

Zirkularer Dichroismus bei
Valenzphotoelektronenspektroskopie von freien,
unorientierten chiralen Molekülen: Kampfer und
Bromkampfer

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Toralf Lischke
aus Berlin

Berlin, im Oktober 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. U. Heinzmann
2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. D. Feldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 2004

Teile der vorliegenden Arbeit sind veröffentlicht in:

- **Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light**, N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil und U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1187, (2001).
- **Circular dichroism in valence photoelectron spectroscopy of free un-oriented chiral molecules: Camphor and bromocamphor**, T. Lischke, N. Böwering, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil und U. Heinzmann, *Phys. Rev. A* **70**, 022507 (2004).

Weitere Publikationen im Umfeld dieser Arbeit:

- **Valence and C 1s core level photoelectron spectra of camphor**, E. E. Rennie, I. Powis, U. Hergenhahn, O. Kugeler, G. Garcia, T. Lischke und S. Marburger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **114**, 777, (2001).
- **Energy and angular distributions of electrons emitted by direct double Auger decay**, J. Viefhaus, S. Cvejanovic, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, D. Rolles, A. V. Golovin, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik und U. Becker, *Phys. Rev. Lett* **92**, 083001, (2004).
- **Photoelectron circular dichroism in core level ionization of randomly oriented pure enantiomers of the chiral molecule camphor**, U. Hergenhahn, E. E. Rennie, O. Kugeler, S. Marburger, T. Lischke, I. Powis und G. Garcia, *J. Chem. Phys.* **120**, 4553, (2004).
- **Upper limits for stereoselective photodissociation of free amino acids in the vacuum ultraviolet region and at the C 1s edge** G. Prümper, J. Viefhaus, S. Cvejanovic, D. Rolles, O. Gessner, T. Lischke, R. Hentges, C. Wienberg, M. Mahler, U. Becker, B. Langer, T. Prosperi, N. Zema, S. Turchini, B. Zada und F. Senf, *Phys. Rev. A* **69**, 062717, (2004).

Kurzfassung

Der zirkulare Dichroismus in der Photoelektronenwinkelverteilung von freien, unorientierten, enantiomerisch reinen Kampfer- und Bromkampfermolekülen wurde unter Einsatz von zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von 13,2 bis 24,2 eV (Vakuum-Ultraviolett) untersucht. Vorwärts-Rückwärtselektronenspektren wurden simultan mit zwei Spektrometern unter verschiedenen Winkeln relativ zur Ausbreitungsrichtung der Photonen aufgenommen und für jede Substanz verglichen. Zusätzlich wurden Messungen mit umgekehrter Lichthelizität und mit entgegengesetzter Händigkeit der Moleküle durchgeführt. Dieser Dichroismuseffekt wurde zum ersten Mal experimentell beobachtet. Insbesondere wurde eine starke Vorwärts-Rückwärtsasymmetrie bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lichtes beobachtet. Diese Asymmetrie kann Werte bis zu einigen Prozent erreichen. In weitergehenden Messungen wurde die Abhängigkeit dieser Asymmetrie von der Anregungsenergie und der Bindungsenergie detailliert untersucht. Dabei wurde eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Bindungsenergie als auch der Photonenenergie beobachtet. Diese Abhängigkeiten zeigen, daß die beteiligten Anfangs- und Endzustände in Verbindung mit der chiralen Geometrie der Moleküle die Asymmetrie beeinflussen. Die Resultate dieser Arbeit bestätigen theoretische Vorhersagen, die den Zirkulardichroismus in der Dipolnäherung beschreiben.

Abstract

The circular dichroism in the photoelectron angular distribution of randomly oriented free chiral molecules from enantiomeric pure samples of camphor and bromocamphor was investigated using circularly polarized light with a photon energy from 13.2 to 24.2 eV (Vacuum-ultraviolet). Forward-backward electron emission spectra were recorded simultaneously with two spectrometers at several opposite angles relative to the propagation direction of the photon beam and compared for each of the two substances. Measurements were also carried out for reversed light helicity and opposite molecular handedness. This dichroism-effect was observed for the first time. In particular a strong forward-backward asymmetry with respect to the propagation direction of the light was observed. This asymmetry can reach values of several percent. In a subsequent study the dependence of this asymmetry on the excitation energy and the binding energy of the photoelectrons was examined in detail showing strong variations of the asymmetry, with respect to both the binding energy and the photon energy. This behavior indicates, that the initial and final states in combination with the chiral geometry of the molecules influence the asymmetry. The experimental results confirm theoretical predictions based on the dipole approximation.

“Perhaps Looking-glass milk isn’t good to drink...”
Lewis Carrol (*Through the Looking Glass*)

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aufgabenstellung	13
2	Theoretische Grundlagen	19
2.1	Symmetrie und Chiralität	19
2.1.1	Symmetrieoperationen	19
2.1.2	Punktsymmetrie der Moleküle	21
2.1.3	Polarisation des Lichtes	21
2.1.4	Parität und Rauminversion	24
2.1.5	Parität und physikalische Größen	24
2.1.6	Parität und Experiment	25
2.1.7	Parität in quantenmechanischen Systemen	26
2.2	Photoelektronenspektroskopie	27
2.2.1	Photoionisation von Molekülen im Valenzbereich	28
2.2.2	Partieller Photoionisationswirkungsquerschnitt	31
2.2.3	Symmetrien bei der Photoionisation in Dipolnäherung	33
2.2.4	Winkelverteilung der Photoelektronen	35
3	Die Probensubstanzen	45
3.1	Terpene	47

4	Experimenteller Aufbau	51
4.1	Lichtquelle	54
4.1.1	Synchrotronstrahlung	55
4.1.2	Monochromator	58
4.1.3	Vakuumsystem	61
4.2	Die Meßkammer	62
4.2.1	Der Gaseinlaß	63
4.3	Das elektronenoptische System	65
4.3.1	Das Elektronenspektrometer	67
4.3.2	Das Eintrittslinsensystem	70
4.3.3	Spektrometerauflösung	72
4.3.4	Nutzbarer Winkelbereich der Doppelspektrometeranordnung . .	75
4.4	Die Meßwertaufnahme	77
4.5	Meßmethode	78
4.5.1	Der Meßzyklus	80
5	Ergebnisse	83
5.1	VUV-Valenzspektren von Kampfer und Bromkampfer	84
5.2	Nachweis des CDAD am Bromkampfer und Test der Apparatur	91
5.3	Winkelabhängigkeit des CDAD	97
5.4	Energieabhängigkeit des CDAD für Kampfer und Bromkampfer	100
5.4.1	CIS-Asymmetrien für Kampfer und Bromkampfer	106
5.4.2	CFS-Asymmetrien für Kampfer und Bromkampfer	108
6	Interpretation der Ergebnisse	111
7	Zusammenfassung und Ausblick	117

8	Anhang	121
8.1	Monochromatorauflösung	121
8.2	Kalibrierung der Energieskala des Monochromators	123
8.3	Stokes-Parameter	127
8.4	Winkelverteilung für verschiedene Lichtpolarisationen des Lichts	128
8.4.1	Winkelverteilung für ausgewählte Polarisationen	128
8.4.2	Winkelverteilung für beliebig polarisiertes Licht	131
8.5	Abnahme des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Zeit	135
8.6	Apparative Asymmetrien	137
8.6.1	Die Asymmetriebildung	137
8.7	Zeitstabilität der Apparatur	140
8.7.1	Langzeitstabilität	143
8.8	Fehlerdiskussion	143
8.8.1	Statistische Fehler	143
8.8.2	Systematische Fehler	144
8.9	Bearbeitung der Spektren	148
8.10	Bindungsenergien für Kampfer	151
8.11	Bindungsenergien für Bromkampfer	152
8.12	β -Abhängigkeit der CDAD-Asymmetrien für feste Winkel	153

Kapitel 1

Motivation und Aufgabenstellung

Die Grundgesetze der Natur werden häufig in Form von Symmetriegesetzen formuliert, z. B. in jüngster Zeit in Form einer Supersymmetrie. Nichtsdestotrotz ist die Natur in Details oft dissymmetrisch¹, sowohl auf makroskopischer als auch mikroskopischer Skala [1]. Auf molekularer Ebene begegnet man Dissymmetrie in besonders ausgeprägter Form bei den chiralen² Molekülen, das sind Moleküle, die in zwei zueinander unterscheidbaren spiegelbildlichen Formen, den sogenannten *Enantiomeren* [Altgriechisch: *εναντιος* (enantios) = entgegengesetzt] existieren können. Dabei wird die eine Form als *rechtshändiges* oder (R)-Enantiomer³ und entsprechend die spiegelbildliche Form als *linkshändig* oder (S)-Enantiomer bezeichnet. Einen fundamentalen Aspekt für das Leben auf der Erde stellt die bis heute ungeklärte *Homochiralität*, der für den Aufbau von Organismen, relevanten Biomoleküle dar, d.h. das Fehlen eines der beiden Enantiomere im natürlichen Vorkommen bei diesen Molekülen [2]. So sind alle in den genetischen Makromolekülen DNA und RNA vorkommende Zucker rechtshändig [2]. Dagegen sind alle Aminosäuren (außer Glycin), welche die in der Natur vorkommenden Proteine bilden, linkshändig [2].

Die Wechselwirkungen chiraler Moleküle mit ihrer Umgebung sind streng enantiomereisch selektiv und spiegeln sich in charakteristischen Asymmetrien wieder. So unterliegen biochemische Prozesse mit chiralen Molekülen dem von Fischer [3] entdeckten stereochemischen „Schlüssel-Schloß“-Prinzip. Der homochirale Aufbau der Organismen kann deshalb zu starken chiralitätsabhängigen Reaktionen terrestrischer Lebensformen auf ihre molekulare Umgebung führen. Der unterschiedliche Geschmack der beiden Enantiomere einiger chiraler Substanzen [2] oder die oft von der enantiomerischen Form

¹Dissymmetrie: Das Fehlen von Symmetrieelementen 2. Art (siehe Kap. 2.1)

²Altgriechisch: *χειρ* (Cheir) = Hand

³Latein: *rectus* = rechts, **R**; *sinister* = links, **S**

abhängige Wirkung pharmazeutischer Präparate [4] sind Beispiele für diese biochemische Sensitivität bei Mensch und Tier. Die asymmetrische Synthese chiraler Spezies ist deshalb von großem Interesse. Sie erfordert ihre eigenen Methoden zur Untersuchung und Identifikation von chiralen Spezies [5].

Die durch die Wechselwirkung chiraler Moleküle mit polarisierter Strahlung hervorgerufenen Asymmetrien sind ein altbekanntes physikalisches Phänomen. Sie wurden bereits im 19. Jhr. von Biot [6], Fresnel [7] und Pasteur [8, 9] untersucht. Diese als *optische Aktivität OA* (Englisch: *optical activity*) bezeichnete Eigenschaft chiraler Moleküle bildet zum einen den Ausgangspunkt von Theorien zur Klärung des Ursprungs der Homochiralität. Zum anderen sind diese Wechselwirkungen die Basis für verschiedene spektroskopische Methoden zur Untersuchung molekularer Chiralität und zur Bestimmung des Überschusses eines molekularen Enantiomers im Vergleich zu seinem spiegelbildlichen Gegenstück.

Optische Techniken, welche auf dem *Zirkulardichroismus*⁴ (Englisch: *circular dichroism, CD*) in der Photoabsorption oder der *optischen Rotation OR* (Englisch: *optical rotation*) beruhen, kommen heute routinemäßig für Untersuchungen in der analytischen Chemie zur Anwendung. Beim CD in Photoabsorption, auch als *natürlicher Zirkulardichroismus* (Englisch: *naturally circular dichroism, NCD*) bezeichnet, wird das unterschiedliche Absorptionsverhalten der beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht⁵ untersucht. Die OR resultiert dagegen aus den unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten und damit einhergehenden unterschiedlichen Brechungsindizes von LCP- und RCP-Licht in den beiden Enantiomeren eines chiralen Moleküls. Ist die Drehung zusätzlich wellenlängenabhängig, so spricht man von *optischer Rotationsdispersion ORD* (Englisch: *optical rotatory dispersion*). Mikroskopisch gesehen entstehen NCD und OR aus einer Interferenz zwischen elektrischen und magnetischen Dipolwechselwirkungstermen ($E1 - M1$) [10, 11]. Aufgrund der schwachen magnetischen Wechselwirkung sind beide Effekte klein. In der Regel werden Asymmetrien in der Größenordnung kleiner als 0,01% gemessen. Die Beschreibung dieser Phänomene [12] ist daher schwierig. Die Interpretation experimenteller Ergebnisse erfolgt in den meisten Fällen auf der Basis von mehr oder weniger empirischen Regeln mit begrenzter Gültigkeit [12]. In der Praxis sind die Techniken zur Untersuchung chiraler Moleküle auf hochkonzentrierte Proben, typischerweise in Lösungen, beschränkt. Die nutzbaren Wellenlängen sind, wegen des Fehlens geeigneter polarisierender Transmissionsoptiken (d.h. $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchen) unterhalb von 110 nm, auf den infraroten bis nahen ultravioletten Spektralbereich begrenzt. Aufgrund einsetzen-

⁴Altgriechisch: Dichroos = Zweifarbigkeit

⁵Englisch: *left circularly polarized, LCP*; *right circularly polarized, RCP*

der starker Absorptionsbanden der Lösungsmittel liegt er aber oft schon oberhalb von 160 nm.

Um die Untersuchungen an chiralen Molekülen bei der Wechselwirkung mit polarisiertem Licht auf Prozesse wie Photoionisation, Prädissoziation und Dissoziation ausdehnen zu können, werden Photonenenergien mindestens im *vakuum-ultraviolettem* VUV-Energiebereich benötigt. Solche Untersuchungen an chiralen Molekülen mit ionisierender Strahlung sind eine wichtige Bedingung um die Chiralitätseffekte im molekularen „Breakup-Prozeß“ zu verstehen. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung ist es im Prinzip möglich, Untersuchungen mit zirkular polarisierter Strahlung im benötigten höheren Energiebereich durchzuführen. Jedoch erfordern solche Experimente *Hochvakuum* HV-Bedingungen. Untersuchungen des NCD und ORD mit ionisierender Strahlung haben deshalb gewöhnlich Messungen in der Gasphase zur Folge. Aufgrund der Kleinheit der Effekte wird dafür eine extrem hohe Meßgenauigkeit benötigt [13, 14]. Deshalb erfolgten erst vor kurzem erste experimentelle Studien in dieser Richtung [13, 15]. Andererseits haben solche Gasphasenexperimente den Vorteil, daß keine Wechselwirkungen zwischen der chiralen Substanz und einem Lösungsmittel auftreten können.

In Analogie zum NCD sollte der Symmetriebruch bei chiralen Molekülen auch zu einer optischen Aktivität für die Photoemission führen. Solche chiralitätsabhängigen Effekte treten auch auf, wenn die Moleküle frei und unorientiert sind. Von Paul *et al.* [16, 17] wurde für die Photoionisation von, aus chiralen Molekülen bestehenden, Aerosolpartikeln mit zirkular polarisiertem Licht in der totalen (winkel-integrierten) Photoelektronenausbeute ein CD gefunden. Dieser Effekt zeigte eine Abhängigkeit von der Größe und kristallinen Ordnung der Partikel. Dieser CD im totalen Photoionisationswirkungsquerschnitt resultiert jedoch aus Interferenzen höherer Ordnungsterme der Multipolentwicklung [18–21] und ist deshalb wie der NCD bzw. OR ebenfalls ein kleiner Effekt ($\sim 10^{-3}$).

Wie zuerst von Ritchie im Jahre 1976 vorhergesagt [18, 19] und später von Chepikov [20, 21] im Detail (auch für die Elektronenspinpolarisation der Photoelektronen) diskutiert, sollte auch in der Winkelverteilung der emittierten Elektronen bei Photoionisation von freien, unorientierten, chiralen Molekülen mit zirkular polarisiertem Licht eine Abhängigkeit von der Lichthelizität auftreten. Ritchie prägte für diesen Effekt den Begriff *Zirkularer Dichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen* (Englisch: *circular dichroism in the angular distribution of photoelectrons*, CDAD). Dieser CD im *differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt* für freie, unorientierte, chirale Moleküle tritt in den theoretischen Beschreibungen bereits in reiner *elektrischer Dipolnäherung* [18, 19] und ohne *Spin-Bahn* (Eng-

lisch: *spin-orbit*, **SO**)-Wechselwirkung [20, 21] auf, wobei der Effekt durch einen neuen zusätzlichen dynamischen Parameter D charakterisiert wird. Der CDAD sollte wegen der schon in Dipolnäherung zu erwartenden Asymmetrieeffekte sehr viel größer sein als der NCD oder der CD im totalen Photoionisationswirkungsquerschnitt. Wenn die strukturabhängige Händigkeitsasymmetrie der Moleküle durch einen Faktor η beschrieben wird, so sollte nach Cherepkov der CDAD [20, 21] in der Größenordnung des Faktors liegen. Abschätzungen von Rich *et al.* [22] ergaben für Kampfer $\eta \sim 10^{-2}$. Im Gegensatz dazu ist der sogenannte *Elektronendichroismus* **ED** (Englisch: *electron dichroism*), der bei spinabhängiger Elektronenstreuung an optisch aktiven Molekülen auftritt [22, 23], von der Größenordnung $\eta(\alpha_{FS}Z)^2$ [20, 21] (α_{FS} : Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{1}{137}$, Z : Kernladungszahl des schwersten Atoms), also deutlich kleiner. Die kleine Größe des ED resultiert aus der Abhängigkeit von der SO-Wechselwirkung, die erst für große Kernladungszahlen relevant wird. Bei Messungen von Kessler *et al.* [24–27] zum ED an den strukturell verwandten chiralen Molekülen Kampfer und Bromkampfer wurden dementsprechend ausschließlich für Bromkampfer ($Z_{Br} = 35$) Asymmetrieeffekte von nur $1,5 \times 10^{-4}$ gefunden. Die Abschätzungen zum CDAD und ED sowie die Übereinstimmung dieser Abschätzungen mit den experimentellen Ergebnissen für den ED bei Kampfer und Bromkampfer ließen für den CDAD Asymmetrien von wenigen Prozent erwarten. Dabei waren auch für chirale Moleküle, die nur aus leichten Elementen bestehen, signifikante Effekte zu erwarten.

In Analogie zu dem hier beschriebenen natürlich erscheinenden intrinsischen CDAD für chirale Substanzen, tritt auch für die Photoionisation nichtchiraler Moleküle ein CDAD in Dipolnäherung auf, sofern die Moleküle orientiert sind und durch die experimentelle Geometrie ein „künstlicher“ Symmetriebruch eingeführt wird [18, 19, 28–30]. Dieser Effekt wurde in einer Reihe von experimentellen Studien sowohl für Moleküle in der Adsorbatphase [31–33] als auch in der Gasphase [34, 35] untersucht. Dabei wurden ausgeprägte CDAD-Asymmetrien (oft größer als 10%) gemessen. Auch für magnetisch orientierte Atome wird ein entsprechender CDAD beobachtet [36, 37]. Beide Effekte verschwinden jedoch, sobald die experimentelle Geometrie aufgehoben wird.

Bis zu Beginn dieser Arbeit gab es zum CDAD an freien, unorientierten, chiralen Molekülen weder konkrete quantitative Rechnungen zur Größe des Effektes, noch existierte eine experimentelle Bestätigung. Dies lag im Falle der Theorie an den Schwierigkeiten, die bei der Berechnung von Kontinuums-Endzuständen für ionisierte Moleküle mit intrinsisch niedriger Symmetrie auftraten [38]. Ein Grund auf experimenteller Seite war nicht zuletzt die eingeschränkte Verfügbarkeit von Lichtquellen mit zirkular polarisierter Strahlung im erforderlichen VUV-Bereich.

Die Hauptziele dieser experimentellen Arbeit waren deshalb:

- Der Aufbau eines Experimentes, das für die Messung des bei der Valenzphotoionisation von freien, unorientierten, chiralen Molekülen auftretenden CDAD geeignet ist.
- Der erstmalige experimentelle Nachweis des CDAD für die Photoionisation von freien unorientierten chiralen Molekülen mit zirkular polarisiertem VUV-Licht am Beispiel von Bromkampfer.
- Die Untersuchung der Eigenschaften des CDAD. Dafür sollten weiterführende Studien zur Energieabhängigkeit des Effektes an den beiden Substanzen Kampfer und Bromkampfer durchgeführt werden.

Aus den Untersuchungen zum dynamischen Verhalten des Effektes sollten Erkenntnisse über die Abhängigkeit des CDAD von den Anfangs- und den erzeugten Endzuständen, von der molekularen Struktur und von der elektronischen Struktur gewonnen werden.

Als chirale Probesubstanzen wurden die Enantiomere von Kampfer und Bromkampfer ausgewählt. Aufgrund der Ähnlichkeit ihrer molekularen Struktur sollten sie für Untersuchungen zu Abhängigkeiten des CDAD von der elektronischen Struktur besonders geeignet sein. Außerdem war von Interesse, ob im Gegensatz zum ED [24–26], für den CDAD bei beiden Molekülen Effekte in der gleichen Größenordnung auftreten, wie nach den Vorhersagen der Theorie zu erwarten war. Zusätzlich waren Voruntersuchungen zum CDAD von M. Getzlaff [39], R. Kuntze und N. Böwering aus der eigenen Arbeitsgruppe an diesen Molekülen erfolgt. Dabei wurden hochaufgelöste Photoelektronenemissionsspektren mit VUV-Licht an beiden Substanzen in der Gasphase aufgenommen.

Für die Untersuchungen zum CDAD stand als Lichtquelle die zirkular polarisierte VUV-Synchrotronstrahlung des 6,5 m *Normal-Incidence Monochromators* NIM am *Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung* BESSY I zur Verfügung. Wie die Voruntersuchungen von R. Kuntze und N. Böwering, die am 6,5 m NIM erfolgten, zeigten, war der dort vorhandene experimentelle Aufbau zur winkelauflösenden Photoelektronenspektroskopie mit einem Elektronenspektrometer für die Messung des CDAD in der vermuteten Größe von wenigen Prozent jedoch ungeeignet, da er nicht für genaue Messungen der Intensitätsverteilung ausgelegt war.

Ein wesentlicher experimenteller Schwerpunkt dieser Arbeit stellte deshalb die Verbesserung der Apparatur dar. Aufgrund der erwarteten kleinen Effekte und der entsprechend hohen Anforderungen an die Genauigkeit sind beim CDAD Messungen von

Asymmetrien vorzuziehen, bei denen, ähnlich wie bei Messungen zur Spinpolarisation von Elektronen [40–42], eine gleichzeitige Bestimmung zweier Meßgrößen erfolgt. Zu diesem Zweck war der Aufbau einer drehbaren Einheit aus zwei neu konstruierten, einander gegenüberliegenden Elektronenspektrometern geplant. Damit sollte die gleichzeitige Aufnahme der Photoelektronen erfolgen, die bei dem Photoionisationsprozeß unter den Emissionswinkeln θ und $\theta + 180^\circ$ auslaufen. Zusätzlich mußte ein neues Verdampfersystem entwickelt werden, mit dem der Wechsel der Enantiomere in der Gasphase im laufenden Meßbetrieb erfolgen konnte. Es bestand die Hoffnung, mit dieser verbesserten experimentellen Anordnung und einer geeigneten Asymmetriebildung eine von apparativen Restasymmetrien freie Messung des CDAD durchführen zu können.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach dieser Einleitung erfolgt ein Abriß über die theoretischen Grundlagen des hier untersuchten CDAD. Anschließend werden die Probesubstanzen vorgestellt, die für die Untersuchungen ausgewählt wurden. In Kap. 4 wird der experimentelle Aufbau und die Durchführung der Experimente besprochen. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kap. 5 vorgestellt. Die Interpretation dieser Ergebnisse erfolgt im Kap. 6. Abschließend wird eine Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick gegeben. Im Anhang findet man neben zusätzlichen experimentellen Details und Bemerkungen zur Fehleranalyse, auch Tabellen über Bindungsenergien der verwendeten Probesubstanzen Kampfer und Bromkampfer.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit stellt dichroitische Effekte vor, die bei der Photoionisation von freien unorientierten chiralen Molekülen auftreten. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für diese Prozesse dargestellt, soweit sie zum Verständnis des Experimentes erforderlich sind.

Zuerst wird gezeigt, wie aus Symmetrie und Parität chirale Effekte bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie auftreten können. Anschließend wird eine Einführung in den Prozeß der Valenzschalenphotoionisation von freien Atomen und Molekülen, unter Einschluß chiraler Moleküle gegeben. Dabei werden die von der Theorie für die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen vorhergesagten dichroitischen Effekte bei Valenzschalenphotoionisation unorientierter chiraler Moleküle vorgestellt und Möglichkeiten für ihren experimentellen Nachweis aufgeführt.

2.1 Symmetrie und Chiralität

2.1.1 Symmetrieoperationen

Symmetrie bezeichnet die gesetzmäßige Wiederholung eines Motivs [43]¹. Sie stellt ein grundlegendes Ordnungsprinzip dar [44].

Als Symmetrieoperation werden (abstrakte oder reale) Operationen bezeichnet, deren Anwendung ein Objekt in eine von der Ausgangsposition nicht unterscheidbare Lage

¹Altgriechisch: $\Sigma\nu\mu\mu\epsilon\tau\rho\iota\alpha$ (Summetria) = Ebenmaß und Ausgewogenheit in der Anordnung der Teile.

bringen. Sie werden daher auch Deckoperationen genannt. Ein Punkt, eine Gerade oder eine Ebene, die unter einer Symmetrieoperation invariant ist, wird als das zugehörige Symmetrieelement bezeichnet.

Ist das invariante Symmetrieelement ein Punkt, so spricht man von Punktsymmetrie. Alle punktsymmetrischen Objekte lassen sich durch fünf Symmetrieoperationen und zugehörige Symmetrieelemente beschreiben:

- Die Einheits- oder Identitätsoperation $\mathbf{1}$, die einer einzähligen Drehung entspricht.
- Die n -zählige Drehung n um eine n -zählige Drehachse C_n .
- Die Spiegelung m an einer Symmetrie- oder Spiegelebene σ .
- Die Inversion $\bar{\mathbf{1}}$ an einem Inversionszentrum i .
- Die Drehspiegelung \bar{n} um eine Drehspiegelachse $S_n(\epsilon)$. Drehspiegelachsen sind Symmetrieoperationen der 2. Art [43]. Drehspiegelungen entstehen durch Anwendung einer Drehung und der Inversion [43].

Für Raumgruppen kommen zusätzlich die Translation (Symmetrieelement: Translationsachse) und die Schraubendrehung (Symmetrieelement: Schraubenachse) als Symmetrieoperation dazu.

Chiralität

Punkt- bzw. Raumgruppen ohne Symmetrieelement heißen *asymmetrisch* [45]. Von *Dissymmetrie* spricht man [45] bei Punkt- und Raumgruppen ohne Inversionszentrum.

Dissymmetrische und asymmetrische Objekte besitzen eine gemeinsame Eigenschaft: Sie lassen sich nicht mit ihrem Spiegelbild zur Deckung bringen. Man sagt auch, daß Bild- und Spiegelbild zueinander enantiomorph sind. Diese Eigenschaft wird als Chiralität bzw. Händigkeit bezeichnet. Damit wird ausgedrückt, daß solche Objekte eine Händigkeit bzw. einen Schraubensinn besitzen. Entsprechend sind die anschaulichsten Beispiele für chirale Objekte die linke und die rechte Hand sowie Links- und Rechtsschrauben.

2.1.2 Punktsymmetrie der Moleküle

Moleküle sind stets punktsymmetrisch. Damit ein Molekül chiral ist, darf es kein Symmetrieelement der 2. Art besitzen (siehe Kap. 2.1.1). Die Chiralität in Molekülen resultiert aus sogenannten Stereozentren. Stereozentren sind asymmetrische Atome, also Atome mit mindestens 4 unterschiedlichen Substituenten, wie in Abb. 2.1 illustriert (siehe auch Kap. 3.1). Verbindungen mit Stereozentren können als sogenannte Stereoisomere existieren, das sind Moleküle mit gleicher Molekülstruktur (gleiche Konstitution), aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung [46]. Stereoisomere, die sich dabei

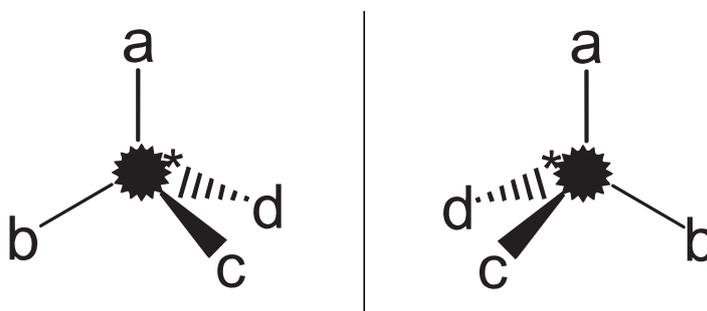


Abbildung 2.1: Allgemeine Formeln (a bis d: verschiedene Substituenten) für die beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls mit einem Kohlenstoffatom als einzigem Stereozentrum.

wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, und keine Symmetrieebene besitzen, werden die Enantiomere eines chiralen Moleküls genannt. Alle anderen Stereoisomere heißen Diastereomere [46].

Chiralität ist die notwendige Bedingung für die optische Aktivität von Molekülen.

2.1.3 Polarisation des Lichtes

Jede harmonische Welle breitet sich in einem isotropen Medium mit einer gegebenen Geschwindigkeit aus. Die Welle läßt sich als Superposition eines Paares orthogonaler Basiswellen ausdrücken:

$$\vec{E} = \hat{x}E_{10}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} + \hat{y}E_{10}e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t+\phi)} \quad \text{mit} \quad \phi = \alpha_y - \alpha_x, \quad (2.1)$$

wobei ϕ der relative Phasenwinkel der beiden orthogonalen Basiswellen ist. Die beiden Wellen heißen *in* Phase, falls $\phi = \pm 2n\pi$ ($n =$ ganze Zahl) bzw. außer Phase, falls $\phi = \pm(2n+1)\pi$ ist.

Zirkularpolarisation

Zirkular polarisiertes Licht läßt sich als Überlagerung zweier zueinander senkrechter und um $\pi/2$ phasenverschobener, linear polarisierter Wellen mit gleicher Ausbreitungsrichtung, Amplitude und Frequenz entstanden denken. Die zueinander senkrecht schwingenden elektrischen Felder haben also denselben Betrag, eilen aber einander voraus.

Die Richtung des resultierenden elektrischen Feldes \vec{E} und magnetischen Feldes \vec{B} rotiert dabei an einem festen Ort \vec{r} mit der Kreisfrequenz ω um die Ausbreitungsrichtung. Der Betrag der Felder bleibt konstant [siehe Abb. 2.2(a)]. Mit $\Phi = \pi/2 \pm 2n\pi$ folgt aus Gl. 2.1:

$$\vec{E} = (\hat{x} \pm i\hat{y}) E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.2)$$

$$\vec{B} = (\hat{x} \mp i\hat{y}) B_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.3)$$

da $e^{\pm i\pi/2} = \pm i$. Das reale elektrische Feld ist dabei durch den Realteil des komplexen Vektors \vec{E} gegeben:

$$\text{Re}\vec{E} = \hat{x} E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \hat{y} E_0 \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) . \quad (2.4)$$

Dies stellt für einen festgehaltenen Ort einen Vektor mit konstanter Länge dar, der in der Ebene $\vec{k} \cdot \vec{r} = \text{const}$ um die Ausbreitungsrichtung der Welle mit ω rotiert. Dabei erfolgt die Drehung des \vec{E} -Vektors für einen Beobachter, der die Welle auf sich zukommen sieht, im Uhrzeigersinn (rechtsdrehend) bzw. gegen den Uhrzeigersinn (linksdrehend). Das \pm Vorzeichen in den Gl. 2.2-2.4 bringt zum Ausdruck, daß sich links- und rechtszirkular polarisiertes Licht erzeugen läßt. Betrachtet man das elektrische Feld für einen festen Zeitpunkt $t = t_0$, so beschreibt es im Falle des Pluszeichens eine rechtshändige Spirale entlang der Ausbreitungsrichtung, entsprechend zu²:

$$\text{Re}\vec{E} = E_0 [\hat{x} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \hat{y} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r})] , \quad (2.5)$$

Analog dazu ergibt sich für ein negatives Vorzeichen eine linkshändige Spirale. Auch im Fall von zirkular polarisiertem Licht läßt sich somit der Begriff der Chiralität einführen (siehe Kap. 2.1.1). In der Optik wird die Zirkularpolarisation durch den Drehsinn des \vec{E} -Vektors definiert, den ein Beobachter feststellt, der die Lichtwelle auf sich zukommen sieht. Deshalb wird dort zirkular polarisiertes Licht mit positivem Vorzeichen als linkszirkular und Licht mit negativem Vorzeichen als rechtszirkular polarisiert bezeichnet [47, 48]. In dieser Arbeit wird jedoch die in der Quantenmechanik

²Zeigt der Daumen der rechten Hand in Richtung der Ausbreitungsrichtung, so geben die gekrümmten Finger den Drehsinn einer Rechtsschraube an.

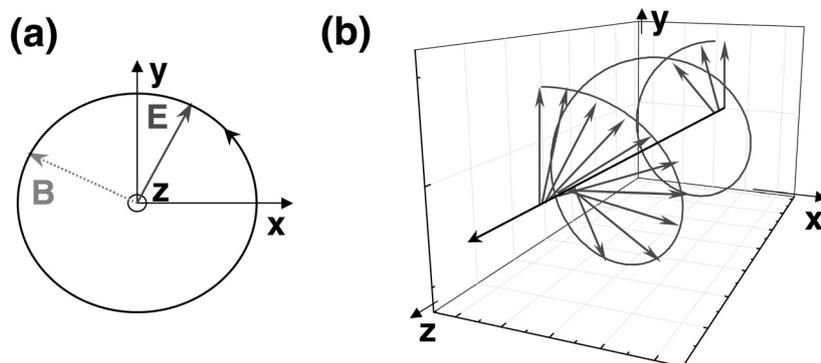


Abbildung 2.2: Links zirkular polarisiertes Licht (Fall: $\hat{x} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) + \hat{y} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r})$): (a) Beobachtung am festen Ort: Der elektrische Feldvektor \vec{E} beschreibt eine Kreisbahn in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. (b) Mitbewegter Beobachter: \vec{E} beschreibt für linkszirkular polarisiertes Licht eine Rechtsschraube (optische Definition) (aus [47]).

verwendete Konvention für die Zirkularpolarisation des Lichtes benutzt, die durch die Helizität σ^+ und σ^- der Photonen gegeben ist. Dies wird im folgenden erläutert.

Helizität von Photonen

Für ein Teilchen ist allgemein die *Helizität* als normiertes Produkt:

$$H = \frac{\vec{p} \cdot \vec{\sigma}}{|\vec{p}| |\vec{\sigma}|} = \pm 1 \quad (2.6)$$

definiert, mit dem Impuls \vec{p} und dem Eigendrehimpuls bzw. Spin $\vec{\sigma}$ des Teilchens [49]. Da \vec{p} ein polarer und $\vec{\sigma}$ ein axialer Vektor ist, ist H ein Pseudoskalar (siehe Kap. 2.1.5). Durch die Normierung gilt: $-1 \leq H \leq +1$. Für Teilchen mit einem Eigendrehimpuls in Bewegungsrichtung ist $H = +1$. Man bezeichnet Teilchen mit positiver Helizität als rechtshändig [50]. Entsprechend werden Teilchen mit Spin entgegen der Bewegungsrichtung und $H = -1$ als linkshändig bezeichnet. Dies gilt auch für Photonen.

Licht läßt sich auch in Form einer ebenen Welle nicht eindeutig durch die Frequenz bestimmen, da sich das elektrische Feld senkrecht zum Ausbreitungsvektor \vec{k} beliebig polarisieren läßt. Das Photon besitzt daher einen zusätzlichen Freiheitsgrad, einen Eigendrehimpuls oder Spin $\vec{\sigma}$. Dieser Spin nimmt für linkszirkular polarisiertes (LCP)-Licht den Wert $+\hbar$ und für rechtszirkular polarisiertes (RCP)-Licht den Wert $-\hbar$ an. Man

bezeichnet LCP-Licht auch als Licht positiver Helizität oder σ^+ -Licht und entsprechend RCP-Licht als Licht negativer Helizität oder σ^- -Licht [48, 51, 52].

2.1.4 Parität und Rauminversion

Die Eigenschaft Parität P kennzeichnet das Verhalten eines physikalischen Systems, beschrieben durch die Funktion Ψ , bezüglich einer Rauminversion (Spiegelung am Koordinatenursprung). Für die Transformationsgleichungen in kartesischen Koordinaten gilt:

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z \quad \text{und} \quad t' = t, \quad (2.7)$$

und in Polarkoordinaten entsprechend:

$$r' = r, \quad \theta' = \pi - \theta, \quad \psi' = \psi + \pi \quad \text{und} \quad t' = t. \quad (2.8)$$

Die Rauminversion überführt also ein rechtshändiges in ein linkshändiges Koordinatensystem.

Bei einer Funktion $\Psi(\vec{r})$ mit der Eigenschaft

$$\Psi(-\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \quad (2.9)$$

spricht man [53] von *gerader* Parität, dagegen von *ungerader* Parität, falls gilt:

$$\Psi(-\vec{r}) = -\Psi(\vec{r}). \quad (2.10)$$

2.1.5 Parität und physikalische Größen

Skalare, vektorielle und tensorielle physikalische Größen werden nach ihrem Verhalten bezüglich Rauminversion unterschieden.

Vektoren, die ihr Vorzeichen bei Rauminversion umkehren, wie der Ortsvektor \vec{r} , der Impulsvektor \vec{p} , oder das elektrische Feld \vec{E} , heißen *polare* Vektoren. Sie legen eine *Raumrichtung* fest und besitzen ungerade Parität. Axiale Vektoren, wie der Drehimpuls $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, legen eine *Rotationsachse* fest. Solche Vektoren besitzen gerade Parität, denn es gilt:

$$\vec{r}' \times \vec{p}' = (-\vec{r}) \times (-\vec{p}) = \vec{r} \times \vec{p}. \quad (2.11)$$

Physikalische Größen ohne Richtungseigenschaft, die ihr Vorzeichen beibehalten, wie die Masse, heißen *skalar*. Skalarprodukte aus polaren und axialen Vektoren, die man als

Pseudoskalare bezeichnet [54], wie $\vec{p} \cdot (\vec{r} \times \vec{p})$ oder die Helizität H (siehe Kap. 2.1.3), legen im Raum einen *Schraubensinn* fest. Sie besitzen ungerade Parität, denn es gilt:

$$\vec{p}' \cdot (\vec{r}' \times \vec{p}') = (-\vec{p}) \cdot [(-\vec{r}) \times (-\vec{p})] = -\vec{p} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) . \quad (2.12)$$

Pseudoskalare sind von zentraler Bedeutung für die Phänomene der optischen Aktivität chiraler Moleküle [54]. Die dort zu messenden Effekte, wie die Drehung linear polarisierten Lichts (ORD), die von der zirkularen Polarisierung abhängige Intensität (NCD), oder der in dieser Arbeit untersuchte chirale Parameter D , sind Pseudoskalare.

2.1.6 Parität und Experiment

Wird die schwache Wechselwirkung vernachlässigt, erweisen sich alle physikalischen Gesetze invariant unter Rauminversion. Sie sind also paritätserhaltend, dies gilt insbesondere für die elektromagnetische Wechselwirkung.

Betrachtet sei nun ein Experiment E , in welchem ein Subsystem S_1 mit seiner Umgebung S_2 wechselwirkt. Die Wechselwirkung sei durch einen Hamiltonoperator V beschrieben, der invariant gegenüber Rauminversion ist. E werde nun teilweise oder vollständig einer Raumoperation Q unterworfen, welche aus einer Rauminversion P und einer Raumdrehung nach θ um eine Achse A (R_θ^A) sowie den Kombinationen daraus bestehen kann. Wenn das gesamte Experiment E (S_1, S_2, V) durch Q transformiert wird, bleibt der Ausgang von E ungeändert [55]. Außerdem sollte das daraus resultierende Experiment im Prinzip realisierbar sein [56]. Sei E' ein zweites Experiment, in welchem die Q -Transformierte von S_1 mit S_2 wechselwirkt, wobei die Wechselwirkung wieder über V erfolgt. Es folgt, daß E und E' nur dann unterschiedliche Resultate liefern, falls sich S_2 und seine Q -transformierte $Q(S_2)$ unterscheiden [55].

Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Die Gesetze des Elektromagnetismus, zusammengefaßt in den Maxwellschen Gleichungen und der Gleichung über die Lorentzkraft, sind paritätserhaltend [54]. So ist z.B. leicht zu zeigen, daß die Maxwellsche Gleichung, welche das Faradaysche und das Lenzsche Gesetz miteinander verknüpft, invariant unter P ist. Es gilt [54]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} \quad \underline{P} \quad (-\vec{\nabla}) \times (-\vec{E}) = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} . \quad (2.13)$$

Konsequenterweise muß ein Prozeß, welcher nur die elektromagnetische Wechselwirkung einschließt, wie z. B. die Wechselwirkung zwischen Licht und Molekülen, auch

paritätsinvariant sein. Nach den oben angestellten Überlegungen können deshalb für die Wechselwirkung von zirkular polarisiertem Licht mit chiralen Targets chirale Effekte erwartet werden.

Daher sollte auch bei der in dieser Arbeit untersuchten Photoionisation von freien chiralen Molekülen mit zirkular polarisiertem Licht eine von der Zirkularpolarisation abhängige Intensität beobachtbar sein, also ein zirkularer Dichroismus existieren.

2.1.7 Parität in quantenmechanischen Systemen

In der Quantenmechanik beschreibt die Parität das Verhalten von Wellenfunktionen und Operatoren bei Rauminversion. Der Paritätsoperator P ändert die Vorzeichen der Raumkoordinaten der Wellenfunktionen:

$$P\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(-\vec{r}, t) . \quad (2.14)$$

P ist ein linearer unitärer Operator, dessen Eigenwerte durch die Gl.

$$P\Psi(\vec{r}) = p\Psi(\vec{r}) \quad (2.15)$$

bestimmt werden, wobei für die Eigenwerte $p = \pm 1$ gilt [57]. Wellenfunktionen mit $p = 1$ besitzen definitionsgemäß gerade, jene mit $p = -1$ ungerade Parität, entsprechend zu: $P\Psi(+)=\Psi(+)$ und $P\Psi(-)=-\Psi(-)$. Falls zwei Eigenfunktionen $\Psi(+)$ und $\Psi(-)$, also mit entgegengesetzter Parität, in ihren Energieeigenwerten nahezu bzw. vollständig entartet sind, so kann das quantenmechanische System in einem Zustand gemischter (undefinierter) Parität existieren, mit den zueinander enantiomorph kohärent gemischten Zuständen Ψ_1 und Ψ_2 , entsprechend zu:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(+) + \Psi(-)] , \quad (2.16)$$

$$\Psi_2 = P\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(+) - \Psi(-)] . \quad (2.17)$$

Auch alle quantenmechanischen Observablen lassen sich, in Abhängigkeit davon, ob ihre zugehörigen Operatoren gegenüber der Parität ihre Vorzeichen wechseln oder nicht, als gerade oder ungerade klassifizieren. Gerade Operatoren $A(+)$ und ungerade Operatoren $A(-)$ sind definiert durch: $PA(+P^{-1} = A(+)$ bzw. $PA(-)P^{-1} = -A(-)$.

Es läßt sich zeigen, daß ein quantenmechanisches System in einem Zustand mit definierter Parität nur Observablen mit gerader Parität (z. B. elektrische Ladung, elektrisches Quadrupolmoment, magnetisches Dipolmoment), ein System im Zustand mit

gemischter Parität dagegen zusätzlich auch Observablen mit ungerader Parität (z. B. elektrisches Dipolmoment) besitzen kann [57].

In Kap. 2.1.5 wurde angeführt, daß NCD und ORD als Pseudoskalare beschrieben werden. Diese Größen besitzen somit ungerade Parität. Weiterhin wurde in Kap. 2.1.6 festgestellt, daß die Meßanordnung in einem Experiment, in dem die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie untersucht wird, wie z. B. eine Anordnung zur Bestimmung der optische Rotation, paritätserhaltend ist. Konsequenterweise existieren chirale Moleküle grundsätzlich in Quantenzuständen mit gemischter Parität [57]. Dies ist eine Voraussetzung für den auftretenden Zirkulardichroismus bei der in dieser Arbeit untersuchten Photoionisation von chiralen Molekülen (siehe Kap. 2.2.4).

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Mit der Formulierung der Quantenmechanik in der Mitte der 20er Jahre des letzten Jahrhunderts stehen die grundlegenden physikalischen Gesetze zur Beschreibung der Struktur der Molekülhülle zur Verfügung. Das aus dieser Theorie folgende Quantenkonzept für die in den Molekülorbitalen mit festen Energien befindlichen Elektronen, machte schnell klar, daß die genaue Kenntnis über diese Orbitalenergien zu einem besseren Verständnis vieler physikalischer Phänomene beitragen würde. Seitdem wurden große Anstrengungen bei der Entwicklung quantenmechanischer Modelle und geeigneter experimenteller Techniken zur Ermittlung dieser Energien unternommen. Die experimentelle Größe, die die Energie eines Molekülorbitals charakterisiert, ist die sogenannte Bindungsenergie eines Elektrons, das ist die Energie, die mindestens aufgewendet werden muß, um ein Elektron aus dem Molekülorbital zu entfernen (siehe Kap. 2.2.1).

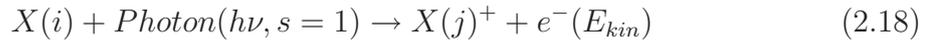
Da die einzige relevante Wechselwirkung in der Molekülhülle die elektromagnetische ist, liegt es nahe, zur Untersuchung der Eigenschaften von Molekülhüllen elektromagnetische Strahlung zu verwenden. Die Wechselwirkung des Lichtes geeigneter Wellenlänge mit dem zu untersuchenden Molekül löst, entsprechend den Gesetzen der Quantenmechanik, verschiedene Prozesse aus.

Seit den ersten Untersuchungen zum photoelektrischen Effekt von Hertz [58] und Hallwachs [59] am Ende des 19. Jahrhunderts ist bekannt, daß durch Bestrahlung von Materie mit Licht kurzer Wellenlänge, aus dieser Elektronen herausgelöst werden können. Genauere Untersuchungen von Lennard [60–63] zeigten, daß das Auftreten des Photoeffektes nicht von der Intensität, sondern von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes abhängt. Einstein lieferte dann 1905 die theoretische Erklärung für dieses Phänomen [64].

2.2.1 Photoionisation von Molekülen im Valenzbereich

Die Photoelektronenspektroskopie, d. h. die Analyse photoemittierter Elektronen bezüglich Energie, Emissionsrichtung und gegebenenfalls Spinrichtung, stellt eine moderne Weiterentwicklung der frühen Experimente zum Photoeffekt dar. In der hier vorgestellten Arbeit werden mit dieser Untersuchungsmethode Photoelektronen, die bei der Anregung eines Ensembles von gasförmigen, statistisch, verteilten chiralen Molekülen mit zirkular polarisiertem, monochromatisiertem VUV-Licht aus den Valenzschalen emittiert wurden, energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Die Prozesse der elastischen und unelastischen Photonenstreuung (Compton-Effekt), Paarbildung und Fluoreszenz sowie Wechselwirkungen mit den Atomkernen werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt³, da sie alle Anregungen oder Wechselwirkungen in tiefen Schalen der einzelnen Atome erfordern. Die verwendeten Lichtintensitäten lagen unterhalb von 10^5 W/cm^2 [65]. Unter diesen Bedingungen sind auch Mehrphotonenprozesse vernachlässigbar [66].

Bei der Valenzschalenphotoionisation eines Moleküls X im Zustand i durch ein Photon mit der Energie $h\nu$, entstehen ein positiv geladenes Ion X^+ im Zustand j und ein Photoelektron, mit der kinetischen Energie E_{kin} . Das positiv geladene Ion und das auslaufende Elektron bilden dabei zusammen den Endzustand f . Für die Emission eines Photoelektrons aus einer Valenzschale wird in dieser Arbeit ausschließlich die *direkte* Anregung vom Grundzustand des Moleküls betrachtet:



Alle indirekten Prozesse werden vernachlässigt. Photoelektronenspektren werden z. B. erhalten, wenn die Intensität der emittierten Elektronen abhängig von ihrer kinetischen Energie E_{kin} oder abhängig von der Energie der zur Anregung benutzten Photonen erfaßt wird. Die Spektren der aus Molekülen emittierten Photoelektronen ergeben Banden, denen Informationen über die Energie, die relative Intensität, die Linienbreite und Winkelverteilung (siehe Kap. 2.2.4) zu entnehmen sind. Als Bande wird der Bereich eines Photoelektronenspektrums bezeichnet, der dem Übergang zwischen zwei Zuständen auf zwei unterschiedlichen festen elektronischen Potentialkurven (Frank-Condon-Prinzip [66, 67]) mit verschiedenen vibronischen Anregungen und Rotations-Anregungsstufen des molekularen Anfangs- und Endzustandes zugeordnet ist. Insofern ist das Photoelektronenspektrum bei einem festen Anfangszustand i als Abbild des Energiespektrums der erzeugten ionischen Endzustände j zu verstehen [66].

³Dies ist für die hier verwendeten Photonenenergien $h\nu < 30 \text{ eV}$ gerechtfertigt, obwohl sie oberhalb der Ionisationsschwelle der untersuchten chiralen Moleküle Kampfer und Bromkampfer von 8,95 eV liegen (siehe Kap. 5.1).

Das Peakmaximum einer Bande entspricht dabei dem *vertikalen* Ionisationspotential I_{vert} , das dann erhalten wird, wenn die Kernabstände als konstant angesetzt werden. Orbitalrechnungen gehen dagegen vom adiabatischen Fall aus, daß nämlich die Vibrationsquantenzahl des Endzustandes Null ist [39]. Eine Voraussetzung dafür ist die Auflösung der Vibrationszustände. Lassen sich diese in der Messung nicht trennen, so wird die „Einhüllende“ der gesamten Vibrationsbande gemessen, und das Maximum als vertikales Ionisationspotential bestimmt. Aufgrund des relativ komplizierten Molekülaufbaus der untersuchten Kampfer- und Bromkampfermoleküle (siehe Kap. 3.1), und der daraus resultierenden komplizierten vibronischen Struktur, ließen sich in dieser Arbeit keine Vibrationszustände auflösen, so daß nur die vertikalen Ionisationspotentiale bestimmbar waren.

Für die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen gilt entsprechend der fundamentalen Beziehung des Photoionisationsprozesses [64]

$$E_{kin} = h\nu - I_{ij} - E_{vr} , \quad (2.19)$$

wobei I_{ij} die Energiedifferenz bzw. Ionisierungsenergie zwischen dem molekularen Anfangszustand i und dem ionischen Endzustand j ist. E_{vr} ist eine durch die Änderung der Kernbewegung hervorgerufene zusätzliche Energieverschiebung.

Für den Fall, daß nur ein Elektron am Photoionisationsprozeß beteiligt ist, während alle anderen Elektronen in denselben Zuständen verbleiben (*Frozen-Core-Modell*), ist die Ionisierungsenergie I_{ij} in Gl. 2.19 gleich dem Negativen des Energieeigenwertes des Valenzorbitals, aus dem das emittierte Elektron stammt. Man bezeichnet in diesem Fall die Ionisierungsenergie I_{ij} auch als Bindungsenergie E_{bin} (siehe Kap. 2.2).

Diese als *Koopman-Theorem* [68, 69] bekannte Zuordnung von Banden des Photoelektronenspektrums zu Orbitalen des Moleküls im Grundzustand hat sich als Charakterisierung der betrachteten Photoionisationsprozesse bewährt, obwohl sie in vielen Fällen zu Widersprüchen führt. Die Orbitalstruktur der Moleküle spiegelt sich somit in den kinetischen Energien der Photoelektronen wieder. Eine mehr ins Detail gehende Diskussion zu diesem Thema findet sich in [69] und in den dort angegebenen Referenzen.

Abb. 2.3 zeigt den idealisierten Photoionisationsprozeß eines Moleküls und das zugehörige Photoelektronenspektrum. Bei dem gezeigten Prozeß wird ein Molekül mit der Photonenenergie $h\nu$ ionisiert. Dabei werden Photoelektronen mit kinetischen Energie $h\nu - I_1$ und $h\nu - I_2$ emittiert, die aus zwei verschiedenen Orbitalen mit den Bindungsenergien I_1 und I_2 des Moleküls stammen. In dem zugehörigen Photoelektronenspektrum erscheinen dementsprechend zwei Peaks.

Die in 2.18 skizzierte Reaktion ist die einfachste in ihrer Kategorie, in der keine Sekundärprozesse berücksichtigt werden. Handelt es sich bei dem Photoelektron um eines

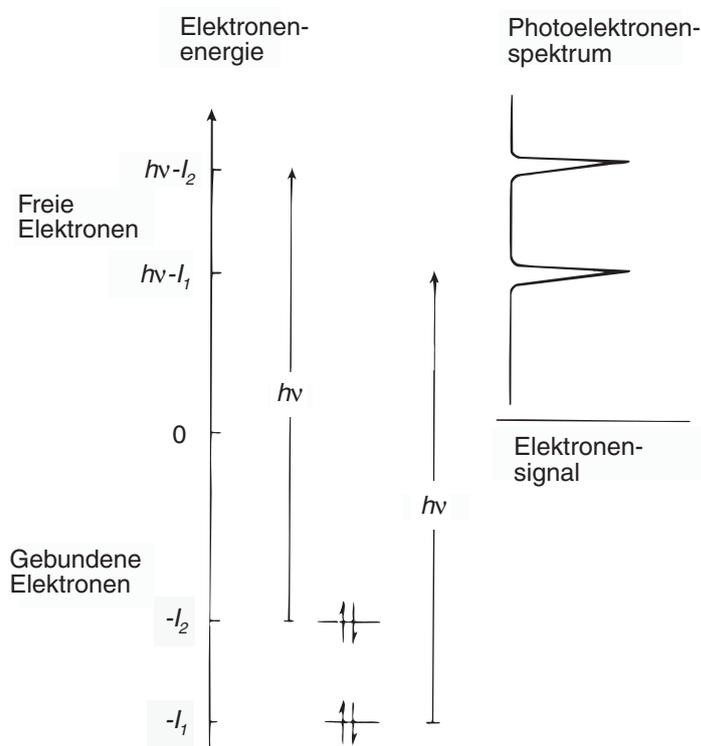


Abbildung 2.3: Idealisierter Photoionisationsprozeß und Photoelektronenspektrum für ein Molekül [68].

aus einer inneren Valenzschale (Englisch: *inner valence shell*) so ist der zurückbleibende, positiv geladene ionische Rumpf noch zusätzlich angeregt. Dies kann zu simultanen Mehrfachanregungen führen, die sich im Photoelektronenspektrum durch Satellitenlinien oder *shake-off*-Strukturen äußern. Ist die Energie des eingestrahlichten Photons ausreichend groß, so kann es auch zur Auslösung von weiteren Elektronen, sogenannten *Sekundärelektronen*, kommen. In der Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit werden solche Prozesse jedoch nicht berücksichtigt (siehe Kap. 5), da für diese Arbeit grundsätzlich die *Frozen-Core*-Näherung angesetzt wird [18–20, 29]. Es wird deshalb hier nicht näher auf solche Nachfolgeprozesse eingegangen. Ausführliche Diskussionen zu diesen Prozessen finden sich z.B. in [70] und den darin enthaltenen Zitaten.

Für die (quantenmechanische) Beschreibung des Photoionisationsprozeß an freien (statistisch) verteilten Atomen und achiralen Molekülen genügen, unter bestimmten Voraussetzungen [71, 72], zwei unabhängige dynamische Parameter, wenn Spineffekte vernachlässigt werden, d. h. über die Spinrichtungen der emittierten Photoelektronen ge-

mittelt wird⁴. Diese zwei Parameter müssen in unabhängigen Experimenten bestimmt werden. Die Parameter sind [20, 73–75]:

- der partielle Wirkungsquerschnitt σ_{if} , der die Übergangsrate für einen bestimmten Ionisationskanal $i \rightarrow f$ charakterisiert (siehe Kap. 2.2.2)
- der Winkelverteilungs-Anisotropieparameter β , der die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen kennzeichnet (siehe Kap. 2.2.4).

Die Beschreibung ist dabei auf den Fall beschränkt, daß der Prozeß mit elektrischer Dipolstrahlung bei Energien $\lesssim 1$ keV durchgeführt wird (siehe Kap. 2.2.2).

Die quantenmechanische Beschreibung des Photoionisationsprozesses chiraler Moleküle erfordert unter den obigen Voraussetzungen, aufgrund des Symmetriebruchs einen zusätzlichen unabhängigen dynamischen Parameter D [18–20, 29]. Dieser D -Parameter charakterisiert den durch die Chiralität verursachten Zirkulardichroismus in der Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen (siehe Kap. 2.2.4).

