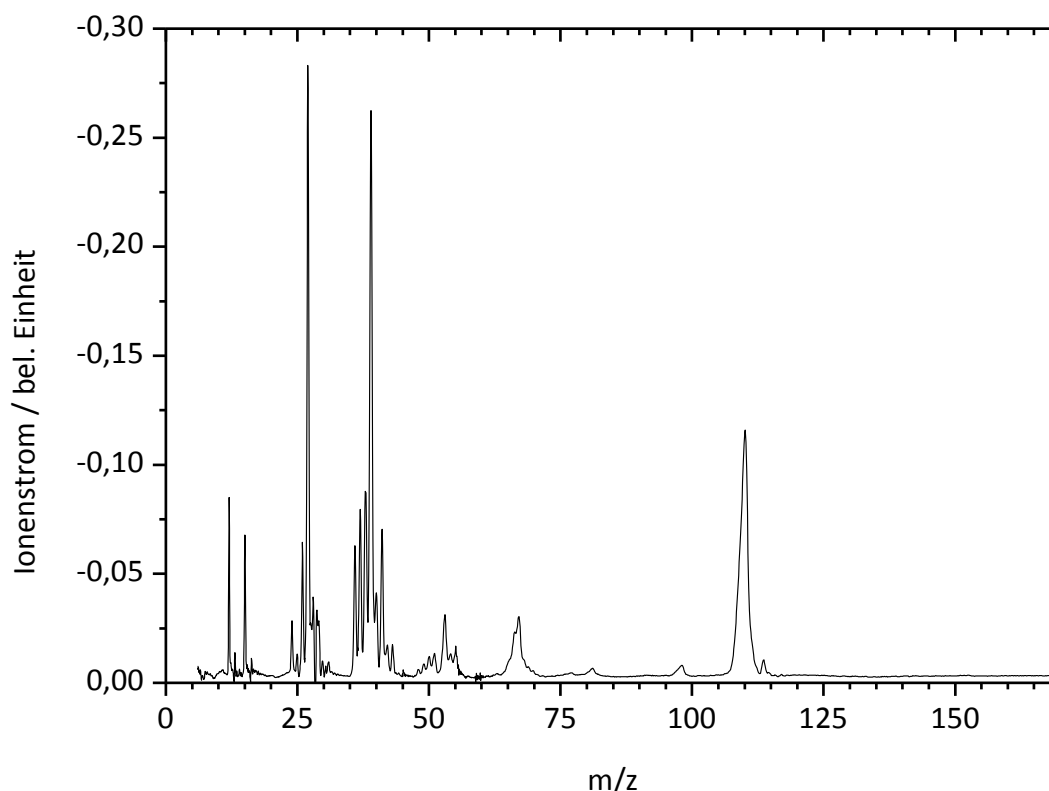
Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 68: 1+1'-MPI-Lasermassenspektrum von Norcampher.

Durch die Verwendung der Zweifarbionisation war es auch hier möglich, ein intensives Signal auf der Muttermolekülmasse zu erhalten. Das geringe Signal auf der Masse 98 amu rührt von einer Einfarbionisation von 3-MCP mit der Wellenlänge 213 nm her. Durch die Reduzierung der Intensität bei dieser Wellenlänge kann dieses Signal ohne nennenswerten Intensitätsverlust an Ionensignal von Norcampher unter die Signal-zu-Rausch-Grenze gebracht werden. Damit ist es möglich, Norcampher simultan mit 3-MCP und Fenchon zu messen, was eine Hauptvoraussetzung für die Verwendung als Referenzsubstanz darstellt.

4.3.5.4 Campher

Zur Messung von Campher wurde die Gaszuführung auf ca. 90 °C erhitzt.

Ergebnisse und Diskussion

Trotz der hohen Temperatur konnten sowohl bei der 1+1+1-MPI als auch bei der 1+1'-MPI nur Spektren mit sehr schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis und geringer Intensität aufgenommen werden. Da diese Intensitäten bei weitem nicht für eine Messung des CD in der Ionenausbeute ausreichen und außerdem keine weitere Erhöhung der Temperatur möglich war (Dichtung der Vakuumdurchführung und Kondens-

sation in der Kapillare), wurden im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen an Campher vorgenommen. Durch eine Erweiterung der Messapparatur mit einem heizbaren gepulsten Ventil sind derartige Messungen aber auf jeden Fall möglich.

Die Massenspektren weiterer untersuchter Substanzen wie 2,2-Dimethylcyclopentanon, 3-Methylcyclohexanon u. a. finden sich in der Diplomarbeit von Christoph Logé.^[71] Da sie im Rahmen dieser Arbeit aber keine Verwendung fanden, wird auf ihre Diskussion an dieser Stelle verzichtet.

4.3.6 MPI-Scans

Durch die Messung von Massenspektren bei verschiedenen Wellenlängen war bereits bekannt, dass sich das Fragmentationsmuster zu höheren Wellenlängen hin deutlich verbessert. MPI-Scans von 3-MCP sollten nun zeigen, welche Wellenlängen für eine Messung geeignet sind. Wichtige Kriterien, die es dabei zu untersuchen galt, waren:

- möglichst geringe Fragmentation
- möglichst hohe Intensität der Muttermasse
- ausreichende Ionenzahlen pro Peak
- Schwingungen auflösbar?

Als Laserquelle kamen sowohl der OPO als auch der Farbstofflaser zum Einsatz. Letzterer fand für die hoch aufgelösten Detail-MPI-Scans des Peaks bei 324 nm Verwendung.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 69 zeigt das 1+1+1-MPI-Wellenlängenspektrum vom 3-MCP für die Flächen der Massen 98, 69 und 55 amu. Auffällig ist, dass die Intensität der Muttermasse zu höheren Wellenlängen hin deutlich größer wird, während die Intensität der Fragmente abnimmt.

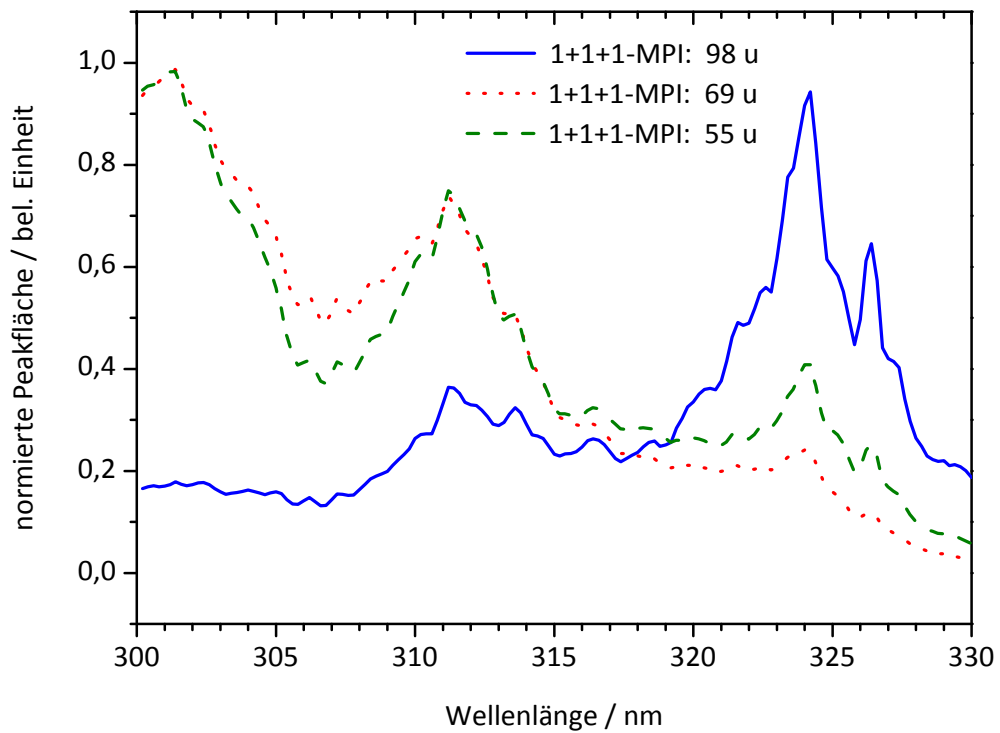


Abbildung 69: MPI-Wellenlängen-Scan von 3-MCP.

Die OPO-Wellenlängen-Scans sowie die konventionellen CD-Absorptionsspektren legen die Vermutung nahe, dass die Schwingungsfeinstruktur mit höherer Auflösung noch besser abzutasten wäre. Idealerweise müssten solche Spektren in einem Überschallstrahlexperiment gemessen werden, um möglichst schmale Linien zu erhalten.

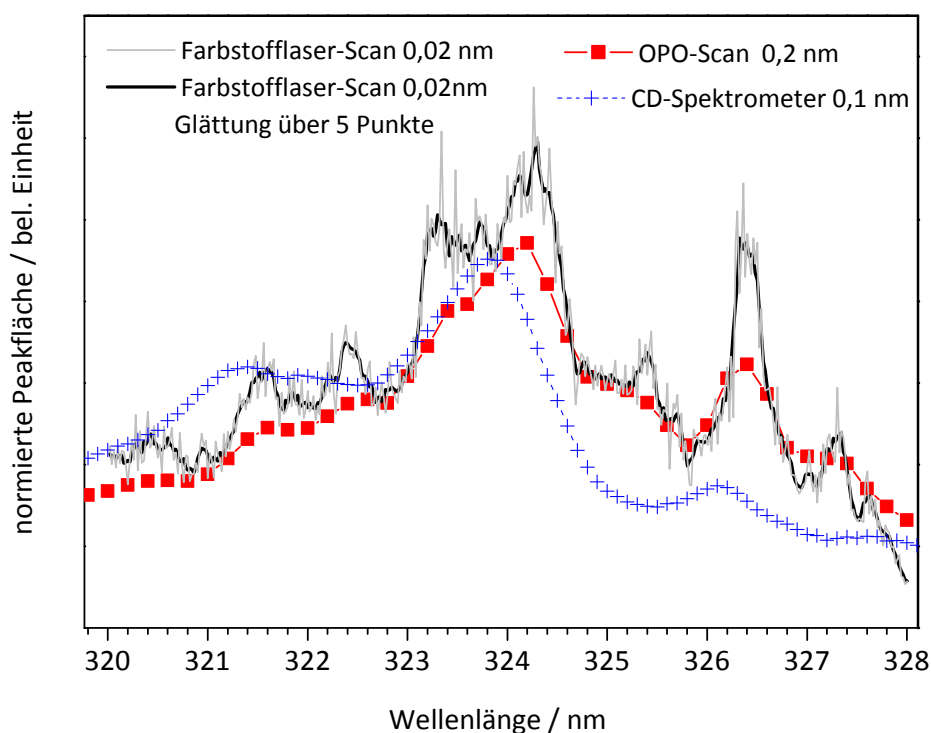


Abbildung 70: Überlagerung eines Absorptions-CD-Spektrums, eines OPO-MPI-Scans und eines Farbstofflaser-MPI-Scans mit jeweiliger Detektion auf der Muttermasse.

Mit Hilfe von Überschallstrahl gekühlten Fluoreszenzanregungsspektren von Cyclopentanon und 2,2,5,5-d₄-Cyclopentanon aus der Literatur^[156] ist die Zuordnung einiger Banden in den Farbstofflaser-Scans möglich. Allerdings handelt es sich bei dem Spektrum aus der 1+1+1-MPI um eine Faltung aus den Strukturen aller Übergänge. Abbildung 71 zeigt aber eindeutig, dass das Spektrum durch die Struktur des $n\pi^*$ -Übergangs dominiert wird, die bereits aus den normalen UV/Vis- und CD-Spektren bekannt ist. Durch eine Wiederholung des Experiments im Überschallstrahl und durch den Vergleich mit einem Scan aus der 1+1'-MPI könnte aber die Struktur des Rydbergzustandes herausgearbeitet werden.

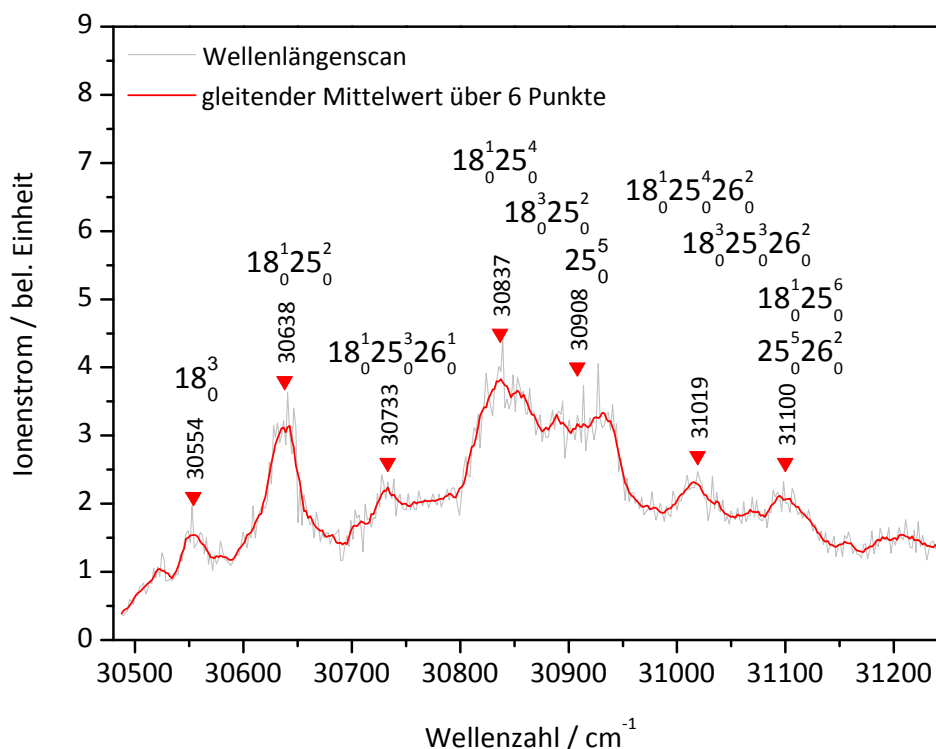


Abbildung 71: Schwingungsstruktur der 1+1+1-MPI von 3-MCP.

Die Bande bei 30554 cm^{-1} wird durch die dreifach angeregte *ring-twist*-Schwingung ν_{18} verursacht. Ausgehend von dieser Bande kann man im CD-Spektrum des gesamten Übergangs eine Serie aus ν_{18} und ν_3 sehen. Das Signal bei 30638 cm^{-1} entsteht durch eine Kombinationsschwingung von ν_{18} und ν_{25} und ist ebenfalls im Gesamtspektrum zu sehen. Bei der Schwingungsbande bei 30733 cm^{-1} spielt eine weitere Schwingung eine Rolle (ν_{26} , *ring bending*). Die beiden anderen Peaks werden durch mehrere Kombinationsbanden verursacht, die allerdings nicht eindeutig aufgelöst werden konnten. Durch eine Messung mit mehr Mittelungen pro Messpunkt bzw. eine Messung im Überschallstrahl könnten hier bessere Spektren gewonnen werden.

4.3.7 Nachweis des CD in der Ionenausbeute

Für diesen Vorversuch kam der vereinfachte Aufbau für sequenzielle Messungen zum Einsatz, wie er auf Seite 63 beschrieben ist. Es wurde eine Wellenlänge von 300 nm verwendet, um möglichst hohe Signalintensitäten zu erreichen. Die durchschnittliche Pulsleistung betrug $900\text{ }\mu\text{J}$. Als Farbstoff kam Sulphorhodamin in Methanol zum Einsatz.

Während eines Messzyklus wurden ca. 100 Laserpulse einer Polarisationsrichtung aufgenommen. Dann wurde der Strahlengang manuell unterbrochen, das Plättchen in der manuellen Drehfassung um 90° gedreht und der Strahlengang schließlich wieder freigegeben, um im Anschluss ca. 100 Laserpulse der zweiten Zirkularpolarisation aufzunehm-

men. Hinter dem Ausgangsfenster der Ionenquelle befand sich ein pyroelektrischer Detektor, der die Pulsenergie des Lasers erfasste. Da nicht genügend Integratoren zur Verfügung standen, wurden in einem ersten Durchgang die Massen 98 und 69 amu erfasst, in einem zweiten die Fragmentgruppen um 55 und 39 amu. Zum Ausschluss einer nicht-chiralen Ursache wurde das Experiment noch mit racemischem 3-MCP wiederholt.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 72 zeigt den Verlauf der Fläche des Peaks mit der Masse 98 amu von (+)-3-MCP während mehrerer solcher Messzyklen. Auffällig ist, dass in der Mittelung der Signale von jeweils fünf aufeinanderfolgenden Laserpulsen bereits ein deutlicher Unterschied zwischen RCPL und LCPL zu sehen ist.

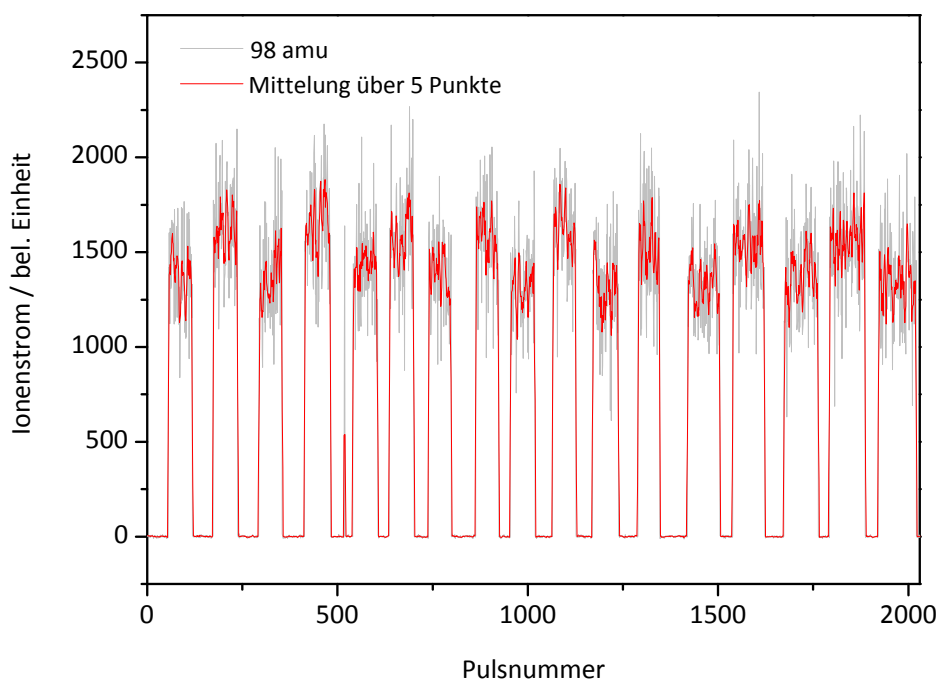


Abbildung 72: Schwankung der Ionenausbeute (98 amu) beim Wechsel von LCPL und RCPL.

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigt sich beim Fragment mit der Masse 69 amu:

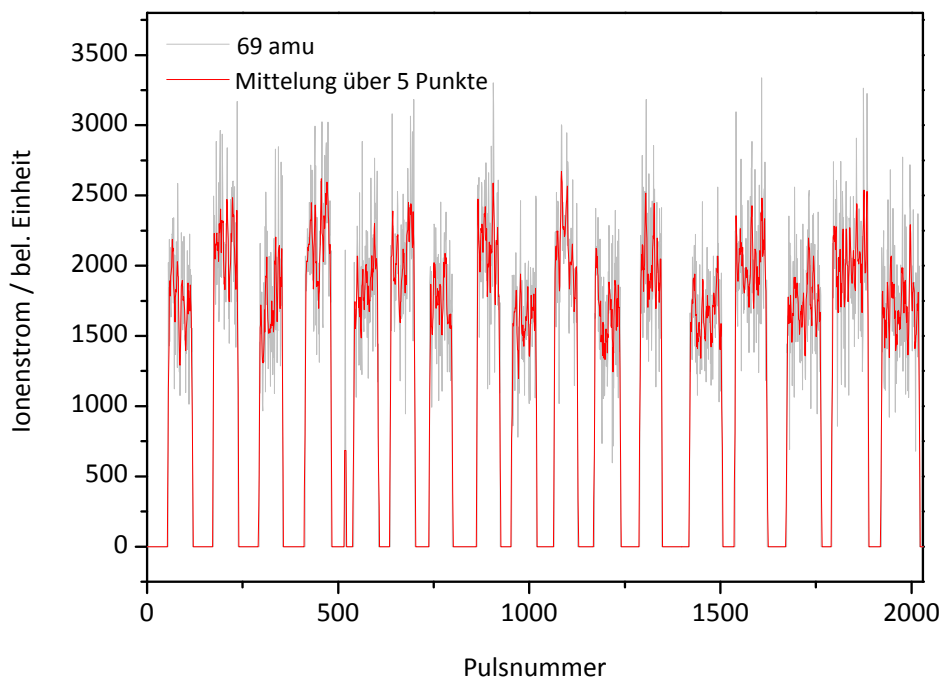


Abbildung 73: Schwankung der Ionenausbeute (69 amu) beim Wechsel von LCPL und RCPL.

Betrachtet man die Pulsleistung während des Experiments, so sieht man, dass sie für beide Polarisationszustände gleich und auch zeitlich konstant ist (vgl. Abbildung 74). Der Grund für die unterschiedlichen Ionenausbeuten für LCPL und RCPL liegt also nicht daran. Durch die Wiederholung des Experiments mit racemischem 3-MCP, bei dem kein Effekt beobachtet wurde, konnte gezeigt werden, dass das beobachtete Phänomen tatsächlich chiraler Natur ist.

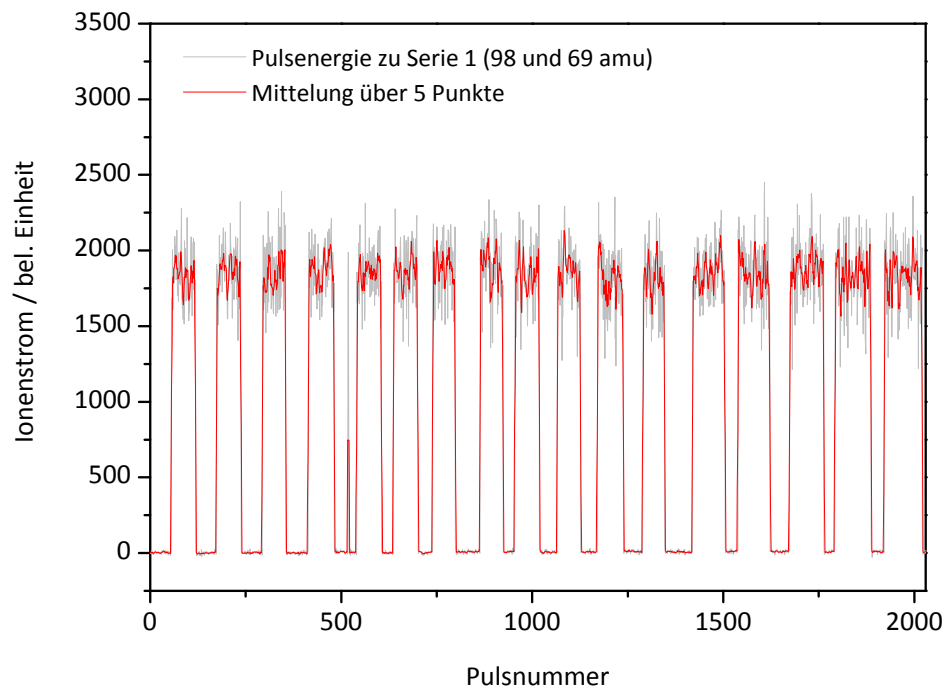


Abbildung 74: Verlauf der Pulsenergie während des Experiments.

Auch für die beiden anderen Fragmente bzw. Fragmentgruppen kann der Effekt beobachtet werden. Allerdings fällt auf, dass der Unterschied in der Ionenausbeute zwischen den beiden Polarisationszuständen deutlich geringer ausfällt als bei den beiden größeren Massen.

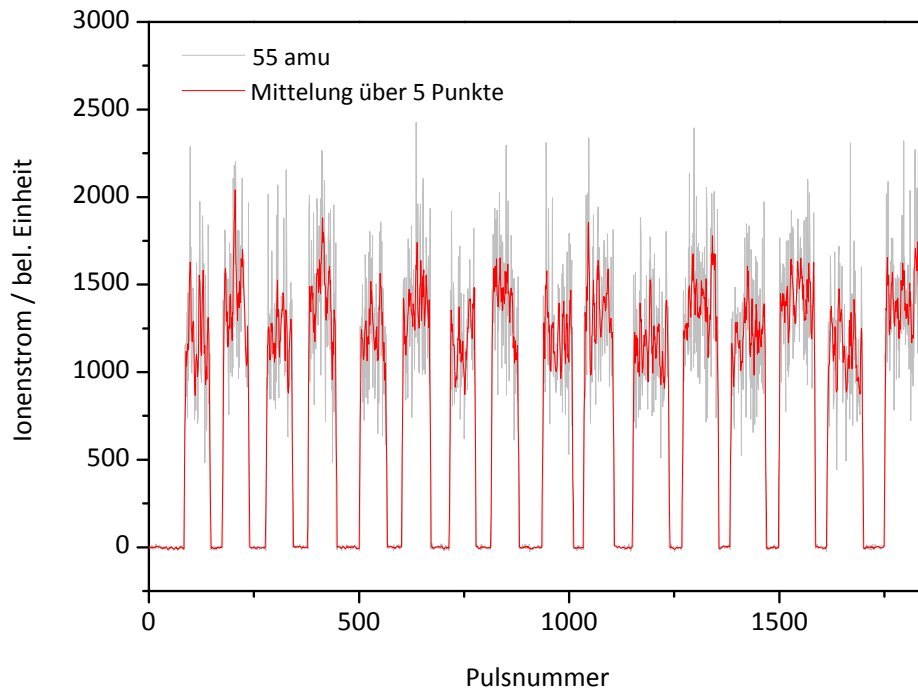


Abbildung 75: Schwankung der Ionenausbeute (55 amu) beim Wechsel von LCPL und RCPL.

