
Technische Universität München
Department Chemie
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I

Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie

Experimentelle Weiterentwicklung und neue Aspekte der Zirkulardichroismus-
Spektroskopie

Christoph Logé

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

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Michael Groll

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr. Ulrich Boesl-von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. Reinhard Niessner

Die Dissertation wurde am 02.05.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und
am 06.06.2011 durch die Fakultät für Chemie angenommen.

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Promotionsprüfung vorgelegte Arbeit mit dem Titel:

Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie

Experimentelle Weiterentwicklung und neue Aspekte der Zirkulardichroismus-Spektroskopie

am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I unter der Anleitung und Betreuung durch Prof. Dr. Ulrich Boesl-von Grafenstein ohne sonstige Hilfe erstellt und bei der Abfassung nur die gemäß § 6 Abs. 5 angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe die Dissertation in dieser oder ähnlicher Form in keinem anderen Prüfungsverfahren als Prüfungsleistung vorgelegt.

Die Promotionsordnung der Technischen Universität München ist mir bekannt.

München, den _____

Christoph Logé

Zusammenfassung

Die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie ist eine neu entwickelte Analysenmethode, mit der Anisotropiefaktoren chiraler Substanzen massenselektiv bestimmt werden können. Die Photoionisation ist durch den Einsatz zirkular polarisierter Laserstrahlung enantiosensitiv, somit kann zwischen Enantiomeren einer chiralen Substanz unterschieden werden. Durch die Kopplung mit einem Massenspektrometer können die chiralen Spezies auch in Stoffgemischen ohne vorherige Auftrennung nachgewiesen werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Weiterentwicklung der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie und neuen Aspekten der Zirkulardichroismus-Spektroskopie.

Die vorgenommenen experimentellen Innovationen haben vornehmlich zum Ziel, die Analysemethode in Richtung einer Routinemethode mit breiter Anwendbarkeit zu entwickeln. Dazu muss die Nachweisgrenze der Methode optimiert werden. Außerdem ist die Reproduzierbarkeit der Messungen sicher zu stellen. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wird die sogenannte twinpeak-Methode mit einer achiralen Referenzsubstanz bei hohen Laserrepetitionraten eingesetzt. Als twinpeak-Methode wird die simultane Ionisation mit beiden zirkularen Polarisationsrichtungen in der Ionenquelle des Massenspektrometers bezeichnet. Auf diese Weise kann der Einfluss externer systematischer Schwankungen auf Messungen unterschiedlicher Polarisationsrichtung kompensiert werden. Zusätzlich erlaubt der Einsatz einer achiralen Referenzsubstanz eine weitere Absicherung gegen systematische Fehler. Durch die Kombination dieser beiden Methoden wird ein erheblicher Gewinn an Stabilität gegenüber systematischen Einflüssen und damit eine verbesserte Reproduzierbarkeit erhalten. Der Einsatz von Ionisationslasern mit hohen Repetitionsraten führt zu einer Verbesserung der rein statistischen Schwankungen der Messergebnisse. Insgesamt verbessert sich durch die Weiterentwicklungen die Nachweisgrenze gegenüber den ersten Messergebnissen um zwei Größenordnungen. Die Bestimmung der Anisotropiefaktoren diverser Naturstoffe demonstriert diesen Gewinn und validiert die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie.

Die wesentlichen Untersuchungen auf dem Gebiet der Zirkulardichroismus-Spektroskopie befassen sich mit Zweiphotonen-Zirkulardichroismus, photochemischen Reaktionen der Molekülionen und Ionen-Zirkulardichroismus. Der Zweiphotonen-Zirkulardichroismus stellt eine wichtige Ergänzung zum Einphotonen-Zirkulardichroismus dar, da neue und komplementäre Strukturinformationen erhalten werden können. Die Bestimmung des Zweiphotonen-Zirkulardichroismus ist bisher kaum erforscht worden, sodass die erhaltenen Ergebnisse interessante Einblicke geben. Ein- und Zweiphotonen-Zirkulardichroismus unterscheiden sich um bis zu einer Größenordnung. Dieser Effekt kann an diversen resonanten Übergängen festgestellt werden. Die photochemischen Reaktionen der Ionen sind besonders im Hinblick auf metastabile Molekülionen interessant. Die Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen und die zugrunde liegende Kinetik zu. Diese Strukturänderungen stehen in engem Zusammenhang mit dem Ionen-Zirkulardichroismus. Dieser kommt durch die resonante Absorption von Photonen durch die Molekülionen zustande und liefert interessante Informationen über die Struktur und den Zirkulardichroismus der Molekülionen.

Abstract

The enantiosensitive laser mass spectrometry is new method that has recently been developed to determine the optical activity of any chiral substance with mass selection. The enantiosensitivity is achieved by photoionisation with a circularly polarized laser, which leads to the ability to distinguish the enantiomers of a chiral sample. The mass spectrometer provides the advantage that the analysis of a sample mixture can be performed without previously separating the chiral species.

The present work is dealing with experimental developments of the enantiosensitive laser mass spectrometry and new aspects of circular dichroism spectroscopy.

The presented technical innovations are based on the intention to get this method of analysis closer to a state of the art method with a broad range of application. For archieving this purpose, the detection limit has to be improved and the reproducibility has to be assured. These demands can be satisfied by using a so called twin peak method with an achiral reference substance at high laser repetition rates. The twin peak method is characterized by the simultaneous ionization by both senses of polarization in the ion source. In this way, all external systematic influences on acquisitions with different senses of polarization can be minimized. The application of an achiral reference substance ensures an excellent safeguarding against any systematic errors. The combination of both methods results in a major gain of stability against destructive external influences and thus a good reproducibility of any measurement. Using high repetition rate lasers for the ionization of the chiral compounds provides an improvement of the detection limits due to the reduction of statistical deviations. An implementation of all techniques together allows an enhancement of the detection limits of two orders of magnitude compared to the preliminary results. This increase in sensitivity can be demonstrated by the investigation of a couple of natural products, which reveals a validation of the enantiosensitive laser mass spectrometry.

Concerning the topic of circular dichroism spectroscopy, the most interesting results are dealing with two photon circular dichroism, photochemical reactions of ions and ion circular dichroism. The two photon circular dichroism is an important extension to one photon circular dichroism as it covers complementary structural information. So far, investigations on two photon circular dichroism are scarce, promoting the results to be especially interesting. One and two photon circular dichroisms are found to differ up to one order of magnitude. This finding can be proved for different resonant transitions. The research on photochemical reactions of ions is focused on metastable molecular ion decay. The examinations reveal reaction mechanisms and associated kinetics. All photochemical reactions of molecular ions are closely related to ion circular dichroism, which is the circular dichroism in the absorption of photons by molecular ions. The ion circular dichroism provides information on the structure and chirality of the molecular ions.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
I.1 Definition der Chiralität	1
I.2 Auftreten der Chiralität - Biologie	2
I.3 Auftreten der Chiralität - molekulare Ebene	6
I.4 Biochemische Bedeutung - Chiralität biologischer Wirkstoffe	8
I.4.1 Chirale Medikamente	9
I.4.2 Chirale Pestizide	11
I.4.3 Chirale Duftstoffe	12
I.5 Bedarf an chiralen Analysemethoden	13
II. Hintergründe	14
II.1 Optisch aktive Übergänge	14
II.1.1 Übergangsdipolmomente	14
II.1.2 Schwingungskopplung	17
II.2 Stärke der Anisotropie	17
II.2.1 Rotationsstärke und Dipolstärke	17
II.2.2 Oktantenregel	19
II.3 Messung der Anisotropie	20
II.3.1 Optische Rotationsdispersion (ORD)	20
II.3.2 Zirkulardichroismus (CD)	21
II.3.3 Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie (CDLAMS)	22
III. Experimenteller Aufbau	24
III.1 Lichtquellen zur Photoionisation	24
III.1.1 Excimer-Laser	24
III.1.2 Nd:YAG-Laser	24
III.1.3 Farbstoff-Laser	26
III.2 Polarisation	27
III.2.1 Polarisation von Lichtquellen	27
III.2.2 Licht als elektromagnetisches Feld	28
III.2.3 Linearpolarisatoren	30
III.2.4 Phasenschieber/Verzögerer zur Zirkularpolarisation	32
III.3 Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS)	34
III.3.1 Probenzuführung	34
III.3.2 Ionenquelle/Ionenoptik	35
III.3.3 Detektion	39
III.3.4 Datenverarbeitung	40

III.4	Mathematische Berechnung der TOFMS Apparatur	40
III.4.1	Grundlagen der mathematischen Simulation	40
III.4.2	Simulation der Flugzeit metastabiler Molekülonen	42
III.4.3	Ausgangsverteilung der Ionisation	45
III.4.4	Raumladungseffekte	49
III.4.5	Ortsfokus und twinpeak Ionenquelle	51
III.5	Gesamtaufbau verschiedener Multiphotonenexperimente	54
IV.	Stand der CDLAMS	59
IV.1	Untersuchte Übergänge	59
IV.2	Nachweisgrenze	60
IV.3	CD-Leistungsabhängigkeit	61
IV.4	Additiver CD-Effekt	62
IV.5	Fragmentation	64
IV.6	Naturstoffe	64
V.	Problematik der CDLAMS gegenüber Absorptions-CD	65
V.1	Nachweisgrenzen	65
V.1.1	Systematische Einflüsse	66
V.1.2	Ionenstatistik	68
V.2	Untersuchbare Substanzen	69
VI.	Experimentelle Entwicklungen	71
VI.1	1 Referenzmessungen	71
VI.1.1	Möglichkeiten zur Korrektur des g-Faktors	71
VI.1.2	Referenzsubstanz	75
VI.1.3	Referenzstrahl	81
VI.1.4	Twinpeak Methode	83
VI.2	Erhöhung der Ionenzahlen	93
VI.2.1	Laserpulszahl	94
VI.2.2	Ionisationseffizienz	96
VI.3	Proportionalzählrohr	97
VII.	Anwendung der CDLAMS: Naturstoffe	102
VII.1	Weitere Verbindungsklassen	102
VII.2	Bestimmung der Anisotropie der Naturstoffe	106
VII.3	Vergleichbarkeit von Anisotropiefaktoren unterschiedlicher Methoden	107
VII.4	Weitere Validierung der CDLAMS	109
VIII.	Spektroskopie	110

VIII.1 Weitere resonante optisch aktive Übergänge	110
VIII.1.1 Zweiter angeregter Zustand S ₂	110
VIII.1.2 Ionisationsschritt	112
VIII.2 Zweiphotonenspektroskopie	113
VIII.2.1 Motivation	113
VIII.2.2 Zirkulardichroismus in der Zweiphotonenspektroskopie	113
VIII.2.3 TPCD Messungen	115
VIII.3 Photochemie in der Multiphotonenanregung	122
VIII.3.1 Photodissoziation unterschiedlicher Molekülzustände der Ketone	122
VIII.3.2 Photochemische Reaktionsmechanismen der Ketone	125
VIII.3.3 Experimenteller Nachweis der Fragmentationswege der Ketone	133
VIII.3.4 Photodissoziation des Phenylethanol	139
VIII.4 Metastabile Ionenzustände	141
VIII.4.1 Photodissoziation über metastabile Ionenzustände	141
VIII.4.2 Bestimmung der Zerfallskinetik metastabiler Molekülionen	143
VIII.4.3 Metastabile Cycloketone	147
VIII.4.4 Metastabiles Phenylethanol	150
VIII.5 Ionen-Zirkulardichroismus	152
VIII.5.1 Einordnung des Ionen-Zirkulardichroismus	152
VIII.5.2 Möglichkeiten zur ICD-Messung	153
VIII.5.3 Ionisationswege für PHEET und 3MCPO	154
VIII.5.4 Resonante Absorption der PHEET-Molekülionen	154
VIII.5.5 Resonante Absorption der 3-Methylcyclopentanon-Molekülionen	156
VIII.5.6 Ionenzirkulardichroismus des 3MCPO	159
IX. Zusammenfassung und Ausblick	162
X. Abkürzungsverzeichnis	167
XI. Literaturverzeichnis	169

I. Einleitung

I.1 Definition der Chiralität

Der Begriff Chiralität ist aus dem griechischen Wort „ $\chi\epsilon\iota\rho$ “ entstanden, welches „Hand“ bedeutet. Das deutsche Analogon ist der Begriff Händigkeit. Damit ist die Bedeutung augenscheinlich. Verhalten sich zwei Gegenstände zueinander wie zwei Hände eines Menschen, so sind diese chiral. Man klassifiziert die beiden chiralen Spezies nach linkshändig und rechtshändig.

Diese Händigkeit bedeutet, dass sich die zwei chiralen Objekte der gleichen Art zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sie können nicht zur Deckung gebracht werden, egal wie sie gedreht oder gewendet werden. Aus wissenschaftlicher Sicht ist das Drehen und Wenden eines Objekts einer Symmetrieoperation gleichzusetzen. Wird ein Objekt an einer Ebene gespiegelt und ist vorher und hinterher deckungsgleich, so ist es symmetrisch bezüglich dieser Ebene. Genauso kann eine Rotation um eine Achse zu einem deckungsgleichen Objekt führen, wenn es bezüglich dieser Achse symmetrisch ist. Auch eine Drehspiegelung, eine Drehung und gleichzeitige Spiegelung, stellt eine Symmetrieoperation dar. Die Symmetrie bezüglich der Drehspiegelung kann auch dann vorliegen, wenn keine Drehung oder Spiegelung alleine als Symmetrieoperation vorhanden ist. Führt im Gegensatz dazu keine Kombination von Drehung und Spiegelung zur Reproduzierung, ist das Objekt asymmetrisch. Genau dies ist die wissenschaftliche Definition der Chiralität. Weist ein Objekt keine Drehspiegelachsen auf, so ist es chiral. Die Drehachse und die Spiegelebene der Drehspiegelachse müssen keine unabhängig voneinander wirksamen Symmetrieelemente sein. Sind dagegen Drehachsen und Spiegelebenen vorhanden, ist das Vorhandensein von Drehspiegelachsen zwingend. Eine Veranschaulichung gebe folgendes Beispiel.

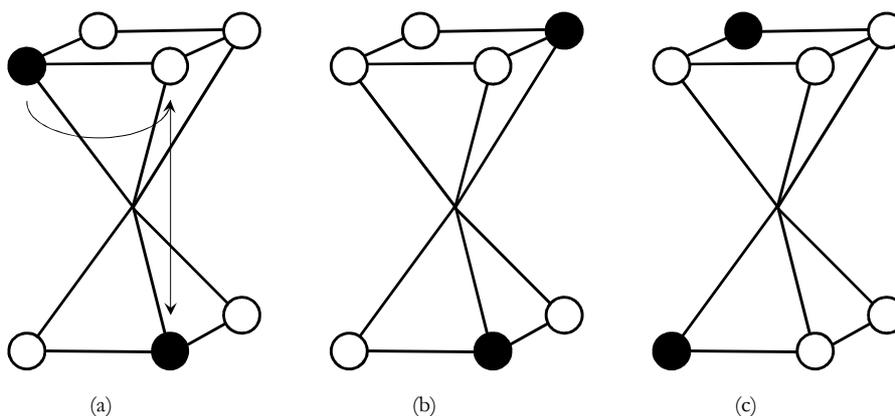


Abbildung I-1: Drehspiegelung eines Polyeders, siehe Text

Der abgebildete Polyeder weist nur zwei schwarze Ecken auf. Man kann nun versuchen, die linke obere Ecke auf die Position der rechten unteren Ecke zu bringen. Dies gelingt wie in (a) gezeigt, indem man zunächst 90° um die senkrechte Achse dreht und anschließend an einer horizontalen Ebene spiegelt. Das Ergebnis der Symmetrieoperationen zeigt (b). Der Vorgang ist für den gesamten Polyeder keine erfolgreiche Symmetrieoperation, da sich zwar die erste schwarze Ecke

auf der Position der zweiten befindet, die zweite aber nicht auf die Position der ersten gelangt ist. Somit ist kein deckungsgleicher Polyeder entstanden, was die Bedingung einer erfolgreichen Symmetrieoperation wäre. Da nun die beschriebene Drehspiegelung nicht möglich ist, muss der Polyeder chiral sein. Die beiden spiegelbildlichen Polyeder sind in (b) und (c) dargestellt.