2.2.2 Partieller Photoionisationswirkungsquerschnitt

Die Stärke einer Wechselwirkung läßt sich durch den Wirkungsquerschnitt beschreiben. In seiner klassischen Bedeutung gibt der Wirkungsquerschnitt das Verhältnis der Zahl der Reaktionen (hier die erzeugten Photoelektronen) zur Zahl der pro Flächeneinheit einfallenden Teilchen (hier Photonen) an. Dieser Begriff gilt auch entsprechend in der Quantenmechanik; hier gibt der Wirkungsquerschnitt die Übergangswahrscheinlichkeit eines quantenmechanischen System aus einem Anfangs- in einen Endzustand wieder. Die in einem Spektrum erscheinenden Intensitäten sind ein direktes Maß für die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit des bei der Photoionisation stattfindenden Übergangs zwischen zwei Elektronenzuständen. Bei nicht zu hohen Lichtintensitäten (siehe Kap. 2.2.1) lassen sich diese Übergangswahrscheinlichkeiten in zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung herleiten.

Speziell für den partiellen Wirkungsquerschnitt σ_{if} bei Photoionisation eines Systems im Anfangszustand Ψ_i in einen Endzustand Ψ_f , bestehend aus dem Photoelektron der Energie E_{kin} und dem zurückbleibenden Molekülion im Zustand j , durch ein zirkular

⁴Der Spin der emittierten Photoelektronen war nicht Gegenstand der in dieser Arbeit untersuchten Photoionisationsprozesse.

polarisierte Photonen der Energie $h\nu$, folgt dann bei Verwendung von Fermis *Goldener Regel* [76]:

$$\sigma_{if} = \frac{16}{3}\pi^2\alpha_{FS} a_0^2 \frac{1}{h\nu} |M_{if}|^2 . \quad (2.20)$$

Hierbei ist α_{FS} die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante (1/137), a_0 der Bohrsche Radius ($5,29 \times 10^{-9}$ cm) und M_{if} das den Übergang charakterisierende Matrixelement. Das Matrixelement M_{if} ist gegeben durch [69]:

$$|M_{if}|^2 = \sum_{i,f} \left| \langle \Psi_f | \sum_{\mu} e^{(i\vec{k}_{\nu} \cdot \vec{r}_{\mu})} \vec{\epsilon} \cdot \vec{\nabla}_{\mu} | \Psi_i \rangle \right|^2 , \quad (2.21)$$

mit dem Polarisationsvektor des einfallenden zirkular polarisierten Photons $\vec{\epsilon}$ und seinem Impuls \vec{k}_{ν} ($|\vec{k}_{\nu}| = 2\pi\nu/c$) sowie dem Ortsoperator \vec{r}_{μ} und dem Impulsoperator $\vec{\nabla}_{\mu}$, angewandt auf das μ -te Elektron.

In dem Ansatz der Goldenen Regel sind bereits die Prozesse der elastischen und unelastischen Photonenstreuung (Compton-Effekt), Paarbildung, Fluoreszenz sowie Wechselwirkungen mit den Atomkernen vernachlässigt (siehe Kap. 2.2.1). Bis zu diesem Punkt ist die Theorie „nahezu“ exakt⁵.

Die Dipolnäherung

Eine weitere Vereinfachung des partiellen Wirkungsquerschnittes ist für Photonenenergien unterhalb von etwa 1 keV⁶ möglich: Der Term $\exp(\vec{k}_{\nu} \cdot \vec{r}_{\mu})$ im Matrixelement M_{if} der Gl. 2.21 wird nach seinen Multipolanteilen entwickelt und nur das erste Glied, also die Konstante **1**, wird berücksichtigt. Diese Näherung entspricht der Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit der Wechselwirkung (siehe Kap. 2.2.3). Sie ist gerechtfertigt, weil die Amplitude der Elektronenwellenfunktion im Atom im Wesentlichen auf eine Distanz \vec{r}_{μ} , in der Größe einiger Bohrscher Radien, um den Kern konzentriert ist, und dagegen die Wellenlänge der Photonen groß ist. $\vec{k}_{\nu} \cdot \vec{r}_{\mu}$ ist somit klein genug, so daß sich der Term $\exp(\vec{k}_{\nu} \cdot \vec{r}_{\mu})$ durch den Einheitsoperator ersetzen läßt. Die sogenannte *Dipolnäherung* vereinfacht das Matrixelement M_{if} in Gl. 2.21 beträchtlich. Für den resultierenden partiellen Wirkungsquerschnitt eines bestimmten Ionisationskanales $i \rightarrow f$

⁵„Nahezu“ meint hier, daß Gl. 2.20 Resultat einer Störungsrechnung in erster Ordnung ist [69]. Jedoch stellt die Störungsrechnung in erster Ordnung eine exzellente Näherung des Problems dar, da schon das aus zweiter Ordnung der Störungsrechnung stammende Resultat um den Faktor α_{FS} kleiner als das Resultat der ersten Ordnung ist [69].

⁶Wenn nicht ausdrücklich anderes erwähnt, wird sich im nachfolgenden Teil der Arbeit grundsätzlich auf Photonen mit nichtrelativistischen Energien ($h\nu < 1$ keV) bezogen.

ergibt sich [69]:

$$\sigma_{if} = \frac{16}{3}\pi^2\alpha_{FS}a_0^2\frac{1}{h\nu}\sum_{i,f}\left|\langle\Psi_f|\sum_{\mu}\vec{\epsilon}\cdot\vec{\nabla}_{\mu}|\Psi_i\rangle\right|^2, \quad (2.22)$$

oder

$$\sigma_{if} = \frac{4}{3}\pi^2\alpha_{FS}a_0^2\frac{1}{h\nu}\sum_{i,f}\left|\langle\Psi_f|\sum_{\mu}\vec{\epsilon}\cdot\vec{r}_{\mu}|\Psi_i\rangle\right|^2. \quad (2.23)$$

Die Gl. 2.22 und 2.23 werden als *Geschwindigkeits*-Form und *Längen*-Form des partiellen Wirkungsquerschnittes in Dipolnäherung bezeichnet. Die Berechnung des Photoionisationsquerschnittes reduziert sich in dieser Näherung auf das Auffinden der Wellenfunktionen für die Anfangs- und Endzustände [69]. Bei Integration über alle möglichen Ionisationskanäle ergibt sich der totale Wirkungsquerschnitt σ_{tot} .

2.2.3 Symmetrien bei der Photoionisation in Dipolnäherung

Wie aus den Überlegungen in Kap. 2.1.6 hervorgeht, sind für die Photoionisation von freien unorientierten chiralen Molekülen mit zirkular polarisiertem Licht dichroitische Effekte für die auslaufenden Photoelektronen zu erwarten. In Analogie zum natürlichen optischen Zirkulardichroismus in Absorption sollte ein Zirkulardichroismus CD_{if} , also eine Differenz zwischen den partiellen Photoionisationswirkungsquerschnitten σ_{if}^+ und σ_{if}^- , existieren, wenn mit zirkular polarisiertem σ^+ - oder σ^- -Licht gemessen wird. Es sollte also gelten:

$$CD_{if} = \sigma_{if}^+ - \sigma_{if}^- \quad (2.24)$$

bzw. als Zirkulardichroismus CD der totalen Photoionisationswirkungsquerschnitte σ_{tot}^+ und σ_{tot}^- , entsprechend zu:

$$CD = \sigma_{tot}^+ - \sigma_{tot}^-. \quad (2.25)$$

Ein solcher Zirkulardichroismus im totalen Photoionisationswirkungsquerschnitt bei der Photoionisation von freien chiralen Molekülen mit nichtrelativistischen zirkular polarisierten Photonen wird auch tatsächlich festgestellt [16, 17]. Diese dichroitischen Effekte sind jedoch, wie der natürliche Zirkulardichroismus in Absorption, klein ($\sim 10^{-3} \cdot \sigma_{tot}^{\pm}$), und daher schwer nachzuweisen.

In Kap. 2.1.3 wurde ausgeführt, daß für zirkular polarisierte Photonen die Ausbreitungs- mit der Drehimpulsrichtung zusammenfällt (siehe Kap. 2.1.3). Jedoch wird für Photonen mit nichtrelativistischen Energien der partielle bzw. totale Photoionisationswirkungsquerschnitt im Wesentlichen durch den aus der Dipolnäherung

stammenden Anteil bestimmt, in welchem die Ortsabhängigkeit des $\vec{E}(\vec{r}, t)$ -Feldes vernachlässigt wird (siehe Kap. 2.2.2). Die Ausbreitungsrichtung hat in dieser Näherung keine Bedeutung. Es stellt hier keinen Unterschied dar, ob linkszirkular polarisiertes Licht von links oder rechtszirkular polarisiertes Licht von rechts eingestrahlt wird, da in beiden Fällen das elektrische Feld im Bereich der Atomhülle nahezu identisch ist. Für Photonen in Dipolnäherung ist die Ausbreitungsrichtung keine ausgezeichnete Achse mehr (siehe Kap. 2.1.3). Der Schraubensinn der Photonen geht in dieser Näherung also verloren.

Nach den Überlegungen in Kap. 2.1.6 kann deshalb in dem aus der Dipolnäherung stammendem Anteil des partiellen bzw. totalen Photoionisationsquerschnitt kein Dichroismus auftreten, da das Licht in dieser Näherung nicht als chiraler Partner wechselwirkt.

Der oben erwähnte schwache Zirkulardichroismus im totalen Photoionisationswirkungsquerschnitt stammt also von höheren Ordnungen der Multipolentwicklung des Lichtes (siehe Kap. 2.2.2). Wie von Ritchie in [19] theoretisch gezeigt wurde, können entsprechende Asymmetrien aufgrund der Interferenz zwischen verschiedenen differentiellen Partialwellen des Photoelektrons bereits in den beiden dem Dipolterm folgenden Interferenztermen, dem elektrischen-Dipol-magnetischen-Dipol ($E1M1$) Interferenzterm und elektrischen-Dipol-elektrischen-Quadrupol ($E1E2$) Interferenzterm erscheinen. Jedoch ist der Einfluß dieser gemischten Glieder auf die absolute Größe des Photoionisationswirkungsquerschnittes selbst schon klein, woraus sich der beobachtete schwache Zirkulardichroismus erklärt.

Damit in Dipolnäherung ein dichroitischer Effekt im Photoionisationswirkungsquerschnitt auftritt, ist es nötig, eine neue ausgezeichnete Achse einzuführen, durch die die Ununterscheidbarkeit von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht aufgehoben wird.

Durch die Rotationsrichtung des elektrischen Feldes und die feste Ausbreitungsrichtung der Elektronen kann man mathematisch eine Schraubenlinie definieren. Damit erhält man wieder ein chirales Objekt. Natürlich nur, wenn der Elektronendetektor, nicht senkrecht zur Rotationsachse steht.

In diesem Fall wirkt das zirkular polarisierte Lichtfeld somit auch in Dipolnäherung als chiraler Partner mit freien, unorientierten chiralen Molekülen, und im elektrischen Dipolterm $E1$ der Emission der Photoelektronen kann nach Kapitel 2.1.6 eine Asymmetrie auftreten. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Zirkulardichroismus im partiellen oder totalen Photoionisationswirkungsquerschnitt kann dieser Zirkulardichroismus allerdings nur im sogenannten differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt der

Photoelektronen (siehe Kap. 2.2.4) auftreten, in welchen die Richtungsabhängigkeit der emittierten Photoelektronen eingeht.

Weitere Möglichkeiten dem Photoionisationsprozeß von außen eine zusätzliche Chiralität aufzuzwingen, bestehen in der Ausrichtung von Atomen und Molekülen entlang einer Vorzugsrichtung [20, 21, 29, 30, 73–75], oder in der Polarisierung solcher Targets [77].

2.2.4 Winkelverteilung der Photoelektronen

Bei vielen Untersuchungen ist die resultierende Winkelverteilung der bei der Photoionisation erzeugten Photoelektronen von Bedeutung. Die Emission erfolgt im allgemeinen nicht isotrop in alle Raumrichtungen. Die Winkelverteilung unterscheidet sich zudem für die verschiedenen, an dem Photoionisationsprozeß, beteiligten Anfangs- und Endzustände. Die experimentellen Photoelektronenspektren hängen deshalb von dem auf die Ausbreitungsrichtung des Lichtes bezogenen Winkel ab, unter welchem der Elektronenanalysator die Elektronen detektiert.

Der differentielle partielle Wirkungsquerschnitt für die Elektronenemission in den Raumwinkel Ω , bei Photoionisation von unorientierten atomaren oder molekularen Targets, ist in nichtrelativistischer, Frozen-Core-Modells, unter Annahme der Dipolnäherung gegeben durch [78]

$$\frac{d\sigma_{if}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\alpha_{FS} k a_0^2}{\pi \omega} \left| \langle \psi_{f,k}^{(-)} | \vec{e} \cdot \vec{\nabla} | \psi_i \rangle \right|^2 = M^2, \quad (2.26)$$

wobei ψ_i die Zustandsfunktion des Anfangsorbitals mit der Energie ϵ_i , $\psi_{f,k}^{(-)}$ die Elektronenkontinuumsfunktion mit dem Elektronenimpuls \vec{k} , ω die Energie und \vec{e} die Polarisation des Photons ist.

Das für die Beschreibung verwendete Laborkoordinatensystem hängt von der problem-spezifischen Quantisierungsachse ab. Es ist hier zweckmäßigerweise so angesetzt, daß die Polar- bzw. z-Achse parallel auf zum Polarisationsvektor \vec{e} des Lichtes steht. Der Emissionswinkel θ des auslaufenden Photoelektrons wird bezüglich dieser Achse definiert. Im Fall von zirkular polarisiertem Licht wird der Emissionswinkel θ zwischen der Richtung des auslaufenden Photoelektrons $\vec{k}_{e-}/|\vec{k}_{e-}|$ und der Ausbreitungsrichtung des Photons $\vec{k}_\nu/|\vec{k}_\nu|$ gemessen, wie in Abb. 2.4 dargestellt.

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung zwischen Photonen und unpolarisierten atomaren bzw. molekularen Targets mit nachfolgender Emission von Elektronen oder anderer Teilchen, läßt sich allgemein nach Legendre-Polynomen

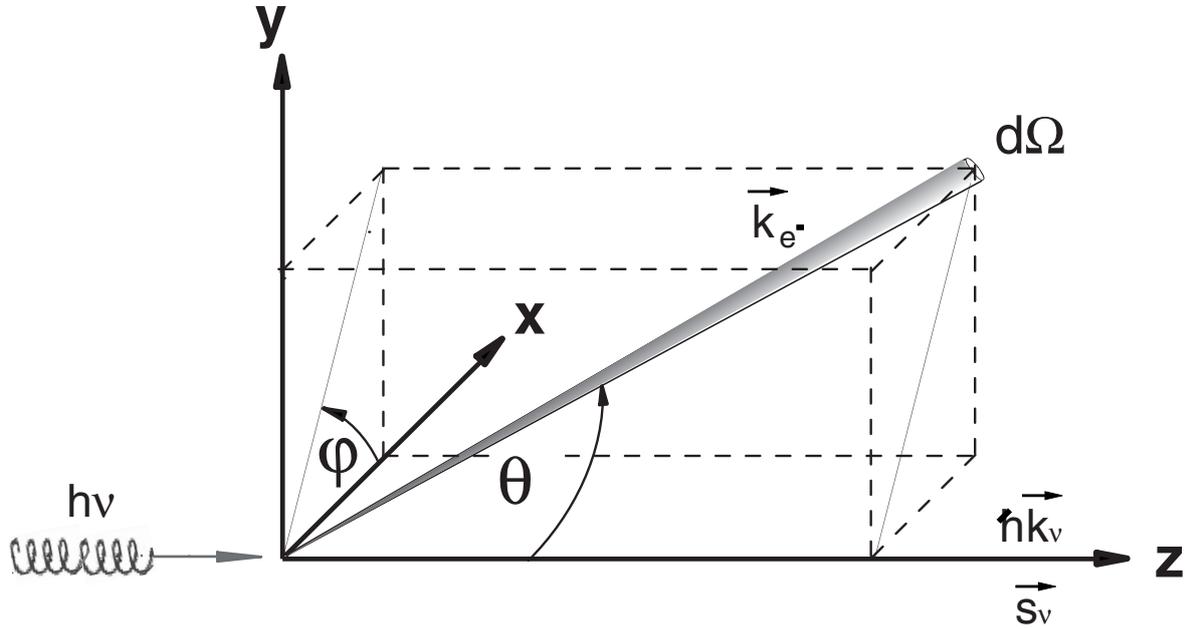


Abbildung 2.4: Laborsystem für die Photoionisation von Molekülen mit zirkular polarisiertem Licht. Die Polar- bzw. z-Achse liegt entlang der Ausbreitungsrichtung $\frac{\vec{k}_\nu}{|k_\nu|}$ des Lichtstrahls. Der Emissionswinkel θ wird zwischen der Richtung des auslaufenden Photoelektrons $\frac{\vec{k}_{e^-}}{|k_{e^-}|}$ und der Ausbreitungsrichtung des Photons $\frac{\vec{k}_\nu}{|k_\nu|}$ gemessen. φ ist der azimutale Winkel des auslaufenden Photoelektrons der bezüglich zur x-z-Ebene gemessen wird.

n-ten Grades P_n entwickeln, die wiederum vom Kosinus des Ausbreitungswinkels θ der auslaufenden Teilchen abhängen [18, 79]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} b_n P_n(\cos \theta) \quad (2.27)$$

mit dem differentiellen (partiellen) Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ und dem totalen (partiellen) Wirkungsquerschnitt⁷ σ . Nach Yang [79] ist die Ordnung n der Legendre-Polynome in Gl. 2.27 durch den Drehimpuls L der einfallenden Teilchen auf $n \leq 2L$ beschränkt. In elektrischer Dipolnäherung ist $L = 1$ und n reduziert sich auf $n \leq 2$.

Gl. 2.27 eingesetzt in Gl. 2.26 ergibt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für

⁷Je nachdem ob ein bestimmter oder alle Ionisationskanäle betrachtet werden, handelt es sich bei $d\sigma/d\Omega$ um den differentiellen oder differentiell partiellen Wirkungsquerschnitt bzw. bei σ um den totalen oder partiellen Wirkungsquerschnitt.

Licht in einem reinen Polarisationszustand, gekennzeichnet durch p ($p = 0$ linear und $p = \pm 1$ zirkular polarisiertes Licht) [18, 80]:

$$\frac{d\sigma_{if}^p(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} I^p(\theta) = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} [P_0(\cos\theta) + b_1^p P_1(\cos\theta) + b_2^p P_2(\cos\theta)] , \quad (2.28)$$

wobei σ_{if} der partielle Wirkungsquerschnitt des Photoionisationsprozesses und $I(\theta)$ die Winkelverteilungsfunktion ist. P_0 , P_1 und P_2 sind die ersten drei Legendre Polynome, mit $P_0(\cos\theta) = 1$, $P_1(\cos\theta) = \cos\theta$ und $P_2(\cos\theta) = (\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2})$. Die Koeffizienten b_1^p und b_2^p , im weiteren auch als Legendrekoeffizienten bezeichnet, sind im hier betrachteten Fall Linearkombinationen von Drehimpulskopplungskoeffizienten und den Photoionisationsmatrixelementen [18, 80]. Die Emission der Photoelektronen erfolgt nach Gl. 2.28 symmetrisch um die z-Achse, ist also unabhängig vom Azimutwinkel φ .

Die bei einem bestimmten Winkel θ aufgenommenen Photoelektronenintensitäten $I_{if}(\theta)$ sind proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$I_{if}(\theta) \sim \frac{d\sigma_{if}}{d\Omega}(\theta) . \quad (2.29)$$

Für unpolarisierte Atomare und Moleküle, die in einem statistisch ungeordneten Zustand sind, und als Ensemble unter Rauminversion invariant sind, verschwindet b_1^p , unabhängig von der Lichtpolarisation, aufgrund der Forderung nach Paritätserhaltung [11, 79, 81]. Damit dies zutrifft, ist es ausreichend, daß die Targetteilchen in Eigenzuständen mit definierter Parität sind, die aber nicht alle notwendigerweise die gleiche Parität haben, oder zu jedem Targetteilchen in einem gemischten Paritätszustand (z. B. einem (R)-Zuckermolekül) ein anderes in dem dazu rauminvertierten Eigenzustand existiert (hier das entsprechende (S)-Zuckermolekül) [18]. Dies ist für atomare und achirale Targets immer erfüllt.

Jedoch verschwindet b_1^p als experimenteller Parameter nicht, falls gleichzeitig [18]:

- die Photonen zirkularpolarisiert sind,
- die Eigenzustände des Targetsystems von undefinierter Parität sind (siehe Kap. 2.1.7),
- die Symmetrie des Targetsystems so niedrig ist, daß das effektive Potential, in dem sich die Photoelektronen bewegen, inäquivalent in Bezug auf den Azimutwinkel⁸ φ' ist, mit einer daraus resultierenden Inäquivalenz der Wellenfunktionen für positive und negative azimuthale Quantenzahlen (m -Quantenzahlen).

⁸Anders ausgedrückt, wenn gilt: $V(r', \theta', \varphi') \neq V(r', \theta', -\varphi')$, wobei V das effektive Molekülpotential ist, und r', θ', φ' die Koordinaten im Molekülsystem sind [18].

b_1^p wird also signifikant, falls die elektrischen Dipolmatrixelemente signifikant von der chiralen Struktur der molekularen Targets abhängen.

Linear polarisiertes Licht

Für linear polarisiertes Licht ($p = 0$) ist somit der Legendrekoeffizient b_1^0 in Gl. 2.28 unabhängig von der Art des Targets identisch Null, und man erhält [11, 18, 80, 82]

$$\frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} [1 + b_2^0 P_2(\cos \theta)] = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 + \beta \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right], \quad (2.30)$$

wobei der Emissionswinkel θ hier der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor des Photonenstrahls und der Richtung der auslaufenden Photoelektronen $\frac{\vec{k}_{e^-}}{|\vec{k}_{e^-}|}$ ist .

Die Anisotropie der Elektronenwinkelverteilung im Laborsystem hängt hier nur vom zweiten Legendrepolynom ab. b_2^0 ist der konventionelle Elektronenasymmetrieparameter β , der die Winkelverteilung der Photoelektronen für linear polarisiertes Licht charakterisiert. Da der differentielle Wirkungsquerschnitt nur positive Werte annehmen darf, gilt für β die Beschränkung: $-1 \leq \beta \leq 2$.

Unter dem sogenannten magischen Winkel θ_{mag} :

$$\theta_{mag} = \arccos \sqrt{1/3} = 54,7^\circ \quad (2.31)$$

verschwindet das zweite Legendre Polynom und der differentielle partielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma_{if}$ wird gleich dem partiellen Wirkungsquerschnitt, normiert auf den Raumwinkel 4π :

$$\frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi}. \quad (2.32)$$

Zirkular polarisiertes Licht

Für zirkular polarisiertes Licht reduziert sich der effektive Asymmetrieparameter $b_2^{\pm 1}$ gegenüber linear polarisiertem Licht um den Faktor $-1/2$ [80], entsprechend zu:

$$b_2^{\pm 1} = -\frac{1}{2}\beta. \quad (2.33)$$

Der Wertebereich des Asymmetrieparameters $b_2^{\pm 1}$ reicht somit von -1 bis $1/2$.

Die im Hinblick auf die hier vorgestellte Arbeit jedoch signifikante Eigenschaft der Winkelverteilung (Gl. 2.28) ist, daß der Legendrekoeffizient $b_1^{\pm 1}$, im Gegensatz zu linear polarisiertem Licht, für zirkular polarisiertes Licht ($p = \pm 1$) nicht automatisch

verschwindet, sondern es gilt [18, 80]:

$$b_1^{\pm 1} = -b_1^{\mp 1} . \quad (2.34)$$

Für achirale Moleküle folgt aber auch hier, daß die Koeffizienten $b_1^{\pm 1}$, aufgrund der existierenden Symmetrieäquivalenz in den azimuthal abhängigen Matrixelementen, wieder verschwindet [18, 80]. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für unorientierte Atome und achirale Moleküle erscheint dann in der üblichen Form [11]:

$$\frac{d\sigma_{if}^{\pm 1}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] . \quad (2.35)$$

Im Gegensatz dazu führt der Symmetriebruch bei chiralen Molekülen (siehe Kap. 2.1.2) zur Aufhebung der Symmetrieäquivalenz in den azimuthal abhängigen Matrixelementen [18, 80]. Für chirale Moleküle werden deshalb von Null verschiedene orientierungsabhängige Koeffizienten $b_1^{\pm 1}$ erwartet [18, 80]. Darüberhinaus bewirken die Symmetrieeigenschaften der azimuthalen Matrixelemente gegenüber Spiegelung, daß der Austausch eines Enantiomers durch seine gespiegelte Form ebenfalls einen Vorzeichenwechsel bei den b_1^p -Koeffizienten verursacht [18, 80]. Der differentielle Wirkungsquerschnitt der Elektronenemission für die Photoionisation chiraler Moleküle mit zirkular polarisiertem Licht lautet dann für das rechtshändige Enantiomer (*R*) [18, 80]:

$$\frac{d\sigma_{if,R}^{\pm 1}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] , \quad (2.36)$$

und für das linkshändige Enantiomer (*S*) [18, 80]:

$$\frac{d\sigma_{if,S}^{\pm 1}(\omega)}{d\Omega} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] . \quad (2.37)$$

Hierbei ist D der von Cherepkov in [83, 84] eingeführte chirale Asymmetrieparameter, der den zirkularen Dichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen charakterisiert. Für den Legendrekoeffizienten $b_1^{\pm 1}$ gilt somit:

$$b_1^{\pm 1}(R) = -b_1^{\pm 1}(S) = \pm D . \quad (2.38)$$

Das Vorzeichen für den Legendrekoeffizienten $b_1^{\pm 1}$ wurde hier so gewählt, wie es auch bei der Auswertung der Meßdaten in dieser Arbeit Verwendung fand.

Die genaue Untersuchung der Legendrekoeffizienten zeigt, daß die $b_1^{\pm 1}$ -Koeffizienten Interferenzterme zwischen geraden und ungeraden l Partialwellen der auslaufenden Elektronen enthalten, d.h. Endzuständen mit undefinierter Parität. Diese kohärent

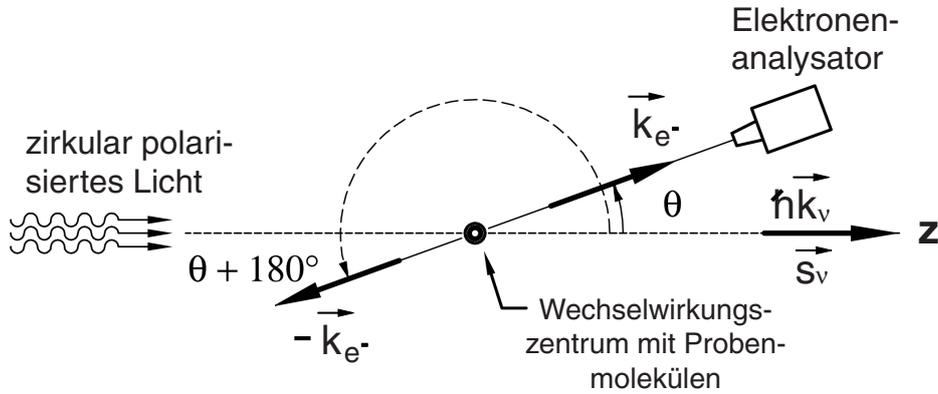


Abbildung 2.5: Idee für eine experimentelle Anordnung zur Aufnahme der drei möglichen CDAD-Signale [1, 71].

überlagerten l-Partialwellen entsprechen somit den in Kap. 2.1.7 geforderten quantenmechanischen Zuständen mit gemischter Parität als Voraussetzung für das Auftreten eines Zirkulardichroismus im Photoionisationsprozeß. Falls die $b_1^{\pm 1}$ -Koeffizienten existieren, liefern sie zu den $b_2^{\pm 1}$ -Termen komplementäre dynamische Informationen über den Photoionisationsprozeß, denn die $b_2^{\pm 1}$ -Terme resultieren aus Interferenzen zwischen Partialwellen gleicher Parität. Deshalb wird die winkelabhängige Untersuchung des Photoionisationsprozesses chiraler Moleküle naturgemäß mehr Informationen liefern können, als ein gleichartiges Experiment an achiralen Molekülen [20, 21].

Der Zirkulardichroismus in der Winkelverteilung Die Änderung des zirkularen Polarisationszustandes des Lichtes und der Wechsel der enantiomeren Form sind zwei äquivalente Methoden, die bei chiralen Molekülen zu einem Vorzeichenwechsel im ersten Legendrekoeffizienten $b_1^{\pm 1}$ des differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnittes (Gl. 2.36 und 2.37) führen. Ein dritter unabhängiger Vorzeichenwechsel ergibt sich aufgrund der $\cos \theta$ -Abhängigkeit in der Photoelektronenwinkelverteilung beim Übergang $\theta \rightarrow \theta + 180^\circ$.

Mit dem Wechsel der Lichthelizität ($\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$), dem Enantiomerwechsel ($R \rightarrow S$) oder dem Wechsel des Emissionswinkels ($\theta \rightarrow \theta + 180^\circ$) lassen sich somit drei unterschiedliche Varianten von Differenzsignalen $CDAD(\theta)$ zur Bestimmung eines CDAD bei der Photoionisation freier, unorientierter, chiraler Moleküle definieren. Man erhält als Differenzsignal [38, 80, 85]:

- für den Wechsel der Lichthelizität $\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$, unter Beibehaltung des Detektionswinkels θ und des Enantiomers (R oder S)

$$CDAD^\pm(\theta) = \frac{d\sigma^{+1}}{d\Omega_R}(\theta) - \frac{d\sigma^{-1}}{d\Omega_R}(\theta) \quad (2.39)$$

$$= -\frac{d\sigma^{+1}}{d\Omega_S}(\theta) + \frac{d\sigma^{-1}}{d\Omega_S}(\theta) \sim \pm 2\sigma D \cos \theta, \quad (2.40)$$

- für den Wechsel des Enantiomers $R \rightarrow S$, unter Beibehaltung des Detektionswinkels θ und der Lichthelizität

$$CDAD^{RS}(\theta) = \frac{d\sigma^{\pm 1}}{d\Omega_R}(\theta) - \frac{d\sigma^{\pm 1}}{d\Omega_S}(\theta) \sim \pm 2\sigma D \cos \theta, \quad (2.41)$$

- für den Wechsel des Emissionswinkels $\theta \rightarrow \theta + 180^\circ$ unter Beibehaltung der Lichthelizität und des Enantiomers (R oder S)

$$CDAD^\theta(\theta) = \frac{d\sigma^{\pm 1}}{d\Omega_R}(\theta) - \frac{d\sigma^{\pm 1}}{d\Omega_R}(\theta + 180^\circ) \quad (2.42)$$

$$= -\frac{d\sigma^{\pm 1}}{d\Omega_S}(\theta) + \frac{d\sigma^{\pm 1}}{d\Omega_S}(\theta + 180^\circ) \sim \pm 2\sigma D \cos \theta. \quad (2.43)$$

Abb. 2.5 zeigt ein Schema für eine mögliche Experimentieranordnung, bestehend aus einem um den Winkel θ drehbarem Elektronenanalysator, einer Quelle für die beiden Enantiomere des zu untersuchenden chiralen Moleküls und einer Lichtquelle für zirkular polarisiertes Licht, mit der die Aufnahme dieser drei CDAD-Signale möglich ist [1, 71]. In Kap. 4 wird beschrieben, wie diese Idee in dieser Arbeit experimentell umgesetzt wurde.

Wegen der $\cos \theta$ -Abhängigkeit des CDAD folgt, daß der Effekt für $\theta = 90^\circ$ verschwindet (siehe Kap. 2.2.3), und im Falle von $\theta = 0^\circ$ maximal wird. Aus der $\cos \theta$ -Abhängigkeit des CDAD und der Unabhängigkeit gegenüber dem azimuthalen Winkel φ folgt weiterhin, daß der CDAD verschwindet, wenn über alle Raumrichtungen gemittelt wird, entsprechend zu:

$$\int \sigma(1 + 2D \cos \theta) d\Omega = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \pm 2\sigma(D \cos \theta) d\theta d\varphi = 0. \quad (2.44)$$

Vorhersagen zum CDAD Der hier beschriebene dichroitische Effekt in der Winkelverteilung tritt schon in reiner elektrischer Dipolnäherung auf, wohingegen die Phänomene der optischen Rotation und der CD in Photoabsorption erst in den

$E1M1$ -Interferenztermen erscheinen und der nächsten Ordnung in α_{FS} entsprechen [86]. Der CDAD sollte deshalb natürlicherweise sehr viel stärker sein. Er ist dabei nicht mit der Spin-Bahn-Wechselwirkung verknüpft. Deshalb wird für diesen Effekt auch keine ausgeprägte Z -Abhängigkeit erwartet, d. h. er sollte auch für chirale Moleküle auftreten, die kein schweres Atom enthalten. Er wird auch ohne Auflösung der aus verschiedenen Feinstrukturturniveaus stammenden Photoelektronen zu beobachten sein, im Gegensatz zu den von der Spin-Bahn-Wechselwirkung direkt abhängigen Effekten der Elektronenspinpolarisation, wie dem Elektronendichroismus [22, 24, 87], oder den von Cherepkov diskutierten dichroitischen Effekten, die bei winkel- und zusätzlich noch spinaufgelösten Photoemissionsmessungen an unorientierten chiralen Molekülen im CDAD der emittierten Photoelektronen erwartet werden. Gemäß der Theorie von Cherepkov [20, 21] läßt sich die spin- und winkelaufgelöste Photoemission freier, unorientierter, chiraler Moleküle durch 10 linear unabhängige Parameter beschreiben; im Gegensatz zu Atomen und nichtchiralen Molekülen, wo nur 5 dynamische Parameter⁹ zur Verfügung stehen. Für die spin- und winkelaufgelöste Photoemission freier, unorientierter, chiraler Moleküle gibt es also neben dem in dieser Arbeit untersuchten neuen D -Parameter, welcher den CDAD charakterisiert, noch 4 weitere zusätzliche dynamische Parameter. Diese 4 Parameter geben zusätzliche Informationen über die auftretende Spinpolarisation der Photoelektronen. Der die transversale Spinpolarisationskomponente senkrecht zur Reaktionsebene charakterisierende dynamische Parameter hängt dabei, wie der Parameter D , von der Lichthelizität ab.

Die Größe des chiralen Winkelverteilungsparameters D hängt von der Molekülstruktur, den Quantenzahlen des ionisierten Subniveaus und von der Photonenenergie ab. Sie ist proportional zu den Differenzen zwischen Paaren von Dipolmatrixelementen, die sich in den Vorzeichen bezüglich aller Bahndrehimpulsprojektionen unterscheiden [18, 20, 21, 80]. Eine realistische Abschätzung dieser Differenzen ist schwierig [29, 84]. Sie sollten aber proportional zu einem von Rich *et al.* in [22] diskutierten Asymmetriefaktor η sein [20, 21], der für elastische Elektronenstreuung an chiralen Molekülen erwartet wird und vom Grad der Dissymmetrie der Moleküle abhängt. Im speziellen Fall von verdrehtem Ethylen wurde von Rich für η eine Größe von 10^{-2} abgeschätzt, wobei höhere Werte nicht ausgeschlossen wurden. Für den hier vorgestellten CDAD waren Effekte in eben dieser Größenordnung zu erwarten [20, 21, 28] und sollten damit meßtechnisch gut zugänglich sein. Im Gegensatz dazu sollten, falls die Feinstrukturkomponenten des ionischen Endzustandes nicht aufgelöst werden können, die von der Spin-Bahn-Wechselwirkung abhängigen Spinpolarisationseffekte bei den Photoelektronen nur von der Größenordnung $\eta(\alpha_{FS}Z)^2$ sein.

⁹Dies sind der partielle Wirkungsquerschnitt, der Winkelasymmetrieparameter β sowie die drei, die Spinpolarisation der Photoelektronen, charakterisierenden Parameter.

Erst in den letzten Jahren wurden entscheidende Fortschritte bei der für eine quantitative Vorhersage des Effektes notwendigen Berechnung von Kontinuumszuständen für ionisierte Moleküle mit intrinsisch niedriger Symmetrie erzielt. Die ersten quantitativen Berechnungen zum CDAD für Valenzschalenphotoionisation einiger repräsentativer chiraler Moleküle wurden von Powis durchgeführt und lassen für die betrachteten Moleküle Effekte in der Größenordnung bis zu mehreren 10% erwarten, mit einer starken Abhängigkeit vom Anfangszustand [80, 85]. Kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit wurden von einer anderen Gruppe für weitere chirale Moleküle Vorhersagen zum CDAD in der Größenordnung von mehreren Prozent vorgestellt [14, 88]. Auch hier wurden starke Abhängigkeiten vom Anfangszustand erwartet. Es muß an dieser Stelle bemerkt werden, daß die hier zitierten quantitativen Abschätzungen zum CDAD [14, 80, 85, 88] erst nach Abschluß der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen zur Verfügung standen. Als Anhaltspunkte für die mögliche Größe des Effekts existierten also nur die Abschätzungen in [20, 21, 28].

Experimentelle Untersuchungen zum dynamischen Verhalten des CDAD sollten ein tieferes Verständnis zu den Abhängigkeiten des CDAD auf die molekularen Anfangszustände und die ionischen Endzustände liefern. Daneben sollten sich aus solchen Studien auch Aussagen zu Abhängigkeiten des Effektes in Bezug auf die molekulare Struktur und die molekulare elektronische Struktur der chiralen Targetmoleküle ergeben.

Kapitel 3

Die Probensubstanzen

Die Auswahl einer geeigneten Probensubstanz ist für den Nachweis des zirkularen Dichroismus bei freien unorientierten chiralen Molekülen von großer Bedeutung.

Um ein Verständnis für die Mechanismen des CDAD zu entwickeln, ist es naheliegend, möglichst einfach aufgebaute Moleküle zu untersuchen, da für solche Moleküle die gesuchten Effekte am deutlichsten zu Tage treten. Außerdem gestalten sich dann Modellrechnungen einfacher, da die Berechnung des hier betrachteten CDAD für chirale Moleküle die Einbeziehung von Kontinuumsendzuständen für ionisierte Moleküle mit intrinsisch niedriger Symmetrie erfordert und daher kompliziert ist [29, 84]. Vor Beginn der Arbeit existierten selbst für sehr einfache bzw. fiktive chirale Moleküle noch keine realistischen Abschätzungen zum CDAD (siehe Kap. 2.2.4). Es gab somit weder quantitative Aussagen zur Größe des Effektes, noch zum Einfluß der molekularen Struktur oder zu einer möglichen Korrelation zwischen CDAD und NCD. Lediglich qualitative Abschätzungen zur erwarteten Größe des Effektes, unter Annahme bestimmter Modellparameter, waren bis dahin bekannt [20, 21, 28] (siehe Kap. 2.2.4). Erst nach Abschluß der Messungen wurden von Powis [80, 85] und Stener *et al.* [14, 88] für einige chirale Moleküle quantitative Rechnungen vorgestellt (siehe Kap. 2.2.4). Für die hier zur Untersuchung des CDAD verwendeten chiralen Moleküle Kampfer und Bromkampfer gibt es gegenwärtig allerdings noch keine Vorhersagen der Theorie.

Um das Experiment zum CDAD nicht schon durch ungeeignete Probenmoleküle scheitern zu lassen, wurden an die chiralen Substanzen folgende Bedingungen gestellt:

- 1) Die zu untersuchenden chiralen Moleküle sollen in beiden enantiomerischen Formen in möglichst hoher Reinheit vorliegen.

- 2) Die Substanzen müssen sich verdampfen lassen, und den benötigten Dampfdruck für die Gasphasenuntersuchungen entwickeln. Um die Komplexität der Probenpräparation zu reduzieren, sollte sich der benötigte Dampfdruck schon bei relativ geringer Erwärmung entwickeln, und die Substanzen sollten nach Möglichkeit ungiftig sein.
- 3) Beim Verdampfen dürfen die Moleküle nicht racemisieren oder sich zersetzen.
- 4) Die Substanzen sollen leicht zu beschaffen sein. Wünschenswert ist ihre kommerzielle Verfügbarkeit.
- 5) Mindestens zwei chirale Moleküle sollten untersucht werden, um Informationen über den Einfluß der molekularen Struktur bzw. der elektronischen Struktur auf den Effekt zu erhalten. Es wird erwartet, daß der chirale D Parameter für den CDAD von unorientierten chiralen Molekülen proportional zu einem von Rich *et al.* diskutierten charakteristischen Faktor η ist [22], der vom Dissymmetrie-grad der Molekülstruktur abhängt (siehe Kap. 2.2.4).
- 6) Um prüfen zu können, ob die Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe Kap. 2.2.4), die Ursache für die Entstehung des Elektronendichroismus [24, 25, 89] und vieler Phänomene in der Photoemission ist [40, 42], wirklich einen verschwindenden Einfluß auf den CDAD hat, sollte eine der zu untersuchenden Substanzen mindestens ein schweres Atom pro Molekül (mit der Ordnungszahl $Z \geq 30$) enthalten. Bei Abhängigkeit des Effektes von der Spin-Bahn-Wechselwirkung müßte der Effekt mit der Ordnungszahl der beteiligten Atome zunehmen, ansonsten unabhängig von ihr in der selben Größenordnung liegen. Jedoch wurden in diesem Zusammenhang bei CDAD-Messungen an adsorbierten achiralen CH_3I , die an einer Oberfläche ausgerichtet waren, entsprechend der Vorhersage der Theorie keine Unterschiede zwischen SO-aufgespaltenen Endzuständen festgestellt [90].

Kommerziell ist inzwischen eine große Auswahl an chiralen Substanzen erhältlich. Allein von der Firma Aldrich [91] werden über 1000 chirale Verbindungen angeboten. Die überwiegende Zahl dieser chiralen Moleküle sind jedoch organische Verbindungen, die nur aus leichten Atomen wie C, O, N und H aufgebaut sind. Von den wenigen Verbindungen, die ein schweres Atom enthalten, scheidet darüberhinaus viele aus, weil sie nicht verdampfbar sind oder ihnen eine Angabe zur Verdampfbarkeit fehlt, da oft nur ihr Verhalten in Lösung relevant ist. Bei der Suche nach geeigneten Substanzen konnte auf Vorarbeiten zum CDAD aus der eigenen Gruppe [92] sowie auf Erfahrungen der Arbeitsgruppe Kessler aus Münster, die Untersuchungen zum Elektronendichroismus an chiralen Molekülen [24, 25] durchführte, zurückgegriffen werden.

Letztlich fiel die Entscheidung auf zwei kommerziell erhältliche Substanzen, mit denen auch schon in den erwähnten Vorgängergruppen erfolgreich experimentiert wurde, nämlich reines Kampfer ($C_{10}H_{16}O$), und seine bromierte Form, das Endo-(3)-Bromkampfer ($C_{10}H_{15}BrO$), im folgenden mit Bromkampfer bezeichnet. Beide Substanzen gehören zur Substanzklasse der Terpene.

3.1 Terpene

Terpene sind gesättigte bicyclische Verbindungen, die sich aus einem Sechsring, bei Cyclohexan C_6H_{12} in Sesselkonformation [Symmetrie D_{3d} [93]], und einer Methylenbrücke ($-CH_2-$) zusammensetzen, und die zusätzlich durch drei Methylgruppen und ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom substituiert sind. Die Methylenbrückenbildung führt dabei zuerst auf das Norbornan C_6H_{12} , welches damit das Grundgerüst der Terpene bildet. In Abb. 3.1 sind die Strukturformeln von Cyclohexan (oberes Teilbild) und von Norbornan (mittleres Teilbild) dargestellt. Ausgehend von der allgemeinen Konvention, sind die *Ecken* des Molekülgerüsts mit Kohlenstoffatomen besetzt, und nicht gezeichnete Bindungen mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Durch die Substitution an Cyclohexan zeigt der Sechsring keine Sesselkonformation mehr [93]. Aus Norbornan entsteht unter anderem das auch in der Natur (in ätherischen Ölen) vorkommende Terpen Kampfer [94].

Kampfer ist ein chirales Molekül (siehe Kap. 2.1.1), welches nur aus den leichten Atomen C, H und O besteht. Abb. 3.1 (unteres Teilbild, links) zeigt die Strukturformel und die geometrische Struktur des (S)-Enantiomers von Kampfer [(S)-(-)-Kampfer]. Die beiden $-CH_3$ -Gruppen befinden sich im Falle des Kampfers an der Methylen ($-CH_2-$)-Brücke.

Bromkampfer wird durch einfache Substitution eines H-Atoms durch das schwerere Br-Atom ($Z = 35$) in den Kampfermolekülen gebildet. Dieses ist kovalent an das chirale Kampfergerüst gebunden. Abb. 3.1 (unteres Teilbild, rechts) zeigt die (S)-Form von Bromkampfer, das ([1*S*]-endo)-(-)-3-Bromkampfer.

Beide Moleküle sind optisch aktiv und besitzen zwei chirale Zentren. Die chiralen Zentren sind in den Strukturformeln von Abb. 3.1 grau unterlegt. Die Enantiomere beider Moleküle konnten von der Fa. Sigma-Aldrich [91] in einer Reinheit von $\geq 98\%$ bezogen werden. Ihr Aggregatzustand ist fest. Sie bestehen aus kleinen farblosen Kristalliten. Sowohl Kampfer als auch Bromkampfer lassen sich verdampfen, ohne daß eine Racemisierung bzw. Zersetzung auftritt [24, 25]. Kampfer entwickelte mit der verwendeten Apparatur den benötigten Dampfdruck von bis zu $\approx 3 \times 10^{-4}$ mbar bei

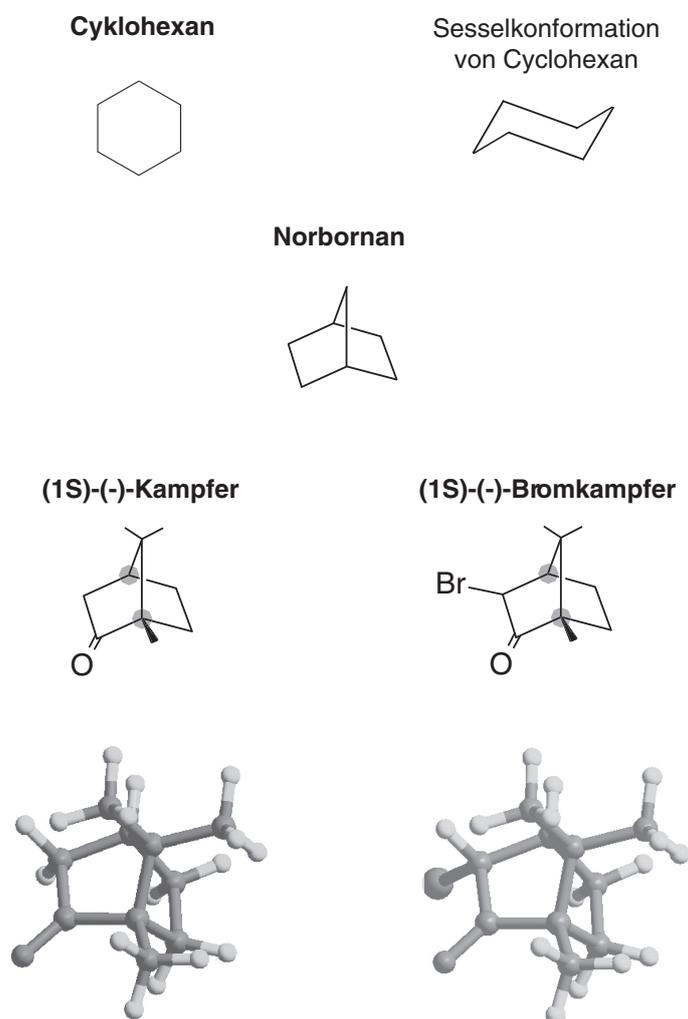


Abbildung 3.1: Oben: Strukturformel [91] und Sesselkonformation von Cyclohexan C_6H_{12} . Mitte: Strukturformel von Norbornan C_7H_{12} [91]. Unten: Strukturformeln [91] und molekulare Struktur der (S)-Enantiomere der in dieser Arbeit untersuchten chiralen Moleküle Kampfer und Bromkampfer. Die chiralen Zentren von Kampfer und Bromkampfer sind in den Strukturformeln grau unterlegt.

etwa 50° . Bei Bromkampfer wurde dieser Dampfdruck bei einer Temperatur von ca. 70° erreicht. Beide Substanzen sind ungiftig. Ihre Dämpfe sind lediglich stark reizend. Weitere physikalische und chemische Eigenschaften finden sich in den entsprechenden Datenblättern [91, 94].

Es war zu erwarten, daß die Ähnlichkeit von Kampfer und Bromkampfer besonders für die Untersuchung der Abhängigkeit des CDAD von der molekularen elektronischen Struktur geeignet ist. Ein zusätzlicher Vorteil für einen solchen Vergleich ist die feste Brückenstruktur beider Moleküle, welche Ungenauigkeiten, die durch das Auftreten von Mehrfachkonformationen entstehen können, natürlicherweise eliminiert. Darüberhinaus sollte ein möglicher spinabhängiger Effekt bei Bromkampfer, aufgrund des schweren Br-Atoms ($Z = 35$), beträchtlich stärker als bei Kampfer sein [24–26].

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Ziel des in diesem Kapitel vorzustellenden experimentellen Aufbaus waren der erstmalige Nachweis und weiterführende Studien des von der Theorie vorhergesagten CDAD bei der Valenzschalenphotoionisation freier, unorientierter Moleküle. Nach den in Kapitel 2.2.4 aufgestellten Bildungsvorschriften für eine Asymmetrie A_{CDAD} zur Bestimmung des CDAD sind die Energie und die Polarisation der Photonen sowie die kinetische Energie und die Richtungen der emittierten Photoelektronen als experimentelle Parameter zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut, in der chirale Bromkampfer- und Kampfermoleküle in definierter Händigkeit mit zirkular polarisiertem VUV-Licht ionisieren und die resultierenden Photoelektronen mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie energie- und winkelaufgelöst analysiert werden. Um ausschließlich die Effekte, die von der molekularen Chiralität der Targetmoleküle stammen, zu untersuchen, wurden die Experimente an Molekülen in der Gasphase durchgeführt wo diese natürlicherweise unorientiert und nicht-aligned¹ sind. Die Experimentieranordnung ist außerdem so zu gestalten, daß sich apparative Asymmetrien so gut wie möglich selbst eliminieren.

Der experimentelle Aufbau besteht aus drei Teilen:

- Einer Quelle für zirkular polarisiertes VUV-Licht mit durchstimmbarer Energie (siehe Kap. 4.1)
- Der geheizten Probenquelle, zum Überführen der Targetmoleküle in die Gasphase und zum nachfolgenden Transfer zum Wechselwirkungszentrum (siehe Kap. 4.2.1)
- Dem Elektronendetektionssystem zur winkel- und energieaufgelösten Erfassung der auslaufenden Photoelektronen (siehe Kap. 4.3)

¹Das Alignment beschreibt die symmetrische Ungleichverteilung der magnetischen Zustände.

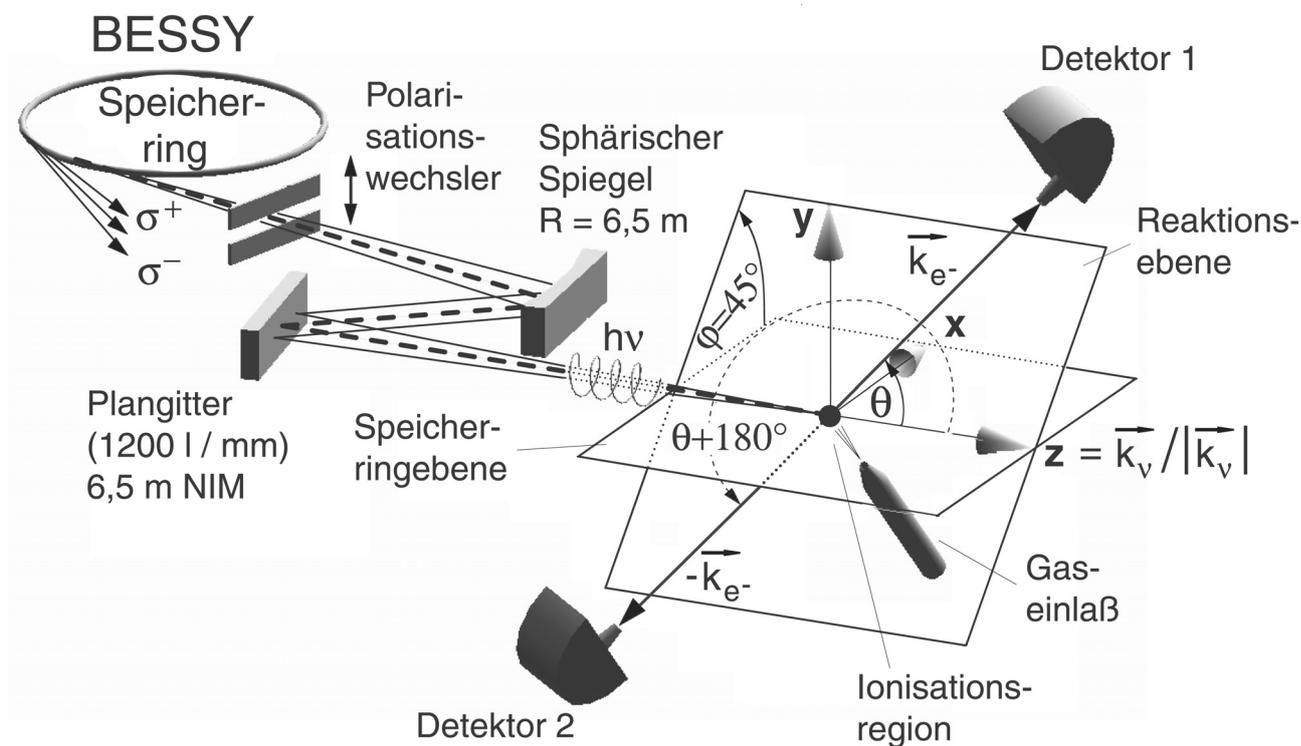


Abbildung 4.1: Schema des experimentellen Aufbaus am 6,5 m Normal-Incidence Monochromator (NIM) am BESSY I. Die Abbildung zeigt das gewählte Laborkoordinatensystem, dessen z-Achse mit der Ausbreitungsrichtung der Photonen $\vec{k}_\nu/|\vec{k}_\nu|$, und dessen x-Achse in der Speicherringebene (der Horizontalen) liegt. Die Richtung des einfallenden Lichtes $\vec{k}_\nu/|\vec{k}_\nu|$ spannt zugleich mit dem Photoelektronenimpuls $\hbar\vec{k}_{e^-}$ die verwendete Reaktionsebene auf, die um den azimuthalen Winkel $\varphi = 45^\circ$ bezüglich zur x-z-Ebene gedreht ist. θ ist der Emissionswinkel, der in die Reaktionsebene auslaufenden Photoelektronen, relativ zur Strahleinfallsrichtung $\vec{k}_\nu/|\vec{k}_\nu|$ bzw. zur z-Achse.

Die in Abb. 2.4 gezeigte Reaktionsgeometrie wurde am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung I (BESSY I) in einem experimentellen Aufbau realisiert, welcher in Abb. 4.1 schematisch dargestellt ist. Er erlaubt die winkel- und energieaufgelöste Untersuchung von Photoelektronen bei feststehender Lichtquelle.

Die in einem Ablenkmagneten (Englisch: *bending magnet*) des BESSY I-Speicherrings entstehende Synchrotronstrahlung (Englisch: *synchrotron radiation*) durchläuft einen 6,5 m Normal-Incidence-Monochromator (siehe Kap. 4.1.2). Der danach im VUV-Wellenlängenbereich monochromatisierte Photonenstrahl trifft im Reaktionszentrum auf einen effusiven Gasstrahl aus Kampfer- bzw. Bromkampfermolekülen mit definierter Händigkeit, der in einem beheizten Gassystem erzeugt wird (siehe Kap. 4.2.1).

Die im Wechselwirkungsbereich ausgelösten Photoelektronen werden in alle Raumrichtungen emittiert. Die Reaktionsebene in diesem Experiment, die von der Einfallrichtung des monochromatisierten Photonenstrahls $\vec{k}_\nu/|\vec{k}_\nu|$ (siehe Kap. 4.1.2) und den auslaufenden Photoelektronen mit dem Impuls $\hbar\vec{k}_{e^-}$ aufgespannt wird, ist um den Winkel $\varphi = 45^\circ$ gegenüber der Hauptachse (der langen Achse) der Ellipse gedreht, die der elektrische Vektor der elliptisch polarisierten Lichtwelle durchläuft. Im speziellen Fall des aus dem 6,5 m NIM kommenden monochromatisierten Lichtes liegt die Hauptachse (die lange Achse) der Polarisationsellipse in der Speicherringebene [95–98]. Entsprechend wurde für diese Arbeit ein rechtshändiges Laborkoordinatensystem gewählt, dessen z-Achse mit der Ausbreitungsrichtung der Photonen $\vec{k}_\nu/|\vec{k}_\nu|$ (siehe Kap. 2.2.4) und dessen x-Achse in der Speicherringebene liegt (siehe Anhang 8.4.2). Die Richtung der in die Reaktionsebene auslaufenden Photoelektronen ist durch die Emissionswinkel θ bzw. $\theta + 180^\circ$ der Elektronen relativ zum einfallenden Lichtstrahl bzw. der z-Achse gegeben. Die winkel- und energiselektive Auswahl der unter den Winkeln θ und $\theta + 180^\circ$ mit einer bestimmten kinetischen Energie E_{kin} auslaufenden Photoelektronen geschieht gleichzeitig mit einer um eine gemeinsame Achse drehbaren Doppелеlektronenanalysatoreinheit (siehe Kap. 4.3). φ ist somit in diesem Koordinatensystem der azimuthale Winkel der auslaufenden Photoelektronen, gemessen bezüglich zur x-z-Ebene.