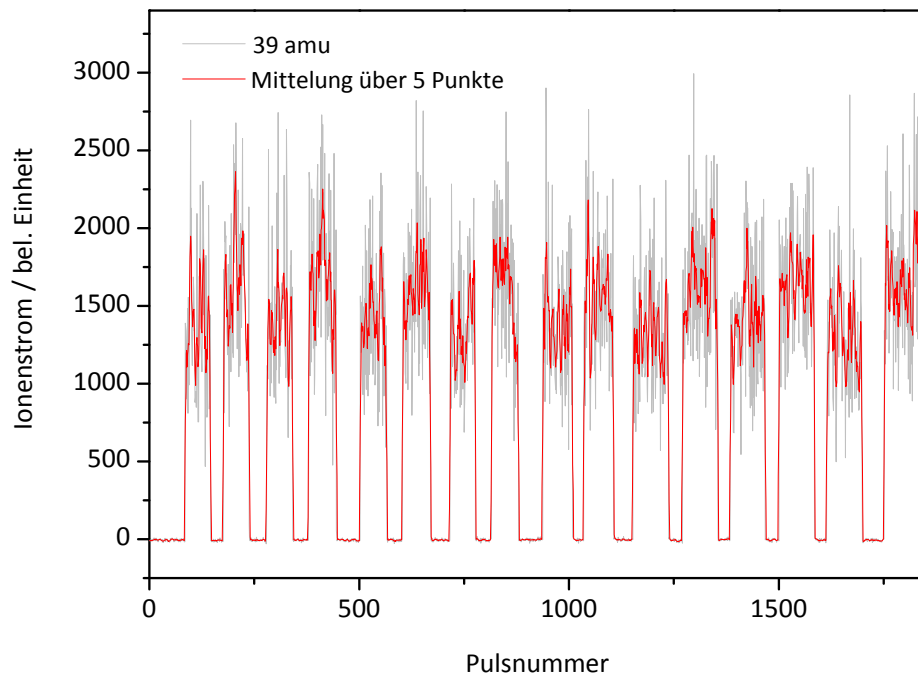


Abbildung 76: Schwankung der Ionenausbeute (39 amu) beim Wechsel von LCPL und RCPL.

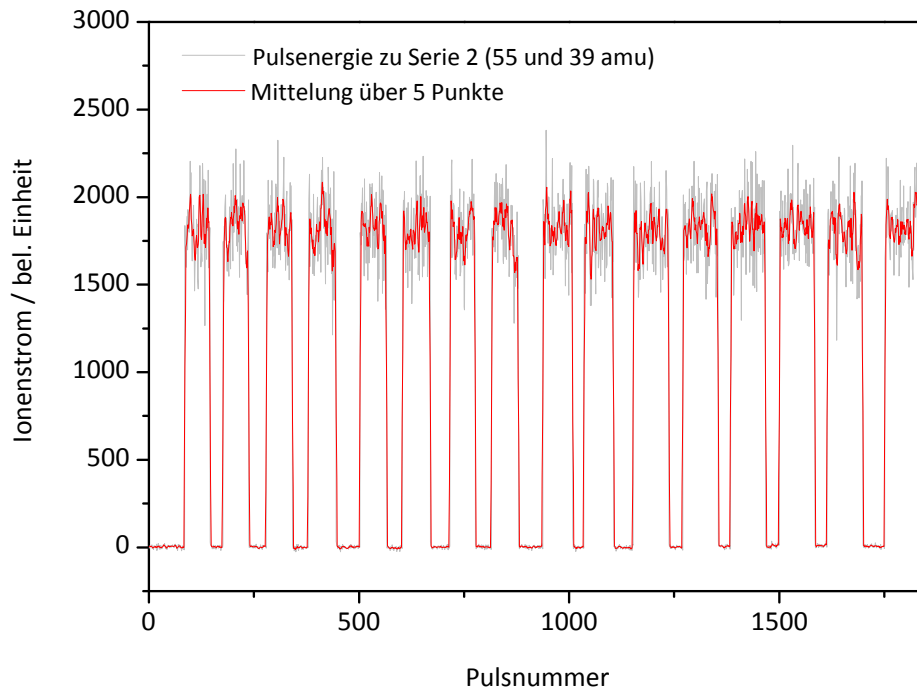


Abbildung 77: Verlauf der Pulsenergie während des Experiments.

Eine weitere Auffälligkeit dieser Versuche sind die starken Puls-zu-Puls Schwankungen der Messwerte. Diese liegen zum einen an den geringen Ionenzahlen, die zu einem Peak beitragen, zum anderen an den vergleichsweise starken Puls-zu-Puls Schwankungen des Lasersystems. Letztere rühren von den vielen nichtlinearen Prozessen her, die der Strahl von seiner Entstehung bis zur Ionisation durchlaufen muss.

Trotz der starken Schwankungen markiert dieser Versuch den ersten erfolgreichen Nachweis des gesuchten Effekts!

4.4 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Teil finden sich die experimentellen Ergebnisse, die mit den in den Vorversuchen behandelten Substanzen erhalten wurden. Von besonderem Interesse sind hierbei die vier folgenden Befunde: Mit einer neu entwickelten Messmethode gelang der erstmalige Nachweis eines CD-Effekts in der Ionenausbeute bei einer MPI.^[180] Nähere Untersuchungen zeigten zudem, dass sich der CD-Effekt einzelner elektronischer Übergänge zu einem Gesamteffekt addieren kann (vgl. S. 120).^[181] des Weiteren wurde ein Referenzstrahlexperiment^[182] aufgebaut, das genauere Messungen des Effekts verspricht (vgl. S. 134) und es wurden verschiedene Referenzsubstanzen auf ihre Eignung als interner Standard für CD-LAMS-Messungen hin untersucht (vgl. S. 145).

4.4.1 sequenzielle Messung von 3-MCP

Der für die folgenden Experimente mit sequenzieller Messung verwendete Versuchsaufbau ist auf Seite 63 abgebildet. Soweit nicht anders angegeben, wurde der Farbstofflaser verwendet.

4.4.1.1 *Einfarb-MPI (1+1+1) von 3-MCP*

Da die Messungen des CD-Effekts der Muttermasse von besonderem Interesse waren, konnten sie nicht am Absorptionsmaximum durchgeführt werden. Die Ergebnisse früherer Versuche hatten gezeigt, dass die Fragmentation im Bereich von 300 nm zu stark war, um ein verwertbares Signal auf der Masse des Muttermoleküls zu erhalten (vgl. Abbildung 64). Die MPI-Scans von 3-MCP zeigten, dass bei einer Anregungs- und Ionisationswellenlänge von 324,4 nm das Molekül vergleichsweise geringe Fragmentation bei gleichzeitiger hoher Signalstärke aufweist. Für die Versuche wurden Laserpulsenergien im Bereich von 200–1200 μJ verwendet. Die 1+1+1-Ionisation der beiden Enantiomere und des Racemats (vgl. Abbildung 78) wurde mit dem OPO-Lasersystem aufgenommen. Zur Messung des CD-Effekts in der Ionenausbeute wurden die Integrationsfenster der Analogintegratoren auf die jeweils interessierenden Massenpeaks eingestellt. Zur näheren Untersuchung des Massenpeaks 69 amu wurde ein Integrationsfenster auf den prompten Teil der Ionen, das zweite auf die exponentiell abfallende Flanke des Peaks gesetzt.

4.4.1.2 *Zweifarb-MPI (1+1') von 3-MCP*

Der Versuchsaufbau für die 1+1'-MPI ist identisch zum 1+1+1-Aufbau, allerdings wird der zweite Laserstrahl (213 nm) senkrecht zum ersten (324,4 nm) in die Ionenquelle fokussiert. Beide Strahlen werden außerdem räumlich und zeitlich überlappt. Vor Messbeginn wird der Strahl mit der Wellenlänge von 213 nm abgedeckt. Über den $\lambda/2$ -Fresnelrhombus wird nun die Intensität des Laserstrahls so eingestellt, dass kein Ionensignal mehr zu

sehen ist. Nun wird der zweite Strahlengang wieder freigegeben und das nun sichtbare $1+1'$ -Ionensignal optimiert. Abschließend wird sichergestellt, dass der Laserstrahl mit der Wellenlänge 213 nm kein Zweiphotonensignal verursacht. Hierzu wird der erste Strahl abgedeckt. Das Ionensignal muss nun vollständig verschwinden. Ist dies nicht der Fall, wird bei abgedecktem ersten Strahl die Intensität der 213 nm soweit zurückgenommen, bis kein Signal mehr zu sehen ist. Nach der Freigabe des ersten Strahls erhält man das $1+1'$ -Ionensignal, und es kann mit der Messung begonnen werden. Die verwendeten Pulsleistungen lagen bei ca. 2–3 mJ für den Strahl bei 213 nm und bei 500–1000 μ J für den Strahl bei einer Wellenlänge von 324,4 nm.

4.4.1.3 *Zweifarb-MPI $2+1'$ von 3-MCP*

Für die $2+1'$ -MPI wird der Laser wie für das $1+1'$ -Experiment justiert. Ist das Ionensignal optimiert, werden Verdoppler und Kompensator aus der SHG-Einheit entfernt und das Verzögerungsplättchen in der Drehhalterung ausgetauscht. Da der Strahlengang nahezu unverändert bleibt, erhält man meist gleich ein Zweiphotonensignal. Falls kein Zweiphotonensignal zu sehen ist, werden zunächst kleine Korrekturen an den Einkoppelspiegeln vorgenommen, dann erhöht man ggf. die Leistungsdichte im Laserfokus durch Veränderung der konvexen Linse. Dabei wird das Oszilloskop auf die empfindlichste vertikale Einstellung gestellt, um auch kleinste Effekte sehen zu können. Die verwendeten Pulsleistungen des Farbstofflasers lagen bei ca. 25 mJ. Bei diesen Versuchen wurde zusätzlich zu den sonst üblichen Laserschutzmaßnahmen noch ein Blick- und Blendschutz um den Strahlengang herum angebracht.

4.4.1.4 *Variation der Leistungsdichte bei der Ionisation*

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des CD in der Ionenausbeute bei $1+1+1-$ und $1+1'$ -MPI wurde entweder der Abstand der fokussierenden Linse des Laserstrahls zur Ionisationsregion verändert oder die Laserstrahlung durch zwei drehbare, im Brewsterwinkel montierte Quarzplatten abgeschwächt. Die Leistungsvariationen wurden für dieses Experiment im Fall der $1+1'$ -MPI nur mit dem Strahl für den ersten Anregungsschritt (324,4 nm) durchgeführt.

4.4.1.5 *Ergebnisse und Diskussion*

CD der Ionenausbeute

Abbildung 78 zeigt den CD in der Ionenausbeute der beiden Enantiomere von 3-MCP und des Racemats für die Muttermasse und die ersten drei Fragmentmassen:

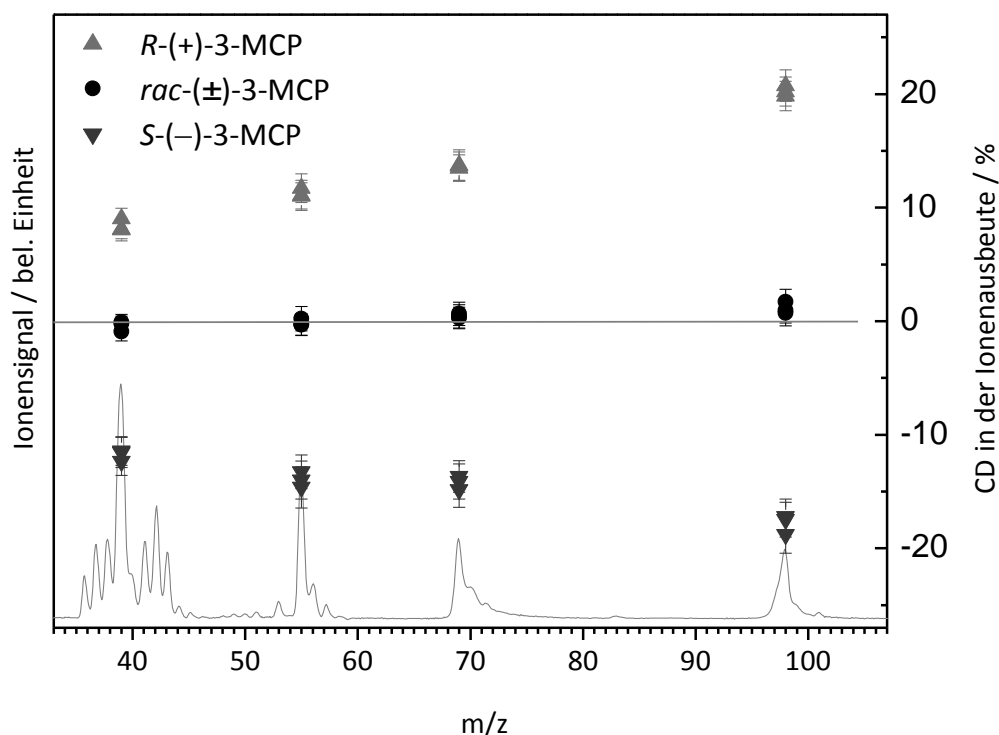


Abbildung 78: CD in der Ionenausbeute für die vier prominentesten Peaks im 1+1+1-Spektrum von 3-MCP.

Man sieht deutlich, dass sich die CD-Effekte der beiden Enantiomere innerhalb ihrer Fehlerbalken spiegelbildlich verhalten, wie das aus der konventionellen CD-Spektroskopie bekannt ist. Das Racemat zeigt erwartungsgemäß keinen Effekt. Unerwartet hingegen ist, dass die verschiedenen Fragmente unterschiedliche CD-Effekte in der Ionenausbeute zeigen. Während die Muttermasse den höchsten Effekt von 20 % aufweist, zeigen alle Fragmente kleinere Effekte. Erklärung hierfür könnten eigentlich nur eine Bildung der Bruchstücke auf verschiedenen Fragmentationswegen und/oder die Sättigung beteiligter Übergänge sein.

Anhand der möglichen Fragmentationskanäle kann dieses Verhalten vielleicht erklärt werden. Eine ausführliche Diskussion findet sich auf Seite 125.

Bei den zugrundeliegenden Messungen wurde zur Erhöhung der Signalintensität vergleichsweise stark fokussiert. Außerdem hat der OPO-Laserstrahl einen relativ großen Durchmesser, weshalb er sich stärker fokussieren lässt als der Farbstofflaser. Die Folge ist, dass die Leistungsdichte in diesem Experiment deutlich höher liegt als bei den Farbstofflaserexperimenten. Allerdings tritt der gleiche Befund auch bei diesen Messungen auf. Betrachtet man die Leistungsreihe in Abbildung 80, sieht man, dass auch hier die Fragmente einen geringeren CD-Effekt als die Muttermasse aufweisen. In Bereichen mit niedriger Leistungsdichte erreichen die CD-Werte allerdings höhere Werte als bei der obigen Messung.

Vergleich zwischen verschiedenen MPI

Der CD in der Ionenausbeute zeigt für die drei verwendeten Anregungs-Ionisations-schemata stark unterschiedliches Verhalten. Abbildung 79 zeigt Messungen am Massenpeak des Muttermoleküls (98 amu) mit abwechselnder $1+1+1-$ und $1+1'-$ MPI. Die verwendeten Pulsenergien sind bei den allgemeinen Versuchsbedingungen aufgeführt.

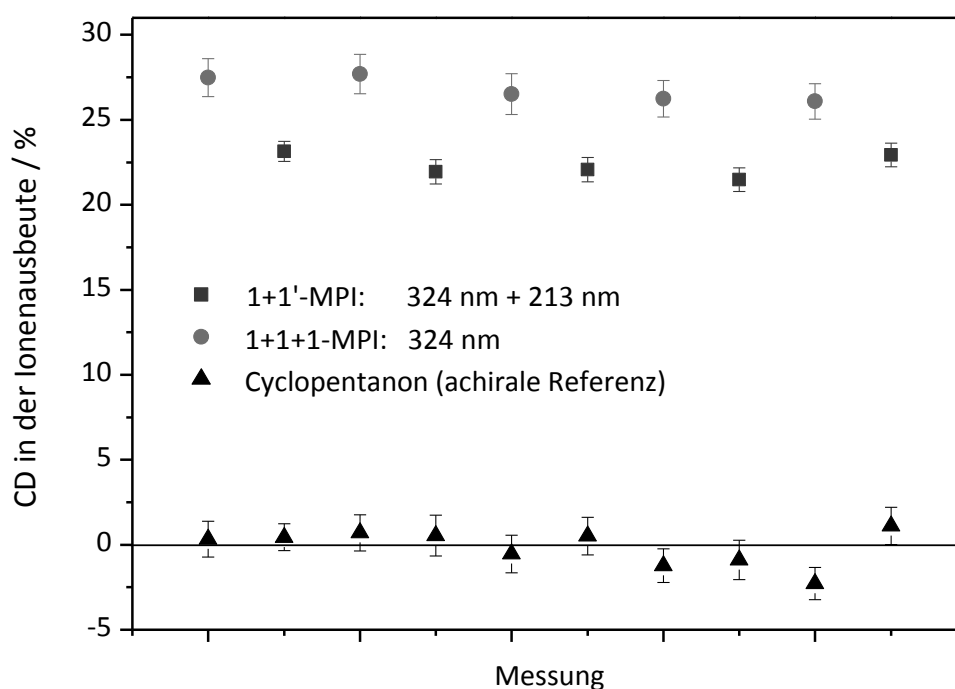


Abbildung 79: Alternierende Messung mit $1+1'-$ und $1+1+1$ -MPI.

Auffällig ist, dass der CD in der Ionenausbeute bei der $1+1'-$ MPI im Bereich von 22 %, bei der $1+1+1$ -MPI dagegen signifikant höher, nämlich bei 27 %, liegt. Aus Gasphasen-Absorptions-CD-Messungen ist bekannt, dass 3-MCP bei einer Anregungswellenlänge von 324,4 nm einen Effekt von ca. 20–21 % besitzt. Dieser Wert resultiert aus dem $n\pi^*$ -Übergang, da bei konventioneller CD-Spektroskopie keine Multiphotoneneffekte auftreten können. Von den 27 %, die bei der $1+1+1$ -MPI von (+)-3-MCP gemessen werden, können also nur 22 % auf den $n\pi^*$ -Übergang zurückgeführt werden. Die verbleibenden 5 % müssen demnach durch Beiträge weiterer Absorptionsschritte zustande kommen. Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtungen aus der $1+1'-$ MPI gestützt, da bei dieser Anregungs-Ionisationsmethode nur der erste Schritt ($n\pi^*$ -Übergang) mit CPL durchgeführt wird und zudem der zweite Schritt bereits eine Ionisation des Moleküls bewirkt. Dieser Versuch stellt damit die erstmalige Beobachtung eines solchen kumulativen CD-Effekts dar.

Wie schon bei der Besprechung der Massenspektren erwähnt, konnte bei der 2+1'-MPI kein verwertbares Signal der Muttermasse und der Masse 69 amu von 3-MCP erhalten werden. Deshalb wurden die Signale der Massen 55 und 39 amu für die Messung herangezogen. Die Untersuchungen zeigten allerdings keinen CD-Effekt innerhalb unserer Messgenauigkeit, die aufgrund der starken Fluktuation und der geringen Ionenzahlen bei ± 4 % lag. Im Gegensatz zum CD-Effekt bei einer Zweiphotonenanregungen wie er von Compton et. al beim $n3s$ -Übergang in (+)-3-MCP beobachtet wurde,^[143] zeigen unsere Untersuchungen am $n\pi^*$ -Übergang keinen Effekt. Zur Erklärung dieser Beobachtungen fehlt momentan aber noch eine geeignete Theorie, weshalb verstärkt die Zusammenarbeit mit der theoretischen Chemie gesucht werden sollte.

Leistungsabhängigkeit und Verhalten der Fragmentierungsprozesse

Allgemeines Verhalten

Die Untersuchung der Leistungsabhängigkeit des CD in der Ionenausbeute bei 1+1+1-MPI führte zu folgenden Erkenntnissen: Der CD der Ionenausbeute nimmt mit steigender Leistungsdichte im Laserfokus ab. Abbildung 80 demonstriert dieses Verhalten. Es zeigt sich auch sehr deutlich, dass der Maximalwert für den CD gegen einen bestimmten Wert strebt und bei ca. 27 % ein Plateau erreicht. Der Grund dafür, dass der CD in der Ionenausbeute mit steigender Leistungsdichte abnimmt, ist höchstwahrscheinlich die Sättigung eines der beteiligten Übergänge. Die Folge dieser Sättigung ist, dass trotz der unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten für LCPL und RCPL keine entsprechende Populationsdifferenz der angeregten Niveaus mehr auftritt und damit kein bzw. lediglich ein verringerter CD in der Ionenausbeute beobachtet wird.

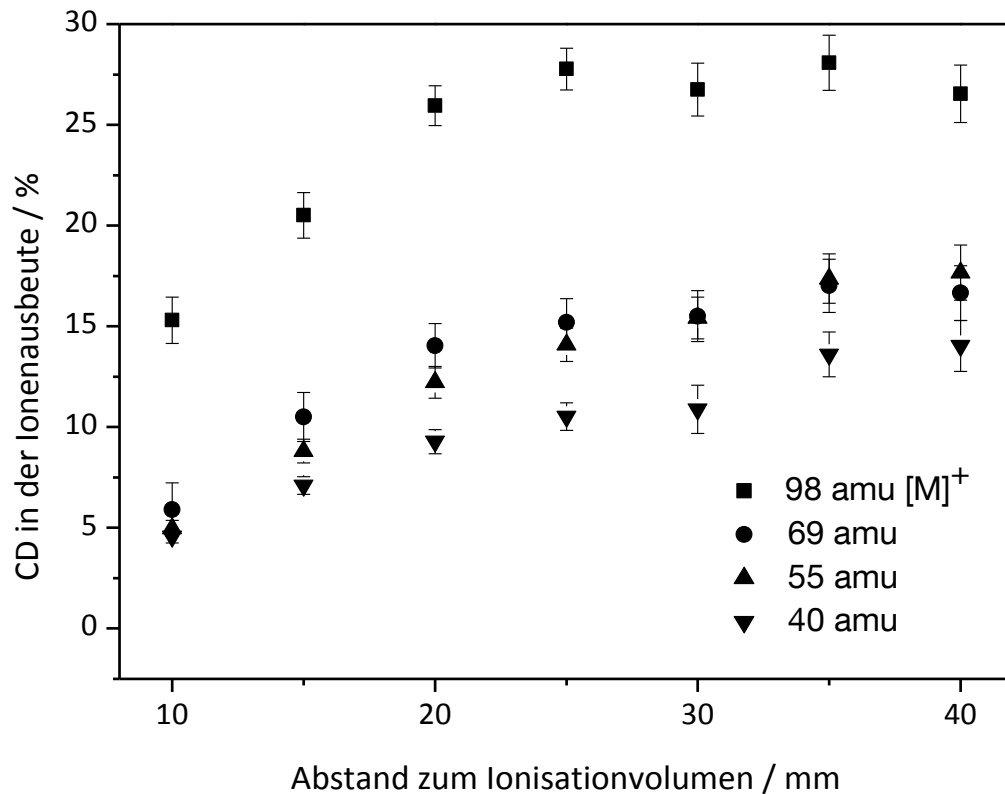


Abbildung 80: Abhängigkeit des CD in der Ionenausbeute von der Leistungsdichte im Laserfokus.

Für sehr hohe Leistungsdichten im Laserfokus ist es sogar möglich, den CD in der Ionenausbeute der Muttermasse nahezu verschwinden zu lassen. In Abbildung 81 sieht man dieses Verhalten genauer. Die Messung wurde in zwei getrennten Experimenten durchgeführt, da der Verschiebetisch, auf welchen die Linse montiert war, nur einen Verstellweg von 200 mm aufwies. Man sieht, dass Sättigungsphänomene bei den Experimenten definitiv eine Rolle spielen. Sättigungseffekte können auch die Beobachtung erklären, dass die Muttermasse CD-Effekte von unter 20 % aufweisen kann und damit unter dem CD-Effekt des ersten Anregungsschritts liegt.