Die Definition der Chiralität zeigt deren enge Verbundenheit mit dem Phänomen der Symmetrie. Dieser Mangel an Symmetrie führt zu einer gewissen Asymmetrie. Jedoch sind chirale Objekte nicht willkürlich asymmetrisch sondern besitzen immer noch eine gewisse Regelmäßigkeit. Bei völliger Asymmetrie wäre beispielsweise die Spiegelbildlichkeit der Enantiomere nicht mehr gegeben.

I.2 Auftreten der Chiralität - Biologie

In der Natur lassen sich Lebewesen aller Arten nach deren Symmetrie und Asymmetrie einteilen. Im Laufe der Evolution entwickelten sich aus einem Urtyp die verschiedenen Symmetrieformen der Lebewesen. Die Einteilung kann in vier Hauptgruppen erfolgen. Diese sind nach steigender Symmetrie asymmetrisch, bilateral, radial und zentrosymmetrisch.

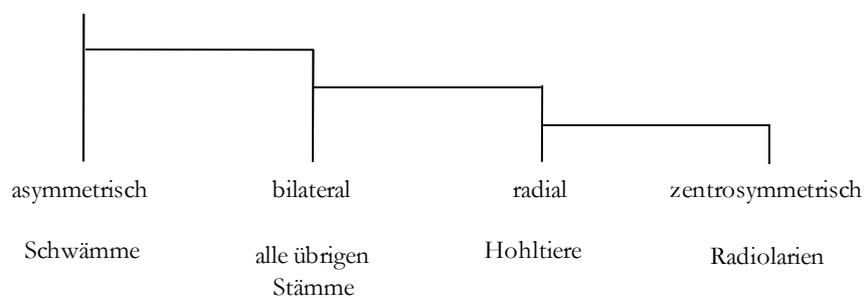


Abbildung I-2: Klassifizierung der Lebewesen nach Symmetrie

Die asymmetrischen Schwämme gehören mit zu den ältesten und auch einfachsten Lebewesen. Sie besitzen keine Organe und sind festsitzend. Die radialen Hohltiere wie Quallen und Seeanemonen umfassen mit ihrem Körper einen zentralen Hohlraum mit einer einzigen Öffnung, in dem Verdauung und Stofftransport ablaufen. Der Großteil der Lebewesen ist von bilateraler Symmetrie. Deren Körper lässt sich in zwei zueinander spiegelbildliche Hälften teilen. Diese beiden Hälften sind einzeln betrachtet zueinander chiral, wie die Hände des Menschen. Der Körper als ganzes ist jedoch nicht mehr chiral. Es ist aber auch möglich, dass nicht nur Teile von Organismen wie Hände oder Füße zueinander chiral sind, sondern auch ganze Lebewesen. Solche Lebewesen fallen theoretisch in die Kategorie der Asymmetrie. Doch ist die chirale Asymmetrie vom Charakter her kaum mit einer völligen Unordnung des Körperbaues zu vergleichen, wie ihn zum Beispiel die genannten Schwämme aufweisen.

Ein bekanntes Beispiel sind Schneckenhäuser, die bei einer Art in beiden Formen vorkommen können. Dabei sind bei Weinbergschnecken die meisten der Tiere mit einem rechtsgängigen Haus versehen. Die Exemplare mit linksgängigem Haus treten um den Faktor 10^4 bis 10^6 seltener auf und werden wegen ihrer Besonderheit als Schneckenkönige bezeichnet. Bei den beiden spiegelbildlichen Exemplaren sind dann nicht nur die Häuser gegensätzlich sondern der ganze Organismus mit Platzierung der singulären Organe. Bei der Spitzschlamm Schnecke ist neben dem Haus deren Zentralnervensystem im Gehirn chiral. Die bei der Paarung als Männchen fungierenden Tiere bewegen sich kreisförmig auf das andere Exemplar zu.¹ Dabei hängt die

Richtung des Umkreisens mit der Chiralität der Schnecke selbst zusammen. Die Chiralität des umkreisten Exemplars spielt keine Rolle. Auch Fische wie Flundern können in beiden Formen vorkommen. Diese Plattfische werden dann als links- oder rechtsäugig bezeichnet, je nachdem auf welcher Körperseite die Augen des Tieres sitzen. Sie haben sich im Laufe der Evolution entwickelt, als der Meeresboden als neuer Lebensraum erschlossen wurde. Fische hielten sich vermehrt in Bodennähe auf und begannen darum sich der Umgebung anzupassen, indem sie die Körperhaltung aus der Senkrechten in die Waagrechte verlagerten. Dementsprechend passte sich die Position der Augen an. Die Abbildung (Abbildung I-3) zeigt die schrittweise Entwicklung der Plattfische im Laufe der Evolution.²

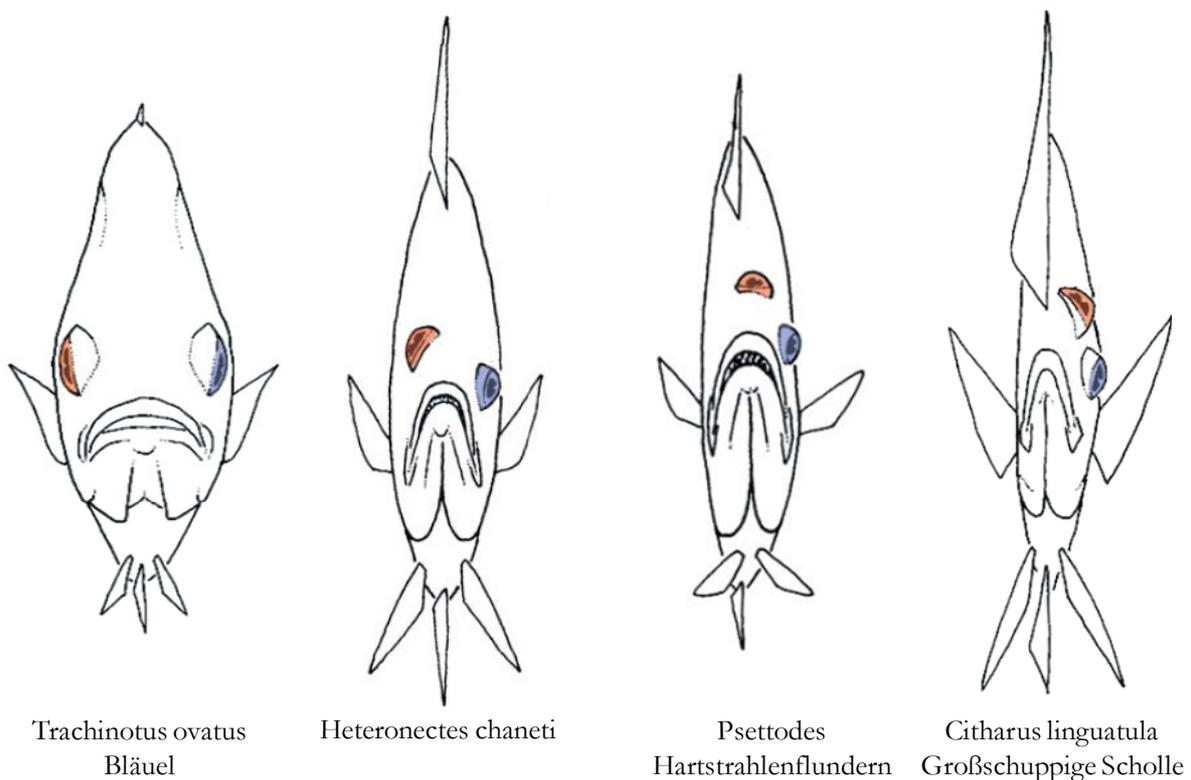


Abbildung I-3: Entwicklung der Plattfische im Laufe der Evolution²

Interessanterweise durchläuft ein Plattfisch diese Umwandlung vom aufrecht schwimmenden Fisch ebenso in seiner Entwicklung als Larve.^{3,4,5} Die zunächst schlüpfenden Larven schwimmen wie normale Fische senkrecht. Zu einem bestimmten Zeitpunkt führen die chiralen Hormone Thyroxin und Triiodthyronin zur Umwandlung des Fisches. Dieser beginnt sich in zunehmender Schiefelage fortzubewegen, noch bevor die Augen ihre Position ändern. Dann wandert das Auge von der zukünftigen Körperunterseite auf die Oberseite. Die Larve hat somit zunächst eine bilateral symmetrische Entwicklung durchlaufen. Erst gegen Ende nimmt sie die asymmetrische Form an. Ein weiteres Beispiel für eine chirale Formbildung tritt bei Pflanzen auf. Die Blätter werden einer gewissen Symmetrie folgend am Stängel der Pflanze angeordnet.

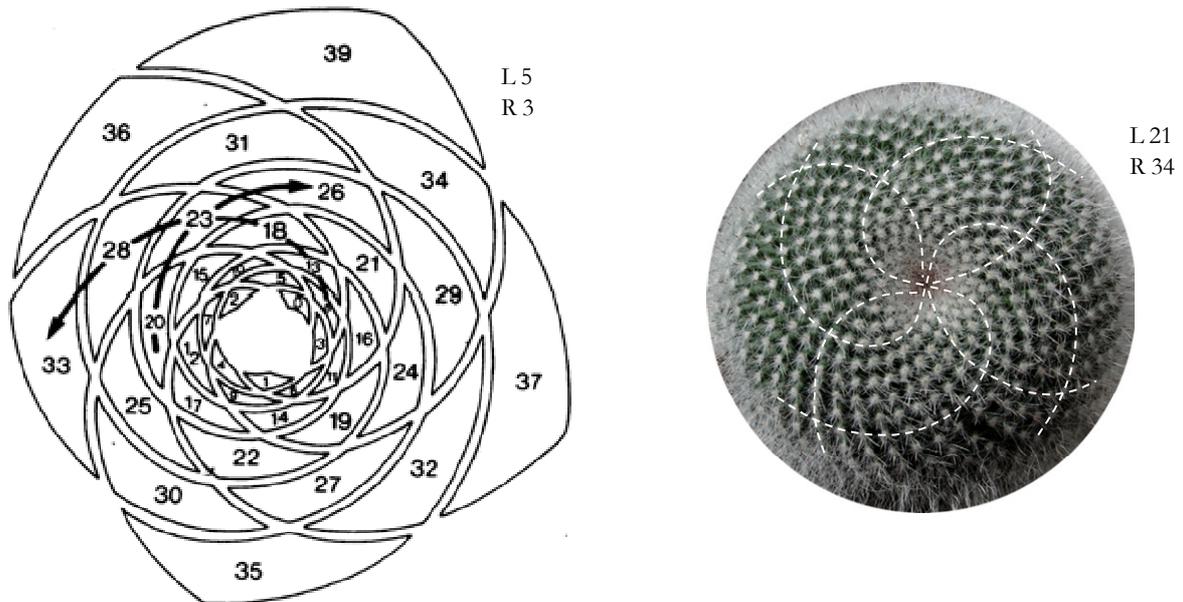


Abbildung I-4: Fibonacci-Spiralen im Pflanzenwachstum, links: theoretische Anordnung⁷ mit Angabe der Wachstumsreihenfolge, rechts: Kaktus der Gattung Mammillaria (Warzenkaktus)

Die Lehre der Blattstellung, Phyllotaxis genannt, differenziert verschiedene Anordnungen. Neben diversen symmetrischen Anordnungen gibt es chirale schraubenförmige Anordnungen.⁶ Zwei entlang des Stängels aufeinander folgend stehende Blätter sind in einem Winkel nahe dem goldenen Schnitt von $137,5^\circ$ ausgerichtet. Aus einer Folge von sich berührenden Blättern ergibt sich eine rechts- oder linksläufige Spirale (Abbildung I-4). Je eine (Abbildung links⁷) und vier (Abbildung rechts) solcher Spiralen sind markiert. Insgesamt wären in diesem Beispiel fünf und drei beziehungsweise 21 und 34 links- und rechtsläufige Spiralen zu finden. Solche Muster treten nicht nur in der Blattfolge auf sondern auch in der Samenverteilung der Sonnenblume oder bei der Ausbildung der Schuppen eines Nadelbaumzapfens. Die Anzahl der gegenläufigen Spiralen entspricht zwei aufeinander folgenden Zahlen einer Fibonacci-Reihe.⁸ Die Steuerung dieses chiralen Aufbaus erfolgt durch Wachstumshormone, die Auxine.^{9,10}

Die Beobachtung solcher Phänomene wirft die Frage auf, warum Lebewesen eine bestimmte Form annehmen. Das Auftreten von Symmetrie dient zunächst der Vereinfachung.¹¹ Dies gilt nicht nur in der Biologie sondern für alle Vorgänge, bei denen gleichartige Objekte reproduziert werden. Treten Bestandteile gleicher Art in mehrfacher Ausführung auf, muss nicht für jedes Einzelne eine Information über den Aufbau gespeichert werden. Es kann stattdessen die gleiche Information nur spiegelbildlich oder an anderer Stelle eingesetzt werden. Dies wird in der Aussage „Symmetrie ist die Immunität gegenüber möglichen Veränderungen“ von J. ROSEN ausgedrückt.^{12,13} Das Ziel einer biologischen Art ist schließlich, sich mit möglichst großer Sicherheit allen Einflüssen zum Trotz zu reproduzieren. Die Veränderung in Form der Evolution geschieht dagegen primär ungeplant. Die Lebewesen sind zunächst symmetrisch angelegt und entwickeln sich nur dann asymmetrisch, wenn es ihnen biologisch einen Vorteil bringt. So wachsen die zuvor genannten Plattfische zunächst bilateral heran und erst zum Abschluss wird die Asymmetrie eingeführt, die dem Fisch erlaubt auf dem Meeresgrund leben zu können.

Bei der Entwicklung einer Pflanze hat jedes Blatt die gleiche Geometrie, es muss einzig die Position des Blattes gesteuert werden. Der Vorteil, den die Pflanze von dieser Anordnung hat, ist möglichst keine Blätter direkt übereinander zu besitzen. Somit bekommen alle Blätter dieselbe

Menge an Licht zur Photosynthese. Die chiralen Pflanzen sind zudem ein anschauliches Beispiel dafür, dass chirale Asymmetrie sich von willkürlicher Asymmetrie unterscheidet. Bei der Bildung einer Blattspirale wird mit größter Regelmäßigkeit die Blattform reproduziert. Der einzige Unterschied ist hier nur, dass die Reproduktion nicht bezüglich Symmetrieelementen wie Spiegelebenen geschieht.

Auch der Mensch ist nur auf den ersten Blick von bilateraler Symmetrie. Betrachtet man die Form und Verteilung der inneren Organe, so sind diese nicht mehr symmetrisch angeordnet. Das Herz ist asymmetrisch geformt, da es auf diese Weise effizienter arbeiten kann. Das Verdauungssystem kann auf asymmetrische Weise günstiger den vorhandenen Platz ausnutzen. Es ist also bei dem Bruch der Symmetrie das Ziel, für den Organismus einen bestimmten biologischen Vorteil zu erlangen. Die Asymmetrie wird bei tierischen Lebewesen zu einem bestimmten Zeitpunkt im frühen Entwicklungsstadium induziert.¹⁴ In welche Richtung sich die Asymmetrie entwickelt, hat sich im Laufe der Evolution herausgebildet und ist für eine Art genetisch veranlagt. So entwickeln zum Beispiel die Schnecken, Plattfische oder Menschen immer eine gleich geartete Asymmetrie. Ausnahmen treten mit einer geringen Wahrscheinlichkeit auf. Schneckenkönige sind selten, Menschen mit inverser Positionierung der inneren Organe entstehen durch Fehlfunktionen bei der Entwicklung, genannt das Kartagener Syndrom. Bei den genannten Plattfischen ist nur die Flunder eine Ausnahme, da bei ihr linksäuge Exemplare mit einer Wahrscheinlichkeit von bis zu 30 % auftreten können.