Für die in Abb. 4.1 gewählte Reaktionsgeometrie ergeben sich wesentliche Vereinfachungen für die Beziehungen der in dieser Arbeit zu messenden differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte. Im allgemeinen Fall von elliptisch polarisierter oder partiell polarisierter Strahlung geht in den differentiellen Photoionisationsquerschnitt von freien unorientierten Atomen und Molekülen neben dem Emissionswinkel θ auch die Polarisation der Strahlung und die azimuthale Orientierung der Reaktionsebene ein [21, 52, 79, 99–108]. Jedoch verschwindet im differentiellen Wirkungsquerschnitt der unter anderem vom Azimuth abhängige Term, wenn die Reaktionsebene um $\varphi = 45^\circ$ gegenüber der großen Hauptachse der Ellipse gedreht ist, die der elektrische Feldvektor der elliptisch polarisierten Lichtwelle durchläuft. Dieses Verhalten wird im Anhang 8.4.2 ausführlich behandelt. Unter diesem quasimagischen Winkel vereinfachen sich die Beziehungen für die zu messenden differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte auf:

$$\frac{d\sigma_{if,R}^{S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta) = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos\theta) + S_3 D \cos\theta \right]. \quad (4.1)$$

Diese Gl. ist die im Anhang 8.4.2 hergeleitete Gl. 8.22. Sie unterscheidet sich lediglich durch den zusätzlich eingehenden Stokes-Parameter² S_3 , der den Grad der vorhandenen Zirkularpolarisation des verwendeten monochromatisierten Lichtes angibt, von

²Eine Beschreibung über die Stokes-Parameter und ihre Verwendung wird in Anhang 8.3 gegeben.

den, durch die Gl. 2.35, 2.36 und 2.37 gegebenen Ausdrücken, welche die differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte für die Photoionisation mit vollständig zirkular polarisiertem Licht beschreiben (siehe Anhang 8.4.2). Um diese Reaktionsgeometrie zu erhalten, weist die Drehachse der Analysatoreinheit eine Neigung von 45° relativ zu den Achsen der Polarisationsellipse des Lichtes auf und steht senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Photonenstrahl (siehe Abb. 4.1).

Die im Reaktionszentrum zurückbleibenden Rest-Ionen können mit der hier verwendeten Meßapparatur nicht untersucht werden und bleiben daher unbeobachtet.

Im weiteren Verlauf werden die einzelnen Komponenten der Apparatur detailliert erläutert, wobei zuerst die Eigenschaften der Lichtquelle vorgestellt werden (siehe Kap. 4.1), soweit sie für das Experiment von Bedeutung sind. Nacheinander folgen dann die Beschreibungen zum Vakuumsystem (siehe Kap. 4.1.3), zum Gassystem (siehe Kap. 4.2.1) und abschließend zur Elektronenanalysatoreinheit (siehe Kap. 4.3).

4.1 Lichtquelle

Die für das Photoionisationsexperiment benötigte Strahlung muß den folgenden Anforderungen genügen:

- Die Valenzschalenphotoionisation von freien chiralen Kampfer- und Bromkampfermolekülen erfordert VUV-Licht mit Wellenlängen deutlich unterhalb der ersten Ionisationsschwelle von 8,95 eV [92, 109–111].
- Sie muß einen möglichst hohen Zirkularpolarisationsgrad aufweisen, um eine genaue Analyse der Daten zu ermöglichen, und den Vergleich mit den Vorhersagen der Theorie zu erleichtern.
- Um den statistischen Anforderungen zu genügen, und die Meßdauer dennoch in einem vernünftigen Rahmen zu halten, wird ein hoher Photonenfluß angestrebt.
- Die Lichtquelle soll durchstimmbar sein, um systematische Studien bezüglich der Abhängigkeit des CDAD gegenüber der Photonenenergie durchführen zu können.
- Sie muß eine ausreichende spektrale Reinheit aufweisen. Die Bandbreite der Lichtquelle (absolute Energieauflösung) sollte dabei nach Möglichkeit die Energieauflösung des verwendeten Elektronenanalysators überbieten.

Herkömmliche Lichtquellen, wie Gasentladungslampen oder Lasersysteme, genügen diesen Punkten nicht. Zum einen sind sie nicht oder nur begrenzt durchstimmbare, oder sie reichen nicht in den VUV-Bereich. Zum anderen ist die Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht auf konventionelle Weise im VUV-Bereich, aufgrund von einsetzenden Absorptionsbanden und des daraus resultierenden Fehlens von geeigneten Transmissionspolarisationsoptiken, wie z. B. $\lambda/4$ -Plättchen, auf Wellenlängen oberhalb von 110 nm beschränkt. Jedoch steht mit der Synchrotronstrahlung eine Strahlungsart zur Verfügung die auch im hier benötigten VUV-Wellenlängenbereich unterhalb von 110 nm, alle oben aufgeführten Anforderungen erfüllt. Auf die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung wird jetzt genauer eingegangen, soweit sie für die vorliegende Arbeit wichtig sind.

4.1.1 Synchrotronstrahlung

Werden elektrisch geladene Teilchen beschleunigt, so senden sie elektromagnetische Strahlung aus. Synchrotronstrahlung ist elektromagnetische Strahlung, die bei der Beschleunigung relativistischer Teilchen auf gekrümmte Bahnen entsteht [112–115].

Die Erzeugung der Synchrotronstrahlung geschieht üblicherweise bei der Zentripetalbeschleunigung relativistischer Teilchen durch Ablenkmagneten. Für den *klassischen* Fall, also Teilchengeschwindigkeiten v , die klein sind im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit c ($\beta = v/c \ll 1$), würde sich dafür eine dipolförmige Abstrahlcharakteristik der elektromagnetischen Strahlung, mit maximaler Abstrahlung senkrecht zur beschleunigenden Kraft, ergeben [Abb. 4.2(a)]. Für relativistische Teilchengeschwindigkeiten ($\beta \approx 1$) verformt sich die Abstrahlcharakteristik jedoch, aufgrund der Lorentztransformation, dramatisch zu einer in Bewegungsrichtung des Teilchens zeigenden Keule [Abb. 4.2(b)].

Für die Forschung herausragende Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sind [117]:

- **die stark begrenzte räumliche Ausdehnung:** Die relativistische Geschwindigkeit der Elektronen verursacht eine Abstrahlung der Synchrotronstrahlung in Vorwärtsrichtung in einen sehr kleinen Raumwinkel (Abb. 4.2). Der Öffnungswinkel Θ für die vertikale Ausleuchtung ist dabei gegeben durch [118]

$$\theta \approx \frac{mc^2}{E}, \quad (4.2)$$

und beträgt typischerweise nur wenige mrad. Die scharfe Bündelung der Synchrotronstrahlung führt zu einem hohen Photonenfluß am Probenort.

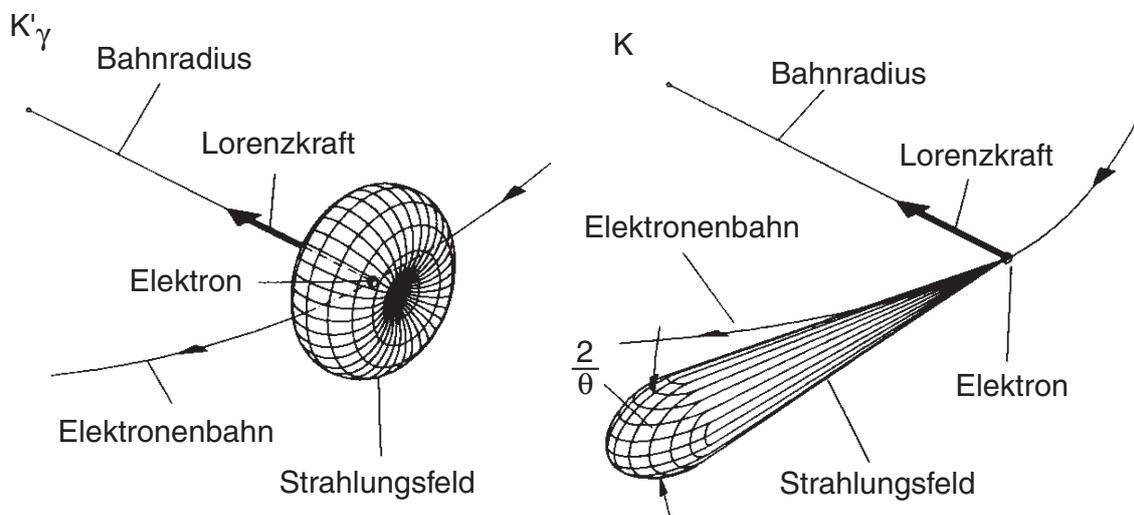


Abbildung 4.2: a) Dipolstrahlung im Ruhesystem des Elektrons K'_{γ} . b) Abstrahlcharakteristik im Laborkoordinatensystem K für relativistische Teilchengeschwindigkeiten: Verzerrung des torusförmigen Dipols in der Bewegungsrichtung der Elektronen zu einer Keule mit dem Öffnungswinkel $2/\theta$ [116].

- **das kontinuierliche Energiespektrum:** Es erstreckt sich vom Infraroten über das VUV-Licht bis in den harten Röntgenbereich. Damit sind prinzipiell die Bindungsenergien aller Elektronen in Atomen und Molekülen zugänglich.
- **die definierte Zeitstruktur:** Die Emission des Synchrotronlichts erfolgt in kurzen Lichtblitzen, wobei der zeitliche Abstand typischerweise im Bereich von 2 ns liegt.
- **die Polarisation:** Die Synchrotronstrahlung ist in der Bahnebene vollständig linear, unter- und oberhalb der Bahnebene dagegen elliptisch bzw. zirkular polarisiert [112]. Auf diese für das Experiment wesentliche Eigenschaft wird im nächsten Kapitel (siehe Kap. 4.1.1) noch näher eingegangen.
- **die Vorhersagbarkeit:** Die Eigenschaften einer Synchrotronstrahlungsquelle lassen sich sehr genau berechnen.

Polarisation

Eine für die Untersuchung des CDAD bei Valenzschalenphotoionisation freier, unorientierter chiraler Kampfer- und Bromkampfermoleküle herausragende Eigenschaft der

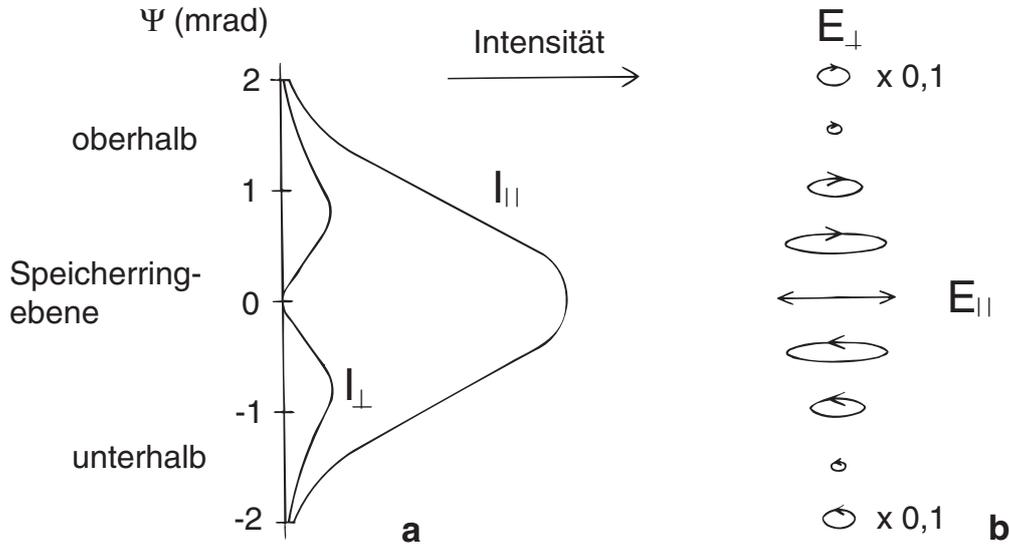


Abbildung 4.3: Intensität und Polarisation der von einem Ablenkmagneten emittierten Synchrotronstrahlung, für sich im Uhrzeigersinn im Speicherring kreisende Elektronen (von oben geschaut). Die sich ergebenden Polarisationsellipsen sind für einige ausgewählte Abstrahlwinkel Ψ auf der rechten Seite dargestellt [115].

Synchrotronstrahlung ist ihre vollständige Polarisation [112]. Der Typ der Polarisation hängt dabei von der Bewegungsrichtung der kreisenden Elektronen bzw. ihrer Emissionsrichtung ab. Wie bereits die Theorie von Schwinger zeigt [113], läßt sich die Synchrotronstrahlung als kohärente Überlagerung zweier zueinander senkrecht linear polarisierter Feldkomponenten ($\vec{E}_{||}$ und \vec{E}_{\perp}) beschreiben, die in der Phase um $\frac{\pi}{2}$ gegeneinander verschoben sind, wobei $\vec{E}_{||}$ parallel und \vec{E}_{\perp} senkrecht zur Bahnebene der umlaufenden Elektronen steht.

Damit läßt sich für eine gegebene Wellenlänge λ und einen azimuthalen (vertikalen) Beobachtungswinkel ϕ die Intensitätsverteilung $I(\lambda, \psi)$ der Synchrotronstrahlung in zwei Intensitäten $I_{||}$ und I_{\perp} zerlegen, entsprechend zu

$$I(\lambda, \psi) \sim I_{||} + I_{\perp} , \quad (4.3)$$

mit ψ als Winkel zwischen der Beobachtungslinie und seiner Projektion auf die Bahnebene. $I_{||}$ bezieht sich dabei auf $\vec{E}_{||}$ und I_{\perp} auf \vec{E}_{\perp} . $I_{||}$ und I_{\perp} besitzen eine charakteristische Winkelverteilung senkrecht zur Bahnebene [115]. In Abb. 4.3(a) sind zwei typische Winkelverteilungskurven für die beiden Teilintensitäten als Funktion von ψ dargestellt. Der Grad der Linearpolarisation der Synchrotronstrahlung ist gegeben durch [112]

$$P_{lin}(\lambda, \psi) = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}} . \quad (4.4)$$

Aus Abb. 4.3(a) ist ersichtlich, daß die Strahlung in der Bahnebene vollständig linear polarisiert ist, da I_{\parallel} bei $\psi = 0^\circ$ ein Maximum besitzt und I_{\perp} dort verschwindet. Für Emissionen ober- und unterhalb der Bahnebene jedoch werden die Intensitäten der beiden Feldkomponenten mit wachsendem Vertikalwinkel ψ asymptotisch gleich. Deshalb ist die Strahlung dort elliptisch polarisiert, mit einem hohen Anteil an zirkularer Polarisation [119, 120]. Wie in Abb. 4.3(b) gezeigt, beobachtet ein in Richtung der Lichtquelle blickender Betrachter für im Uhrzeigersinn kreisende Elektronen im Speicherring oberhalb der Bahnebene einen sich im Uhrzeigersinn drehenden und unterhalb der Bahnebene einen sich entgegen dem Uhrzeigersinn drehenden elektrischen Feldvektor \vec{E} [115], wobei hier $\vec{E} = \vec{E}_{\parallel} + \vec{E}_{\perp}$ ist. Übereinstimmend zur optischen Definition der Polarisation (siehe Kap. 2.1.3) wird der erste Fall als rechts- und der zweite Fall als linkselliptische Polarisation bezeichnet. Entsprechend erhält man bei gleicher Größe von \vec{E}_{\parallel} und \vec{E}_{\perp} rechts bzw. linkszirkular polarisiertes Licht. In dieser Arbeit wird allerdings die Definition für die Lichtpolarisation verwendet, die sich aus der Helizität der Photonen ergibt (siehe Kap. 2.1.3).

Die Polarisationseigenschaften der Synchrotronstrahlung wurden bei dem in dieser Arbeit verwendeten 6,5 m-NIM von BESSY I ausgenutzt, was im folgenden näher erläutert wird (siehe Kap. 4.1.2).

4.1.2 Monochromator

Für spektroskopische Untersuchungen, wie im Fall der vorliegenden Arbeit, ist es notwendig, aus dem in den Ablenkmagneten eines Speicherrings erzeugtem breiten kontinuierlichen Energiespektrum bestimmte Photonenenergien in der erforderlichen spektralen Reinheit herauszufiltern (siehe Kap. 4.1).

Zu diesem Zweck durchläuft die erzeugte Synchrotronstrahlung im Anschluß an die Ablenkmagnete dahinter angeordnete Strahlrohre (Englisch: *beamlines*), die verschiedene optische Elemente enthalten. Herzstück eines solchen Strahlrohres bildet dabei ein Monochromator, mit dem sich die gewünschten Photonenenergien in der erforderlichen Auflösung einstellen lassen. Aus technischen Gründen müssen Monochromatoren auf ausgewählte Wellenlängenbereiche optimiert werden, mit einem dann möglichst hohen Photonenfluß und/oder einer hohen energetischen Auflösung.

Am BESSY I stand für die Untersuchung des CDAD im VUV-Energiebereich der 6,5 m Normal-Incidence Monochromator (NIM) für mehrere Strahlzeiten zur Verfügung. Dieser Monochromator wurde speziell für die spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie entworfen, für die zirkular polarisierte VUV-Strahlung mit Photonenenergien $h\nu < 30$ eV und ein hoher Photonenfluß benötigt werden. Aus diesem

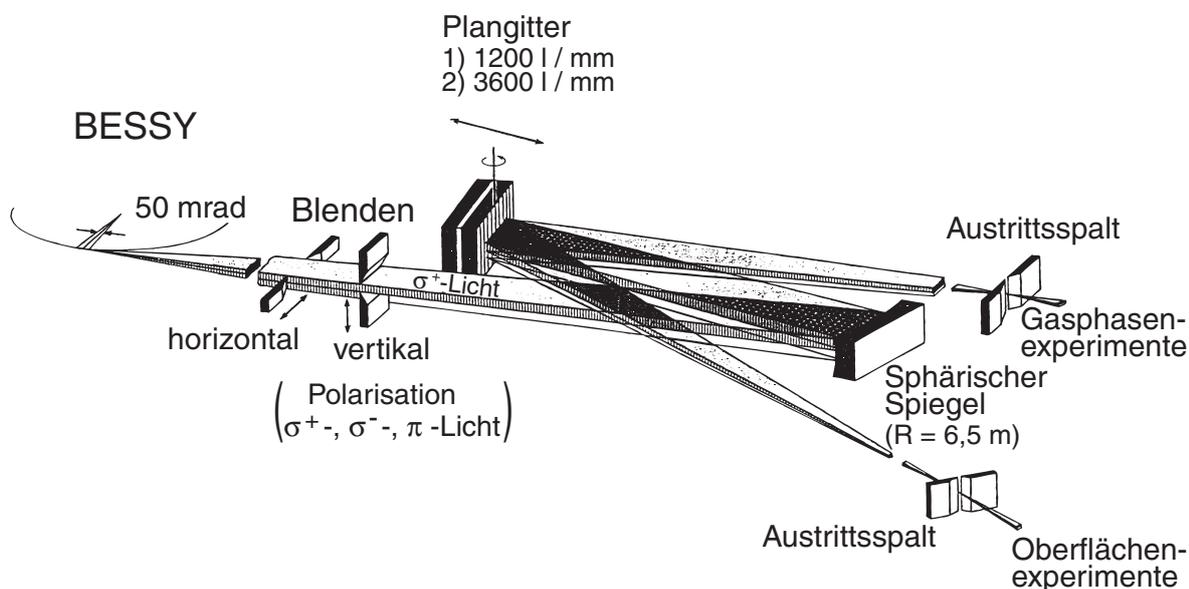


Abbildung 4.4: Schema des 6,5 m Normal-Incidence Monochromator (NIM) am BESSY I [97].

Grund wurde der Monochromator so gebaut, daß er eine große Akzeptanz für die Synchrotronstrahlung außerhalb der Bahnebene aufweist [97], wo sie elliptisch polarisiert ist (siehe Kap. 4.1.1).

Abb. 4.4 zeigt eine schematische Darstellung. Der Monochromator besitzt keinen Eintrittsspalt sondern der Elektronenstrahl im Speicherring selbst dient als virtueller Eintrittsspalt. Dadurch ist die volle Ausnutzung der horizontalen Winkelakzeptanz eines Strahlrohres (hier 55 mrad) ohne Vorfokussierung möglich, womit ein hoher Photonenfluß gewährleistet wird. Das vom Tangentialpunkt emittierte Licht wird mit Hilfe eines sphärischen Spiegels in einer 1 : 1-Abbildung auf einen der beiden Austrittsspalte fokussiert. Es kann zwischen zwei Spiegeln mit Fokalfpunkten in einer Entfernung von $6,31 \text{ m}^3$ und $7,38 \text{ m}$ zum virtuellen Eintrittsspalt gewählt werden. Die Meßkammer wurde im ersten Fokus des Austrittsarms für Gasphasenexperimente (siehe Kap. 4.1.3) betrieben, weshalb der Spiegel mit dem Krümmungsradius von $6,31 \text{ m}$ verwendet wurde. Als energiedispersives Element befindet sich zwischen Spiegel und Austrittsspalt ein mit einer $\text{Al} + \text{MgF}_2$ -Schicht bedampftes, ebenes holographisches Gitter mit 1200 Linien/mm, welches für den gesamten benötigten Photonenenergiebereich zwischen $13,2 \text{ eV}$ und $24,2 \text{ eV}$ verwendet werden konnte. Die Anordnung eines ebenen Gitters für die

³Der Einfachheit halber wird der Monochromator als $6,5 \text{ m}$ NIM bezeichnet, obwohl die Krümmungsradien der beiden Spiegel $6,31 \text{ m}$ bzw. $7,38 \text{ m}$ betragen.

Dispersion in einem konvergenten Lichtstrahl wird *Monk-Gillieson-Montierung* genannt [97, 121–124]. Das zweite zur Verfügung stehende Gitter mit 3600 Linien/mm wurde in dieser Arbeit nicht benutzt, da das Hauptaugenmerk auf einem hohen Photonfluß und nicht auf der Photonenenergieauflösung lag.

Wie in Abb. 4.4 gezeigt, befinden sich vor dem Eintritt in den Monochromator zwei vertikal bewegliche Blenden, mit denen sich der akzeptierte Vertikalwinkelbereich definiert einschränken läßt, und so linkszirkular (σ^+) polarisiertes, linear (π) polarisiertes oder rechtszirkular (σ^-) polarisiertes Licht auswählen läßt. Bei diesem Experiment betrug der Winkelbereich für σ^+ - bzw. σ^- -Licht $1,4 \leq |\psi| \leq 5,0$ mrad. Dies entspricht dem genutzten Akzeptanzbereich in [41]. Dort wurde für $h\nu = 15,5$ eV ein Zirkularpolarisationsgrad von $S_3 = 0,92 \pm 0,01$ festgestellt [41, 97, 125]. Der Anteil von unpolarisiertem Licht ist nach [41] kleiner als 1%.

Der Verzicht auf einen realen Eintrittsspalt hat allerdings den Nachteil, daß Veränderungen der Strahlage im Speicherring, wie sie bei BESSY I häufig insbesondere nach Neujektionen auftraten, zu Strahlverschiebungen im Austrittsspalt führen. Ein weiteres Problem des Monochromators bestand in einer kleinen Differenz in der Lage der Lichtstrahlen für σ^+ und σ^- -Licht. Das σ^+ -Licht lag im Wechselwirkungszentrum immer ca 0,5 bis 1,5 mm unterhalb des σ^- -Lichtes, wobei die genaue Lage von der Lichtenergie, der Strahlage des Elektronenstrahls im Speicherring und der Justierung des Vorspiegels im Monochromator abhing. Beide Fälle bewirken Veränderungen in der Reaktionsgeometrie des Experimentes, die sich in nicht zu vernachlässigenden apparativen Asymmetrien in den gemessenen Intensitätsspektren äußern (siehe Kap. 5.2 und Anhang 8.8.2). Zur Kompensierung dieser beiden bekannten Probleme existiert für den 6,5 m NIM eine Nachjustierungsfunktion des sphärischen Spiegels unter Vakuum, mit der in früheren Arbeiten entsprechende Korrekturen an der Strahl- oder der Fokusslage des Lichtes durchgeführt wurden [41, 90, 126]. Für das in dieser Arbeit durchgeführte CDAD-Experiment erwies sich diese eingebaute Korrekturmöglichkeit jedoch aufgrund der kleinen zu erwartenden CDAD-Effekte als zu ungenau und wurde deshalb nicht verwendet.

Die theoretische lineare Dispersion des Monochromators beträgt für das Gitter mit 1200 Linien/mm-Gitter 5,4 mm/nm [65]. Unter Betriebsbedingungen wird die Auflösung im wesentlichen durch die Breite des Austrittsspalt und die horizontale Ausdehnung des Elektronenstrahls im Speicherring bestimmt, die für hohen Strom bei BESSY I ca. 2 mm (FWHM) betrug [127]. Für einen im Brennpunkt des Monochromators positionierten Austrittsspalt⁴ der Breite 2 mm liefert dieser Monochromator

⁴Die Positionierung des Austrittsspalt im Brennpunkt des Monochromators ist der übliche Fall.

horizontale Akzeptanz	55 mrad
vertikale Akzeptanz	10 mrad
Zirkularpolarisationsgrad	$92\% \pm 1\%$ (bei $h\nu = 15,5 \text{ eV}$)
Intensität	$\approx 3 \cdot 10^{11}$ Photononen/s (bei 30 eV und einem Ringstrom von 500 mA)
Spektrale Bandbreite	$\approx 1,0 \text{ nm}$ (mit versetztem Austrittsspalt)

Tabelle 4.1: Technische Daten des 6,5m NIM von BESSY I [41]

innerhalb der 1. Monochromatorordnung eine experimentelle Bandbreite des Lichtes von $\Delta\lambda \approx 0,5 \text{ nm}$ [41].

Jedoch mußte der Austrittsspalt (Breite 2 mm) für die Untersuchungen in dieser Arbeit um 85 mm zurückverlegt werden. Nur so waren mit der neu konstruierten Doppelspektrometereinheit Spektrometerpositionswechsel um 180° möglich, die zur Verifizierung der CDAD-Messungen (siehe Kap. 5.3) und zur Justierung der Spektrometereinheit in Bezug auf die Ausbreitungsrichtung des Lichtes nötig waren (siehe Kap. 4.3.4).

Im Vergleich zu einem korrekt positionierten Austrittsspalt führte diese Rückverlegung des Austrittsspalt, wegen der horizontalen Dispersion des Monochromators, zu einer ungefähren Verdoppelung der Bandbreite des Photonenstrahls auf $\Delta\lambda \approx 1,0 \text{ nm}$. Damit lieferte der so modifizierte Monochromator, z. B. für $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ eine energetische Auflösung $\Delta h\nu = 0,38 \text{ eV}$. Zusätzliche Bemerkungen zur Energieauflösung des Monochromators finden sich in Anhang 8.1.

Die Kalibrierung der Energielagen des Monochromators erfolgte mit dem in Anhang 8.2 beschriebenen Verfahren.

Die Einstellungen des Monochromators wurden mit Hilfe einer Microvax gesteuert, mit der sich die Schrittmotoren für die Blenden und für das Gitter setzen und ihre aktuellen Positionen kontrollieren ließen. Eine genaue Beschreibung des 6,5 m NIM findet sich bei Schäfers *et al.* [97]. In Tab. 4.1 sind einige technische Daten des Monochromators zusammengefaßt.

4.1.3 Vakuumsystem

Freie Elektronen können sich unter Atmosphärendruck nicht ausbreiten. Für den sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit kreisenden Elektronenstrahl im Speicherring sind Ul-

trahochvakuum (UHV)-Bedingungen notwendig (Druck in der Größenordnung von 10^{-10} mbar). Die Aufzeichnung der in diesem Experiment nachzuweisenden Photoelektronen erfordert ebenfalls ein ausreichend gutes Vakuum. Auch Teile des erzeugten Spektrums der Synchrotronstrahlung lassen sich nur unter Vakuum nutzen, da sie in Luft schon nach einer kurzen Distanz absorbiert werden. Insbesondere existieren für die in dieser Arbeit verwendete VUV-Strahlung in Luft starke Absorptionsbanden, woraus sich auch die Bezeichnung Vakuum-Ultraviolett ableitet [128]. Die Gewährleistung der erforderlichen Vakuumbedingungen vom Reaktionszentrum in der Meßkammer bis hin zum Speicherring ist deshalb eine Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung eines Experimentes mit Synchrotronstrahlung. Da es sich in dieser Arbeit um Experimente handelt, wo Probegas in die Meßkammer eingelassen wird und Hintergrunddrücke bis 3×10^{-4} mbar auftreten, muß die Meßkammer vakuumtechnisch vom davor befindlichen Strahlrohr mit dem darin enthaltenen 6,5 m NIM entkoppelt werden. Zu diesem Zweck ist der Austrittsarm vor dem Gasphasenexperiment als fensterloses zweifach differentielles Pumpsystem ausgelegt, dessen optisch freier Weg dem Akzeptanzwinkel des 6,5 m NIM entspricht (siehe Kap. 4.1.2). Die Idee einer solchen Pumpstufe besteht im effizienten Abpumpen eines kleinen Volumens mit niedrigem Leitwert, welches die Verbindung zwischen Meßkammer und Strahlrohr herstellt. Das für Gasphasenuntersuchungen am 6,5 m NIM festinstallierte Vakuumsystem mit differentieller Pumpstufe, Pumpensystemen und einer Hochvakuum (HV)-Kammer (siehe Kap. 4.2), konnte für die, in dieser Arbeit, durchgeführten Experimente ohne Änderungen übernommen werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Vakuumanlage am Gasphasenarm des 6,5 m NIM findet sich z. B. in [41].

Die Überwachung der Drücke übernahm ein Interlocksystem, welches den Schutz des 6,5 m NIM-Strahlrohres und des dahinterliegenden Speicherringes absicherte. Das Interlocksystem bestand aus entsprechenden Hochvakuummeßgeräten und einem damit gesteuerten pneumatischen Ventil zwischen der Meßkammer und dem 6,5 m NIM-Strahlrohr.

4.2 Die Meßkammer

Als Meßkammer wurde die für Gasphasenuntersuchungen festinstallierte HV-Kammer am 6,5 m NIM verwendet [41].

Einige bereits in der Kammer vorhandene Komponenten konnten ebenfalls in den hier beschriebenen Experimenten übernommen werden. Dies war insbesondere die Drehvorrichtung des alten Elektronenspektrometers, die sich durch eine geeignete Kon-

struktions der neuen Doppelspektrometeranordnung auch weiterhin verwenden ließ (siehe Kap. 4.3.4). Daneben wurde die zur Kammer gehörige He-Gasentladungslampe auch hier zu Kalibrierungszwecken eingesetzt (siehe Kap. 4.3.3).

Vollständig neu entwickelt werden mußten das Elektronenspektrometer (siehe Kap. 4.3) und der Gaseinlaß (siehe Kap. 4.2.1).

Zur Kompensation äußerer Magnetfelder (Erdmagnetfeld und Streufelder des Speicherringes) war die Meßkammer innen mit einer Mu-Metallfolie ausgekleidet und von drei Helmholtzspulen umgeben. Alle Kammereinbauten bestanden, soweit möglich, aus unmagnetischen Materialien, wie Aluminium oder Kupfer. Dadurch ließ sich der Einfluß der Magnetfelder in der Targetnähe auf ein Restmagnetfeld kleiner $1 \mu\text{T}$ (ca. 1% des Erdmagnetfeldes) reduzieren. Die Magnetfeldkompensation wurde regelmäßig mit einer Förstersonde nachgeprüft.

4.2.1 Der Gaseinlaß

Zur Überführung der Probenmoleküle Kampfer und Bromkampfer in die Gasphase und dem nachfolgenden Transfer der Gase zum Wechselwirkungszentrum wurde ein Gassystem mit geheizter Probenquelle aufgebaut.

Um dabei auch die durch Gl. 2.41 gegebene CDAD-Asymmetriemessung durchführen zu können, die auf einem Wechsel des Enantiomers beruht, wurde ein Gassystem aufgebaut, mit dem ein schneller Enantiomerwechsel ohne Öffnen der Meßkammer durchgeführt werden konnte. Wie in Kap. 4.4 gezeigt wird, konnte der CDAD letztendlich nur über die Messung der bei diesem Targetwechsel zugänglichen Asymmetrie A_{CDAD}^{\pm} untersucht werden. Nur hier ließ sich der gesuchte CDAD-Effekt von den apparativen Asymmetrien entkoppeln. Dem Enantiomerwechsel ohne Kammeröffnung, d. h. dem Enantiomerwechsel unter gleichbleibenden geometrischen Bedingungen innerhalb der Kammer, kam dabei eine entscheidene Bedeutung zu. Aus der Geometrie der Meßapparatur resultierende apparative Asymmetrien erscheinen in diesem Fall nicht in der gemessenen Asymmetrie.

Um einen solchen Probenwechsel durchführen zu können, setzte sich das Gassystem aus einem außerhalb und einem innerhalb der Meßkammer befindlichen Teil zusammen, die mit einem Absperrventil hochvakuumsicher getrennt werden konnten.

Der außerhalb der Kammer liegende Teil bestand aus mehreren separat auswechselbaren und beheizbaren Probenbehältern mit dazugehörigen Ventilen und einem Gasleitungssystem. Zusätzlich konnte über dieses Leitungssystem der Einlaß von Testgasen wie Xe erfolgen. Der für die Experimente verwendete Probendampfdruck in der

Meßkammer betrug bis zu 3×10^{-4} mbar (siehe Kap. 4.1.3). Zur Erzeugung dieses Dampfdrucks wurden die Probenbehälter bei Messungen an Kampfer auf eine Temperatur $\approx 50^\circ\text{C}$ gebracht. Für die Verdampfung von Bromkampfer war eine Erwärmung der Probenbehälter auf $\approx 70^\circ\text{C}$ notwendig (siehe Kap. 3.1). Die Temperaturkontrolle erfolgte mit Thermoelementen.

Die Komponenten des innerhalb der Kammer befindlichen Teiles des Systems waren die Gasaustrittsdüse und ein Gaszuleitungsrohr, das über das Absperrventil die Verbindung zum äußeren Teil darstellte.

Um eine Kondensation der Probenmoleküle an Teilen des Gaseinlaßsystems zu verhindern, wurden sämtliche Teile des Systems auf Temperaturen deutlich oberhalb der Sublimationstemperatur des Bromkampfers von $\approx 70^\circ\text{C}$ gehalten. Alle außerhalb der Kammer befindliche Teile des Gassystems, mit Ausnahme der separat beheizten Probenbehälter, waren dazu mit Heizbändern umwickelt und mit einer Aluminiumverkleidung umgeben. Durch diese Maßnahme ließ sich die Temperatur des äußeren Systems mit Hilfe eines Thermostatreglers (Industrieregler R2600, Firma Gossen Metrawatt GmbH) konstant auf einer Temperatur von $100 \pm 0,5^\circ\text{C}$ halten. Die Düse und das Zuleitungsrohr innerhalb der Kammer wurden auf $\approx 110^\circ\text{C}$ gehalten. Sie waren dazu mit Heizdrähten und Alu-Folie umwickelt. Die Temperaturkontrolle erfolgte an mehreren Stellen des Gassystems mit Thermoelementen.

Die Heizung des Gassystems verhinderte zum einen die sonst unweigerlich auftretende Verstopfung der Gasleitungen⁵, zum anderen wurde so ein sehr schneller Probenwechsel möglich. Bei Testuntersuchungen an Bromkampfer wurde festgestellt, daß bereits 5 min nach Schließen des Absperrventils der Dampfdruck in der Kammer soweit absank, daß der, durch Restgas verursachte systematische Fehler in den CDAD-Asymmetriemessungen kleiner als $\pm 5\%$ des Meßeffectes war. Er war damit immer kleiner als die anderen auftretenden Fehlergrößen. Die Enantiomerwechsel für die Asymmetriemessungen erfolgten dementsprechend ca. 8–10 min nach Schließen des Absperrventils. Weitere Bemerkungen zum Einfluß des Restgases finden sich im Anhang 8.5 und 4.5.

Um eine Justierung der Gaseinlaßdüse bezüglich des einfallenden Synchrotronlichts (siehe Kap. 4.1.2) und den beiden Elektronenanalysatoren (siehe Kap. 4.3) vornehmen zu können, wurde das komplette Gassystem an einen x-y-z-Manipulator angebaut, wobei die z-Achse des Manipulators der z-Achse des Experimentes entsprach (siehe Abb. 4.1 in Kap. 4).

⁵Bei Voruntersuchungen zur Wahl eines geeigneten Gassystems traten wiederholt solche Verstopfungen auf.

Zur Justierung der Gaseinlaßdüse wurde in die Kammer Xe eingelassen und mit VUV-Licht ionisiert. Ein Teil der erzeugten Photoelektronen wurde mit den beiden Photoelektronenspektrometern (siehe Kap. 4.3) detektiert. Die Position der Düse wurde mit dem x-y-z-Manipulator solange optimiert, bis das Intensitätssignal in beiden Spektrometern maximal war. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Düse so weit vom Lichtstrahl entfernt war, daß an ihr selbst keine Photoelektronen erzeugt werden konnten.

4.3 Das elektronenoptische System

Das Kernstück der experimentellen Apparatur zur Untersuchung des CDAD von Molekülen in der Gasphase bildete ein neu entworfenes elektronenoptisches System zur winkel- und energieaufgelösten Aufnahme der im Wechselwirkungsbereich aus Licht- und Molekülstrahl erzeugten Photoelektronen.

Der Aufbau eines neuen Analysatorsystems wurde notwendig, da Voruntersuchungen von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe am Kampfer und Bromkampfer zum CDAD zeigten, daß die alte drehbare Elektronenspektrometeranordnung zur Messung dieses Effektes nicht geeignet war. Die bei diesen Messungen erhaltenen Asymmetrien, die entsprechend den Gl. 2.39-2.42 gebildet wurden, enthielten nicht zu korrigierende apparative Asymmetrien, die sich zum Teil auf die Analysatoranordnung zurückführen ließen.

Die Ursachen für die durch die Spektrometeranordnung verursachten apparativen Asymmetrien lagen einerseits an der unzureichenden Genauigkeit des vorhandenen Drehmechanismus, die zur Einstellung des Emissionswinkels θ für das Spektrometer diente. Für die Bildung der Asymmetrie nach Gl. 2.42 ist die Detektion der in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung emittierten Photoelektronen nötig. Dies erfordert beim Vorhandensein nur eines Spektrometers, die Schwenkung dieses Spektrometers von θ nach $\theta + 180^\circ$. Der relative Fehler des Drehmechanismus für θ lag bei $\frac{\Delta\theta}{\theta} \approx 0,005$, womit sich für eine Messung, z. B. unter dem magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ schon ein apparativer Fehler in der Größe des zu erwartenden CDAD ergibt. Eine zweite Fehlerquelle resultiert daraus, daß die Bildung der Asymmetrien nach den Gl. 2.39-2.42 die Normierung der eingehenden Intensitäten nach der Lichtintensität und dem eingestellten Gasdruck erfordert. Eine nachträgliche Normierung dieser Größen erwies sich aber als nicht genau genug.

Mit dem neuen Analysatorsystem sollten diese apparativen Fehlerquellen eliminiert werden. Dazu wurde eine drehbare Analysatoreinheit, bestehend aus zwei gegenüberliegenden baugleichen Elektronenspektrometern aufgebaut, die eine gleichzeitige Mes-

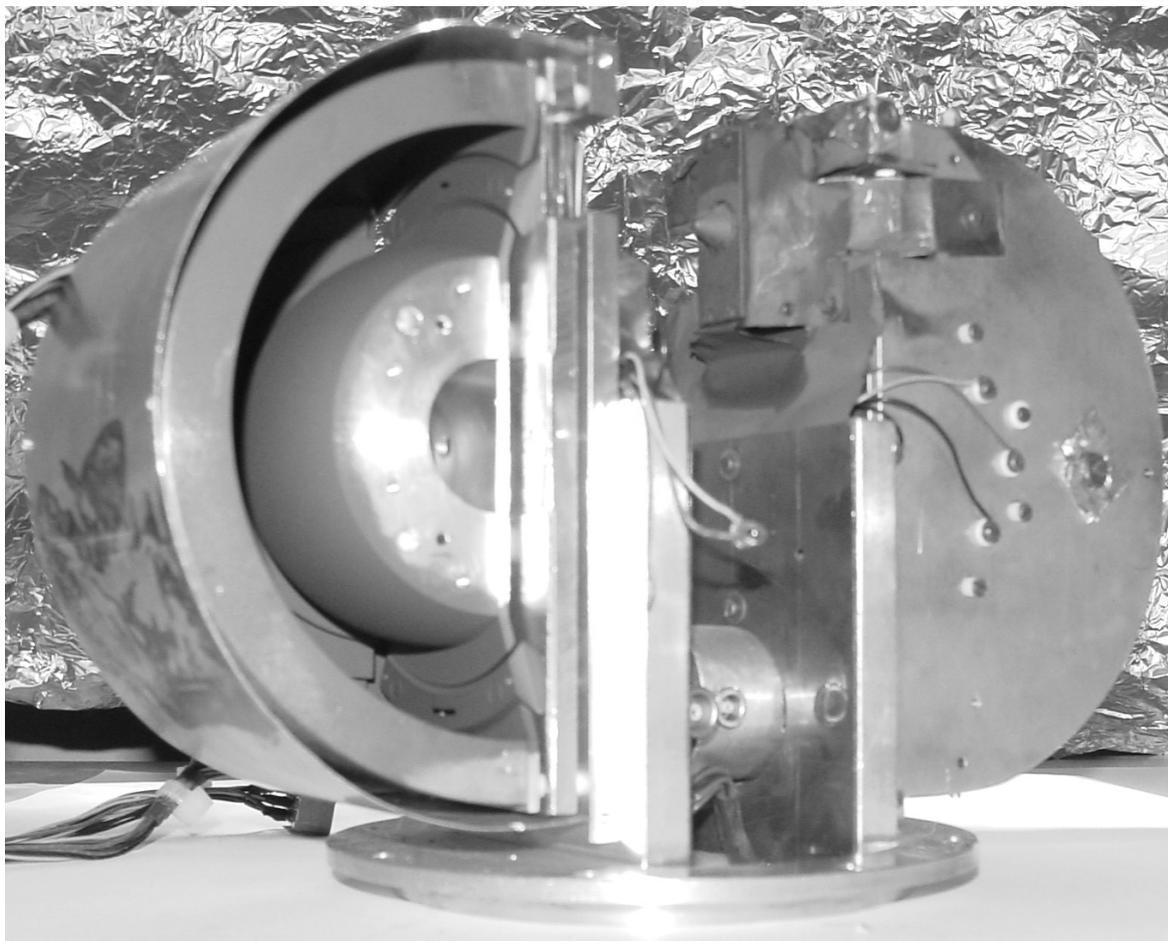


Abbildung 4.5: Bild der Doppelspektrometeranordnung im zusammengebauten Zustand. Beim linken Spektrometer wurden aus anschaulichen Zwecken die Abschirmung sowie die Ablenkerelektroden entfernt.

sung, der in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung emittierten Photoelektronen, erlaubte. Abb. 4.5 zeigt die zusammengebaute Doppelspektrometeranordnung. Beim linken Spektrometer wurden die Abschirmung sowie die Seitenelektroden (siehe Kap. 4.3.1) entfernt.

Mit dieser Doppelspektrometereinheit konnte einerseits auf die sonst notwendige Drehung von θ nach $\theta + 180^\circ$ für eine Asymmetriebildung nach Gl. 2.42 verzichtet werden. Zum anderen gehen in die Asymmetriebildung nach den Gl. 2.39-2.42, mit gleichzeitig in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung aufgenommenen Photoelektronenspektren, nur die relativen Intensitäten in die Berechnungen ein, d. h. die Abhängigkeiten von der Lichtintensität und Druckschwankungen verschwinden automatisch (sie-

he Kap. 4.5). Eine ähnliche automatische Eliminierung dieser Abhängigkeiten wird auch bei der spinaufgelösten Photoelektronenspektroskopie ausgenutzt. Dort heben sich die Änderungen der Lichtintensität und des Druckes bei der Verhältnisbildung der in einem Mottdetektor nach „Links“ und nach „Rechts“ gestreuten Elektronen automatisch auf [41, 126, 129, 130].

Um den konstruktiven Aufwand für den Neubau einzugrenzen, wurde einerseits die Doppelspektrometereinheit so konstruiert, daß die Drehvorrichtung des alten Spektrometers weiterhin genutzt werden konnte. Die durch die Drehvorrichtung vorgegebene Drehung der Reaktionsebene um 45° in Bezug auf die Ringebene (Abb. 4.1) die schon bei der früheren Verwendung der Apparatur für die spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie zu wesentlichen Vereinfachungen bei der späteren Analyse der Meßergebnisse [41, 126] führte, wurde auch in dieser Arbeit ausgenutzt. Wie in Kap. 4 und im Anhang 8.4.2 dargestellt, ergeben sich mit dieser Meßgeometrie auch bei der Untersuchung des CDAD in dieser Arbeit beträchtliche Vereinfachungen für die hier zu messenden differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte bzw. CDAD-Asymmetrien. Zum anderen basierte der Entwurf der neuen Spektrometer teilweise auf der Konzeption des Vorgängermodells [41]. Dieses Spektrometer, ein sogenanntes simuliertes Halbkugelspektrometer [131] (Englisch: *simulated spherical capacitor SSC*), hatte sich in verschiedensten vorangehenden Gasphasenuntersuchungen bewährt. Eine wesentliche Verbesserung der neuen Spektrometer stellte die Integration eines vierelementigen Eintrittslinsensystems dar (siehe Kap. 4.3.2), mit dem eine stärkere Fokussierung der emittierten Elektronen als bei dem alten System erfolgte, und so eine deutliche Steigerung der Intensitäten möglich war.

4.3.1 Das Elektronenspektrometer

Die Aufgabe eines Elektronenspektrometers ist es, alle durch den Eintrittsspalt in das Spektrometer gelangenden Photoelektronen, nach ihrer kinetische Energie räumlich zu trennen. Die Anwendung eines sphärischen Kugelfeldes für diesen Zweck wurde schon 1919 von Aston [132] vorgeschlagen, und dann erstmals 1938 von Purcell [133] allgemein behandelt.

Ein solcher Spektrometertyp mit Ein- und Austrittsspalt wird allgemein als hemisphärischer Ablenker (Englisch: *spherical deflection analyzer, SDA*) bezeichnet. Die Trajektorien der Elektronen in dem radialsymmetrischen Kraftfeld des Spektrometers sind die Ellipsenbahnen des Keplerproblems. Die beiden symmetrisch angeordneten Spalte geben dabei einen bestimmten Sollbahn-Radius R_{Soll} vor.

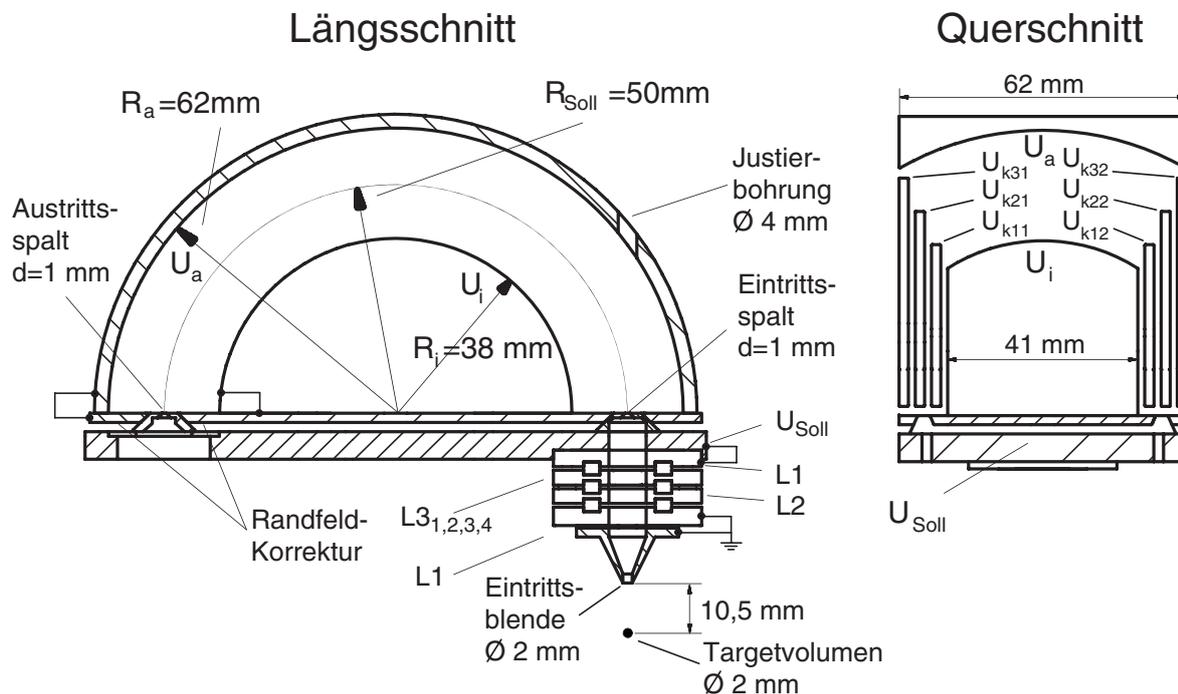


Abbildung 4.6: Schema des Elektronenspektrometers mit Eintrittslinse anhand eines Längs- und eines Querschnittes. Eingetragen sind die charakteristischen Maße des Spektrometers. Zusätzlich sind in der Darstellung die Elektroden des Spektrometers gekennzeichnet (siehe Kap. 4.3.4).

Ein Vorteil des SDAs gegenüber anderen Spektromertypen ist der geringere Einfluß von Restmagnetfeldern auf die Elektronentrajektorien [41]. Eine gute Übersicht über die Eigenschaften verschiedener elektrostatischer Spektrometer findet sich in [134].

Obwohl echte SDAs als feststehende Spektrometer bei hochauflösenden Photoemissionsmessungen Verwendung finden [5, 135, 136], ist es aufgrund der erforderlichen Kugelgrößen problematisch, sie als schwenkbare Spektrometer in eine Meßkammer zu integrieren (siehe Kap. 4.3.3).

Für die winkelauflösenden Untersuchungen dieser Arbeit war ein möglichst großer Schwenkbereich der Spektrometer erwünscht. Die erfolgreichen Experimente, die in der Arbeitsgruppe mit einem modifizierten SDA-Spektrometersystem durchgeführt wurden [42], zeigten, daß sich ein elektrostatisches Kugelfeld in der Nähe der Sollbahn auch mit echten Kugelflächensegmenten entsprechender Breite in guter Qualität erzeugen läßt. Dies bestätigten auch eigene mit dem Programm SIMION V6.0 durchgeführte elektronenoptische Simulationen. Im Gegensatz zu simulierten Kugelfeldanalysatoren,

wie dem alten Spektrometer, kann bei einem derartigen Aufbau auf zusätzliche Korrektorelektroden verzichtet werden.

Nach diesem Prinzip wurde ein Spektrometer entworfen, dessen Hauptbestandteile ein Innen- und Außenkugelsegment waren. Aufgrund des begrenzten Platzes in der Meßkammer (\emptyset 300 mm) wurde insbesondere auf einen äußerst kompakten Aufbau Wert gelegt⁶.

Eine deutliche Reduzierung der Spektrometergröße wurde durch die Verwendung der von Jost [131] beschriebenen Randfeldkorrektur an den Ein- und Austrittsspalten des Spektrometers erzielt, die schon im alten Spektrometer Anwendung fand. Diese Korrektur ist wesentlich kompakter als übliche Herzogkorrekturen [137–139], da sie einen geringeren Abstand zwischen dem Wechselwirkungszentrum und dem Spektrometer-eintritt als bei konventionellen Konstruktionen erfordert. Dadurch verkleinert sich das Volumen, in welchem sich das Spektrometer beim Schwenken bewegt.

Diese Randfeldkorrektur ermöglichte einen Sollbahnradius $R_{Soll} = 50$ mm, wie bei dem Vorgängermodell, trotz integriertem Eintrittslinsensystem 4.3.2. Für das Außenkugelsegment konnte ein Radius $R_a = 62$ mm erreicht werden. Die Breite des Segments betrug 62 mm. Das verwendete Innenkugelsegment besaß entsprechend einen Radius $R_i = 38$ mm und eine Breite von 41 mm. Mit dem gewählten R_a von 62 mm war die Schwenkung der Doppelspektrometeranordnung innerhalb der Kammer (\emptyset 300 mm) um $\theta = 180^\circ$ noch möglich. Die diagonale Ausdehnung in der Horizontalen der beiden Spektrometer mit Abschirmungen und integriertem Linsensystem maß ca. 240 mm.

Abb. 4.6 zeigt einen Längs- und einen Querschnitt durch das Spektrometer. Die drei auf jeder Seite befindlichen Seitenelektroden ($U_{k11} - U_{k32}$) dienten zur Vorgabe der angenäherten Sollpotentiale an den Seiten der Kugelstreifen. Zusätzlich wurden sie als interne Ablenker von Störungen durch magnetische Restfelder verwendet. Die Potentiale der Ablenkerelektroden entsprachen der Größe des an den jeweiligen Oberkanten existierenden Kugelfeldpotentials (siehe 4.3.4). Zur Ablenkung der Elektronentrajektorien konnten die Spannungen der gegenüberliegenden Ablenkerplatten gegeneinander verschoben werden. Bei einigen Messungen ließen sich so beträchtliche Intensitätsgewinne erzielen.

Die Eintrittsspalte der Spektrometer hatten die Abmessungen 1 mm \times 4 mm, die Austrittsspalte 1 \times 10 mm. Die vertikale Höhe der Ein- und Austrittsspalte der Spektrometer war auf die Größe des Lichtstrahldurchmessers von ca. \emptyset 2 mm im Wechselwirkungs-

⁶Der Sollbahnradius R_{Soll} des Spektrometers sollte möglichst groß sein, wobei der Platzbedarf des Eintrittslinsensystems und die Forderung nach der Schwenkbarkeit der Doppelspektrometeranordnung in der Kammer zu berücksichtigen waren.

bereich des Targetvolumen angepaßt, um maximale Intensitäten zu erzielen. Die halbe Größe $d = 1$ mm der Spalte gegenüber dem Lichtstrahldurchmesser erklärt sich daraus, daß die vorgelagerten Eintrittslinsen verkleinernde Optiken mit einem Abbildungsmaßstab $m_L = 1/2$ waren (siehe Kap. 4.3.2). Kap. 4.3.3 enthält Aussagen zur Energieauflösung des Systems Spektrometer mit Eintrittslinse.

Die Elektronenspektrometer wurden in dieser Arbeit für alle CDAD-Asymmetriemessungen mit fester Passenergie ($E_{Pass} = 20$ eV) betrieben. Dazu werden die Elektronen durch eine Potentialdifferenz U_{Soll} zwischen dem Entstehungsort und dem Eintrittsspalt des Spektrometers abgebremst oder beschleunigt. Es können dann nur Elektronen den Spektrometerraustrittsspalt passieren, die mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = E_{Pass} \pm eU_{Soll} \quad (4.5)$$

im Wechselwirkungsbereich entstehen. In diesem Aufnahmemodus muß also lediglich die Spannung U_{Soll} geändert werden, wenn Elektronen mit einer anderen kinetischen Energie untersucht werden sollen. Alle anderen Potentiale werden auf U_{Soll} bezogen, und bleiben ungeändert.

Sämtliche Teile der Spektrometer wurden aus unmagnetischen Material (Aluminium) in der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld gefertigt. Zur Vermeidung von Kontaktpotentialen wurden die innenseitig liegenden Oberflächen des Spektrometers graphitisiert. Ein weiterer Vorteil einer solchen Graphitierung ist der kleine Streuquerschnitt für langsame Elektronen, durch den verhindert wird, daß die im Spektrometer und im Linsensystem auf die Wände treffenden Elektronen reflektiert werden und somit die Messungen beeinflussen.

4.3.2 Das Eintrittslinsensystem

Die Eintrittslinse hat die Aufgabe, die im Wechselwirkungsbereich in einen bestimmten Raumwinkelbereich emittierten Elektronen aufzusammeln und auf den Spektrometerebereich abzubilden. Dies führt zu wesentlichen Intensitätsgewinnen gegenüber Spektrometersystemen ohne Eintrittslinsensystem bei gleichbleibender Energieauflösung. Die neuen Spektrometer wurden deshalb mit echten Eintrittslinsensystemen versehen.

In dieser Arbeit wurden die Spektrometer mit konstanter Passenergie betrieben (siehe Kap. 4.3.1). Der Betrieb der Spektrometer bei konstanter Passenergie führt dazu, daß die Eintrittslinse als Zoom-Linse wirken muß, um neben der Fokussierung der Elektronen, auch die notwendige Abbremsung bzw. Beschleunigung auf E_{Pass} durchführen zu können.