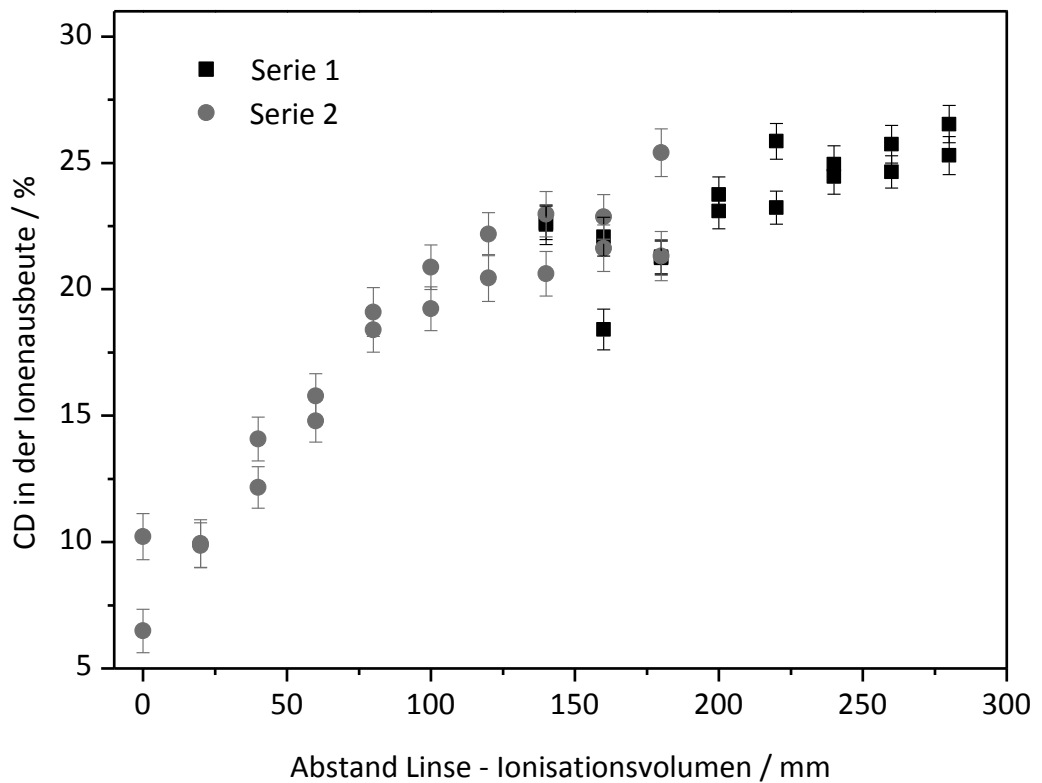


Abbildung 81: Leistungsdichteveriation über einen großen Bereich.

Die Untersuchung der Leistungsabhängigkeit hat wie bei den Versuchen zum CD in der Ionenausbeute bei fester Leistungsdichte (vgl. S. 118) gezeigt, dass sich der CD in der Ionenausbeute der Muttermasse und der Fragmente unterscheidet. Während die Muttermasse einen Wert von 27 % erreicht, findet sich bei der Masse 69 amu nur ein maximaler Effekt von 17 %. Die anderen Fragmente zeigen ein ähnliches Verhalten.

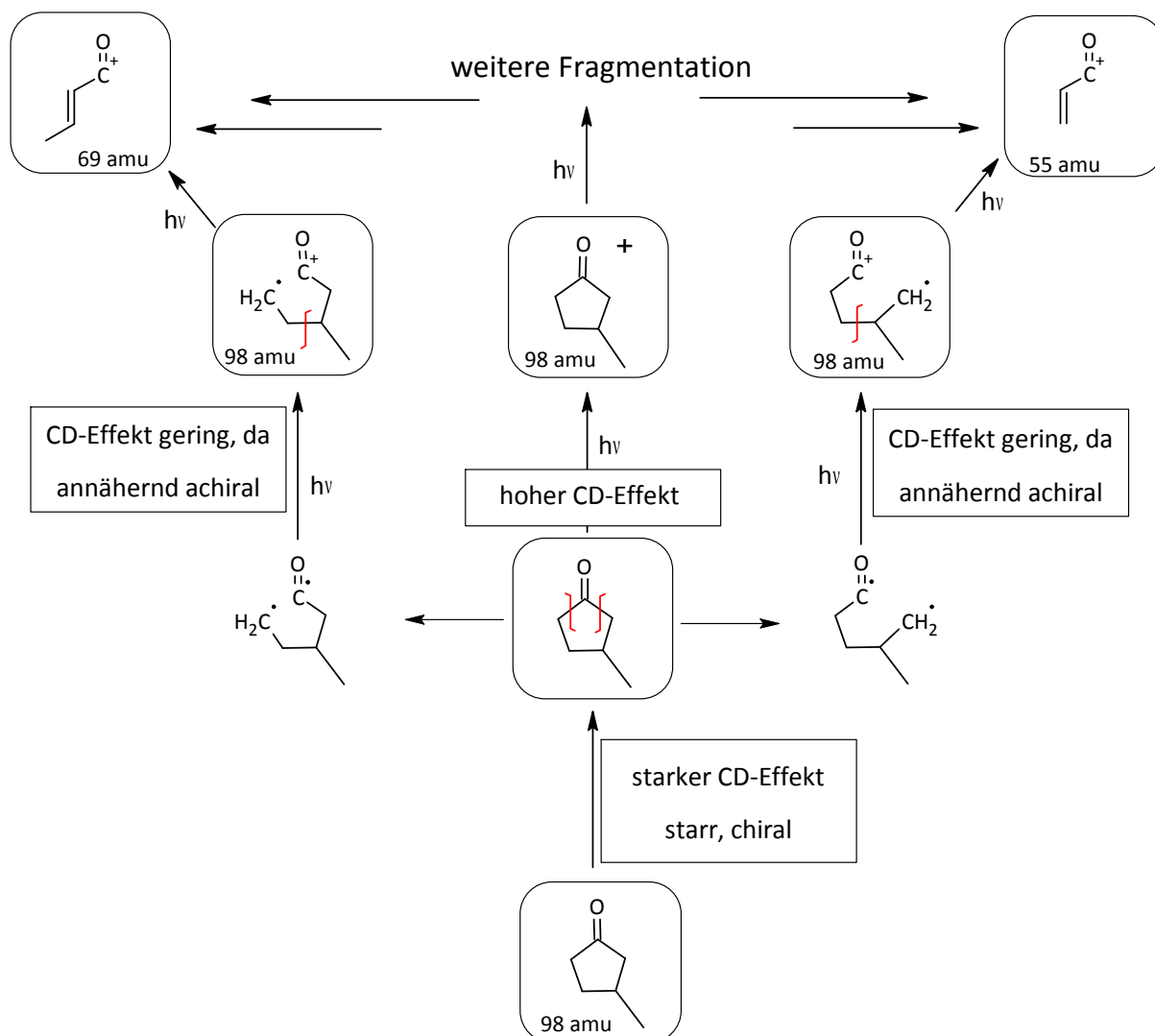


Abbildung 82: Entstehung der unterschiedlichen CD-Effekte auf Muttermasse und Fragmentkanälen.

Alle diese Multiphotonen-Fragmentationsprozesse besitzen unterschiedliche Abhängigkeiten von der Leistungsdichte, können aber zu den gleichen Fragmenten führen. Der gemessene Wert für den CD in der Ionenausbeute setzt sich dann aus den einzelnen Beiträgen der unterschiedlichen Fragmentationskanäle zusammen.

Was die Analyse weiter erschwert ist, dass das Strahlprofil des Farbstofflasers nicht gleichmäßig ist, sondern verschieden intensive Bereiche aufweist (vgl. Strahlprofil S. 90). Die Folge ist, dass in verschiedenen Regionen des Laserfokus verschiedene Prozesse bevorzugt ablaufen.

Die Untersuchung der Abhängigkeit von der Leistungsdichte bei der 1+1'-MPI zeigt für höhere Intensitäten den charakteristischen Verlauf der 1+1+1-MPI, da mit zunehmender Leistungsdichte des Strahls mit 324,4 nm dieser Prozess mehr und mehr in den Vordergrund tritt und die 1+1'-MPI überlagert. ^[181]

Der CD-Effekt in der Ionenausbeute bei 2+1'-MPI blieb unterhalb der Erfassungsgrenze, die im besten Fall bei 4 % lag, unabhängig von der Leistungsdichte im Fokus. Aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeit von Zweiphotonenprozessen ist eine Sättigung zudem mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

Fragment Masse 69 amu

Bereits bei der Aufnahme der Massenspektren, die bei der 1+1+1-MPI erzeugt wurden, fiel der exponentielle Abfall des Peaks bei der Masse 69 amu auf. Die Vermutung, dass es sich bei dem Peak um einen metastabilen Zerfall in der Ionenquelle handeln könnte, wurde bereits durch die Verwendung eines gepulsten Abzugfeldes bestätigt (vgl. S. 100). Der Peak setzt sich demnach aus prompt zerfallenen (69 amu) und metastabil zerfallenen (exponentiell abfallender Teil) Teilchen zusammen. Die Messungen zeigen, dass beide Teile des Peaks unterschiedliche CD-Effekte aufweisen. Außerdem unterscheiden sie sich bei der Variation der Leistungsdichte deutlich voneinander.

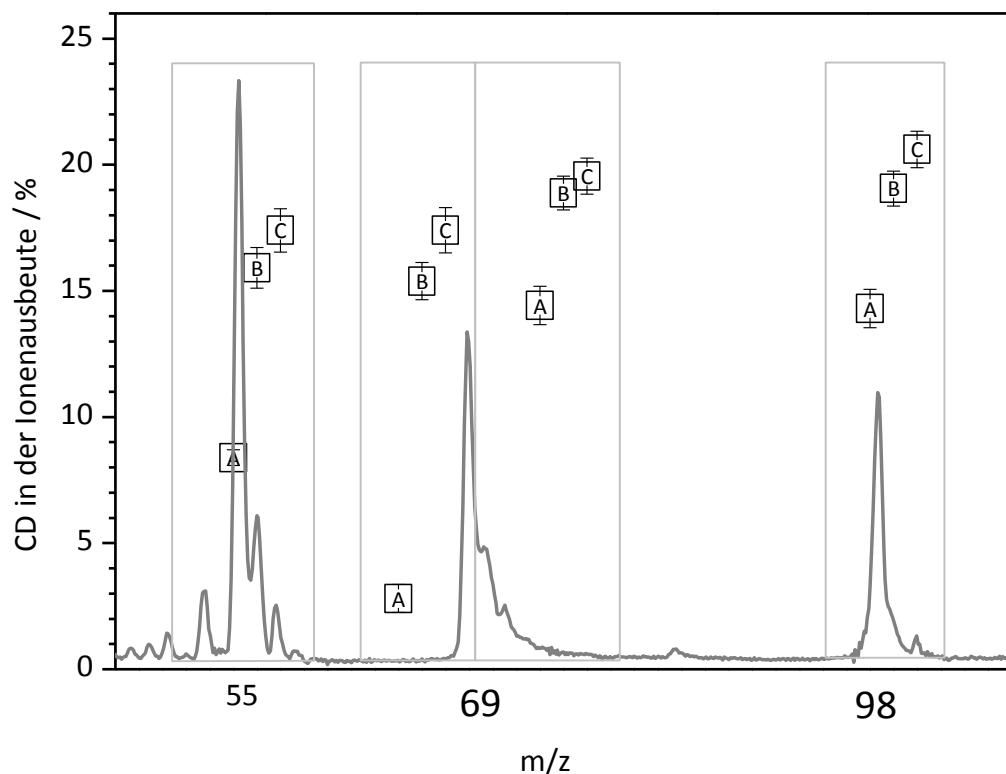


Abbildung 83: Verhalten der einzelnen Fragmentpeaks bei hoher (A), mittlerer (B) und niedriger (C) Leistungsdichte.

Vergleicht man nun die CD-Effekte der beiden Regionen im Massenspektrum mit den Werten der Muttermasse und dem Peak mit der Masse 55 amu, fällt auf, dass sich der exponentiell abfallende Teil bzgl. Leistungsdichteabhängigkeit und CD-Effekt sehr ähnlich zur Muttermasse verhält, während der prompte Teil eher ein Verhalten wie das Fragment mit der Masse 55 amu zeigt. Da der exponentielle Teil des Peaks der Masse

69 amu flächenmäßig vergleichsweise gering ausfällt, konnten die Messungen nicht bei sehr geringen Leistungsdichten durchgeführt werden. Dies ist der Grund, warum der CD-Wert nicht den Spitzenwert von 27 % erreicht. Die Messungen stützen die These, dass prompter und metastabiler Zerfall aus verschiedenen Zerfallskanälen stammen.

Dies legt nahe, dass man die Methode eventuell zur Untersuchung unterschiedlicher Fragmentationskanäle nutzen kann.

4.4.1.6 Teilchenstatistik und Leistungskorrektur

In diesem Versuch sollten die verschiedenen Quellen untersucht werden, die zur starken Streuung der Messwerte beitragen. Als Substanz kam *R-(+)-3-MCP* zum Einsatz. Die Spektren wurden mit der 1+1+1-MPI bei einer Wellenlänge von 300 nm aufgenommen. Die Messungen wurden im vereinfachten Einstrahllaufbau durchgeführt (vgl. S. 63).

Ergebnisse und Diskussion

Trägt man den Ionenstrom gegen die Pulsenergie des verursachenden Laserpulses auf, so erhält man folgende Korrelation:

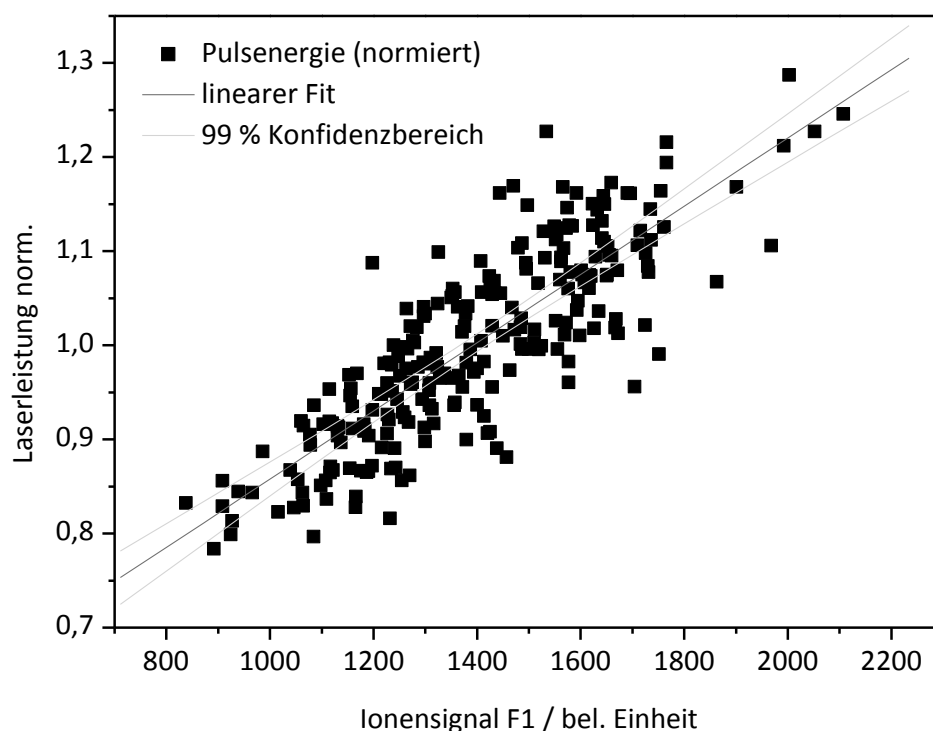


Abbildung 84: Korrelation zwischen Pulsenergie und Peakfläche.

Man sieht, dass zwar ein gewisser Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht, dieser aber durch weitere vermutlich statistische Schwankungen überlagert ist, die zu-

mindest teilweise aus der Messungengenauigkeit des Leistungsmessgeräts und der Integratoren resultieren. Eine nähere Behandlung findet sich auf Seite 84 ff. Da aber ein guter linearer Zusammenhang gegeben ist, wurde versucht, die Leistungsdaten zur Korrektur der Ionenströme heranzuziehen.

Abbildung 85 zeigt die integrierten Histogramme einer Messung der Masse 98 amu mit 250 Laserpulsen LCPL und RCPL. Auch hier sieht man, dass die Messungen einen sehr präzisen Mittelwert besitzen, aber stark streuen. Dies äußert sich in der relativ flachen Steigung der Kurve.

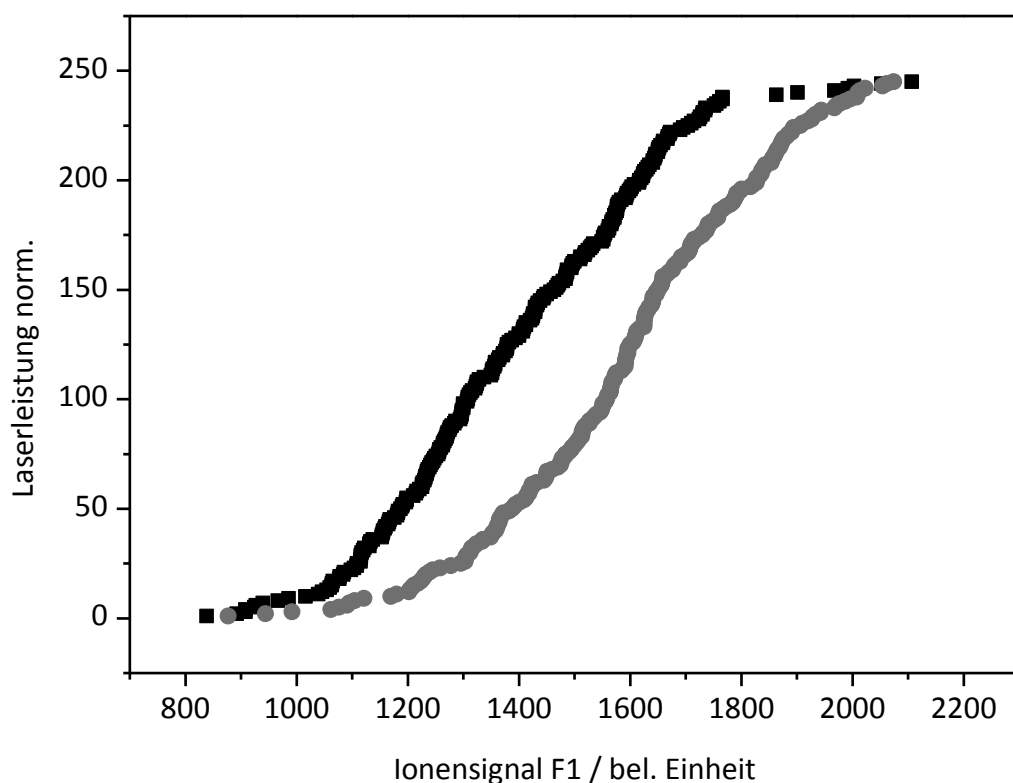


Abbildung 85: Unkorrigierte Rohdaten aus einer CD-LAMS Messung.

Eine weitere Auffälligkeit der oben dargestellten Rohdaten ist, dass der Kurvenverlauf „unruhig“ ist und leicht von der von einer Normalverteilung zu erwartenden sigmoidalen Funktion abweicht. Benutzt man die Leistungswerte für eine lineare Korrektur der Rohdaten, lässt sich ein wesentlich genauer Verlauf der Verteilung der Messwerte erreichen (vgl. Abbildung 86).

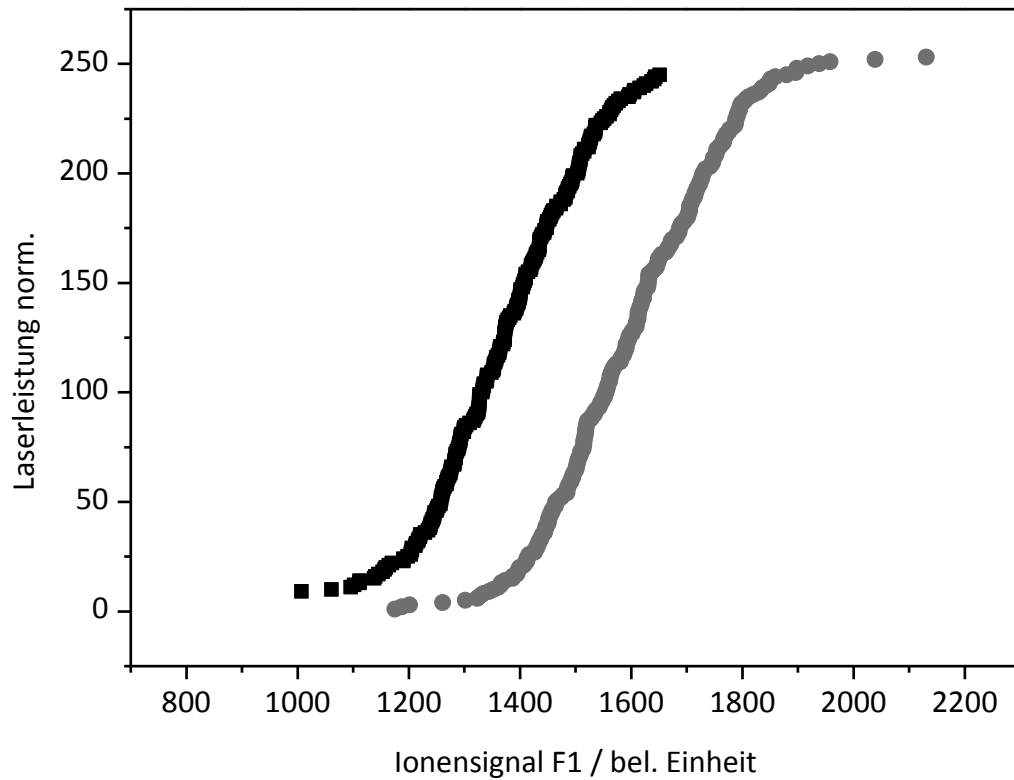


Abbildung 86: Linear leistungskorrigierte Messdaten.

Die beiden Kurven der linear korrigierten Messdaten verlaufen deutlich steiler, was einer schmalere Verteilung und damit einer geringeren Streuung entspricht. Dies spiegelt sich auch in den Standardabweichungen bzw. den Standardfehlern der Messkurven wieder:

	Mittelwert	Standardabweichung	Standardfehler
Polarisation 1 unkorrigiert	1392,26	233,52	14,92
Polarisation 2 unkorrigiert	1608,84	251,05	15,78
Polarisation 1 korrigiert	1386,67	139,86	8,94
Polarisation 2 korrigiert	1603,69	152,93	9,61

Tabelle 12: Statistik der korrigierten und unkorrigierten Messungen.

Abbildung 87 zeigt die Verteilungskurven der korrigierten und unkorrigierten Messdaten.

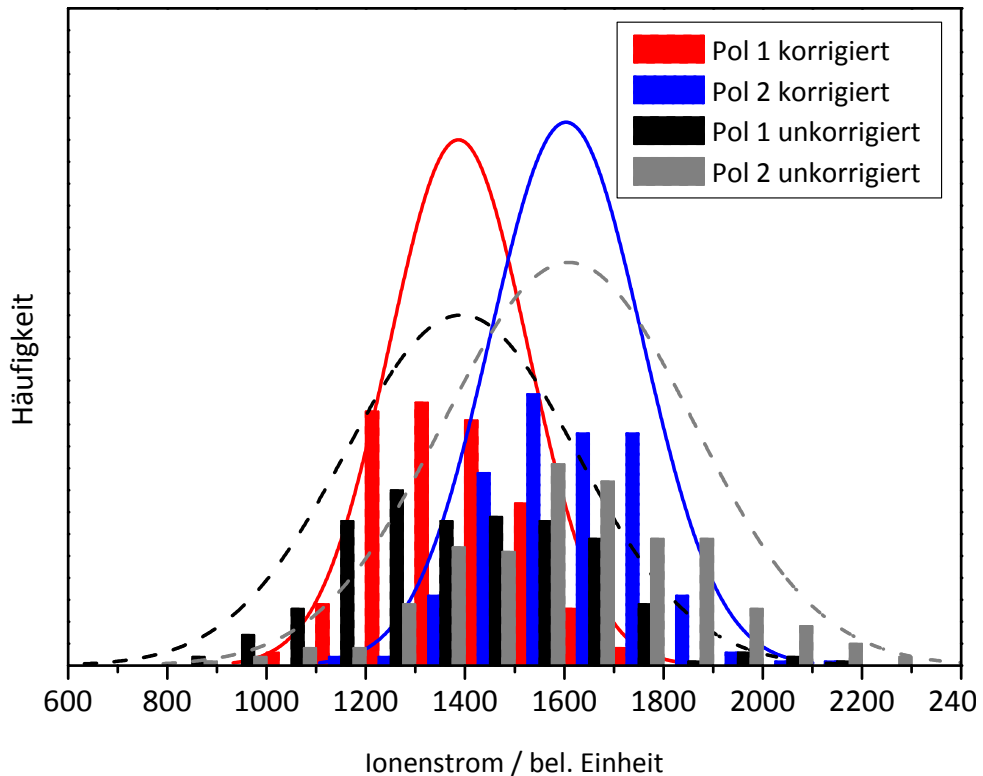


Abbildung 87: Histogramme und Verteilungskurven der Rohdaten und der linear leistungskorrigierten Werte.

Es zeigt sich also, dass man mittels einer linearen Leistungskorrektur eine bessere Statistik erzielen kann. Allerdings kann aufgrund der vielen Absorptionsschritte bis zur Bildung der Ionen nicht gesagt werden, welcher Ordnung die Korrektur sein muss. Da für die Entstehung der verschiedenen Fragmentionen auch unterschiedliche Photonenzahlen benötigt werden, müsste eine solche Leistungskorrektur für verschiedene Fragmente auch mit unterschiedlicher Ordnung durchgeführt werden. Falls nichtlineare Prozesse an der Ionenerzeugung beteiligt sind oder Sättigungseffekte auftreten, kompliziert sich die Leistungskorrektur weiter, da die Ordnung der Korrektur dann zusätzlich von der Leistung abhängt.

Allerdings zeigt sich, dass die Leistungskorrektur nicht immer die gewünschten Ergebnisse liefert. Gerade bei sehr starken Schwankungen in der Laserintensität führt sie zu unerwarteten Effekten und teilweise auch zur Verschlechterung der Messstatistik.

4.4.1.7 Bestimmung eines Enantiomerenüberschusses

Wie bereits in der Einführung gesagt, liegt ein großes Anwendungsgebiet der CD-Spektroskopie in der Bestimmung der Enantiomerenreinheit einer Substanz. In diesem Versuch sollte geklärt werden, ob es prinzipiell möglich ist, mit der CD-LAMS-Methode eine Kalibrationsgerade aufzustellen, welche die Bestimmung eines unbekanntes Enantiomerenüberschusses ermöglicht würde. Hierzu wurden die beiden reinen Enantiomere, das Racemat und eine Mischung von Racemat und *R*-3-MCP mit einem *ee* von 75 % benutzt. Jede Messung wurde viermal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Für jede Messung wurden 300 Laserpulse pro Polarisation aufgenommen. Nach Beendigung der Messung einer Konzentration wurde das Gaseinlasssystem gespült, bis kein Ionensignal mehr messbar war (ca. 5 min).