Das Auftreten von Chiralität ist selbstverständlich nicht nur auf die äußere Erscheinungsform von Lebewesen beschränkt. Chiralität kommt sowohl in größeren wie auch in kleineren Dimensionen vor. Eine chirale Erscheinung von großem Ausmaß sind zum Beispiel Wirbelstürme in ihren unterschiedlichen Formen. Aus dem All aufgenommen, ist auf Wetterbildern oftmals die Schraubenform eines Hurrikans gut zu erkennen. Eine noch größere Dimension der Chiralität trifft man in Form von spiralförmigen Galaxien an. In Richtung kleinerer Dimensionen findet man im Bereich der Makromoleküle und Proteine Chiralität. Auch der Helixstrang der Desoxyribonukleinsäure (DNA) ist ein prominentes Beispiel der Chiralität. Neben der üblichen Form der rechtsgängigen Helix (B-DNA) gibt es noch eine weniger häufige rechtsgängige Form (A-DNA) sowie eine linksläufige Z-DNA. Diese ist energetisch etwas ungünstiger und kein exaktes Spiegelbild der B-DNA. B-DNA und Z-DNA (siehe folgende Abbildung¹⁵) kommen als Abschnitte desselben DNA-Stranges vor, sodass an einem bestimmten Punkt ein Wechsel der Drehrichtung der Helix zu finden ist.¹⁶

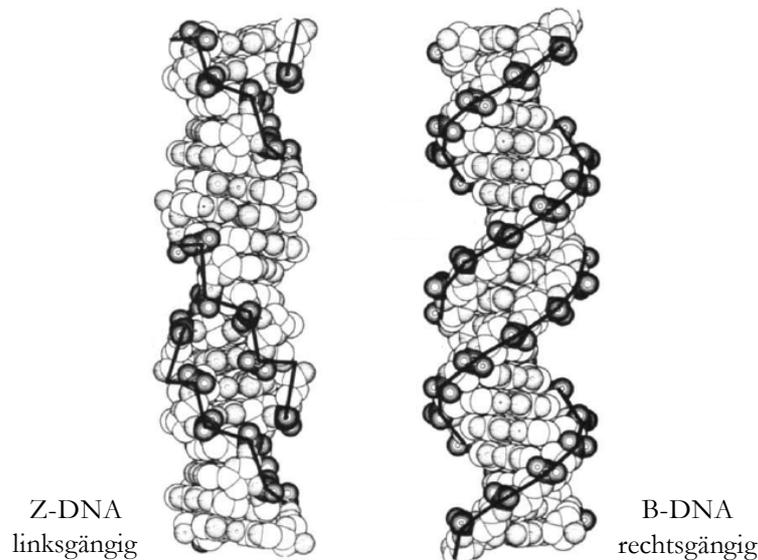


Abbildung I-5: Links- und rechtsgängige DNA-Stränge des Menschen¹⁵

Aber auch kleine Moleküle können chiral sein. Hier sind die Zucker erwähnenswert. An Zuckerlösungen wurde erstmals im Bereich der organischen Chemie die Eigenschaft der Chiralität festgestellt. Ein weiterer Fall wurde von Pasteur entdeckt. Er kristallisierte eine Ammoniumtartrat-Lösung und erhielt zueinander spiegelbildliche Kristalle. Sortierte er diese und löste den Stoff wieder, so erhielt er zwei Lösungen mit jeweils rechts- und linkshändigen Spezies.

I.3 Auftreten der Chiralität - molekulare Ebene

Auf molekularer Ebene werden die beiden chiralen Spezies als Enantiomere bezeichnet. Sind in einer Lösung gleich viele Moleküle beider Enantiomere vorhanden, so ist die Lösung als Ganzes nicht mehr chiral. Sie wird dann als Racemat bezeichnet. Im Normalfall muss also in einem Ensemble immer ein Überschuss an einem Enantiomer vorliegen, wenn man Chiralität beobachten will. Die Enantiomere einer Substanz werden nach verschiedenen Nomenklaturen bezeichnet. Eine historisch bedingte Nomenklatur entstammt aus der Bestimmung des Drehwinkels (siehe ORD) der Substanz. Ergibt sich im Saccharimeter ein positiver oder negativer Wert, so wird das Enantiomer mit einem (+) oder (-) gekennzeichnet. Eine auf der chemischen Struktur basierende Benennung bezeichnet die Enantiomere mit (R) oder (S) für rechts und links. Die Unterscheidung nach rechts und links erfolgt am chiralen Zentrum und ist genau definiert. Eine weniger gebräuchliche Nomenklatur trifft man bei Zuckern, Aminosäuren und einigen Naturstoffen an. Diese werden nach (D) und (L) unterschieden, was aus der Formeldarstellung in Fischer-Projektionsformeln abgeleitet wird.

Wie bei der Asymmetrie von Lebewesen stellt sich die Frage nach dem Ursprung der Bevorzugung eines Enantiomers, wie sie zum Beispiel bei Aminosäuren und Zuckern¹⁷ vorkommt. Diese Frage ist weit weniger trivial zu beantworten. Es gibt eine Vielzahl möglicher Szenarien, die eine Entstehung eines Enantiomerenüberschusses begründen.¹⁸ Es ist jedoch nicht eindeutig zu klären, welcher Mechanismus tatsächlich verantwortlich ist oder ob eventuell verschiedene Effekte zusammen gewirkt haben. Die Entstehung von Leben auf der Erde hat zu einem Zeitpunkt vor rund 3,5 Millionen Jahren stattgefunden. Für eine Bildung von lebenden Organismen müssen organische Grundbausteine wie Zucker, Aminosäuren, Purine und

Pyrimidine vorhanden sein. Aus Wasser, Ammoniak, Methan und Wasserstoff lassen sich auf verschiedenen Wegen solche komplexeren organischen Moleküle herstellen. Die Bevorzugung eines Enantiomers kann dabei durch systematische Effekte erfolgen oder aber per Zufall entstehen. Ein systematischer Einfluss von universellem Charakter ist die Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung, welche bedeutet, dass sich die beiden Enantiomere geringfügig in ihrer Energie unterscheiden. Sie konnte wegen ihres geringen Ausmaßes experimentell bisher nicht gemessen werden. Ein weiterer möglicher Ursprung ergibt sich aus dem Vorhandensein von zirkular polarisierter elektromagnetischer Strahlung. Zirkular polarisiertes Licht entsteht zum Beispiel in Form von zirkular polarisierter Bremsstrahlung. Experimente mit zirkular polarisierter Bremsstrahlung zeigten allerdings nur sehr geringe Effekte. Eine weitere Quelle zirkular polarisierten Lichtes sind Staubwolken, Neutronensterne oder auch die Sonne.¹⁹ Die Photolyse eines racemischen Gemisches mit zirkular polarisiertem UV-Licht führt zu einer Anreicherung eines Enantiomers, da das andere bevorzugt zerstört wird. Hierzu gelangen vielversprechende Experimente. Der Mangel an zirkular polarisiertem Licht auf der Erdoberfläche führt direkt zur nächsten Theorie, die des extraterrestrischen Eintrages. Im Laufe der Zeit wurde die Erde mit einer großen Menge an Material eingedeckt, das immer eine gewisse Menge an organischen Molekülen enthielt. Ein genau untersuchtes Beispiel ist der Murchinson-Meteorit. Das extraterrestrische Material stammt aus einem Bereich, in dem die Menge zirkular polarisierten Lichtes wesentlich größer ist.

Allen Szenarien ist gemein, dass sie nur in der Lage sind einen relativ geringen Überschuss an Enantiomeren, maximal im Prozentbereich, zu generieren. Für die Spezialisierung der Biochemie von Organismen auf nur ein Enantiomer, wie im Falle der Aminosäuren, muss jedoch ein weitaus größerer Enantiomerenüberschuss vorgelegen haben. Daher sind Mechanismen vonnöten, die den Enantiomerenüberschuss erhöhen können. Die bedeutendsten Ansätze sind die diastereoselektive Reaktion und die stereoselektive Autokatalyse. Die diastereoselektive Reaktion führt zu einer Anreicherung eines Enantiomers, da die Reaktionsbarrieren der diastereomeren Komplexe verschieden sind und so ein Enantiomer bevorzugt zur Reaktion kommt. Die stereoselektive Autokatalyse erfolgt über eine Rückkopplung des entstehenden Produkt-Enantiomers. Dieses greift wieder in den Reaktionsmechanismus ein und begünstigt damit seine eigene Bildung. Dadurch wird dann ein Reaktionsweg mehr und mehr favorisiert und somit kann es zu einer Anreicherung des Enantiomers kommen. Als Katalysator kann ebenso ein anderes Molekül fungieren, wie eine Aminosäure oder ein chiraler Quarz-Kristall. Wenn dieser Katalysator in geringem Überschuss vorliegt, kann damit die Reaktion zu einem bestimmten Enantiomer hin begünstigt werden.

Aus dem Vorhandensein von Enantiomeren ergibt sich die Frage, wie man die Chiralität auf molekularer Ebene nachweisen kann. Eine augenscheinliche Unterscheidung wie im Fall der Kristalle oder Schneckenhäuser ist hier nicht möglich, da zumeist die chiralen Moleküle selbst zu klein sind, um direkt beobachtet zu werden. Enantiomere sind einander sehr ähnlich, und wie erwartet lassen sie sich daher aufgrund ihrer Eigenschaften nicht leicht unterscheiden. Sämtliche physikalischen Eigenschaften sind vollkommen identisch und machen eine Unterscheidung oder Trennung unmöglich. Der einzige Unterschied von zwei Enantiomeren entsteht aus der Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung. Der Effekt ist jedoch derart klein, dass sein Einfluss bisher nicht schlüssig untersucht werden konnte. Der Fall der von Pasteur untersuchten enantiomorphen Kristalle ist ein Sonderfall. Im Normalfall kristallisieren die Enantiomere nicht in separaten Kristallen. Eine Möglichkeit, die Händigkeit zu sehen, ist die Benutzung von

elektromagnetischer Strahlung in Form von ultraviolettem oder sichtbarem Licht. Das Licht wechselwirkt mit den beiden Enantiomeren in unterschiedlicher Weise. Beobachtet man also die Wechselwirkung von Licht und Materie unter geeigneten Bedingungen, so hat man die Möglichkeit die Enantiomere zu unterscheiden.

I.4 Biochemische Bedeutung - Chiralität biologischer Wirkstoffe

In der Natur liegt eine Vielzahl an Stoffen in enantiomerenreiner Form vor. Diese treten sowohl in pflanzlichen wie auch tierischen Organismen auf. Die Gesamtheit dieser natürlich vorkommenden Stoffe bezeichnet man als chiralen Pool. Alternativ wird auch die Bezeichnung Pool chiraler Bausteine benutzt, was die Herkunft des Begriffes deutlich macht. Der Versuch des Menschen in biologische Prozesse einzugreifen hat zu einem Bedarf an geeigneten Substanzen geführt. Die geeigneten Substanzen sind oftmals Enantiomere, die wiederum schwer zu beschaffen sind. Wenn ein Organismus vorhanden ist, der zufällig die gesuchte Substanz produziert, so kann man sie auf diese Weise gewinnen, denn Organismen gelingt die Produktion eines enantiomerenreinen Stoffes leicht. Die enantioselektive Synthese im Labor dagegen erreicht oft nur unter größten Mühen einen gewissen Enantiomerenüberschuss. Auch die Auftrennung von racemischen Gemischen ist aufwändig und vielen Schwierigkeiten unterworfen. Die einzige Möglichkeit sich hier zu behelfen ist als Ausgangsstoffe bereits chirale Naturstoffe einzusetzen. Diese werden dann aus dem chiralen Pool entnommen und weiter modifiziert, damit muss aber keine Chiralität aufgebaut werden.

Der Bedarf an chiralen Wirkstoffen kommt dadurch zustande, dass in der Chemie von Lebewesen oftmals die Wirkung einer Substanz gerade auf deren Chiralität beruht. Diese Selektivität liegt in der Schnittstelle zwischen dem Organismus und seiner Umgebung. Diese Schnittstelle ist die Zellmembran, die das Lebewesen oder einen Teil des Lebewesens abgrenzt. Eine solche Zellmembran ist mit Rezeptoren versehen. Ein Rezeptor ist ein mehr oder weniger großes Proteinmolekül, das bei Kontakt mit einer geeigneten Substanz ein Signal irgendeiner Art aussendet (Abbildung I-6). Jeder Rezeptor ist spezialisiert auf bestimmte Substanzen, die Liganden, wobei die Spezialisierung so weit gehen kann, dass nur ein Enantiomer zur Wechselwirkung geeignet ist.

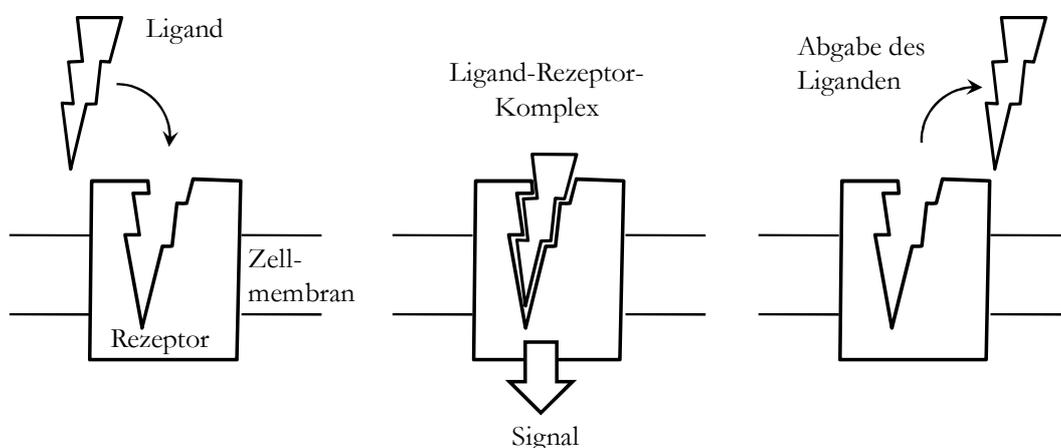


Abbildung I-6: Wechselwirkung zwischen Ligand und einem Rezeptor der Zellmembran²⁰

Die Wechselwirkung erfolgt in Form eines Ligand-Rezeptor-Komplexes durch nicht kovalente Bindung. Meist liegt nicht nur eine, sondern mehrere solcher nicht kovalenten Bindungen vor. Daher sind die Rezeptoren sehr sensibel für die Art der Liganden.

Die Komplexität von enantiosensitiven Rezeptoren kommt dadurch zustande, dass je nachdem welches Enantiomer des Liganden den Rezeptor erreicht, verschiedene Fälle eintreten können. Grob können vier Fälle unterschieden werden. Eine Übersicht gibt die folgende Grafik.²⁰

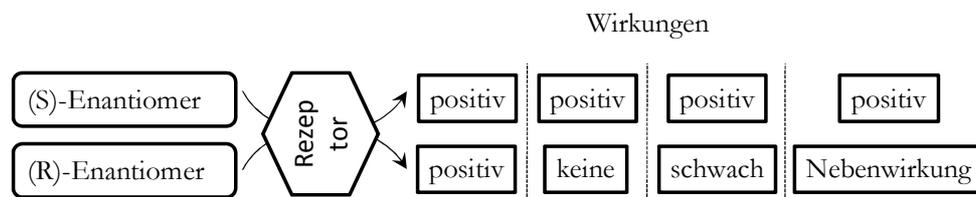


Abbildung I-7: Mögliche Wirkungen bei der Wechselwirkung unterschiedlicher Enantiomere mit dem selben Rezeptor²⁰

Im einfachsten Fall unterscheidet der Rezeptor nicht zwischen den Enantiomeren, es spielt also keine Rolle in welcher Form der chirale Wirkstoff auftritt. Dieser Fall ist jedoch wenig interessant, da die Chiralität des Wirkstoffes quasi nur ein zufälliger Nebeneffekt ist, der aber nichts mit der Wirkung zu tun hat. Ein zweiter Fall liegt vor, wenn der Rezeptor einzig ein Enantiomer bindet und mit dem anderen Enantiomer keine nennenswerte Wechselwirkung eingeht. Dieser Fall erfordert das Vorhandensein des geeigneten Enantiomers. Jedoch entsteht bei Einsatz eines Racemates kein Nachteil, außer dass die Hälfte des dosierten Wirkstoffes nutzlos ist. Ein ähnlicher Fall liegt vor, wenn zwar beide Enantiomere des Wirkstoffes in Wechselwirkung treten, ein Enantiomer aber in seiner Wirkung schwächer ist. Es handelt sich damit um einen quantitativen Unterschied. Der wichtigste Fall ist durch eine qualitativ unterschiedliche Wirkung der Enantiomere des Wirkstoffes gekennzeichnet. Dies kann zustande kommen, indem der Rezeptor unterschiedliche Signale aussendet, je nachdem welcher Ligand gebunden wird. Häufiger ist jedoch, dass sehr ähnliche Rezeptoren vorliegen, die aber unterschiedliche Signale generieren. Hier bindet dann das eine Enantiomer an eine und das andere an die andere Rezeptorsorte. In beiden Fällen ist die Wirkung jedoch dramatisch, da es je nach Enantiomer zu völlig unterschiedlichen Wirkungen kommen kann.