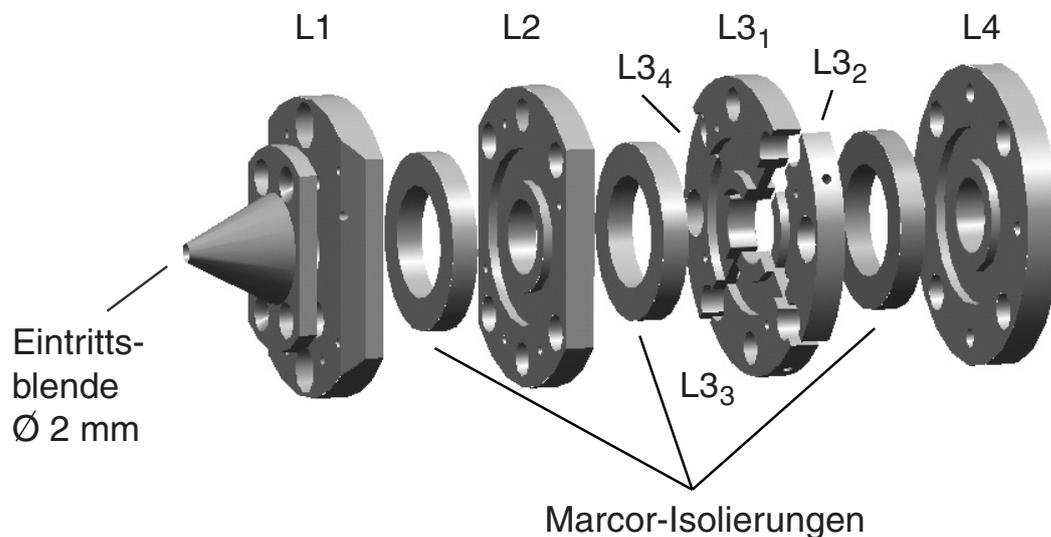


Abbildung 4.7: 3D-Ansicht der Linsenelemente-Anordnung in der Eintrittslinse.

Zu diesem Zweck wurde, basierend auf einem Vorschlag von Martinez, Gonzales und Read [140, 141], eine vierelementige Zoom-Linse gebaut. Die relativen Größen der Linsenelemente L1–L4 und ihre Abstände zueinander sowie der Parametersatz zur Berechnung der Spannungen zum Betrieb dieser Zoom-Linse sind in [140, 141] zu finden.

Bei dieser Linse werden die vom Wechselwirkungszentrum kommenden Photoelektronen unter verkleinerndem Maßstab $m_L = 1/2$ auf den Eintrittspalt des Spektrometers abgebildet. Sie eignet sich zur Fokussierung von Photoelektronen, für die das Verhältnis der kinetischen Energie der Elektronen im Linsenelement L4 zu der im Linsenelement L1 zwischen 1 und 6,8 liegt⁷.

Der nur begrenzt zur Verfügung stehende Platz in der Meßkammer (siehe Kap. 4.3.1) erforderte auch einen äußerst kompakten Aufbau der Eintrittslinse. Abb. 4.7 zeigt die Anordnung der Linsenelemente. Der Gesamtaufbau der Doppelspektrometeranordnung war so dimensioniert, daß der Gegenstand-Bild-Abstand also der Abstand des Wechselwirkungszentrums zum Eintrittsspalt des Spektrometers 48 mm betrug. Dabei war die Eintrittsblende des ersten Linsenelements vom Wechselwirkungszentrum 10,5 mm entfernt (Abb. 4.6). Der Durchmesser der Eintrittsblende betrug 2 mm, womit sich ein Akzeptanzwinkel $\Delta\alpha_{Linse} \approx \pm 5^\circ$ ergab. Kap. 4.3.3 enthält Aussagen zur Energieauflösung des Systems Spektrometer mit Eintrittslinse.

⁷Für die in den Messungen ausschließlich verwendete $E_{Pass} = 20$ eV war somit eine korrekte Fokussierung von Elektronen mit kinetischen Energie unterhalb von 2 eV nicht mehr möglich. In den Resultaten zum CDAD werden daher diese Meßwerte nicht betrachtet.

Um Korrekturen bei schrägem Strahleintritt zu ermöglichen, wurde in das Linsensystem ein Ablensystem integriert. Aufgrund der Forderung nach Kompaktheit mußte allerdings auf den Einbau eines sonst üblichen zusätzlichen Ablenkerelementes verzichtet werden. Stattdessen wurde das dritte Linsenelement L3 gleichzeitig als Ablenker betrieben. Zu diesem Zweck war dieses Linsenelement aus vier gegeneinander isolierten Segmenten aufgebaut. Bei Simulationen mit dem Programm SIMION V6.0 [142] konnten keine wesentlichen Einschränkungen der Fokussierungseigenschaften der Linse durch dieses kombinierte Element festgestellt werden. Die Eignung dieser Linsenkonstruktion wurde dann durch die Messungen bestätigt.

Sämtliche Teile der Eintrittslinsen wurden aus unmagnetischem Material (Aluminium, Macor) in der mechanischen Werkstatt des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft gefertigt. Die innenseitig liegenden Oberflächen der Linse wurden ebenfalls graphitisiert (siehe Kap. 4.3.1).

4.3.3 Spektrometerauflösung

Die theoretische relative Energieauflösung für ein hemisphärisches Spektrometer ist gegeben, durch [134, 139]:

$$\frac{\Delta E_{Sp}}{E_{Pass}} = \frac{d}{2R_{Soll}} + \frac{1}{2}(\Delta\alpha)^2, \quad (4.6)$$

wobei d die Höhe des Austrittsspalt (hier $d = 1$ mm) und R_{Soll} der Sollbahnradius des Spektrometers ist (hier $R_{Soll} = 50$ mm). $\Delta\alpha$ ist der halbe Öffnungswinkel des Spektrometers.

Bei einer Spektrometeranordnung mit einer als Zoomlinse arbeitenden Eintrittslinse, stellt $\Delta\alpha$ keine feste Größe dar, sondern ist abhängig von der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen, entsprechend des Liouvillschen Satzes über die Erhaltung des Phasenraumvolumens bei statistisch verteilten Ensembles [143, 144]. Die Anwendung des Liouvillschen Satzes auf den Fall der hier verwendeten Linse mit einer lateralen Verkleinerung $m_L = 1/2$ führt für $\Delta\alpha$ auf folgende Abhängigkeit von E_{kin} :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta\alpha}{\Delta\alpha_{Linse}} \cdot \frac{\sqrt{E_{Pass}}}{\sqrt{E_{kin}}} = 1, \quad (4.7)$$

mit dem Akzeptanzwinkel $\Delta\alpha_{Linse}$ der Linse, der im konkreten Fall $\approx 5^\circ$ betrug (Kap. 4.3.2).

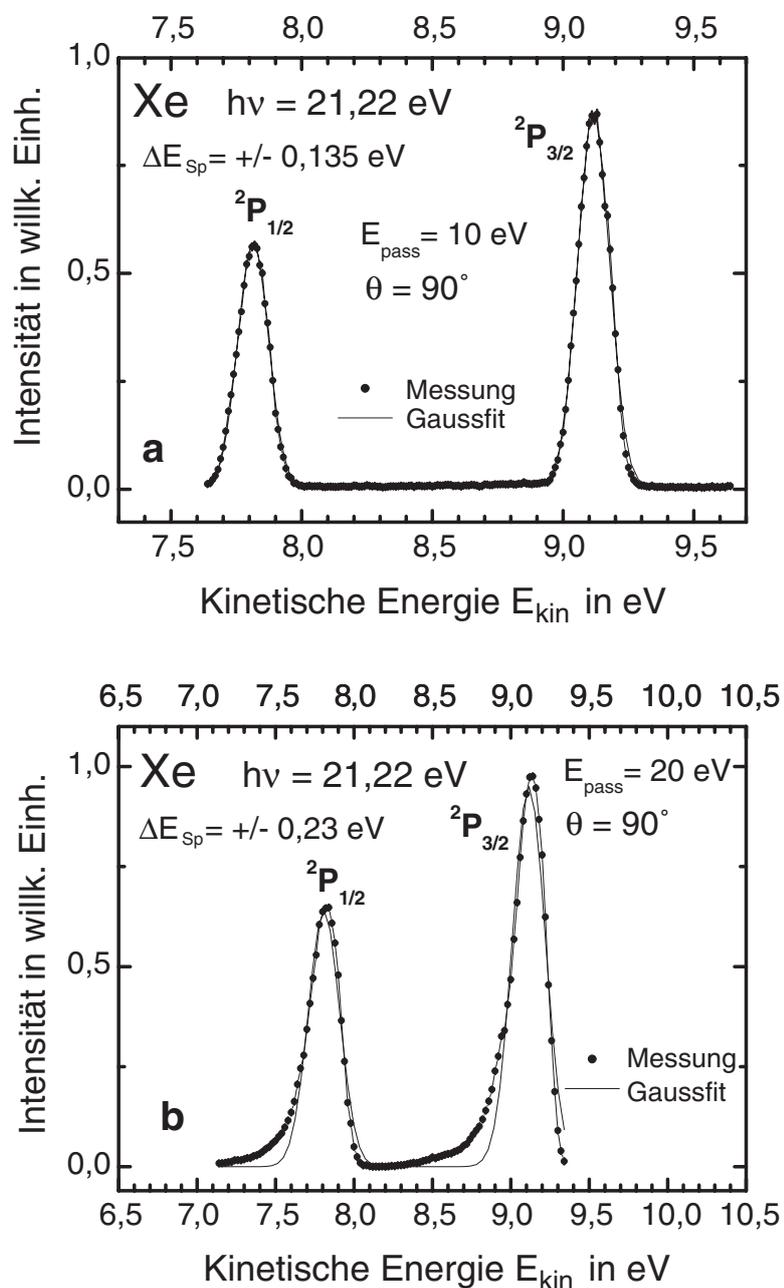


Abbildung 4.8: Bestimmung der Spektrometerrauflösung ΔE_{Sp} aus Intensitätsspektren von Xe, erhalten bei der Anregung mit Hel-Licht. a) Intensitätsspektrum mit einem resultierendem $\Delta E_{Sp} = \pm 0,135 \text{ eV}$, erhalten bei einer $E_{Pass} = 10 \text{ eV}$ des Spektrometers. b) Intensitätsspektrum mit einem resultierendem $\Delta E_{Sp} = \pm 0,23 \text{ eV}$, erhalten bei einer $E_{Pass} = 20 \text{ eV}$ des Spektrometers.

Mit der in dieser Arbeit in den CDAD-Untersuchungen verwendeten $E_{Pass} = 20$ eV ergibt sich für $E_{kin} = 8,5$ eV⁸ nach Gl. 4.7 ein Öffnungswinkel $\Delta\alpha \approx 6,5^\circ$. Dieser Wert eingesetzt in Gl. 4.6 ergibt eine erwartete Spektrometerauflösung von $\frac{\Delta E_{Sp}}{E_{Pass}} \approx \pm 1,3\%$ bzw. $\Delta E_{Sp} = \pm 0,26$ eV. Entsprechend folgt für $E_{Pass} = 10$ eV ein $\Delta\alpha \approx 9,0^\circ$, und eine erwartete Spektrometerauflösung von $\frac{\Delta E_{Sp}}{E_{Pass}} \approx \pm 1,6\%$ bzw. $\Delta E_{Sp} = \pm 0,16$ eV.

Zur Überprüfung der tatsächlichen Auflösungseigenschaften der Spektrometer wurden mit HeI-Licht der He-Resonanzlampe (siehe Kap. 4.2) Intensitätsspektren bei der Valenzschalenionisation von Xe aufgenommen.

Die Abb. 4.8(a) zeigt ein solches Xe-Intensitätsspektrum, erhalten bei $E_{Pass} = 10$ eV der Spektrometer. Die beiden deutlich voneinander getrennten Peaks im Spektrum lassen sich den ionischen Endzuständen $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ von Xe zuordnen. Die erwartete Energiedifferenz von $\Delta E_{kin} = 1,3$ eV wird gemessen. Dies zeigt die Funktionstüchtigkeit des Spektrometersystems.

Da die natürliche Linienbreite des HeI-Lichtes ($h\nu = 21,217 \pm 0,003$ eV [145]) gegenüber der theoretischen Spektrometerauflösung zu vernachlässigen ist, wird die Breite der beiden Photoionisationspeaks allein durch die Spektrometerauflösung bestimmt. Für die gemessene mittlere Spektrometerauflösung ergibt sich aus dem Spektrum in Abb. 4.8(a) $\Delta E_{Sp} = \pm 0,135$ eV. Abb. 4.8(b) zeigt ein zweites Xe-Spektrum, erhalten mit $E_{Pass} = 20$ eV. In diesem Fall wird eine mittlere Auflösung von $\Delta E_{Sp} = \pm 0,23$ eV gemessen.

Die gemessenen Werte für die Spektrometerauflösung liegen für beide untersuchten Passenergien etwa 15% unterhalb der berechneten Werte. Dies könnte dadurch verursacht worden sein, daß die Linse die Photoelektronen mit dem vorgegebenen Parametersatz teilweise etwas vor dem Eintrittsspalt fokussierte. Ein solcher Effekt wurde bei den durchgeführten Simulationsrechnungen beobachtet. Dies würde rein geometrisch zu einer Verkleinerung von $\Delta\alpha$ führen, und damit nach Gl. 4.6 eine Auflösungsverbesserung bewirken. Umgekehrt ergibt sich dann eine etwas schlechtere Elektronenausbeute, da mehr Elektronen mit passender kinetischer Energie als bei korrekter Fokussierung ausgeblendet werden.

⁸ $E_{kin} = 8,5$ ist der mittlere Wert der kinetischen Energien der Photoelektronen des Xe $^2P_{1/2}$ ($E_{kin} = 7,82$ eV) und des Xe $^2P_{3/2}$ -Peaks ($E_{kin} = 9,12$ eV) für die Xe-Valenzschalenphotoionisation mit HeI-Licht ($h\nu = 21,22$ eV).

4.3.4 Nutzbarer Winkelbereich der Doppelspektrometeranordnung

Die Doppelspektrometer wurde so dimensioniert, daß eine Schwenkung um den gesamten Vollkreis bezüglich zur z-Achse, unter Verwendung der alten Drehvorrichtung, möglich war. Dadurch waren Spektrometerpositionswechsel um 180° möglich (siehe Kap. 5.3), die zur Verifizierung der CDAD-Messungen und zur Justierung der Spektrometereinheit in Bezug auf die Ausbreitungsrichtung des Lichtes nötig waren (siehe Kap. 4.3.4). Um die Drehungen um 180° durchführen zu können, mußte allerdings der ursprüngliche Lichteintrittsspalt innerhalb der Kammer um 85 mm nach hinten verlegt werden. Dies resultierte in einer Verschlechterung der Energieauflösung des Monochromators (siehe Kap. 4.1.2 und 4.3.3).

Der Reaktionswinkelbereich, der mit dieser Doppelspektrometeranordnung untersucht werden konnte, reichte von $\theta = 45^\circ$ bis $\theta = 135^\circ$ und $\theta = 225^\circ$ bis $\theta = 315^\circ$. Unter- bzw. oberhalb dieser Winkel waren Messungen nicht mehr möglich, weil der auf die Spektrometer auftreffende Lichtstrahl zu viele Untergrundelektronen erzeugte.

Justierung der Doppelspektrometeranordnung

Zur Ausrichtung der Spektrometeranordnung in Bezug auf die Ausbreitungsrichtung des Synchrotronlichtstrahles, waren die Außenkugelsegmente der Spektrometer in der Höhe des Eintrittsspalt mit durchgehenden Justierbohrungen (\emptyset 4 mm) versehen (Abb. 4.6). Mit dieser Justierhilfe war es möglich die Nullage des Emissionswinkel θ , mit einer Genauigkeit von $\Delta\theta = \pm 0,5^\circ$ festzulegen. Dazu wurde die Position der Spektrometeranordnung solange geändert, bis der einfallende Lichtstrahl optimal durch beide Spektrometer ging. Die Drehvorrichtung ließ sich zu diesem Zweck längs der Drehachse verschieben und konnte auch leicht verkippt werden.

Wie Simulationen mit SIOMION V6.0 [142] zeigten, wirken sich die Justierlöcher nicht negativ auf die Abbildungseigenschaften des Spektrometers aus.

Spannungsbeschaltung der Spektrometeranordnung

Die bei einem hemisphärischen Spektrometer zwischen den sphärischen Elektroden mit den Radien R_i und R_a anzulegende Potentialdifferenz $U(r)$ ergibt sich als Lösung eines Randfeldproblems der Elektrostatik zu [25]:

$$U(r) = \left(\frac{R_i + R_a}{r} - 2 \right) E_{Pass} + U_{Soll} \quad (4.8)$$

Elemente	Elektrode	Elektrodennr.	Spannung in eV
Linse	L1	0	0
	L2	1-4	53,73
	L3 _{1,2,3,4}	5	-11,73
	L4	6	10,88
Spektrometer	U_{Soll}	7	10,88
	U_i	8	23,51
	U_a	9	3,14
	U_{k11}, U_{k12}	10, 11	16,64
	U_{k21}, U_{k22}	12, 13	9,57
	U_{k31}, U_{k32}	14, 15	4,37

Tabelle 4.2: Spannungssatz für eine kinetische Energie $E_{kin} = 9,12$ eV bei einer Passenergie von $E_{Pass} = 20$ eV.

mit der Passenergie E_{Pass} des Spektrometers und der Spannungsdifferenz U_{Soll} aus Gl. 4.5. Die Parametergleichung mit den entsprechenden Parametern zur Berechnung der Spannungen der Linsenelemente findet sich in [140, 141].

Insgesamt bestand das elektronenoptische System aus 2×16 Elektroden, die mit Spannungen im Bereich zwischen -150 eV und $+150$ eV versorgt werden mußten. In Abb. 4.6 sind die einzelnen Elektroden des elektronenoptischen Abbildungssystems gekennzeichnet.

Tab. 4.2 enthält einen typischen Spannungssatz der Elektroden für eine kinetische Energie $E_{kin} = 9,12$ eV bei einer Passenergie von $E_{Pass} = 20$ eV⁹. Alle Spannungen sind auf Masse, dem gemeinsamen Potential von Gaseinlaßdüse und erstem Linsenelement L1, bezogen.

Die Spannungsversorgung der beiden Spektrometer und der zugehörigen elektronenoptischen Linsensysteme übernahm das in der Arbeitsgruppe von M. Drescher entworfene und von B. Schmidtke erweiterte rechnergestützte Spannungsversorgungssystem [126, 129, 146]. Mit diesem Modul ließen sich alle elektronenoptischen Elemente in ihrem benötigten Spannungsbereich regeln. Die Auflösung der einzelnen Kanäle war dabei besser als 16 Bit. Das Spannungsmodul wurde mit einem von B. Schmidtke in der Programmiersprache LabVIEW [147] entwickelten Steuerprogramm betrieben. Dieses Programm erlaubte die schnelle Anpassung des Spannungsmoduls an das hier benutzte

⁹Dies entspricht also der kinetischen Energie der Photoelektronen des Xe $^2P_{3/2}$ -Endzustands bei $h\nu = 21,22$ eV (siehe Kap. 4.3.3).

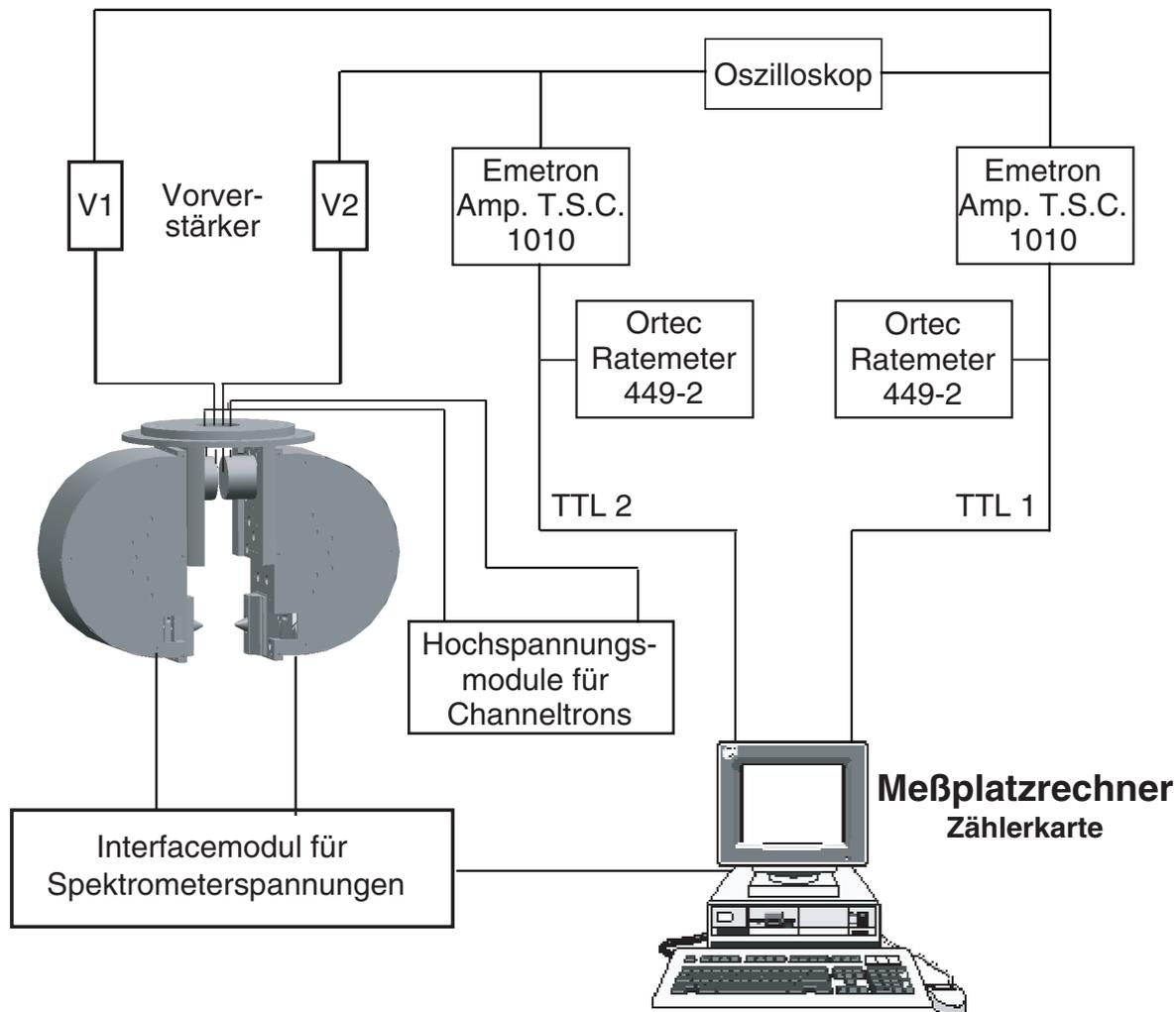


Abbildung 4.9: Schema des Meßdatenerfassungssystems, daß in dieser Arbeit für die Registrierung der Photoelektronenintensitäten verwendet wurde.

elektronenoptische System, und führte alle zur Aufnahme eines Elektronenspektrums benötigten Spannungsberechnungen automatisch durch. Detaillierte Beschreibungen des Spannungsversorgungssystems finden sich in [126, 129].

4.4 Die Meßwertaufnahme

Abb. 4.9 zeigt eine schematische Darstellung des Meßdatenerfassungssystems, daß in dieser Arbeit für die Registrierung der Photoelektronenintensitäten verwendet wurde.

Die Photoelektronen, die mit geeigneter kinetischer Energie den Austrittsspalt des Spektrometers passierten, werden mit dahinter befindlichen Elektronenvervielfachern (*Channeltron*) aufgesammelt und registriert. Diese Channeltrons (KBL 210, Firma Dr. Sjuts Optotechnik GmbH), die noch als Teile der Spektrometer aufzufassen sind, liefern bei den verwendeten Zählraten von ca. $1-3 \times 10^4$ Ereignissen/s und einer Betriebsspannung von $U_B = 2,1$ keV, einen Verstärkungsfaktor von ca. 10^8 . Die Betriebsspannung wurde durch Hochspannungsmodule der Firma ORTEC erzeugt. Die Auskopplung der verstärkten Elektronenimpulse erfolgte kapazitiv mit einem Auskoppelkondensator. Die Channeltrons zeichnen sich durch ihren kompakten Aufbau (flache quaderförmige Form) und eine hohe mechanische Stabilität aus. Die verstärkten Signale der beiden Detektoren werden hinter den Auskoppelkondensatoren in Vorverstärker (Eigenbau) geleitet, die als Integratoren ($RC \cong 50\mu s$) arbeiten. Nach der Vorverstärkung erfolgt in den Hauptverstärkern/Diskriminatoren (Amp. T.S.C. 1010, Firma Emetron) neben einer weiteren Verstärkung, eine Pulsformung und eine Diskriminierung der Zähler-signale bezüglich ihrer Amplitude. Die Hauptverstärker liefern als Ausgangssignale NIM-Normpulse, die mit einer PC-Zählerkarte, bestehend aus 5 Einzelzählern, registriert werden können. Die Auslesung der Zähler und Abspeicherung der Zählraten erfolgte mit einem von B. Schmidtke [126] in der Programmiersprache LABVIEW [147] entwickelten Datenausleseprogramm. Mit einem Zähler der Zählerkarte wurde auch der Ringstrom bzw. die Lichtintensität aufgezeichnet. Mit einer weiteren Zählerkarte wurde zusätzlich der Kammerdruck registriert.

Zur Optimierung der elektronenoptischen Parameter wurden hinter den Hauptverstärkern angeschlossene Ratemeter (Ratemeter 449-2, Firma ORTEC) verwendet.

4.5 Meßmethode

Wie in Kap. 2.2.4 beschrieben, wird ein CDAD für freie unorientierte chirale Moleküle, d. h. ein Unterschied in den Intensitäten der emittierten Photoelektronen, erwartet, wenn während des Photoionisationsprozesses ein Enantiomerwechsel $R \rightarrow S$, ein Wechsel der Lichthelizität $\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$ oder ein Wechsel des Emissionswinkel $\theta \rightarrow \theta + 180^\circ$ erfolgt.

Für die Auswertung des CDAD aus den gemessenen Intensitätsspektren $I(+, \theta)$ und $I(-, \theta)$, die für einen Wechsel $R \rightarrow S$, $\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$ oder $\theta \rightarrow \theta + 180^\circ$ erhalten werden, ist es sinnvoll, statt eines durch die Gl. 2.39-2.42, definiertem einfachen Differenzsignal eine von der absoluten Intensität unabhängige Größe zu bilden. Dieses erreicht man durch die Einführung einer Asymmetrie A_{CDAD} , die (wenn nur mit einem Analysator

gearbeitet wird) im Zähler die Differenz der gemessenen Photointensitäten $I(+, \theta)$ und $I(-, \theta)$ enthält (entsprechend zu den Gl. 2.39-2.42, und die durch die Gesamtintensität im Nenner normiert wird, entsprechend zu:

$$A_{CDAD}(\theta) = \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}(+, \theta) - \frac{d\sigma}{d\Omega}(-, \theta)}{\frac{d\sigma}{d\Omega}(+, \theta) + \frac{d\sigma}{d\Omega}(-, \theta)} = \frac{I(+, \theta) - I(-, \theta)}{I(+, \theta) + I(-, \theta)}, \quad (4.9)$$

Ein solches normiertes Differenzsignal hat den Vorteil, daß es im Gegensatz zu den reinen Differenzsignalen, unabhängig vom absoluten Wert des differentiellen Wirkungsquerschnittes ist, der experimentell nicht leicht zugänglich ist.

Bei der Bildung einer Asymmetrie A_{CDAD} nach Art der Gl. 4.9 ist zu beachten, daß in realen Experimenten gewöhnlich apparative Asymmetrien im experimentellen Aufbau auftreten. Auch in der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur waren instrumentelle Asymmetrien nicht zu vermeiden. So ließen sich trotz sorgfältiger Ausrichtung des Detektorsystems für die beiden identisch aufgebauten Spektrometer keine völlig gleichen Akzeptanzwinkel in Bezug auf das Wechselwirkungszentrum erreichen. Weiterhin zeigten sich Unterschiede in den Transmissionscharakteristika und den Detektorempfindlichkeiten der Spektrometer. Zusätzlich führte die begrenzte Genauigkeit der Winkeleinstellung der Drehvorrichtung beim Schwenken der Spektromereinheit um 180° zu einer Änderung in den Akzeptanzwinkeln der Spektrometer (siehe Kap. 4.3). Eine weitere durch Geometriefehler bedingte apparative Asymmetrie ergab sich aus der monochromatorbedingten kleinen Differenz in den Lagen der Foci für σ^+ - und σ^- -Licht (siehe Kap. 4.1.2).

Durch eine geeignete Asymmetriebildung aus den aufgenommenen Intensitätsspektren ließ sich der Einfluß der in diesem Experiment auftretenden apparativen Asymmetrien vollständig eliminieren. Dazu wurde, nach Art von Gl. 4.9 eine kombinierte Asymmetrie $A_{CDAD}^\pm(\theta)$ aus den, bei einem Enantiomerwechsel $R \rightarrow S$, erhaltenen Intensitätsspektren gebildet. Dabei wurden die von den beiden Spektrometern entweder mit σ^+ - oder σ^- -Licht (Index \pm) unter den Emissionswinkeln θ und $\theta+180^\circ$ gleichzeitig aufgenommenen Intensitätsspektren $I_R^\pm(\theta)$, $I_R^\pm(\theta+180^\circ)$, $I_S^\pm(\theta)$ und $I_S^\pm(\theta+180^\circ)$ in die Asymmetrie $A_{CDAD}^\pm(\theta)$ einbezogen, entsprechend zu:

$$\begin{aligned} A_{CDAD}^\pm(\theta) &= \frac{1}{S_3} \cdot A_{CDADu}^\pm(\theta) \\ &= \frac{1}{S_3} \cdot \frac{\sqrt{I^\pm(R, \theta)I^\pm(S, \theta+180^\circ)} - \sqrt{I^\pm(R, \theta+180^\circ)I^\pm(S, \theta)}}{\sqrt{I^\pm(R, \theta)I^\pm(S, \theta+180^\circ)} + \sqrt{I^\pm(R, \theta+180^\circ)I^\pm(S, \theta)}} \\ &= \frac{1}{S_3} \cdot \frac{\pm S_3 D \cos \theta}{1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)} = \frac{\pm D \cos \theta}{1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}, \end{aligned} \quad (4.10)$$

wobei S_3 der Zirkularpolarisationsgrad des verwendeten Synchrotronlichtes ist. A_{CDADu}^\pm bezeichnet die noch nicht mit S_3 korrigierte Asymmetrie (siehe Anhang 8.4.2 und 8.8.1).

Wie in Kap. 8.6.1 gezeigt wird, lassen sich mit dieser Asymmetrie die unterschiedlichen Detektorempfindlichkeiten der beiden Spektrometer sowie alle anderen apparativen Asymmetrien der verwendeten Apparatur eliminieren. Zusätzlich erfolgt eine automatische Normierung auf die Lichtintensität und den Kammerdruck.

Die durch Gl. 4.10 gegebene Asymmetrie A_{CDAD} weist im Gegensatz zum reinen Differenzsignal in Gl. 2.39 als Folge der Intensitätsnormierung eine Abhängigkeit von dem Winkelverteilungsparameter β auf. Jedoch gilt weiterhin die $\cos\theta$ -Abhängigkeit. Damit wird auch A_{CDAD} für $\theta = 90^\circ$ Null. Zusätzlich verschwindet an den magischen Winkeln θ_{mag} das zweite Legendre-Polynom (siehe Kap. 2.2.4). A_{CDAD} wird dann unabhängig vom jeweiligen β -Parameter, und Gl. 4.10 wird zu:

$$A_{CDAD}(\theta_{mag}) = D_{\cos}(\theta_{mag}) = \sqrt{\frac{1}{3}}D . \quad (4.11)$$

A_{CDAD} steht in diesem Fall also in direkter Beziehung zum chiralen Parameter D . Alle Messungen zur Energieabhängigkeit des CDAD, die in Kap. 5.4 vorgestellt werden, erfolgten aus diesem Grund ausschließlich am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$.

Die Gründe die zur Wahl dieser Asymmetriebildung führten, sind im Anhang 8.6 dargestellt.

4.5.1 Der Meßzyklus

Aus der durch Gl. 4.10 gegebenen Asymmetrie ergab sich folgende Meßvorschrift bzw. Meßzyklus für die Aufnahme der Intensitätsspektren: (1) Unter den Emissionswinkeln θ und $\theta + 180^\circ$ wurden gleichzeitig die Intensitätsspektren $I_R(\theta)$, $I_R(\theta + 180^\circ)$ für das (R)-Enantiomer der Kampfer- oder Bromkampfermoleküle für eine bestimmte Photonenenergie $h\nu$ aufgenommen. (2) Danach wurde der Enantiomerwechsel $R \rightarrow S$ durchgeführt. (3) Anschließend erfolgte die Aufnahme der Intensitätsspektren $I_S(\theta)$, $I_S(\theta + 180^\circ)$ für das (S)-Enantiomer der Kampfer- oder Bromkampfermoleküle unter identischen experimentellen Bedingungen, wie für die Messung am (R)-Enantiomer.

Jedes aufgezeichnete Intensitätsspektrum setzte sich dabei aus mehreren nacheinander aufgenommenen Energie-Verteilungskurven (Englisch: *Energy Distribution Curve*, EDC) zusammen. Im EDC-Mode wird die vom Analysator akzeptierte kinetische Energie der Photoelektronen kontinuierlich durchfahren, wobei die Photonenenergie festgehalten wird [148]. Die resultierenden Intensitätsspektren enthalten deshalb sowohl

Informationen über die am Photoionisationsprozeß teilnehmenden Anfangs- als auch Endzustände. Die Aufnahme von mehreren schnellen EDC-Scans hat den Vorteil, daß plötzliche Instabilitäten, z. B. der Synchrotronstrahlungsquelle, in den Spektren leicht zu identifizieren und zu korrigieren sind. Im Falle solcher Instabilitäten braucht dann nur ein kurzer Scan verworfen zu werden, ohne das eine komplette Meß-Serie verworfen werden muß. Um den statistischen Anforderungen für Genauigkeiten im Promillebereich zu genügen, lagen die typischen Gesamtzählraten für die Messung eines Asymmetriewertes zwischen 10^5 bis 10^6 Impulsen (siehe Anhang 8.8.1). In Abhängigkeit von der gewählten Photonenenergie betrug die Zeit für die Aufnahme eines einzelnen EDC-Scans zwischen 1 bis 5 min.

Die Intensitätssätze $I_R(\theta)$, $I_R(\theta + 180^\circ)$, $I_S(\theta)$ und $I_S(\theta + 180^\circ)$ die zur Bildung der Asymmetrie in Gl. 4.10 nötig waren, wurden mehrmals für beide Lichthelizitäten bei der gewählten Photonenenergie gemessen. Nach der Bildung der Asymmetrie erfolgte eine Kontrolle der systematischen Fehler (siehe Anhang 8.7.1 und 8.8.2). Anschließend erfolgte die Mittelung der Einzelasymmetrien.

Zusätzliche Informationen zur Meßmethode, wie die Fehlerdiskussion und Aussagen zur Stabilität der Apparatur, sind in den Anhängen 8.7.1 und 8.8 aufgeführt.

Kapitel 5

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die sich aus den Messungen zum CDAD an chiralen Molekülen Kampfer und Bromkampfer in der Gasphase ergaben. Die Studien erfolgten im VUV-Bereich bei Photonenenergien zwischen $h\nu = 13,2$ eV bis $h\nu = 24,2$ eV. Die winkelaufgelösten Photoemissionsdaten bestätigen grundsätzlich die Vorhersagen der Theorie aus Kap. 2.2.4. Es wird eine eindeutige Vorwärts-Rückwärtsasymmetrie in den Intensitäten der auslaufenden Elektronen von bis zu mehreren Prozent beobachtet. Die Größe des beobachteten zirkularen Dichroismus zeigt, daß der Effekt tatsächlich in reiner Dipolnäherung beschreibbar ist. Der CDAD weist eine starke Energieabhängigkeit auf, wobei sowohl Gemeinsamkeiten als auch deutliche Unterschiede in den Asymmetrien für die beiden untersuchten Substanzen beobachtet werden.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt:

- Anhand ausgewählter Photoelektronenspektren, die mit Synchrotronlicht bei einer Photonenenergie von $h\nu = 21,2$ eV aufgenommen wurden, werden die charakteristischen Photoemissionspeaks, die sich bei Valenzschalenphotoionisation für Kampfer und Bromkampfer ergeben, vorgestellt (siehe Kap. 5.1). Die gemessenen Werte werden mit entsprechenden Daten aus der Literatur verglichen. Es erfolgt eine Zuordnung der beobachteten vertikalen Ionisationsenergien I_{vert} zu den molekularen elektronischen Zuständen der Moleküle.
- Danach erfolgt die Vorstellung der Ergebnisse, die bei der erstmaligen experimentellen Beobachtung des CDAD, für die Valenzphotoionisation von Bromkampfer, erhalten wurden (siehe Kap. 5.2). Gezeigt werden die beobachteten Abhängigkeiten des Effektes gegenüber dem Wechsel der Lichthelizität und des Enantiomers sowie die $\cos\theta$ -Abhängigkeit (siehe Kap. 5.3).

- Abschließend werden die Messungen zur Energieabhängigkeit des CDAD vorgestellt, die an den Enantiomeren sowohl des Bromkampfers als auch des einfachen Kampfers durchgeführt wurden (siehe Kap. 5.4).

5.1 VUV-Valenzspektren von Kampfer und Bromkampfer

Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) liefert Informationen über die elektronische Struktur von Molekülen (siehe Kap. 2.2.1). In dieser Arbeit wurden mit dieser Methode freie, unorientierte Kampfer- und Bromkampfermoleküle winkelaufgelöst untersucht. Die Ionisation erfolgte mit Synchrotronlicht bei Photonenenergien zwischen 13,2 eV und 24,2 eV. UPS-Spektren von diesen beiden Molekülen in der Gasphase waren schon aus früheren Studien bekannt. Die in [92, 109–111] beschriebenen UPS-Spektren für die Valenzschalenphotoionisation wurden mit unpolarisiertem HeI-Licht ($h\nu = 21,22$ eV) gemessen. Sie waren jeweils Bestandteil von größeren vergleichenden Studien zum strukturellen Einfluß in entsprechenden Untersuchungsreihen zu bizyklischen Verbindungen mit Carbonylgruppen. Auf Basis dieser Untersuchungen und mit Hilfe von Molekülorbitalrechnungen zu den vertikalen Ionisationsenergien ließen sich in begrenztem Umfang Teile der Spektren den Valenzbanden von Kampfer und Bromkampfer zuordnen. In einer weiteren Studie von Rennie *et al.* wurde ein Valenzspektrum von Kampfer gemessen, welches bei einer höheren Photonenenergie ($h\nu = 95$ eV) mit Synchrotronstrahlung erhalten wurde.

In Abb. 5.1(a) ist ein im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenes VUV-Übersichtsspektrum von Kampfer gezeigt, welches für σ^+ -Licht bei einer Photonenenergie von $h\nu = 21,2$ eV unter dem magischen Winkel von $\theta_{mag} = 55^\circ$ bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lichtes erhalten wurde. Dieses Spektrum wurde als Mittelung aus einer Reihe von EDC-Scans¹ erhalten, die für σ^+ -Licht an beiden Kampferenantiomeren aufgenommen wurden (siehe Kap. 4.5.1). Die Energieschrittweite beträgt $\Delta E_{kin} = 0,10$ eV. Die Spektrometerpassenergie war $E_{pass} = 20$ eV, wie bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Messungen (siehe Kap. 4.3.1). Dies ergab eine kombinierte Auflösung (Spektrometer und Licht) von $\Delta E = 0,4$ eV (siehe Kap. 4.3.3). Das Spektrum ist auf die Lichtintensität und den Kammerdruck normiert (siehe Anhang 8.9). Die Größe der statistischen Fehler der gemessenen Intensitätswerte liegt in der Größe der gewählten Symbole in der Abbildung. Dieses Spektrum läßt sich direkt mit den

¹Zur Erklärung des EDC-Modus siehe Kap. 4.5.1

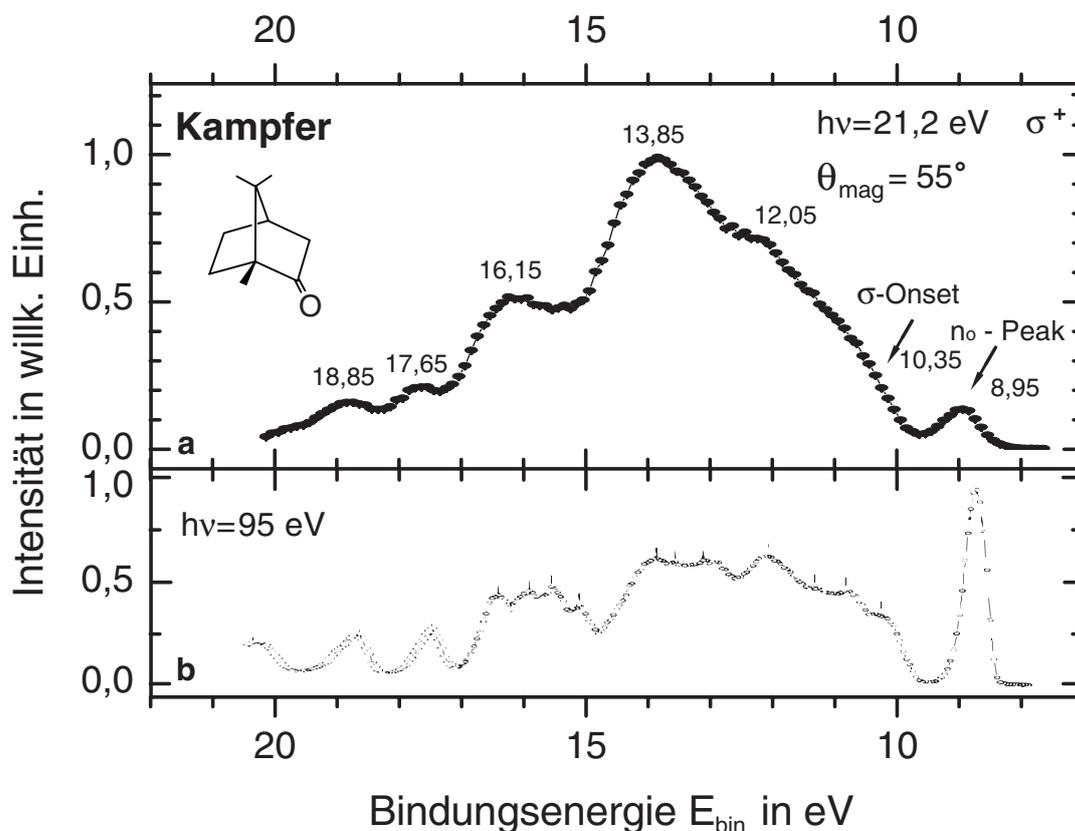


Abbildung 5.1: a): Kampferspektrum erhalten als Mittelung einer Reihe von EDC-Scans, die für σ^+ -Licht mit einer Photonenenergie von $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ bei $\theta_{\text{mag}} = 55^\circ$ an beiden Kampferenantiomeren aufgenommen wurden. b): Hochoaufgelöstes R-(+)-Kampferspektrum von Rennie *et al.* [135] zum Vergleich, welches mit einer Photonenenergie von $h\nu = 95 \text{ eV}$ aufgenommen wurde.

in [92, 109, 110] gezeigten Spektren, die mit HeI-Licht aufgenommen wurden, vergleichen (siehe Abb. 8.9). Zum einen wurde nahezu die selbe Photonenenergie benutzt. Zum anderen wird durch die Mittelung der für beide Enantiomere gemessenen EDC-Scans ein möglicher CDAD-Effekt eliminiert, so daß die gewählte Lichthelizität ohne Belang ist (siehe Kap. 2.2.4).

Zum Vergleich ist in Abb. 5.1(b) das mit Synchrotronstrahlung bei der Photonenenergie $h\nu = 95 \text{ eV}$ aufgenommene UPS-Spektrum von Rennie *et al.* [135] gezeigt, welches ebenfalls bei $\theta_{\text{mag}} = 55^\circ$ aufgenommen wurde. Dieses enthält gegenüber den mit HeI-Licht gemessenen Spektren weitere Strukturen.

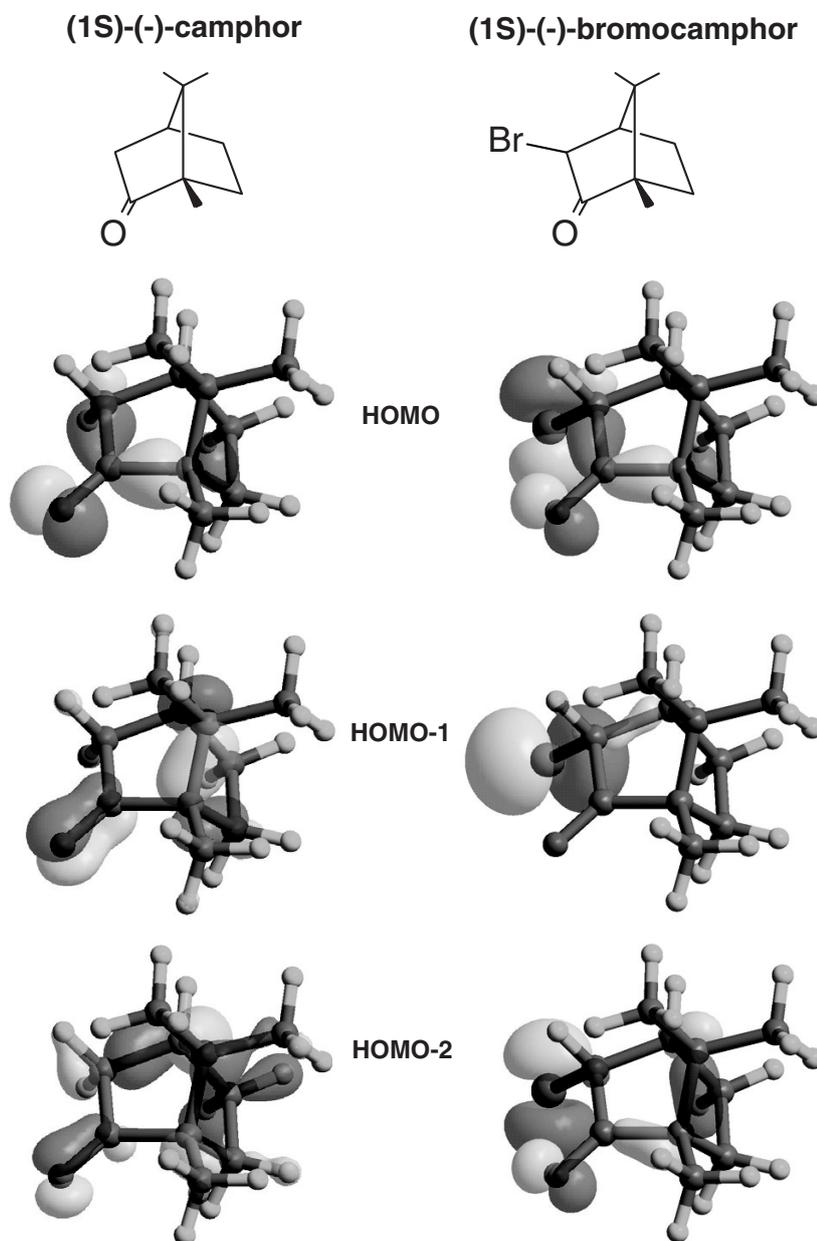


Abbildung 5.2: Molekülorbitaloberflächen der HOMOs (nominell das Carbonyl n_O -Orbital) der (1S)-(-)-Enantiomere von Kampfer und Bromkampfer sowie der zwei nächsten besetzten Molekülorbitale HOMO-1 und HOMO-2, die mit einer RHF-Rechnung erhalten wurden (RHF/STO-3G für Kampfer, RHF/6-311G für Bromkampfer). Oberflächengebiete mit positivem Vorzeichen sind hellgrau, negative Gebiete dunkelgrau dargestellt.

Der Vergleich zeigt, daß das in dieser Arbeit gemessene Kampferspektrum in den wesentlichen Strukturen der Spektren aus den früheren Messungen übereinstimmt. Allerdings besitzen die in der Abb. 5.1(b) und in der Abb. 8.9 dargestellten Spektren, aufgrund der dort verwendeten höheren Auflösungen, deutlich ausgeprägtere Strukturen. Die Unterschiede in den Peakintensitäten der Spektren in den Abb. 5.1 und 8.9 sind für den Vergleich ohne Bedeutung. (Sie resultieren zum einen daraus, daß unterschiedliche Lichtenergien zu unterschiedlichen Anregungswahrscheinlichkeiten führen. Zum anderen wurden die in dieser Arbeit gezeigten Spektren, aus den im Anhang 8.9 genannten Gründen, nicht mit den Transmissionsfunktionen der Elektronenspektrometer korrigiert.)

Das auffälligste Merkmal im Spektrum ist der äußerste Peak bei $E_{bin} = 8,95$ eV. Wie Molekülorbitalrechnungen zeigen (z. B. in [135]), resultiert diese Bande von Elektronenemissionen aus dem nichtbindenden Sauerstoff Lone-Pair-Orbital (n_O), welches hauptsächlich nahe der C=O-Doppelbindung lokalisiert ist. Dieses Molekülorbital repräsentiert den schwächsten gebundenen elektronischen Zustand bzw. das am höchsten besetzte Molekülorbital (HOMO) in vielen Kampferderivaten [92, 109–111, 149]. In Abb. 5.2 sind die aus einer *restricted Hartree-Fock* (RHF)-Rechnung erhaltenen Molekülorbitaloberflächen von HOMO und die nächsten beiden besetzten Molekülorbitale HOMO-1 und HOMO-2 des (1S)-(-)-Enantiomers für Kampfer als auch für Bromkampfer gezeigt. Die Molekülorbitalrechnung für Kampfer erfolgte mit dem STO-3G-Basisatz, die für Bromkampfer mit dem 6-311G-Basisatz. Die Rechnungen wurden für eine Reihe von Molekülorbitalen mit Hilfe des GAUSSIAN 98 Programmpaketes [150] durchgeführt.

Die Lokalisierung der Elektronen im HOMO in der Nachbarschaft der Carbonylbindung ist für Kampfer klar zu erkennen. Sie ist auch die Ursache für die stark erhöhte Intensität des n_O -Peaks für das Spektrum in Abb. 5.1(b), da für Orbitale mit einem großem atomaren O 2p Charakter, mit wachsender Photonenenergie, eine Zunahme der Intensität relativ zu den C-C-Bindungen des molekularen Grundgerüsts erwartet wird [151]. Die gemessene volle Breite am halben Maximum (*FWHM*) des n_O -Peaks beträgt $FWHM = 0,46 \pm 0,03$ eV.

Die zweite Struktur im Spektrum (σ -Onset), die in Abb. 5.1(a) lediglich als schwacher Peak auftritt, ist das vertikale Ionisationspotential der ersten σ -Bindung $I(\sigma) = 10,4$ eV (HOMO-1) von Kampfer. HOMO-1 von Kampfer entspricht dem HOMO von Cyclohexan mit $4e_g$ -Symmetrie (siehe Kap. 3.1), welches nahezu dieselbe Ionisierungsenergie besitzt [92]. Wie entsprechende Untersuchungen zeigen [92, 110, 152, 153], resultiert die vergleichbare energetische Lage des HOMO-1 von Kampfer zum $4e_g$ -Orbital von Cyclohexan aus der Kompensation verschiedener Ver-

schiebungseffekte, die durch den Einbau der Methylgruppen und der Carbonylgruppe verursacht werden [92, 109]. Die zusätzliche Methylenbrücke hat dagegen keinen nennenswerten Einfluß auf die energetische Lage dieses Peaks [92].

Die deutlichen Unterschiede in den energetischen Lagen von HOMO und HOMO-1 in dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum [Abb. 5.1(a)] und den Spektren in Abb. 8.9(a,c), im Vergleich zu den in den Abb. 5.1(b) und 8.9(b) gezeigten Spektren konnten nicht abschließend geklärt werden. Alle Autoren verweisen auf eine entsprechende Energiekalibration in ihren Messungen.

Die Strukturen oberhalb des ersten σ -Peaks (im Bild links vom σ -Peak) resultieren von Emissionen aus verschiedenen stark überlappenden σ und π -Bindungen des Moleküls. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen dem n_O Lone-Pair Orbital, welches nahe der Carbonylgruppe lokalisiert ist, mit den benachbarten C-C σ -Orbitalen. Dies folgt einerseits aus vergleichenden Studien mit ähnlichen Molekülen, bei denen mit wachsender Zahl von Methylgruppen in der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe eine Verbreiterung der nominellen n_O Lone-Pair Orbitale beobachtet wird [92]. Dies ist die Folge einer Delokalisierung des nichtbindenden n_O Lone-Pair Orbitals aufgrund einer zunehmenden Wechselwirkung mit σ -Orbitalen [92]. Andererseits läßt sich auch aus der erhöhten Intensität für den σ -Onset des Spektrums in Abb. 5.1(b) gegenüber den entsprechenden Intensitäten der Spektren der Abb. 8.9 und des in dieser Arbeit gemessenen Spektrums auf einen atomaren O 2p Charakter im HOMO-1 von Kampfer schließen [135], wobei hier die Argumentation analog zu der im Falle des HOMO von Kampfer ist. Diese Schlußfolgerung ist auch konform zu den Molekularorbitalrechnungen in [135].

Die in den Spektren der Abb. 8.9 und der Abb. 5.1(b) auftretende Struktur im Energiebereich um 11,0 eV ist in dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum nicht zu erkennen. Dies läßt sich auf die schlechtere energetische Auflösung zurückführen.

Im Bindungsenergiebereich um 12,0 eV erscheint eine weitere ausgeprägte Struktur. Diese wird durch zwei benachbarte Peaks verursacht, wovon der dominierende Peak bei $E_{bin} = 12,05$ eV liegt [135]. Der zweite sehr schwache Peak resultiert von Emissionen aus einem nahe der Carbonylgruppe lokalisiertem Molekülorbital mit C=O π -Bindungscharakter und liegt bei $E_{bin} = 12,41$ eV [135].

Im Energiebereich um 14,0 eV zeigt Kampfer eine dominierende asymmetrische Struktur. Diese wird durch die Wechselwirkung verschiedener eng nebeneinander liegender Peaks verursacht, mit einem dominantem Molekülorbital mit $I_{vert} = 13,85$ eV [135]. Zwei benachbarte Banden oberhalb dieser Energie ($I_{vert} = 14,26$ eV bzw. $I_{vert} = 14,36$ eV), die allerdings nur einen schwachen Einfluß auf diese Struktur haben, resultieren von Emissionen aus Molekülorbitalen, die an der

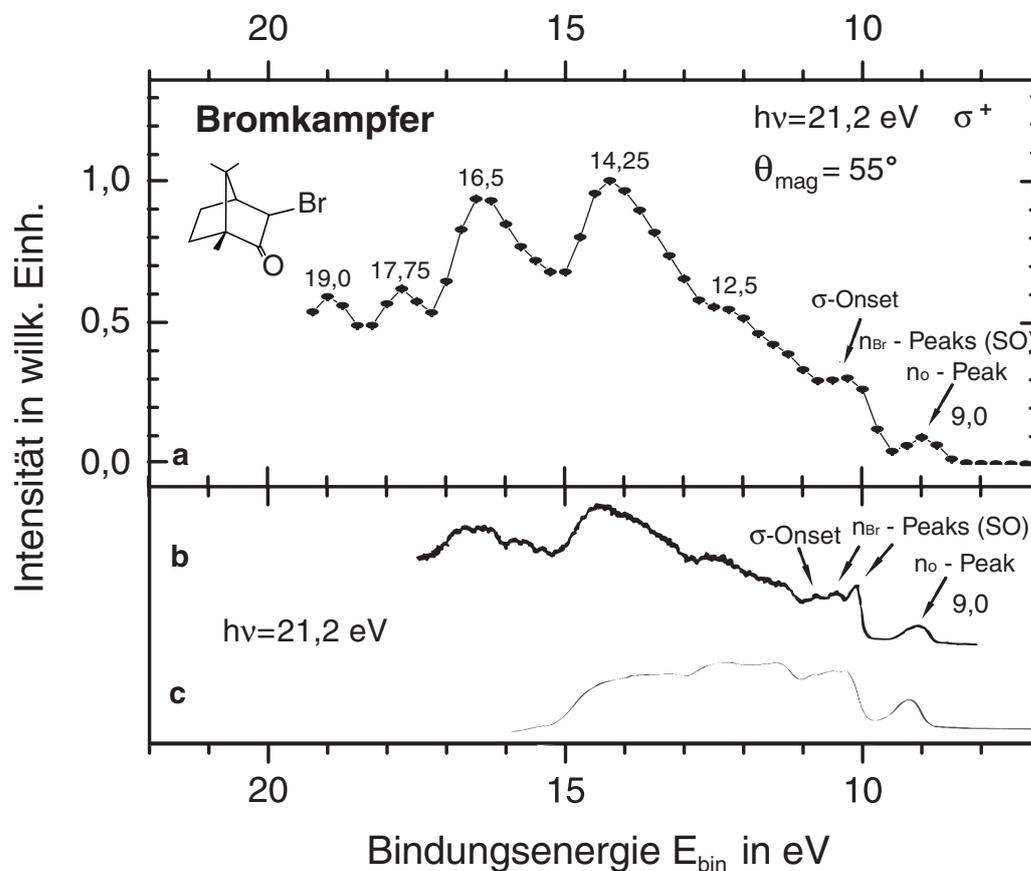


Abbildung 5.3: a): Bromkampferspektrum erhalten als Mittelung einer Reihe von EDC-Scans, die für σ^+ -Licht mit einer Photonenenergie von $h\nu = 21,2$ eV bei $\theta_{mag} = 55^\circ$ an beiden Bromkampferenantiomeren aufgenommen wurden. b) und c) Bromkampferspektren, aufgenommen mit Hel-Licht zum Vergleich ((b) von Novak *et al.*, (c) von Pollmann *et al.* [109]).