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 88 zeigt die aus den Messdaten erstellte lineare Regressionsgerade und den zugehörigen 99-%-Konfidenzbereich. ^[139,148]

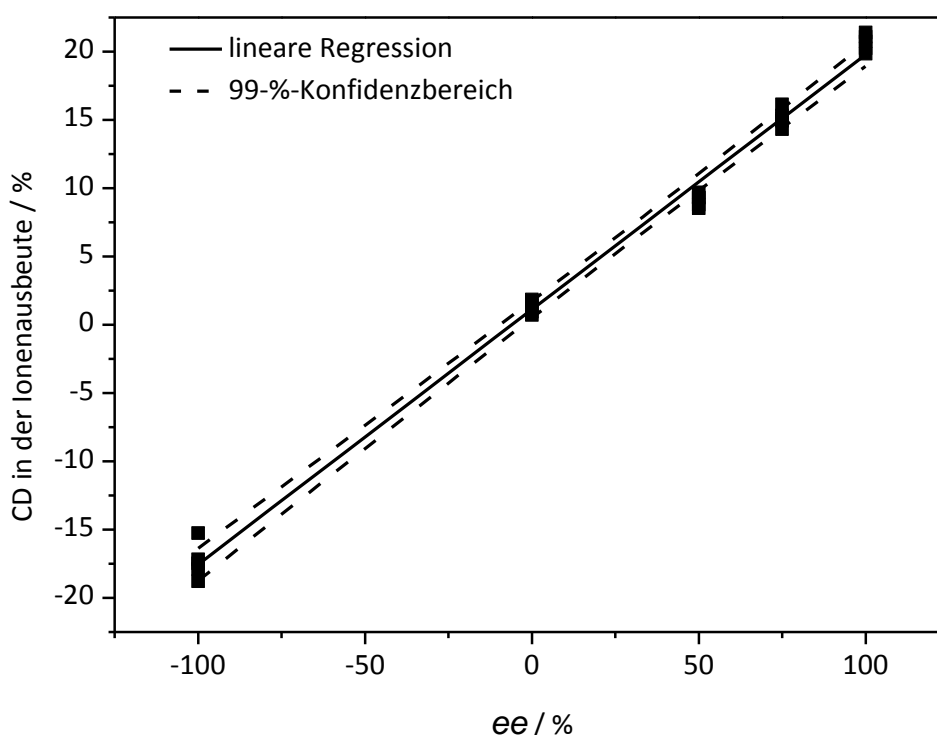


Abbildung 88: Kalibrationsgerade zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.

Die Linearität der Kalibrationsgerade ist sehr gut. Es wäre also ohne Weiteres möglich, mittels einer solchen Kalibration den Enantiomerenüberschuss von 3-MCP zu bestimmen. Der Ausreißer bei -100 % *ee* war der erste Messwert dieser Serie. Da zuvor das

Racemat vermessen wurde, kann angenommen werden, dass er von ungenügender Spülung des Systems herrührt.

Natürlich muss man anführen, dass es sich bei diesem Beispiel um einen besonderen Fall handelt, da 3-MCP einen sehr starken CD-Effekt zeigt und zudem einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzt, um eine gute Statistik zu liefern. Bei den anderen Substanzen wie Fenchon und Campher ist momentan noch keine *ee*-Bestimmung möglich.

Das Hauptproblem für eine analytische Anwendung besteht momentan in der Messung einer ausreichenden Ionenzahl. Die Messzeit sollte dabei möglichst gering gehalten werden, um den Einfluss systematischer Effekte zu minimieren. Für den Einsatz in der Routineanalytik wäre das erste Ziel, einen Fehler des Mittelwertes von unter 0,01 % zu erreichen. Hierfür müssten in einer Messung ca. 10^7 Ionen erfasst werden. Will man die Messzeit im aktuellen Bereich von ca. 30 Sekunden halten, so benötigt man ca. 333000 Teilchen pro Sekunde. Das ist um den Faktor 10^3 – 10^4 mehr als zurzeit mit dem in dieser Arbeit eingesetzten 10-Hz-System erreicht werden kann.

Die folgende Tabelle zeigt einige Maßnahmen und deren geschätzte Auswirkung auf die Ionenzahl pro Sekunde. Die Werte dürfen natürlich nicht ohne Weiteres übernommen oder kombiniert werden, da sie sich gegenseitig beeinflussen können. So bringt z. B. der Einsatz eines gepulsten Ventils nicht notwendigerweise eine Erhöhung der Ionenzahlen, wenn nicht auch die Konzentration bzw. die Menge an Analyt erhöht wird, die in die Ionenquelle eingebracht wird. Auch die Wahl eines erlaubten Übergangs ist nicht unbedingt der beste Ansatz, da er im Allgemeinen zwar zu einer deutlichen Erhöhung der Ionenzahlen führt, diese Übergänge normalerweise aber deutlich geringere Anisotropiefaktoren aufweisen als elektrisch verbotene (vgl. S. 27 ff).

Methode	geschätzte Erhöhung der Ionenzahl pro Sekunde
Heizen	10
1000 Hz Lasersystem	100
erlaubter Übergang	1000–10000
gepulste Düse	10–100
Schlitzdüse	10
Zweifarbionisation	2–100

Tabelle 13: Möglichkeiten zur Steigerung der Ionenzahlen.

Alles in allem scheint die Erhöhung der Repetitionsrate des Lasers die ideale Möglichkeit zu sein, um die Ionenzahlen zu erhöhen, zumal dadurch keine nachteiligen Prozesse wie Raumladungseffekte die Messung beeinflussen würden. Außerdem sind bereits heute

abstimmbare Farbstofflasersysteme mit 1–4 kHz verfügbar, die im benötigten Wellenlängenbereich Pulsleistungen von bis zu 500 μJ erreichen (s. S. 157 ff). In Verbindung mit einer geheizten und gepulsten Gaszuführung sollten damit durchaus um den Faktor 10^4 – 10^5 höhere Ionenzahlen möglich werden, was diese Methode zu einer Alternative für *high throughput screening*-Anwendungen machen könnte.

4.4.1.8 Einfarb-CD-MPI-Scan von 3-MCP

Für diesen Versuch kam ebenfalls der auf Seite 63 beschriebene Einstrahl Aufbau zum Einsatz. Als Lichtquelle wurde hierfür aber das OPO-Lasersystem (vgl. S. 61) verwendet, da damit ein größerer Wellenlängenbereich ohne Farbstoffwechsel mit vergleichsweise konstanter Pulsenergie abgetastet werden konnte und zudem größere Wellenlängenschritte möglich waren.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 89 zeigt das gemessene Spektrum, detektiert auf der Muttermasse von 98 amu. Dazu überlagert ist ein konventionelles CD-Absorptionsspektrum, aufgenommen in der Gasphase.

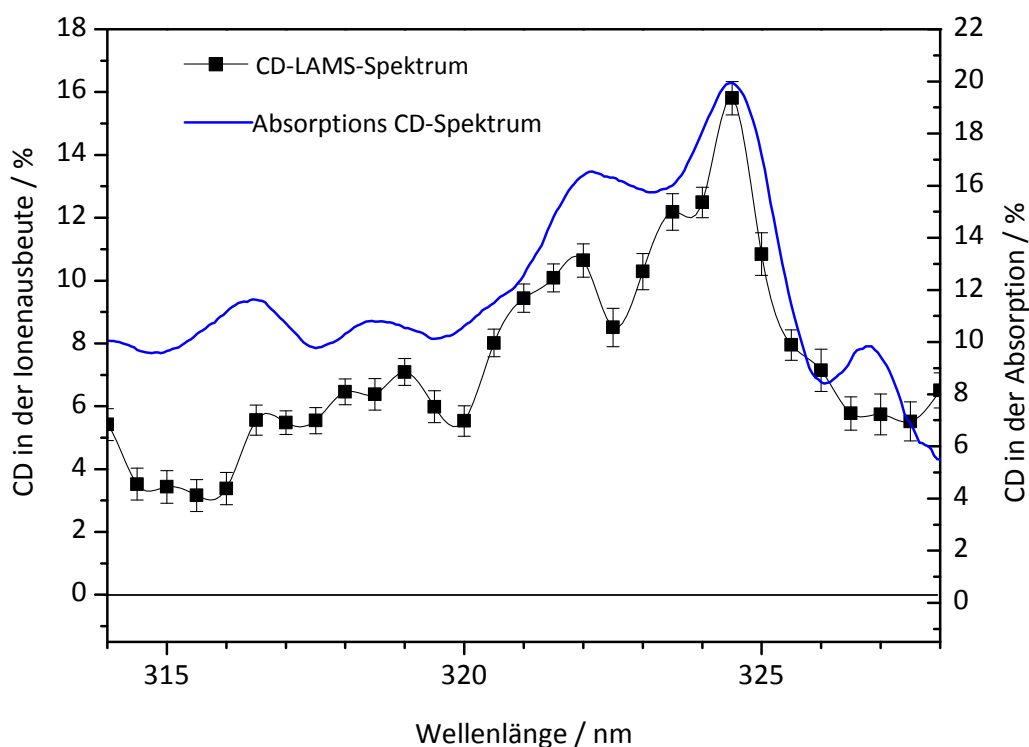


Abbildung 89: CD-LAMS Spektrum von 3-MCP, detektiert auf der Muttermasse (98 amu).

Es zeigt sich, dass das CD-LAMS-Spektrum den Verlauf des CD-Spektrums gut wiedergibt. Alle sichtbaren Eigenschaften scheinen demnach vom $n\pi^*$ -Übergang und nicht vom zweiten angeregten Zustand der 1+1+1-MPI verursacht zu werden. Dies ist allerdings nicht verwunderlich, da andere Versuche in dieser Arbeit gezeigt haben, dass nur wenige Prozent des gesamten Effekts durch die zweite Absorption oder den Schritt ins Ionisationskontinuum zustande kommen können. Da dieses Spektrum zudem bei einer vergleichsweise hohen Leistungsdichte und mit geringer Auflösung aufgenommen wurde, kann es sein, dass diese Anteile überdeckt bzw. nicht erfasst wurden.

4.4.2 Sequenzielle Messung von Fenchon

In diesem Versuch sollte der CD in der Ionenausbeute von Fenchon mittels der CD-LAMS-Methode bestimmt werden. Da mit der 1+1+1-MPI kein Muttermassensignal erhalten werden konnte, wurde das Experiment mit der 1+1'-MPI durchgeführt. Der Versuchsaufbau war dabei identisch zu den anderen sequenziellen Zweifarbexperimenten.

Ergebnisse und Diskussion

Der CD in der Ionenausbeute bei der 1+1'-MPI von Fenchon konnte mittels der Standardmethode nicht bestimmt werden. Zum einen lag der Standardfehler aufgrund der geringen Ionenzahlen bei 2–2,5 % und zum anderen wurde der Effekt durch systematische Fehler überlagert. Diese stammen von der notwendigen Heizung des Gasinlasses, die zu Schwankungen und Drifts in der Gaszufuhr führt. Für eine weitere Untersuchung von solchen Verbindungen mit vergleichsweise niedrigem Dampfdruck wäre der Einsatz eines geheizten gepulsten Ventils oder einer anderen Gaszuführung nötig.

Auch die Messung von Fenchon in den Doppelstrahlbauten war nicht möglich (vgl. S. 142). Erst die Verwendung einer Referenzsubstanz ermöglichte den Nachweis des Effekts bei (+)- und (-)-Fenchon (vgl. S. 147).

4.4.3 Doppelstrahlmethoden zur Bestimmung des CD in der Ionenausbeute

Vor der Beschreibung der Versuche selbst soll auf das Vorgehen bei der Justage der Strahlarme und des Ionisationsortes eingegangen werden, da dies eine wichtige Voraussetzung für reproduzierbare Messungen ist.

4.4.3.1 Δt : verzögerte Ionisation am gleichen Ort innerhalb der Ionenquelle

Die Justage des Aufbaus wird für beide Strahlen getrennt durchgeführt. Der unverzögerte Strahl wird mittels des Schattenbildes der Nadel des Gaseinlasses auf die Nadelspitze fokussiert. Der verzögerte Strahl wird zuerst durch das Teleskop auf den passenden Durchmesser gebracht und dann ebenfalls anhand des Schattenbildes auf die Spitze der Gaseinlassnadel justiert. Nach dem Zurückziehen der Nadel erhält man ein Flugzeitspektrum, in dem jeder Massenpeak zweimal vorkommt (vgl. Abbildung 90). Der Abstand der zueinander gehörenden Peaks beträgt aufgrund der verzögerten zweiten Ionisation 30 ns (optische Verzögerungsstrecke 10 m). Da das eingesetzte Oszilloskop nur eine minimale Zeitbasis von 2,5 ns pro Messpunkt besitzt, muss mit einer Unsicherheit in diesem Bereich gerechnet werden. Falls der gemessene Abstand der Peaks nicht mit der durch die Photodiode bestimmten Verzögerungszeit übereinstimmt, ist einer der Strahlen falsch fokussiert bzw. in Richtung des Abzugsfeldes verschoben. Über den $\lambda/2$ -Rhombus wird schließlich das Teilverhältnis des Polarisationsstrahlteilers so angepasst, dass beide Strahlengänge am Ausgang der Apparatur die gleiche Pulsleistung aufweisen.

4.4.3.2 Δs : simultane Ionisation an verschiedenen Orten innerhalb der Ionenquelle

Die Justage dieses Aufbaus wird ebenfalls für beide Strahlengänge getrennt durchgeführt. Sie werden beide zunächst auf die Nadel fokussiert, deren Spitze sich ungefähr 4 mm vor der Repellerplatte befindet. Nach dem Zurückziehen der Nadel wird dann einer der beiden Strahlen einige Millimeter entlang der Abzugsfeldrichtung verschoben. Im Flugzeitspektrum kann nun beobachtet werden, wie die zueinander gehörenden Peaks zu Doppelpeaks werden und sich schließlich trennen. Die Trennung wird auf einen Wert eingestellt, bei dem keine Überlagerungen mit anderen Peaks stattfinden (vgl. Abbildung 91).

4.4.3.3 Testmessungen zum Vergleich der Methoden

Zum Test der beiden Doppelstrahlbauten und ihrer Charakterisierung wurden Messungen mit Aceton bei einer Anregungs- und Ionisationswellenlänge von 300 nm durchgeführt. Für den Versuch wurden 300 Laserpulse aufgezeichnet und die von ihnen erzeugten Signale gemittelt.

Ergebnisse und Diskussion

Beide Methoden im Vergleich

Beide untersuchten Zweistrahlmethoden haben einige gemeinsame Vorteile: So haben sich beide als sehr stabil gegenüber Drifts und Fluktuationen in der Laserpulsenergie und der Gasversorgung erwiesen. Dies äußert sich in einer deutlich geringeren Fluktuation der Doppelstrahlmessungen im Vergleich zu einzelnen Armen. Ebenso beeinflussen die meisten anderen Störungen beide Strahlengänge gleichermaßen, was zu sehr stabilen und reproduzierbaren Messbedingungen führt. Ein weiterer positiver Effekt ist, dass sich die effektive Messrate des Experiments im Vergleich zu den Einstrahlaufbauten verdoppelt. Insgesamt hat sich die Δs -Doppelstrahlmessung aus folgenden Gründen als die geeignetere und besser handhabbare Methode herausgestellt:

Durch die Verzögerungslinie des Δt -Aufbaus reagiert dieser stark auf Erschütterungen und andere Störungen.

Die erwähnte Divergenz des Laserstrahls führt zu unterschiedlichen Strahldurchmessern vor der Fokussierung, die durch ein Teleskop ausgeglichen werden müssen, um die Leistungsdichte im Laserfokus gleich zu halten. Die zusätzlich nötigen optischen Elemente reduzieren die Intensität der UV-Laserstrahlung deutlich und erhöhen den experimentellen Aufwand.

Wie man auf Abbildung 90 sieht, führt die eingesetzte Verzögerungsstrecke von 10 m lediglich zu einer Peaktrennung von 30 ns.

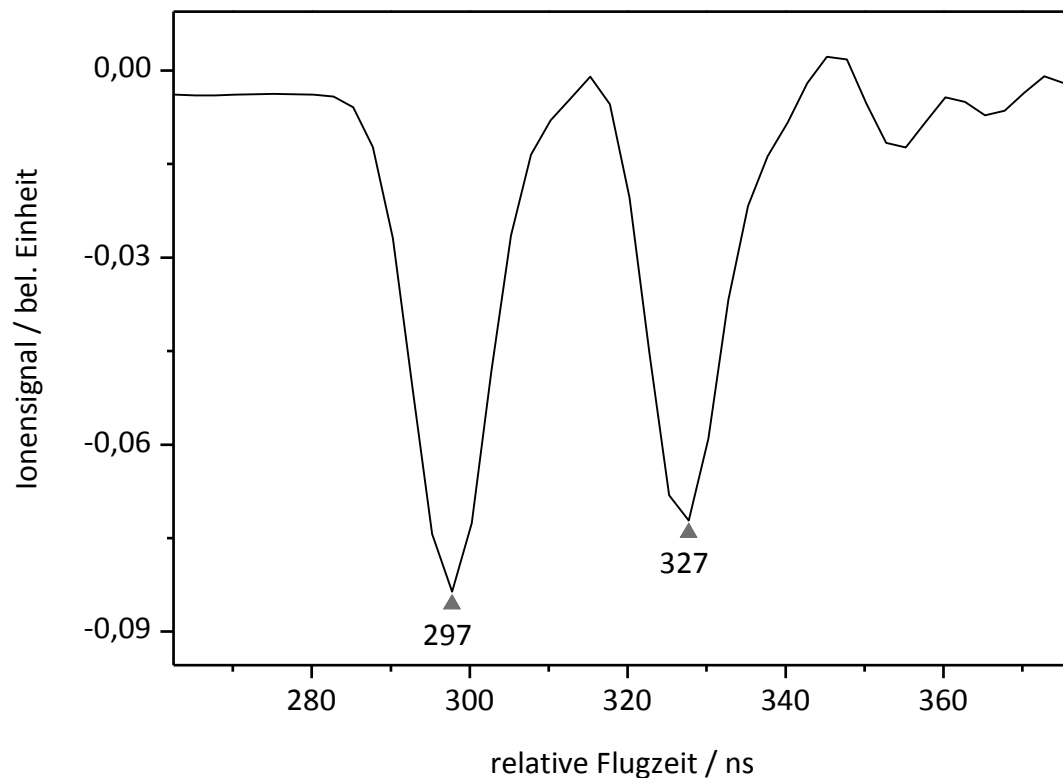


Abbildung 90: Δt -Messung an Aceton; 10-m-Verzögerungslinie erzeugt 30 ns Zeitdifferenz.

Da die Halbwertsbreite der Massenpeaks im Flugzeitspektrum bei ca. 20 ns liegt, können kompliziertere Fragmentationsmuster mit dieser Methode nicht aufgelöst werden, da die Signale überlagern. Bei der Δs -Methode konnten wir dagegen bereits Werte bis 120 ns realisieren. Problemlos zu erreichende Werte liegen im Bereich um die 70–80 ns (vgl. Abbildung 91). Hierfür sind je nach Abzugsfeld Abstände der Fokuse von 1–3 mm ausreichend.

Falls tatsächlich Sättigungsphänomene bei der Ionisation auftreten, worauf einige Versuchsergebnisse hindeuten (vgl. Abbildung 80), könnte eine Ionisation am gleichen Ort zu Verfälschungen des Messwertes führen. Im Falle eines Δs -Doppelstrahlexperiments müsste damit verstärkt auf geeignete Bedingungen geachtet werden.

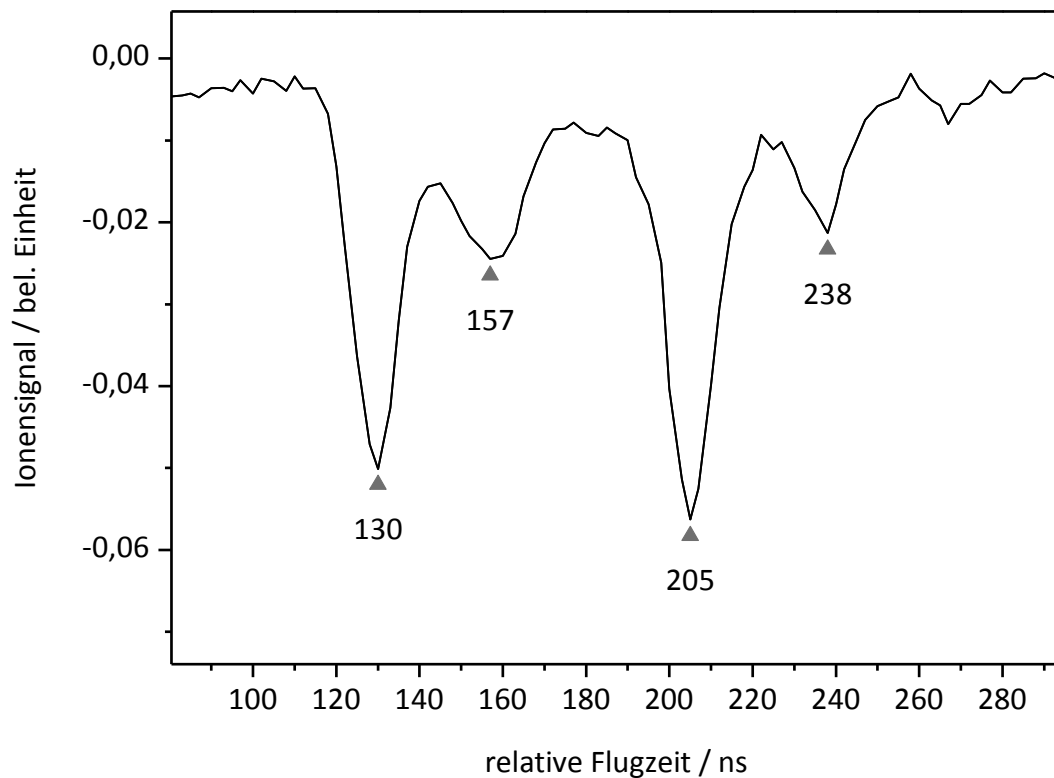


Abbildung 91: Δs -Messung an Aceton; es können größere Verzögerungen realisiert werden, sodass auch kompliziertere Fragmentationsmuster aufgelöst werden können.

Die Δt -Methode stellt besondere Anforderungen an die Energiekompensation der zwei-stufigen Ionenquelle. Abbildung 92 zeigt die simulierten Energiekompensationskurven zweiter Ordnung (blau, durchgehend) und einer leicht dejustierten Variante (rot, gestrichelt).

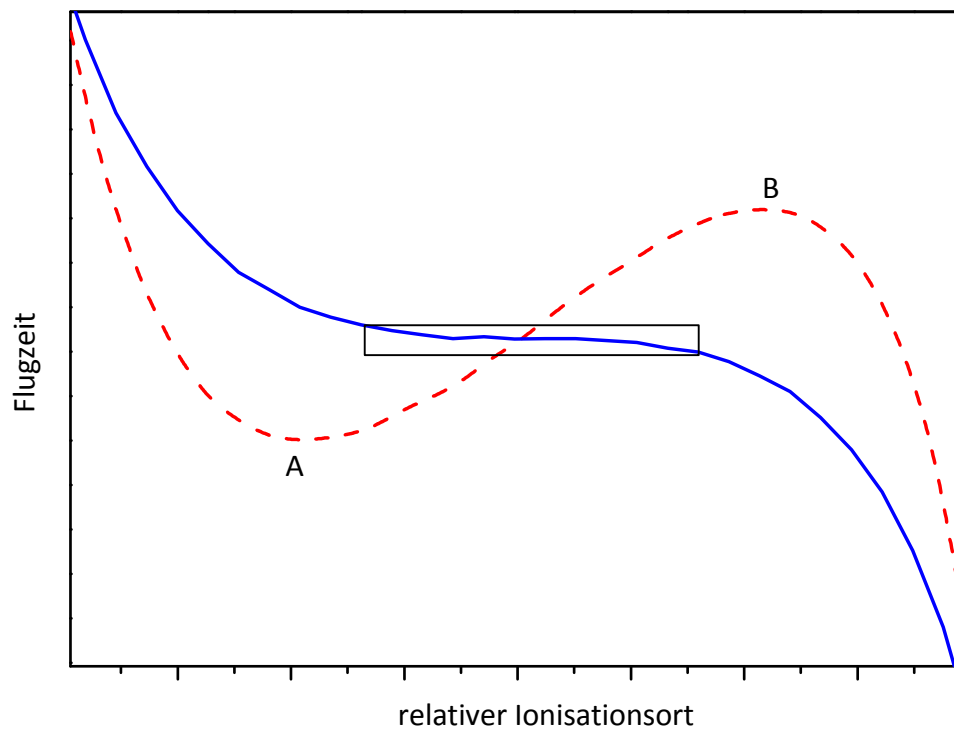


Abbildung 92: Simulierte Energiekompensationskurven für das Δs -Doppelstrahllexperiment.