Chirale Wirkstoffe werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt. Ein großer Bereich ist die medizinische Anwendung, wo chirale Medikamente zur Verbesserung des Wohlbefindens oder zur Bekämpfung von Krankheiten eingesetzt werden. Auch im Bereich der Pestizide finden chirale Stoffe Anwendung, wo sie zur Bekämpfung von Unkräutern, Pilzen und Schadinsekten dienen. Im Bereich der Duft- und Geschmacksstoffe finden sich ebenso chirale Substanzen wieder.

I.4.1 Chirale Medikamente

Eines der bekanntesten Beispiele chiraler Wirkstoffe aus dem medizinischen Bereich ist das Thalidomid, auch unter dem Namen Contergan bekannt. Das Thalidomid wurde als beruhigender Wirkstoff, ein Sedativ, erkannt, aber die unterschiedliche Wirkung der beiden Enantiomere vernachlässigt. Erst nach erfolgtem Einsatz des Wirkstoffes wurde die teratogene (fruchtschädigende) Nebenwirkung entdeckt. Als festgestellt wurde, dass nur das (S)-Enantiomer diese starke teratogene Wirkung besitzt, glaubte man die Tragödie hätte vermieden werden

können, wenn man nur das (R)-Enantiomer verabreicht hätte.²³ Allerdings ist die Problematik komplexer. Zunächst sind die Untersuchungen, die zur Bestätigung der Teratogenität herangezogen wurden, an Mäusen durchgeführt worden. Mäuse sind jedoch relativ unsensibel auf Thalidomid. Studien an Kaninchen, welche sehr sensibel auf Thalidomid reagieren, zeigen dagegen eine gleiche Teratogenität beider Enantiomere. Ein weiteres Problem des Thalidomids ist dessen Anfälligkeit zu racemisieren und zu hydrolysieren. Selbst wenn also beim Menschen die teratogene Wirkung der Enantiomere unterschiedlich wäre, würde die Dosierung des (R)-Enantiomers zur Racemisierung im Körper führen und wäre aus diesem Grund also nutzlos.²¹ Bei der Hydrolyse des Thalidomids entsteht eine ganze Gruppe möglicher Produkte. Einen Teil der möglichen Reaktionswege zeigt folgende Abbildung.²²

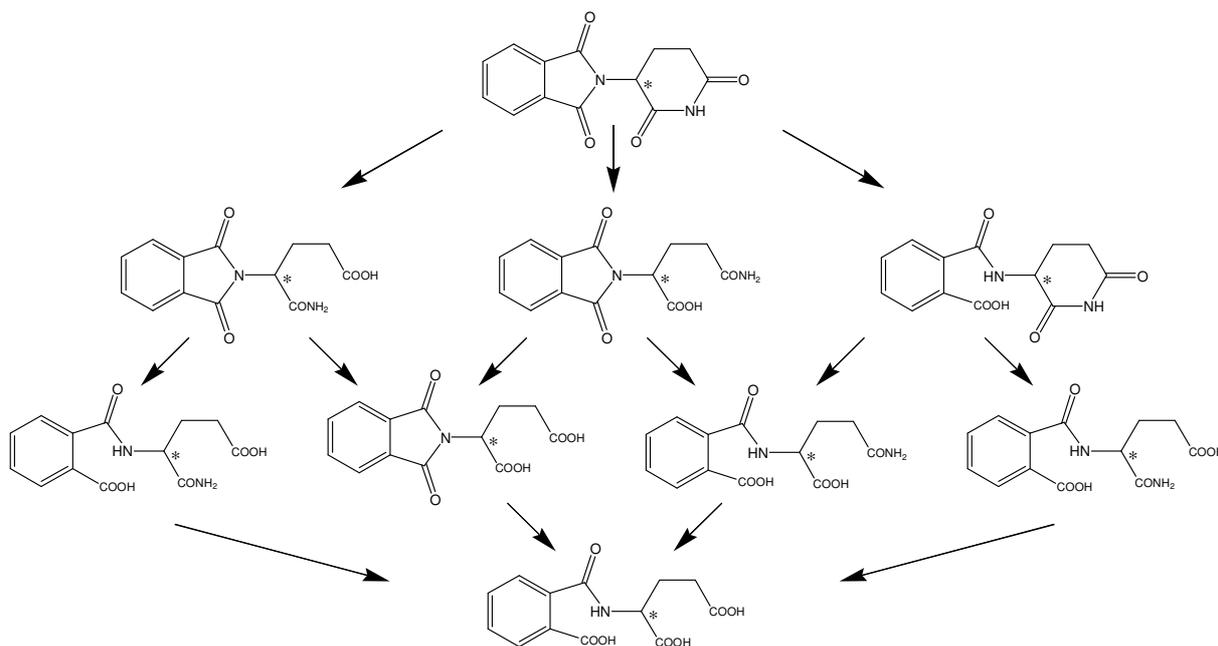


Abbildung I-8: Auswahl möglicher Hydrolysewege des Thalidomids²²

Diese Übersicht soll verdeutlichen, wie bereits durch eine einfache Hydrolysereaktion eines chiralen Wirkstoffes eine komplexe Mischung weiterer chiraler Substanzen entstehen kann. Diese sind wieder potentielle Wirkstoffe, deren Effekte zu beachten sind. So weisen zum Beispiel sämtliche Hydrolyseprodukte, welche die Phtalimidgruppe enthalten, eine teratogene Wirkung auf.

Die Schwierigkeit die Interaktion des Wirkstoffes mit seiner Umgebung und anderen potenziellen Wirkstoffen zu beurteilen, sowie die Übertragbarkeit von Tierversuchen auf den Menschen, ist selbstverständlich auch für nicht chirale Wirkstoffe gegeben. Dennoch sind chirale Wirkstoffe nochmals komplizierter als achirale Substanzen, da in Form der Chiralität ein zusätzlicher Aspekt ins Spiel gebracht wird. Hier muss man sich über die potentiell unterschiedliche Wirkung beider Enantiomere klar werden. Auch Nebenwirkungen und Effekte von Abbauprodukten können für beide Enantiomere wiederum verschieden sein. Folgende Grafik illustriert die Fragestellung bei Einsatz des chiralen Thalidomids.

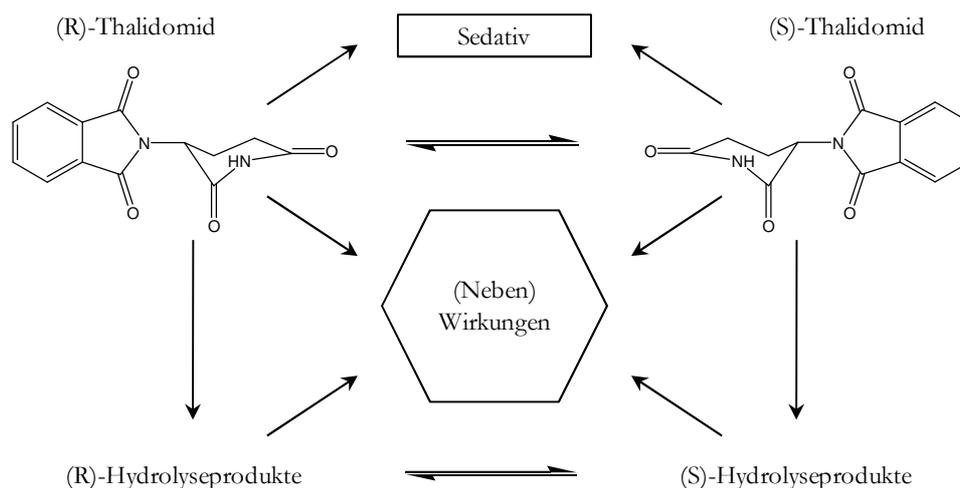


Abbildung I-9: Komplexes Wechselspiel von Wirkungen und Nebenwirkungen chiraler Medikamente am Beispiel des Thalidomids

Die gewünschte Wirkung ist einzig die beruhigende (sedative) Wirkung des Thalidomids. Bevor man sich diese jedoch zunutze machen kann, müssen sämtliche anderen Möglichkeiten untersucht werden. Wenn das Thalidomid nicht chiral wäre, würde sich die Problematik immerhin verringern, da die „Händigkeit“ obiger Übersicht entfallen würde.

Für den Einsatz eines medizinischen Wirkstoffes ist es somit von fundamentaler Bedeutung, zu untersuchen, nach welchem Mechanismus die biologische Wirkung entfaltet wird. Hiernach richtet sich die Frage, ob und in welchem Maße ein Stoff enantiomerenrein eingesetzt werden muss. Bei qualitativ unterschiedlichen Wirkungen beider Enantiomere verbietet sich ein Einsatz eines Gemisches ohnehin. Ein quantitativer Unterschied der Enantiomere unter Abschwächung der Wirkung führt dazu, dass die Dosis erhöht werden muss. Ob dies vertretbar ist oder doch der enantiomerenreine Stoff eingesetzt wird, richtet sich nach vielen Faktoren. Prinzipiell ist der Einsatz des reinen Enantiomers immer ideal, einzig die Schwierigkeit in seiner Herstellung ist ein Hinderungsgrund. Tendenziell geht der Trend mehr und mehr zum Einsatz der reinen Enantiomere.^{23,24,25} In der Literatur werden zahlreiche weitere Beispiele für chirale Medikamente angeführt, bei denen sich die Auswirkungen der unterschiedlichen Enantiomere teilweise qualitativ oder zumindest quantitativ unterscheiden.

I.4.2 Chirale Pestizide

Der Einsatz chiraler Pestizide erfolgt nach dem gleichen Prinzip und aus den selben Gründen wie der chiraler Medikamente.²⁶ Das ideale Pestizid soll nur selektiv einen bestimmten Organismus zerstören oder vertreiben, doch sollen die zu schützenden Organismen und deren Umgebung nicht beeinflusst werden. Gelingt es durch Einsatz eines Enantiomers statt des Racemates die Selektivität eines Pestizids zu erhöhen, ist dies ein bedeutender Schritt. Ist die Wirksamkeit eines Enantiomers größer, kann durch dessen alleinigen Einsatz die zu dosierende Menge herabgesetzt werden. Das ist günstig um die Belastung der Umwelt möglichst gering zu halten. Natürlich ergibt sich die gleiche Problematik wie bei enantiomerenreinen Medikamenten, dass eine enantiomerenreine Darstellung mit höherem Aufwand und höheren Kosten verbunden ist. Da Pestizide in großen Mengen eingesetzt werden, verschärft sich der Zwiespalt zwischen dem Einsatz eines Racemates mit kurzfristigem finanziellen Vorteil und dem Einsatz des enantiomerenreinen Stoffes mit möglicherweise langfristigem biologischem Vorteil.

I.4.3 Chirale Duftstoffe

Im Bereich der Duftstoffe sind chirale Substanzen weit verbreitet.²⁷ Auch hier erfolgt eine Wechselwirkung der Enantiomere mit Rezeptoren.²⁸ Die Nervenzellen des Geruchssinns des Menschen befinden sich im Nasengang ungefähr sieben Zentimeter von der Nasenöffnung entfernt. Aus dem Zellgewebe ragen haarfeine Zilien heraus, die in die Schleimschicht eingebettet sind. Die Membran der Zilien enthält die Rezeptoren aus Transmembranproteinen. In den Öffnungen dieser Proteine werden die Geruchsstoffe gebunden und führen zu einer Signalentstehung. In der menschlichen Nasenschleimhaut befinden sich 391 verschiedene Rezeptoren. Jeder einzelne kann entweder aktiviert werden oder nicht, danach ergibt sich rein mathematisch eine Möglichkeit von 2^{391} Kombinationen. Die Zahl der aktivierten Rezeptoren wird vom Gehirn umgesetzt in die Geruchsempfindung. Die Wechselwirkung zweier Enantiomere ein und desselben Geruchsstoffes mit einem bestimmten Rezeptor kann wie zuvor beschrieben in vier mögliche Fälle eingeteilt werden. Dabei tritt der Fall, dass zwei Enantiomere einen unterschiedlichen Geruch aufweisen, nicht selten auf. Für eine solche selektive Wechselwirkung ergibt sich die Frage wie spezifisch ein einzelner Rezeptor mit einem Enantiomer interagiert. Der Unterschied in dieser Wechselwirkung ist nur selten absolut, was bedeuten würde, dass ein Enantiomer gebunden wird und das andere überhaupt nicht. Hier macht sich das Geruchssystem das Vorhandensein der vielen verschiedenen Rezeptoren zunutze. Durch die Vielzahl der Rezeptoren mit mehr oder minder großer Ähnlichkeit kommt es immer zu einer Wechselwirkung mit mehreren Rezeptoren. Als Beispiel (Abbildung I-10) aktiviere das (S)-Enantiomer die Rezeptoren eins bis sieben. Das (R)-Enantiomer aktiviert aufgrund seiner relativ hohen Ähnlichkeit ebenso die Rezeptoren eins, zwei und sechs. Zusätzlich aktiviert es aber noch die Rezeptoren acht bis elf.

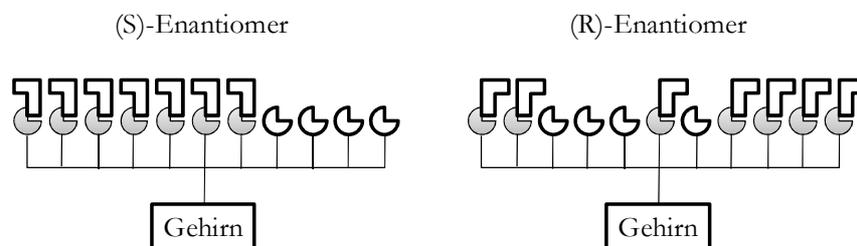


Abbildung I-10: Mechanismus zur Unterscheidung chiraler Duftstoffe durch Geruchsrezeptoren

Aus dem sich ergebenden Muster kann das Gehirn dann die beiden Sinneseindrücke unterscheiden. Ein Beispiel eines solchen Moleküls ist das Carvon, dessen eines Enantiomer nach grüner Minze, das andere nach Kümmel riecht.^{29,30} Der Geruchssinn des Menschen ist, wie auch der Geschmackssinn, ein chemischer Sinn. Durch seine Möglichkeit sogar Enantiomere zu unterscheiden kann der Geruchssinn sogar als stereochemischer Sinn bezeichnet werden. Das Potential des Geruchssinns wird meist kaum ausgeschöpft. Durch systematisches Training kann das Gehirn mit dem für einen Geruchsstoff typischen Rezeptormuster vertraut gemacht werden und so lernen, mehr und mehr Substanzen durch den Geruch zu unterscheiden.

I.5 Bedarf an chiralen Analysemethoden

Der Einsatz chiraler Wirkstoffe ist wie bereits angesprochen meist allein durch die mangelnde Verfügbarkeit der enantiomerenreinen Substanzen begrenzt. Trotz aller Bemühungen um enantioselektive Synthesewege bereitet die definierte Schaffung von Stereozentren große Probleme. Daher gelingt es meist nicht auf Anhieb und unter völliger Selektivität, eine chirale Substanz herzustellen. Selbst der Einsatz von Ausgangsstoffen aus dem chiralen Pool gibt keine absolute Sicherheit bei der Herstellung eines enantiomerenreinen Stoffes. Bei diesem Weg muss ebenso sicher gestellt werden, dass im Laufe der Synthese die Chiralität nicht etwa durch eine Racemisierung verloren gegangen ist oder sich gar das andere Enantiomer gebildet hat. Selbst bei einer Extraktion des Wirkstoffes muss immer noch überprüft werden, ob dieser enantiomerenrein vorliegt. Auch die vorgestellte Problematik des Thalidomids erfordert eine hochkarätige Analysemethode. Hier ist unter anderem von Interesse, welche Enantiomere sich bei der Hydrolyse gebildet haben oder ob eventuell ein Enantiomer bevorzugt hydrolysiert wird. Allen Szenarien gemein ist also der Bedarf nach einer Analysemethode, die Informationen über den Enantiomerenüberschuss liefern kann. Im Idealfall sollte eine solche Methode mit Stoffgemischen zurechtkommen, wie sie zum Beispiel bei einer chemischen Synthese anfallen. Eine Auftrennung vor der eigentlichen Analyse ist immer mit zeitlichem und finanziellem Aufwand verbunden, den es zu vermeiden gilt. Weiterhin ist eine schnelle Analysemethode von Bedeutung, um Produktions- und Arbeitszeiten gering zu halten. Nicht zu vernachlässigen ist auch ein geringer Bedarf an Substanz, da grade enantioselektive Synthesen so sparsam wie möglich dimensioniert werden.