Karbonylgruppe lokalisiert sind. Die erstere besitzt einen C-O σ -Bindungscharakter. Die zweite zeigt eine Mischung von σ/π -Bindungscharakter [135]. Die letztere Wechselwirkung spiegelt die niedrige Symmetrie des Kampfermoleküls wieder.

Weitere ausgeprägte Merkmale des UPS-Spektrums für die äußere Valenzregion von Kampfer sind die breite Struktur bei $E_{bin} = 16,1$ eV, der Peak bei $E_{bin} = 17,4$ eV und der nur in den Abb. 8.9(b) und 5.1(b) vollständig zu sehende Peak bei $E_{bin} = 18,7$ eV. Tab. 8.1 im Anhang 8.10 enthält die in dieser Arbeit gemessenen vertikalen Ionisationsenergien I_{vert} für Kampfer zusammen mit den aus der Literatur bekannten Werten [92, 109, 110, 135].

In Abb. 5.3(a) ist ein VUV-Übersichtsspektrum von (1R)-(+)-Bromkampfer gezeigt, welches ebenfalls für σ^+ -Licht bei einer Photonenenergie von $h\nu = 21,2$ eV am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ erhalten wurde. Die Aufbereitung der Meßdaten erfolgte auf die gleiche Weise wie für Kampfer. Auch die kombinierte Auflösung von $\Delta E = 0,4$ eV, entspricht dem in Abb. 5.1(a) gezeigten Kampferspektrum. Das Bromkampferspektrum wurde jedoch in Energieschritten von $\Delta E_{kin} = 0,25$ eV aufgenommen. Die Größe der statistischen Fehler der gemessenen Intensitätswerte liegt in der Größe der gewählten Symbole in der Abbildung. Als Vergleichsspektren dienen hier die unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Bromkampferspektren von Novak *et al.* [111] [Abb. 5.3(b)] und Pollmann *et al.* [109] [Abb. 5.3(c)].

Der Vergleich zeigt, daß auch das in dieser Arbeit gemessene Bromkampferspektrum in den wesentlichen Strukturen mit den Spektren aus den früheren Messungen übereinstimmt. Die oben getroffenen Bemerkungen in Bezug auf die energetische Auflösung und zu den Unterschieden in den Peakintensitäten des Kampferspektrums gelten ebenso für das hier gezeigte Bromkampferspektrum.

Das auffälligste Merkmal im Spektrum ist wie bei Kampfer der äußerste Peak bei $E_{bin} = 9,0$ eV, das von Elektronenemissionen aus dem nichtbindenden Sauerstoff Lone-Pair-Orbital (n_O) resultiert (Abb. 5.2), und wieder als einzige Struktur klar von dem Energiebereich mit stark überlappenden Banden getrennt ist. Die gemessene volle Breite am halben Maximum ($FWHM$) des n_O -Peaks beträgt hier $FWHM = 0,52 \pm 0,02$ eV.

Es ist bekannt, daß die Ionisationsenergie des n_O -Peaks $E_{bin}(n_O)$ empfindlich auf die Anwesenheit von Substituenten reagiert, besonders auf Bromatome [92, 111]. Im Vergleich zum n_O -Peak von Kampfer beobachten wir eine energetische Verschiebung von $\Delta E_{bin}(n_O) = 0,05$ eV für Bromkampfer (siehe Tab. 8.1 im Anhang 8.10 und Tab. 8.2 im Anhang 8.11). Diese Verschiebung wird auch in [111] beobachtet. Die Verschiebung der n_O -Bande für Bromkampfer wird durch die höhere Elektronegativität des Broms gegenüber Wasserstoff verursacht. Daraus resultiert ein negativer induktiver Effekt (I^- -Effekt) [154, 155], wodurch es zu einer Beeinflussung der Valenzelektronendichte im C=O-Bindungsbereich kommt [92], wobei zusätzliche Elektronendichtebeiträge in der Nähe des Br-Atoms entstehen (vgl. Abb. 5.2 Kampfer mit Bromkampfer). Unterhalb des σ -Onsets von Bromkampfer, welcher bei $E_{bin} = 10,67$ eV beobachtet wird, erscheinen bei $E_{bin} = 10,02$ eV und $E_{bin} = 10,33$ eV zwei zusätzliche prominente Peaks, die im Valenzspektrum von Kampfer fehlen [Abb. 5.3(b, c)]. Diese Peaks lassen sich auf Emissionen aus den stark am substituierten Bromatom lokalisierten Brom Lone-Pair Orbitalen (n_{Br}) zurückführen (Abb. 5.2). Die Aufspaltung der beiden Peaks von $\Delta E(n_{Br}) = 0,31$ eV ist das Ergebnis der beiden möglichen Ionisationsendzustände, die

Folge der Spin-Bahn-Kopplung im schweren Bromatom sind. Die SO-Aufspaltung von $\Delta E(n_{Br}) = 0,31$ eV ist auch charakteristisch für viele andere Brom- und Dibromalkanale [149]. Dieser Wert wird dem ungestörten Fall zugeordnet, d. h. wenn im Intensitätsspektrum keine Wechselwirkungen mit den darüberliegenden σ -Orbitalen ($n_{Br}-\sigma$) zu beobachten sind. Dagegen wird für Tribromkampfer, also einem Kampferderivat mit drei substituierten Bromatomen als Folge einer starken $n_{Br}-\sigma$ -Wechselwirkung eine signifikante Verringerung des Aufspaltungswertes beobachtet [111]. Aufgrund der geringeren Energieauflösung sind die Spin-Bahn aufgespaltenen n_{Br} -Peaks in dem in dieser Arbeit gemessenen Spektrum nicht zu trennen und erscheinen als gemeinsame Schulter zusammen mit dem σ -Onset im 10 – 11 eV Bindungsenergiebereich [Abb. 5.3(a)].

Oberhalb des σ -Onsets werden die selben Strukturen wie bei Kampfer beobachtet. Es erscheinen keine zusätzlichen Strukturen. Dies ist Ausdruck der engen Verwandtschaft im molekularen Aufbau der beiden Moleküle, die sich nur im substituierten Br-Atom unterscheiden, und für die daraus resultierende ähnliche elektronische Struktur der Molekülorbitale oberhalb des σ -Onsets. In Tab. 8.2 des Anhangs 8.11 sind die in dieser Arbeit gemessenen vertikalen Ionisationsenergien I_{vert} für Bromkampfer zusammen mit den aus der Literatur bekannten Werten [92, 109, 110, 135] aufgeführt.

5.2 Nachweis des CDAD am Bromkampfer und Test der Apparatur

Das erste Ziel der durchgeführten Untersuchungen bestand in der generellen Überprüfung der Vorhersagen der Theorie zum CDAD an freien unorientierten chiralen Molekülen, die sich in der Vorzeichenumkehr beim Wechsel der Lichthelizität bzw. des zu untersuchenden Enantiomers sowie der erwarteten $\cos\theta$ -Abhängigkeit zeigen müssen (siehe Kap. 2.2.4). Zu diesem Zweck wurden an den beiden Enantiomeren von Bromkampfer CDAD-Messungen bei einer festen Energie an unterschiedlichen Winkeln durchgeführt. Gleichzeitig wurde mit diesen ersten Messungen auch die prinzipielle Eignung der verwendeten Meßapparatur für die Untersuchung des CDAD-Effektes überprüft.

Am Anfang der Messungen bestand neben der Frage nach der Existenz und Größe des Effektes (siehe Kap. 2.2.4) auch noch Unklarheit darüber, inwieweit der CDAD von der Spin-Bahn (SO)-Wechselwirkung abhängig ist. Ein solcher Einfluß sollte mit wachsender Ordnungszahl der im Molekül beteiligten Atome zunehmen (siehe Kap. 3). So wird bei spinabhängiger Elektronenstreuung an optisch aktiven Molekülen ein von der SO-Wechselwirkung abhängiger Elektronendichroismus beobachtet, der aber erst

für große Kernladungszahlen relevant wird [24–27] (siehe Kap. 3). Die Theorie zum CDAD ließ allerdings keinen diesbezüglichen Einfluß erwarten (siehe Kap. 2.2.4). Bei äquivalenten Untersuchungen zum CDAD an adsorbierten achiralen CH_3I -Molekülen, die an einer Oberfläche ausgerichtet waren, wurden entsprechend der Vorhersage der Theorie keine bzw. nur geringe Unterschiede zwischen den SO-aufgespaltenen Endzuständen festgestellt [90]. Ungeachtet der Vorhersagen der Theorie wurde als Probenmolekül für den ersten Nachweis des CDAD Bromkampfer mit seinem schweren Bromatom ($Z = 35$) ausgewählt. Die Begründung für diesen Schritt ist klar. Falls der CDAD sehr klein sein sollte, d. h. im Bereich der experimentellen Nachweisgrenze, und die SO-Wechselwirkung doch einen Anteil am CDAD-Effekt hat, wird die gemessene Asymmetrie für Bromkampfer größer als für Kampfer sein.

Ein typisches Photoemissionsspektrum von ([1*R*]-endo)-(+)-3-Bromkampfer als Funktion der Bindungsenergie E_{bin} ist in Abb. 5.4(a) dargestellt (Böwering *et al.* [1]). Dieses Intensitätsspektrum wurde, wie das in Abb. 5.3(a) gezeigte Spektrum, durch Mittelung aus verschiedenen EDC-Scans erhalten, die am sogenannten magischen Winkel² $\theta_{mag} = 55^\circ$ für σ^+ -Licht mit einer Photonenenergie $h\nu = 16,2$ eV aufgenommen wurden (siehe Kap. 4.4). Die Scans wurden mit Energieschritten von $\Delta E_{kin} = 0,1$ eV gemessen, wobei wie bei dem in Abb. 5.3(a) gezeigten Spektrum, eine Spektrometerepassenergie von $E_{pass} = 20$ eV mit einer entsprechenden kombinierten Auflösung von $\Delta E = 0,4$ eV verwendet wurde (siehe Kap. 4.3.3). Die Größe der statistischen Fehler der gemessenen Intensitätswerte liegt in der Größe der gewählten Symbole in der Abbildung.

Der erste Peak des Spektrums mit einer Bindungsenergie von 9,0 eV stammt von den Elektronenemissionen des n_O -Orbitals (siehe Kap. 5.1). Der Peak bei Bindungsenergien von 10 bis 11 eV wird von den Elektronenemissionen aus den n_{Br} -Orbitalen, welche nahe am Br-Atom lokalisiert sind, und dem σ -Onset verursacht (siehe Kap. 5.1). Die aus der Spin-Bahnkopplung des Br-Atoms resultierenden beiden Endzustände mit der charakteristische Aufspaltung von 0,31 eV ließen sich mit der in diesem Experiment verwendeten Auflösung nicht trennen. Die Intensität bei höheren Bindungsenergien stammt von Emissionen verschiedener σ -Bindungen innerhalb des Bromkampfermoleküls (siehe Kap. 5.1).

Abb. 5.4(b) zeigt die dazugehörige Asymmetrie $A_{CDAD}(\theta_{mag})$, die sich für die Valenzionisation entweder mit σ^+ oder σ^- -Licht am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ ergibt. Die Asymmetriebildung erfolgte nach dem in Kap. 4.5 erläuterten Verfahren,

²An diesem Winkel verschwindet das zweite Legendre-Polynom. Daher gibt es dort keine Abhängigkeit der Photoelektronenintensität vom β -Parameter. Einzig die Abhängigkeiten vom Wirkungsquerschnitt, von der Lichthelizität und vom chiralen Parameter D bleiben übrig (siehe Kap. 2.2.4).

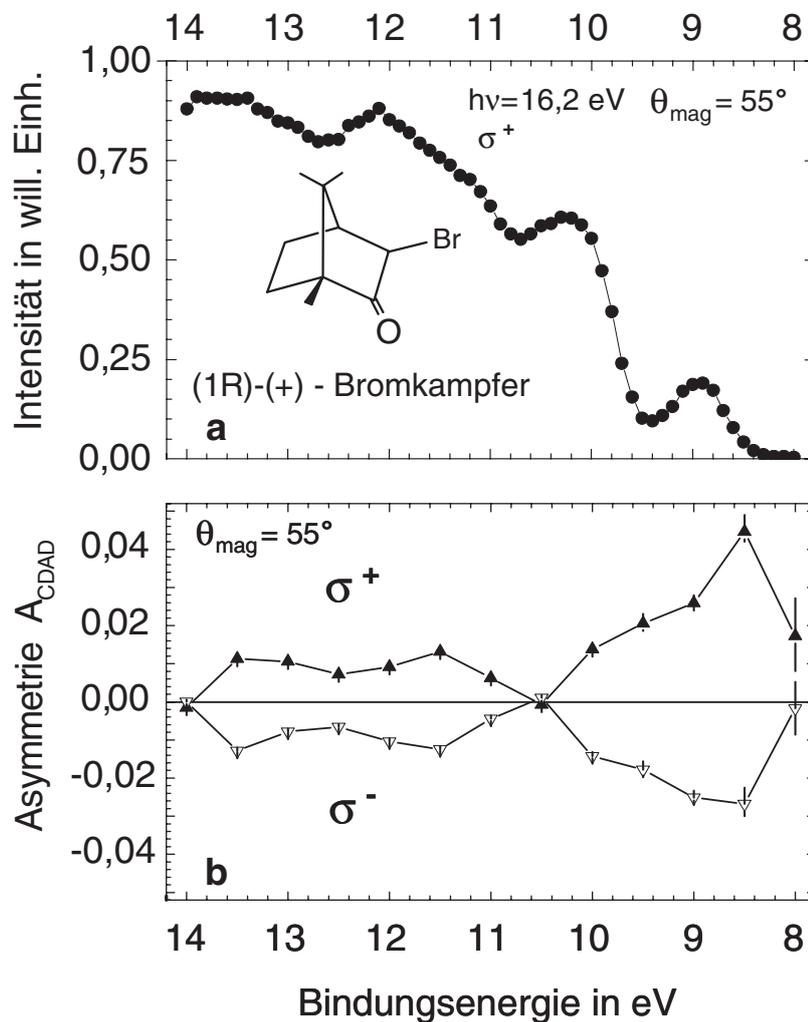


Abbildung 5.4: Zirkularer Dichroismus in der Winkelverteilung erhalten für Photoionisation von Bromkampfermolekülen mit einer Photonenenergie von 16,2 eV am magischen Winkel θ_{mag} . (a) Photoelektronenintensitätsspektrum von ([1R]-endo)-(+)-3-Bromkampfer gemessen mit σ^+ -Licht am magischen Winkel θ_{mag} (\bullet). (b) Zugehörige Asymmetrien für den magischen Winkel θ_{mag} , erhalten aus nacheinander ausgeführten Intensitätsscans an den beiden Enantiomeren von Bromkampfer, gemessen entweder bei σ^+ -Licht (\blacktriangle) oder σ^- -Licht (∇) mit einer Photonenenergie von 16,2 eV. Die Linien, welche die Datenpunkte verbinden, dienen als Orientierungshilfe. Die Fehlerbalken enthalten den aus den Zählraten resultierenden statistischen Fehler.

durch die Kombination der aufgenommenen Spektren für die beiden Bromkampferenantiomere bei gleichzeitiger Berücksichtigung der in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung emittierten Photoelektronen, entsprechend der Gl. 4.10. Die Meßwerte wurden in In-

tervallen von $\Delta E_{bin} = 0,5$ eV aufgenommen. Es wurden jeweils mehrere EDC-Scans addiert, so daß sich Gesamtzählraten von $10^5 - 10^6$ Elektronen pro Energieschritt ergaben. Die in den beiden Kurven gezeigten Fehlerbalken ergeben sich aus den statistischen Fehlern der gemessenen Zählraten nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz (siehe Anhang 8.8.1). Die Asymmetrien in Abb. 5.4(b) demonstrieren, daß für chirale Bromkampfermoleküle in der Gasphase ein energieabhängiger CDAD-Effekt von bis zu $\pm 3\%$ auftritt. Dabei kehrt die A_{CDAD} erwartungsgemäß das Vorzeichen um, wenn von σ^+ -Licht auf σ^- -Licht gewechselt wird, übereinstimmend mit den Vorhersagen der Theorie (siehe Kap. 2.2.4).

Unter Berücksichtigung der Vorzeichenänderung bei Helizitätswechsel läßt sich eine gemittelte Asymmetrie $A_{CDAD}^\pm(\theta)$ bilden:

$$A_{CDAD}^\pm(\theta) = \frac{1}{2}(A_{CDAD}^+(\theta) - A_{CDAD}^-(\theta)) . \quad (5.1)$$

Diese gemittelten Asymmetriewerte, erhalten für drei verschiedene Emissionswinkel ($\theta_{mag} = 55^\circ$, $\theta = 90^\circ$ und $\theta'_{mag} = 125^\circ$), sind in Abb. 5.5(a) gezeigt. Aufgrund der $\cos\theta$ -Abhängigkeit der CDAD-Asymmetrie (siehe Gl. 2.36 und 2.37) muß für $\theta = 90^\circ$ gelten: $A_{CDAD}^\pm(90^\circ) = 0$. Das Experiment zeigt dieses geforderte Verschwinden der CDAD-Asymmetrie innerhalb der statistischen Fehler. Dagegen kehrt sie das Vorzeichen um, wenn von $\theta_{mag} = 55^\circ$ nach $\theta'_{mag} = 125^\circ$ gewechselt wird, wieder in Übereinstimmung zu den Gl. 2.36 und 2.37. Das Null-Resultat bei $\theta = 90^\circ$ und die mit der Theorie konsistenten Ergebnisse bezüglich des Vorzeichenwechsel bei θ_{mag} und θ'_{mag} , die bei Vertauschung der Positionen der beiden Spektrometer erhalten wurden, können als erste Bestätigung der Vorhersagen der Theorie bezüglich der Abhängigkeit des CDAD vom untersuchten Emissionswinkel θ sowie als zusätzliche Bestätigung für die prinzipielle Eignung der Meßapparatur gewertet werden.

Jedoch zeigt ein genauerer Vergleich für die beiden an den magischen Winkeln erhaltenen Asymmetriekurven, daß sich die hier auftretenden Abweichungen von der vorhergesagten Spiegelsymmetrie nicht allein durch die aus den Zählraten ergebenden statistischen Fehler erklären lassen (in den Asymmetriekurven der Abb. 5.5(a) als dünne Balken mit horizontalen Endmarken dargestellt), im Gegensatz zu den in Abb. 5.4 dargestellten Asymmetriekurven, die bei $\theta_{mag} = 55^\circ$ mit Helizitätswechsel erhalten wurden. Die Kurven scheinen bezüglich der Nullage leicht in eine Richtung verschoben zu sein. Solche Abweichungen der Asymmetriekurven können durch systematische Fehler hervorgerufen werden, die aus apparativen Unzulänglichkeiten resultieren. Wie im Anhang 8.8.2 näher beschrieben, kann die Ursache solcher apparativer Fehler eine Verschiebung der realen Lage des von den Spektrometern erfaßten Reaktionsvolumens, d.h. des Targets, gegenüber der Sollage sein. Derartige Verschiebungen werden durch

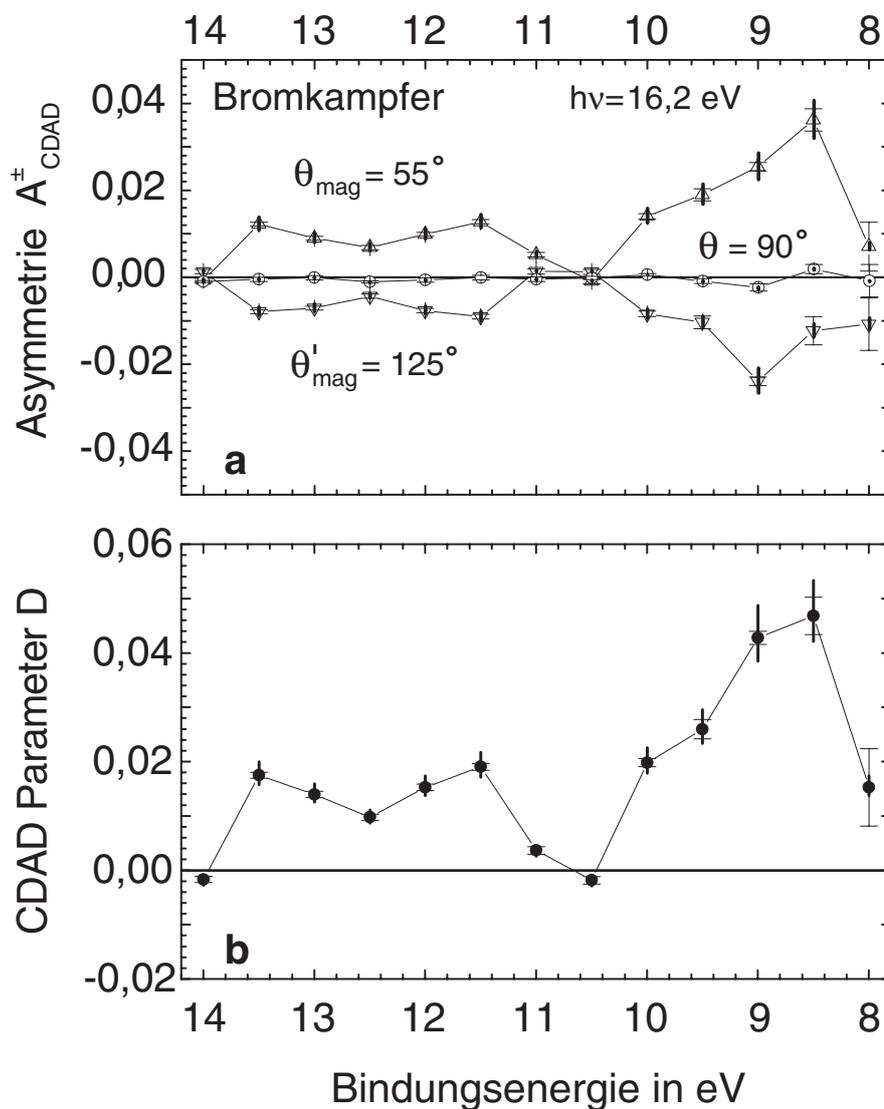


Abbildung 5.5: Weitere Ergebnisse zum CDAD erhalten für Photoionisation von Bromkampfermolekülen mit einer Photonenenergie von 16,2 eV. (a) Asymmetrie A_{CDAD}^{\pm} (Gl. 5.1) erhalten an den magischen Winkeln $\theta_{mag} = 55^\circ$ (Δ), $\theta'_{mag} = 125^\circ$ (∇) und bei $\theta = 90^\circ$ (\circ) für die R(+)- und R(-)-Enantiomere von Bromkampfer mit σ^+ -Licht und σ^- -Licht. (b) CDAD-Parameter D (\bullet) berechnet durch Mittelung der Asymmetrien, die mit σ^+ -Licht und σ^- -Licht an beiden magischen Winkeln erhalten wurden. Die Linien, welche die Datenpunkte verbinden, dienen als Orientierungshilfe. Eine Erklärung der dargestellten Fehler (statistische Fehler - dünne vertikale Balken mit horizontalen Endmarken, systematische Fehler - dicke vertikale Balken ohne Endmarken) erfolgt im Text (siehe auch Anhang 8.8).

Fehlorientierungen der drei Hauptkomponenten der Apparatur (Lichtstrahl, Gasdüse, Spektrometereinheit) gegeneinander verursacht. Bereits eine Verschiebung um 0,3 mm aus der Sollage führt aufgrund der engen Geometrie der Meßapparatur³ zu Fehlern im effektiven Meßwinkel von über einem Grad (siehe Anhang 8.8.2). Die Verschiebungen können einerseits durch Fehlorientierungen an der Meßapparatur selbst entstehen. Andererseits können sie durch Änderungen der Position der Lage des einlaufenden Lichtes verursacht sein, welche sind: (i) Die vertikalen Positionen der Lichtfoci für die beiden Lichthelizitäten differieren und bewirken so eine helizitätsabhängige Änderung des Wechselwirkungsvolumens. (ii) Die Strahllage am 6,5 m NIM ändert sich zeitlich und bedingt damit eine Wanderung des Wechselwirkungsvolumens. (iii) Die Quellgröße der Synchrotronstrahlung ändert sich zeitlich, und bedingt damit eine Größenveränderung des Wechselwirkungsvolumens. Diese zeitlichen Änderungen erforderten ein häufiges Nachjustieren der Meßapparatur (siehe Anhang 8.7.1 und 8.8.2).

Der maximale Gesamtfehler, der sich aus diesen apparativ bedingten Störungen für die gemessenen Asymmetrien ergeben kann, sollte nach den in Anhang 8.8.2 durchgeführten Abschätzungen zwischen -10% bis $+14\%$ vom Meßwert liegen. In der Abb. 5.5(a) sind die systematischen Fehler (dicke vertikale Balken ohne Endmarken) exemplarisch zusammen mit den statistischen Fehlern (dünne vertikale Balken mit horizontalen Endmarken) an den Meßpunkten gezeigt. Die beobachteten Abweichungen von der Spiegelsymmetrie der in Abb. 5.5(a) dargestellten Asymmetriekurven sind von ähnlicher Größe wie die angegebenen systematischen Fehler.

Die Abweichungen von der vorhergesagten Spiegelsymmetrie bei den Messungen zur Winkelabhängigkeit des CDAD entstehen, da für diese Messungen der Positionswechsel der Spektrometer von θ nach $180^\circ - \theta$ notwendig ist. Dabei wirken sich einerseits magnetische Restfelder verändernd auf die Elektronenbahnen und damit auf die erfaßten Emissionswinkel aus, andererseits verschiebt sich die Lage des Wechselwirkungsvolumens bezüglich der Spektrometer in allen drei Raumrichtungen, infolge der der Meßanordnung eigenen beschränkten Genauigkeit in der Ausrichtung der beiden einzelnen Spektrometer. Wegen dieser bei Positionswechsel der Spektrometer, also der Spiegelung der Meßanordnung, auftretenden apparativen Fehler wurden alle Messungen zur Energieabhängigkeit des CDAD-Effektes, die im Kap. 5.4 vorgestellt werden, ausschließlich unter dem festen Emissionswinkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ mit Enantiomerwechsel für beide Lichthelizitäten durchgeführt. Diese Asymmetrien werden nur mit den zugehörigen statistischen Fehlern gezeigt. Prinzipiell können aber alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mit den beschriebenen apparativen Fehlern behaftet sein.

³Der Abstand der Eintrittslinsen der Spektrometer vom Wechselwirkungszentrum betrug nur 10,5 mm (siehe auch Kap. 4.3).

Am magischen Winkel gilt: $\cos \theta_{mag} = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Somit ist die CDAD-Asymmetrie direkt proportional zum chiralen Asymmetrieparameter D und unabhängig vom Winkelverteilungsparameter β (siehe Gl. 4.11). In Abb. 5.5(b) ist der kombinierte CDAD-Parameter D gezeigt, der sich aus allen Messungen an beiden magischen Winkeln ergibt. Sein Vorzeichen ist auf das [1R]-(+)-Isomer der Endo-(3)-Bromkampfermoleküle bezogen. Es sind hier noch einmal sowohl die statistischen Fehler (dünne vertikale Balken mit horizontalen Endmarken) als auch die sich nach Anhang 8.8.2) ergebenden möglichen systematischen Fehler (dicke vertikale Balken ohne Endmarken) dargestellt.

Der Wert von D ist nahe der n_O -Emission bei $E_{bin} = 9,0$ eV maximal und geht am n_{Br} -Peak gegen Null. Es läßt sich feststellen, daß der bei $h\nu = 16,2$ eV beobachtete Dichroismus nicht verschwindet, wenn über alle hier untersuchten Bindungsenergien gemittelt wird, denn es findet kein Vorzeichenwechsel statt.

5.3 Winkelabhängigkeit des CDAD

Zusätzlich zu den, an den Winkeln $\theta = 55^\circ$, 90° , und 125° mit einer Photonenenergien $h\nu = 16,2$ eV für Bromkampfer bestimmten CDAD-Asymmetrien (Abb. 5.5), wurden für die gleiche Photonenenergie Asymmetriemessungen an weiteren Emissionswinkeln $\theta = 45^\circ$, 70° , 135° durchgeführt. Diese Messungen dienten als zusätzlicher experimenteller Test für die Konsistenz der analytischen Beschreibung der Winkelverteilung. Gemessen wurde wieder in Energieschritten von $\Delta E_{kin} = 0,5$ eV. Die gemessenen CDAD-Asymmetrien änderten, wie erwartet, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap. 5.2, ihr Vorzeichen, wenn die Lichthelizität gewechselt wurde. Mittlere Asymmetrien wurden entsprechend zu Gl. 5.1 gebildet.

Unter Anwendung von Gl. 4.10 und dem energieabhängigen Winkelverteilungsparameter β läßt sich im Prinzip der chirale Parameter D aus einer beliebigen Winkelmessung berechnen:

$$D = A_{CDAD}(\theta) \cdot F(\theta, \beta) = A_{CDAD}(\theta) \cdot \frac{[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)]}{\cos \theta} . \quad (5.2)$$

Jedoch waren die Werte von β für Bromkampfer aus der Literatur nicht bekannt, und die hier verwendete Apparatur war nicht für ihre explizite Bestimmung aufgebaut. Auf der anderen Seite ist der helizitätsunabhängige Faktor:

$$F(\theta, \beta) = \frac{1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}{(\cos \theta)} \quad (5.3)$$

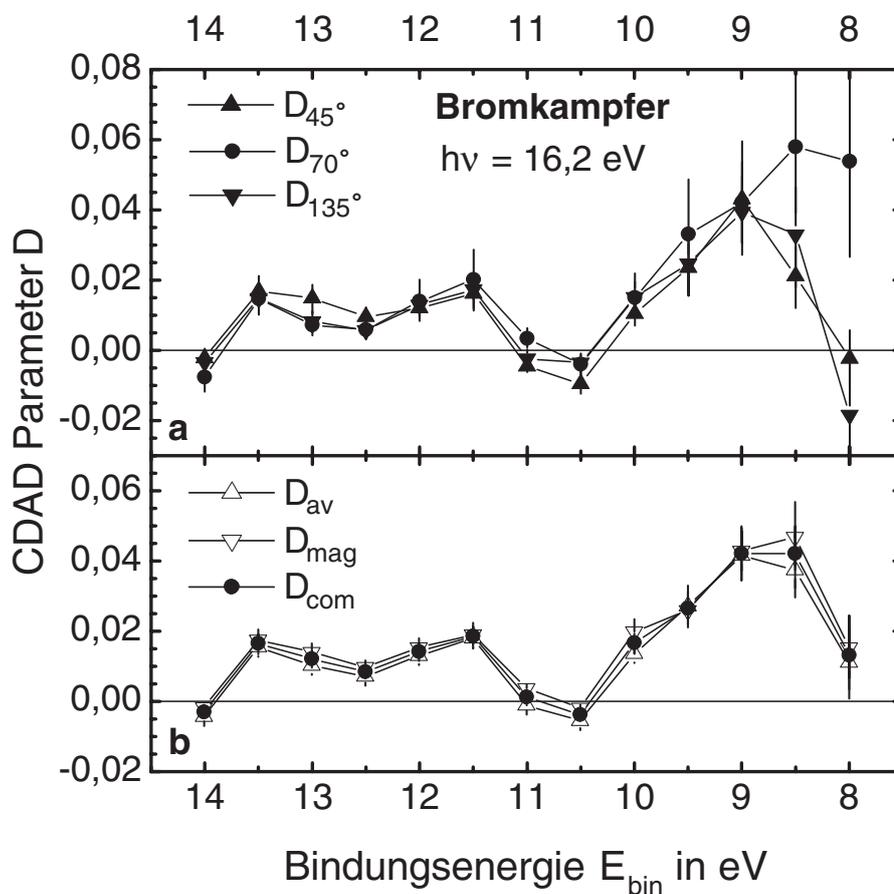


Abbildung 5.6: CDAD-Messungen an Bromkampfermolekülen mit einer Photonenenergie von 16,2 eV für weitere Winkel. (a) D -Parameterkurven: D_{45° (\blacktriangle), D_{70° (\bullet) und D_{135° (\blacktriangledown) erhalten für die gemessenen Asymmetrien $A_{CDAD}(\theta)$ an den Polarisierungswinkeln $\theta = 45^\circ, 70^\circ, 135^\circ$ unter Annahme von $\beta = 0$. (b) D_{av} (\triangle) sind die aus den drei in (a) erhaltenen Werten gemittelten D -Parameter. Zum Vergleich sind auch die in Abb. 5.5(b) gezeigten D_{mag} -Daten (∇) dargestellt. D_{com} (\bullet) ist die gemittelte Kurve für alle Emissionswinkel einschließlich der Daten aus Abb. 5.5(b). Die Fehler der in (b) gezeigten D -Parameter sind die Gesamtfehler aus den statistischen und systematischen Fehlern. Zu den Fehlern von (a) siehe Text. Die Linien, welche die Datenpunkte verbinden, dienen als Orientierungshilfe.

in Gl. 5.2, im untersuchten Winkelbereich von $\theta = 45^\circ$ bis $\theta = 135^\circ$, nicht stark vom β -Parameter abhängig, und ändert seinen Wert nicht substantiell, wenn der β -Parameter innerhalb eines Bereiches $-0,5 \leq \beta \leq 1,2$ variiert wird. Eine Größtfehlerabschätzung, bezogen auf $\beta = 0$, für diesen β -Bereich zeigt, daß die maximale Schwankung von $F(\theta, \beta)$ bei den in Kap. 5.3 untersuchten Winkeln $\theta = 45^\circ, 70^\circ$

und 135° kleiner als 20% ist (siehe Tab. 8.3 in Anhang 8.12). Im Prinzip kann β im Bereich von $-1 \leq \beta \leq 2$ liegen (siehe Kap. 2.2.4). Jedoch sind β -Werte nahe der Extrema bei einem solch großen Molekül wie Bromkampfer nicht zu erwarten. Bei winkelaufgelösten Valenz-Photoelektronenmessungen an anderen organischen Molekülen wurden für die in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergien nur β -Werte zwischen -0,5 bis 1,2 beobachtet [156–158]. Darüberhinaus deuten die theoretischen Studien an anderen chiralen Molekülen auf entsprechend kleine β -Werte hin [14, 80, 85]. Zusätzlich sind bei Bromkampfer gemessene β -Werte nahe -1 oder 2 nicht zu erwarten, da sich in dem Energiebereich oberhalb des σ -Onsets Beiträge von mehreren Orbitalen mit unterschiedlichen Winkelverteilungen überlagern. Deshalb haben wir für die Berechnung von D aus den gemittelten Kurven als Näherung $\beta = 0$ angesetzt.

Abb. 5.6(a) zeigt für verschiedene Winkel die D -Parameter in Abhängigkeit von der Bindungsenergie. Das Vorzeichen ist auf das [1R]-(+)-Isomer von Bromkampfer bezogen. In den angegebenen Fehlern der D -Parameter wurde neben dem Fehler, der sich aus den statistischen und systematischen Fehlern ergibt, auch die mögliche Variation von $D(\theta, \beta)$ als Funktion von β in dem oben angegebenen β -Bereich zwischen -0,5 bis 1,2 berücksichtigt. In Abb. 5.6(b) sind die gemittelten Daten von Abb. 5.6(a) im Vergleich zu den gemittelten D -Parametern der Abb. 5.5(b) dargestellt, die bei den Asymmetriemessungen an den beiden magischen Winkeln $\theta_{mag} = 55^\circ$ und $\theta_{mag} = 125^\circ$ erhalten wurden. Zusätzlich ist auch die kombinierte gemittelte Kurve D_{com} für alle Emissionswinkel dargestellt.

Innerhalb der experimentellen Fehler befinden sich die hier bestimmten D -Parameter in Übereinstimmung mit den direkt an den magischen Winkeln gemessenen Werten. Dies ist eine weitere Bestätigung für die analytische Form der $\cos \theta$ -Winkelabhängigkeit des zirkularen Dichroismus. Das Ergebnis zeigt weiterhin, daß der Winkelverteilungsparameter β in dem untersuchten Winkelbereich keinen wesentlichen Einfluß auf den Dichroismus hat, und somit $\beta = 0$ eine sinnvolle Näherung ist.

Im Prinzip kann durch Messung des D -Parameters am magischen Winkel und durch eine Asymmetriemessung an einem anderen Winkel ($\theta \neq 90^\circ$) sowie unter Benutzung von Gl. 5.2 auch der β -Wert berechnet werden. Allerdings zeigen die CDAD-Asymmetrien über den mit der Apparatur nutzbaren Winkelbereich nur eine schwache β -Abhängigkeit. Eine β -Bestimmung aus den CDAD-Asymmetrien über Gl. 5.2 führt deshalb zu relativ großen Unsicherheiten, da die experimentellen Fehler der gemessenen Größen nicht hinreichend klein sind. Die in dieser Arbeit auftretenden experimentellen Fehler ergeben Unsicherheiten für die β -Werte, die in der Größe der β -Werte liegen oder sogar größer als die β -Werte selbst sind. Deshalb wird hier auf eine Wiedergabe dieser berechneten β -Werte verzichtet.

5.4 Energieabhängigkeit des CDAD für Kampfer und Bromkampfer

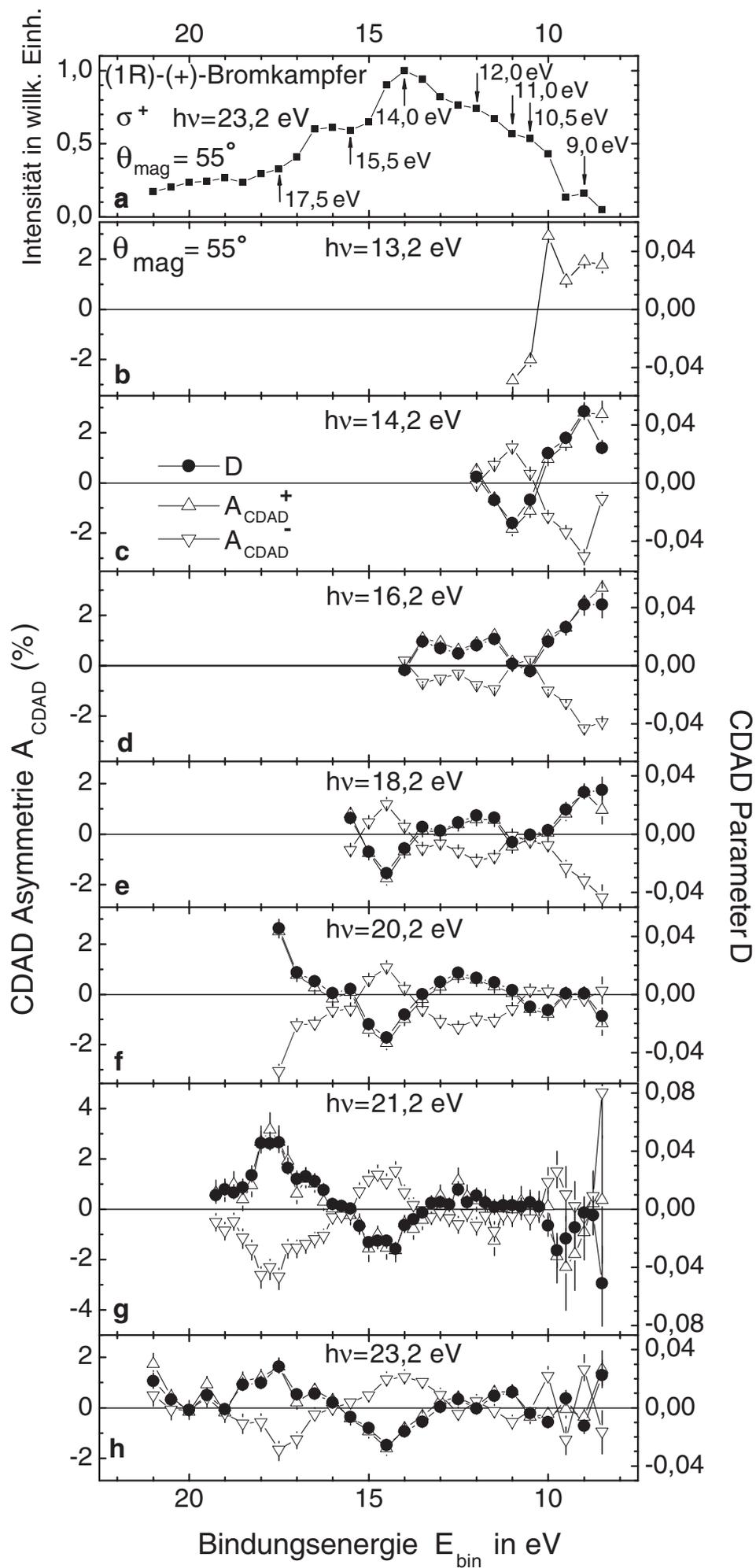
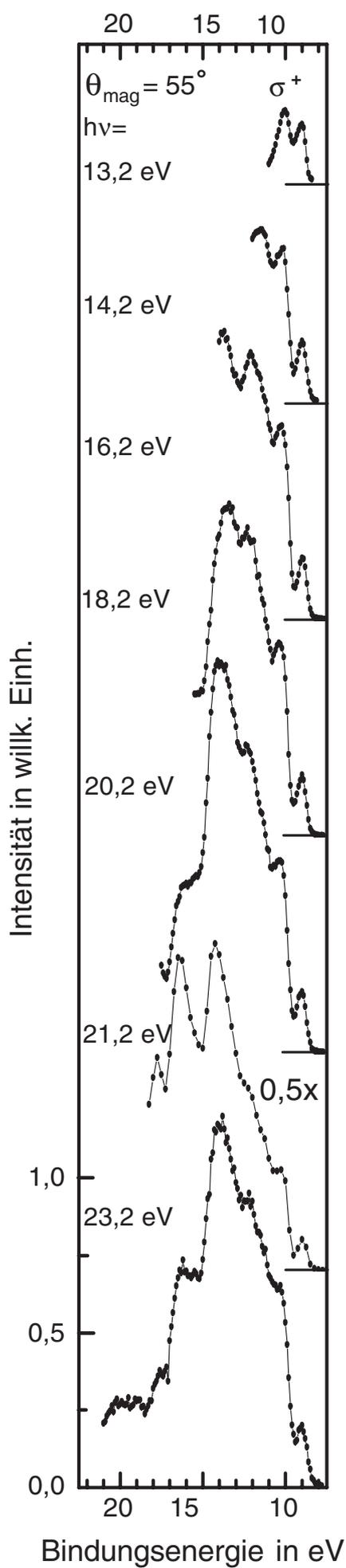
In den Kap. 5.2 und 5.3 wurden die experimentellen Daten zum Nachweis des CDAD, der an den Enantiomeren des Bromkampfers erfolgte vorgestellt (siehe Kap. 2.2.4). Dabei wurden die erwarteten Abhängigkeiten bezüglich zum Wechsel der Lichtthe-
 lizität und der Enantiomere festgestellt. Zusätzlich erfolgte eine Untersuchung der $\cos\theta$ -Abhängigkeit des Effektes [1]. Entsprechende Untersuchungen erfolgten mittlerweile auch am reinen Kampfer von Hergenbahn *et al.* [5] und Garcia *et al.* [38] sowie für Oxiran von Stener *et al.* [88]. Diese Messungen erfolgten jedoch, wie die Messungen in den Kap. 5.2 und 5.3 entweder nur für eine Photonenenergie [38, 88] oder für einen festen Anfangszustand [5]. Damit sind nur begrenzte Aussagen zur Energieabhängigkeit des CDAD möglich.

In diesem Kapitel werden die Asymmetriemessungen zur Energieabhängigkeit des CDAD für Kampfer und Bromkampfer vorgestellt. Ziel dieser Untersuchungen war ein Vergleich des dynamischen Verhaltens des CDAD für die ausgewählten Probemoleküle. Daraus sollten auch Informationen über die Beziehung zwischen dem CDAD und der molekularen Struktur gewonnen werden.

Die Photonenenergieabhängigkeit des CDAD für Kampfer und Bromkampfer wurde für Photonenenergien von $h\nu = 13,2$ eV bis $h\nu = 24,2$ eV untersucht. Da der Nachweis der $\cos\theta$ -Abhängigkeit des CDAD, wie in den Kap. 5.2 und 5.3 beschrieben, schon am Bromkampfer erfolgte, waren keine zusätzlichen Informationen aus weiteren winkelabhängigen Messungen zu erwarten. Alle nachfolgend beschriebenen Messungen wurden deshalb Weise ausschließlich am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ durchgeführt.

Wie in Kap. 5.3 beschrieben, ist für Messungen am magischen Winkel die CDAD-Asymmetrie A_{CDAD} direkt mit dem D -Parameter verknüpft. Die Spektren wurden mit Energieschritten von $\Delta E_{kin} = 0,25$ eV oder $\Delta E_{bin} = 0,5$ eV aufgenommen. Die Photoemissionsspektren wurden in der in Kap. 5.3 beschriebenen Art und Weise gemessen. Anschließend wurden die entsprechenden CDAD-Asymmetrien berechnet.

Abbildung 5.7: (Nebenseite) Energieabhängigkeit des CDAD für Bromkampfer erhalten bei unterschiedlichen Photonenenergien am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$. Linke Seite: Zugehörige Intensitätsspektren zu den CDAD-Asymmetrien auf der rechten Seite. Rechte Seite:(a) Intensitätsspektrum, aufgenommen bei $h\nu = 23,2$ eV (■). Die Pfeile markieren die gewählten Bindungsenergien, für die Generation der CIS-Asymmetriekurven in Abb. 5.10. (b-h) CDAD-Asymmetriekurven für σ^+ - (Δ) und σ^- -Licht (∇) sowie der zugehörige D -Parameter, der durch Mittelung aus beiden Asymmetriewerten bestimmt wurde (\bullet). Die D -Parameter verdecken teilweise die für σ^+ -Licht gemessenen Asymmetrien. Zu den angegebenen Fehlern in (b-h) siehe Text. Die Linien, welche die Datenpunkte verbinden, dienen als Orientierungshilfe.



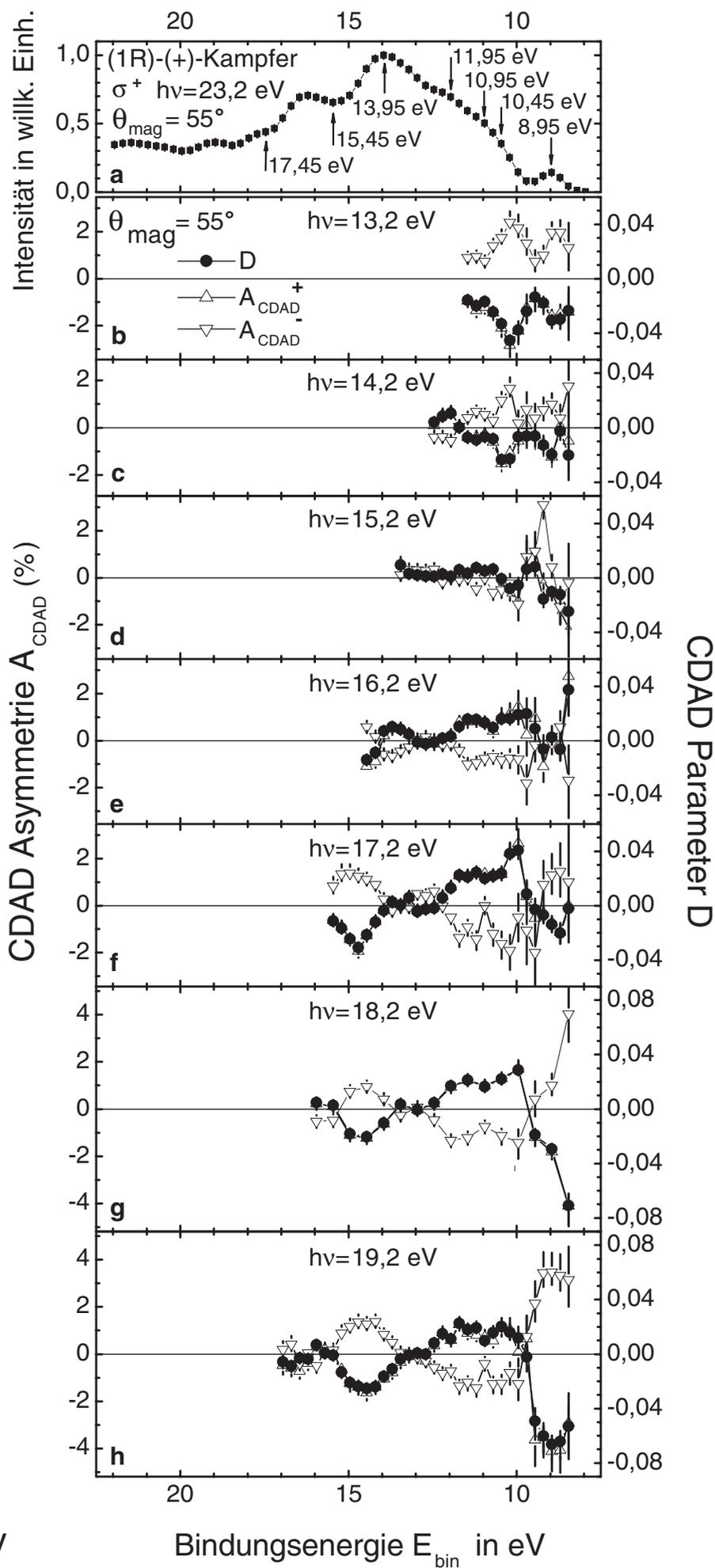
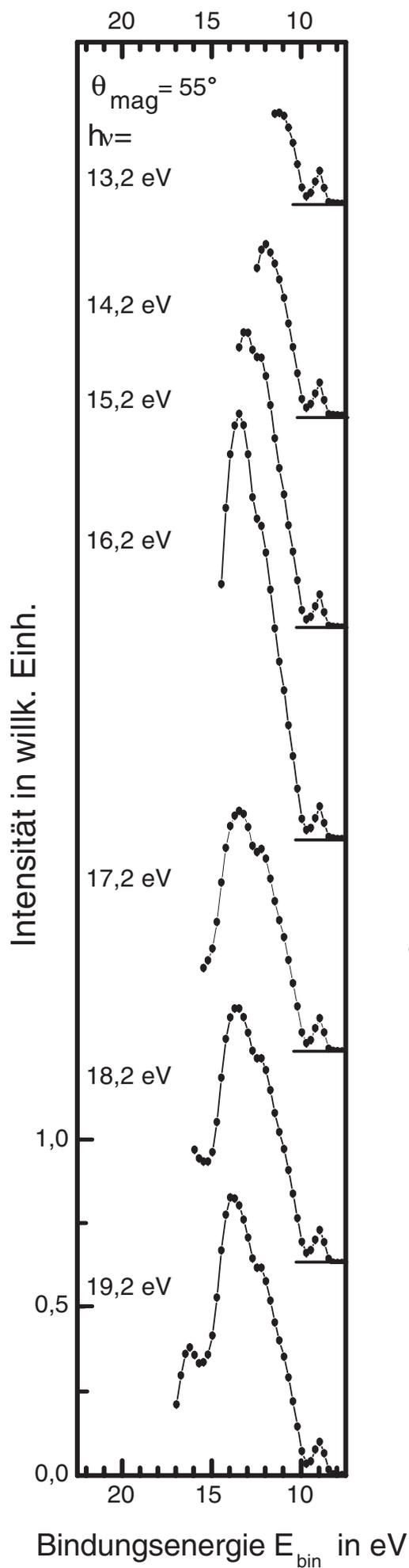
Die linke Seite der Abb. 5.7 zeigt die Intensitätsspektren für das (R)-(+)-Enantiomer von Bromkampfer, die für σ^+ -Licht bei den energieabhängigen Messungen zum CDAD aufgenommen wurden. Die Spektren sind wieder aus mehreren nacheinanderaufgenommenen EDC-Scans gemittelt. Entsprechend sind auf den linken Seiten der Abb. 5.8 und 5.9, die in analoger Weise für das (R)-(+)-Enantiomer von Kampfer gemessenen Intensitätsspektren dargestellt. Die gemessenen Intensitätsspektren für Kampfer und Bromkampfer sind relativ ähnlich, bis auf die zusätzliche Schulter, aufgrund des n_{Br} -Orbitals nahe $E_{bin} = 10,5$ eV im Falle von Bromkampfer.

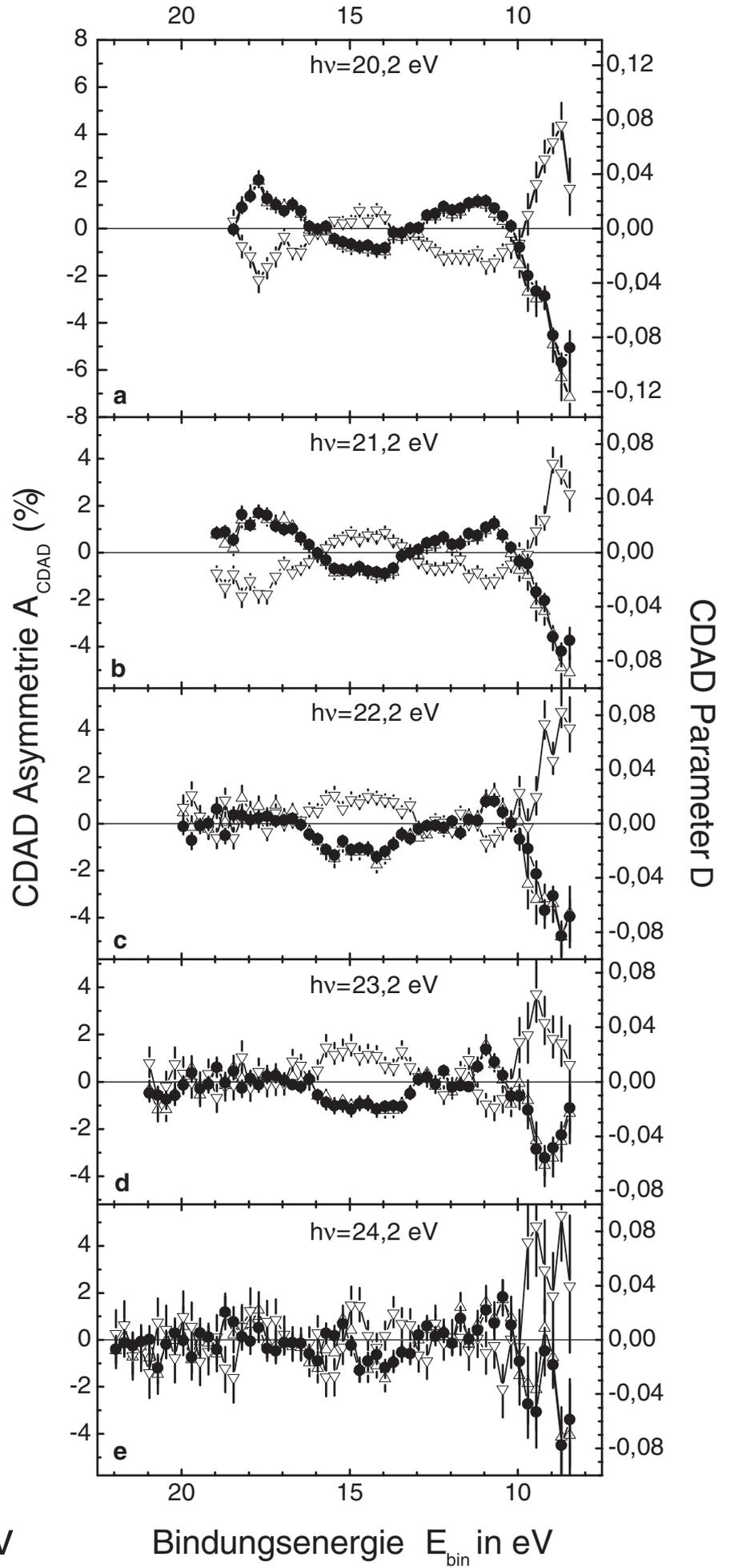
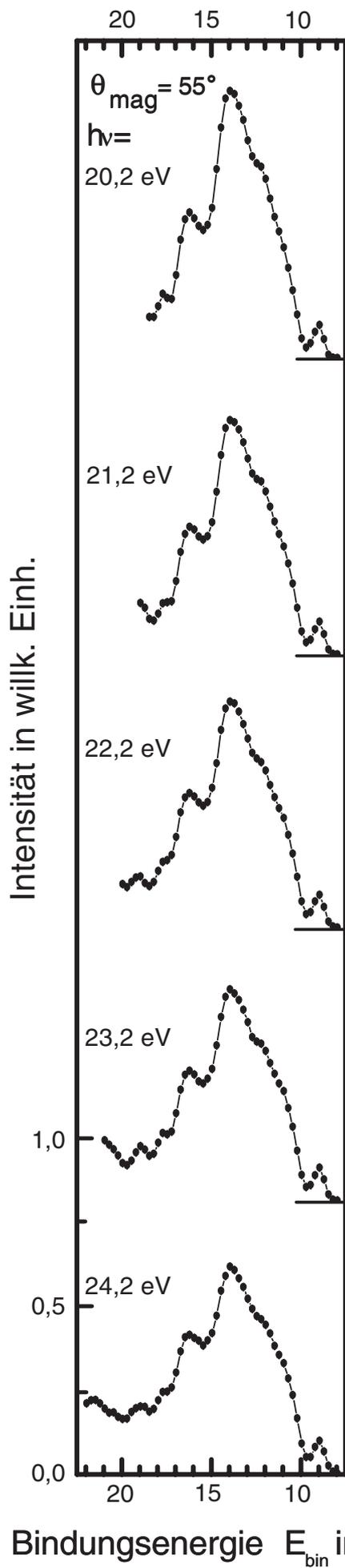
Die Abhängigkeit der Asymmetrien A_{CDAD}^+ und A_{CDAD}^- von der Bindungsenergie für σ^+ - und σ^- -Licht sind für Bromkampfer in Abb. 5.7(b-h) bzw. für Kampfer in den Abb. 5.8(b-h) und 5.9(b-e) dargestellt. Die entsprechenden, durch Mittelung aus den beiden Asymmetrien, erhaltenen D -Parameter sind ebenfalls dargestellt. (Auch hier ist in jedem Graphen das Vorzeichen von D auf das jeweilige (1R)-(+)-Enantiomer bezogen.) Im Falle der Asymmetrie und dem entsprechenden D -Parameter von Bromkampfer sind für eine Photonenenergie von $h\nu = 16,2$ eV [Abb. 5.7(d)] die gemittelten Daten gezeigt, die sich aus den Messungen an allen untersuchten Emissionswinkeln ergeben (siehe Kap. 5.3).