Auffällig ist, dass für die Δs -Doppelstrahllexperimente eine Kompensation zweiter Ordnung nicht wünschenswert ist, denn sie führt dazu, dass Ionen mit stark unterschiedlichen Ionisationsorten trotzdem zur gleichen Zeit den Detektor erreichen. Die Ionisationsorte müssen außerhalb des durch das schwarze Rechteck begrenzten Bereichs liegen, da sonst die Linienbreite der Massenpeaks dazu führt, dass sie überlappen. In diesem Bereich führt die mangelnde Energiekompensation der Ionenquelle allerdings bereits zu deutlich erhöhten Linienbreiten. ^[132]

Bei der leicht dejustierten Variante können dagegen die Ionisationsorte praktisch beliebig zwischen A und B eingestellt werden, solange die Linienbreite der Massenpeaks zu keiner Überlappung führt. Idealerweise sollte die Ionisation aber direkt an den beiden lokalen Extrema stattfinden, da die Energiekompensation dort den größten Bereich abdeckt. Bei den durchgeführten Versuchen erhöhte sich die Halbwertsbreite der Massenpeaks nur um ca. 10 % im Vergleich zu den Einstrahlungsmessungen, weshalb diese Einstellungen für alle Δs -Doppelstrahllexperimente verwendet wurden.

Der Δs -Aufbau führt naturgemäß dazu, dass an den beiden Ionisationsstellen leicht unterschiedliche Gaskonzentrationen vorliegen. In der Tat unterscheiden sich die Peak-

flächen selbst bei gleicher Laserpulsenergie meist um 10–15 %. Das Verhältnis der beiden weist einen Standardfehler von 2–3 % auf.

Bei beiden Methoden hat sich neben des wesentlich größeren experimentellen Aufwands die Reduzierung der Laserpulsleistung um mehr als die Hälfte pro Strahl als größtes Problem erwiesen. Bei den Testmessungen mit Aceton trat dies allerdings noch nicht in den Vordergrund. Bei den später noch diskutierten Messungen an 3-MCP führte dies aber zu Problemen.

4.4.3.4 *Messung von 3-MCP im Δs -Doppelstrahl Aufbau*

Für diesen Versuch wurde der Δs -Aufbau verwendet. Als chirale Messsubstanz kam (+)-3-MCP zum Einsatz. Die Versuche fanden bei einer Wellenlänge von 300 nm statt. Die Fläche der beiden korrespondierenden Muttermassenpeaks wurde für jeden Versuch mittels eines Analogintegrators aufgezeichnet. Für den ersten Versuchsteil wurde der Strahlengang A in LCPL konvertiert und der Strahlengang B in RCPL. Nach der Aufzeichnung von 300 Laserpulsen wurden die Polarisierungen der jeweiligen Strahlengänge vertauscht und nochmals 300 Pulse aufgenommen, um vorhandene systematische Fehler zu erkennen. Für jeden Versuchsteil wurde der Quotient $2(I_A - I_B)/(I_A + I_B)$ gebildet und die Messwerte der Größe nach aufgetragen, wobei I_A und I_B die Ionenströme sind, die durch den jeweiligen Strahl verursacht wurden. Sortiert man die Messwerte $2(I_A - I_B)/(I_A + I_B)$ für eine Messung ihrer Größe nach und nummeriert sie, erhält man dadurch eine sigmoidale Kurve. Diese entspricht der integrierten Häufigkeitsverteilung der Messwerte^[106] und ermöglicht eine anschaulichere Darstellung der Messwerte und ihrer Verteilung. Dasselbe Experiment wurde in unmittelbarer Anschluss auch mit dem racemischen Gemisch von 3-MCP durchgeführt, um systematische Fehler zu erkennen.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 93 zeigt ein entsprechendes integriertes Histogramm aus einem Δs -Doppelstrahl experiment mit 3-MCP und Messung auf der Masse 69 amu.

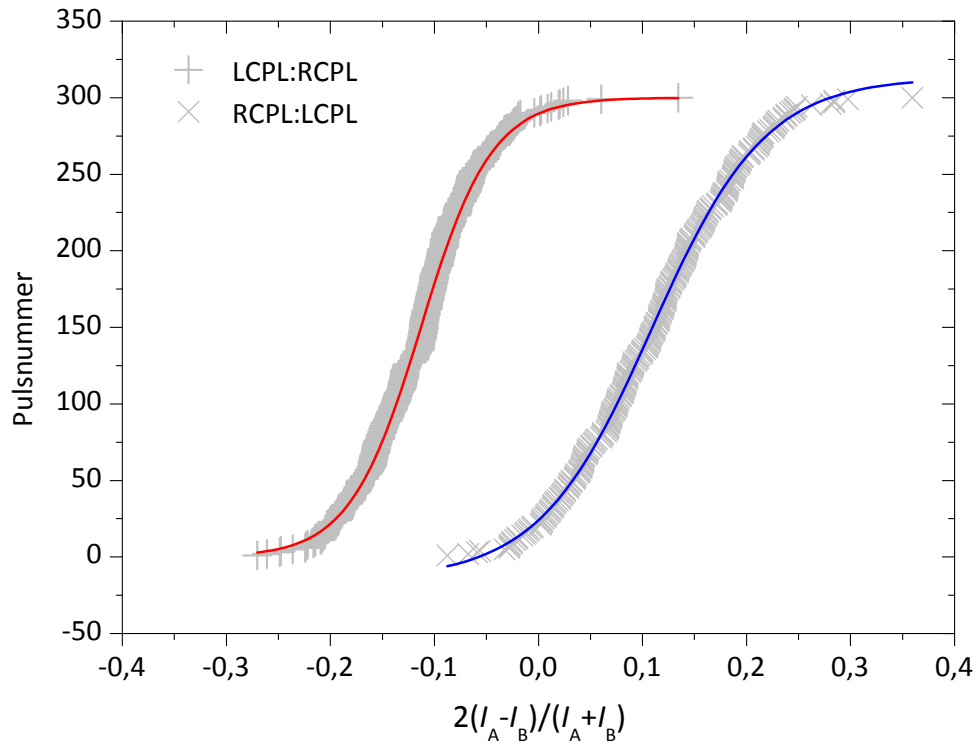


Abbildung 93: Δs -Doppelstrahlexperiment mit (+)-3-MCP.

Die unterschiedlichen Steigungen der beiden Kurven weisen auf unterschiedliche Breiten der Verteilung der Messwerte hin. Der Abstand der beiden Wendepunkte ergibt den zweifachen CD in der Ionenausbeute.

Betrachtet man das gleiche Experiment mit dem Racemat, so sieht man bei einer idealen Messung, zwei Kurven, die innerhalb ihrer Fehlerbalken überlappen (vgl. Abbildung 94). Treten hier bei der einen stärkere statistische Schwankungen als bei der anderen auf, erhält man Messkurven mit unterschiedlichen Steigungen, die allerdings den gleichen Wendepunkt besitzen. Im Idealfall sind die Steigungen aber identisch.

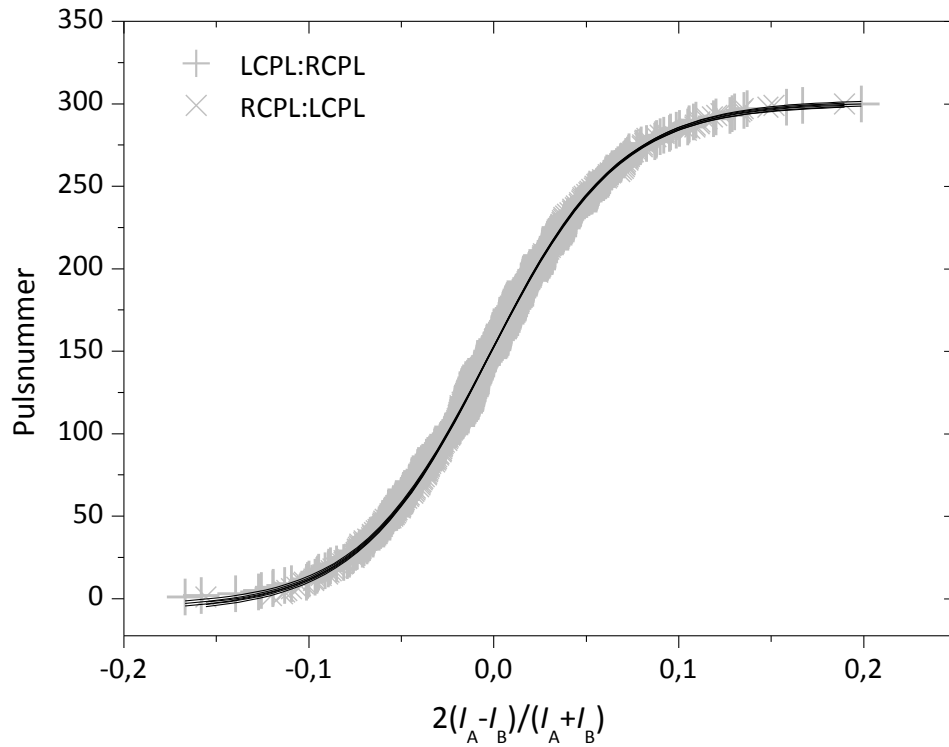


Abbildung 94: Δs -Doppelstrahlexperiment mit racemischem 3-MCP.

Abbildung 95 zeigt die Mittelwerte der obigen Messungen und ihre Fehlerbalken. Man sieht, dass ein Versuch zur Bestimmung des CD in der Ionenausbeute reicht und das Vertauschen der Zirkularpolarisation der beiden Strahlwege nicht nötig ist. Allerdings hat sich gezeigt, dass diese Vorgehensweise eine gute Möglichkeit darstellt, systematischen Fehlern auf die Spur zu kommen, da beide Messungen denselben Absolutwert ergeben müssen.

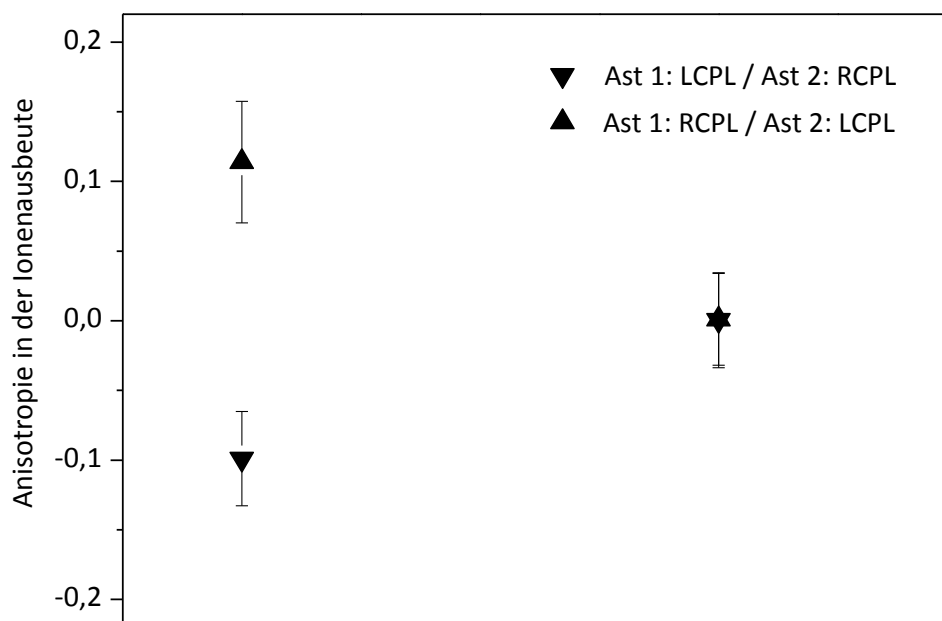


Abbildung 95: CD-LAMS-Doppelstrahlungsmessung des Enantiomers (links) und des Racemats (rechts).

Aufgrund der geringen Pulsleistungen, die in den Doppelstrahlexperimenten zur Verfügung standen, fällt die statistische Unsicherheit relativ hoch aus. Die Ionenzahlen pro Schuss liegen unter denen der Einstrahlexperimente (vgl. S. 84). Es hat sich zwar gezeigt, dass die Messzeit bei den Δs -Doppelstrahlexperimenten problemlos verlängert werden kann, da der Aufbau stabiler gegenüber Drifts und ähnlichen Problemen ist, aber seine Stärken kann das Experiment nur bei der Kopplung mit einem Lasersystem mit deutlich mehr Pulsleistung voll ausspielen.

4.4.3.5 Messung von Fenchon im Δs -Doppelstrahllaufbau

Da die Messung des CD in der Ionenausbeute von Fenchon im Einstrahlexperiment nicht gelang, wurde die Messung im Δs -Doppelstrahllaufbau in Erwägung gezogen. In Verbindung mit der nötigen Zweifarbionisation wäre ein sehr komplexer Versuchsaufbau nötig gewesen, weshalb vorab getestet wurde, ob die Laserpulsleistung nach der Strahlteilung genügt um eine ausreichende Ionenanzahl in der 1+1'-MPI zu erzeugen.

Ergebnisse und Diskussion

Bedingt durch die hohen Verluste beim Doppelstrahllaufbau, wurden nur noch Fehlerbalken von ± 5 –6 % erreicht. Da der zu erwartende maximale CD-Effekt von Fenchon ebenfalls in diesem Bereich liegt,^[80] wurde auf diese Messung verzichtet und stattdessen ein Einstrahlexperiment mit Referenzsubstanz (vgl. S. 147) durchgeführt. Mit

einer Verbesserung der Gaszuführung (mehr Probenmoleküle) und einem stärkeren Pump laser wäre die Messung allerdings sicherlich möglich.

4.4.4 MPI-Scans mit dem Doppelstrahlaufbau

Mit dem Δs -Doppelstrahlaufbau sollte nun ein Wellenlängen-Scan durchgeführt werden. Hierzu wurde ein Arm fest auf RCPL, der andere fest auf LCPL eingestellt und dann eine Erfassung von je 300 Laserpulsen pro Wellenlänge durchgeführt. Als Lichtquelle fand der OPO Verwendung, die Wellenlängenschritte lagen im Bereich von 0,1 nm bis 0,5 nm. Es wurde ein Bereich von 300–330 nm untersucht. Das Experiment wurde mehrfach mit Enantiomer und Racemat durchgeführt. Die Pulsleistungen betragen ca. 400 μJ pro Arm.

Ergebnisse und Diskussion

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, reproduzierbare Scans über einen größeren Bereich mit den Doppelstrahlaufbauten zu realisieren. Die Spektren zeigen zwar eine Struktur, die trotz der vergleichsweise hohen Fehlerbalken von ca. 2–5 % des jeweiligen Messwertes nicht mit statistischen Schwankungen allein zu erklären ist. Die Tatsache, dass das Racemat ebenfalls solche Effekte, allerdings in kleinerem Maße, aufwies, ist allerdings ein Hinweis auf einen variablen systematischen Fehler im Laufe der Messung.

Der Hauptgrund dafür liegt am verwendeten Polarisationsstrahlteiler selbst. Die beiden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen werden nicht im 90°-Winkel, sondern in einem Winkel von 67° getrennt. Dies führt dazu, dass der abgelenkte Strahl die Calcitoberfläche des Prismas in eben diesem Winkel verlässt. Für verschiedene Wellenlängen bewirkt allerdings Dispersion, dass der Laserstrahl seinen Winkel geringfügig ändert und sich damit die Position des Laserfokus des entsprechenden Armes ändert. Da an diesem Ort nicht notwendigerweise die gleiche Konzentration an Probegas vorliegt, ist die Folge, dass sich das Verhältnis der beiden Peaks im Massenspektrum ändert, obwohl keine chiralen Effekte vorliegen.

Auch der Versuch, zuerst eine Kennlinie des Effekts mit dem racemischen Gemisch aufzunehmen und diese dann von den Spektren der chiralen Substanz zu subtrahieren, lieferte nur in einigen Bereichen des Spektrums reproduzierbare Strukturen.

Ansätze zur Lösung des Problems

Ein Ansatz zur Behebung des Problems der Dispersion besteht darin, auf die Austrittsfläche des Strahlteilerprismas ein exakt berechnetes Fenster aufzusetzen, das den Effekt kompensiert. Um allerdings den hohen Pulsenergien im UV-Bereich standhalten zu

können, dürfte das Fenster nicht wie normalerweise üblich aufgeklippt werden, sondern müsste mit einem Luftspalt montiert werden. Diese Präzisionsanfertigung, die aus fluoreszenzfreiem Kalkspat hergestellt werden muss, ist sehr aufwendig und teuer. Außerdem führt der Luftspalt und die damit verbundenen zusätzlichen Oberflächen zu weiteren Verlusten an Laserleistung, sodass die Variante mit dem aktuellen Lasersystem nicht umgesetzt werden kann.

Die Verwendung von dichroitischen Strahlteilern wäre möglich, und deren Erwerb ist vergleichsweise preiswert. Allerdings ist das Teilerverhältnis von der Polarisation, dem Einfallswinkel des Lichts und von der Wellenlänge abhängig, was eine aufwendige Korrektur durch Referenzspektren nötig machen würde. Erste Versuche waren allerdings sehr erfolgversprechend.

Die Versuche ein Referenzspektrum des Racemats von der entsprechenden Messung der enantiomerenreinen Substanz zu subtrahieren, führten vermutlich deshalb nicht zum Erfolg, da zwischen der Aufnahme der beiden Spektren ca. 30–60 Minuten lagen. Da sich in dieser Zeit einige Versuchsparameter ändern können, wäre eventuell ein anderer Ansatz nötig, bei dem die $\lambda/4$ -Plättchen ähnlich wie im Einstrahlbau in einer Drehhalterung montiert werden müssten, die eine computergesteuerte Rotation der Plättchen ermöglicht. Vor der eigentlichen Messung bei einer bestimmten Wellenlänge müssten die Verzögerungsplättchen dann lediglich beide auf denselben Polarisationszustand umgeschaltet werden (z. B. beide linear oder beide links zirkular polarisiert). Dadurch könnte das Verhältnis der beiden Peaks bei gleicher Polarisation bestimmt werden, welches dann als Referenz für die Messung des CD in der Ionenausbeute dienen würde.

4.4.5 Einsatz von Referenzsubstanzen

Die Verwendung interner Standards ist in der instrumentellen chemischen Analytik weit verbreitet. Sie helfen z. B. dabei, systematische Fehler zu entdecken oder die Kalibration der Messung zu kontrollieren. Die Grundidee eines internen Standards wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen, da vor allem bei den sequenziellen Messanordnungen systematische Fehler durch ansonsten schwer zu erkennende Schwankungen in der Gasversorgung oder im Ausstrahlungsbild des Lasers die Messungen verfälschen können. Eine Substanz, die sich als interner Chiralitätsstandard für die CD-LAMS eignet, muss sich natürlich hinsichtlich Molekül- und möglichst Fragmentmassen von der Analysesubstanz unterscheiden. Außerdem sollten alle relevanten Eigenschaften wie der Ionisationsquerschnitt, Art des Übergangs etc. so ähnlich wie möglich sein. Isotopen-substituierte Moleküle erfüllen diese Forderungen meist außerordentlich gut. Wegen der hohen Ähnlichkeit der Absorptionsbanden von Carbonylen in der Gasphase ist es aber auch denkbar, ähnlich aufgebaute Moleküle zu verwenden.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, solche internen Standards einzusetzen: entweder in racemischer bzw. achiraler oder in enantiomerenreiner Form.

Beide Varianten ermöglichen die Detektion unterschiedlicher Fehler:

Systematische Fehler, die z. B. aus einem Drift in der Gaszuführung oder der Laserpulsenergie stammen, wirken sich in gleicher Weise auf chirale und achirale (bzw. racemische) Substanzen aus. Ohne Standard führt dies zu falschen Messergebnissen. Durch die gleichzeitige Messung eines achiralen Standards und der eigentlichen chiralen Probe lassen sich solche Effekte gut erkennen, da in diesem Fall die achirale oder racemische Referenzsubstanz einen CD-Effekt vorspiegelt. Da dies per Definition für zufällig orientierte Moleküle nicht möglich ist, entspricht der gemessene Wert dem systematischen Fehler.

Durch die Benutzung achiraler bzw. racemischer Referenzsubstanzen ist allerdings keine Detektion systematischer Fehler möglich, die auf Problemen der Qualität der Zirkularpolarisation des verwendeten Laserlichts beruhen. Eine chirale Referenzsubstanz mit bekanntem CD kann dagegen bei der Identifikation solcher Probleme weiterhelfen und damit auch indirekt zur Überprüfung des Messaufbaus genutzt werden.

4.4.5.1 *Achirale und racemische Referenzsubstanzen*

Simultanmessung von vier Substanzen

In einem Versuch sollten die verschiedenen Substanzen zum einen auf ihre Eignung als achirale bzw. racemische Referenz untersucht werden, zum anderen sollte gezeigt

werden, dass die Massentrennung eine gleichzeitige Messung mehrerer chiraler Substanzen ermöglicht. Hierzu wurde eine Mischung aus Cyclopentanon, d_4 -Cyclopentanon, 3-MCP und d_4 -3-MCP vermessen. Die Deuterierung wurde nach der Vorschrift auf S. 153 durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 96 zeigt den vergrößerten Bereich des Flugzeitspektrums mit den Signalen der jeweiligen Muttermassen der vier Substanzen. Man sieht, dass Integration und damit eine gleichzeitige Messung aller vier Substanzen möglich ist.

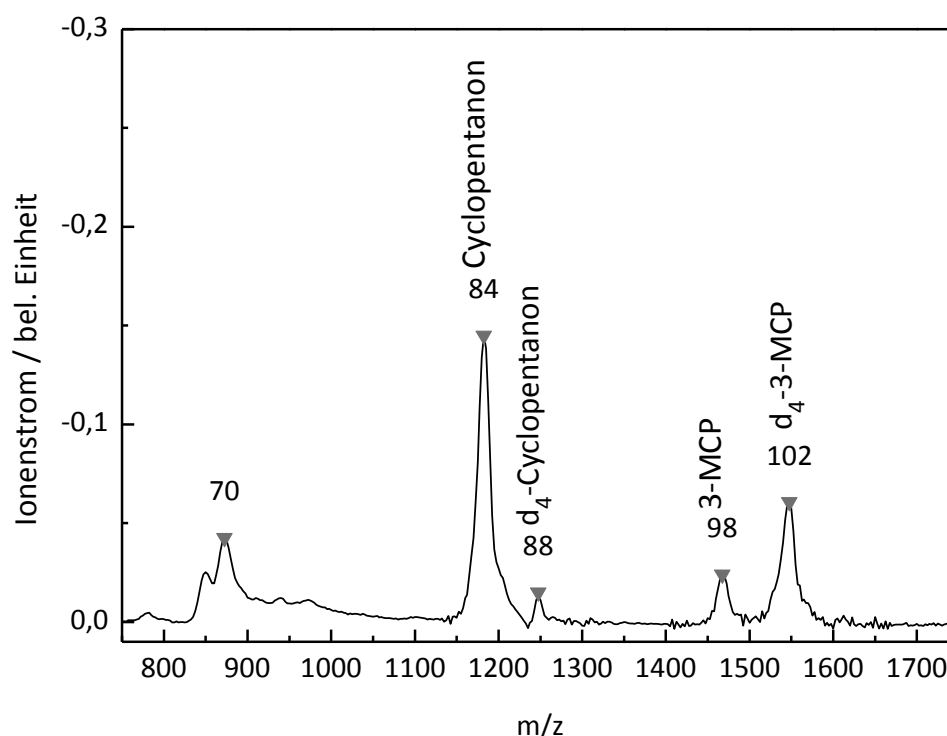


Abbildung 96: Simultane Messung von vier Substanzen.

Die Experimente haben allerdings gezeigt, dass es bedingt durch die unterschiedlichen Dampfdruckkurven bei langen Messzeiten zu einer destillativen Anreicherung der höher siedenden Substanzen kommt. Diese tritt vor allem beim Einsatz der geheizten Probenhalterung in Erscheinung. Zur Abhilfe wurde mit relativ großen Volumina im Probenhalter gearbeitet.

Interessant wäre eine noch bessere Trennung der Substanzen im Massenspektrum. Dies kann durch Arbeiten mit gepulstem Abzugsfeld erreicht werden. Ein weiteres Isotopomer von 3-MCP mit der Masse 105 amu wäre das 3-($^2\text{H}_3$)Methyl(2,2,5,5- $^2\text{H}_4$)cyclopentanon, das über eine Deuterierung (vgl. S. 153) von 3-($^2\text{H}_3$)Methylcyclopentanon in α -

Position zugänglich wäre (vgl. Abbildung 97). 3-($^2\text{H}_3$)Methylcyclopentanon ist kommerziell erhältlich (Firma CDN Isotopes, Nr.: D-5734).

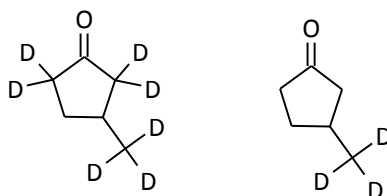


Abbildung 97: 3-($^2\text{H}_3$)Methyl(2,2,5,5- $^2\text{H}_4$)cyclopentanon und 3-($^2\text{H}_3$)Methylcyclopentanon.

Sequenzielle Messung von 3-MCP mit Cyclopentanon als achiraler Referenz

Zur Messung von 3-MCP wurde das achirale Cyclopentanon simultan mitgemessen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 79 zu sehen.

Ergebnisse und Diskussion

In der Messung sieht man, dass keine systematischen Fehler aufgetreten sind, da die Messwerte der Referenzsubstanz alle keinen Effekt innerhalb ihrer Fehlergrenzen zeigen.

Sequenzielle Messung von Fenchon mit Cyclopentanon als achiraler Referenz

Wie bereits angesprochen war es mit der Zweifarbanordnung nicht möglich, den CD in der Ionenausbeute von Fenchon zu bestimmen, da die Ionenzahlen trotz Heizung des Gaseinlasses sehr gering waren und zudem bedingt durch die Heizung Schwankungen in der Gaszufuhr auftraten. Der Einsatz einer achiralen Referenzsubstanz sollte helfen, diese systematischen Fehler zu beseitigen, sodass der Effekt innerhalb der Genauigkeit, begrenzt durch die Ionenzahlen, nachgewiesen werden konnte.