Allen zuvor genannten Anforderungen wird die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie gerecht, die aus diesem Grund als neue und vielversprechende Analysemethode entwickelt wird.^{31,68} Eine Einführung und einen Vergleich mit anderen enantiosensitiven Methoden gibt das folgende Kapitel II.3.

II. Hintergründe

II.1 Optisch aktive Übergänge

II.1.1 Übergangsdipolmomente

Das Eintreffen eines Photons geeigneter Energie auf ein Molekül führt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu dessen Absorption. Bei elektronischen Übergängen wird mit der absorbierten Energie ein Elektron aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand angehoben. Ein solcher elektronischer Übergang führt zu einer Absorptionsbande mit einer bestimmten Breite. Die Intensität einer solchen Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ ist:

$$A_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (\text{II-1})$$

Diese Absorptionsstärke entspricht der Fläche, die durch eine Absorptionsbande im Wellenlängenspektrum eingeschlossen wird. Dieses Integral ist proportional zur Dipolstärke³² D_{ij} . Sie ist ebenso ein Maß für die Stärke der Absorption eines Überganges:

$$D_{ij} = F \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda} \text{ mit } F = \frac{3000hc \ln 10}{8\pi^3 N_0}. \quad (\text{II-2})$$

Der Ausdruck Dipolstärke rührt daher, dass die elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmomente μ und m für die Stärke der Absorption verantwortlich sind. Das Elektron wird bei dem Übergang von einem Orbital in ein anderes angeregt. Diese Orbitale besitzen eine unterschiedliche Symmetrie. Die Veränderung dieser Symmetrie durch den Übergang wird durch das elektrische Übergangsdipolmoment angegeben. Es zeigt damit die Richtung der Verschiebung der Elektronenwolke an. Das magnetische Übergangsdipolmoment kann formal als Maß für die Rotation der Ladungsverteilung angesehen werden, wie in folgender Abbildung für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang dargestellt ist. Erfolgt bei dem Übergang eine solche Ladungsrotation, so führt dies zu einem magnetischen Moment. Insgesamt kann die Dipolstärke daher angegeben werden als:

$$D_{ij} = |\mu_{ij}|^2 + |m_{ij}|^2. \quad (\text{II-3})$$

Elektrisches Übergangsdipolmoment

Um sich das elektrische Übergangsdipolmoment zu veranschaulichen, kann man die Molekülorbitale des Grundzustandes und des angeregten Zustandes betrachten.³² Wenn man die Vorzeichen überlappender Orbitale multipliziert, erhält man den Charakter der Ladungsumverteilung während des Überganges. Das Dipolmoment des Überganges erhält man nach Umkehr der Vorzeichen, es zeigt von plus nach minus. Dieses elektrische Übergangsdipolmoment ist bei der Absorption für die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung von Bedeutung. Elektronische Übergänge mit einem ausgeprägten Übergangsdipolmoment weisen eine intensive Absorption auf. Ist das Übergangsdipolmoment

dagegen sehr klein oder gar null, so ist die Absorption schwach. Übergänge mit mehr oder weniger ausgeprägtem Übergangsdipolmoment werden als erlaubte Übergänge bezeichnet. Dagegen bezeichnet man Übergänge ohne Übergangsdipolmoment als verbotene Übergänge.

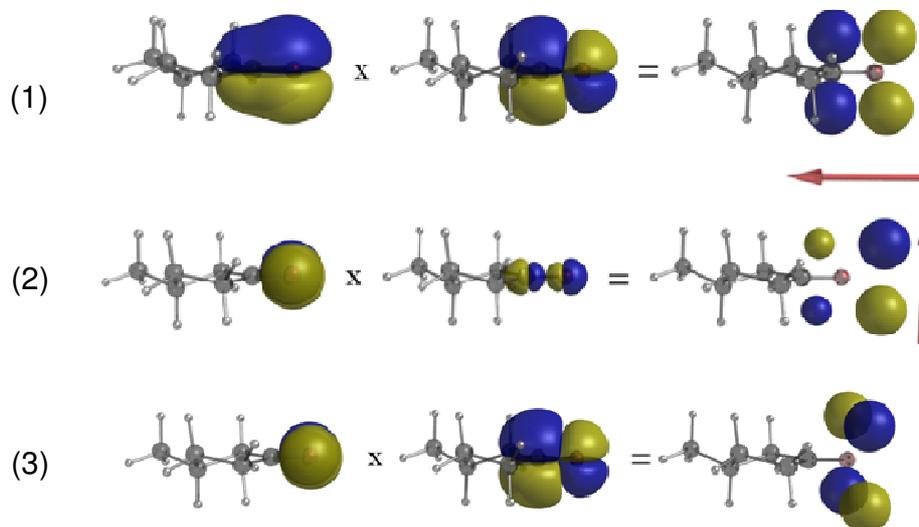


Abbildung II-1: Übergänge des 3-Methylcyclopentanons: (1) $\pi \rightarrow \pi^*$, (2) $n \rightarrow \sigma^*$ und (3) $n \rightarrow \pi^*$

Dies kann zum Beispiel für die in der Abbildung (Abbildung II-1) dargestellten Übergänge der Ketone gezeigt werden. Mögliche Übergänge sind $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ oder $n \rightarrow \sigma^*$. Für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (1) ergibt sich ein Übergangsdipolmoment, welches parallel der CO-Bindungsachse ausgerichtet ist (in Abbildung II-1 durch den roten Pfeil dargestellt). Außerdem ist das sich ergebende Übergangsdipolmoment groß. Damit kann mit einem intensiven Übergang gerechnet werden. Der Übergang ist ein erlaubter Übergang. Für den Übergang $n \rightarrow \sigma^*$ (2) ergibt sich ebenfalls ein Übergangsdipolmoment, welches allerdings senkrecht zur CO-Bindungsachse steht. Im Gegensatz dazu ergibt sich für den Übergang $n \rightarrow \pi^*$ (3) kein resultierendes Dipolmoment, sondern ein Quadrupolmoment, welches in der Ebene senkrecht zur Bindungsachse liegt. Es ist also kein Übergangsdipolmoment vorhanden. Es handelt sich hier um einen elektrisch dipolverbotenen Übergang.

Die Beschreibung von elektronischen Übergängen hinsichtlich der Intensität ihrer Absorption kann auch aus Symmetriebetrachtungen erfolgen.³² Das elektrische Übergangsdipolmoment ergibt sich quantenmechanisch aus den Wellenfunktionen der Orbitale, zwischen denen das Elektron wechselt, zu

$$\mu_{ij} = e \int \Psi_i r \Psi_j d\tau \text{ bzw. } \mu_{ij} = e \int (\Psi_i \Psi_j) r d\tau \quad (\text{II-4})$$

Wenn ein Übergangsdipolmoment vorhanden ist, bedeutet dies, dass das Integral von null verschieden sein muss. Das Integral ist dann ungleich null, wenn der Integrand totalsymmetrisch ist. Das bedeutet, dass das Produkt der Symmetrierassen der beiden beteiligten Zustände und des Übergangsdipoloperators totalsymmetrisch sein muss:

$$\Gamma_i \times \Gamma_r \times \Gamma_j = \Gamma_1 \quad (\text{II-5})$$

Aus der Gruppentheorie ergibt sich für jedes Orbital eine bestimmte Symmetrierasse. Für die zuvor genannten Übergänge an Ketonen reicht es in erster Näherung aus, das

Carbonylchromophor zu betrachten. Dieses weist die Symmetrie C_{2v} auf. Die Orbitale n , π und σ können den Symmetrierassen B_2 , B_1 und A_1 zugeordnet werden. Da im Grundzustand das n -Orbital zweifach besetzt ist, ist dessen Symmetrierasse A_1 . Für den ersten angeregten Zustand $n^1\pi^{*1}$ ergibt sich die Gesamtsymmetrie zu $B_2 \times B_1 = A_2$. Hieraus kann die Symmetrierasse des Übergangsdipolmomentes bestimmt werden:

$$\Gamma_i \times \Gamma_r \times \Gamma_j = A_1 \times \Gamma_r \times A_2 = A_1. \quad (\text{II-6})$$

Um diese Bedingung zu erfüllen bleibt nur die Symmetrierasse A_2 für das Übergangsdipolmoment. In der Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v} kann man nun das Auftreten der Symmetrierasse A_2 nachschlagen. Wenn man einen solchen elektronischen Übergang mit Photonen anregen will, gibt die Charaktertafel die notwendige Polarisation eines geeigneten Photons an. Im Falle der Punktgruppe C_{2v} und eines Übergangs mit einem Übergangsdipolmoment der Symmetrie A_2 findet man keine geeignete lineare Polarisation wie x , y oder z vor. Somit ist der Übergang mit linear polarisiertem Licht nicht anzuregen, also verboten. Allerdings findet sich eine Rotation passender Symmetrie. Hieraus ist bereits ersichtlich, dass dieser Übergang besonders sensibel für zirkular polarisiertes Licht ist.

Sämtliche Betrachtungsweisen des elektrischen Übergangsdipolmomentes führen zu einer Aussage über die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Überganges. Hierbei wird aber noch keine Aussage über die Anisotropie getroffen. Diese kommt erst durch das Zusammenspiel von elektrischem und magnetischem Übergangsdipolmoment bei chiralen Molekülen zustande. Trotzdem ist die Einteilung von elektronischen Übergängen in „erlaubt“ und „verboten“ von nicht unerheblichem Interesse für die Untersuchung des Zirkulardichroismus. Die Anisotropie wird als Messgröße in Form des Unterschiedes in der Absorption von links und rechts zirkular polarisiertes Lichtes bestimmt. Dieses $\Delta\epsilon$ alleine enthält natürlich die Information über die Chiralität. Für die praktische Bestimmung ist jedoch auch immer von Bedeutung, von welcher Größe die Absorption selbst ist. Die Stärke der Anisotropie eines Moleküls wird durch das Verhältnis $\Delta\epsilon/\epsilon$ charakterisiert. Daraus wird ersichtlich, warum der Charakter des elektronischen Überganges wichtig ist. Liegt ein verbotener Übergang vor, ist ϵ klein und damit kann auch ein relativ kleines $\Delta\epsilon$ zu einer hohen Anisotropie $\Delta\epsilon/\epsilon$ führen. Bei erlaubten Übergängen dagegen ist ϵ so groß, dass deren Anisotropie im Allgemeinen nicht besonders ausgeprägt ist.

Magnetisches Übergangsdipolmoment

Das magnetische Übergangsdipolmoment lässt sich wie folgt veranschaulichen.³² Bei der elektronischen Anregung wird innerhalb einer kurzen Zeitperiode die Ladungsverteilung verändert. Eine bewegte Ladung führt zur Bildung eines magnetischen Feldes, eines magnetischen Übergangsdipolmomentes m während des Überganges. Diese magnetische Komponente tritt mit der magnetischen Komponente des Lichtes in Wechselwirkung. Die Rotation der Ladung erfolgt zum Beispiel beim Übergang $n \rightarrow \pi^*$ um 90° um die Bindungsachse. Daraus folgt, dass das magnetische Moment m entlang der Bindungsachse zu liegen kommt. Das magnetische Moment ist maximal, wenn die Rotation um 90° erfolgt. Folgende Abbildung zeigt die Ladungsumverteilung bei dem Übergang $n \rightarrow \pi^*$.

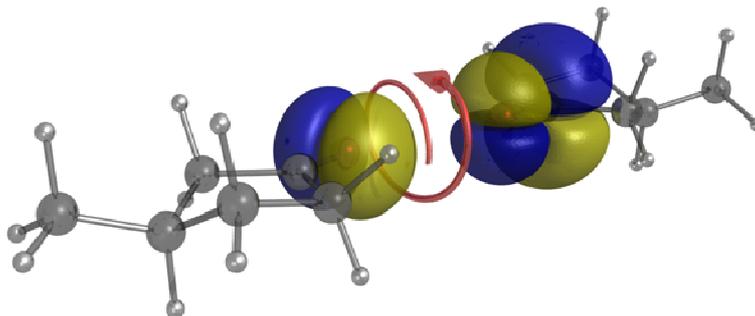


Abbildung II-2: Ladungsumverteilung bei dem Übergang $n \rightarrow \pi^*$, Rotation um 90°

II.1.2 Schwingungskopplung

Neben der Betrachtung des reinen elektronischen Übergangs müssen auch gekoppelte Schwingungsübergänge in Betracht gezogen werden. Im elektronischen Grundzustand befinden sich sämtliche Moleküle im Schwingungsgrundzustand, wenn keine niederfrequenten Schwingungen vorliegen, die thermisch angeregt werden können. Bei der Anregung kann jedoch eine Schwingungsanregung gekoppelt werden. Die Symmetrie der Schwingung verändert die Symmetrie des angeregten vibronisch-elektronischen Zustandes gegenüber dem rein elektronischen Zustand und führt zu einem verschiedenen Γ_v . Daher treten bevorzugt Schwingungen auf, welche den Übergang durch ihre Symmetrie wieder erlaubt machen.

Für die Intensität von Absorptionsbanden verbotener elektronischer Übergänge spielt zudem der Herzberg-Teller-Mechanismus eine wichtige Rolle. Dieser besagt, dass ein verbotener Übergang Intensität von einem erlaubten Übergang übernehmen kann, wenn eine Schwingung vorhanden ist, die durch ihre Symmetrie die beiden angeregten elektronischen Zustände verknüpft. Bei Vorhandensein einer Schwingung geeigneter Symmetrie kann so der elektronisch verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang Intensität vom $\pi \rightarrow \pi^*$ - oder $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang übernehmen.

II.2 Stärke der Anisotropie

II.2.1 Rotationsstärke und Dipolstärke

Die optische Aktivität eines elektronischen Übergangs ergibt sich aus dem Zusammenspiel der Übergangsdipolmomente. Die Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischer Strahlung kann durch einen multipolaren Hamiltonoperator beschrieben werden. Dieser hat die Form³³

$$H = -\mu E - \frac{1}{2} Q \nabla E - m B. \quad (\text{II-7})$$

Dabei ist E das elektrische und B das magnetische Feld, μ , m und Q das elektrische Dipol-, magnetische Dipol-, und elektrische Quadrupolmoment des Moleküls. Bei der Betrachtung müssen unterschiedliche Mechanismen der Wechselwirkung von Molekül und Photon berücksichtigt werden. Zunächst kann eine reine Wechselwirkung des elektrischen (μ), beziehungsweise des magnetischen (m) Übergangsdipolmomentes mit der Strahlung betrachtet werden. Außerdem erfolgt eine gemischte magnetisch-elektrische (μm) Dipolwechselwirkung. Gerade diese ist charakteristisch für die Chiralität des absorbierenden Moleküls, welche im Falle optisch nicht aktiver Spezies nicht vorhanden ist.

Um einen Zusammenhang zwischen den Dipolmomenten und der Stärke der Anisotropie zu erhalten, können die genannten Mechanismen der Wechselwirkung quantenmechanisch entwickelt werden. Die Absorptionsraten für links und rechts zirkular polarisiertes Licht können durch die Einsteinkoeffizienten ausgedrückt werden. Die Übergänge in niedrig liegende, nicht entartete elektronische Zustände erlauben die Benutzung realer elektronischer Wellenfunktionen. Hierdurch sind sowohl elektrische Übergangsdipolmomenten wie auch permanente elektrische Dipolmomente real. Dagegen sind dann die magnetischen Momente rein imaginär. Im Fall von Einphotonen-Zirkulardichroismus treten die permanenten Dipolmomente nicht in Erscheinung. Die Effekte der Quadrupolmomente eliminieren sich bei der Betrachtung frei rotierender Moleküle. Quadrupolmomente sind allerdings zu beachten, wenn orientierte Moleküle betrachtet werden. Insgesamt erhält man auf diese Weise für die Differenz der Einsteinkoeffizienten B für links und rechts zirkular polarisiertes Licht im Einphotonen-Zirkulardichroismus.³³

$$B^{1L} - B^{1R} = \left(\frac{8\pi}{3\hbar^2}\right) \mu(-im). \quad (\text{II-8})$$

Darin ist das Produkt aus elektrischem und magnetischem Übergangsdipolmoment die Rotationsstärke des Übergangs

$$R = \mu(-im). \quad (\text{II-9})$$

Um einen besseren Eindruck über die Rotationsstärke zu gewinnen, kann sie auch anders dargestellt werden:

$$R_{ij} = \mu_{ij} m_{ij} \cos(\mu, m). \quad (\text{II-10})$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich unter welchen Bedingungen die Rotationsstärke maximal oder gleich null sein kann. Keine Rotationsstärke liegt vor, wenn entweder kein elektrisches oder magnetisches Übergangsdipolmoment vorhanden ist oder wenn beide vorhanden sind, aber senkrecht zueinander stehen. Dagegen ist die Rotationsstärke maximal wenn die beiden Übergangsdipolmomente parallel oder antiparallel ausgerichtet sind. Das Vorzeichen der Rotationsstärke und damit des Cotton-Effektes wird durch die Lage der beiden Vektoren zueinander bestimmt. Ist der Kosinus kleiner 90° , so ist die Rotationsstärke positiv, für Winkel größer 90° ist sie dagegen negativ.