Für alle in den Abb. 5.7, 5.8 und 5.9 dargestellten Asymmetriekurven sowie für alle in den Unterkapiteln 5.4.1 und 5.4.2 noch zu zeigenden Asymmetriekurven sind als Fehler stets die sich aus den gemessenen Zählraten nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergebenden statistischen Fehler angegeben (siehe Anhang 8.8.1). Alle Meßwerte können aber prinzipiell mit systematischen Fehlern behaftet sein, wie sie im Anhang 8.8.2 beschrieben werden.

Als erste Graphen sind in den Abb. 5.7(a) und 5.8(a) jeweils noch einmal die Intensitätsspektren gezeigt, welche für die (R)-(+)-Enantiomere des entsprechenden Moleküls mit σ^+ -Licht bei der jeweils höchsten verwendeten Photonenenergie erhalten wurden.

Abbildung 5.8: (Nebenseite) Energieabhängigkeit des CDAD für Kampfer erhalten bei unterschiedlichen Energien am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$. Linke Seite: Zugehörige Intensitätsspektren zu den CDAD-Asymmetrien auf der rechten Seite. Rechte Seite: (a) Intensitätsspektrum, aufgenommen bei $h\nu = 24,2$ eV (■). Die Pfeile markieren die gewählten Bindungsenergien, für die Generation der CIS-Asymmetriekurven in Abb. 5.10. (b-h) CDAD-Asymmetriekurven für σ^+ - (Δ) und σ^- -Licht (∇) sowie der korrespondierte D -Parameter, der durch Mittelung aus beiden Asymmetriewerten bestimmt wurde (\bullet). Die D -Parameter verdecken teilweise die für σ^+ -Licht gemessenen Asymmetrien. Zu den angegebenen Fehlern in (b-h) siehe Text. Die Linien, welche die Datenpunkte verbinden, dienen als Orientierungshilfe.





In der gesamten untersuchten Valenzregion hängt der CDAD-Effekt sowohl für die Kampfer- als auch für die Bromkampfermoleküle stark von der Bindungsenergie ab. Darüberhinaus werden mehrere Vorzeichenänderungen in Abhängigkeit von E_{bin} beobachtet. Innerhalb der Fehlergrenzen zeigt die Asymmetrie das erwartete spiegelsymmetrische Verhalten gegenüber der Umkehr der Lichthelizität. Die resultierenden D -Parameter sind für beide Substanzen von vergleichbarer Größe. Typischerweise besitzt der D -Parameter bei allen Photonenenergien seinen größten Wert bei Bindungsenergien nahe des n_O -Orbitals. Die Pfeile in den Abb. 5.7(a) und 5.8(a) markieren die gewählten Bindungsenergien für die ausgewählten *constant initial state* CIS⁴-Asymmetriekurven in Abb. 5.10, auf die in Kap. 5.4.1 eingegangen wird. Die Meßwerte wurden hier in Energieschritten $\Delta E_{kin} = 0,1$ eV wieder mit der Passenergie von $E_{pass} = 20$ eV aufgenommen.

Bei der Bindungsenergie des n_O -Orbitals gibt es auch die größten Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Molekülen. Für Bromkampfer ist $D(n_O)$ am größten bei $h\nu = 14,2$ eV mit einem Wert von $D(n_O)_{max} = 0,049 \pm 0,006$ und für Kampfer bei $h\nu = 20,2$ eV mit $D(n_O)_{max} = -0,078 \pm 0,005$. Für die äußersten am schwächsten gebundenen Zustände werden starke Variationen von D beobachtet. Dies zeigt den starken Einfluß der Endzustände auf den CDAD in dieser Bindungsenergieregion. Darüberhinaus wurden für die Asymmetrien bei höheren Bindungsenergien deutliche Unterschiede zwischen beiden Probesubstanzen gefunden. Bei Energien im mittleren Bereich der untersuchten Valenzregion bei $E_{bin} > 10,95$ eV für Kampfer bzw. $E_{bin} > 11,0$ eV für Bromkampfer ist das Asymmetrieverhalten für beide Moleküle ziemlich ähnlich und nahezu unabhängig von der Photonenenergie. Hier scheint der Einfluß der Endzustände schwächer zu sein. Bei Photonenenergien von $h\nu > 21,2$ eV wird für Kampfer eine Abnahme der dichroitischen Effekte für die stärker gebundenen Molekülorbitale ($E_{bin} > 17$ eV) beobachtet.

Abbildung 5.9: (Nebenseite) Energieabhängigkeit des CDAD für Kampfer für weitere Photonenenergien am magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$. Linke Seite: Zugehörige Intensitätsspektren zu den CDAD-Asymmetrien auf der rechten Seite. Rechte Seite: (a-e) CDAD-Asymmetriekurven für σ^+ - (Δ) und σ^- -Licht (∇) sowie der zugehörige D -Parameter, der durch Mittelung aus beiden Asymmetriewerten bestimmt wurde (\bullet). Die Linien, welche die Datenpunkte verbinden, dienen als Orientierungshilfe.

5.4.1 CIS-Asymmetrien für Kampfer und Bromkampfer

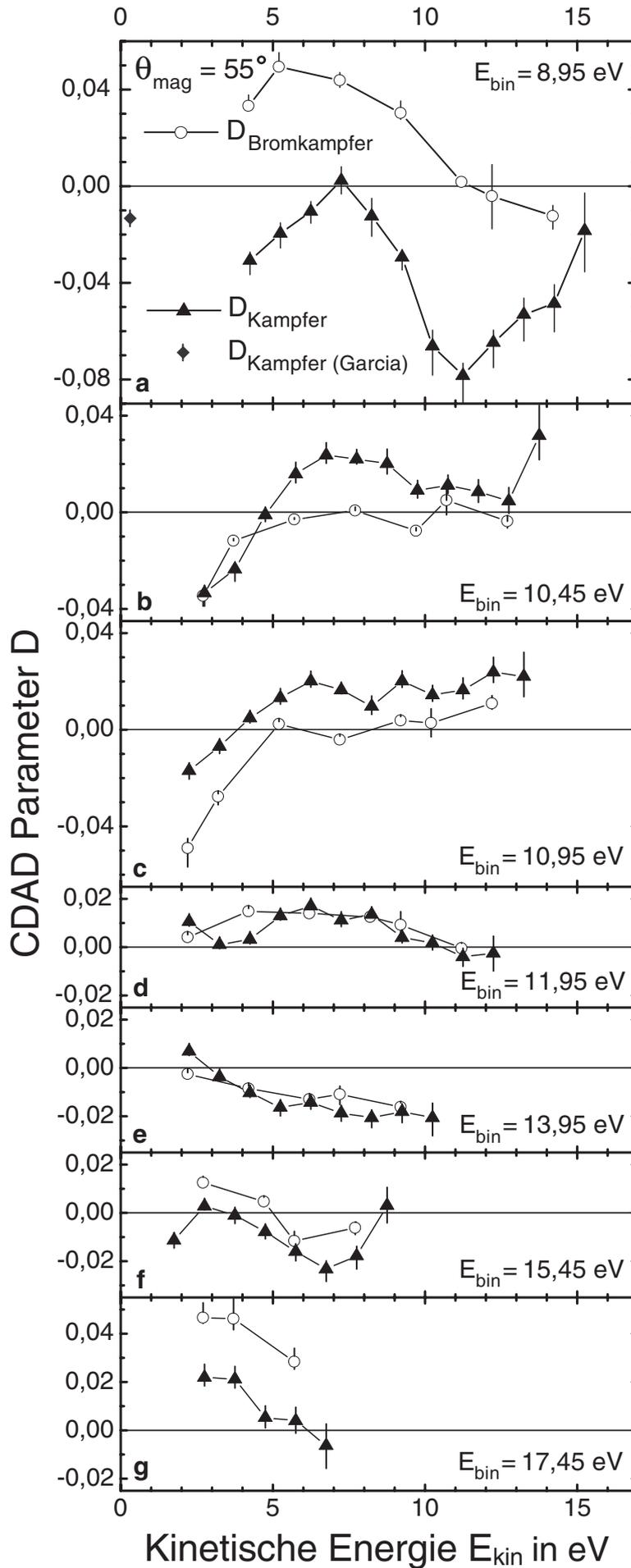
Zusätzliche Informationen zum Einfluß der Endzustände auf den CDAD lassen sich aus CIS-Asymmetriekurven ableiten. Bei einem CIS-Experiment erfolgt im allgemeinen eine synchrone Variation der verwendeten Photonenenergie und der von dem Elektronenanalysator akzeptierten kinetischen Energie der Photoelektronen, d.h. die Photoemissionsmessung wird bei konstanter Bindungs (oder Ionisations)energie durchgeführt [115].

Mit den bei diesem Verfahren erhaltenen Spektren ist es möglich, das Verhalten der an dem Photoionisationsprozeß teilnehmenden Endzustände in Abhängigkeit von einem bestimmten Anfangszustand (oder Ionisationszustand) zu untersuchen [159]. Der hier beschriebene CIS-Mode wird insbesondere bei Gasphasenexperimenten auch als *constant ionic state* Spektroskopie bezeichnet. Obwohl bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen keine direkte Aufnahme von CIS-Spektren erfolgte, ist es dennoch möglich, CIS-Asymmetriekurven für eine gegebene Bindungsenergie aus allen gemessenen EDC-Asymmetrien zu bilden. Da die Asymmetrien intensitätsunabhängig sind, lassen sich die EDC-Asymmetriekurven direkt zur Bildung von CIS-Asymmetriekurven verwenden. Im Gegensatz zu dieser Prozedur sind die entsprechenden CIS-Intensitätsspektren von der jeweiligen Normierungsprozedur abhängig und können daher Inkonsistenzen aufweisen. Deshalb sind hier nur die CIS-Asymmetriekurven dargestellt.

Es wurde ein Satz von sieben verschiedenen Bindungsenergien für diese vergleichende Studie beider Moleküle ausgewählt. Diese Energien sind durch Pfeile in den Intensitätsspektren der Abb. 5.7(a) und 5.8(a) markiert. Die auf diesem Weg bestimmten CIS-Asymmetrien sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die CDAD-Parameterwerte für Kampfer und Bromkampfer sind als Funktion der kinetischen Energie, im direkten Vergleich zueinander dargestellt. Die Bindungsenergien sind in den einzelnen Graphen eingetragen.

Für das HOMO [$E_{bin} = 8,95$ eV, Abb. 5.10(a)], dem Orbital mit starkem n_O -Charakter, zeigen beide Substanzen, bei den untersuchten kinetischen Energien, einen deutlichen Einfluß der Endzustände auf den Dichroismus. Hier werden die größten Unterschiede ΔD zwischen dem kleinsten und dem größten D -Wert in der gesamten untersuchten Valenzregion festgestellt. Für Kampfer wird $\Delta D = 0,081 \pm 0,008$ eV und für Bromkampfer $\Delta D = 0,062 \pm 0,007$ eV erhalten. Die D -Parameter von Bromkampfer zeigen einen ausgeprägten Trend hin zu positiveren Werten als die entsprechenden Kampferdaten.

Abbildung 5.10: (Nebenseite) CIS-Asymmetriekurven für Kampfer (\blacktriangle) und Bromkampfer (\circ), erhalten aus den D -Parametern bei den gewählten Bindungsenergien in der Abb. 5.7(a) bzw. der Abb. 5.8(a). Die Bindungsenergien für Kampfer sind in den Graphen aufgelistet. Für die entsprechenden Bindungsenergien von Bromkampfer wurde ein Shift von $\Delta E = 0,05$ eV addiert. Zusätzlich eingetragen ist der D -Parameter für HOMO von Kampfer der für eine Photonenenergie $h\nu = 9,2$ eV ($E_{kin} = 0,25$ eV) von Garcia *et al.* [38] gemessen wurde (\blacklozenge).



Der von Garcia *et al.* [38] bei einer Photonenenergie von $h\nu = 9,2$ eV ($E_{kin} = 0,25$ eV) gemessene D -Parameter für das n_O -Orbital von Kampfer paßt zu den in dieser Arbeit beobachtetem Verlauf der D -Werte.

Es gibt eine starke Änderung der Asymmetriekurven im nächsten Graph [$E_{bin} = 10,45$ eV, Abb. 5.10(b)], im Vergleich zu den Asymmetrien, welche bei der Bindungsenergie des HOMO-Orbitals gefunden wurde. Für HOMO-1 von Bromkampfer, dem Orbital mit starkem n_{Br} Charakter [109, 111], wird für alle kinetischen Energien ein deutlich kleinerer CDAD beobachtet. Hier weist der Dichroismus einen negativen Trend auf und ist auf Elektronen mit kleinen kinetischen Energien beschränkt. Im Fall von Kampfer resultieren die Asymmetrien bei dieser Bindungsenergie schon von Emissionen des σ -Onset, da dort kein mit Br assoziiertes Orbital existiert. [Der σ -Onset für Kampfer liegt bei $E_{bin} = 10,40$ eV [110] und für Bromkampfer bei $E_{bin} = 10,67$ eV [111] (siehe 5.1).]

Für Bindungsenergien deutlich oberhalb des σ -Onset [$E_{bin} \geq 10,95$ eV, Abb. 5.10(c-g)] bleiben die Variationen des D -Parameters hauptsächlich auf die Kontinuumszustände bei niedrigen kinetischen Energien beschränkt. Auf der anderen Seite sind die Asymmetrien für Elektronen mit größeren kinetischen Energien überwiegend flach. Hier besteht nur eine schwache Abhängigkeit von den Kontinuumszuständen. Dies manifestiert sich auch in einer beträchtlichen Verringerung von ΔD . Offensichtlich wird die Größe des Effektes für schnelle Elektronen stärker durch den beteiligten Anfangszustand beeinflusst. Für alle gezeigten CIS-Asymmetriespektren, insbesondere für Bindungsenergien oberhalb des σ -Onset, gibt es eine große Ähnlichkeit der Asymmetriekurven zwischen Kampfer und Bromkampfer. Diese charakteristische Ähnlichkeit wird auch in den EDC-Asymmetrien, bei identischen Bindungsenergien, wiedergefunden. Das substituierte Br-Atom scheint im Wesentlichen einen von der kinetischen Energie relativ unabhängigen Beitrag zum gemessenen Dichroismus beizutragen.

5.4.2 CFS-Asymmetrien für Kampfer und Bromkampfer

In Analogie zu den oben dargestellten CIS-Asymmetriekurven lassen sich auch entsprechende *constant final ionic state* (CFS)-Asymmetriekurven aus den Abb. 5.7(b-h), 5.8(b-h) und 5.9(b-e) bilden, mit denen sich der Einfluß der Anfangszustände auf den CDAD analysieren läßt. (Im CFS-Mode erfolgt im allgemeinen eine kontinuierliche Variation der verwendeten Photonenenergie und die vom Elektronenanalysator akzeptierte kinetische Energie der Photoelektronen wird festgehalten [115].) Die mit diesem Verfahren erhaltenen Spektren gestatten die Untersuchung des dyna-

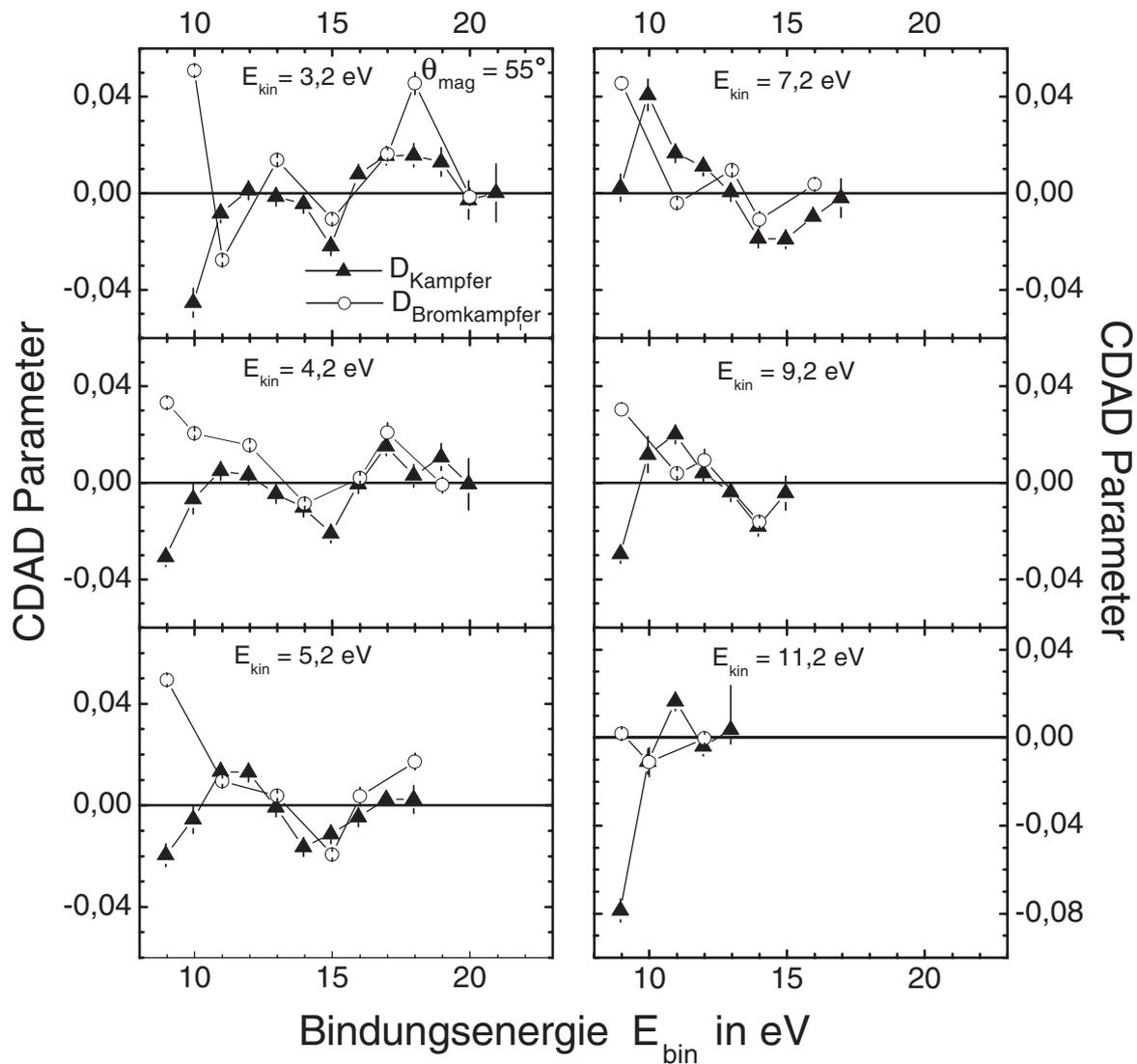


Abbildung 5.11: CFS-Asymmetriekurven für Kampfer (▲) und Bromkampfer (○), erhalten aus den D -Parametern der Abb. 5.7(b-h), 5.8(b-h) und 5.9(b-e) für ausgewählte kinetische Energien.

mischen Verhaltens der am Photoionisationsprozeß teilnehmenden Anfangszustände in Abhängigkeit für einen festgehaltenen Endzustand [159].)

Einige solcher ausgewählten CFS-Asymmetriekurven von Kampfer und Bromkampfer sind entsprechend ihrer kinetischen Energie in der Abb. 5.11 gezeigt. Die Darstellung erfolgt aus Zweckmäßigkeit in Abhängigkeit der Bindungsenergie, und nicht wie üblich über die Photonenenergie.

Drei wesentliche Informationen, lassen sich aus den dargestellten Graphen entnehmen. Erstens ist hier wieder deutlich erkennbar, daß die zu den äußersten Molekülorbitalen gehörigen D -Parameter von Kampfer und Bromkampfer stark unterschiedliche Werte besitzen. Zum zweiten wird für energetisch tiefer liegende Molekülorbitale ein sehr ähnlicher Verlauf der D -Parameterkurven für die beiden Moleküle gefunden. Diese große Ähnlichkeit der CFS-Asymmetriekurven deutet darauf hin, daß die delokalisierten Molekülorbitale beider Moleküle einander ähnlich sind. Diese Schlußfolgerung ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der durchgeführten GAUSSIAN 98/RHF-Molekülorbitalrechnungen (siehe Kap. 5.1). Umgekehrt zeigt dies, daß die Ähnlichkeit in der molekularen elektronischen Struktur, für einen entsprechenden Endzustand, auch zu einer Ähnlichkeit des CDAD-Asymmetrieeffektes führt. Drittens zeigen die Schwankungen in den D -Parameterwerten über den gesamten dargestellten Bindungsenergiebereich, daß insbesondere auch für höhere kinetische Energien die Größe des Effekts stark durch den jeweiligen Anfangszustand beeinflußt wird. Jedoch lassen sich aus diesen Kurven keine wesentlichen zusätzlichen Informationen gegenüber den anderen Darstellungen gewinnen. Jedoch ist die Analyse teils leichter durchzuführen; Abhängigkeiten sind teils klarer zu erkennen.

Kapitel 6

Interpretation der Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgt die Diskussion der im letzten Kapitel vorgestellten experimentellen Ergebnisse, die bei den Untersuchungen zum CDAD an den chiralen Molekülen Kampfer und Bromkampfer in der Gasphase erhalten wurden. Dazu werden die Ergebnisse mit den Vorhersagen der Theorie und den neuesten aus der Literatur bekannten experimentellen Daten verglichen.

Die Analyse der expliziten Ausdrücke des chiralen Parameters D in der Theorie zeigt, daß die Interferenz der auslaufenden Partialwellen benachbarter l -Werte zu dem CDAD von unorientierten chiralen Molekülen führt [18, 19, 29, 160]. Deshalb kann sich dieser CDAD als von der chiralen Geometrie abhängiger Endzustandseffekt manifestieren, welcher unabhängig von dem beteiligten Anfangszustand auftreten kann. Auf der einen Seite wird eine starke Abhängigkeit des CDAD von den beteiligten Endzuständen beobachtet, insbesondere für die mit niedrigen kinetischen Energien auslaufenden Elektronen. Andererseits jedoch geben die Messungen Hinweise auf eine signifikante Abhängigkeit des CDAD von den zu den Anregungen gehörenden Anfangszuständen.

In dem gesamten untersuchten Valenzbereich werden für beide Moleküle CDAD-Effekte beobachtet [Abb. 5.7(b-h), 5.8(b-h) und 5.9(b-e)]. Tatsächlich tritt eine CDAD-Asymmetrie für alle bei den Messungen angeregten Anfangszustände auf (auch Abb. 5.11). Insbesondere wird hier keine Korrelation zwischen der Lokalisierung der Elektronendichte der beteiligten Molekülorbitale und dem Auftreten des CDAD beobachtet. Beide Substanzen zeigen deutliche Asymmetrien sowohl für Elektronenemissionen aus stark delokalisierten σ -Orbitalen als auch aus den HOMOs, welche im wesentlichen aus einem stark lokalisierten Orbital an der Carbonyldoppelbindung bestehen (Abb. 5.2). Darüberhinaus zeigt sich beim Bromkampfer, daß die Elektronen, die aus dem am Bromatom lokalisierten Lone-pair n_{Br} -Orbital herausemittiert

werden, nur bei niedrigen kinetischen Energien einen signifikanten CDAD besitzen [Abb. 5.10(b)].

Ein ähnlicher Effekt wird für den CDAD bei Photoionisation des Kohlenstoff C 1s Rumpfniveauorbitals von Kampfer beobachtet [5]. Hier handelt es sich um einen Anfangszustand von gut definierter Parität, stark lokalisiert und isoliert vom chiralen Molekülorbital. Somit demonstrieren sowohl diese Ergebnisse als auch die Ergebnisse in dieser Arbeit, die an lokalisierten Anfangszuständen erhalten wurden, daß auch nichtchirale Anfangszustände zu deutlichen CDAD-Asymmetrien führen können. Diese beiden experimentellen Resultate führen also eher zu dem Schluß, daß der beobachtete CDAD mit der Empfindlichkeit der auslaufenden Photoelektronenwellenfunktion auf die charakteristische Händigkeit des molekularen Potentials verknüpft zu sein scheint.

Die beobachteten klaren Unterschiede der Asymmetrien von Kampfer und Bromkampfer bei kleinen Bindungsenergien können der unterschiedlichen molekularen Struktur der beiden Moleküle zugeordnet werden. Die Substitution des Br-Atoms verursacht zusätzliche Beiträge in der Elektronendichte der Molekülorbitale des Bromkampfers, welche nahe des Br-Atoms lokalisiert sind. Das führt zu Unterschieden in der Elektronendichte der äußersten Elektronenorbitale für diese beiden Moleküle. Diese Sicht wird durch die für die Valenzorbitale durchgeführten RHF-Molekülorbitalrechnungen gestützt, welche in Kap. 5.1 aufgeführt sind (Abb. 5.2). Im Vergleich zu Kampfer verursacht die zusätzliche Elektronendichte im HOMO nahe des Br-Atoms bei Bromkampfer einen zusätzlichen positiven Beitrag im CDAD, der von Elektronenemissionen aus diesem Orbital resultiert [Abb. 5.10(a)].

Wie in Abb. 5.10(c) gezeigt, wird auch oberhalb, also links, vom σ -Onset (siehe Kap. 5.4) ein unterschiedliches Verhalten in der Asymmetrie von Kampfer und Bromkampfer beobachtet. Dies gibt Hinweise darauf, daß für Bromkampfer $n_{Br}-\sigma$ -Wechselwirkungen in dieser Valenzregion existieren, die den CDAD deutlich beeinflussen. In entsprechenden Intensitätsstudien von Kampferderivaten wurde nur für Tribromkampfer eine signifikante $n_{Br}-\sigma$ -Wechselwirkung, aufgrund einer deutlichen Modifikation der Spin-Bahn (SO)-Aufspaltung, gesehen [111]. In der Literatur wird dieser Wert dem ungestörten Fall, ohne zusätzliche Wechselwirkungen, zugeordnet [111, 149]. Somit ist die Asymmetriemessung empfindlicher auf diese Wechselwirkung als eine reine Intensitätsmessung. Offensichtlich wird der D -Parameter stark von Änderungen der elektronischen Struktur beeinflusst. Hier scheint eine Analogie zum NCD zu bestehen, der ebenfalls hochsensitiv auf kleine Änderungen der Ladungsverteilung und zusätzlich auch auf Konformationseffekte ist [12].

Mit sich vergrößernder Delokalisierung der Orbitale verliert die zusätzliche Elektronendichteverteilung in der Nachbarschaft des Br-Atoms an Einfluß und die Orbitale

von Kampfer und Bromkampfer werden ähnlicher. Deshalb ähneln sich die Asymmetriekurven von Kampfer und Bromkampfer bei höheren Bindungsenergien, insbesondere für Emissionen aus der mittleren untersuchten Valenzregion. Dies kann aus einem Vergleich, insbesondere der Graphen in Abb. 5.11, aber auch den Abb. 5.7, 5.8, 5.9 und 5.10 entnommen werden. In den Messungen wird keine Zunahme des CDAD für delokalisierte Orbitale mit höheren Bindungsenergien, aufgrund einer möglichen größeren Empfindlichkeit des CDAD-Effektes, wie er in [85] für ein anderes Molekül (L-Alanin) vorhergesagt wurde, festgestellt. Eher findet man, daß die D -Werte in diesem Energiebereich im Vergleich zu den D -Werten für höher besetzte Orbitale in der Regel kleiner sind. Der Grund dafür könnte sein, daß die von benachbarten delokalisierten Elektronenorbitalen stammenden CDAD-Asymmetrien, mit unterschiedlichem Vorzeichen und unterschiedlicher Größe, sich bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen, aufgrund der begrenzten experimentellen Auflösung, gegenseitig aufheben. Ähnlich dazu zeigen Berechnungen für Oxiran [14], daß im Fall von zwei kombinierten bzw. nicht getrennten Peaks die Größe des resultierenden D -Parameters deutlich kleiner als die entsprechenden Werte der separierten Peaks ist. Andererseits könnte die Delokalisierung der Anfangszustände und die daraus resultierende zusätzliche Streuung der auslaufenden Elektronenwelle am Molekülpotential möglicherweise zusätzliche Partialwellen verursachen die dann zu komplexer strukturierten Interferenzmustern führen. Insbesondere, wenn, wie in dem hier vorgestellten Experiment, über freie unorientierte Moleküle gemittelt wird.

Obwohl ein möglicher Einfluß der SO-Wechselwirkung auf den CDAD, aufgrund der nichtaufgelösten SO-Aufspaltung, nicht direkt untersucht werden konnte, läßt sich aus den Messungen schließen, daß die SO-Wechselwirkung nicht notwendig für das Auftreten des CDAD ist, da für beide Substanzen Asymmetrien von ähnlicher Größe beobachtet werden. Die Messungen bestätigen die Vorhersagen der Theorie [29, 160]. Es ist zu vermuten, daß andere chirale Probemoleküle, welche wie Kampfer nur aus leichten Atomen bestehen und daher eine ähnlich verschwindend kleine SO-Wechselwirkung aufweisen, ebenfalls einen CDAD von ähnlicher Größe wie Kampfer aufweisen.

In dieser Arbeit wird in der untersuchten Valenzregion für den beobachteten CDAD eine signifikante Abhängigkeit von den Anfangszuständen festgestellt. Auf der einen Seite folgt dies aus den Vorzeichenwechseln in den CFS-Asymmetriekurven der Abb. 5.11, bzw. aus den EDC-Asymmetriekurven als Funktion der Bindungsenergie (Abb. 5.7, 5.8 und 5.9). Auf der anderen Seite ist der CDAD tatsächlich empfindlich auf die niedrigen Kontinuumszustände ($E_{kin} \leq 6$ eV). Dies läßt sich an den großen und stark variierenden Werten des Effektes für die langsam auslaufenden Elektronen in den CIS-Asymmetrien, in Verbindung mit der Selektivität auf die Anfangszustände, erkennen (Abb. 5.10).

Jedoch werden die CIS-Asymmetriekurven für schneller auslaufende Photoelektronen flacher, und der CDAD erreicht relativ konstante Werte oder verschwindet sogar. Somit erweist sich der Effekt als nicht selektiv gegenüber energetisch höheren Kontinuumszuständen. Vielmehr sind hier Größe und Vorzeichen des Zirkulardichroismus stark von dem beteiligten Anfangszustand abhängig. Dies läßt sich auch aus der Ähnlichkeit der EDC-Asymmetriekurven für Photonenenergien mit $h\nu > 16,2$ eV [Abb. 5.7(e-h) bzw. 5.8(g,h) und 5.9] entnehmen.

Die flachere Form der Asymmetriekurven bzw. das Erreichen eines konstanten Asymmetriewertes oberhalb von Elektronenenergien von $E_{kin} \gtrsim 8$ eV (Abb. 5.10) ist qualitativ vergleichbar mit CDAD-Valenzberechnungen für andere Moleküle, berichtet in [14, 80, 85], in welchen die Asymmetriekurven ebenfalls für $E_{kin} > 8$ eV abflachen. In diesen Berechnungen gibt es auch einen allgemeinen Trend für D , für kinetische Energien oberhalb von ~ 20 eV auf Null abzusinken. Dies ist ein Hinweis auf eine sich verringernde Empfindlichkeit gegenüber Streuung am chiralen Ionenrest mit zunehmender Elektronenenergie. Eine mögliche Erklärung für diesen Trend könnte sein, daß die Interferenzeffekte zwischen der direkt auslaufenden Partialwelle und den am chiralen Molekülpotential gestreuten Partialwellen mit sich verringernder Wellenlänge der emittierten Elektronen kleiner werden. Aufgrund der Richtungsmittelung über alle Molekülachsenorientierungen können sich scharfe Interferenzen gegenseitig aufheben. Dies könnte hier, im Gegensatz zu dem CDAD orientierter Moleküle, ein schnelleres Absinken des Effektes bewirken. Darüberhinaus könnte die Streuung schnell auslaufender Elektronen stärker durch Partialwellen mit höheren Drehimpulsanteilen l beeinflußt werden. Dies führt wiederum zu komplexer strukturierten Interferenzmustern und könnte den Abklingprozeß der Asymmetrien noch verstärken.

Die beobachtete Größe von bis zu 6 % und die Übereinstimmung des gemessenen CDAD in der Winkel- und Helizitätsabhängigkeit, sowohl mit den Vorhersagen der Theorie [14, 80, 85] als auch mit den experimentellen Ergebnissen von anderen Gruppen [5, 38, 88], zeigen, daß der CDAD im Wesentlichen durch die Wechselwirkung der chiralen Moleküle mit dem elektrischen Dipolanteil des elektromagnetischen Feldes hervorgerufen wird. Im Gegensatz dazu scheinen Terme höherer Ordnungen beim gegenwärtigen Stand der experimentellen Genauigkeit unwesentlich für den Effekt zu sein. Es kann erwartet werden, daß andere chirale Moleküle, einschließlich Aminosäuren, ebenfalls einen CDAD von ähnlicher Größe wie die beiden Probesubstanzen aufweisen. Diese Vermutung wird auch durch die erst kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit vorgestellten CDAD-Messungen an Oxiran [88] unterstützt.

Das führt zu einer wichtigen Folgerung aus den Ergebnissen. Asymmetrien in der Verteilung zirkular polarisierter Strahlung, die bei der Tageslichtvariation auf der Erde

[161] oder in Regionen des Weltalls beobachtet werden, in denen Sterne entstehen [162], können eine wichtige Rolle bei der Erzeugung einer chiralen Asymmetrie bei den auf der Erde vorkommenden oder auch bei den interstellaren organischen Molekülen gespielt haben, die für das Leben auf der Erde relevant sind. Im Speziellen können Photonen mit zu den äußeren Valenzorbitalen chiraler Moleküle passenden Energien asymmetrische Wechselwirkungen verursachen, die zu einer enantiomerischen Selektion führen. Zirkularer Dichroismus ist ein enantioselektiver Effekt von der Art, der für die Einleitung von biomolekularen Prozessen erforderlich ist. Solche Prozesse können letztendlich zu der Homochiralität auf der Erde geführt haben, sei es entweder durch einen erdbasierten Mechanismus oder aber auch durch die Erzeugung von chiralen Spezies mit enantiomerischen Überschüssen im Weltraum, mit einem nachfolgenden Teilchenstrom auf die Erde.

Die Untersuchungen zeigen, daß schon freie, nicht miteinander wechselwirkende, unorientierte Moleküle deutliche dichroitische Effekte in der VUV-Region zeigen. Somit ist die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an freien unorientierten chiralen Molekülen ein fundamentales Experiment für die nichtkoinzidente, spinunaufgelöste Photoionisation. Aufgrund des Fehlens einer Spiegelsymmetrie bei chiralen Molekülen heben sich die dichroitischen Effekte nicht auf, wenn über alle Molekülachsenrichtungen gemittelt wird. Dies spiegelt sich in der Vorwärts-Rückwärtsasymmetrie der emittierten Photoelektronen wieder, die sich auch in einer asymmetrischen Impulsverteilung der zurückgestoßenen Molekülionen bzw. den resultierenden Molekülfragmenten äußern muß [18]. Deshalb kehrt der Wert des Impulsübertrags der zurückbleibenden Molekülionen oder ihren Molekülfragmenten sein Vorzeichen um, wenn die Händigkeit des Moleküls gewechselt wird. Dies kann, obwohl der CDAD kein integraler Effekt im Photoelektronenstrom ist, bei der Photoionisation mit zirkular polarisiertem Licht aus einer Richtung, zu einer enantiomerischen Trennung von chiralen Molekülen oder ihren Molekülfragmenten führen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde erstmals der zirkulare Dichroismus in der Winkelverteilung (CDAD) von Photoelektronen für die Photoionisation freier unorientierter chiraler Moleküle verifiziert.

Die Untersuchungen wurden mit zirkular polarisierter VUV-Synchrotronstrahlung im Photonenenergiebereich von 13,2 bis 24,2 eV am 6,5 m Normal-Incidence-Monochromator (NIM) des Berliner Elektronen-Speicherrings (BESSY) durchgeführt. Als chirale Probesubstanzen wurden die chiralen Moleküle Kampfer und Bromkampfer ausgewählt, die aufgrund ihrer großen Ähnlichkeit in der molekularen Struktur eine gute Vergleichsmöglichkeit für die Untersuchung der Abhängigkeit des CDAD von der elektronischen Struktur boten.

Die Untersuchungen gliederten sich schwerpunktmäßig in zwei Teile:

1. Bei der Valenzphotoionisation von Bromkampfer erfolgte erstmalig die experimentelle Bestätigung des CDAD chiraler Moleküle in der Gasphase. Es wurden die vorgesagten Abhängigkeiten des Effektes für einen Wechsel der Lichthelizität und des Enantiomers sowie die Winkelabhängigkeit beobachtet.
2. Zusätzlich wurde eine vergleichende experimentelle Studie zum dynamischen Verhalten des CDAD an Kampfer und Bromkampfer durchgeführt. Die Messungen zeigen eine signifikante Vorwärts-Rückwärtsasymmetrie in den Photoelektronenintensitäten von ähnlicher Größe für beide Probesubstanzen im gesamten untersuchten Valenzbereich. Dabei tritt der Effekt unabhängig von der Chiralität bzw. dem Lokalisierungsgrad des am Photoionisationsprozeß beteiligten Anfangszustandes auf. Die Streuung der auslaufenden Elektronenwellen am chiralen Molekülpotential ist ein intrinsischer Grund für diesen CDAD. Damit verbunden

ist auch eine starke Abhängigkeit des Effektes von der elektronischen Struktur. Diese Abhängigkeit kann insbesondere an den starken Endzustandseffekten des D -Parameters für Emissionen von Elektronen aus den äußeren Valenzorbitalen gesehen werden. Andererseits wird in den Messungen auch eine signifikante Abhängigkeit des CDAD von den beteiligten Anfangszuständen beobachtet. Der CDAD scheint weiterhin eine große Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der elektronischen Struktur aufzuweisen. Darauf deuten die signifikanten Unterschiede im CDAD der beiden Probesubstanzen hin, die insbesondere für Emissionen von Elektronen aus den äußeren Valenzorbitalen auftreten. Eine solche Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der elektronischen Struktur wird auch in einer neuen, für andere chirale Moleküle, durchgeführten numerischen Rechnung zum CDAD vermutet [14]. Eine Abhängigkeit des CDAD von Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde dagegen bei den Untersuchungen in dieser Arbeit erwartungsgemäß nicht beobachtet.

Die beobachtete Händigkeit des CDAD für einen Wechsel der Helizität des Lichtes und des Enantiomers, die $\cos\theta$ -Abhängigkeit sowie die beobachtete Größe von mehreren Prozent bestätigen, daß sich der CDAD, im Gegensatz zum natürlichen Zirkulardichroismus (CD) in Photoabsorption, in einem nichtrelativistischen Modell in Dipolnäherung ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung beschreiben läßt. Die Untersuchungen geben experimentelle Hinweise darauf, daß der CDAD von unorientierten chiralen Molekülen ein allgemeines Phänomenen ist und sich nicht auf eine spezielle Substanzklasse beschränkt. Dies läßt erwarten, daß dieser Effekt in ähnlicher Größe auch bei anderen Molekülen auftritt, die wie Kampfer, nur aus leichten Elementen bestehen.

Entscheidend für die gezeigten Ergebnisse zum CDAD war die Entwicklung eines Experimentes mit dem eine von apparativen Asymmetrien freie winkel- und energieauflösende Untersuchung der emittierten Photoelektronen möglich war. Zu diesem Zweck wurde eine Analysatoreinheit aufgebaut, mit der die gleichzeitige Aufnahme der in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung auslaufenden Photoelektronen erfolgte.

Ausblick Da der CDAD als Effekt nachgewiesen ist (mittlerweile erfolgten auch experimentelle Studien von anderen Arbeitsgruppen [5, 38, 88]), können sich zukünftige Messungen ausschließlich auf die Detektion von Photoelektronen unter einem festen Emissionswinkel beschränken. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für die Wahl noch geeigneterer Analysatorsysteme zur Messung des Effektes. Eine weitere Verbesserung der experimentellen Methode müßte sich durch den Einsatz von Undulatorstrahlung erreichen lassen, die an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zur Verfügung

steht. Neben der höheren Intensität, besitzt die Strahlung von Undulatoren stabilere Foci für σ^+ - und σ^- -Licht. Zusätzlich sind in speziellen Modi extrem schnelle Helizitätswechsel möglich. Hier ist eine deutliche Reduzierung von geometrisch bedingten apparativen Asymmetrien im experimentellen Aufbau zu erwarten, was zu einer erheblichen Vereinfachung der Messungen führen sollte.

Prinzipiell ist eine Ausdehnung der Experimente auf einen größeren Photonenenergiebereich und andere chirale Molekülsysteme anzustreben, um mehr experimentelle Daten zum dynamischen Verhalten des CDAD und zu seiner Abhängigkeit von der Molekülstruktur, von der elektronischen Struktur sowie auf Konformationseffekte zu erhalten.

Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß insbesondere für kleine kinetische Elektronenenergien (≤ 3 eV) große CDAD-Effekte zu erwarten sind. Bei zukünftigen Studien zum CDAD sollten deshalb auch langsame Elektronen untersucht werden. Eine solche Abhängigkeit wird auch nach neuen numerischen Rechnungen zum CDAD, die für andere chirale Moleküle durchgeführt wurden, vermutet [14, 80, 85].

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß für die Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit nur auf allgemeine Trends zurückgegriffen werden konnte, die sich aus den theoretischen Studien zum CDAD für die Valenzionisation anderer chiraler Moleküle ergeben [14, 80, 85]. Für Kampfer und Bromkampfer wurden solche Rechnungen bisher nicht durchgeführt. Eine theoretische Studie zu den dynamischen Photoionisationsparametern einschließlich des Dichroismusparameters D für den Valenz-Ionisationsbereich von Kampfer und Bromkampfer wäre für einen Vergleich der hier gezeigten experimentellen Resultate von großem Interesse.

Aufgrund der sich andeutenden Empfindlichkeit des D -Parameters auf Änderungen der elektronischen Struktur, sollten Studien zum CDAD an chiralen Molekülen mehr Informationen über die elektronische Struktur solcher Systeme liefern, als die herkömmliche Photoelektronenspektroskopie. Sie könnten somit möglicherweise als ergänzende oder alternative Untersuchungsmethode eingesetzt werden, mit der sich ein zusätzlicher Photoionisationsparameter bestimmen läßt, der tiefere Einblicke in die Molekülstruktur gibt.

Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Ausdehnung der Untersuchung auf die Spin- und winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie, mit der sich der komplette Satz der 10 unabhängigen dynamischen Parameter bestimmen ließe, die zur vollständigen Beschreibung des Photoionisationsprozesses freier unorientierter chiraler Moleküle erforderlich sind (siehe Kap. 2.2.4).

Zur Vertiefung des Verständnisses über den CDAD wäre auch die Ausdehnung der Untersuchungen auf die winkelaufgelöste Spektroskopie der bei dem Photoionisationsprozeß zurückbleibenden Molekülionen bzw. der ionischen Molekülfragmente aufschlußreich, für die ebenfalls eine entsprechende chirale Asymmetrie erwartet wird [18]. Dies könnte zur Klärung der Frage beitragen, inwieweit eine richtungsabhängige enantiomere Trennung von Razematen chiraler Moleküle in der Gasphase durch den CDAD möglich ist.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Monochromatorauflösung

Wie in den Kap. 4.1.2 und 4.3.4 beschrieben, mußte der Austrittsspalt des BESSY 6,5 m NIM-Monochromators für die Untersuchungen in dieser Arbeit um 85 mm zurückverlegt werden, um die benötigte Schwenkbarkeit der Doppelspektrometereinheit um 180° gewährleisten zu können.

Diese Rückverlegung muß sich, wegen der horizontalen Dispersion des Monochromators, prinzipiell in einer Vergrößerung der Bandbreite der durch den Monochromator durchlaufenden Strahlung auswirken.

Die Halbwertsbreite ΔE einer Linie im Photoelektronenspektrum setzt sich bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung aus der Energieauflösung ΔE_{Sp} des Elektronenspektrometers und der energetischen Bandbreite $\Delta h\nu$ des Photonenstrahls, gemäß der Beziehung:

$$(\Delta E)^2 = (\Delta E_{Sp})^2 + (\Delta h\nu)^2 \quad (8.1)$$

zusammen. ΔE_{Sp} wurde aus Photoelektronenspektren von Xe bestimmt. Dabei wurde HeI-Licht aus einer He-Gasentladungslampe eingesetzt (siehe Kap. 4.3.3). Für $E_{Pass} = 20$ eV hat sich $\Delta E_{Sp} = \pm 0,23$ eV ergeben.

Zur Bestimmung von $\Delta h\nu$ wurden mit Synchrotronstrahlung für verschiedene Photonenenergie Xe-Valenzspektren aufgenommen. Abb. 8.1 zeigt zwei ausgewählte Spektren, erhalten bei $E_{Pass} = 20$ eV für $h\nu = 16,2$ eV und $h\nu = 21,2$ eV. Die Messungen wurden mit σ^- -Licht unter dem Emissionswinkel $\theta = 90^\circ$ durchgeführt.

Die mittlere Peakbreite ($FWHM$) der beiden Xe-Peaks ($^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$) für die Messung mit $h\nu = 16,2$ eV beträgt $\Delta E = \pm 0,35$ eV. Daraus ergibt sich nach Gl. 8.1 für die

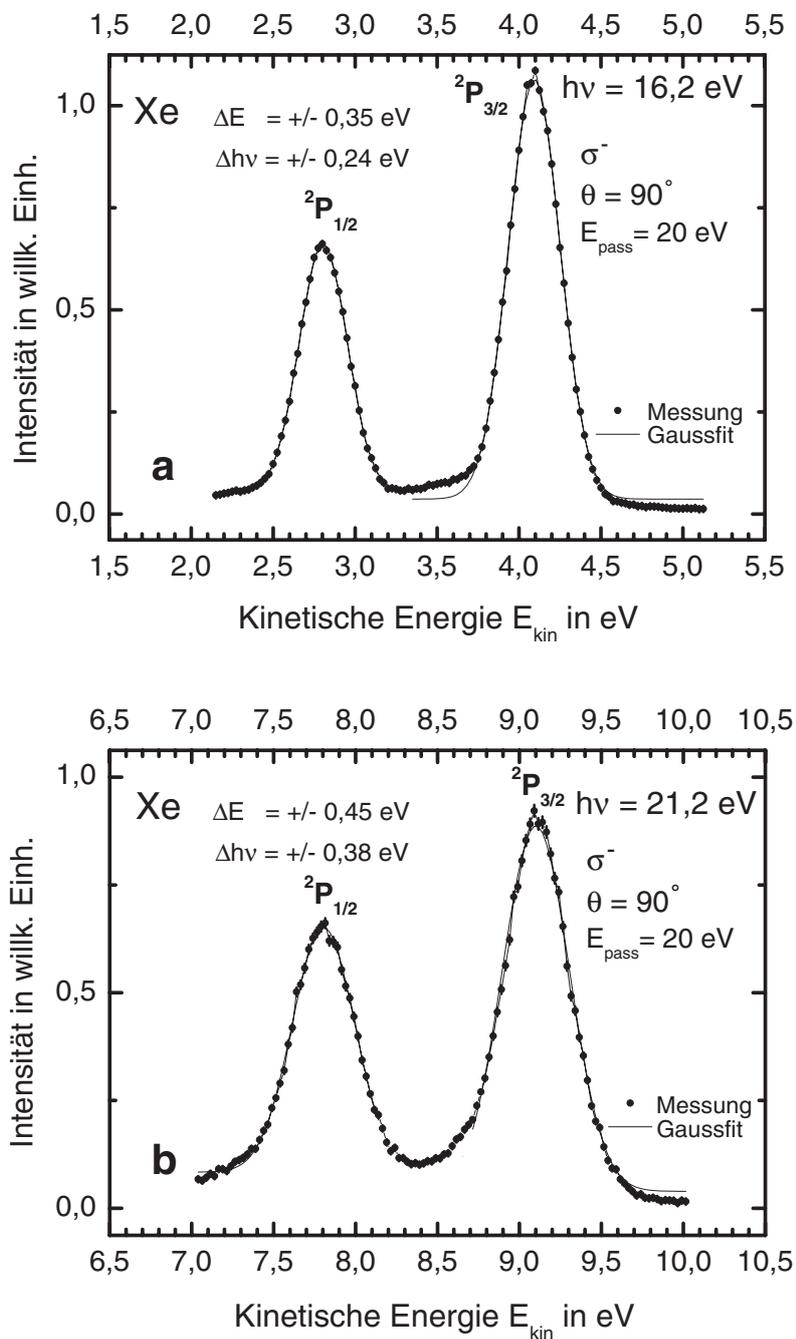


Abbildung 8.1: Bestimmung der Monochromatorauflösung $\Delta h\nu$ aus Intensitätsspektren von Xe, mit $E_{\text{Pass}} = 20 \text{ eV}$. a) Intensitätsspektrum mit einem resultierendem $\Delta h\nu = \pm 0,24 \text{ eV}$, erhalten für $h\nu = 16,2 \text{ eV}$. b) Intensitätsspektrum mit einem resultierenden $\Delta E_{\text{Sp}} = \pm 0,38 \text{ eV}$, erhalten für $h\nu = 21,2 \text{ eV}$.

Bandbreite der Photonenenergie $\Delta h\nu = \pm 0,24$ eV. Für $h\nu = 21,2$ eV erhält man aus dem gemessenen $\Delta E = \pm 0,45$ eV für die Bandbreite $\Delta h\nu = \pm 0,38$ eV.

Als Ergebnis dieser Messungen läßt sich ableiten, daß sich durch die Rückverlegung des Austrittsspalt es die energetische Bandbreite des Photonenstrahls in etwa verdoppelt¹. Die gemessene Verdoppelung deckt sich mit der, für diesen Fall, durchgeführten Abschätzung von F. Schäfers [163].

8.2 Kalibrierung der Energieskala des Monochromators

Zur Kalibrierung der Energieskala des 6,5 m NIM-Monochromators werden zwei Referenzenergien als Stützpunkte benötigt, mit denen das Monochromatorsteuerprogramm die Gitterpositionen für die verschiedenen Photonenenergien ermitteln kann.

Der erste Referenzstützpunkt wird durch die nullte Ordnung des Monochromators festgelegt. Die nullte Ordnung wurde dazu in einem ersten Schritt rein optisch mit Hilfe einer Videokamera eingestellt. In einem zweiten Schritt erfolgte eine Feinjustierung durch Optimierung des Signalstroms, der durch die Auslösung von Photoelektronen entstand, wenn die Gaseinlaßdüse des Gasleitungssystems (siehe Kap. 4.2.1) in den Strahlengang gebracht wurde. Die Strommessung an der Gasdüse erfolgte mit einem Elektrometer (Keithley).

Da im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit für die Spektrenaufnahme im CIS-Modus erst gegen Ende der Messungen zur Verfügung stand, konnte die zweite Referenzenergie nicht durch die Messung einer aus der Literatur bekannten charakteristischen Photoemissionsstruktur, wie z. B. der *s*-Autoionisationsresonanz von Xe [164, 165], festgelegt werden. Stattdessen wurde ein alternatives Verfahren gewählt.

In einem ersten Schritt wird unter Verwendung der Monochromatoreichung der Vorgängergruppe das Gitter auf eine Position gefahren, die eine Photonenenergie aus dem Synchrotronspektrum selektiert, die innerhalb des für die nachfolgenden Messungen benötigten Photonenenergiebereiches liegt. Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, daß sich die neue Energiekalibrierung nicht wesentlich von der alten unterscheiden wird, was in der Regel der Fall ist. Der durch die alte Eichung mit dieser Referenzgitterposition verknüpfte Photonenenergiewert wird dem Steuerprogramm in erster Näherung als zweiter Referenzstützpunkt suggeriert.

¹Für einen korrekt positionierten Austrittsspalt mit $\Delta\lambda \approx 0,5$ nm ist $\Delta h\nu = \pm 0,11$ eV für $h\nu = 16,2$ eV und $\Delta h\nu = \pm 0,18$ e für $h\nu = 21,2$ eV.

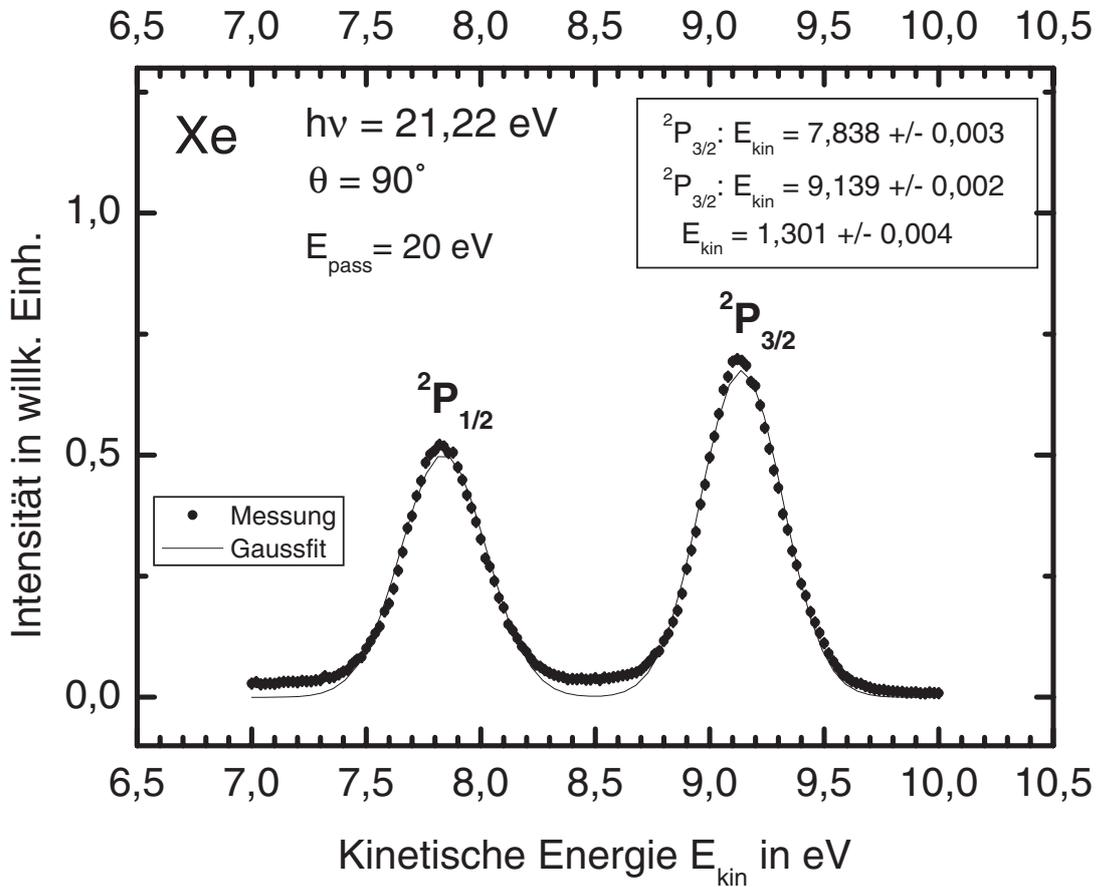


Abbildung 8.2: Xe-Valenzspektren aufgenommen unter dem Emissionswinkel $\theta = 90^\circ$ mit einer Passenergie $E_{pass} = 20$ eV bei einer Photonenenergie $h\nu = 21,22$ eV. (Dieses Spektrum wurde mit korrekter Energiekalibrierung aufgenommen.)