In zwei getrennten Messungen wurde eine Mischung von (-)-Fenchon mit Cyclopentanon und eine Mischung von (+)-Fenchon mit Cyclopentanon vermessen. Die gemessenen Rohdaten wurden dann um die Abweichung der Referenzsubstanz von null korrigiert.

Ergebnisse und Diskussion

Während die Rohdaten starke Schwankungen aufweisen, zeigen die korrigierten Messungen wesentlich bessere Werte. Offensichtlich kann die Referenzsubstanz tatsächlich zur Korrektur der Rohdaten herangezogen werden.

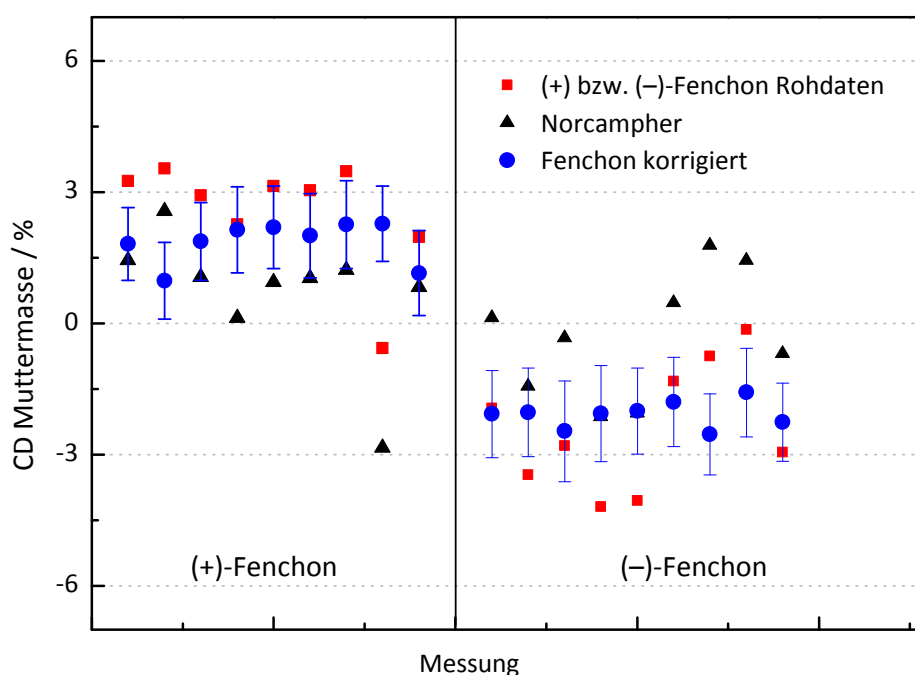


Abbildung 98: Messung mit achiraler Referenzsubstanz.

Sogar vermeintliche Ausreißer wie z. B. die vorletzte Messung der (+)-Fenchon-Serie können erfolgreich korrigiert werden. Man sieht, dass die Verwendung von Referenzsubstanzen das Potenzial besitzt um Messungen des CD in der Ionenausbeute zu verbessern.

4.4.5.2 chirale Referenzsubstanzen

Chirale Referenzsubstanzen sollten sich prinzipiell eignen, um systematische Fehler zu erkennen, die durch elliptisch polarisiertes Licht verursacht wurden. Als erster Schritt wurde getestet, ob sich die beiden Substanzen gleichzeitig mit guter Genauigkeit messen lassen.

d_4 -R-3-MCP

Die simultane Messung von deuteriertem enantiomerenreinen 3-MCP und dem un-deuterierten racemischen Gemisch bereitet keine Probleme. Die Signale der beiden Muttermassen sind gut getrennt. Weitere Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da die Polarisationskontrolle durch einen drehbaren Linearpolarisator ausreichend war (vgl. S. 74). Die erreichten Fehlergrenzen von ± 1 – 2 % scheinen besser als die bei der sonst üblichen Linearpolarisatormethode (ca. ± 3 – $3,5$ %) zu sein. Außerdem wäre es ein Vorteil, die Messung der Qualität der Zirkularpolarisation direkt am Ort der Ionisation bestimmen zu können. Allerdings besitzt die Methode den

Nachteil, dass man den richtigen Wert für den CD in der Ionenausbeute kennen muss, um festzustellen, ob der gemessene Effekt tatsächlich dem echten maximalen Effekt entspricht oder ob noch eine weitere Fehlerquelle die Qualität der Polarisierung beeinflusst.

5 Synthetischer Teil

Da das *S*-Enantiomer von 3-MCP nicht kommerziell erhältlich ist, musste es im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden. Auch die in α -Position deuterierten Ketone für die Versuche mit Referenzsubstanzen mussten selbst hergestellt werden. Im folgenden Teil finden sich die Synthesevorschriften für die Herstellung der erwähnten Verbindungen.

5.1 Vorbemerkungen

Feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche Reaktionen wurden in einer mehrmals im Hochvakuum ausgeheizten Apparatur unter Argonatmosphäre und in trockenen Lösemitteln durchgeführt. Für Reaktionen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kam ein Kältebad mit einer Aceton/Trockeneis-Mischung zum Einsatz.

Die NMR-Spektren aller Verbindungen wurden in deuteriertem Chloroform gemessen, mit TMS als internem Standard. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit Geräten der Firma Bruker (AC 250, 360) aufgenommen. Die chemische Verschiebung (δ) wird in ppm der Messfrequenz, die Kopplungskonstanten (J) in Hz angegeben. Referenziert wurden die Spektren entweder auf TMS oder die Lösemittelsignale. Die Kopplungsmuster der Signale werden durch folgende Symbole beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, dd: Dublett von Dupletts, dt: Dublett von Tripletts, q: Quartett, m: Multiplett.

5.1.1 Synthesevorschriften

Syntheserouten zur Darstellung von (3*S*)-(-)-3-Methylcyclopentanon (**3**)

Standard Syntheseroute

Da 3-MCP nur als *R*-(+)-3-MCP enantiomerenrein erhältlich ist, wurde das *S*-(-)-Enantiomer synthetisiert. In Anlehnung an die Literatur ^[183,184] wurde eine zweistufige Syntheseroute benutzt, die bereits ein enantiomerenrein verfügbares Ausgangsmolekül verwendet. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass nach der Synthese keine aufwendige Racemattrennung nötig ist.

Als Edukt dient *S*- β -Citronellol (**1**), das im ersten Schritt einer Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung mit Jones' Reagenz unterzogen wird. Die so gewonnene *S*-(-)-3-Methyladipinsäure (**2**) wird dann durch eine basenkatalysierte Decarboxylierung zu *S*-(-)-3-MCP (**3**) umgesetzt.

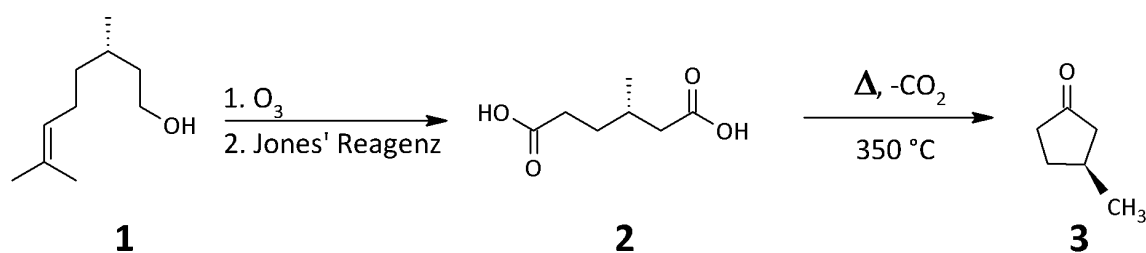


Abbildung 99: Syntheseroute für 3-MCP.

Alternative Syntheseroute

Wegen der Cancerogenität von Jones'-Reagenz und der schwierigen Abtrennung des Rückstands nach erfolgter Oxidation wurde eine weitere Syntheseroute für S-3-MCP ausgehend von S-β-Citronellol (**1**) ausgearbeitet.

Im ersten Schritt der Synthese wird die Alkoholgruppe von S-β-Citronellol (**1**) mittels *ortho*-Iodoxybenzoesäure (IBX) ^[185] zunächst zum entsprechenden Aldehyd (**4**) oxidiert. Im zweiten Schritt wird **5** durch eine Ozonolyse in S-3-Methylhexadial (**5**) überführt. Dieses Intermediat wird dann im vorletzten Schritt mittels einer Pinnick-Oxidation ^[186] zu Methyladipinsäure (**2**) umgesetzt. Der letzten Reaktionsschritt erfolgt analog der Standard-Syntheseroute (vgl. Abbildung 99).

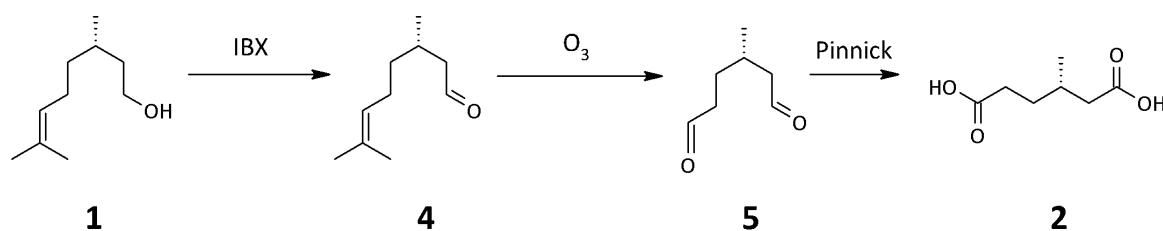


Abbildung 100: Alternative Syntheseroute zur Darstellung von 3-MCP.

Darstellung von S(-)-Methyladipinsäure (**2**), Standard-Syntheseroute

Eine Lösung von 5 g (32 mmol) S-β-Citronellol in 550 mL wasserfreiem Aceton wurde unter Schutzgas auf -78 °C abgekühlt. Durch diese Lösung wird mittels eines ein Gaseinleitungsrohrs solange Ozon geleitet, bis sich das Lösemittel hellblau färbt. Dann wird zur Entfernung von überschüssigem, gelöstem Ozon so lange Argon eingeleitet, bis die blaue Färbung wieder verschwindet. Nach Erwärmung der Reaktionsmischung auf 0 °C gibt man unter Rühren tropfenweise Jones' Reagenz ^[187] zugegeben, bis sich eine orange-farbene Lösung bildet. Die Reaktionsmischung wird abgenutscht und das klare Filtrat im Rotationsverdampfer trockengezogen. Der weiße Rückstand wird mit 350 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Die vereinten wässrigen Phasen werden zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die ver-

einigten organischen Phasen dann über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels im Rotationsverdampfer erhält man das Produkt als weißes, kristallines Pulver. Es wird ohne weitere Aufreinigung für den zweiten Schritt der Synthese eingesetzt.

Ausbeute: 50–55 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,99$ (d; 3 H; $^3J = 6,7$ Hz; CH_3); 1,50–1,61 (m; 1 H); 1,66–1,79 (m; 1 H); 1,95–2,06 (m; 1 H); 2,17–2,28 (m; 1 H); 2,31–2,41 (m; 3 H); 10,72 (broad s; 2 H; COOH) ppm.

Darstellung von *S*-(-)-Methyladipinsäure (**2**), alternative Syntheseroute

1,38 g 3-(*S*)-Methylhexandial (5,40 mmol) werden in 75 mL *tert*-Butanol und 20 mL 2-Methyl-2-Buten gelöst. Eine Lösung von 4,95 g (55 mmol) Natriumchlorit und 5,00 g (41,5 mmol) Dihydrogenphosphat in 50 mL Wasser wird langsam zugetropft. Die leicht gelbe Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Flüchtige Bestandteile werden am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 mL Wasser aufgenommen und anschließend zweimal mit je 50 mL Pentan extrahiert. Die wässrige Phase wird mit HCl (2 N) auf einen pH-Wert von 3 gebracht und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 15 mL kalter, gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. **2** kann als weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 70 % d. Th.

Darstellung von *S*-(-)-3-Methylcyclopentanon (**3**)

Methyladipinsäure (5,0 g, 34 mmol) und Natriumcarbonat (0,15 g) werden in einen 20-mL-Rundkolben, der mit einer 5-cm-langen Vigreux-Kolonnen und einer Mikrodestillationsapparatur bestückt ist, gegeben und mit einem Heizpilz auf 350–370 °C geheizt. Kolonne und Destillationsapparatur werden mit mehreren Lagen Aluminiumfolie umgeben, um eine vorzeitige Kondensation des Reaktionsprodukts zu verhindern. Man beobachtet eine starke Gasentwicklung, die nach ca. 35 Minuten zum Erliegen kommt. In der Vorlage befindet sich nach Reaktionsende ein zweiphasiges Gemisch. Die gelbe organische Phase wird in einem Spitzkolben mit einer Pasteurpipette von der wässrigen Phase getrennt.

Ausbeute: 70 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz; CDCl_3): $\delta = 1,12$ (d; $^3J = 6,4$ Hz; 3 H; CH_3); 1,42–1,59 (m; 1 H); 1,72–1,82 (m; 1 H); 2,08–2,41 (m; 5 H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}\{^1\text{H}\}$ (63 MHz; CDCl_3): $\delta = 20,26$ (CH_3); 31,37 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$); 31,72 (CHCH_3); 38,63 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$); 46,82 (CHCH_2CO); 99,98 ($(\text{CH}_2)_2\text{CO}$) ppm.

Darstellung von *S*- β -Citronellal (4)

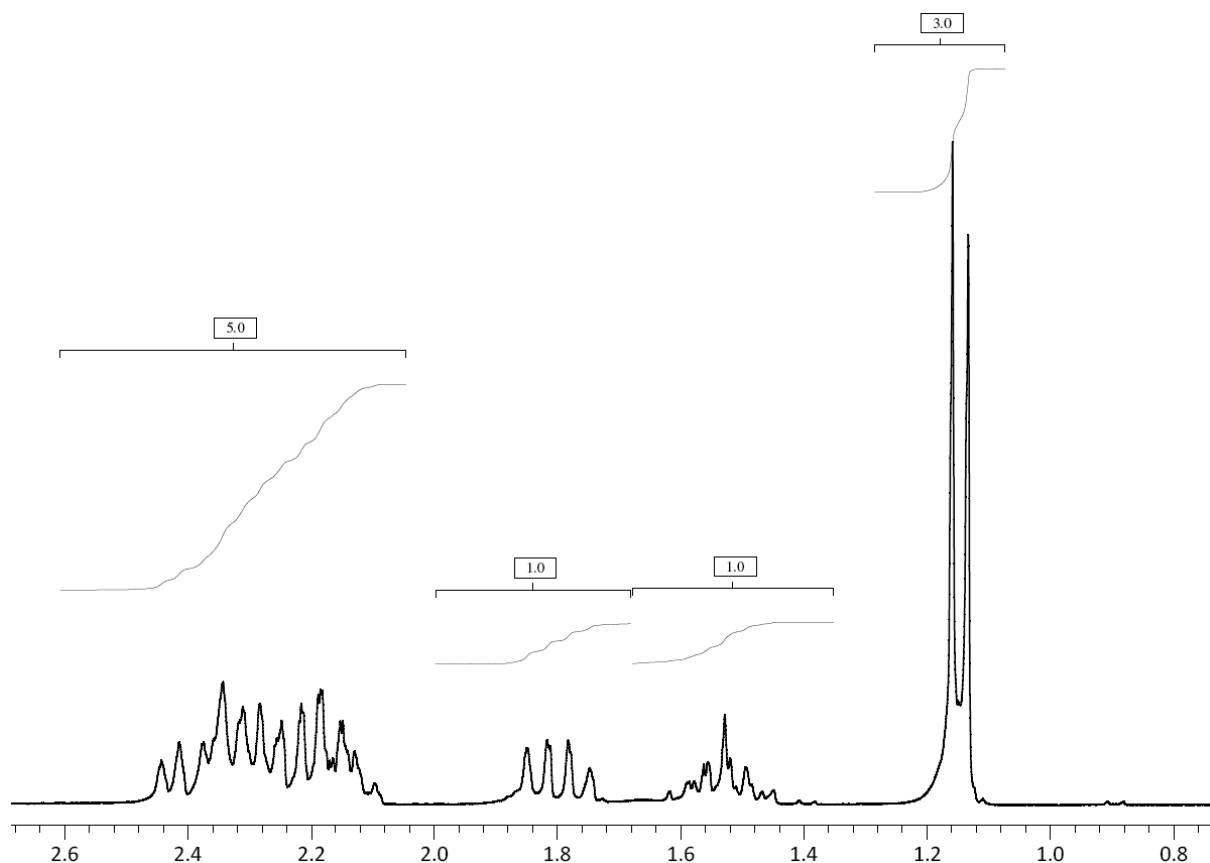
1,00 g *S*- β -Citronellol (6,00 mmol) werden mit 1,1 Äquivalenten *ortho*-Iodoxybenzoesäure (IBX) (1,85 g; 6,6 mmol) in 80 mL Aceton gelöst und 45 Minuten bei 55 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Quantifizierung und Analyse des Produkts werden nicht durchgeführt, da es direkt weiterverwendet wird.

Darstellung von *S*-(3)-Methylhexandial (5)

0,83 g *S*- β -Citronellal (5,4 mmol) werden in 30 mL Aceton gelöst. Bei –78 °C wird solange Ozon in die Lösung eingeleitet, bis eine Blaufärbung bestehen bleibt. Anschließend wird das überschüssige Ozon solange mit Argon ausgetrieben, bis die blaue Farbe wieder verschwindet. Dann versetzt man die Lösung mit 3,54 g Triphenylphosphan (13,5 mmol). Die Reaktionslösung wird über Kieselgel abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit 50 mL eines 1:3-Gemisches aus Hexan und Diethylether aufgenommen und über Nacht bei –20 °C gelagert. Noch kalt wird die Lösung abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Quantifizierung und Analyse des Produktes werden nicht durchgeführt, da es direkt in einer Folge-reaktion eingesetzt wird.

Darstellung α -deuterierter Ketone

Die Deuterierung der Ketone 3-MCP und Cyclopentanon wird in Anlehnung an die Literatur^[188] durch Deuteriumaustausch im basischen Milieu durchgeführt. Durch die relativ hohe Acidität der α -Protonen ist dies schon durch Zugabe schwacher Basen möglich. Der Austausch wird in der Siedehitze unter Überschuss an schwerem Wasser durchgeführt. Eine Bestimmung des Austauschgrades ist vergleichsweise einfach über ein ¹H-NMR-Spektrum oder ein LAMS möglich. Da vier Protonen ausgetauscht werden, führt die Deuterierung zu einem deutlich vereinfachten NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 103). Abbildung 101 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von 3-MCP in CDCl₃.

Abbildung 101: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-MCP in CDCl_3 .

Die vier α -Protonen von 3-MCP verursachen das Multipllett bei 1,72–1,82 ppm und tragen mit einem Integral von 3 zu der Signalgruppe bei 2,08–2,41 ppm bei.

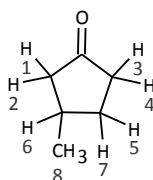
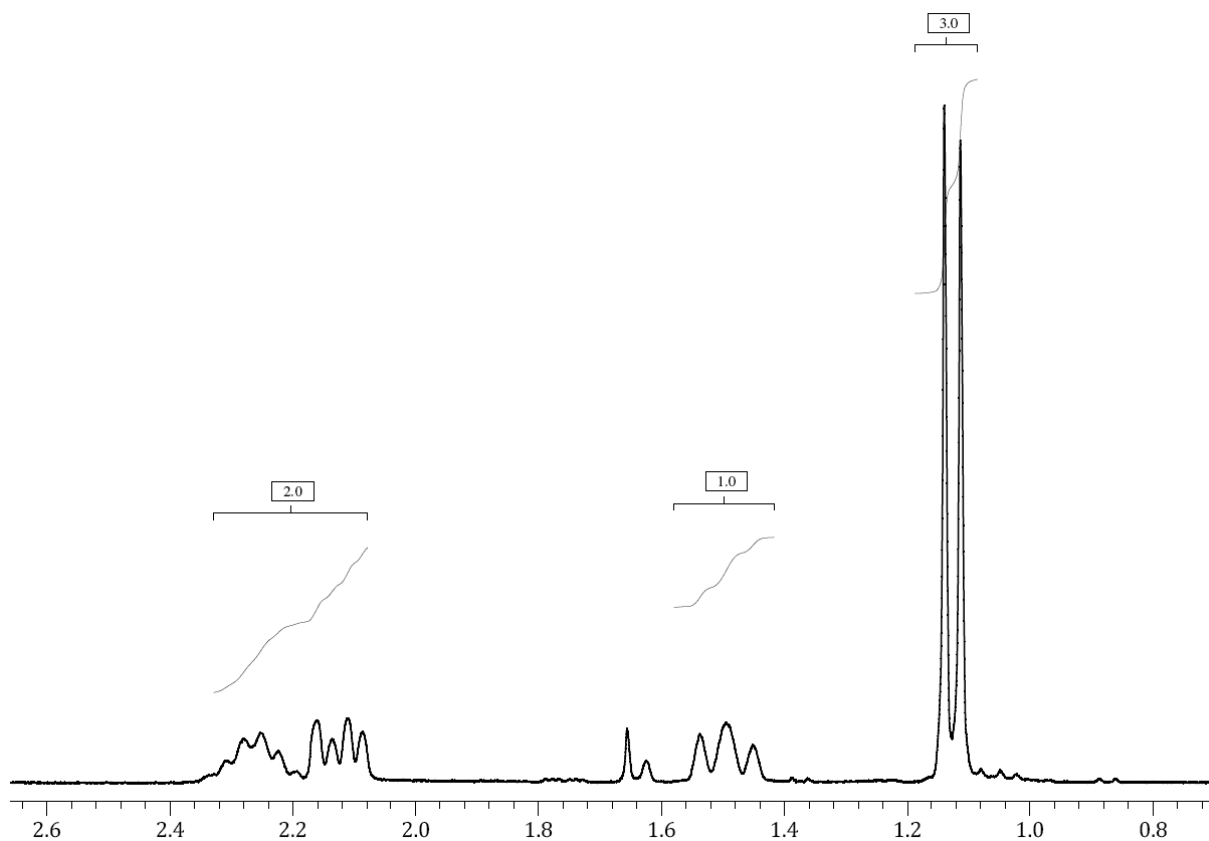


Abbildung 102: Nummerierung der Protonen in 3-MCP.

Proton	1	2	3	4	5	6	7	8
δ / ppm	1,72–2,35		2,17–2,31		2,13–2,27		1,42–1,59	1,12

Tabelle 14: Zuordnung der Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Bei erfolgreicher Deuterierung (100 %) verschwindet das Multipllett bei 1,8 ppm und das Integral der Signalgruppe bei 2,3 ppm reduziert sich um 3 (vgl. Abbildung 103). Somit kann aus der verbliebenen Fläche der Deuterierungsgrad bestimmt werden.

Abbildung 103: ¹H-NMR-Spektrum von d₄-3-MCP in CDCl₃.

150 mmol des Ketons werden 12 Stunden mit 190 mmol trockenem Kaliumcarbonat und zwei Mol Deuteriumoxid (99,5 %) unter Rückfluss gekocht. Dann wurden die Phasen in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige verworfen. Nach Zugabe von neuem D₂O wird wieder 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Durch die Zugabe von Kaliumcarbonat ergab sich bei allen verwendeten Ketonen eine Phasentrennung zwischen organischer und wässriger Phase. Diese Prozedur wird insgesamt dreimal wiederholt. Auf eine Aufreinigung wird verzichtet, da im NMR-Spektrum keine Verunreinigungen zu sehen sind.

Darstellung von 3-Methyl(2,2,5,5-²H₄)cyclopentanon (d₄-3-MCP)

Die Deuterierung von racemischem 3-MCP wird nach der oben genannten Vorschrift durchgeführt. Der Deuterierungsgrad wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie zu 95 % bestimmt.

Ausbeute: 90 % d. Th.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 2,2 (q; ³J = 6,5 Hz; 1H); 2,13 (dd; ²J = 12,5 Hz; ³J = 6,5 Hz; 1H); 1,50 (t; ²J = 12,5 Hz; 1H); 1,13 (d; ³J = 6,5 Hz; 3H) ppm.

Darstellung von (3R)-Methyl(2,2,5,5-²H₄)cyclopentanon

Die Deuterierung von enantiomerenreinem *R*-3-MCP wird mit einer Einwaage von 2 g durchgeführt. Der Grad der Deuterierung wird mittels NMR und Massenspektrometrie zu >95 % bestimmt.

Ausbeute: 70 % d. Th.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 2,28 (q; ³J = 6,5 Hz; 1H), 2,13 (dd; ²J = 12,5 Hz, ³J = 6,5 Hz; 1H); 1,50 (t; ²J = 12,5 Hz; 1H), 1,13 (d; ³J = 6,5 Hz; 3H)

Darstellung von (2,2,5,5-²H₄)Cyclopentanon

Die Deuterierung von Cyclopentanon wurde nach obiger Arbeitsvorschrift ausgeführt. Massenspektrometrisch wurde ein Deuterierungsgrad von >99 % nachgewiesen, weshalb auf eine NMR-spektroskopische Überprüfung verzichtet wurde.

Ausbeute: 90 % d. Th.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit die Grundlagen zur Untersuchung der Chiralität von Molekülen in einem Lasermassenspektrometer geschaffen wurden. Während dies zuvor nur mithilfe indirekter Methoden, etwa mit Unterstützung durch enantioselektive gaschromatographische Verfahren, möglich war, ist es nun gelungen, eine direkte Methode zu entwickeln, die den Circular dichroismus einer optisch aktiven Substanz ausnutzt.^[180] Hieraus ergibt sich ein deutlicher Zeitvorteil, wodurch eine solche Methode für Anwendungen interessant ist, bei denen es auf eine schnelle, simultane Bestimmung der Masse und des Enantiomerenüberschusses ankommt.