Für das reine Carbonyl-Chromophor liegt für die rein elektronischen Übergänge $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$ keine Rotationsstärke vor, da in den ersten beiden Fällen kein magnetisches oder kein elektrisches Übergangsdipolmoment vorliegt. Im letzten Fall stehen beide senkrecht aufeinander. Für ein achirales Chromophor wie die Carbonylgruppe ist keine Rotationsstärke zu erwarten. Erst durch die chirale Umgebung wird ein optisch aktiver Übergang ermöglicht. Die zu betrachtenden elektronischen und magnetischen Übergangsdipolmomente ergeben sich aus der Geometrie des gesamten Moleküls. Hier wird ersichtlich dass für die genaue Betrachtung des Zirkulardichroismus nicht mehr die Beschränkung auf das absorbierende Chromophor ausreicht. Diese Näherung ist allerdings nur als grobe Abschätzung der zu erwartenden Effekte zu gebrauchen.

Im Falle des in der vorliegenden Arbeit untersuchten 3-Methylcyclopentanons kommt zusätzlich hinzu, dass es zwei Konformere gibt: ein axiales und ein äquatoriales. Die äquatoriale Konformation ist energetisch günstiger und liegt bei Raumtemperatur (25°C) mit 87 % bevorzugt vor.^{34,35} Da die Rotationsstärke der Konformere unterschiedlich ist, hängt die Anisotropie einer

Probe des 3-Methylcyclopentanos von dem Verhältnis der beiden Formen zueinander ab. Dieses Verhältnis hängt wiederum von der Temperatur ab, bei der die Messung vorgenommen wird.³⁶

Die Rotationsstärke enthält nun die Information über die Chiralität des Überganges. Um eine Aussage über die Anisotropie zu erhalten, muss die Rotationstärke mit der Dipolstärke in Beziehung gesetzt werden. Das Verhältnis der beiden Größen ergibt den Anisotropiefaktor g :

$$g = \frac{4R_{ij}}{D_{ij}} = \frac{4\mu_{ij}m_{ij}\cos(\mu,m)}{|\mu_{ij}|^2 + |m_{ij}|^2}. \quad (\text{II-11})$$

Der Anisotropiefaktor kann analog in der Form

$$g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \quad (\text{II-12})$$

angegeben werden. Damit wird der Zusammenhang zwischen Rotationsstärke, Dipolstärke und der Messgröße ersichtlich. Der Anisotropiefaktor zeigt zudem, dass es sich bei dem Anisotropiefaktor um eine dimensionslose Größe handelt, die aus einer relativen Messung erhalten werden kann. Das bedeutet, dass die Größen $\Delta\epsilon$ und ϵ nicht absolut bestimmt werden müssen, um g zu erhalten. So ist zum Beispiel die Länge des Absorptionsweges oder die Konzentration der Probe unerheblich. Daher kann die Absorption auch über sämtliche ihrer proportionalen Größen gemessen werden. Im vorliegenden Fall ist dies die Zahl der durch einen Lichtpuls generierten Ionen im Lasermassenspektrometer.

II.2.2 Oktantenregel

Eine weitere Möglichkeit mit einfachen Mitteln Vorhersagen über Stärke und Vorzeichen der Anisotropie von Ketonen zu treffen bietet die Oktantenregel. Auf der Basis von ersten Sammlungen experimenteller Daten, wie sie zum Beispiel von C. DJERASSI zusammengetragen wurden, entwickelten A. MOSCOWITZ und W. MOFFITT zusammen mit R. B. WOODWARD und W. KLYNE die Oktantenregel. Den theoretischen Hintergrund hierfür lieferten die KRONIG-KRAMERS-Gleichungen. Man wählt ein linkshändiges Koordinatensystem, welches durch die drei Ebenen xy , xz und yz in acht Oktanten geteilt wird. Die Oktanten um die positive z -Achse werden als vordere, die um die negative z -Achse als hintere bezeichnet. Den Oktanten werden alternierende Vorzeichen zugeordnet, die sich aus den Produkten der Vorzeichen der drei aufspannenden Achsen ergeben. Die Lage des Koordinatensystems wurde so gewählt, dass die Vorhersagen der Effekte mit den tatsächlich beobachteten übereinstimmen. Für jeden Punkt P an einer Position (x, y, z) wird damit ein Effekt definiert. Gibt es zu P ein Spiegelbild P' , so kompensieren sich die Effekte der beiden Punkte P und P' und führen zu einer Auslöschung des Effektes. Ebenso führen sämtliche Punkte, die in einer der Ebenen liegen, zu keinem Beitrag zum Gesamteffekt. Dagegen werden die Einzeleffekte von Punkten, welche dasselbe Vorzeichen besitzen, aufsummiert, wobei der Einzeleffekt von der Art des Atoms abhängt. Zusammengefasst erhält man die Oktantenregel: „Das Vorzeichen des Beitrages, den ein gegebenes Atom am Punkt $P(x, y, z)$ der anomalen Rotationsdispersion beiträgt, verhält sich wie das einfache Produkt, $x*y*z$, seiner Koordinaten“.

Das Molekül wird mit der Carbonylbindung so im Koordinatensystem platziert, dass der Ursprung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom zu liegen kommt und die Bindung mit dem Sauerstoffatom entlang der positiven z -Achse ausgerichtet ist. Somit tragen Sauerstoff- und Kohlenstoffatom der Carbonylbindung und die α -Kohlenstoffatome nicht zur Anisotropie bei. Die einzelnen Methylgruppen in bestimmten Oktanten haben dagegen einen mehr oder weniger

ausgeprägten Einfluss auf die Anisotropie. Folgende Abbildung zeigt dies am Beispiel des Pinanons.

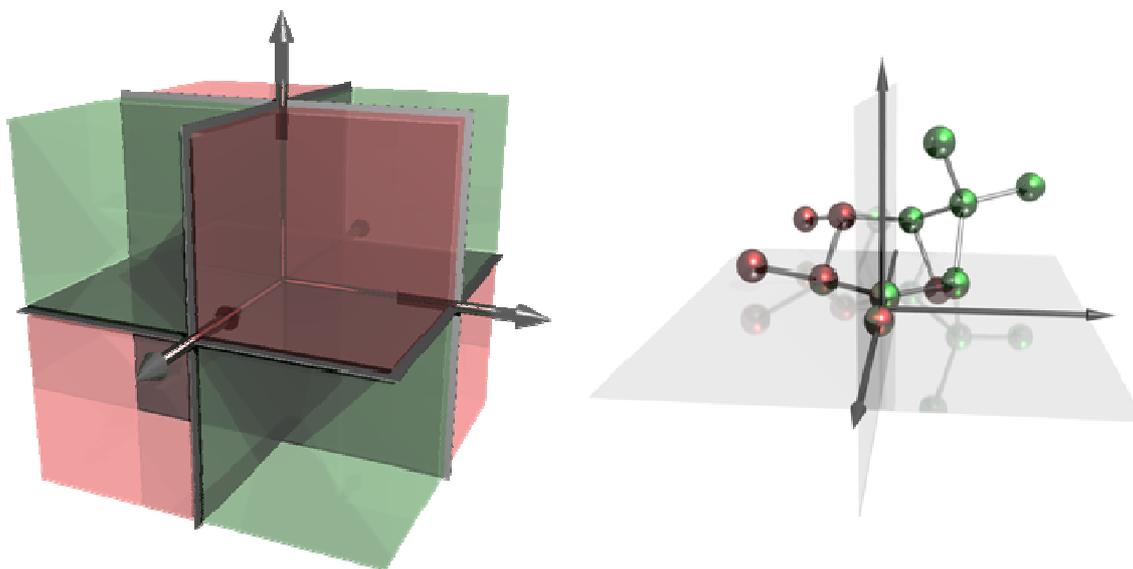


Abbildung II-3: Oktantenregel, links: Einteilung der Oktanten mit alternierenden Vorzeichen (rot = positiv und grün = negativ), rechts: positive und negative Beiträge der Kohlenstoffatome des Pinanons

Eine aus dem theoretischen Hintergrund der Oktantenregel abgeleitete Berechnung des Zirkulardichroismus gelang J. CHOW TAI und N. L. ALLINGER. Unter der Verwendung der Einelektronennäherung und der Störungstheorie konnten Ergebnisse erhalten werden, die mit den experimentell ermittelten Daten in guter Übereinstimmung liegen.

Neben der Oktantenregel für Ketone gibt es ähnliche Sektorregeln zum Beispiel für Benzolderivate³⁷ oder Aminosäuren³⁸, welche auf dem gleichen Prinzip wie die Oktantenregel basieren. So definiert der Benzolring eine Ebene um die dann die Sektoren angeordnet sind, in denen die Substituenten je nach Position Effekte hervorrufen. Aminosäuren werden mit der Säuregruppe in einer Ebene ausgerichtet.

II.3 Messung der Anisotropie

Die optische Aktivität lässt sich mit unterschiedlichen Methoden messen, welche die unterschiedlichen Erscheinungsformen der optischen Aktivität ausnutzen.^{39,40} Diese werden als die optische Rotationsdispersion (ORD) und der Zirkulardichroismus (engl. circular dichroism, CD) bezeichnet. Da beide Effekte auf dem gleichen physikalischen Hintergrund basieren, lassen sich ORD und CD ineinander umrechnen. Theoretisch enthalten ORD und CD natürlich die gleiche Information, jedoch bieten die Messmethoden je nach Anwendung verschiedene Vorteile.

II.3.1 Optische Rotationsdispersion (ORD)

Die optische Rotationsdispersion tritt als Drehung von linear polarisiertem Licht bei Durchlaufen einer optisch aktiven Probe in Erscheinung. Sie wurde zuerst zur Untersuchung von unterschiedlichen Zuckerlösungen genutzt. BIOT⁴¹ beschreibt 1833 „dass der Traubenzucker die sonderbare Eigenschaft besitze, so lange er noch flüssig ist, die Polarisationsebene der

leuchtenden Strahlen nach der linken Seite zu drehen, während er sie stets nach der rechten dreht, sobald er einmal fest geworden ist, selbst auch wenn er dann wieder aufgelöst worden.“ Biot „habe gefunden, dass sich der Rohrzucker nicht ebenso verhält: derselbe dreht die Polarisationssebene stets nach der rechten Seite, gleichviel ob er flüssig oder fest ist.“ Aus diesen Beobachtungen heraus wurden die Saccharimetrie und das Soleische Saccharimeter entwickelt.^{42,43} Dieses Gerät war geeignet, die Drehung der Polarisationssebene mit guter Genauigkeit zu bestimmen. Aus diesem Polarimeter entwickelte sich eine Vielzahl ähnlicher Geräte, die aber im grundlegenden Aufbau vergleichbar sind. In jüngster Zeit wurde eine weitere interessante Methode entwickelt, die sich auch der ORD bedient. In diesem Fall wurde die Messung der Drehung der Polarisationssebene mit einem cavity ring down Aufbau gekoppelt. Hierbei führt das nicht nur einmalige Durchtreten der Strahlung durch die Probe zu einer Verstärkung des Effektes. Der Vorteil ist, dass auch geringe Drehwerte durch die Kumulierung gut erfasst werden können. Ungünstigerweise ist es nötig, innerhalb der cavity vor den Spiegeln je ein Verzögerungsplättchen zu installieren, ansonsten würde sich der Effekt der Drehung über Hin- und Rückweg aufheben. Die so entwickelte Methode wurde als cavity ring down polarimetry bezeichnet.

Die Messgröße der ORD ist der Winkel θ , um den linear polarisiertes Licht beim Durchlaufen eines chiralen Mediums gedreht wird. Die Größen θ und $\Delta\varepsilon$ hängen folgendermaßen zusammen:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\theta}{3300}. \quad (\text{II-13})$$

II.3.2 Zirkulardichroismus (CD)

Komplementär zur Bestimmung der ORD verhält sich die Messung des Zirkulardichroismus, welcher durch die unterschiedlich starke Absorption von zirkular links und rechts polarisiertem Licht zustande kommt. Auf diesem Effekt basierend wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt. Zunächst sind die CD-Spektrometer zu erwähnen, welche inzwischen käuflich zu erwerben sind. Sie nutzen direkt die unterschiedliche Absorption von zirkular polarisiertem Licht und werden in einer Vielzahl von Anwendungen mit biologischen und anderen Proben eingesetzt. Eine weitere Methode, die sich des Zirkulardichroismus bedient, ist der fluoreszenzdetektierte Zirkulardichroismus (FD CD).^{44,45} Bei dieser Methode wird der Analyt mit zirkular polarisiertem Licht angeregt, jedoch nicht die Absorption sondern die Emission gemessen. Ein Vorteil dieser Anordnung ist, dass über die Fluoreszenz eine zusätzliche Selektivität auftritt, was ist vor allem in Proben mit einer Vielzahl von Chromophoren von Vorteil ist. Mittels FD CD gelangen Studien über den Zirkulardichroismus einzelner isolierter Moleküle.^{46,47} Neben der Information über die Absorption kann bei dieser Methode zusätzlich die Polarisation des emittierten Lichtes untersucht werden, bezeichnet als Zirkular Polarisierter Lumineszenz (CPL). Man kann also die Absorptions- und Emissionsübergänge auf die optische Aktivität hin untersuchen und somit Information über den Grund- und den angeregten Zustand erhalten. Ein Vergleich der Rotationsstärken von Absorption und Emission ist oftmals hilfreich, da die Änderung der Rotationsstärke direkt mit der Geometrieänderung zusammenhängt. Eine weitere Besonderheit besteht darin, dass durch die Absorption zirkular polarisierten Lichts eine Photos Selektion erfolgt. Dies spielt eine Rolle, wenn die Reorientierung der angeregten Moleküle langsamer erfolgt als die Emission. In diesem Fall wird dann aus einem anisotropen Ensemble emittiert. Durch die Photos Selektion ist es außerdem möglich in einer racemischen Probe einen Überschuss an einem Enantiomer im angeregten Zustand zu erzeugen. Das bedeutet, dass man

die optische Aktivität eines racemischen Gemisches untersuchen kann. Die CPL wurde zum Beispiel an dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten 3-Methylcyclopentanon durchgeführt.

Eine weitere Methode, die sich der unterschiedlichen Absorption von zirkular polarisiertem Licht bedient, ist der Photoelektronen-Zirkulardichroismus. Bei dieser Methode wird mit zirkular polarisiertem Licht ionisiert und dann aber nicht die Ionen, sondern die Elektronen untersucht.^{48,49} Hierbei lässt sich selbstverständlich die Gesamtzahl der Elektronen detektieren und daraus die Anisotropie bestimmen. Viel interessanter ist bei dieser Methode jedoch, die Elektronen ortsaufgelöst zu detektieren,^{50,51,52} wobei man nämlich eine räumlich anisotrope Verteilung erhält. Diese winkelaufgelöste Detektion der Elektronen bietet einen interessanten Effekt, da die Ursache anderer Natur ist als die reine Anisotropie der Absorption. Die anisotrope Winkelverteilung kann mit der elektrischen Dipolnäherung erklärt werden, weshalb der Effekt teilweise wesentlich stärker als der Zirkulardichroismus ist.

Eine technisch alternative Methode macht sich den unterschiedlichen Brechungsindex von optisch aktiven Substanzen zunutze. Ein linear polarisierter Lichtstrahl wird beim nicht senkrechten Durchtreten einer Grenzfläche von einem nicht chiralen Medium in ein chirales Medium in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Diese bestehen jeweils aus der einen und der anderen zirkularen Komponente. Diese Aufspaltung erfolgt unabhängig von der Länge des Weges im chiralen Medium. Nur die Grenzschicht ist von Bedeutung. Konstruiert man eine Kaskade von hintereinander gesetzten Küvetten, die abwechselnd zum Beispiel Luft und eine chirale Lösung enthalten, so kann man einen Lichtstrahl detektierbar aufspalten.⁵³ Da der Effekt sich mit der Zahl der Grenzflächen verstärkt, liegt es nahe die Küvetten zu miniaturisieren und eine sogenannte Küvettenkaskade zu benutzen.