Im zweiten Schritt werden mit dieser willkürlichen Kalibrierung bei mindestens zwei Photonenenergien, die in dem benötigten Photonenenergiebereich möglichst weit auseinanderliegen sollten, Xe-Valenzspektren aufgenommen. Abb. 8.2 zeigt ein solches Spektrum, welches unter dem Emissionswinkel $\theta = 90^\circ$ mit einer Passenergie $E_{pass} = 20$ eV bei einer Photonenenergie $h\nu = 21,22$ eV erhalten wurde. (Dieses Spektrum wurde mit korrekter Energiekalibrierung aufgenommen.) Die beiden deutlich voneinander getrennten Peaks in dem dargestellten Spektrum lassen sich den ionischen Endzuständen ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ zuordnen. Die erwartete Energiedifferenz von $\Delta E_{kin} = 1,3$ eV wird gemessen. Dies zeigt die Funktionstüchtigkeit des Spektrometersystems.

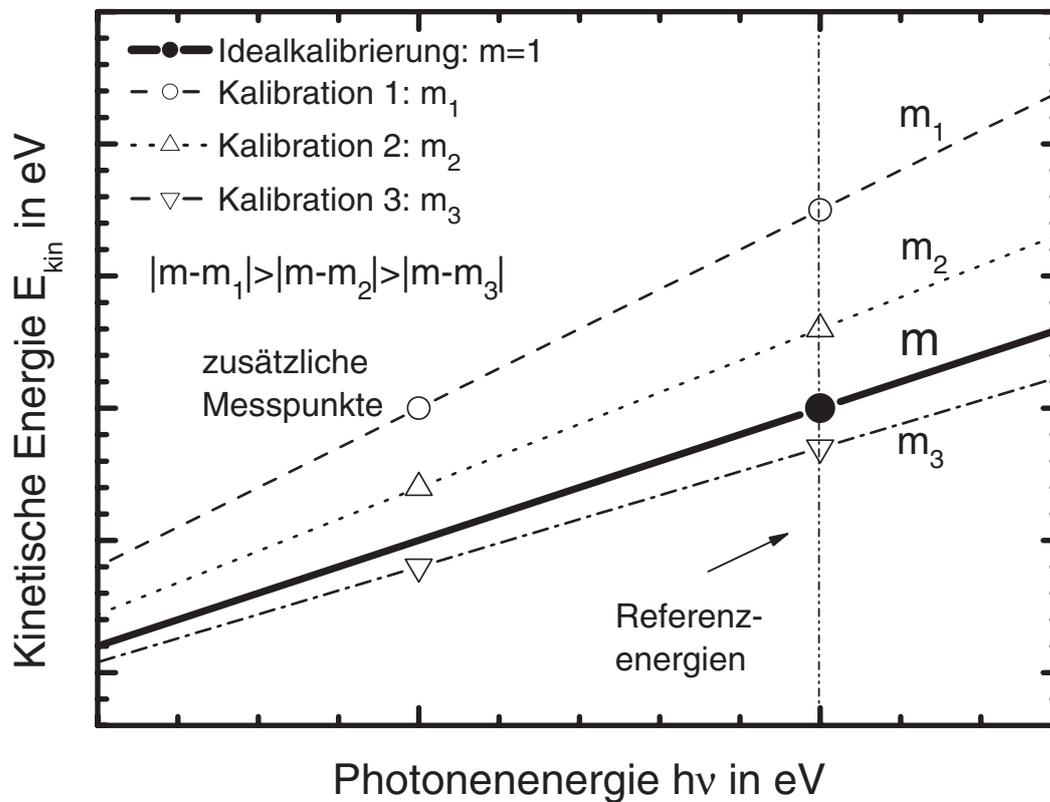


Abbildung 8.3: Prinzip der Kalibrierung durch schrittweise Annäherung der Kalibrierungskurven an den Kurvenanstieg $m = 1$.

Werden nun die sich aus den gemessenen Xe-Intensitätsspektren für diese Peaks ergebenden kinetischen Energien in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt, so muß, wie unmittelbar einzusehen ist, für eine ideale Monochromatoreichung der Anstieg der Kurve $m = 1$ sein (Abb. 8.3). In allen anderen Fällen wird der Anstieg mehr oder weniger stark von $m = 1$ abweichen. Dies entspricht einer Stauchung oder Streckung der internen Monochromatoransteuerkurve, wobei aber der erste Stützpunkt der internen Monochromatoransteuerkurve mit der nullten Ordnung eindeutig festgelegt ist. Ziel des hier verwendeten Kalibrierungsverfahrens ist es, die Stauchung oder Streckung der internen Monochromatoransteuerkurve weitestgehend zu eliminieren. Dies entspricht der Aufgabe, den Anstieg m der Kurve in Abb. 8.3 auf 1 zu bringen.

Dazu wird in einem dritten Schritt wieder die oben beschriebene Referenzgitterposition angefahren, und dieser einem neuen Photonenenergiewert zugeordnet. Mit dieser zweiten Kalibrierung erfolgt die erneute Aufnahme von Xe-Spektren, mit der nachfolgenden Darstellung der energetischen Lagen der beiden Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis die gewünschte

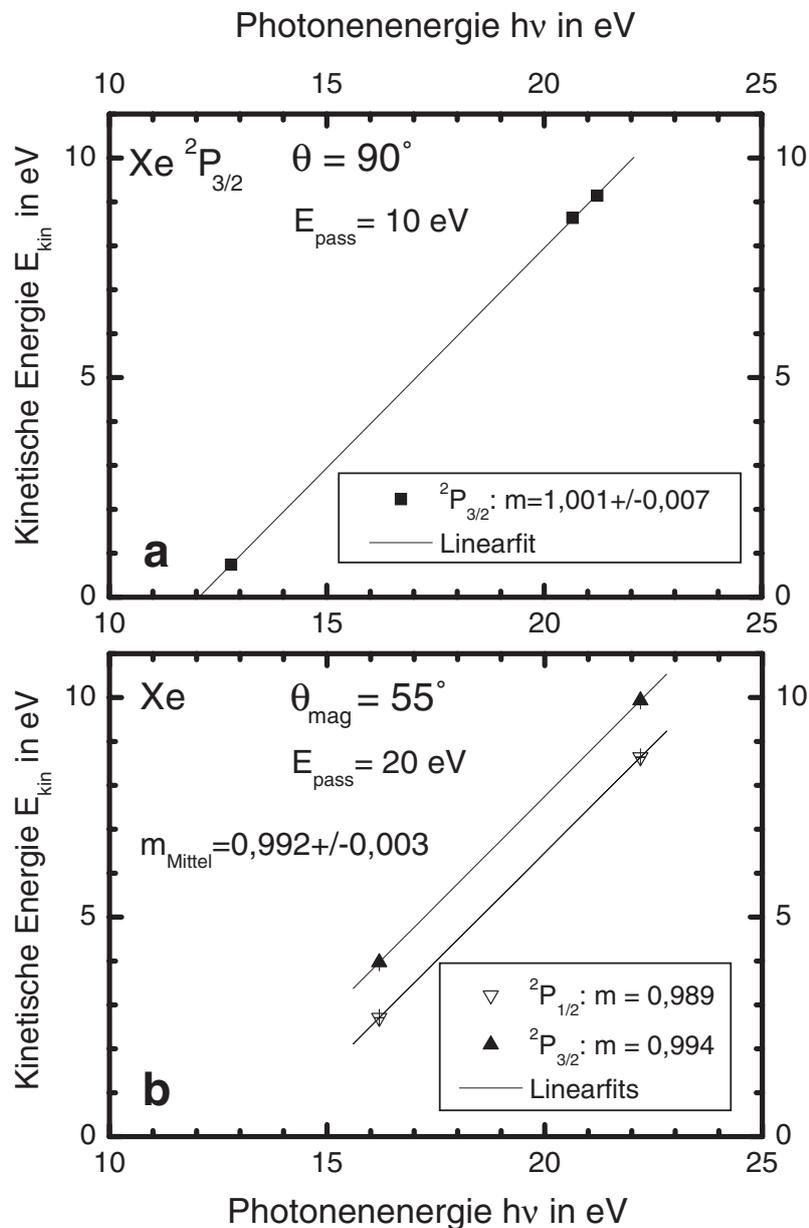


Abbildung 8.4: (a) Kinetische Energie der Elektronen für den $^2P_{3/2}$ -Peak in Abhängigkeit von der Photonenergie erhalten für eine Xe-Kalibrierung unter dem Emissionswinkel $\theta = 90^\circ$ mit $E_{\text{pass}} = 10 \text{ eV}$. Im Kasten unten rechts ist das Ergebnis des Linearfits für den resultierenden Anstieg gegeben. (b) Weitere Xe-Kalibrierung erhalten für eine Xe-Kalibrierung unter dem magischen Winkel $\theta_{\text{mag}} = 55^\circ$ mit $E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$. Hier sind die Abhängigkeiten der kinetische Energie der Elektronen beide Peaks betrachtet. m_{mittel} ist der gemittelte Anstieg aus beiden Kurven.

Genauigkeit für m erreicht ist (Abb. 8.3)². Wichtig für dieses Optimierungsverfahren ist, daß nur die relativen Energielagen der Peaks bei den verschiedenen Anregungsenergien von Bedeutung sind, da mit der nullten Ordnung der erste Stützpunkt der internen Monochromatorsteuerkurve eindeutig festgelegt ist. Eine Kenntnis über die absoluten kinetischen Energien ist nicht erforderlich.

Abb. 8.4(a) zeigt für ein solches Kalibrierungsverfahren die kinetischen Energien der Elektronen des $^2P_{3/2}$ -Peaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie, die bei Messung von Xe-Spektren mit den Photonenenergien $h\nu = 12,8$ eV und $21,22$ eV, nach erfolgter Optimierung, erhalten wurden. Die Xe-Spektren wurden unter dem Emissionswinkel $\theta = 90^\circ$ mit einer Passenergie von 10 eV aufgenommen. Die energetischen Lagen des $^2P_{3/2}$ -Peaks wurden durch Gaußfits aus den Xe-Spektren bestimmt, deren Fehler kleiner als 1% war. Der resultierende Kurvenanstieg nach der Kalibrierung ist $m = 1,001$. Die Photonenenergie ist somit mit einem linear ansteigenden Fehler von $\frac{\Delta E}{E} \simeq \pm 0,001$ behaftet, der bei $h\nu = 21,22$ eV als Referenzpunkt verschwindet. Zusätzlich ist in Abb. 8.4(b) noch eine zweite Kalibrierungskurve gezeigt, die an einem anderen Meßtag als Überprüfung der eingestellten Energieeichung erhalten wurde. Hier wurden Xe-Spektren mit Photonenenergien $h\nu = 16,2$ eV und $h\nu = 22,2$ eV unter dem Emissionswinkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ aufgenommen. Der resultierende Kurvenanstieg ist hier $m = 0,992$ mit einem relativen Fehler $\frac{\Delta E}{E} \simeq \pm 0,008$.

Es wurde wiederholt überprüft, daß die Abweichung der realen Photonenenergielagen im verwendeten Energiebereich von $h\nu = 13,2$ eV bis $24,2$ eV nicht größer als ± 200 meV von der Soll-Energie war.

8.3 Stokes-Parameter

Die Polarisation des Lichtes drückt sich im Schwingungsverhalten des elektrischen Feldstärkevektors \vec{E} aus (siehe Kap. 2.1.3). Die Beschreibung einer quasimonochromatischen ebenen Welle mit einem polarisiertem und einem unpolarisiertem Anteil erfordert insgesamt vier Größen [48], von denen drei voneinander unabhängig sind. Eine Möglichkeit beliebig bzw. partiell polarisiertes Licht zu beschreiben, besteht in der Verwendung der normierten Stokes-Parameter S_0, S_1, S_2 und S_3 . Zur Erläuterung wird das in der Abb. 2.4 bzw. in der Abb. 8.5 gezeigte Koordinatensystem verwendet, wobei wieder davon ausgegangen wird, daß sich das Licht in z-Richtung ausbreite. Die

²Strenggenommen ist für die Kalibrierung mittels dieser Methode die Verwendung der alten Energieeichung nicht notwendig. Sie verkürzt aber das Kalibrierungsverfahren wesentlich.

normierten Stokes-Parameter lauten dann [48, 66, 166]:

$$S_0 = \frac{I_0}{I_0} = 1 \quad (8.2)$$

$$S_1 = \frac{I(0^\circ) - I(90^\circ)}{I_0} \quad (8.3)$$

$$S_2 = \frac{I(45^\circ) - I(135^\circ)}{I_0} \quad (8.4)$$

$$S_3 = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I_0} \quad (8.5)$$

Hierbei ist I_0 die durch einen polarisationsunabhängigen Detektor ermittelte Gesamtintensität. Alle weiteren Größen $I(\dots)$ repräsentieren Messungen mit demselben Detektor, wobei in den Lichtstrahl jeweils ein idealer Polarisationsfilter eingebracht wird. Dieser hat also eine Transmission von 100% für Photonen in einem reinen Polarisationszustand, und von 0% für Photonen in dem orthogonalen Zustand. Die $I(\lambda)$ bezeichnen hierbei die Anteile an linearer Polarisation, bei denen der \vec{E} -Vektor des Lichtes relativ zu der in Abb. 2.4 definierten x-Achse um den Winkel λ gekippt sind. $I(\sigma^+)$ ist der Anteil an zirkular polarisierter Strahlung mit positiver, $I(\sigma^-)$ der Anteil mit negativer Helizität. Die Größe

$$P = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2} \leq 1 \quad (8.6)$$

wird als Polarisationsgrad des Lichtstrahls bezeichnet [48]. Üblich sind hier die Bezeichnungen (vollständig) unpolarisiert für $P = 0$, polarisiert für $0 < P < 1$ und vollständig polarisiert für $P = 1$. Die Größe $\sqrt{S_1^2 + S_2^2}$ kennzeichnet den Linear-Polarisationsgrad, S_3 den Zirkular-Polarisationsgrad der Strahlung.

8.4 Winkelverteilung für verschiedene Lichtpolarisationen des Lichts

8.4.1 Winkelverteilung für ausgewählte Polarisationen

Die Winkelverteilung von Photoelektronen für die Photoionisation von freien Atomen und Molekülen hängt von der Polarisation des einfallenden Lichtes ab [52]. Der entsprechende differentielle Photoionisationswirkungsquerschnitt für vollständig polarisiertes Licht ist durch die Gl. 2.30 gegeben, wobei in diesem Fall die Quantisierungsachse durch

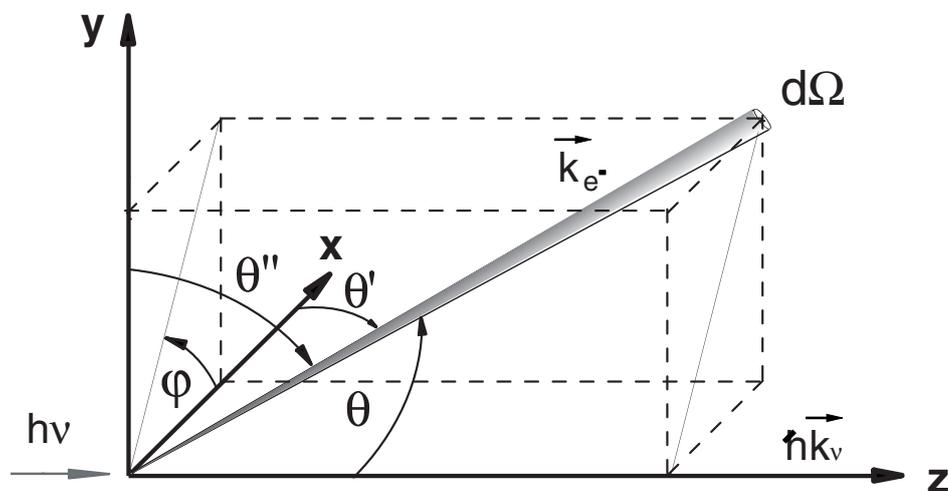


Abbildung 8.5: Koordinatensystem für die Photoionisation von Molekülen mit linear polarisiertem Licht. In dieser Abb. ist das Koordinatensystem der Abb. 2.4 zusammen mit den in diesem und dem folgendem Unterkapitel vorkommenden Winkeln und Richtungen dargestellt. Die z-Achse liegt entlang der Ausbreitungsrichtung $\frac{\vec{k}_\nu}{|\vec{k}_\nu|}$ des Lichtstrahls. Der Reaktionswinkel wird hier zwischen der Richtung des auslaufenden Photoelektrons $\frac{\vec{k}_{e^-}}{|\vec{k}_{e^-}|}$ und dem elektrischen Feldvektor \vec{E} des linear polarisierten Lichtes gemessen. θ' ist der sich ergebende Reaktionswinkel für den Fall vollständig linear polarisierten Lichtes mit einem elektrischen Feldvektor entlang der x-Richtung, θ'' wäre entsprechend der sich ergebende Reaktionswinkel für den Fall vollständig linear polarisierten Lichtes mit einem elektrischen Feldvektor entlang der y-Richtung. θ ist der in Kap. 2.2.4 (siehe Abb. 2.4) für die Photoionisation von Molekülen mit zirkular polarisiertem Licht definierte Emissionswinkel der auslaufenden Photoelektronen. φ ist wieder der dort definierte azimuthale Winkel des auslaufenden Photoelektrons, der bezüglich zur x-z-Ebene gemessen wird.

den elektrischen Feldvektor \vec{E} des Photonenstrahls, und der Reaktionswinkel (im nachfolgenden als θ' bzw. θ'' bezeichnet) der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und der Richtung des auslaufenden Photoelektrons $\frac{\vec{k}_{e^-}}{|\vec{k}_{e^-}|}$ ist (siehe Kap. 2.2.4). Liegt der elektrische Feldvektor \vec{E} entlang der x-Achse des in Abb. 8.5 gezeigten Koordinatensystems, so gilt:

$$\left. \frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin\ pol\ x} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta') \right], \quad (8.7)$$

wobei β der Winkelverteilungsparameter und P_2 das zweite Legendre-Polynom ist (siehe Kap. 2.2.4).

Es ist möglich, den durch Gl. 8.7 gegebenen Ausdruck in eine Form zu transformieren, welche den polaren Winkel θ und den azimuthalen Winkel φ aus der Abb. 8.5 enthält. Bei Anwendung der sphärischen Trigonometrie ergibt sich:

$$\cos \theta' = \cos(90^\circ - \theta) \cos \varphi = \sin \theta \cos \varphi , \quad (8.8)$$

d.h.

$$\cos 2\varphi = 2 \cos^2 \varphi - 1 = 2 \frac{\cos^2 \theta'}{\sin^2 \theta} - 1 . \quad (8.9)$$

Mit der Gl. 8.8 und der Umformung in Gl. 8.9 folgt:

$$P_2(\cos \theta') = \frac{3}{2} \cos^2 \theta' - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \left[P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} \cos^2 \varphi \sin^2 \theta \right] . \quad (8.10)$$

Somit läßt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt $\left. \frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin \ pol \ x}$ für vollständig linear polarisiertes Licht mit einem elektrischen Feldvektor entlang der x-Richtung umschreiben zu [52]:

$$\left. \frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin \ pol \ x} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} \cos 2\varphi \sin^2 \theta \right) \right] . \quad (8.11)$$

In Analogie gilt für den Fall vollständig linear polarisierten Lichtes mit einem elektrischen Feldvektor entlang der y-Richtung des in Abb. 8.5 gezeigten Koordinatensystems (mit $\cos \theta'' = \sin \theta \sin \varphi$) [52]:

$$\left. \frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin \ pol \ y} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 + \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta'') \right] \quad (8.12)$$

$$= \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(P_2(\cos \theta) + \frac{3}{2} \cos 2\varphi \sin^2 \theta \right) \right] . \quad (8.13)$$

Für vollständig linear polarisierten Lichtes mit einem elektrischen Feldvektor entlang der Achse, die um $\pi/4$ gegenüber der x-Achse gedreht ist, gilt entsprechend [99, 106]:

$$\left. \frac{d\sigma_{if}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin \ pol \ \pi/4} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} \sin 2\varphi \sin^2 \theta \right) \right] . \quad (8.14)$$

Für die Berechnung der Winkelverteilung von unpolarisiertem Licht kann sowohl die Form der Winkelverteilung von linear (Gl. 8.14) als auch von zirkular polarisiertem

Licht (Gl. 2.36 und 2.37) verwendet werden, da sich unpolarisiertes Licht als inkohärente Summe von zwei, mit dem Faktor 0,5 gewichteten, orthogonalen Basiszuständen des Lichtes darstellen läßt [52]. Man erhält damit:

$$\left. \frac{d\sigma_{if}(\omega)}{d\Omega} \right|_{unpol} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right]. \quad (8.15)$$

Im Gegensatz zu freien unorientierten Atomen und nichtchiralen Molekülen unterscheidet sich somit die Photoelektronenwinkelverteilung für die Photoionisation von chiralen Molekülen mit zirkularem Licht gegenüber der mit unpolarisiertem Licht durch den zusätzlichen Term $D\cos\theta$, welcher den Zirkulardichroismus beschreibt (vgl. die Gl. 2.36, 2.37 und 8.14).

8.4.2 Winkelverteilung für beliebig polarisiertes Licht

Die Winkelverteilung für beliebig polarisiertes Licht wird hier in Anlehnung an eine Arbeit von Huang [99] behandelt. Jede Messung, die mit polarisiertem Licht durchgeführt wird, läßt sich als lineare Funktion der Stokes-Parameter S_i beschreiben. Aus diesem Grund ist es ausreichend, die Formeln der differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitte für die Photoionisation von unorientierten chiralen Moleküle von vier geeignet gewählten Photonenpolarisationen zu kennen, um auch den differentiellen Photoionisationswirkungsquerschnitt für beliebig polarisiertes Licht herzuleiten [99]. Unter Verwendung des in der Abb. 8.5 gegebenen Koordinatensystems läßt sich nach Huang [99] für die Photoionisation des R-Enantiomers von zufällig orientierten chiralen Molekülen der entsprechende differentielle Photoionisationswirkungsquerschnitt als lineare Funktion der S_i -Parameter in der folgenden allgemeinen Form darstellen:

$$\frac{d\sigma_{if,R}^{S_1,S_2,S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) = a + bS_1 + cS_2 + dS_3, \quad (8.16)$$

wobei der Index S_1, S_2, S_3 die Polarisation des betrachteten Lichtes bezeichnet. θ ist der Emissionswinkel, und φ der azimuthale Winkel der auslaufenden Photoelektronen.

Mit den Gl. 2.36, 8.11, 8.14 stehen die benötigten Formeln der differentiellen Wirkungsquerschnitte für die vier benötigten Lichtpolarisationen zur Verfügung, und es folgt [99]:

- (i) σ^+ -Licht (siehe Gl. 2.36): ($S_1 = 0, S_2 = 0, S_3 = 1$)

$$\frac{d\sigma_{if,R}^+(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 + D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right] = a + d. \quad (8.17)$$

(ii) σ^- -Licht (siehe Gl. 2.36): ($S_1 = 0, S_2 = 0, S_3 = -1$)

$$\frac{d\sigma_{if,R}^+(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right] = a - d. \quad (8.18)$$

(iii) Linear polarisiertes-Licht, wobei der elektrische Feldvektor \vec{E} entlang der x-Achse liegt (siehe Gl. 8.11): ($S_1 = 1, S_2 = 0, S_3 = 0$)

$$\left. \frac{d\sigma_{if,R}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin S_1} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} \cos 2\varphi \sin^2 \theta \right) \right] = a + b. \quad (8.19)$$

(iv) Linear polarisiertes-Licht, wobei der elektrische Feldvektor entlang der Achse liegt, die um $\pi/4$ gegenüber der x-Achse gedreht ist (Gl. 8.14): ($S_1 = 0, S_2 = 1, S_3 = 0$)

$$\left. \frac{d\sigma_{if,R}^0(\omega)}{d\Omega} \right|_{lin S_2} = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} \sin 2\varphi \sin^2 \theta \right) \right] = a + c. \quad (8.20)$$

Aus den Gl. 8.17-8.20 lassen sich die gesuchten Parameter a, b, c und d in Gl. 8.16 leicht bestimmen. Damit wird der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation von zufällig orientierten chiralen Molekülen mit beliebig polarisiertem Licht in Gl. 8.16 zu:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{if,R}^{S_1,S_2,S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) = & \left\{ 1 - \frac{\beta}{2} \left[P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} (S_1 \cos 2\varphi \sin^2 \theta + S_2 \sin 2\varphi \sin^2 \theta) \right] \right. \\ & \left. + S_3 D \cos \theta \right\}. \end{aligned} \quad (8.21)$$

Aus Gl. 8.21 folgt, daß der $D \cos \theta$ -Term, der den Zirkulardichroismus im Photoionisationsprozeß beschreibt, für beliebig polarisiertes Licht nur durch Multiplikation mit S_3 , also dem Grad der Zirkularpolarisation des verwendeten Lichtes, korrigiert werden muß. Die Photoelektronenwinkelverteilung für die Photoionisation des S-Enantiomers des chiralen Moleküls unterscheidet sich lediglich durch den Vorzeichenwechsel für den D -Parameter.

Schmidt schreibt in [115] den einzelnen Elementarprozessen bei der Entstehung der Synchrotronstrahlung einzelne auslaufende *Wavelets* zu. Jedes *Wavelet* der Synchrotronstrahlung, das in eine bestimmte Richtung emittiert wird, ist vollständig elliptisch polarisiert, d.h. in einem reinem Zustand (siehe auch Abb. 4.3). Die Polarisationsebene des linearen Lichtanteils der Synchrotronstrahlung ist dabei die Ringebene, also die

Horizontale. Beim Durchgang durch den Monochromator kann sich die Polarisation der *Wavelets* aufgrund der Reflexions- und Beugungseffekte an den optischen Elementen ändern. Jedes *Wavelet* ist weiterhin vollständig elliptisch polarisiert. Die *Wavelets* werden jedoch abgeschwächt und es kann sich ihre jeweilige Elliptizität ändern [107]. Nach ihrem Durchlaufen durch den Monochromator werden die individuellen *Wavelets* refokussiert, um einen hohen Photononenfluß im Wechselwirkungszentrum des Experimentes zu erhalten [145]. Deshalb ist der resultierende monochromatisierte Photonenstrahl in der Wechselwirkungsregion eine Überlagerung aus vielen *Wavelets* mit zufälligen unterschiedlichen Phasen und Polarisationen. Dieser gemischte Zustand läßt sich mit den in Anhang 8.3 dargestellten Stokes-Parametern beschreiben [145].

Im speziellen Fall des in dieser Arbeit zur Monochromatisierung des Synchrotronlichtes verwendeten 6,5 m NIM liegt die Hauptachse der resultierenden Polarisationsellipse des monochromatisierten Photonenstrahls im Wechselwirkungszentrum weiterhin in der Ringebene [95–98]. Da sich die beiden Stokes-Parameter S_1 und S_2 nur durch ihre um 45° gegeneinander gedrehten Referenzsysteme unterscheiden, kann das Laborkoordinatensystem so gewählt werden, daß einer der beiden Parameter verschwindend klein wird. In Frage kommen im speziellen Fall nur zwei Orientierungen, wobei die z-Achse bereits durch die Lichtausbreitungsrichtung vorgegeben ist. Der üblichen Konvention folgend, wurde das Koordinatensystem im Experiment so gewählt, daß die x-Achse in der Speicherringebene (Horizontalen) liegt (siehe Abb. 4.1). Damit charakterisiert S_1 den linear in der Speicherringebene (Horizontalen) polarisierten Lichtanteil, S_2 hingegen den linear polarisierten Lichtanteil in der um 45° zur Speicherringebene gedrehten Ebene. S_2 wird in diesem Laborkoordinatensystem somit verschwindend klein, und S_1 enthält den linear polarisierten Restanteil des Lichtes (von hier ab wird $S_2 = 0$ gesetzt).

Für dieses Laborkoordinatensystems wird dann Gl. 8.21 zu:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{if,R}^{S_1,S_2,S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) &= \left[1 - \frac{\beta}{2} \left(P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} S_1 \cos 2\varphi \sin^2 \theta \right) + S_3 D \cos \theta \right] \\ &= \frac{d\sigma_{if,R}^{S_1,S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (8.22)$$

Für Photoelektronen, die unter dem azimuthalen Winkel $\varphi = 45^\circ$ auslaufen, vereinfacht sich wegen

$$\cos 2\varphi = \cos(2 \cdot 45^\circ) = 0 \quad (8.23)$$

Gl. 8.22 zu:

$$\frac{d\sigma_{if,R}^{S_1,S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta, \varphi) = \frac{\sigma_{if}(\omega)}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) + S_3 D \cos \theta \right] = \frac{d\sigma_{if,R}^{S_3}(\omega)}{d\Omega}(\theta) . \quad (8.24)$$

Dies liefert die Begründung für die Wahl, der in dieser Arbeit gewählten Reaktionsgeometrie, mit der um $\varphi = 45^\circ$ gegen die Speicherringebene gedrehten Reaktionsebene (siehe Kap. 4). Unter diesem quasimagischen Winkel haben die linear polarisierten Restanteile des Lichtes keinen Einfluß auf die in dieser Arbeit gemessenen Photoelektronenwinkelverteilungen. Die resultierende Winkelverteilung für das im Experiment verwendete elliptisch polarisierte Licht unterscheidet sich in diesem Fall gegenüber den für vollständig zirkular polarisiertes Licht gegebenen Ausdrücken (Gl. 2.36 und 2.37) nur durch den in die Gl. 8.24 eingehenden Stokes-Parameter S_3 .

Bildet man in Analogie zu Gl. 4.10 aus Gl. 8.24 wieder eine kombinierte Asymmetrie $A_{CDAD}^{S_3}(\theta)$ aus den, bei einem Enantiomerwechsel ($R \rightarrow S$), von den beiden Spektrometern unter den Emissionswinkeln θ und $\theta + 180^\circ$ gleichzeitig erhaltenen Intensitätsspektrensätzen $I_R^{S_3}(\theta)$, $I_R^{S_3}(\theta + 180^\circ)$, $I_S^{S_3}(\theta)$ und $I_S^{S_3}(\theta + 180^\circ)$, so folgt:

$$\begin{aligned} A_{CDAD}^{S_3}(\theta) &= \frac{\sqrt{I^{S_3}(R, \theta) I^{S_3}(S, \theta + 180^\circ)} - \sqrt{I^{S_3}(R, \theta + 180^\circ) I^{S_3}(S, \theta)}}{\sqrt{I^{S_3}(R, \theta) I^{S_3}(S, \theta + 180^\circ)} + \sqrt{I^{S_3}(R, \theta + 180^\circ) I^{S_3}(S, \theta)}} \\ &= \frac{S_3 D \cos \theta}{1 - \frac{\rho}{2} P_2(\cos \theta)}, \end{aligned} \quad (8.25)$$

wobei der Index S_3 hier den Grad der Zirkularpolarisation des für die Messung verwendeten monochromatisierten Photonenstrahls charakterisiert (siehe Kap. 4.1.2). Wie sich zeigt, ist für die im Experiment verwendete Reaktionsgeometrie die durch Gl. 8.25 gegebene CDAD-Asymmetrie $A_{CDAD}^{S_3}(\theta)$ gerade gleich zu der in Gl. 4.10 gezeigten CDAD-Asymmetrie $A_{CDADu}^\pm(\theta)$.

Für den in der Photoelektronenwinkelverteilung für die Photoionisation von freien unorientierten chiralen Molekülen mit partiell polarisiertem Licht auftretenden Dichroismusterm $D \cos \theta$ -Term (Gl. 8.21-8.24), der nur um den Zirkularpolarisationsgrad S_3 korrigiert wird, gibt es eine Analogie bei der spinaufgelösten Photoelektronenwinkelverteilung für die Photoionisation von zufällig orientierten Atomen. Für die Spinpolarisationsparameter A und γ (Notation nach Cherepkov [20]), die wie der D -Parameter, nur für zirkular polarisiertes Licht, nicht aber für linear polarisiertes Licht auftreten, muß in der entsprechenden Winkelverteilung für partiell polarisiertes Licht ebenfalls nur der Zirkularpolarisationsgrad des Lichtes berücksichtigt werden [20]. Im Gegensatz dazu muß für den sowohl für zirkular als auch für linear polarisiertes Licht auftretenden Spinpolarisationsparameter ξ sowohl der Grad der Zirkularpolarisation als auch der Grad der Linearpolarisation des Lichtes berücksichtigt werden [20].

8.5 Abnahme des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Zeit

Einen wichtigen Punkt für die erfolgreiche Durchführung der Experimente zum CDAD stellte die Wahl der geeigneten Meßmethode für die Bestimmung der CDAD-Asymmetrie dar. Wie in Kap. 4.5 beschrieben ist, kam dabei dem Enantiomerwechsel ohne Öffnen der Kammer, d. h. dem Enantiomerwechsel unter gleichbleibenden geometrischen Bedingungen in der Kammer, eine entscheidende Bedeutung zu. Zusätzlich war ein möglichst schneller Enantiomerwechsel gefordert, um die durch zeitliche Veränderungen verursachten apparative Asymmetrien, wie Strahllageschwankungen (siehe Kap. 4.1.2), in den Messungen ausschließen zu können.

In Testmessungen wurde untersucht, welche Wartezeit bei dem in diesem Experiment verwendeten Gassystem für einen Enantiomerwechsel (siehe Kap. 4.2.1) notwendig ist, d. h. innerhalb welcher Zeitdauer der Dampfdruck des in der Kammer befindlichen Enantiomers soweit abgesunken ist, bis der, durch das Restgas des alten Enantiomers verursachte, systematische Fehler in der CDAD-Asymmetrie unterhalb der anderen Fehlergrößen liegt (siehe Kap. 4.5).

Dazu wurden unmittelbar vor und nach Schließen des Absperrventils des Gassystems Intensitätsspektren an Bromkampfer aufgenommen, um die Intensitätsabnahme bzw. das Absinken des Dampfdrucks in Abhängigkeit von der Zeit festzustellen. Abb. 8.6(a) zeigt zwei Intensitätsspektren von Bromkampfer, von denen das obere Spektrum $I_{V_{offen}}$ bei offenem Absperrventil ($p_{Kammer} = 2,0 \times 10^{-4}$ mbar), das untere Spektrum bei geschlossenem Absperrventil für $h\nu = 16,2$ eV erhalten wurde. Dabei wurde die Messung für das untere Spektrum 285 s nach Schließung des Ventils gestartet.

In Abb. 8.6(b) ist für vier verschiedene Zeiten nach Schließen des Absperrventils das Verhältnis der Intensität bei geschlossenem Ventil $I_{V_{zu}}$ zur Intensität bei offenem Ventil $I_{V_{offen}}$ dargestellt, welches für Photoelektronen mit $E_{kin} = 4,0$ eV bei $h\nu = 16,2$ eV gemessen wurde. Bereits nach ca. 5 min ist die Spektrenintensität deutlich unter $1/50$ der Ausgangsintensität $I_{V_{offen}}$ abgesunken. Damit ist der relative Fehler in den CDAD-Asymmetrien schon nach dieser Zeit kleiner 4% (siehe Kap. 4.5).

Der Enantiomerwechsel für die Asymmetriemessungen erfolgte dementsprechend ca. 8-10 min nach Schließen des Absperrventils. Diese Wartezeit gewährleistete mit Sicherheit, daß der resultierende systematische Fehler in der Asymmetriemessung immer kleiner als die anderen auftretenden Fehlergrößen war. Die durch den Enantiomerwechsel resultierende Verlängerung der Meßzeit war somit in Bezug auf die Gesamtzeit eines

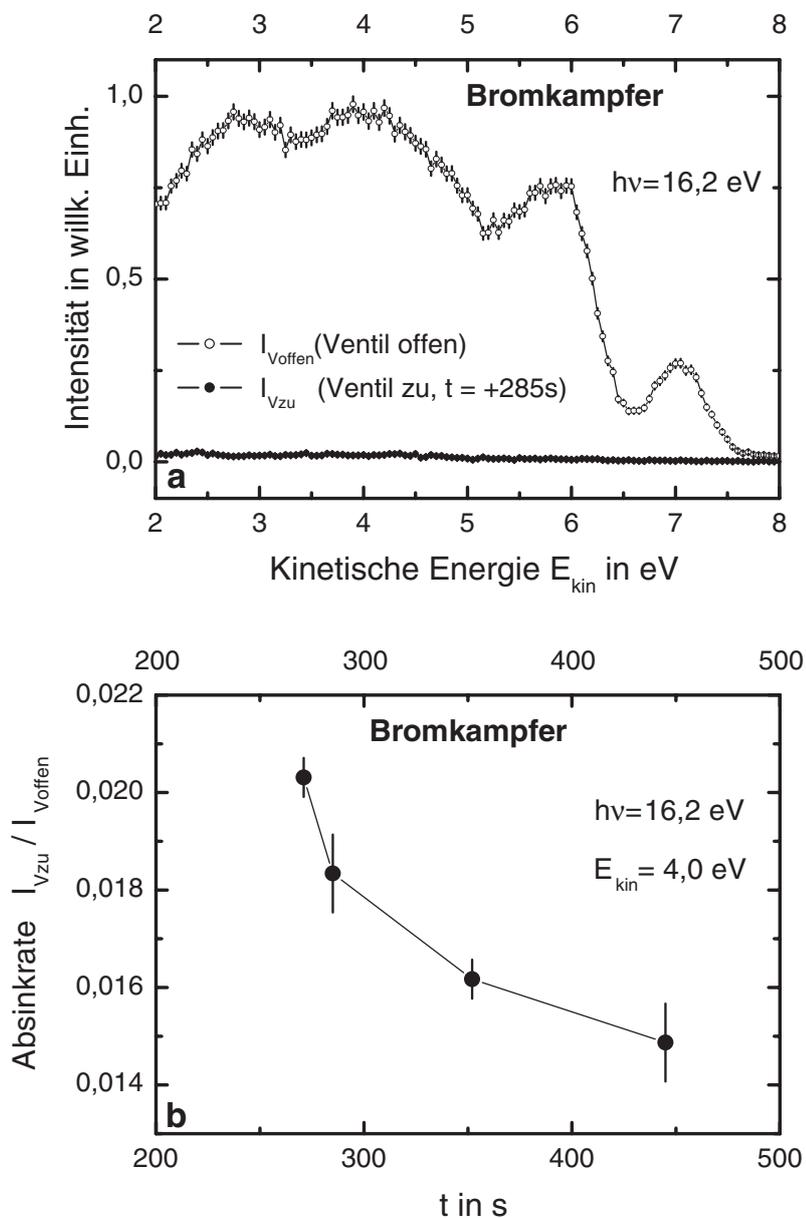


Abbildung 8.6: Intensitätsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit $\frac{I_{Vzu}}{I_{Voffen}}$. a) Intensitätsspektren von Bromkammer, von denen das obere Spektrum I_{Voffen} (\circ) bei offenem Absperrventil ($p_{Kammer} = 2,0 \times 10^{-4}$ mbar), das untere Spektrum I_{Vzu} (\bullet) bei geschlossenem Absperrventil für $h\nu = 16,2$ eV erhalten wurde. Dabei wurde die Messung für das untere Spektrum 285 s nach Schließung des Ventils gestartet. b) $\frac{I_{Vzu}}{I_{Voffen}}$, erhalten nach Schließen des Absperrventils zu verschiedenen Zeiten, welches für Photoelektronen mit $E_{kin} = 4,0$ eV bei $h\nu = 16,2$ eV gemessen wurde.

Meßzyklusses von 30-60 min akzeptabel (siehe Kap. 4.5). Weitere Bemerkungen zum Einfluß des Restgases finden sich ebenfalls in Kap. 4.5.

8.6 Apparative Asymmetrien

In realen Experimenten treten gewöhnlich instrumentelle Asymmetrien im experimentellen Aufbau auf. Die bei der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur auftretenden instrumentellen Asymmetrien sind in Kap. 4.5 aufgeführt. Diese apparativen Effekte beeinflussen die gemessenen Photointensitäten. Es ist erforderlich eine geeignete Meßmethode und nachfolgende Datenauswertung zu finden, so daß der Einfluß dieser apparativen Asymmetrien A_a vernachlässigbar klein gegenüber dem eigentlichen Meßeffect oder aber eindeutig von diesem unterscheidbar ist.

Es wird im folgenden Unterkapitel gezeigt, daß sich aus den bei einem Enantiomerwechsel ($R \rightarrow S$) erhaltenen Intensitätsspektren eine Asymmetrie nach Art von Gl. 4.9 bilden läßt, in der apparative Asymmetrien automatisch verschwinden. In diese Asymmetriebildung müssen dabei die von den beiden Spektrometern entweder mit σ^+ - oder σ^- -Licht (Index \pm) unter den Emissionswinkeln θ und $\theta + 180^\circ$ gleichzeitig aufgenommenen Intensitätsspektren $I_R(\theta)$, $I_R(\theta + 180^\circ)$, $I_S(\theta)$ und $I_S(\theta + 180^\circ)$ einbezogen werden.

8.6.1 Die Asymmetriebildung

Angenommen $I^\pm(R, \theta)$ und $I^\pm(R, \theta + 180^\circ)$ sind die Intensitäten, die für σ^+ - bzw. σ^- -Licht gleichzeitig mit den beiden Spektrometern 1 und 2 unter den Emissionswinkeln θ und $\theta + 180^\circ$ für das R -Enantiomer eines chiralen Moleküls aufgenommen wurden. Für $I^\pm(R, \theta)$ und $I^\pm(R, \theta + 180^\circ)$ gelten die folgenden Abhängigkeiten [130]:

$$I^\pm(R, \theta) \sim W_1 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) [1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 + A_a) , \quad (8.26)$$

$$\begin{aligned} I^\pm(R, \theta + 180^\circ) &\sim W_2 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) \times \\ &[1 \pm D \cos(\theta + 180^\circ) - \frac{\beta}{2} P_2(\cos(\theta + 180^\circ))] (1 - A_a) \quad (8.27) \\ &= W_2 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) [1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 - A_a) , \end{aligned}$$

wobei W_1 und W_2 die Detektorempfindlichkeiten der beiden Spektrometer sind, I_r der Ringstrom und p_{Ch} der Kammerdruck ist. D ist der chirale Parameter. Die apparativen Asymmetrien werden durch die zusätzlichen Faktor $(1 + A_a)$ und $(1 - A_a)$ berücksichtigt.

Bei Wechsel des Enantiomers von R zu S ändert sich nur das Vorzeichen des chiralen Parameters D . Die apparative Asymmetrie besitzt dagegen keine Abhängigkeit gegenüber dem eingelassenen Enantiomer, und es ergibt sich:

$$I^\pm(S, \theta) \sim W_1 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) [1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 + A_a) , \quad (8.28)$$

$$\begin{aligned} I^\pm(S, \theta + 180^\circ) &\sim W_2 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) \times \\ &[1 \mp D \cos(\theta + 180^\circ) - \frac{\beta}{2} P_2(\cos(\theta + 180^\circ))] (1 - A_a) \quad (8.29) \\ &= W_2 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) [1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 - A_a) . \end{aligned}$$

Mit den Gl. 8.26-8.29 läßt sich unter Verwendung von Gl. 4.9 eine kombinierte Asymmetrie $A_{mess}^\pm(\theta)$ bilden, entsprechend zu:

$$\begin{aligned} A_{mess}^\pm(\theta) &= \frac{\sqrt{I^\pm(R, \theta) I^\pm(S, \theta + 180^\circ)} - \sqrt{I^\pm(R, \theta + 180^\circ) I^\pm(S, \theta)}}{\sqrt{I^\pm(R, \theta) I^\pm(S, \theta + 180^\circ)} + \sqrt{I^\pm(R, \theta + 180^\circ) I^\pm(S, \theta)}} \\ &= \frac{1 - \sqrt{\frac{I^\pm(R, \theta + 180^\circ) I^\pm(S, \theta)}{I^\pm(R, \theta) I^\pm(S, \theta + 180^\circ)}}}{1 + \sqrt{\frac{I^\pm(R, \theta + 180^\circ) I^\pm(S, \theta)}{I^\pm(R, \theta) I^\pm(S, \theta + 180^\circ)}}} \\ &= \frac{1 - \sqrt{\frac{[W_1 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) (1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2)(1 + A_a)] [W_2 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) (1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 - A_a)]}{[W_1 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) (1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 + A_a)] [W_2 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) (1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 - A_a)]}}}{1 + \sqrt{\frac{[W_1 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) (1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 + A_a)] [W_2 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) (1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 - A_a)]}{[W_1 I_r^\pm(R) p_{Ch}(R) (1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 + A_a)] [W_2 I_r^\pm(S) p_{Ch}(S) (1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2) (1 - A_a)]}} \\ &= \frac{1 - \frac{1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}{1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}}{1 + \frac{1 \mp D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}{1 \pm D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}} = \frac{\pm D \cos \theta}{1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)} = A_{CDAD}^\pm(\theta) . \end{aligned} \quad (8.30)$$

Durch die Asymmetriebildung $A_{mess}^\pm(\theta)$ in Gl. 8.30 lassen sich also Schwankungen der Lichtintensität und des Kammerdrucks, die Detektorempfindlichkeiten sowie alle während des Meßzyklus auftretenden apparativen Asymmetrien, die keiner zeitlichen Änderung unterliegen, weitestgehend eliminieren.

Entsprechende Asymmetrien, wie die für den Enantiomerwechsel durch Gl. 8.30 definierte Asymmetrie, lassen sich auch für den Lichthelizitätwechsel von σ^+ - zu σ^- -Licht und für den Wechsel des Emissionswinkels von θ zu $\theta + 180^\circ$ aufstellen.

Seien $I^+(R, \theta)$ und $I^+(R, \theta + 180^\circ)$ die Intensitäten, die für σ^+ -Licht gleichzeitig mit den beiden Spektrometern 1 und 2 unter den Emissionswinkel θ und $\theta + 180^\circ$ für das R -Enantiomer eines chiralen Moleküls aufgenommen wurden. Für $I^+(R, \theta)$ und

$I^+(R, \theta + 180^\circ)$ gilt dann:

$$I^+(R, \theta) \sim W_1 I_r^+ p_{Ch}^+ [1 + D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 + A_{a1}) , \quad (8.31)$$

$$\begin{aligned} I^+(R, \theta + 180^\circ) &\sim W_2 I_r^+ p_{Ch}^+ \times \\ &[1 + D \cos(\theta + 180^\circ) - \frac{\beta}{2} P_2(\cos(\theta + 180^\circ))] (1 - A_{a1}) \quad (8.32) \\ &= W_2 I_r^+ p_{Ch}^+ [1 - D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 - A_{a1}) . \end{aligned}$$

Für den Wechsel der Lichthelizität von σ^+ - zu σ^- -Licht ist jedoch zu beachten, daß am verwendeten 6,5 m NIM ein leichter Versatz der Lichtfoci auftritt (siehe Kap. 4.1.2). Dies entspricht einer neuen experimentellen Geometrie, und bewirkt eine Änderung in der bestehenden apparativen Asymmetrie. In den Intensitäten $I^-(R, \theta)$ und $I^-(R, \theta + 180^\circ)$ muß diese neue apparative Asymmetrie berücksichtigt werden. Für $I^-(R, \theta)$ und $I^-(R, \theta + 180^\circ)$ folgt dann:

$$I^-(R, \theta) \sim W_1 I_r^- p_{Ch}^- [1 - D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 + A_{a2}) , \quad (8.33)$$

$$\begin{aligned} I^-(R, \theta + 180^\circ) &\sim W_2 I_r^- p_{Ch}^- \times \\ &[1 - D \cos(\theta + 180^\circ) - \frac{\beta}{2} P_2(\cos(\theta + 180^\circ))] (1 - A_{a2}) \quad (8.34) \\ &= W_2 I_r^- p_{Ch}^- [1 + D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)] (1 - A_{a2}) , \end{aligned}$$

mit A_{a2} als der neuen apparativen Asymmetrie. Die Bildung einer Asymmetrie $A_{mess}^+(R, \theta)$ analog zu Gl. 4.10 führt zu:

$$A_{mess}^+(R, \theta) = \frac{1 - \frac{1 - D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}{1 + D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)} \cdot Q_{a12}}{1 + \frac{1 - D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)}{1 + D \cos \theta - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta)} \cdot Q_{a12}} . \quad (8.35)$$

Bei der Bildung der Asymmetrie $A_{mess}^+(R, \theta)$ heben sich die apparativen Asymmetrien also nicht auf, sondern es erscheint aufgrund der unterschiedlichen auftretenden apparativen Asymmetrien für σ^+ - und σ^- -Licht, neben den vom CDAD stammenden Termen, ein Quotient Q_{a12} :

$$Q_{a12} = \frac{1 - A_{a1}}{1 + A_{a1}} \cdot \frac{1 + A_{a2}}{1 - A_{a2}} . \quad (8.36)$$

Wie in Testmessungen festgestellt wurde, war die durch den Fokusversatz resultierende Änderung in der experimentellen Geometrie so groß, daß der Quotient Q_{a12} in der Asymmetrie $A_{mess}^+(R, \theta)$ die Größenordnung der CDAD-Terme erreichte. Auch durch

das Nachfahren der Lichtposition, mit der Justiereinrichtung des 6,5 m Spiegels des Monochromators (siehe Kap. 4.1.2), ließ sich Q_{a12} nicht in ausreichendem Maße minimieren. Die Bildung einer Asymmetrie, durch die bei einem Wechsel der Lichthelizität erhaltenen Intensitätsspektren, konnte deshalb nicht für die Untersuchung des CDAD in dieser Arbeit verwendet werden.

Eine analoge Situation ergab sich für die Asymmetriebildung bei Positionswechsel der beiden Spektrometer um 180° . Wie in Kap. 4.3 beschrieben, führte die begrenzte Genauigkeit der Winkeleinstellung der Drehvorrichtung beim Schwenken der Spektromereinheit bei einem solchen Positionswechsel zu geänderten Akzeptanzwinkeln der Spektrometer. In der resultierenden Asymmetrie erscheint dementsprechend wieder ein durch die Gl. 8.36 gegebener Quotient Q_{a12} . Auch für den Fall des Positionswechsel erreichte Q_{a12} die Größenordnung der CDAD-Terme in der entsprechenden Asymmetrie, und war somit nicht zu vernachlässigen. Somit war auch diese Meßmethode ungeeignet für die Untersuchung des CDAD in dieser Arbeit.

Letzendlich wurde für die Auswertung auf die Asymmetriebildung nach Gl. 8.30 zurückgegriffen, bei der sich die apparativen Asymmetrien vollständig eliminieren lassen. Entscheidend für die vollständige Eliminierung der apparativen Asymmetrien in Gl. 8.30 ist dabei, daß der Enantiomerwechsel ohne Änderung der experimentellen Geometrie erfolgt. Dieses Kriterium wurde durch den neuen Gaseinlaß gewährleistet, mit dem der Probenwechsel im laufenden Meßbetrieb ohne Öffnen der Kammer möglich war (siehe Kap. 4.2.1).

8.7 Zeitstabilität der Apparatur

Bedingt durch die sich nach Gl. 4.10 ergebende Meßvorschrift (siehe Kap. 4.5.1), war ein Enantiomerwechsel für die Bildung der Asymmetrie $A_{CDAD}^+(R, \theta)$ erforderlich. Aufgrund der notwendigen Wartezeit für den Enantiomerwechsel von ca. 8 min (siehe Anhang 8.5), und um den Forderungen der Statistik zu genügen, betrug die typische Gesamtdauer für einen Meßzyklus zwischen 30 und 60 min (siehe Anhang 8.5). Dies ist erheblich länger als die Dauer von Meßzyklen, die zur Bildung von Asymmetrien bei Wechsel der Lichthelizität oder der Spektrometerposition erforderlich sind.

Gelegentlich führten diese langen Meßzyklen zum Auftreten von zeitlich bedingten apparativen Asymmetrien, aufgrund langfristiger oder auch plötzlich auftretender Veränderungen der Elektronenstrahlage im Speicherring. Damit verbunden waren kleine Bewegungen des Lichtstrahls hinter dem Austrittsspalt des Monochromators (siehe Kap. 4.1.2). Dies führte zu Veränderungen in Bezug auf die von den Spektrometern untersuchten Raumwinkel.

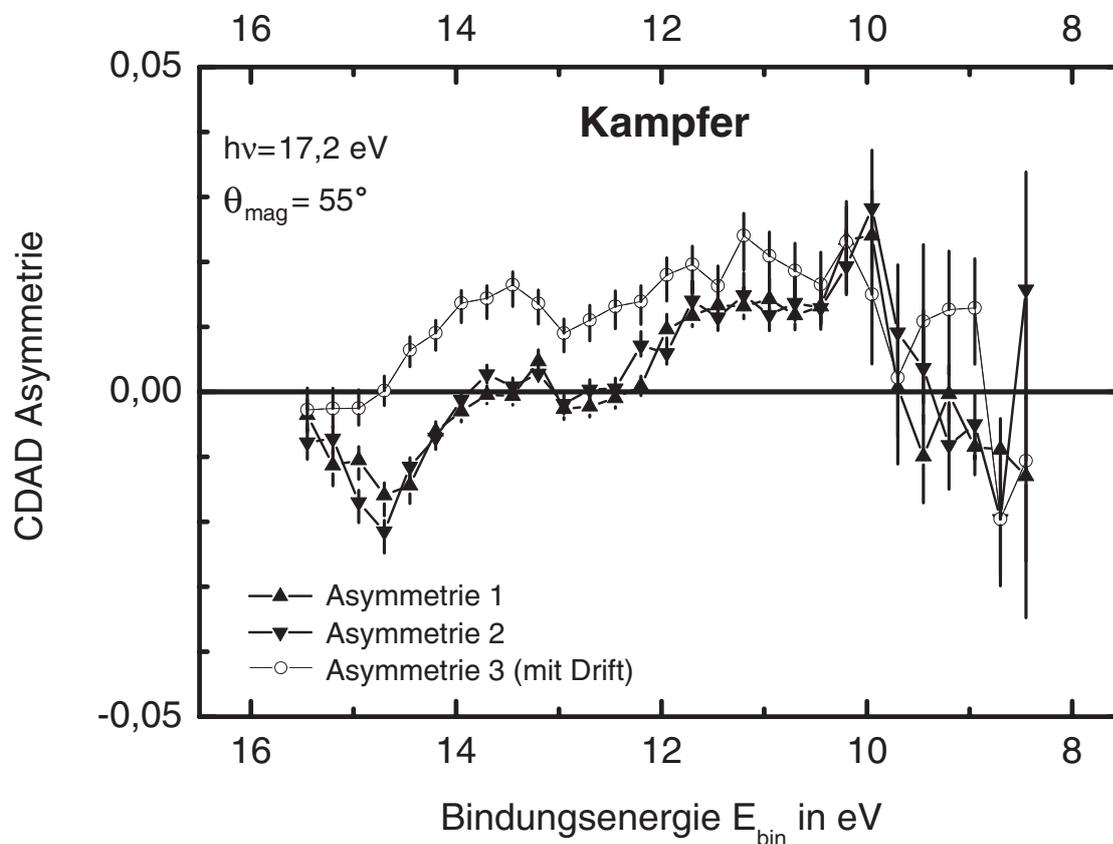


Abbildung 8.7: CDAD-Asymmetriekurven von Kampfer, erhalten unter $\theta_{\text{mag}} = 55^\circ$ mit einer Photonenenergie $h\nu = 17,2$ eV. Während der Aufnahme der Intensitätsspektren für die Asymmetriekurve 3 (\circ) trat ein Drift der Lichtstrahlposition auf.