In verschiedenen Experimenten konnte erstmals gezeigt werden, dass ein CD-Effekt in der Ionenausbeute bei einer Multiphotonenionisation mit zirkular polarisiertem Laserlicht bestimmt werden kann und dass die gebildeten Ionen massenselektiv in einem Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden können. Die Ionisation wurde unter Einbeziehung des $n\pi^*$ -Übergangs von Carbonylverbindungen getestet, da dieser ein sehr günstiges Verhältnis von ϵ zu $\Delta\epsilon$ besitzt und damit gut messbar ist. Der Preis dafür ist eine vergleichsweise hohe Fragmentation, da es sich beim $n\pi^*$ -Übergang in Carbonylen um einen elektrisch dipolverbotenen Übergang handelt. Da die hohe Fragmentation zu geringen Ionenzahlen der Muttermasse führt, wurde nach Möglichkeiten gesucht, sie zu mindern. Mit der Etablierung einer Zweifarb-Multiphotonenionisation ist dies auch gelungen, und die Fehlergrenzen konnten dadurch deutlich gesenkt werden. Im Zuge der Experimente wurde entdeckt, dass sich die CD-Effekte in der Ionenausbeute zwischen den beiden hauptsächlich verwendeten Multiphotonenionisations-Schemata (1+1+1 bzw. 1+1') unterscheiden, was nahelegt, dass sich CD-Effekte verschiedener Schritte offenbar addieren können.^[181] Bei Versuchen mit weiteren Multiphotonenionisations-Schemata wurde auch ein nichtlinearer Zweiphotonenprozess miteinbezogen, der allerdings keinen messbaren CD-Effekt aufwies.

Zur Unterdrückung von systematischen Fehlern konnten verschiedene neue Messmethoden entwickelt und erprobt werden. Dies waren zum einen sogenannte Doppelstrahlexperimente, zum anderen interne Standards in Form von achiralen, racemischen oder chiralen Referenzsubstanzen. Bei den Doppelstrahlexperimenten wird der Laserstrahl in zwei Strahlen aufgeteilt, ähnlich wie dies in Zweistrahlgeräten in der Absorptionsspektroskopie realisiert ist.^[182] Da beide Strahlen den gleichen Fluktuationen ausgesetzt sind, werden viele systematische Fehler unterdrückt, wodurch die CD-Effekte in der Ionenausbeute genauer gemessen werden können. Eine weitere Entwicklung, die der genaueren Messung von CD-Effekten in der Ionenausbeute dient, ist der Einsatz von achiralen, racemischen und chiralen Referenzsubstanzen, die als interner Standard zur Überprüfung der Qualität und der Präzision der Messung herangezogen werden können. Der Einsatz solcher Substanzen war bisher in der CD-Spektroskopie nicht möglich,

da dort eine Trennung von eigentlicher Analysesubstanz und internem Standard nur schwer möglich ist. Die zusätzliche Massentrennung der hier vorgestellten Methode ermöglicht dagegen eine problemlose Trennung der beiden Substanzen. Synthese und Untersuchung geeigneter Referenzsubstanzen bilden den Abschluss dieser Arbeit. ^[189,190]

Nachdem nun die Grundlagen für die Untersuchung der Chiralität optisch aktiver Verbindungen im Lasermassenspektrometer geschaffen wurden, eröffnen sich vielfältige Möglichkeiten für die weitere Forschung und Entwicklung. Der folgende Ausblick soll Chancen und Möglichkeiten aufzeigen, wie die Methode weiterentwickelt werden kann.

Da die zugrundeliegenden Prozesse noch nicht vollständig verstanden sind, sollte die Spektroskopie näher untersucht werden. Dazu sind sowohl experimentelle Messungen als auch theoretische Betrachtungen nötig.

Da im Rahmen dieser Arbeit nur mit einem effusiven Molekularstrahl bei Raumtemperatur bzw. erhöhter Temperatur gearbeitet wurde, lag im Falle von 3-MCP immer ein Gemisch von zwei Konformeren vor, die zudem laut DFT-Rechnungen ^[96] CD-Effekte mit ähnlicher Größe aber unterschiedlichen Vorzeichen aufweisen. Daher sind die gemessenen Werte immer eine Überlagerung der Effekte beider Konformere, weshalb detaillierte Aussagen zur Spektroskopie oft schwierig sind. Zur näheren Untersuchung des Anregungsweges ist es deshalb unbedingt nötig, eine Ionenquelle mit Überschallstrahl-Kühlung aufzubauen, um das thermodynamisch stabilste Konformer getrennt untersuchen zu können. Dies hätte weitere Vorteile, da die Kühlung deutlich schmalere Linien in den Wellenlängenspektren verspricht. Da zudem mehr Moleküle im Schwingungsgrundzustand vorliegen, könnte auch eine höhere Ionisationsausbeute erreicht werden. Durch den Einsatz eines weiteren schmalbandigen Farbstofflasersystems wäre dann die Untersuchung der Rydbergzustände möglich.

Die nähere spektroskopische Untersuchung und Charakterisierung der Übergänge ist einer der drei Bereiche, in die die Forschung gehen wird. Zwei weitere sind die theoretische Beschreibung und Erklärung der beobachteten Phänomene und die instrumentelle Weiterentwicklung des Messaufbaus. Wie Abbildung 104 veranschaulichen soll, müssen diese drei Bereiche parallel weiterentwickelt werden, da sie teilweise voneinander abhängig sind. So ermöglicht die theoretische Unterstützung zum einen die Erklärung beobachteter Phänomene, zum anderen aber auch die Vorhersage möglicher interessanter Effekte, die noch nicht beobachtet wurden. Ohne Verbesserungen in der Messtechnik kann aber z. B. die Spektroskopie nicht mit der Genauigkeit erfolgen, die für aussagekräftige Messungen nötig ist.

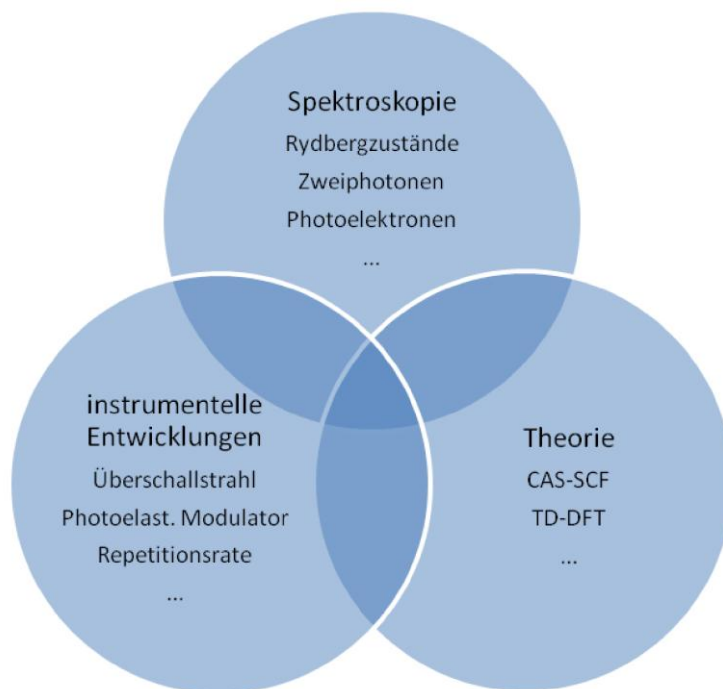


Abbildung 104: Ausblick auf die zukünftige Entwicklung der CD-LAMS.

Im Folgenden sind einige Beispiele für zukünftige instrumentelle Weiterentwicklungen und theoretische Untersuchungen aufgeführt, die sich aus den Erfahrungen dieser Arbeit als erfolgversprechend herausgestellt haben.

Die theoretische Berechnung von CD-Effekten in der Gasphase ist mittlerweile relativ gut möglich. Für größere Moleküle kommen hier meist Methoden zu Anwendung, die auf der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) basieren. Für kleinere Moleküle ist allerdings eine Berechnung mit den deutlich rechenintensiveren *complete-active-space*-Methoden (CAS) möglich. Gerade diese versprechen einen hohen Grad an Genauigkeit. CAS-Routinen, die auch die Berechnung der optischen Aktivität ermöglichen, sind bereits im Programmpaket MOLCAS^[191] enthalten, während die Berechnung der optischen Aktivität mit TD-DFT Rechnungen auch mit Gaussian 03^[159] möglich sind. Mittels dieser Methoden könnten sowohl die Übergänge aus dem Grundzustand als auch die Übergänge aus den elektronisch angeregten Zuständen berechnet werden. Für den finalen Schritt der Ionisation müssten dann allerdings andere Methoden wie die Streutheorie benutzt werden. Hier könnte eine Zusammenarbeit mit Spezialisten der chiralen Photoelektronenspektroskopie sehr interessant sein, da diese bereits über theoretische Ansätze zur Beschreibung verfügen.^[110]

Zur Berechnung von Zweiphotonen CD-Effekten gibt es mittlerweile ebenfalls theoretische Ansätze, die helfen könnten, das mögliche Potenzial dieser Experimente abzuschätzen.^[192-194]

Der technischen Weiterentwicklung des Messaufbaus kommt ebenfalls eine große Bedeutung zu, da es das Ziel sein muss, auch kleinere CD-Effekte zu messen. Wie bereits angesprochen (vgl. S. 131) ist es mit der heute verfügbaren Technologie realistisch möglich, die minimalen Standardfehler unter 0,01 % zu senken. Ist dieser Bereich einmal erreicht, ist die Messung an anderen Substanzen und Übergängen mit deutlich geringeren Anisotropiefaktoren möglich.

Hierfür muss eine ausreichende Anzahl an Ionen gemessen werden (vgl. S. 82). Durch Lasersysteme mit hoher Repetitionsrate wäre dies besser möglich als mittels längerer Messzeit. Während für diese Arbeit ein 10-Hz-System zum Einsatz kam, gibt es nun bereits Laser mit Wiederholraten bis 4 kHz, die im benötigten Wellenlängenbereich immerhin Pulsleistungen von bis zu 400 μJ erreichen. Ein solches System ist der Cobra Farbstofflaser der Firma Sirah Laser und Plasmatechnik, der von einem Nd:YLF-Festkörperlaser gepumpt wird. Ein Umstieg von 10 Hz auf 1 kHz würde bei gleicher Pulsleistung und gleicher Messzeit eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses um den Faktor 10 bewirken, ganz abgesehen von der Reduzierung systematischer Fehler.

Abschließend sollen noch drei weitere erfolgversprechende Ansatzpunkte erwähnt werden, die aber aufgrund ihrer Komplexität einen vergleichsweise hohen Forschungsaufwand erfordern.

Ein solcher Ansatzpunkt zur Verbesserung der Messungen ist das Strahlprofil der Lasers. Idealerweise sollte mittels mikrooptischer Elemente^[164–166] ein *flat top* Strahlprofil erzeugt werden, um eine homogene Verteilung der Leistungsdichte im Fokus gewährleisten zu können.

Der Wechsel des Polarisationszustandes durch eine mechanische Vorrichtung könnte effizienter durch ein elektrooptisches Element wie eine Pockelszelle oder einen Photoelastischen Modulator gelöst werden. Damit wäre ein Umschalten zwischen den Polarisationen nach jedem einzelnen Puls auch bei Lasersystemen mit hoher Repetitionsrate möglich.

Außer der Problematik der Ionenzahlen ist die Methode momentan auf Moleküle begrenzt, die einen ausreichend hohen Dampfdruck besitzen, um sie in die Gasphase überführen zu können. Durch die Einführung einer Laserdesorptionsquelle könnte dies aber auf größere Moleküle ausgeweitet werden. Zudem wäre die Untersuchung von Oberflächeneffekten möglich, da durch Orientierung auch achirale Moleküle chirale Strukturen ausbilden können. Damit eröffnen sich z. B. eine Reihe interessanter Anwendungsgebiete in der Katalysatorforschung.

7 Abkürzungsverzeichnis:

3-MCP	3-Methylcyclopentanon
BBO	β -Bariumoxid
CAD	<i>computer aided design</i>
CAS	<i>complete active space</i>
CCD	<i>charge coupled device</i>
CD	<i>circular dichroism</i>
CDCl ₃	Deuteriochloroform (NMR-Lösemittel)
CD-LAMS	Circulardichroismus-Lasermassenspektrometrie
CIP	Cahn, Ingold, Prelog
CPL	<i>circularly polarized light</i>
CRDS	<i>cavity ring down spectroscopy</i>
DCM	4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-[<i>p</i> -(dimethyl-amino) styryl]-4H-pyran
FT	Dichtefunktionaltheorie
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DOI	<i>digital object identifier</i>
ECD	<i>electronic circular dichroism</i>
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i> $ee = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}$
ESCA	<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>
ESI	<i>electrospray ionization</i>
EtOH	Ethanol
FP	Festpunkt
GC	Gaschromatographie
GPIB	<i>general purpose interface bus</i>
GZ	Grundzustand
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>

HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
IUPAC	<i>international union of pure and applied chemistry</i>
IBX	<i>o</i> -Iodoxybenzoesäure
KP	Kondensationspunkt
KTP	Kaliumtitanylphosphat
LAMS	Lasermassenspektrometrie
LCPL	<i>left circularly polarized light</i>
LUMO	<i>lowest occupied molecular orbital</i>
MCP	<i>multi channel plates</i>
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
MPI	Multiphotonenionisation
Nd:YAG	Nd ³⁺ dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Lasermaterial)
Nd:YLF	Nd ³⁺ dotiertes Yttrium-Lithium-Fluorid (Lasermaterial)
NIST	<i>national institute of standard and technology</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OPO	optisch parametrischer Oszillator
ORD	optische Rotationsdispersion
PEM	photoelastischer Modulator
PES	<i>photoelectron spectroscopy</i>
PIN	<i>positive intrinsic negative</i>
PVED	paritätsverletzende Energiedifferenz
RCPL	<i>right circularly polarized light</i>
REMPI	<i>resonance enhanced multiphoton ionization</i>
RNS	Ribonukleinsäure
SCF	<i>self consistent field</i>

SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TMS	Tetramethylsilan (NMR-Referenzsubstanz $\delta=0$ ppm)
TOF	<i>time of flight</i>
UPS	<i>ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> , Synonym: ESCA
VCD	<i>vibrational circular dichroism</i>
UV	<i>ultraviolet</i>
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i>
WW	Wechselwirkung
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i>

8 Literaturverzeichnis

Anmerkungen

Zusätzlich zu den sonst üblichen bibliographischen Daten wird in dieser Literaturliste auch der sog. DOI aufgeführt. DOI stellen eine weltweit eindeutige Bezeichnung für ein elektronisches Dokument dar, die nicht von Änderungen der Internetseiten etc. abhängt. Die Nummern werden von der *International DOI-Foundation* vergeben und verwaltet. Der große Vorteil der DOI ist, dass man über sie wesentlich schneller an die zitierten Quellen herankommt als über Bibliotheken und Zeitschriftenhomepage. Auf der Internetseite <http://dx.doi.org> kann der DOI direkt eingegeben werden und man gelangt damit sofort zu dem gewünschten Artikel. Zum Lesen des Artikels ist allerdings eine Berechtigung für die entsprechende Zeitschrift nötig. Diese Literaturliste enthält alle DOI als direkte Verknüpfungen, sodass man den Artikel in der PDF-Version direkt anklicken kann.

Verzeichnis

- [1] Great Images in NASA; *A Grazing Encounter Between Two Spiral Galaxies*; Image#: PR99-41, URL: <http://grin.hq.nasa.gov/ABSTRACTS/GPN-2000-000897.html>
- [2] Herrmann, J.; *Das Weltall in Zahlen; Tabellenbuch für Sternfreunde*, Stuttgart, **1986**; ISBN: 3440056805
- [3] Herrmann, J.; Bukor, H.; Bukor, R., *dtv-Atlas Astronomie; mit Sternatlas*, München, **2005**; ISBN: 3423032677
- [4] Great Images in NASA; Image#: H-89-02; URL: <http://dayton.hq.nasa.gov/ABSTRACTS/GPN-2000-001331.html>
- [5] Welch, C. W. *Chirality in the natural world: Life through the looking glass. In: Chirality in Natural and Applied Science*; Blackwell Publishing: Oxford, **2002**; ISBN: 0632054352
- [6] Brunner, H., *Rechts oder links; in der Natur und anderswo*, Weinheim [u.a.], **1999**; ISBN: 3527299742
- [7] Schraube, W.; Ber. durst. chem. Ges., **1886**, 3539–3541
- [8] Wagnière, G. H., *On chirality and the universal asymmetry; reflections on image and mirror image*, Zürich, **2007**; ISBN: 3906390381
- [9] Engel, M. H.; Nagy, B.; *Nature*, **296**, **1982**, 837–840, DOI: 10.1038/296837a0
- [10] Jorissen, A.; Cerf, C.; *Orig. Life. Evol. Biosphere*, **32**, **2002**, 129–142, DOI: 10.1023/A:1016087202273
- [11] Cronin, J. R.; Pizzarello, S.; *Science*, **275**, **1997**, 951–955, DOI: 10.1126/science.275.5302.951
- [12] Engel, M. H.; Macko, S. A.; *Nature*, **389**, **1997**, 265–268, DOI: 10.1038/38460
- [13] Meierhenrich, U. J.; Munoz Caro, G. M.; Bredehoft, J. H.; Jessberger, E. K.; Thiemann, W. H.; P. Ray. Soc. A., **101**, **2004**, 9182–9186, DOI: 10.1073/pnas.0403043101
- [14] Cooper, G.; Kimmich, N.; Belisle, W.; Sarinana, J.; Brabham, K.; Garrel, L.; *Nature*, **414**, **2001**, 879–883, DOI: 10.1038/414879a

- [15] Cordova, A.; Engqvist, M.; Ibrahim, I.; Casas, J.; Sunden, H.; Chem. Comm., **15**, **2005**, 2047–2049, DOI: 10.1039/b500589b
- [16] Kondepudi, D. K.; Prigogine, I.; Nelson, G.; Phys. Lett. A, **111**, **1985**, 29–32, DOI: 10.1016/0375-9601(85)90795-9
- [17] Miller, S. L.; Science, **117**, **1953**, 528–529, DOI: 10.1126/science.117.3046.52
- [18] Podlech, J.; Cell. Mol. Life Sci., **58**, **2001**, 44–60, DOI: 10.1007/PL00000777
- [19] Lee, T. D.; Yang, C. N.; Phys. Rev., **104**, **1956**, 254–258, DOI: 10.1103/PhysRev.104.254
- [20] Quack, M.; Angew. Chem. Int. Ed., **41**, **2002**, 4618–4630, DOI: 10.1002/anie.200290005
- [21] MacDermott, A. J.; Hegstrom, R. A.; Chem. Phys., **305**, **2004**, 55–68, DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.06.017
- [22] MacDermott, A. J.; Orig. Life. Evol. Biosphere, **25**, **1995**, 191–199, DOI: 10.1007/BF01581582
- [23] MacDermott, A. J. *The origin of biomolecular chirality. In: Chirality in Natural and Applied Science*; Blackwell Publishing: Oxford, **2002**; pp. 23–52, ISBN: 0632054352
- [24] Tranter, G. E.; MacDermott, A. J.; Overill, R. E.; Speers, P. J.; Proc. R. Soc. A, **436**, **1992**, 603–615
- [25] Berger, R.; Quack, M.; ChemPhysChem, **1**, **2000**, 57–60, DOI: 10.1002/1439-7641(20000804)1:1<57::AID-CPHC57>3.0.CO;2-J
- [26] Laerdahl, J. K.; Wesendrup, R.; Schwerdtfeger, P.; ChemPhysChem, **1**, **2000**, 60–62, DOI: 10.1002/1439-7641(20000804)1:1<60::AID-CPHC60>3.0.CO;2-M
- [27] Quack, M.; Chimia, **59**, **2005**, 530–538, DOI: 10.2533/000942905777676119
- [28] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Berlin [u.a.], **1995**; ISBN: 3110126419
- [29] Tranter, G. E.; Nature, **318**, **1985**, 172–173, DOI: 10.1038/318172a0
- [30] Klabunovskii, E. I.; Astrobiology, **1**, **2001**, 127–131, DOI: 10.1089/153110701753198891
- [31] Okrusch, M.; Matthes, S., *Mineralogie; eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Berlin [u.a.], **2005**; ISBN: 3540238123
- [32] Bonner, W. A.; Bean, B. D.; Orig. Life. Evol. Biosphere, **30**, **2000**, 513–517, DOI: 10.1023/A:1026571209426
- [33] Kemp, J. C.; Henson, G. D.; Steiner, C. T.; Powell, E. R.; Nature, **326**, **1987**, 270–273, DOI: 10.1038/326270a0
- [34] Glanzmaier, G. A.; Roberts, P. H.; Nature, **377**, **1995**, 203–209, DOI: 10.1038/377203a0
- [35] Ambler, E.; Hayward, R. W.; Hoppes, D. D.; Hudson, R. P.; Physica, **24**, **1958**, 64–68
- [36] Wu, C. S.; Ambler, E.; Hayward, R. W.; Hoppes, D. D.; Hudson, R. P.; Phys. Rev., **105**, **1957**, 1413–1415, DOI: 10.1103/PhysRev.105.1413
- [37] Vester, F.; Ulbricht, T. L. V.; Krauch, H.; Naturwissenschaften, **46**, **1959**, 68–68, DOI: 10.1007/BF00599091
- [38] Bonner, W. A.; Bean, B. D.; Orig. Life. Evol. Biosphere, **30**, **2000**, 513–517, DOI: 10.1023/A:1026571209426
- [39] Bonner, W. A.; Chirality, **12**, **2000**, 114–126, DOI: 10.1002/(SICI)1520-636X(2000)12:3%3C114::AID-CHIR3%3E3.0.CO;2-N
- [40] Walker, D. C.; Orig. Life. Evol. Biosphere, **7**, **1976**, 383–387, DOI: 10.1007/BF00927933
- [41] Vester, F.; J. Mol. Evol., **4**, **1974**, 1–13, DOI: 10.1007/BF01732767
- [42] Pacheco, A. F.; J. Mol. Evol., **25**, **1987**, 197–200, DOI: 10.1007/BF02100012
- [43] Bailey, J.; Orig. Life. Evol. Biosphere, **31**, **2001**, 167–183, DOI: 10.1023/A:1006751425919

- [44] Bailey, J.; Chrysostomou, A.; Hough, J. H.; Gledhill, T. M.; McCall, A.; Clark, S.; Ménard, F.; Tamura, M.; *Science*, **281**, **1998**, 672–674, DOI: 10.1126/science.281.5377.672
- [45] Moss, G. P.; *Pure. Appl. Chem.*, **68**, **1996**, 2193–2222
- [46] Arago, F.; *In: Oeuvres de Francois Arago*; **1812**; pp. 35
- [47] Biot, J.; *Ann. Chim. Phys.*, **1815**
- [48] Orateurs du XIXe siècle; *François Arago*;
URL: <http://www.chass.utoronto.ca/epc/langueXIX/images/arago.jpg>
- [49] Wikimedia Commons; *Augustin Jean Fresnel*;
URL: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/65/Afresnel.jpg>
- [50] Collection Ecole polytechnique; *Jean-Baptiste Biot*;
URL: <http://www.bibliotheque.polytechnique.fr/patrimoine/collectionhomme/BioBiot.html>
- [51] Wikimedia Commons; *Louis Pasteur*;
URL: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/42/Louis_Pasteur.jpg
- [52] Wikimedia Commons; *Jacobus Hendricus van 't Hoff*;
URL: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d9/Jacobus_Hendricus_van_%27t_Hoff.jpg
- [53] Encyclopædia Britannica Online; *Le Bel, Joseph-Achille*;
URL: <http://www.britannica.com/eb/art-12557>
- [54] Riedel, E.; Janiak, C., *Anorganische Chemie*; Berlin [u.a.], **2007**; ISBN: 3110189038
- [55] Oleg Lukin, F. V.; *Angew. Chem.*, **117**, **2005**, 1480–1501, DOI: 10.1002/ange.200460312
- [56] Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V.; *Angew. Chem.*, **78**, **1966**, 413–447,
DOI: 10.1002/ange.19660780803
- [57] Rigaudy, J.; Klesney, S. P., *Nomenclature of organic chemistry*; Oxford [u.a.], **1979**;
ISBN: 0080223699
- [58] Vladimir Prelog, G. H.; *Angew. Chem.*, **94**, **1982**, 614–631, DOI: 10.1002/ange.19820940805
- [59] Panico, R., *A guide to IUPAC nomenclature of organic compounds; recommendations 1993*, Oxford [u.a.], **1993**; ISBN: 0632034882
- [60] Freiser, H., *Compendium of analytical nomenclature; definitive rules 1987*, Oxford [u.a.], **1987**;
ISBN: 0632019077
- [61] Rules of Carbohydrate Nomenclature; *J. Org. Chem.*, **28**, **1963**, 281–291,
DOI: 10.1021/jo01037a001
- [62] Wigner, E.; *Z. Phys. A-Hadrons and Nuclei*, **45**, **1927**, 601–602, DOI: 10.1007/BF01329218
- [63] Franklin, A.; *Stud. Hist. Philos. Sci.*, **10**, **1979**, 201–257, DOI: 10.1016/0039-3681(79)90008-6
- [64] Wick, G. C.; Wightman, A. S.; Wigner, E. P.; *Phys. Rev.*, **88**, **1952**, 101–105,
DOI: 10.1103/PhysRev.88.101
- [65] Purcell, E. M.; Ramsey, N. F.; *Phys. Rev.*, **78**, **1950**, 807, DOI: 10.1103/PhysRev.78.807
- [66] Mason, S. F. *Pasteur on Molecular Handedness – and the Sequel. In: Chirality in Natural and Applied Science*; Blackwell Publishing: Oxford, **2002**; pp. 1–22. ISBN: 0632054352
- [67] Quack, M.; Willeke, M.; *J. Phys. Chem.*, **110**, **2006**, 3338–3348, DOI: 10.1021/jp055770h
- [68] Mori, K. *Chirality in the natural world: Chemical Communication. In: Chirality in Natural and Applied Science*; Blackwell Publishing: Oxford, **2002**; pp. 241–269. ISBN: 0632054352
- [69] Garrido, M. J.; Troconiz, I. F.; *J. Pharmacol. Toxicol.*, **42**, **1999**, 61–66,
DOI: 10.1016/S1056-8719(00)00043-5
- [70] Hecht, E., *Optik*; München [u.a.], **2001**; ISBN: 3486249177

- [71] Logé, C.; *Enantiosensitive Laser-Massenspektrometrie optisch aktiver Ketone*; Diplomarbeit Technische Universität München, Department Chemie, Physikalische Chemie 1, **2006**
- [72] Banwell, C. N.; McCash, E. M.; Kreiner, W. A., *Molekülspektroskopie; ein Grundkurs*, München [u.a.], **1999**; ISBN: 3486245074
- [73] Dekkers, H. P. J. M.; Closs, L. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, **1976**, 2210–2219, DOI: 10.1021/ja00424a034
- [74] Dekkers, H. P. J. M. *Circularly Polarized Luminescence: A Probe for Chirality in the Excited State. In: Circular Dichroism – Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York [u.a.], **2000**; pp. 185–216. ISBN: 0471330035
- [75] Kuhn, W.; *T. Faraday Soc.*, **26**, **1930**, 293–307, DOI: 10.1039/TF9302600293
- [76] Schellmann, J. A.; *Chem. Rev.*, **75**, **1975**, 323–331, DOI: 10.1021/cr60295a004
- [77] Snatzke, G. *Circular Dichroism: An Introduction. In: Circular Dichroism – Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York [u.a.], **2000**; pp. 1–36. ISBN: 0471330035
- [78] Bouman, T. D.; *Chem. Comm.*, **17**, **1976**, 665–666, DOI: 10.1039/C39760000665
- [79] Schippers, P. H.; Dekkers, H. P. J. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, **1983**, 145–146, DOI: ja00339a041
- [80] Pulm, F.; Schramm, J.; Hormes, J.; Grimme, S.; Peyerimhoff, S. D.; *Chem. Phys.*, **224**, **1997**, 143–155, DOI: 10.1016/S0301-0104(97)00258-9
- [81] O'Toole, L.; Brint, P.; Kosmidis, C.; Boulakis, G.; Tsekeris, P.; *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **87**, **1991**, 3343–3351, DOI: 10.1039/FT9918703343
- [82] O'Toole, L.; Brint, P.; Kosmidis, C.; Boulakis, G.; Bolovinos, A.; *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **88**, **1992**, 1237–1243, DOI: 10.1039/FT9928801237
- [83] Potts, A. R.; Nesselrodt, D. R.; Baer, T.; Driskoll, J. W.; *J. Phys. Chem.*, **99**, **1995**, 12090–12098, DOI: 10.1021/j100032a007
- [84] Zhu, Y. F.; Allman, L. S.; Phillips, R. C.; Garrett, R. W.; Chen, C. H.; *Chem. Phys.*, **202**, **1996**, 175–184, DOI: 10.1016/0301-0104(95)00341-X
- [85] Lough, W. J. *Separation of chiral compounds-from crystallisation to chromatography. In: Chirality in Natural and Applied Science*; Blackwell Publishing: Oxford, **2002**; pp. 179–202. ISBN: 0632054352
- [86] Cox, G. B. *Introduction to preparative chromatography. In: Preparative enantioselective chromatography*; Blackwell: Oxford [u.a.], **2005**; pp. 19–47. ISBN: 1405118709
- [87] Lightner, D. A. *The Octant Rule. In: Circular Dichroism – Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York [u.a.], **2000**; pp. 261–304. ISBN: 0471330035
- [88] Djerassi, C., *Optical Rotatory Dispersion; Applications to Organic Chemistry*; New York, **1960**; ASIN: B0006AW5XY.
- [89] Moffitt, W.; Woodward, R. B.; Moscowitz, A.; Klyne, W.; Djerassi, C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, **1961**, 4013–4018, DOI: 10.1021/ja01480a015
- [90] Djerassi, C.; Klyne, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, **1957**, 1506–1507, DOI: 10.1021/ja01563a065
- [91] Sing, L. Y.; Lindley, M.; Sundararaman, P.; Barth, G.; Djerassi, C.; *Tetrahedron*, **37**, **1981**, 181–189, DOI: 10.1016/0040-4020(81)85054-5
- [92] Nafie, L. A.; Freedman, T. B. *Vibrational Optical Activity Theory. In: Circular Dichroism – Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York [u.a.], **2000**; pp. 97–132. ISBN: 0471330035
- [93] Furche, F.; Ahlrichs, R.; Wachsmann, C.; Weber, E.; Sobanski, A.; Vogtle, F.; Grimme, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 1717–1724, DOI: 10.1021/ja991960s

- [94] Koslowski, A.; Sreerama, N.; Woody, R. W. *Theoretical Approach To Electronic Optical Activity*. In: *Circular Dichroism – Principles and Applications*; Wiley-VCH: New York [u.a.], **2000**; pp. 55–96. ISBN: 0471330035
- [95] Neto, A. C.; Jorge, F. E.; Chirality, *19*, **2007**, 67–73, DOI: 10.1002/chir.20343
- [96] Al-Basheer, W.; Pagni, R. M.; Compton, R. N.; J. Phys. Chem., *111*, **2007**, 2293–2298, DOI: 10.1021/jp068320d
- [97] Meierhenrich, U. J.; Nahon, L.; Alcaraz, C.; Bredehöft, J. H.; Hoffmann, S. V.; Barbier, B.; Brack, A.; Angew. Chem. Int. Ed., *44*, **2005**, 5630–5634, DOI: 10.1002/anie.200501311
- [98] Polavarapu, P. L.; Chem. Rec., *7*, **2007**, 125–136, DOI: 10.1002/tcr.20117
- [99] Xu, J.; Ramian, G. J.; Galan, J. F.; Savvidis, P. G.; Scopatz, A. M.; Birge, R. R.; Allen, J.; Plaxco, K. W.; Astrobiology, *3*, **2003**, 489–504, DOI: 10.1089/1531107033226106
- [100] Miyamaru, F.; Hangyo, M.; Appl. Phys. Lett., *89*, **2006**, 211105, DOI: 10.1063/1.2392787
- [101] Liebig's Ann., *72*, **1849**, 145–172, DOI: 10.1002/jlac.18490720208
- [102] Ghosh, A.; Fischer, P.; Phys. Rev. Lett., *97*, **2006**, 173002, DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.173002
- [103] Davis, S.; Plusquelli, D., *NIST Physics Laboratory "Technical Activities 2000"; Optical Technology Division*, URL: <http://physics.nist.gov/TechAct.2000/Div844/div844h.html>
- [104] Müller, T.; Wiberg, K. B.; Vaccaro, P. H.; J. Phys. Chem., *104*, **2000**, 5959–5968, DOI: 10.1021/jp000705n
- [105] Müller, T.; Wiberg, K. B.; Vaccaro, P. H.; Rev. Sci. Instr., *73*, **2002**, 1340–1342, DOI: 10.1063/1.1448906
- [106] Paul, J.; *Circular Dichroism in the Photoionisation of Chiral Compounds*; ETH Zürich, Zürich, **1997**
- [107] Turchini, S.; Zema, N.; Contini, G.; Alberti, G.; Alagia, M.; Stranges, S.; Fronzoni, G.; Stener, M.; Decleva, P.; Prospero, T.; Phys. Rev. A, *70*, **2004**, 014502, DOI: 10.1103/PhysRevA.70.014502
- [108] Lischke, T.; Bowering, N.; Schmidtke, B.; Müller, N.; Khalil, T.; Heinzmann, U.; Phys. Rev. A, *70*, **2004**, 022507, DOI: 10.1103/PhysRevA.70.022507
- [109] Paul, J.; Siegmann, K.; Chem. Phys. Lett., *304*, **1999**, 23–27, DOI: 10.1016/S0009-2614(99)00237-7
- [110] Garcia, G. A.; Nahon, L.; Lebeck, M.; Houver, J.; Dowek, D.; Powis, I.; J. Chem. Phys., *119*, **2003**, 8781–8784, DOI: 10.1063/1.1621379
- [111] Byers, J. D.; Yee, H. I.; Petralli-Mallow, T.; Hicks, J. M.; Phys. Rev. B, *49*, **1994**, 14643, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14643
- [112] Kauranen, M.; Verbiest, T.; Maki, J. J.; Persoons, A.; J. Chem. Phys., *101*, **1994**, 8193–8199, DOI: 10.1063/1.468203
- [113] Petralli-Mallow, T.; Wong, T. M.; Byers, J. D.; Yee, H. I.; Hicks, J. M.; J. Phys. Chem., *97*, **1993**, 1383–1388, DOI: 10.1021/j100109a022
- [114] Byers, J. D.; Hicks, J. M.; Chem. Phys. Lett., *231*, **1994**, 216–224, DOI: 10.1016/0009-2614(94)01244-X
- [115] Simpson, G. J.; J. Chem. Phys., *117*, **2002**, 3398–3410, DOI: 10.1063/1.1494423
- [116] Finn, M. G.; Chirality, *14*, **2002**, 534–540, DOI: 10.1002/chir.10101
- [117] Barron, L. D.; Buckingham, A. D.; *20*, **1971**, 1111–1119, DOI: 10.1080/00268977100101091
- [118] Barron, L. D.; Bogaard, M. P.; Buckingham, A. D.; J. Am. Chem. Soc., *95*, **1973**, 603–605, DOI: 10.1021/ja00783a058
- [119] Hecht, L.; Barron, L. D.; Blanch, E. W.; Bell, A. F.; Day, L. A.; J. Ram. Spec., *30*, **1999**, 815–825, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199909)30:9<815::AID-JRS453>3.0.CO;2-1
- [120] Beesley, T. E.; Scott, R. P. W., *Chiral chromatography*; Chichester [u.a.], **1998**; ISBN: 0471974277.

- [121] Francotte, E. *Chiral stationary phases for preparative enantioselective chromatography*. In: *Preparative enantioselective chromatography*; Blackwell: Oxford [u.a.], **2005**; ISBN: 1405118709
- [122] Dingenen, J. *Scaling-up of preparative chromatographic enantiomer separations*. In: *Preparative enantioselective chromatography*; Blackwell: Oxford [u.a.], **2005**; pp. 110–148. ISBN: 1405118709
- [123] Seurre, N.; Sepio, J.; Le Barbu-Debus, K.; Lahmani, F.; Zehnacker-Rentien, A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, **2004**, 2867–2877, DOI: 10.1039/b315952c
- [124] Le Barbu, K.; Lahmani, F.; Zehnacker-Rentien, A.; *J. Phys. Chem.*, **106**, **2002**, 6271–6278, DOI: 10.1021/jp014673v
- [125] Latini, A.; Toja, D.; Giardini-Guidoni, A.; Palleschi, A.; Piccirillo, S.; Speranza, M.; *Chirality*, **11**, **1999**, 376–380, DOI: 10.1002/(SICI)1520-636X(1999)11:5/6<376::AID-CHIR5>3.0.CO;2-3
- [126] Yao, Z. P.; Wan, T. S. M.; Kwong, K. P.; Che, C. T.; *Anal. Chem.*, **72**, **2000**, 5383–5393, DOI: 10.1021/ac000729q
- [127] Schug, K. A.; Lindner, W.; *J. Sep. Sci.*, **28**, **2005**, 1932–1955, DOI: 10.1002/jssc.200500232
- [128] Friebolin, H.; Becconsall, J. K., *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*; Weinheim, **2005**; ISBN: 3527312331
- [129] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie; 102 Tabellen*, Stuttgart [u.a.], **2005**; ISBN: 313576107X
- [130] Karsten Levsen, H. S.; *Mass Spect. Rev.*, **2**, **1983**, 77-148
- [131] Bornschlegl, A.; Weishaeupl, R.; Boesl, U.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, **2006**, 161–168, DOI: 10.1007/s00216-005-0151-1
- [132] Boesl, U.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W.; *Int. J. Mass. Spect.*, **112**, **1992**, 121–166, DOI: 10.1016/0168-1176(92)8000
- [133] Wiley, W. C.; McLaren, I. H.; *Rev. Sci. Instr.*, **26**, **1955**, 1150–1157, DOI: 10.1063/1.1715212
- [134] Simion 7/8: Electrostatic lens analysis and design program, URL: <http://www.simion.com>
- [135] ETP Electron Multipliers, Electron Multipliers for Instrument development and Research, URL: http://www.etpsci.com/pdfs_local/product_data_sheets/PD-0229-A.pdf
- [136] SNLO Version 40, Download page for SNLO software, URL: <http://www.sandia.gov/imrl/X1118/xxtal.htm>
- [137] Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N., *Handbook of nonlinear optical crystals*; Berlin [u.a.], **1997**; ISBN: 3540612750
- [138] National Instruments LabView, URL: <http://www.ni.com/labview/d/>
- [139] Lupton, R., *Statistics in theory and practice*; Princeton, NJ, **1993**; ISBN: 0691074291
- [140] Boesl, U.; Weinkauff, R.; Weickhardt, C.; Schlag, E. W.; *Int. J. Mass. Spect.*, **131**, **1994**, 87–124, DOI: 10.1016/0168-1176(93)03890-X
- [141] OriginLab: Data analysis and graphing software, URL: <http://www.originlab.com>
- [142] NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.3), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD., URL: <http://physics.nist.gov/asd3>
- [143] Li, R.; Sullivan, R.; Al-Basheer, W.; Pagni, R. M.; Compton, R. N.; *J. Chem. Phys.*, **125**, **2006**, 144304, DOI: 10.1063/1.2338519
- [144] Hammer, N. I.; Gao, F.; Pagni, R. M.; Compton, R. N.; *J. Chem. Phys.*, **117**, **2002**, 4299–4305, DOI: 10.1063/1.1496760
- [145] Solling, T. I.; Diau, E. W.; Kötting, C.; De Feyter, S.; Zewail, A. H.; *ChemPhysChem*, **3**, **2002**, 79–97, DOI: 10.1002/1439-7641(20020118)3:1<79::AID-CPHC79>3.0.CO;2-#

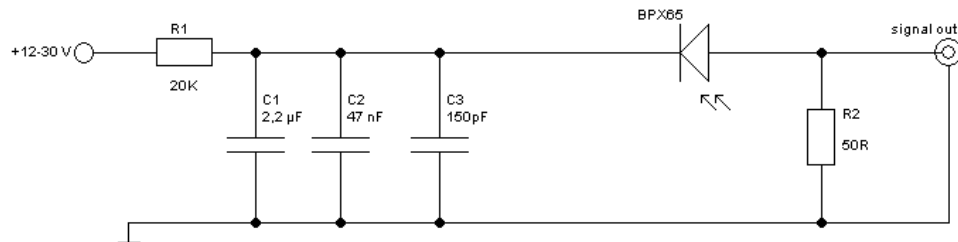
- [146] Weiler, L.; Chadwick, D.; Frost, D. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, **1971**, 4320–4321, DOI: 10.1021/ja00746a054
- [147] Blok, P. M. L.; Dekkers, H. P. J. M.; *Chem. Phys. Lett.*, **161**, **1989**, 188–194, DOI: 10.1016/0009-2614(89)85055-9
- [148] Doerffel, K., *Statistik in der analytischen Chemie; mit 34 Tabellen*, Leipzig, **1990**; ISBN: 3342005572
- [149] Kunze, H., *Physikalische Messmethoden; e. Einf. in Prinzipien klass. u. moderner Verfahren*, Stuttgart, **1986**; ISBN: 3519030640
- [150] Feinleib, S.; Bovey, F. A.; *Chem. Comm.*, **1968**, 978–979, DOI: 10.1039/C19680000978
- [151] Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H.; *J. Chem. Phys.*, **98**, **1993**, 1358–1371, DOI: 10.1063/1.464303
- [152] Kendall, R. A.; Dunning Jr., T. H.; Harrison, R. J.; *J. Chem. Phys.*, **96**, **1992**, 6796–6806, DOI: 10.1063/1.462569
- [153] Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.*, **98**, **1993**, 5648–5652, DOI: 10.1063/1.464913
- [154] He, J. T.; Petrovic, A. G.; Polavarapu, P. L.; *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 20451–20457, DOI: 10.1021/jp048117n
- [155] Li, Y.; *J. Mol. Spec.*, **104**, **1984**, 302–307, DOI: 10.1016/0022-2852(84)90123-1
- [156] Zhang, J.; Chiang, W.; Laane, J.; *J. Chem. Phys.*, **98**, **1993**, 6129–6137, DOI: 10.1063/1.464851
- [157] Howard-Lock; H. E.; King; G. W.; *J. Mol. Spec.*, **36**, **1970**, 53–76, DOI: 10.1016/0022-2852(70)90124-4
- [158] Flament, J. P.; Gervais, H. P.; *J. Mol. Struct.*, **90**, **1982**, 351–362, DOI: 10.1016/0022-2860(82)90235-6
- [159] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, *Gaussian 03, Revision C.02*
- [160] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B*, **37**, **1988**, 785–789, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
- [161] Gedanken, A.; Tamir, M.; *Rev. Sci. Instr.*, **58**, **1987**, 950–952, DOI: 10.1063/1.1139581
- [162] Nahon, L.; Garcia, G. A.; Harding, C. J.; Mikajlo, E.; Powis, I.; *J. Chem. Phys.*, **125**, **2006**, 114309, DOI: 10.1063/1.2336432
- [163] IMAGEJ: Image processing and Analysis in JAVA, URL: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>
- [164] Dickey, F. M.; Holswade, S. C., *Laser beam shaping; theory and techniques*, New York [u.a.], **2000**; ISBN: 0824703987
- [165] Dickey, F. M.; Holswade, S. C., *Laser beam shaping applications*; Boca Raton, Fla. [u.a.], **2006**; ISBN: 0824759419
- [166] SUSS Microoptics, URL: <http://www.suss-microoptics.com/>
- [167] Johnson Jr., W. C.; Review of Scientific Instruments; *Rev. Sci. Instrum.*, **42**, **1971**, 1283–1286, DOI: 10.1063/1.1685367
- [168] NIST Chemistry WebBook, Cyclopentanone, 3-methyl-, URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1757422&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>
- [169] Diau, E. W.; Kötting, C.; Solling, T. I.; Zewail, A. H.; *ChemPhysChem*, **3**, **2002**, 57–78, DOI: 10.1002/1439-7641(20020118)3:1<57::AID-CPHC57>3.0.CO;2-F
- [170] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y.; *Chem. Phys. Lett.*, **151**, **1988**, 323–327, DOI: 10.1016/0009-2614(88)85143-1
- [171] Diau, E. W.; Kötting, C.; Zewail, A. H.; *ChemPhysChem*, **2**, **2001**, 273–293, DOI: 10.1002/1439-7641(20010518)2:5<273::AID-CPHC273>3.0.CO;2-H

- [172] Norrish, R. G. W.; Bamford, C.; *Nature*, **138**, **1939**, 1016
- [173] Baba, M.; Hanazaki, I.; *J. Chem. Phys.*, **81**, **1984**, 5426–5433, DOI: 10.1063/1.447642
- [174] Pedersen, S.; Herek, J. L.; Zewail, A. H.; *Science*, **266**, **1994**, 1359–1364, DOI: 10.1126/science.266.5189.1359
- [175] Norrish, R. G. W.; Bamford, C.; *Nature*, **140**, **1937**, 195
- [176] Hudson, C. E.; McAdoo, D. J.; *J. Am. Soc. Mass Spec.*, **7**, **1996**, 1251–1254, DOI: 10.1016/S1044-0305(96)00103-1
- [177] Audier, H. E.; Tabet, J. C.; Fetizon, M.; *Helv. Chim. Act.*, **68**, **1985**, 903–911, DOI: 10.1002/hlca.19850680412
- [178] Proch, D.; Rider, D. M.; Zare, R. N.; *Chem. Phys. Lett.*, **81**, **1981**, 430–434, DOI: 10.1016/0009-2614(81)85644-8
- [179] Boesl, U.; Neusser, H. J.; Weinkauff, R.; Schlag, E. W.; *J. Phys. Chem.*, **86**, **1982**, 4857–4863, DOI: 10.1021/j100222a006
- [180] Bornschlegl, A.; Boesl, U.; *ChemPhysChem*, **7**, **2006**, 2085–2087, DOI: 10.1002/cphc.200600376
- [181] Bornschlegl, A.; Loge, C.; Boesl, U.; *Chem. Phys. Lett.*, In Press, Accepted Manuscript, **2007** DOI: 10.1016/j.cpllett.2007.09.012
- [182] Bornschlegl, A.; Boesl, U., *Enantioselective Laser Mass Spectrometry (CD-LAMS)*; Prag, **2006**
- [183] Leahy, J. W.; Huang, B.; *Synth. Commun.*, **24**, **1994**, 3123–3128, DOI: 10.1080/00397919408011326
- [184] Michael Renz, A. C.; *Europ. J. Org. Chem.*, **9**, **2004**, 2036–2039, DOI: 10.1002/ejoc.200300778
- [185] Wirth, T.; *Angew. Chem.*, **113**, **2001**, 2893–2895, DOI: 10.1002/1521-3757/2001080
- [186] Bal, B. S.; Childers, W. E.; Pinnick, H. W.; *Tetrahedron*, **37**, **1981**, 2091–2096, DOI: 10.1016/S0040-4020(01)97963-3
- [187] Becker, H. G. O.; Berger, W.; Domschke, G., *Organikum; organisch-chemisches Grundpraktikum*, Weinheim, **2004**; ISBN: 3527311483
- [188] Lipnick, R. L.; *J. Mol. Struct.*, **21**, **1974**, 411–421, DOI: 10.1016/0022-2860(74)80091-8
- [189] Bornschlegl, A.; Logé, C.; Boesl, U., *CD-MPI: Two color multi photon ionization of chiral ketones*; 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, **2007**
- [190] Bornschlegl, A.; Logé, C.; Boesl, U., *Circular dichroism laser mass spectrometry of 3-methylcyclopentanone*; 233rd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, **2007**
- [191] Karlstrom, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P. A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P. O.; Cossi, M.; Schimmelpfennig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L.; *Comp. Mater. Sci.*, **28**, **2003**, 222–239, DOI: 10.1016/S0927-0256(03)00109-5
- [192] Rizzo, A.; Jansik, B.; Pedersen, T. B.; Agren, H.; *J. Chem. Phys.*, **125**, **2006**, 064113, DOI: 10.1063/1.2244562
- [193] Jansik, B.; Rizzo, A.; Agren, H.; Agren, H.; *Chem. Phys. Lett.*, **414**, **2005**, 461–467, DOI: 10.1063/1.2244562
- [194] Jansik, B.; Rizzo, A.; Agren, H.; *J. Phys. Chem. B*, **111**, **2007**, 446–460, DOI: 10.1021/jp0653555

9 Anhang

9.1 Schaltpläne

9.1.1.1 Schnelle Fotodiode

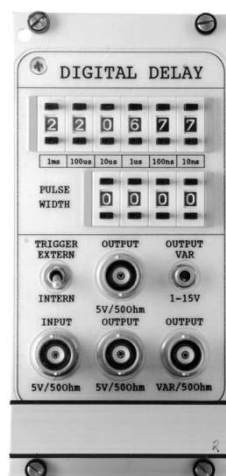


9.1.1.2 OGZ

Die Schaltpläne für Ansteuerung der Optogalvanischen Zellen sind in der Zentralwerkstatt Elektronik des Chemie Departments der Technischen Universität München hinterlegt.

9.1.1.3 digitale Verzögerung

Die Schaltpläne der digitalen Verzögerungsbausteine sind in der Zentralwerkstatt Elektronik des Chemie Departments der Technischen Universität München hinterlegt.



Die Verzögerung kann in 10 ns-Schritten verstellt werden, bis zu einem maximalen Wert von 10 ms. Die größte einstellbare Torbreite beträgt 100 μ s.

9.1.1.4 Lasernachführung

Für die Erfassung der Laserstrahlgeometrie kam eine Quadrantenphotodiode vom Typ UV-140BQ-4 zum Einsatz. Die Pläne der Regel- und der Treibereinheit für die Microstep Schrittmotorsteuerung sind in der Zentralwerkstatt Elektronik, des Chemie Departments der Technischen Universität München hinterlegt.

10 Danksagung

Mein Dank geht an alle, die mir geholfen haben diese Arbeit umzusetzen. Insbesondere möchte ich aber einige Personen hervorheben, da sie mich in besonderer Weise unterstützt haben:

- Herrn Prof. Dr. Ulrich Boesl-von Grafenstein für die exzellente Betreuung dieser Doktorarbeit, seine fachliche Unterstützung und die Bereitstellung der Infrastruktur.
- Martin Tschurl für die vielen Diskussionen und Anregungen.
- Christoph Logé, meinem Nachfolger an der CD-LAMS-Apparatur.
- Anna Zangl für ihre unermüdliche Hilfe bei der Korrektur der Arbeit.
- Der ganzen AG Boesl für die Kollegialität und Hilfsbereitschaft und das gute Klima im Team.
- Der elektronischen Werkstätte des Chemie Departments, insbesondere Max Wiedemann, Arnulf Müller und Holger Heidenreich, die so manches technische Wunder vollbracht haben.
- Der gesamten mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Otto Strasser, für die Beratung und die schnelle und saubere Umsetzung meiner Aufträge.