Weitere Methoden, welche zur Untersuchung optischer Aktivität geeignet sind, beruhen auf nicht linearen Prozessen. Es sind hier Second Harmonic Generation (SHG)⁵⁴ und Raman Optical Activity (ROA)⁵⁵ zu erwähnen. Jedoch sind die Grundlagen der Effekte vom natürlichen Zirkulardichroismus verschieden, da es sich um nichtlineare Prozesse handelt. Gerade solche nichtlinearen Prozesse sind besonders interessant, da sie oftmals weitere oder sogar komplementäre Informationen bereithalten. Neben den zuvor genannten Methoden ist auch die Zweiphotonenabsorption ein solcher nichtlinearer Vorgang. Die Zweiphotonenabsorption lässt sich zudem leicht mit der eingesetzten Lasermassenspektrometrie durchführen.

II.3.3 Enantiosensitive Lasermassenspektrometrie (CDLAMS)

Die neu entwickelte Methode der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ist neben der eigenen Arbeit erst relativ wenig untersucht worden.^{56,57,58,98} Sie basiert auf der Grundlage des Zirkulardichroismus und stellt eine Kopplung der CD-Absorptionsspektroskopie mit der Massenspektrometrie dar. Wie zuvor erwähnt, kann die Anisotropie einer Probe nicht nur aus den Extinktionskoeffizienten bestimmt werden, sondern aus sämtlichen dazu proportionalen Größen. Bei einer Multiphotonenionisation ist die Absorptionsstärke dafür verantwortlich, wie viele Ionen mit einem links oder rechts zirkular polarisiertem Laserpuls erzeugt werden. Damit ist die Ionenzahl direkt proportional zum Extinktionskoeffizienten. Sei I die Zahl der mit einem Laserpuls generierten Ionen, so kann der Anisotropiefaktor g wie folgt dargestellt werden:

$$g = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} = \frac{\Delta I}{I}. \quad (\text{II-14})$$

Es ist also nur nötig, mit links und rechts zirkular polarisiertem Laserlicht zu ionisieren um den Anisotropiefaktor zu bestimmen. Dass hierbei die Gesamtzahl der Ionen keine Rolle spielt,

vereinfacht die Methode wesentlich. So beeinflussen Faktoren wie Probenmenge, Laserintensität oder Sensitivität der Detektion in erster Näherung das Ergebnis nicht, so lange sie für die beiden Messungen bei unterschiedlicher zirkularer Polarisation gleich sind.

Die Kopplung mit der Massenspektrometrie ist für analytische Anwendungen interessant. Die Selektivität einer Massentrennung ermöglicht die Messung der optischen Aktivität in Stoffgemischen ohne vorherige Auftrennung. Einzige Bedingung ist hier, dass sich der Analyt in seiner Masse von den übrigen Substanzen unterscheiden muss. Dann kann auf dem Massensignal des Analyten basierend selektiv dessen Anisotropiefaktor bestimmt werden.

Eine zusätzliche Selektivität entsteht aus der resonanten Multiphotonenionisation (REMPI). Diese erlaubt es durch geschickte Wahl der Wellenlänge einzelne Substanzklassen selektiv zu ionisieren. Liegt ein Analyt zum Beispiel in einem organischen Lösungsmittel vor, würde dies durch seinen großen Überschuss eventuell zu Detektionsproblemen führen. Absorbiert jedoch das Lösungsmittel nicht bei derselben Wellenlänge wie der Analyt, kann dieser durch die resonante Multiphotonenionisation zusätzlich selektiert werden.

III. Experimenteller Aufbau

III.1 Lichtquellen zur Photoionisation

Die Erzeugung der Ionen kann im Normalfall auf verschiedenen Wegen erfolgen. Eine Standardmethode ist dabei die Elektronenstoßionisation. Bei der enantioselektiven Massenspektrometrie muss allerdings die Ionisation mittels Photonen erfolgen denn nur durch zirkular polarisiertes Licht ist die Unterscheidung der Enantiomere durch ihre unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten für die beiden Polarisationsrichtungen möglich. Die Wahl eines Lasers mit bestimmter Wellenlänge erlaubt eine resonante Absorption über einen Zwischenzustand des Moleküls. Durch diese resonante Multiphotonenionisation erhält man eine zusätzliche Selektivität der Methode. So können einerseits bei ein und derselben Substanz unterschiedliche resonante Übergänge angesprochen werden. Durch geeignete Wahl der Wellenlänge können auch unterschiedliche Substanzen selektiv ionisiert werden. Da in der vorliegenden Arbeit sowohl verschiedene Substanzen als auch diverse resonante Übergänge untersucht wurden, kamen mehrere Lasertypen zum Einsatz. Gepulste Laser sind für eine Multiphotonenionisation im Flugzeitmassenspektrometer ideal, da sie eine hinreichende Pulsleistung zur Ionisation liefern. Außerdem kann bei gepulster Ionisation das Flugzeitmassenspektrometer unter konstanter Beschaltung betrieben werden. Da für die durchgeführten Experimente keine besonders hohe Zeitauflösung vonnöten ist, kann mit Laserpulsen im Nanosekundenbereich gearbeitet werden. Diese haben dabei noch den Vorteil, dass sie durch ihre geringere Bandbreite für die resonante Absorption eine höhere Selektivität ermöglichen.

III.1.1 Excimer-Laser

Das Excimer-Lasersystem Existar S der Firma TuiLaser liefert gepulste UV-Strahlung bei unterschiedlichen Wellenlängen, je nachdem mit welchem Gasgemisch der Laserkopf gefüllt wird. Im vorliegenden Fall wurde mit einer Argonfluorid-Mischung gearbeitet, welche eine Emission bei 193 nm aufweist. Die Gas Mischung stellt das aktive Lasermedium dar. Sie besteht aus dem Edelgas und einem geringen Anteil des Halogens (<0,2%). Die Gas Mischung kann bei der Firma Spectra Gases bezogen werden. Die Spezifikationen des austretenden Laserpulses zeigt folgende Tabelle.

Tabelle III-1: Spezifikationen des eingesetzten Excimer-Lasers

Wellenlänge [nm]	Maximale Pulsleistung [mJ]	Repetitionsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Strahlquerschnitt [mm]
193	8	1 – 200	10	8 x 10

III.1.2 Nd:YAG-Laser

Der eingesetzte Nd:YAG-Laser der Firma Spectron Laser Systems (Modell SL852G) kann durch Frequenzvervielfachung neben der fundamentalen Wellenlänge die höheren Harmonischen

liefern. Eine Verdoppler- und Verdreifacher-Einheit ist bereits in den Laser eingebaut. Die Vervielfacher-Einheiten enthalten KDP-Kristalle. Die Spezifikationen der austretenden Laserpulse zeigt folgende Tabelle.

Tabelle III-2: Spezifikationen des eingesetzten Nd:YAG-Lasers SL852G

Wellenlänge [nm]	Maximale Pulsleistung [mJ]	Repetitionsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Strahldurchmesser [mm]
1064	850	10	6	8
532	400			
355	200			

Der Nd:YAG-Laser wird eingesetzt um mit der Wellenlänge 532 nm den Farbstofflaser zu pumpen. Ein zweiter Nd:YAG-Laser der Firma Spectron Laser Systems (Modell SL456G) wird mit einer Verdoppler- und einer Vervierfachereinheit betrieben.

Tabelle III-3: Spezifikationen des eingesetzten Nd:YAG-Lasers SL456G

Wellenlänge [nm]	Maximale Pulsleistung [mJ]	Repetitionsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Strahldurchmesser [mm]
1064	460	10	6	8
532	190			
266	40			

Dieser Laser wird für Zweifarbexperimente zur Erzeugung des zweiten Laserstrahls mit anderer Wellenlänge eingesetzt. Dabei wird die Wellenlänge mit einem weiteren Vervielfacherkristall auf 213 nm verfünffacht. Dieser Kristall arbeitet durch Mischen der Fundamentalen mit der vierten Harmonischen. Von dieser Wellenlänge stehen dann ungefähr 5 mJ zur Verfügung.

Für spätere Experimente (Zweiphotonen-CD, Twin Peak, Naturstoffe) sind die Spectron Laser durch Hybridlaser (SpitLight Hybrid) der Firma InnoLas Laser ersetzt worden. Diese haben den Vorteil, dass sie bei höherer Repetitionsrate betrieben werden können und zudem wesentlich stabiler arbeiten. Die Hybridtechnologie vereint die Vorteile von diodengepumpten Nd:YAG-Stäben mit durch Blitzlampen gepumpten Stäben. Der Betrieb mit Dioden erlaubt eine höhere Pulsfrequenz. Zudem ist die Pumpleistung durch die Dioden wesentlich konstanter als die einer Entladung. Dadurch ist der austretende Laserstrahl von geringeren Puls zu Puls Schwankungen betroffen. Da jedoch die diodengepumpten Laserstäbe nur eine vergleichsweise geringe Energie produzieren können, wird ein Verstärkerstab mit einer Blitzlampe nachgeschaltet. Diese liefert dann genügend Energie. Wegen des stabileren Oszillators sind die Schwankungen jedoch nicht so intensiv wie bei rein blitzlampengepumpten Lasersystemen. Von diesen Hybridssystemen sind zwei vorhanden, die zum Pumpen zweier Farbstofflaser genutzt werden. Für Zweifarbexperimente kommen außerdem die Harmonischen bei 266 nm und 213 nm zum Einsatz. Die Spezifikationen der beiden Systeme zeigen folgende Tabellen.

Tabelle III-4: Spezifikationen des eingesetzten Hybrid-Nd:YAG-Lasers 1

Wellenlänge [nm]	Maximale Pulsleistung [mJ]	Repetitionsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Strahldurchmesser [mm]
1064	680	30	13	10
532	300			
355	190			

Tabelle III-5: Spezifikationen des eingesetzten Hybrid-Nd:YAG-Lasers 2

Wellenlänge [nm]	Maximale Pulsleistung [mJ]	Repetitionsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Strahldurchmesser [mm]
1064	450	30	11	10
532	200			
266	50			
213	12			

Für einige Messungen wurde ein vollständig diodengepumpter Laser (DPSS der Firma Innolas) eingesetzt. Dessen Spezifikationen gibt folgende Tabelle an.

Tabelle III-6: Spezifikationen des eingesetzten Dioden-Nd:YAG-Lasers

Wellenlänge [nm]	Maximale Pulsleistung [mJ]	Repetitionsrate [Hz]	Pulsdauer [ns]	Strahldurchmesser [mm]
1064	250	100	9	10
532	140			
266	25			

III.1.3 Farbstoff-Laser

Der primär eingesetzte Farbstoff-Laser ist ein Hydra Narrowscan der Firma GWU Lasertechnik, welcher durch Sirah Laser- und Plasmatechnik auf die Spezifikationen eines Cobra Stretch umgerüstet wurde. Der zugängliche Bereich umfasst 350 bis 740 nm, das Gitter weist 2400 Linien pro Millimeter auf. Die Auflösung beträgt 0,0027 nm (bei 450 nm). Der Farbstofflaser wurde zur Erzeugung von Wellenlängen im Bereich von 580 bis 700 nm eingesetzt. Um diesen Wellenlängenbereich abzudecken werden als Farbstoffe unterschiedliche Rhodamine, DCM und Pyridine verwendet. Die austretende Strahlung im sichtbaren Bereich wird mittels eines KDP-Verdopplerkristalls in UV-Strahlung konvertiert, welche zur Ionisation benötigt wird.

Ein zweiter Farbstofflaser ist der Pulsare der Firma Fine Adjustment. Dieser weist eine Doppelgitter-Anordnung (Littrow-Anordnung) auf. Die Linienzahlen der optischen Gitter liegen bei 2400 und 1800 Linien pro Millimeter. Die Auflösung beträgt 0,0010 nm (bei 450nm), der Wellenlängenbereich 400 – 900 nm. Der Laser ist mit einer Verdoppler- und einer zusätzlichen Verdreifachereinheit (DTMS) ausgestattet. Sämtliche Vervielfacherkristalle sind BBO-Kristalle. Eine Besonderheit des Pulsare ist seine Ausstattung mit einer Bethune-Zelle als Verstärkerküvette. Diese weist im Gegensatz zu den konventionellen Rechteckküvetten ein

gleichmäßig rundes Strahlprofil auf, welches durch die zylinderförmige Küvettenform zustande kommt.

III.2 Polarisation

III.2.1 Polarisation von Lichtquellen

Die bedeutendste natürliche Lichtquelle des Universums ist die Sonne. Daneben hat der Mensch eine Vielzahl an künstlichen Lichtquellen entworfen, wie zum Beispiel Glühlampen, Halogenlampen oder Leuchtdioden. Jede dieser gewöhnlichen Lichtquellen besteht aus einer Vielzahl von einzelnen atomaren Strahlern, welche jeweils einzelne elektromagnetische Wellenzüge aussenden. Die atomaren Strahler sind Systeme, die in beliebiger Form in einen angeregten Zustand versetzt wurden. Um ihre Energie wieder abzugeben, emittieren sie elektromagnetische Strahlung in Form eines sogenannten einzelnen Wellenzuges. Die Emission eines einzelnen Überganges ist die kleinste quantifizierbare Lichtmenge und wird als Photon bezeichnet. Das Photon kann aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus sowohl mit den Eigenschaften einer elektromagnetischen Welle als auch in Form eines Teilchens in Erscheinung treten. Die gesamte Emission der Lichtquelle besteht aus einer Vielzahl dieser Photonen. Bei der Beschreibung des Lichtes muss unterschieden werden, ob die Eigenschaften des ganzen Ensembles oder nur des einzelnen Photons eine Rolle spielen. So sind die Charakteristika eines Lasers, nämlich Monochromie, Kohärenz, Parallelität des Strahles und Polarisation nur für eine Gruppe von Photonen von Bedeutung. Ob die Strahlung monochromatisch ist hängt von der Art der vorhandenen atomaren Strahler ab. Der emittierende Übergang bestimmt die Wellenlänge und damit die Energie des Photons. Das einzelne Photon ist natürlich immer monochromatisch. Im Ensemble erhält man monochromatisches Licht entweder durch Lichtquellen, deren atomare Strahler alle ein und denselben Übergang vollziehen, oder durch nachträgliche Wellenselektion über optische Elemente. Die Kohärenz des Laserlichtes lässt sich durch die stimulierte Emission erreichen. Die Polarisation ist eine der komplexesten Eigenschaften elektromagnetischer Strahlung. In einer Lichtquelle sind die atomaren Strahler normalerweise willkürlich ausgerichtet. Dies führt dazu, dass keine resultierende Polarisation des Ensembles vorhanden ist. In diesem Fall spricht man von unpolarisiertem Licht. Im Gegensatz zu Lichtquellen, die unpolarisiertes Licht aussenden, sind spezielle Lichtquellen wie die meisten Laser bereits polarisiert. Das primär im Oszillator eines Festkörperlaser emittierte Licht der atomaren Strahler ist zwar immer noch zufällig polarisiert, jedoch wird durch optische Elemente bei der Güteschaltung eine lineare Polarisation erreicht. Damit ist das Licht des Lasers entweder waagrecht oder senkrecht polarisiert, was durch unterschiedliche optische Aufbauten und eventuelle Vervielfachungsprozesse variieren kann. Ebenso liefern Farbstofflaser linear polarisiertes Licht. Deren Polarisationsrichtung hängt nicht von der primären Emission der Farbstoffmoleküle ab sondern von der Ausrichtung des wellenlängenselektierenden Gitters. Eine Ausnahme bilden die Excimer-Laser. Diese liefern kein linear polarisiertes Licht und müssen daher erst linear polarisiert werden. Da für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie immer zirkular polarisiertes Licht benötigt wird, muss zusätzlich noch das linear polarisierte Licht in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt werden. Wie im Falle der Monochromie ist ein einzelnes Photon immer polarisiert. Im Teilchenbild bewegt sich das Photon mit Lichtgeschwindigkeit in Richtung des Propagationsvektors k vorwärts und rotiert dabei mit seinem Eigendrehimpuls, dem Spin.⁵⁹

Dieser Spin ist $+\hbar$ oder $-\hbar$, da es sich bei dem Photon um ein Boson handelt. Der Eigendrehimpuls liegt in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Daraus ergibt sich, dass ein Photon links oder rechts herum rotieren kann.