Vor der Verwendung der Meßdaten für die Auswertung und Analyse wurden die Meßzyklen auf sich zeitlich ändernde apparative Einflüsse untersucht; entweder durch direkten Vergleich der vorher gemessenen Intensitätsspektren oder nach der Bildung der Asymmetrien. Abb. 8.7 zeigt CDAD-Asymmetriekurven, die bei 3 unterschiedlichen Meßzyklen an Kampfer mit einer Photonenenergie $h\nu = 17,2$ eV unter dem magischen Winkel $\theta_{\text{mag}} = 55^\circ$ erhalten wurden, wobei bei Asymmetriekurve 3 ein oben beschriebener Drift des Lichtstrahls auftrat. Die für diese Asymmetrien aufgenommenen Spektrensätze wurden nach dem in Kap. 4.5.1 beschriebenen Verfahren aufgenommen und bearbeitet. Während die CDAD-Asymmetriewerte der Kurven 1 und 2 unter Beachtung der Fehlerbalken in guter Übereinstimmung sind, weicht die Asymmetriekurve 3 in nahezu dem gesamten untersuchten Bindungsenergiebereich deutlich ab. Eine nachträgliche

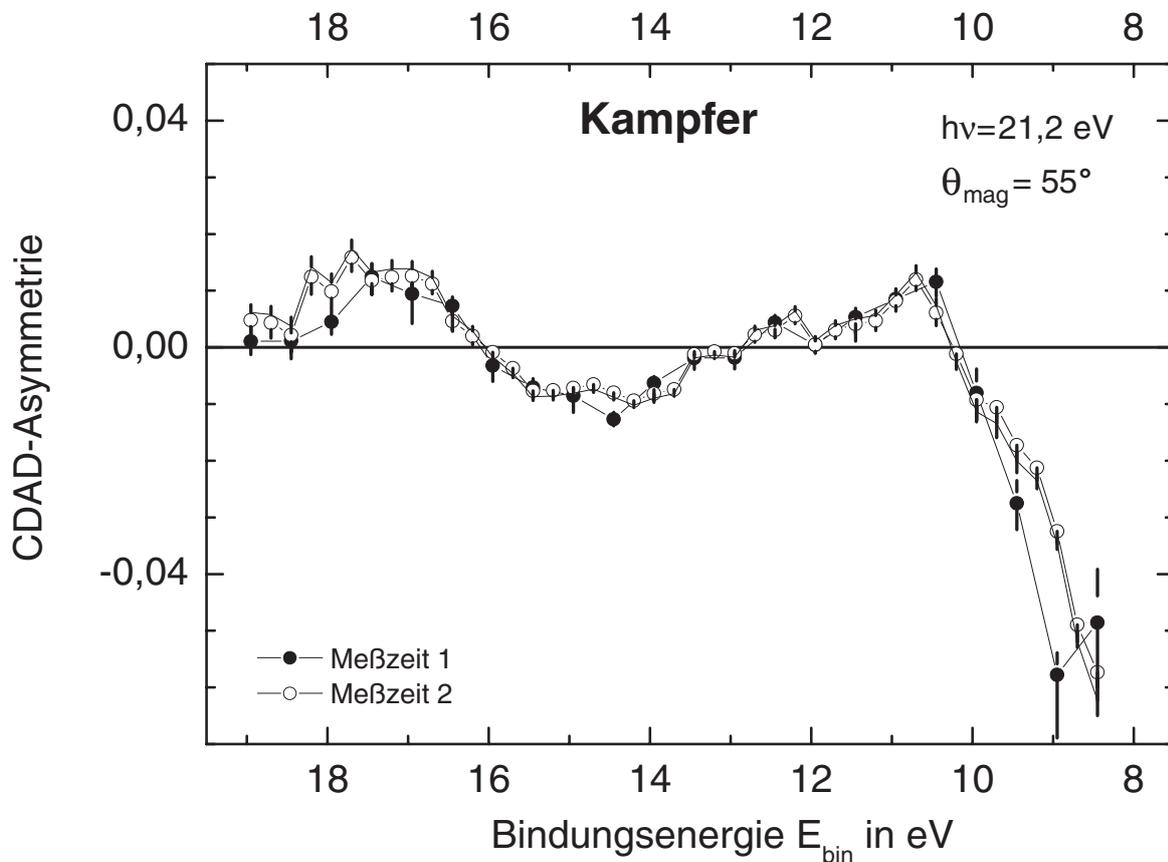


Abbildung 8.8: CDAD-Asymmetriekurven von Kampfer, erhalten unter $\theta_{\text{mag}} = 55^\circ$ mit einer Photonenenergie $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ bei zwei verschiedenen Strahlzeiten.

che Korrektur dieser, durch das Driften des Lichtstrahls, beeinflusster Daten erwies sich als nicht durchführbar. Asymmetriekurven, deren Asymmetriewerte, wie bei Kurve 3 in Abb. 8.7, für den größten Teil des untersuchten Bindungsenergiebereichs außerhalb der σ -Umgebung der Fehlerbalken der anderen bei dieser Photonenenergie erhaltenen Asymmetriekurven lagen, wurden deshalb aussortiert und nicht in der Datenanalyse berücksichtigt.

Ein ähnlicher apparativer Fehler, wie die, durch das Driften des Lichtstrahls verursachte Änderung der experimentellen Geometrie, resultierte aus kleinen Änderungen der vertikalen Position des Lichtstrahls im Wechselwirkungszentrum der Apparatur nach praktisch jeder Elektronenauffüllung im Speicherring (siehe Kap. 4.1.2). Deshalb wurden zur Bildung einer Asymmetrie $A_{CDAD}^\pm(\theta)$ nur Spektrensätze herangezogen, die innerhalb einer Elektronenauffrischung gemessen wurden.

8.7.1 Langzeitstabilität

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität der Apparatur wurden CDAD-Asymmetriemessungen an Kampfer für eine Photonenenergie $h\nu = 21,2$ eV unter dem magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ bei zwei verschiedenen Strahlzeiten durchgeführt. Abb. 8.8 zeigt die D -Parameterkurven, die sich aus einer Mittelung der für σ^+ - und σ^- -Licht erhaltenen Asymmetrien ergaben, entsprechend zu dem in Kap. 5.2 erläuterten Verfahren. Die für diese Asymmetrien aufgenommenen Spektrensätze wurden nach dem in Kap. 4.5.1 beschriebenen Verfahren bearbeitet. Bei der in der zweiten Strahlzeit gemessenen CDAD-Asymmetriekurve wurden mehr Datenpunkte aufgenommen, und eine höhere Zählrate zur Verbesserung der Statistik gewählt.

Die CDAD-Asymmetriewerte der beiden Kurven sind unter Beachtung der Fehlerbalken in guter Übereinstimmung.

8.8 Fehlerdiskussion

8.8.1 Statistische Fehler

Durch die Asymmetriebildung nach Gl. 4.10 werden die Intensitätsvariationen des Synchrotronlichtes und Schwankungen des Kammerdrucks vollständig eliminiert, und führen damit zu keinen Fehlern.

In der Asymmetrie $A_{CDAD}(\theta)$ (Gl. 4.10) stellen die gemessenen Intensitäten $I^\pm(R, \theta) = I_1$, $I^\pm(S, \theta + 180^\circ) = I_2$, $I^\pm(R, \theta + 180^\circ) = I_3$ und $I^\pm(S, \theta) = I_4$ sowie der Zirkularpolarisationsgrad S_3 und der Emissionswinkel θ die fehlerbehafteten Größen dar. Der statistische Fehler ergibt sich durch die 4 Intensitäten I_1, I_2, I_3, I_4 . Für die Standardabweichung der Asymmetrie $A_{CDAD}(\theta)$ folgt nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz [167, 168]:

$$\Delta A_{CDAD}(\theta) = \frac{1}{S_3} \sqrt{\frac{1}{S_3^2} A_{CDAD}^2 (\Delta P)^2 + (\Delta A_{CDADu}(\theta))^2}, \quad (8.37)$$

wobei $\Delta A_{CDADu}(\theta)$ der Fehler der noch nicht mit S_3 korrigierten Asymmetrie ist (Gl. 4.10).

Für ΔA_{CDADu} folgt:

$$\begin{aligned} \Delta A_{CDADu}(\theta) &= \frac{1}{(\sqrt{I_1 I_2} + \sqrt{I_3 I_4})^2} \times \\ &\quad \sqrt{\frac{I_3 I_4}{I_1 I_2} [(I_2 \Delta I_1)^2 + (I_1 \Delta I_2)^2] + \frac{I_1 I_2}{I_3 I_4} [(I_4 \Delta I_3)^2 + (I_3 \Delta I_4)^2]} \quad (8.38) \\ &= \frac{1}{(\sqrt{I_1 I_2} + \sqrt{I_3 I_4})^2} \cdot \sqrt{(I_3 I_4)(I_1 + I_2) + (I_1 I_2)(I_3 + I_4)} . \end{aligned}$$

Die Standardabweichung der Intensität ΔI ergibt sich dabei aus den Zählraten wie folgt:

$$\Delta I = \sqrt{I} . \quad (8.39)$$

Als Beispiel wird für eine Zahl von 1×10^5 Impulsen pro Meßpunkt, einem Asymmetriewert $A_{CDAD}(\theta)$ von 2% und der Zirkularpolarisation des 6,5 m NIM von $92 \pm 1\%$ [97] die resultierende Standardabweichung $\Delta A_{CDAD}(\theta)$ berechnet.

Für $\Delta A_{CDADu}(\theta)$ ergibt sich mit Gl. 8.38 $\Delta A_{CDADu}(\theta) \approx \pm 0,22\%$. Dies führt mit Gl. 8.39 auf einen Gesamtfehler $\Delta A_{CDAD}(\theta) \approx \pm 0,25\%$. Der Fehler des Zirkularpolarisationsgrades ist klein gegenüber dem durch die Zählraten verursachtem statistischen Fehler.

Bei einer Zahl von 5×10^5 Impulsen ergibt sich für sonst gleiche Bedingungen ein $\Delta A_{CDADu}(\theta) \approx \pm 0,1\%$ und damit $\Delta A_{CDAD}(\theta) \approx \pm 0,11\%$.

Um den statistischen Anforderungen zu genügen, lagen, entsprechend den Fehlerabschätzungen, die typischen Gesamtzählraten für die Messung eines Asymmetriewertes zwischen 10^5 bis 10^6 Impulsen (siehe Kap. 4.5.1). Noch höhere Zählraten waren, aufgrund der nur begrenzt am 6,5 m NIM zur Verfügung stehenden Meßzeit, nicht realisierbar.

8.8.2 Systematische Fehler

Die Asymmetriekurven sind mit systematischen Fehlern behaftet, die durch apparative Unzulänglichkeiten verursacht werden. Diese apparativen Fehler entstehen durch Verschiebungen der Lage des von der Spektrometer-Zähleranordnung erfaßten Wechselwirkungsvolumens gegenüber der Sollage. Derartige Verschiebungen resultieren zum einen aus dem Aufbau der Meßanordnung an sich, zum anderen aus den Eigenschaften des 6,5 m NIM zusammen mit BESSY I.

Für den Aufbau des Experimentes wurde eine Vakuumkammer mit Drehtisch von den vorangegangenen Experimenten übernommen [41] (siehe Kap. 4.1.3 und 4.3). Die Abmessungen dieser Vakuumkammer bedingten einen sehr kompakten Aufbau der verwendeten Doppelspektrometereinheit. So ergab sich für den Abstand der Spektrometer-Eintrittsblenden zum Wechselwirkungszentrum nur eine Länge von 10,5 mm.

Trotz des sorgfältigen Aufbaus und der sehr guten Ausrichtung der einzelnen Spektrometerbestandteile waren Fehlorientierungen in der Meßapparatur nicht zu vermeiden. So konnten die Achsen der 4-Element-Eingangsoptiken der beiden Spektrometereinheiten (die Spektrometer-Eingangssachsen) zueinander, nur mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ ausgerichtet werden. Weiterhin konnten die Spektrometer-Eingangssachsen nur innerhalb von $\pm 0,10$ mm auf die Achse des Drehtisches ausgerichtet werden. Daraus resultiert ein winkelabhängiger Seitenversatz beim Drehen der Doppelspektrometer; eine Spiegelung der Meßanordnung durch Ändern des Abgreifwinkels θ in $\theta' = 180^\circ - \theta$ war damit nicht fehlerfrei durchzuführen. Die Ausrichtung des Drehtisches mit den Spektrometern auf die Lichtachse erfolgte mit Hilfe der in den Spektrometern befindlichen Justierbohrungen durch Peilung nach der in Kap. 4.3.4 beschriebenen Methode. Damit ließ sich die Nullage des Emissionswinkels θ mit einer Genauigkeit von $\Delta\theta = \pm 0,5^\circ$ festlegen. Als Fehler für die Einstellung des Emissionswinkels selbst kann ein zusätzlicher Fehler von $\Delta\theta = 0,5^\circ$ angenommen werden (siehe Kap. 4.3 und 4.3.4). Durch Restmagnetfelder (sie lagen etwa bei einem 1/100 des Erdmagnetfeldes) können bei den kleinen kinetischen Energien der untersuchten Photoelektronen (zwischen 2 bis 15 eV) zusätzliche energieabhängige Winkelabweichungen von einigen zehntel Grad entstehen.

Fehler für den real untersuchten mittleren Emissionswinkel θ_{real} gegenüber dem gewünschten Sollemissionswinkel θ_{soll} konnten sich zusätzlich auch durch Fehlorientierungen der Hauptkomponenten der Meßanordnung (Lichtstrahl, Gasdüse, Spektrometer) gegeneinander ergeben. Insbesondere konnte die Einstellung der Gasdüsenposition längs der Lichtachse und der Achse in der Reaktionsebene, die senkrecht auf der Lichtachse stand, nur durch Peilen erfolgen. Eine nachträgliche Optimierung dieser Positionen auf maximale Intensität in den Nachweiskanälen war nur bedingt zur Justage geeignet, da beide Spektrometer-Zählerkanäle unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeiten besaßen.

Durch den kompakten Aufbau der Doppelspektrometereinheit bewirkten schon kleine Abweichungen des Emissionsvolumens aus der Idealposition deutliche Abweichungen des real untersuchten mittleren Emissionswinkels θ_{real} vom Sollwinkel. Allein die zeitliche Änderung der vertikalen Position der Lichtfoci, die je nach eingestellter Photonenenergie 0,5 mm bis 1 mm betrug, resultierte in Polarwinkeländerungen $\Delta\theta$ zwischen 1° bis 2° . Eine Verschiebung der Gasdüse um ca. 0,3 mm aus der Sollposition in

z-Richtung (entlang des einlaufenden Lichtstrahls) bewirkte eine Winkeländerung von $\Delta\theta \approx 1,5^\circ$.

Insgesamt konnten so allein im Emissionswinkel θ Fehler von bis zu $\pm 3,5^\circ$ entstehen.

In Analogie zu den Fehlern für den polaren Emissionswinkel θ sind auch Abweichungen der Lage der Reaktionsebene gegen den azimuthalen Sollwinkel $\varphi_{mag} = 45^\circ$ zu betrachten. Solche Abweichungen konnten einerseits aus dem speziellen Aufbau der drehbaren Doppelspektrometeranordnung selbst, andererseits durch die Justierung des Drehtisches zur Lichtachse entstehen. Der Drehtisch konnte längs der Drehachse verschoben werden und zusätzlich war die Richtung der Drehachse über eine Kippvorrichtung einstellbar. Da der Lichtstrahl die Referenzachse für die Ausrichtung darstellte, dieser selbst aber von Injektion zu Injektion und innerhalb einer Injektionsperiode von BESSY I wandern konnte (in vertikaler Richtung), entstanden so Fehlorientierungen der effektiven Reaktionsebene weg vom azimuthalen magischen Winkel $\varphi_{mag} = 45^\circ$. Auch die Änderung der vertikalen Positionen der Lichtfoci bei Helizitätswechsel führten in ähnlicher Weise zu einer Verkippung der effektiven Reaktionsebene.

Diese Azimuthfehler konnten sich wie folgt auswirken: Bildet man in Analogie zu Gl. 8.30 mit Gl. 8.22 eine CDAD-Asymmetrie, so ergibt sich für $\beta \neq 0$:

$$A_{CDAD}(\theta, \varphi, \beta, S_1, S_3) = S_3 \frac{D \cos \theta}{1 - \frac{\beta}{2} (P_2(\cos \theta) - \frac{3}{2} S_1 \cos 2\varphi \sin^2 \theta)}, \quad (8.40)$$

Für azimuthale Winkel $\varphi \neq 45^\circ$ und $\beta \neq 0$ verschwindet der Term $\frac{3}{2} S_1 \cos 2\varphi \sin^2 \theta$ in Gl. 8.40 nicht. Die gemessenen Asymmetrien weisen in diesem Fall eine zusätzliche Abhängigkeit von φ und dem Stokes-Parameter S_1 auf. Wie die Ergebnisse in Kap. 5.3 zeigen, stellt die Annahme von $\beta = 0$ zwar eine gute Näherung für die gemessenen Asymmetriewerte dar, jedoch sind β -Werte im Bereich zwischen $-0,5 \leq \beta \leq 1,2$ für die untersuchten Kampfer- und Bromkampfermoleküle nicht auszuschließen. Unter Annahme von $\beta = 0,5$ und einer Abweichung von $\Delta\varphi = \pm 5^\circ$ des Azimuthwinkels von $\varphi_{mag} = 45^\circ$, ergibt sich bei Messungen unter dem magischen Winkel $\theta_{mag} = 55^\circ$ ein zusätzlicher Meßfehler von $\approx 2\%$ des Meßwertes. Zusätzlich könnte auch die Ausdehnung des Wechselwirkungsvolumens selbst eine apparative Unzulänglichkeit in den Messungen hervorrufen. Der Durchmesser liegt bei etwa 2 mm (siehe Kap. 4.3.1). Dieser Einfluß ist aber nur schwer abzuschätzen.

Neben diesen systematischen Fehlern, die während eines Meßzyklus bzw. während einer laufenden Injektionsperiode weitestgehend stabil waren, traten zeitliche Änderungen der Strahllage am 6,5 m NIM auf, und verursachten eine Wanderung des Wechselwirkungszentrums bzw. der Targetlage (in vertikaler Richtung). Meßdaten, die durch solche Positionsveränderungen des Lichtstrahls beeinflußt wurden, und im Rahmen der

statistischen Fehler zu weit vom Mittelwert der verschiedenen Meßdurchläufe abwichen, wurden aussortiert (siehe Anhang 8.7.1). Es wurde dabei stets versucht möglichst viele (mindestens aber 4) Meßdurchläufe durchzuführen. Weiterhin konnten systematische Fehler durch die sich zeitlich ändernde Quellgröße der Synchrotronstrahlung und die sich dadurch ergebende Änderung der durch die Spektrometer erfaßten Wechselwirkungsbereiche entstehen. Die zeitlichen Änderungen machten ein häufiges Nachjustieren der Meßapparatur notwendig. Da diese Einzeljustierungen jeweils Abweichungen in eine nicht kontrollierbare Richtung von der Sollposition enthalten, verhalten sich diese Abweichungen bei vielen Meßruns letztendlich wie zufällig bedingte Fehler. Diese Strahllaufänderungen zeigten insgesamt, daß die Verwendung eines Monochromators ohne Eintrittsspalt an einer Synchrotronstrahlungsquelle vom Typ BESSY I (2. Generation) für die in dieser Arbeit vorgestellten CDAD-Asymmetriemessungen nur bedingt geeignet ist. Wesentliche Verbesserungen für Asymmetriemessungen der hier vorgestellten Art sollten sich bei Verwendung von zirkular polarisiertem Synchrotronlicht aus Undulatorstrahlrohren und den damit verbundenen äußerst stabilen Strahlbedingungen ergeben.

Eine andere systematische Fehlerquelle bestand in der Verunreinigung, der in der Meßkammer befindlichen Enantiomere durch das vorher darin befindliche Enantiomer. Derartige Verunreinigungen konnten durch den notwendigen häufigen Enantiomerwechsel verursacht sein (siehe Kap. 4.5). Durch ausreichend lange Wartezeiten während des Probenwechsels wurde sichergestellt, daß diese Beimischung bereits beim Einlaß der neuen Enantiomersorte kleiner als 2% war (siehe Anhang 8.5). Eine einfache Abschätzung zum Einfluß der Verunreinigung durch das falsche Enantiomer ergibt, daß der gemessene Asymmetriewert für eine 2%ige Verunreinigung der Enantiomere $\approx 4\%$ kleiner als die tatsächliche Asymmetrie A_{CDAD} ist. Dieser systematische Fehler wirkt also ausschließlich in eine Richtung. Da zu beachten ist, daß während einer Messung der Anteil der Beimischung mit der Zeit absinkt, wurde keine Korrektur an den Asymmetriewerten selbst vorgenommen. Dieser systematische Fehler wurde in der Fehleranalyse berücksichtigt. Dies führt zu den leicht asymmetrischen Fehlerbalken in den CDAD-Asymmetriekurven, die in den Kap. 5.2-5.4.2 gezeigt sind.

Zusammenfassend folgt aus der Analyse der in diesem Unterkapitel behandelten systematischen Fehler, daß diese Fehler insgesamt die gemessenen Asymmetrien innerhalb von -10% bis $+14\%$ ihres Wertes verändern können.

8.9 Bearbeitung der Spektren

Die aufgenommenen Photoemissionsspektren sind proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt, zur Intensität des eingestrahlteten Lichtes, zum eingestellten Targetdruck, und zur Transmission des verwendeten Elektronenanalysatorsystems (siehe Anhang 8.6). Die eingestrahlte Lichtintensität ist dabei direkt proportional zu dem im Speicherring befindlichen Elektronenringstrom, der mit Hilfe einer Zählerkarte ständig ausgelesen wurde (siehe Kap. 4.4). Ebenso wurde der Targetdruck ständig registriert (siehe Kap. 4.4). Die Normierung der Spektren bezüglich der Lichtintensität und des Targetdrucks stellte somit kein Problem dar, und wurde für alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren durchgeführt. Im Gegensatz dazu erwies sich die Berücksichtigung der Transmission des in dem Experiment verwendeten Elektronenanalysatorsystems in den Spektren als problematisch, da die Transmission eines Elektronenanalysatorsystems stark von den geometrischen Bedingungen des Wechselwirkungsbereichs, aus dem die emittierten Photoelektronen stammen, abhängt. Die im Speicherring von BESSY I, insbesondere nach Auffrischung des Elektronenstrahls, häufig auftretenden Strahlungsänderungen (siehe Kap. 4.1.2), mit den daraus resultierenden geometrischen Veränderungen im Wechselwirkungsbereich der Versuchsanordnung, hätten eine ständige Aktualisierung der Spektrometerfunktionen der verwendeten Doppelspektrometeranordnung erfordert. Dies war aus praktischen Erwägungen, wobei hier der Zeitfaktor die wesentliche Rolle spielte, nicht durchführbar. Auf eine Korrektur der Photoemissionsspektren mit einer Analysatorfunktion wurde deshalb in dieser Arbeit verzichtet.

Auch eine Normierung der Valenzspektren mit Hilfe von den aus der Literatur bekannten Daten erwies sich als nicht durchführbar. Abb. 8.9 zeigt Photoemissionsspektren, die für die Valenzphotoionisation von Kampfer mit HeI-Licht von Novak *et al.* [110], Getzlaff *et al.* [92] und Pollmann *et al.* [109] erhalten wurden. Zwar stimmen diese Spektren in den wesentlichen Strukturen überein, jedoch treten signifikante und nichtgeklärte Unterschiede in den Peakintensitäten auf, obwohl diese unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen wurden. Es ließ sich aber nicht feststellen, ob diese Spektren mit den Transmissionsfunktionen der entsprechenden Elektronenanalysatoren korrigiert wurden. Ähnliche Unterschiede weisen die von Novak *et al.* [111] und Pollmann *et al.* [109] gemessenen Bromkampferspektren auf, die ebenfalls mit HeI-Licht erhalten wurden. Zum zweiten geht aus den zitierten Studien nicht hervor, unter welchen Emissionswinkeln θ die Messungen durchgeführt wurden. Bei verschiedenen Emissionswinkeln muß jedoch die $\cos\theta$ -Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnittes für die Photoemission von statistisch verteilten Molekülen in den Intensitäten berücksichtigt werden (siehe Kap. 2.2.4).

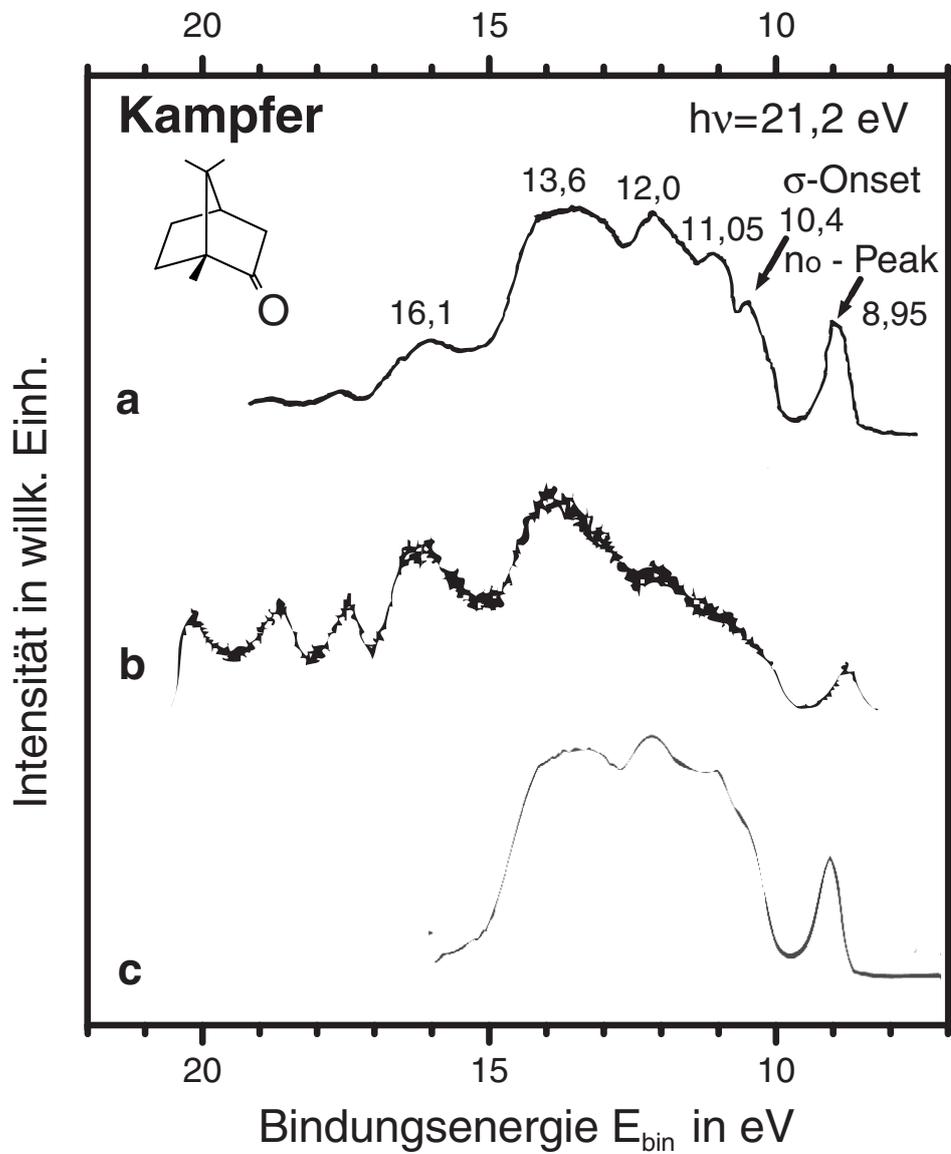


Abbildung 8.9: Vergleich von VUV-Valenzspektren für Kampfer gemessen mit Heliumlicht von verschiedenen Autoren. a) Kampferspektrum von Novak *et al.* [110], b) Kampferspektrum von Getzlaff *et al.* [92], c) Kampferspektrum von Pollmann *et al.* [109].

Für die Ermittlung des CDAD in dieser Arbeit war jedoch die Normierung der Intensitäten nicht erforderlich, da eine geeignete CDAD-Asymmetrie gebildet wurde, mit der sich das Absinken der Lichtintensität, Druckschwankungen und die Detektorempfindlichkeiten der beiden Spektrometer vollständig eliminieren ließ (siehe Anhang 8.6.1). Der Verzicht auf eine Korrektur der Intensitätsspektren mit der Analysatorfunktion ändert somit nichts an den hier vorgestellten Ergebnissen zum CDAD.

8.10 Bindungsenergien für Kampfer

Zuordnung	Experimentelle Werte für die Ionisierungsenergien I_{vert} in eV				
	diese Arbeit	Novak <i>et al.</i> [110]	Getzlaff <i>et al.</i> [92]	Pollmann <i>et al.</i> [109]	Rennie <i>et al.</i> [135]
n_O	8,95	8,95	8,7	8,94	8,70
$FWHM$	0,46		0,55	0,45	
σ -Onset	10,35	10,4	10,3		10,25
Ionisations- potentiale		11,05	11,0		10,80
					11,30
	12,05	12,0	12,1		12,05
			13,1		13,10
	13,85	13,6	13,9		13,85
					15,10
					15,55
					15,90
	16,15	16,1	16,1		16,40
			16,4		
17,65		17,4		17,45	
18,85		18,7		18,65	
				20,40	

Tabelle 8.1: Vertikale Ionisierungsenergien I_{vert} für die Valenzionisation von Kampfer

8.11 Bindungsenergien für Bromkämpfer

Zuordnung	Experimentelle Werte für die Ionisierungsenergien I_{vert} in eV		
	diese Arbeit	Novak <i>et al.</i> [110]	Pollmann <i>et al.</i> [109]
n_O	9,0	9,0	9,18
$FWHM$	0,52		
n_{Br}		10,02	10,25
		10,33	10,5
σ -Onset		10,67	
Ionisations- potentiale	12,5	12,55	
	14,25	14,4	
		15,7	
	16,5	16,3	
	17,75		
	19,0		

Tabelle 8.2: Vertikale Ionisierungsenergien I_{vert} für die Valenzionisation von Bromkämpfer

8.12 β -Abhängigkeit der CDAD-Asymmetrien für feste Winkel

Winkel θ in $^\circ$	β	$F(\theta, \beta)$	ΔF	$\Delta F/F$ in %
45	-0,5	1,503	0,21	14,9
	0	1,414		
	0,5	1,326		
	1	1,237		
	1,2	1,202		
θ_{mag}	-0,5	1,732	0	0
	0	1,732		
	0,5	1,732		
	1	1,732		
	1,2	1,732		
70	-0,5	2,6866	0,57	19,5
	0	2,9238		
	0,5	3,1610		
	1	3,3982		
	1,2	3,4931		
135	-0,5	-1,5026	-0,21	14,9
	0	-1,4142		
	0,5	-1,3258		
	1	-1,2374		
	1,2	-1,2021		

Tabelle 8.3: Variation von $F(\theta, \beta)$ bei den in Kap. 5.3 untersuchten Winkel für einige ausgewählte β -Werte im Bereich zwischen -0,5 und 1,2. Zusätzlich sind die maximal möglichen Schwankungen ΔF und $\Delta F/F$, bezogen auf $\beta = 0$, gezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil und U. Heinzmann. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1187 (2001).
- [2] B. L. Feringa und R. A. van Delden. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3418 (1999).
- [3] E. Fischer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **23**, 2611 (1890).
- [4] Wikipedia - Die freie Enzyklopädie, 2004. <http://de.wikipedia.org/wiki/Chiralität>.
Stichwort: Chiralität.
- [5] U. Hergenhahn, E. Rennie, O. Kugeler, S. Marburger, T. Lischke, I. Powis und G. Garcia. *J. Chem. Phys.* **120**, 4553 (2004).
- [6] J. B. Biot. (Deterville, Paris, 1816).
- [7] A. Fresnel. *Bull. Sci. Soc. Philomath.*, 147 (1824).
- [8] L. Pasteur. *Ann. Chim. Phys. III* **24**, 442 (1848).
- [9] L. Pasteur. *Rev. Sci.* **7**, 2 (1884).
- [10] D. J. Caldwell und H. Eyring. *The Theory of Optical Activity*. (J. Wiley, New York, 1971). p. 51 ff.
- [11] S. T. Manson und A. F. Starace. *Rev. Mod. Phys* **54**, 389 (1982).
- [12] G. Schönhense und J. Hormes. In *VUV and Soft X-Ray Photoionisation*, Hrsg.: U. Becker und D. A. Shirley, p. 607. Plenum, New York, 1996.
- [13] T. Müller, K. B. Wiberg, P. H. Vaccaro, J. R. Cheeseman und M. J. Frisch. *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 125 (2002).
- [14] M. Stener, G. Fronzoni, D. Di Tommaso und P. Decleva. *J. Chem. Phys.* **120**, 3284 (2004).

- [15] L. Alagna, T. Prosperi, S. Turchini, J. Goulon, A. Rogalev, C. Goulon-Ginet, C. R. Natoli, R. D. Peacock und B. Stewart. Phys. Rev. Lett **80**, 4799 (1998).
- [16] J. Paul, A. Dörzbach und K. Siegmann. Phys. Rev. Lett. **79**, 2947 (1997).
- [17] J. Paul und K. Siegmann. Chem. Phys. Lett. **23**, 304 (1999).
- [18] B. Ritchie. Phys. Rev. A **13**, 1411 (1976).
- [19] B. Ritchie. Phys. Rev. A **14**, 359 (1976).
- [20] N. A. Cherepkov. Adv. At. Mol. Phys. **19**, 395 (1983).
- [21] N. A. Cherepkov. J. Phys. B **16**, 1543 (1983).
- [22] A. Rich, J. van House und R. A. Hegstrom. Phys. Rev. Lett. **48**, 1341 (1982).
- [23] P. S. Farago. J. Phys. B **13**, L567 (1980).
- [24] S. Mayer und J. Kessler. Phys. Rev. Lett. **74**, 4803 (1995).
- [25] C. Nolting, S. Mayer und J. Kessler. J. Phys. B **30**, 5491 (1997).
- [26] J. Kessler. Aust. J. Phys. **51**, 645 (1998).
- [27] J. Kessler. Phys. Bl. **38**, 31 (1982).
- [28] B. Ritchie. Phys. Rev. A **12**, 567 (1975).
- [29] N. A. Cherepkov. Chem. Phys. Lett. **87**, 344 (1982).
- [30] N. A. Cherepkov und V. V. Kuznetsov. Z. Phys. D **7**, 271 (1987).
- [31] C. Westphal, J. Bansmann, M. Getzlaff und G. Schönhense. Phys. Rev. Lett. **63**, 151 (1989).
- [32] J. Bansmann, Ch. Ostertag, G. Schönhense, F. Flegel, C. Westphal, M. Getzlaff, F. Schäfers und H. Petersen. Phys. Rev. B **46**, 151 (1992).
- [33] G. Schönhense. Phys. Scr. **T31**, 255 (1990).
- [34] F. Heiser, O. Geßner, J. Viefhaus, K. Wieliczek, R. Hentges und U. Becker. Phys. Rev. Lett. **79**, 2435 (1997).
- [35] J. Viefhaus, S. Cvejanovic, B. Langer, T. Lischke, G. Prümper, D. Rolles, A. V. Golovin, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik und U. Becker. Phys. Rev. Lett **92**, 083001 (2004).

- [36] O. Plotzke, G. Prümper, B. Zimmermann, U. Becker und H. Kleinpoppen. Phys. Rev. Lett. **77**, 2642 (1996).
- [37] G. Prümper, B. Zimmermann, O. Plotzke, U. Becker und H. Kleinpoppen. Europhys. Lett **38**, 19 (1997).
- [38] G. A. Garcia, L. Nahon, M. Lebech, J.-C. Houver, D. Dowek und I. Powis. J. Chem. Phys. **119**, 8781 (2003).
- [39] M. Getzlaff. *Photoelektronenspektroskopie an optisch aktiven Molekülen - Vergleich von Adsorbat- mit Gasphasenspektren* -. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1996.
- [40] U. Heinzmann, B. Osterfeld, F. Schäfers und G. Schönhense. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, L79 (1981).
- [41] C. Heckenkamp. Dissertation, Universität Bielefeld, 1984.
- [42] N. Müller, T. Lischke, M. R. Weiss und U. Heinzmann. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **114-116**, 777 (2001).
- [43] L. Spieß, G. Kloess und E. Freyburg. Kristallographie - Allgemeine Mineralogie. Technische Universität Ilmenau, Vorlesungsskript Sommersemester 2001, Kapitel 4, S. 1 ff. http://www.werkstoff.tu-ilmenau.de/Ausbildung/pdf_bunt/V00.pdf.
- [44] *Meyers Großes Taschenlexikon*, Band 21. (Bibliographisches Institut Mannheim, Mannheim, 1994). Stichwort: Symmetrie.
- [45] Stereochemie-Seminar. Pharmazie, Universität Bonn, Vorlesungsskript Sommersemester, 2003. S. 10. <http://www.pharma.uni-bonn.de/fachgruppe/pdf/vorlesungen/stereochemie/stereochemie.pdf>.
- [46] Th. K. Lindhorst. Allgemeine Chemie II. Chemie, Universität Kiel, Vorlesungsskript Sommersemester 2004, S. 10. http://scholle.oc.uni-kiel.de/lind/AllgChemieII_Folien_SS2004.pdf.
- [47] R. Gross und A. Marx. Physik III - Optik und Quantenphänomene. Walther-Meissner-Institut, Lehrstuhl für Technische Physik, Technische Universität München, Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 2002/2003, Kapitel 3, S. 82. http://www.wmi.badw.de/ /Gross_Physik_III_Kap_3.pdf.
- [48] M. Born und E. Wolf. *Principles of Optics*. (Pergamon Press, 1980). p. 29 ff.

- [49] Wikipedia - Die freie Enzyklopädie, 2004. <http://de.wikipedia.org/wiki/Helizität>.
Stichwort: Helizität.
- [50] Net-Lexikon, 2004. <http://www.lexikon-definition.de/Helizitaet.html>. Stichwort:
Helizität.
- [51] R. Gross und A. Marx. Physik III - Optik und Quantenphänomene. Walther-Meissner-Institut, Lehrstuhl für Technische Physik, Technische Universität München, Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 2002/2003, Kapitel 10, S. 406. http://www.wmi.badw.de/ /Gross_Physik_III_Kap_10.pdf.
- [52] V. Schmidt. *Electron spectroscopy of atoms using synchrotron radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1997). p. 364 ff.
- [53] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. (Springer-Verlag, Berlin, 1991). p. 80.
- [54] L. D. Barron. *Molecular light scattering and optical activity*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1982). p. 23 ff.
- [55] G. E. Stedman. Am. J. Phys. **51**, 752 (1983).
- [56] E. P. Wigner. Z. Phys. **43**, 624 (1927).
- [57] L. D. Barron. *Molecular light scattering and optical activity*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1982). p. 166 ff.
- [58] H. Hertz. Wien. Ann. **31**, 983 (1887).
- [59] W. Hallwachs. Ann. Phys. **33**, 132 (1888).
- [60] P. Lennard. Ann. Phys. **1**, 486 (1900).
- [61] P. Lennard. Ann. Phys. **3**, 289 (1900).
- [62] P. Lennard. Ann. Phys. **8**, 149 (1902).
- [63] P. Lennard. Ann. Phys. **12**, 449 (1903).
- [64] A. Einstein. Ann. Phys. **17**, 132 (1905).
- [65] A. Eyers, Ch. Heckenkamp, F. Schäfers, G. Schönhense und U. Heinzmann. Nucl. Instr. Meth. **208** (1983).

- [66] O. Geßner. *Untersuchung der Photoionisationsdynamik räumlich orientierter Moleküle in der Gasphase*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2002.
- [67] P. Atkins und R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics - Third Edition*. (Oxford University Press, Oxford, 1997). p. 362.
- [68] J. H. D. Eland. *Photoelectron Spectroscopy*. (Butterworth, London, 1984). p. 3.
- [69] S. T. Manson. Atomic Photoelectron Spectroscopy, Part I. In *Advances in Electronic and Electron Physics*, Band 41, p. 73 ff. 1976.
- [70] R. Wehlitz. *Winkelaufgelöste Elektronenspektrometrie von Mehrelektronenprozessen bei der Photoionisation*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1991.
- [71] N. A. Cherepkov. Sov. Phys. -JETP **38**, 463 (1974).
- [72] C. M. Lee. Phys. Rev. A **10**, 1598 (1974).
- [73] B. Ritchie. J. Chem. Phys. **60**, 898 (1974).
- [74] B. Ritchie. J. Chem. Phys. **61**, 3279 (1974).
- [75] B. Ritchie. J. Chem. Phys. **61**, 3291 (1974).
- [76] D. R. Bates. Mon. Not. Roy. Astr. Soc. **106**, 432 (1946).
- [77] H. Klar und H. Kleinpoppen. J. Phys. B. **15**, 933 (1982).
- [78] J. W. Davenport. Phys. Rev. Lett. **36**, 945 (1976).
- [79] C. N. Yang. Phys. Rev. **74**, 764 (1948).
- [80] I. Powis. J. Chem. Phys. **112**, 301 (2000).
- [81] U. Fano und D. Dill. Phys. Rev. A **6**, 185 (1972).
- [82] J. Cooper und R. N. Zare. J. Chem. Phys. **48**, 942 (1968).
- [83] N. A. Cherepkov. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, 2165 (1981).
- [84] N. A. Cherepkov. J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, L623 (1981).
- [85] I. Powis. J. Chem. Phys. A **104**, 878 (2000).
- [86] A. E. Hansen und T. D. Bouman. Adv. Chem. Phys. **44**, 545 (1980).

- [87] P. S. Farago. J. Phys. B **14**, L743 (1981).
- [88] S. Turchini, N. Zema, G. Contini, G. Alberti, M. Alagia, S. Stranges, G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva und T. Prosperi. Phys. Rev. A **70**, 014502 (2004).
- [89] D. M. Campbell und P. S. Farago. J. Phys. B **20**, 5133 (1987).
- [90] C. Westphal. Dissertation, Universität Bielefeld, 1991.
- [91] Aldrich-Chemie. Lieferverzeichnis (Aldrich-Chemie & GmbH Co. KG) (1990).
- [92] M. Getzlaff und G. Schönhense. J. Elec. Spec. Rel. Phen. **95**, 225 (1998).
- [93] C. G. Le Fèvre und R. J. W. Le Fèvre. J. Chem. Soc. London, 3549 (1956).
- [94] *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, S. 400 ff., 4. Auflage, 3. Ergänzungswerk, 7. Band, 1. Teil, (Springer-Verlag, Berlin, 1968).
- [95] C. Heckenkamp, A. Eyers, F. Schäfers, G. Schönhense und U. Heinzmann. Nucl. Instr. Meth., 500 (1986).
- [96] C. Heckenkamp, F. Schäfers, G. Schönhense und U. Heinzmann. Z. Phys. D **2**, 257 (1986).
- [97] F. Schäfers, W. Peatman, Ch. Heckenkamp, A. Eyers, G. Schönhense und U. Heinzmann. Rev. Sci. Instrum. **57**, 1032 (1986).
- [98] F. Schäfers. Private Mitteilung, 2004.
- [99] K. N. Huang. Phys. Rev. A **22**, 223 (1980).
- [100] M. Peshkin. Adv. Chem. Phys. **18**, 1 (1970).
- [101] J. A. R. Samson. J. Opt. Soc. Am. **59**, 356 (1969).
- [102] J. A. R. Samson und G. L. Gardner. J. Opt. Soc. Am. **62**, 856 (1972).
- [103] J. A. R. Samson und A. F. Starace. J. Phys. B **8**, 1806 (1975).
- [104] J. A. R. Samson und A. F. Starace. J. Phys. B **12**, 3993 (1979).
- [105] V. Schmidt. Phys. Rev. Lett. **45A**, 63 (1973).
- [106] V. Schmidt. *Electron spectroscopy of atoms using synchrotron radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1997). p. 41.

- [107] V. Schmidt. Rep. Prog. Phys. **55**, 1483 (1992).
- [108] O. Hemmers. *Korrelationseffekte in kleinen Molekülen*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 1993.
- [109] J. Pollmann, R. Franke und J. Hormes. Spectrochim. Acta, Part A **53**, 491 (1997).
- [110] I. Novak, S. C. Ng und B. Kovac. Spectrochim. Acta, Part A **49**, 1629 (1993).
- [111] I. Novak und B. Kovac. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 259–261 (1995).
- [112] K. Codling. Rep. Prog. Phys. **33**, 541 (1973).
- [113] J. Schwinger. Phys. Rev. **75**, 1912 (1949).
- [114] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. (Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1996). p. 35.
- [115] V. Schmidt. *Electron spectroscopy of atoms using synchrotron radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1997). p. 27 f.
- [116] O. Kugeler. *Elektronenkoinzidenzmessungen an kleinen Molekülen mit hoher Energieauflösung*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 2003.
- [117] R. Kunz. *Synchrotron Radiation*. (Springer-Verlag, Berlin, 1979). p. 1.
- [118] H. Winick. In *Synchrotron Radiation Research*, Hrsg.: H. Winick und S. Doniach, p. 11. Plenum Press, New York und London, 1982.
- [119] E.-E. Koch, D. E. Eastman und Y. Farge. In *Handbook on Synchrotron Radiation*, Hrsg.: E.-E. Koch, Band 1a, chapter 1, p. 1. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1983.
- [120] A. A. Solokov und I. M. Ternov. *Synchrotron Radiation*. (Pergamon Press, New York, 1968).
- [121] T. Kaneko, T. Namioka und M. Seya. 10, 367 (1971).
- [122] G. S. Monk. J. Opt. Soc. Am. **17**, 358 (1928).
- [123] A. H. C. P. Gillieson. J. Sci. Instrum. **26**, 335 (1949).
- [124] J. T. Hall. Appl. Opt. **5**, 1051 (1966).

- [125] F. Schäfers, Ch. Heckenkamp, G. Schönhense und U. Heinzmann. J. Phys. B **21**, 769 (1988).
- [126] B. Schmidtke. Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1998.
- [127] G. v. Egan-Krieger, D. Einfeld, H.-G. Hoberg, W.-D. Klotz, H. Lehr, R. Mairer, M. Martin, G. Mülhaupt, R. Richter, L. Schulz und E. Wehreter. IE-EE Trans. on Nucl. Science **NS-30**, 3094 (1983).
- [128] F. Engelke. *Aufbau der Moleküle*. (B. G. Teubner Stuttgart, Stuttgart, 1996). p. 189.
- [129] B. Schmidtke. *Spinaufgelöste Elektronenspektroskopie zur vollständigen Charakterisierung von Photoionisation und Augerzerfall*. Dissertation, Universität Bielefeld, 1998.
- [130] S.-W. Yu. *Spin resolved electron spectroscopy on WSe₂, InSe, GaSe and Pt with circularly and linearly polarized synchrotron radiation*. Dissertation, Universität Bielefeld, 1999.
- [131] K. Jost. J.Phys. E **112**, 1006 (1979).
- [132] F. W. Aston. Phil. Mag. **38**, 707 (1919).
- [133] E. M. Purcell. Phys. Rev. **54**, 818 (1938).
- [134] M.E. Ruud. Electrostatic analyzers. In *Low Energy Electron Spectrometry*, Hrsg.: K. D. Sevier, p. 17. Wiley Interscience, 1972.
- [135] E. E. Rennie, I. Powis, U. Hergenhan, O. Kugeler, G. Garcia, T. Lischke und S. Marburger. J. Elec. Spec. Rel. Phen. **125**, 197 (2002).
- [136] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühweiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg. J. Elec. Spec. Rel. Phen. **70**, 117 (1994).
- [137] R. Herzog. Z. Phys. **97**, 596 (1935).
- [138] R. Herzog. Phys. Z. **41**, 18 (1940).
- [139] D. Roy und J. D. Carette. *Topics in Current Physics*, Band 4, p. 13. (Springer-Verlag, Berlin, 1972).
- [140] G. Martinez, M. Sancho und F. H. Read. J. Phys. E: Sci. Instrum. **16**, 625 (1983).
- [141] G. Martinez, M. Sancho und F. H. Read. J. Phys. E: Sci. Instrum. **16**, 631 (1983).

- [142] SIMION V6.0, Ion Source Software, Idaho.
- [143] J. Großer. *Einführung in die Teilchenoptik*. (B. G. Teubner Stuttgart, Stuttgart, 1983). p. 61.
- [144] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. (B. G. Teubner Stuttgart, Stuttgart, 1992). p. 92.
- [145] V. Schmidt. *Electron spectroscopy of atoms using synchrotron radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1997). p. 33 f.
- [146] M. Drescher. *Rotationsaufgelöste Charakterisierung der Autoionisationsresonanzen von HCl und DCl durch Messung der Photoelektronenspinpolarisation*. Dissertation, Universität Bielefeld, 1993.
- [147] NATIONAL INSTRUMENTS. *LabVIEW: Graphical Programming for Instrumentation.*, 1992.
- [148] V. Schmidt. *Electron spectroscopy of atoms using synchrotron radiation*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1997). p. 113 f.
- [149] I. Novak, L. Klasinc, B. Kovac und S. P. McGlynn. *J. Mol. Struct.* **297**, 383 (1993).
- [150] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, et al., GAUSSIAN 98 (Revision A.6), Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [151] A. Schweig und W. Thiel. *Mol. Phys.* **27**, 265 (1974).
- [152] P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung. *Helv. Chim. Acta* **52**, 1745 (1969).
- [153] P. Asmus und M. Klessinger. *Tetrahedron* **30**, 2477 (1974).
- [154] Net-Lexikon, 2004. <http://www.lexikon-definition.de/I-Effekt.html>. Stichwort: I-Effekt.
- [155] Th. K. Lindhorst. *Allgemeine Chemie II. Chemie, Universität Kiel, Vorlesungsskript Sommersemester 2004*, S. 36. http://scholle.oc.uni-kiel.de/lind/AllgChemieII_Folien_SS2004.pdf.
- [156] T. A. Carlson, G. E. McGuire, A. E. Jonas, K. L. Cheng, C. P. Anderson, C. C. Lu und B. P. Pullen. In *Electron Spectroscopy*, Hrsg.: D. A. Shirley, p. 207. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972.

- [157] R. M. White, T. A. Carlson und D. P. Spears. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **3**, 59 (1974).
- [158] J. T. J. Huang und J. W. Rabalais. In *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Hrsg.: C. R. Brundle und A. D. Baker. Academic Press, London, 1978. Vol. 2, p. 197.
- [159] N. V. Smith und F. J. Himpsel. Photoelectron Spectroscopy. In *Handbook on Synchrotron Radiation*, Hrsg.: E. E. Koch, Band 1a, p. 905. North-Holland Publishing Company, 1983.
- [160] N. A. Cherepkov, *Adv. At. Mol. Phys.* **19**, 395 (1982); *J. Phys. B* **16**, 1543 (1983).
- [161] R. D. Wolstencroft. In *The search for extraterrestrial life—recent developments: proceedings of the 112th symposium of the International Astronomical Union held at Boston University*, Hrsg.: M. D. Papagiannis, p. 171, Boston, 1985. Dordrecht.
- [162] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, Al. McCall, S. Clark, F. Ménard und M. Tamura. *Science* **281**, 672 (1998).
- [163] F. Schäfers. Private Mitteilung, 2004.
- [164] V. Saile. Dissertation, Universität München, 1976.
- [165] R. E. Huffman, Y. Tanaka und J. C. Larrabee. *J. Chem. Phys.* **13**, 902 (1963).
- [166] K. Blum. *Density Matrix Theory and Applications*. (Plenum Press, New York, 1981). p. 16 f.
- [167] Hrsg.: W. Gellert, H. Küstner, M. Hellwich und H. Kästner. *Kleine Enzyklopädie Mathematik*. (VEB Bibliographisches Institut, Leipzig, 1965). p. 631 ff.
- [168] B. Baule. *Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs*, Band II. (S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1963). p. 9 f.

Abkürzungsverzeichnis

BESSY: „Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung“
CD: „circular dichroism“
CDAD: „circular dichroism in the angular distribution of the photoelectrons“
CFS: „constant final ionic state“
CIS: „constant initial ionic state“
ED: „electron dichroism“
EDC: „energy distribution curve“
FWHM: „full width that half maximum“
HOMO: „highest occupied molecular orbital“
HF: „Hartree-Fock“
HV: „Hochvakuum“
LCP: „left circularly polarized“
LUMO: „lowest unoccupied molecular orbital“
NCD: „natural circular dichroism“
NIM: „normal-incidence-monochromator“
OR: „Optische Rotation“
ORD: „Optische Rotationsdispersion“
RCP: „right circularly polarized“
RHF: „restricted Hartree-Fock“
SDA: „spherical deflection analyzer“
SO: „spin orbit“
SSC: „simulated spherical capacitor“
UHV: „Ultrahochvakuum“
VUV: „vakuum-ultraviolett“

Danksagung

Eine Vielzahl von Personen und Institutionen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, ihnen gilt mein herzlicher Dank.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Heinzmann für die gute Betreuung und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Er gab mir nicht nur die Gelegenheit in seiner Arbeitsgruppe an dem interessanten Thema „CDAD chiraler Moleküle“ zu arbeiten, sondern hatte auch durch sein stetes Interesse und anregende Diskussionen einen großen Anteil am Fortschreiten und Beenden dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Norbert Böwering der mir in jeder Phase dieser Arbeit, sei es nun bei den langwierigen Meßzeiten, der Auswertung der Daten als auch bei der Interpretation der Ergebnisse immer hilfreich zur Seite stand, und auch nach einschneidenden beruflichen Änderungen die Zusammenarbeit engagiert fortsetzte.

In ganz besonderer Weise möchte ich mich auch bei Dr. Norbert Müller für die langjährige Hilfe bedanken. Er hatte einen wesentlichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Durch seine großen Erfahrungen konnte so manches experimentelle Problem während der Meßzeiten aus der Welt geschafft werden. Ich denke hier nicht zuletzt an den rettenden Einfall mit der improvisierten aber dafür umso besser funktionierenden Aufhängung des Gaseinlaßsystems. Aber auch bei Fragen, die bei der Interpretation der Daten auftauchten, war er stets ein hilfreicher und wertvoller Diskussionspartner. Außerdem bin ich ihm für seine motivierenden und aufmunternden Gespräche sowie seine große Geduld insbesondere in der Endphase dieser Arbeit dankbar.

Für die tatkräftige Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre während der Meßzeiten am BESSY I danke ich auch Dr. Bernd Schmidtke und Dr. Tarek Khalil. Dr. B. Schmidtke möchte ich zusätzlich für seine unschätzbare Hilfestellung bei der Inbetriebnahme des Spannungsversorgungssystems der Spektrometer danken. An dieser Stelle möchte ich auch Dr. Markus Drescher für seine Hilfe in der Aufbauphase des Experimentes in Sachen Elektronik zu bedanken.

Dr. Gyorgy Snell danke ich für seine engagierte Werbearbeit, ohne die ich sonst wahrscheinlich nicht auf die Arbeitsgruppe Heinzmann gestoßen wäre.

Allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Molekül- und Oberflächenphysik der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld danke ich für die Hilfsbereitschaft und die freundliche Atmosphäre.

Ebenso danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Becker und Hergenbahn des Fritz-Haber-Institutes (auch den Ehemaligen, die ich noch kennenlernen konnte) für die Hilfe und die tolle Arbeitsatmosphäre. Ich habe die Jahre am Fritz wahrlich genossen.

Ein besonderer Dank gilt hier auch Herrn Prof. Dr. Uwe Becker, durch den ich die Gelegenheit bekam, längere Zeit in seiner Arbeitsgruppe mitzuarbeiten. Ich habe Prof. Uwe Becker als vielseitig interessierten Wissenschaftler kennengelernt, der weit über den Tellerrand der Physik schaut, und mit bewundernswertem Engagement an der Lösung von Probleme arbeitet, die nicht nur von physikalischer Natur sind.

Dr. Norbert Böwering, Dr. Norbert Müller, Dr. Oliver Kugeler, Dr. Burkhard Langer, Dr. Jens Viefhaus, Dr. Georg Prümper, Dr. Ralf Terborg, Prof. Dr. Uwe Becker, Herr Prof. Dr. Gerhard Frohn, Heinz Wostry und nicht zu vergessen meiner Schwester möchte ich an dieser Stelle auch für die kritischen und schnellen Korrekturen dieser Arbeit danken. Herrn Prof. Dr. Karsten Horn danke ich für seine hartnäckigen Nachfragen zum Stand der Arbeit.

Dr. Oliver Kugeler danke ich noch zusätzlich dafür, daß er mit seiner rheinischen Frohnatur immer für gute Laune sorgte.

Herrn Prof. Dr. Nikolai Cherepkov möchte ich für seine theoretischen Vorarbeiten und aufschlußreichen Diskussionen danken. Ebenfalls danke ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Joachim Keßler, Herrn Prof. Dr. G. Friedrich Hanne, Dr. Uwe Hergenahn und Herrn Prof. Dr. Ivan Powis für hilfreiche Diskussionen.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstätten und der Elektronikwerkstätten der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld und des Fritz-Haber-Institutes sei an dieser Stelle für die schnelle und sorgfältige Arbeit gedankt.

Weiterhin danke ich den Mitarbeitern von BESSY für die tatkräftige Unterstützung während der Meßzeiten, insbesondere Dr. Franz Schäfers und Marcel Mertin.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinen Großeltern, die mir stets vertrauten und mich nach allen Kräften unterstützten.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, die vorliegende Arbeit bis auf die dem Aufgabesteller bekannten Hilfen selbständig angefertigt und alle benutzten Hilfsmittel unter Angabe der Literaturstellen kenntlich gemacht zu haben.

Berlin, im Oktober 2004

Lebenslauf

Toralf Lischke

Geboren am 21. 09. 1970 in Berlin

Deutscher Staatsbürger

ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang

1977 - 1987	Polytechnische Oberschule „Karl-Friedrich Schinkel“, Berlin Prenzlauer Berg
1987 - 1989	Erweiterte Oberschule „Käthe-Kollwitz“, Berlin Prenzlauer Berg
30. 06. 1989	Abitur
1989 - 1990	Wehrdienst
1990	Beginn des Diplomstudienganges Physik an der Humboldt-Universität zu Berlin
1992	Vordiplom
1992 - 1995	Hauptstudium
1995 - 1996	Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Manzke, mit dem Thema: „Untersuchung der dotierungsabhängigen elektronischen Struktur des Hochtemperatursupraleiters $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_{10+\delta}$ mit UV-Photoelektronenspektroskopie“
12. 12. 1996	Abschluß des Diplomstudienganges Physik

Wissenschaftliche Tätigkeiten

1996	wissenschaftlicher Hilfsassistent an der Fakultät für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin
1997 - 2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld
2001-2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin