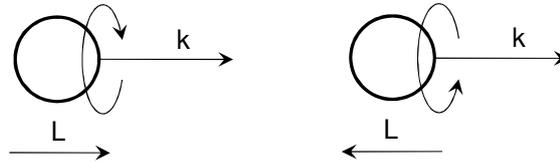


Abbildung III-1: Polarisationszustände eines einzelnen Photons, L: Drehimpulsvektor, k: Propagationsvektor

Der Drehimpulsvektor L kann entweder parallel oder antiparallel zum Propagationsvektor k ausgerichtet sein (siehe Abbildung III-1). Der resultierende elektromagnetische Feldvektor wird von dem Spin beeinflusst und rotiert daher ebenso. Die Polarisation eines einzelnen Photons ist daher links oder rechts zirkular. Da jedoch eine Lichtquelle gleich viele links und rechts zirkular polarisierte Photonen aussendet, kommt es zur Überlagerung. Zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Wellen überlagern bei gleicher Amplitude unabhängig von ihrer Phasendifferenz zu einer linear polarisierten ebenen Welle. Diese einzelnen ebenen Wellen können dann wiederum überlagern und in unpolarisiertes, linear oder zirkular polarisiertes Licht resultieren. Für die Beschreibung der Polarisation wird im Normalfall von der Überlagerung ebener Wellen ausgegangen, die senkrecht aufeinander stehen.

III.2.2 Licht als elektromagnetisches Feld

Die elektromagnetische Strahlung besteht aus einer elektrischen und einer magnetischen Komponente, dem elektrischen Feld E und dem magnetischen Feld B . Diese beiden stehen immer senkrecht aufeinander und befinden sich in Phase. Das Kreuzprodukt der beiden Komponenten zeigt in die Fortpflanzungsrichtung der Welle. Um die Polarisation zu beschreiben betrachtet man meist nur das elektrische Feld einer ebenen Welle. Das elektrische Feld der Welle schwingt senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung. Die Polarisation des Lichtes beschreibt die zeitliche Entwicklung des E -Feldes der Welle. Liegt der schwingende E -Vektor einer Welle immer in der gleichen Ebene, so liegt eine linear polarisierte Welle vor.

Jede linear polarisierte Welle ist aus zwei orthogonalen Komponenten darstellbar. Die resultierende Welle ergibt sich dann durch die Addition der beiden Komponenten. Diese Komponenten lassen sich mit folgendem Ansatz beschreiben:⁵⁹

$$E_x(z, t) = \hat{i}E_0 \cos(kz - \omega t) \quad (\text{III-1})$$

$$E_y(z, t) = \hat{j}E_0 \cos(kz - \omega t + \varepsilon) \quad (\text{III-2})$$

Das resultierende Feld ist dann

$$E = (\hat{i}E_{0x} - \hat{j}E_{0y}) \cos(kz - \omega t) \quad (\text{III-3})$$

Dabei ist k der Propagationsvektor und ε der Phasenunterschied zwischen den orthogonalen Komponenten. Ist ε null oder $\pm\pi$, so laufen beide Komponenten in Phase beziehungsweise um 180° außer Phase und die resultierende Welle ist linear polarisiert.

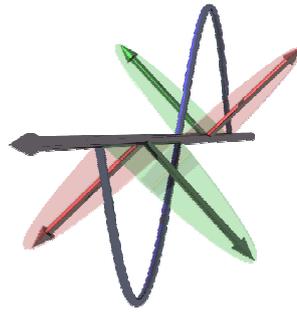


Abbildung III-2: Linear polarisiertes Licht im Wellenbild, rot und grün: orthogonale Komponenten ohne Phasenverschiebung, blau: resultierender Feldvektor

Ist ϵ im anderen Extremfall $-\pi/2$, so erhält man

$$E_x(z, t) = \hat{i}E_0 \cos(kz - \omega t) \quad (\text{III-4})$$

$$E_y(z, t) = \hat{j}E_0 \sin(kz - \omega t) \quad (\text{III-5})$$

Mit der resultierenden

$$\mathbf{E} = E_0 [\hat{i} \cos(kz - \omega t) + \hat{j} \sin(kz - \omega t)] \quad (\text{III-6})$$

Der resultierende elektrische Feldvektor dreht sich im Uhrzeigersinn mit der Kreisfrequenz ω beim Blick auf die entgegenkommende elektromagnetische Welle. Beim Fortschreiten um eine Wellenlänge hat der Feldvektor \mathbf{E} genau eine Umdrehung ausgeführt. Es handelt sich hier um eine rechts zirkular polarisierte Welle. Ist ϵ gleich $+\pi/2$ erhält man eine links zirkular polarisierte Welle.



Abbildung III-3: Zirkular polarisiertes Licht im Wellenbild, links: links zirkular polarisiertes Licht, rechts: rechts zirkular polarisiertes Licht

Zirkular polarisierte Wellen haben immer eine konstante Amplitude des resultierenden Feldvektors. Zwischen den beiden Extremfällen existieren sämtliche Zwischenfälle. Das bedeutet, dass der Phasenunterschied weder π noch $\pi/2$ ist. Die resultierende Welle ist elliptisch polarisiert. Der Unterschied der elliptischen Welle ist, dass zusätzlich zur Rotation die Amplitude des resultierenden Vektors nicht mehr konstant ist.

III.2.3 Linearpolarisatoren

Um aus zufällig polarisiertem Licht polarisiertes Licht zu erzeugen bedient man sich eines Polarisators. Dieser wandelt das Licht in den gewünschten Polarisationszustand um. Der Mechanismus zur Erzeugung von Polarisation basiert auf einer von vier möglichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten: Streuung, Reflexion, Dichroismus und Doppelbrechung.⁵⁹

Polarisation durch Streuung

Die Erzeugung von linear polarisiertem Licht durch Streuung tritt zum Beispiel in der Atmosphäre auf. Wesentlich ist die Stellung zwischen Lichtquelle, streuendem Partikel und Beobachter. Im rechten Winkel zur Sonne ist das an der Atmosphäre gestreute Licht maximal polarisiert. Da die Streuung von der Wellenlänge abhängt, wird vom Gesamtspektrum der Sonne das blaue Licht am effektivsten gestreut. Dieser Effekt wird zum Beispiel in der Raman-Spektroskopie ausgenutzt, ist aber zur gezielten Erzeugung von polarisiertem Licht nicht brauchbar.

Polarisation durch Reflexion

Trifft Licht auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes, so wird es transmittiert oder reflektiert. Das Reflexionsvermögen der Grenzfläche hängt von der Polarisation des einfallenden Lichtes ab sowie dem Einfallswinkel. Die mathematische Beschreibung des Vorgangs erfolgt mit den Fresnelschen Formeln. Die Fresnelschen Formeln geben Reflexion und Transmission für zur Grenzfläche parallel und senkrecht polarisiertes Licht an. Aus den Fresnelschen Formeln ergibt sich, dass ein Winkel existiert, in dem senkrecht zur Oberfläche polarisiertes Licht vollständig transmittiert wird, während parallel polarisiertes Licht teilweise reflektiert wird. Dieser sogenannte Brewsterwinkel ergibt sich zu

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right). \quad (\text{III-7})$$

Für den Übergang von Luft auf Quarz ist der Brewsterwinkel 56° . Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um linear polarisiertes Licht zu erhalten. Wird unpolarisiertes Licht auf eine Quarzglasplatte im Brewsterwinkel gelenkt, so ist der reflektierte Strahl vollständig parallel zur Oberfläche polarisiert. Der transmittierte Strahl ist allerdings nicht vollständig senkrecht polarisiert. Jedoch kann man durch einen Satz mehrerer Glasplättchen hintereinander erreichen, dass sämtliche parallelen Anteile reflektiert werden und der transmittierte Strahl dann annähernd vollständig senkrecht zur Oberfläche polarisiert ist. Außerdem gibt es die Möglichkeit, nicht ein einfaches Quarzplättchen zu verwenden sondern dieses zusätzlich für die gewünschte Wellenlänge zu beschichten. In diesem Fall kann mit einer einzelnen Oberfläche eine vollständige Auftrennung in parallele und senkrechte Polarisation erfolgen. Solche Polarisatoren werden als Dünnschichtpolarisatoren angeboten (siehe Abbildung III-4) und sind geeignet um linear polarisiertes Licht zu erzeugen. Dabei ist der Vorteil, dass beide Polarisationsrichtungen ohne Absorptionsverluste zur Verfügung stehen. Bei geeignetem Quarzsubstrat sind diese Polarisatoren auch im fernen UV-Bereich einsetzbar. Ein Dünnschichtpolarisator ist die einzige Möglichkeit, den eingesetzten Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm linear zu polarisieren. Der einzige Nachteil des Polarisators ist der Austritt der Strahlen im Winkel von 68° zueinander. Allerdings lässt sich der Winkelfehler durch ein 60° -Prisma annähernd ausgleichen.

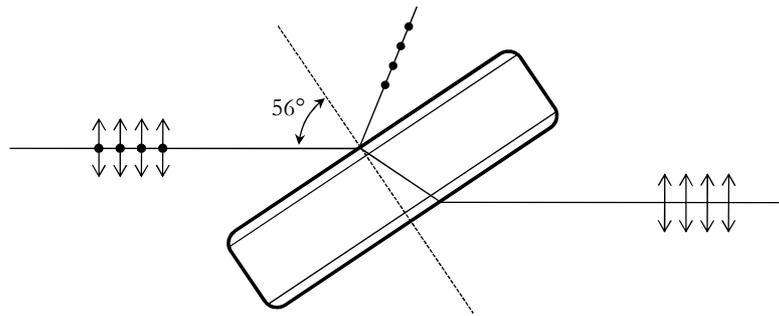


Abbildung III-4: Dünnschichtpolarisator zur Erzeugung linear polarisierten Lichtes durch Einfall im Brewster-Winkel

Polarisation durch linearen Dichroismus

Der dichroitische Polarisator beruht auf der selektiven Absorption einer der orthogonalen Komponenten des einfallenden Lichtes. Die andere Komponente wird transmittiert. Der dichroitische Polarisator ist damit anisotrop. Im einfachsten Fall kann ein solcher Polarisator als Gitterpolarisator gebaut sein. Ein solcher Gitterpolarisator ist nur senkrecht zum Gitter transparent, während die zum Gitter parallele Komponente ausgelöscht wird. Nach diesem Prinzip funktioniert auch das Polaroidfilter. Die erste dichroitische Folie wurde mit einer synthetischen dichroitischen Substanz hergestellt, dem Herapathit.⁶⁰ Später wurde die Folie aus gestreckten Polyvinylalkoholmolekülen, an welche Iod gebunden ist, erzeugt. Die langgestreckten Moleküle wirken dann als Gitter. Mit dichroitischen Polarisatoren lässt sich linear polarisiertes Licht erzeugen, allerdings kein zirkular polarisiertes Licht. Diese Polarisatoren sind nur für sichtbares Licht von nicht zu hoher Intensität geeignet. Daher kommen sie in der Laserspektroskopie nicht zum Einsatz, sehr wohl aber im Alltag zum Beispiel in LCD-Bildschirmen und in der Fotografie.

Polarisation durch Doppelbrechung

Der Effekt der Doppelbrechung kommt durch den linearen Dichroismus eines Mediums zustande. Für optische Elemente geeignete Medien sind optisch anisotrope Kristalle. Solche Kristalle weisen unterschiedliche Brechungsindizes in zwei Raumrichtungen auf. Der wichtigste Vertreter ist der Kalkspat. Ein Kalkspatrhomboeder weist zwei stumpfe Ecken auf, deren Verbindungsachse die optische Achse des Kristalls ist. Die Winkel der Flächen sind $78^{\circ}5'$ und $101^{\circ}55'$. Eine ebene Welle, die senkrecht zum Hauptschnitt polarisiert ist, durchläuft den Kristall gradlinig. Eine parallel zum Hauptschnitt polarisierte Welle dagegen besitzt Anteile des E-Feldes parallel und senkrecht zur optischen Achse. Diese breiten sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus. Die Welle wird beim Durchgang durch den Kristall seitlich verschoben. Wenn das einfallende Licht beide Komponenten enthält, so werden sie nach ihrer Polarisation aufgespalten (siehe Abbildung III-5) und man erhält zwei orthogonale, linear polarisierte Strahlenbündel.

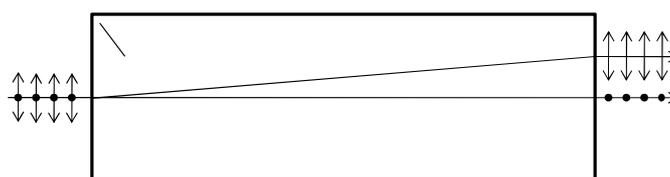


Abbildung III-5: Kalkspat-Polarisationsstrahlteiler zur Erzeugung linear polarisierten Lichtes

Neben Kalkspat sind unter anderem Turmalin, Quarz und Rutil doppelbrechend. Mit diesem Prinzip, dass die Brechungsindizes für die beiden Polarisierungen unterschiedlich sind, lassen sich diverse Polarisatoren entwerfen. Verschiedene Prismen, wie Nicol-, Glan-Focault-, Thompson- oder Wollaston-Prismen beruhen auf demselben Bauprinzip. Es handelt sich um Würfel aus dem doppelbrechenden Material, welche diagonal durchgeschnitten werden und anschließend wieder zusammengefügt. Je nach Ausführung unterscheiden sich die Austrittswinkel der beiden linear polarisierten Strahlkomponenten. Diese Prismen werden in vielfachen Formen angeboten. Ein Nachteil dieser Polarisatoren ist, dass sie bedingt durch das Material nur begrenzt im UV-Bereich eingesetzt werden können. Daher sind sie für die Polarisation des Excimer-Lasers nicht geeignet. Allerdings wurde ein Polarisationsstrahlteilerwürfel eingesetzt, um die Leistung des linear polarisierten Farbstofflasers einzustellen. Da die Ausrichtung der Polarisierungsebene bezüglich der Achse des Kristalls eine Rolle spielt, kann durch Drehen des Strahlteilers oder der linearen Polarisationsrichtung eine Modulation der transmittierten Intensität erreicht werden.

III.2.4 Phasenschieber/Verzögerer zur Zirkularpolarisation

Liegt linear polarisiertes Licht vor, so schwingt der Feldvektor des elektrischen Feldes in einer Ebene. Die beiden Teilkomponenten oder Phasen, in die sich der Vektor zerlegen lässt, haben eine Phasenbeziehung von null oder auch π . Wird nun eine der beiden Phasen um einen gewissen Betrag verschoben, erhält man elliptisch oder zirkular polarisiertes Licht. Für zirkular polarisiertes Licht muss die Phase um 90° verschoben werden, entsprechend $\pm\pi/2$ für links- oder rechts zirkular polarisiertes Licht. Dies entspricht einer Verschiebung um eine viertel Wellenlänge, daher werden diese Verzögerer als $\lambda/4$ -Verzögerer bezeichnet. Solche Verzögerer können aus doppelbrechendem Material gefertigt werden. Dazu wird zum Beispiel Kalkspat so geschnitten, dass die optische Achse senkrecht auf vorderer und hinterer Oberfläche steht. Das E-Feld des einfallenden Lichtes steht damit senkrecht zur optischen Achse. Der Kristall hat in Transmissionsrichtung eine schnelle und eine langsame Achse, was durch die unterschiedlichen Brechungsindizes zustande kommt. Eine Welle, die auf der langsamen Achse laufen muss, wird gegenüber einer Welle auf der schnellen Achse verzögert. Wenn man nun das linear polarisierte Licht auf 45° zwischen die schnelle und langsame Achse einrichtet, läuft eine der beiden Teilphasen gerade auf der schnellen Achse, die andere auf der langsamen. Auf diese Weise kommt eine Phasendifferenz zustande. Welche der beiden Komponenten verzögert wird und ob somit rechts- oder links zirkular polarisiertes Licht entsteht, hängt von der Ausrichtung der schnellen Achse bezüglich der einfallenden Linearpolarisation ab. Durch einen Wechsel zwischen $+45^\circ$ und -45° kann zwischen beiden Polarisationsrichtungen gewechselt werden. Die Phasenverschiebung ist bei einer Platte der Dicke d und dem Unterschied der Brechungsindizes Δn :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n. \quad (\text{III-8})$$

Wenn der Kristall die Dicke von $\lambda/4$ hat, wird gerade um $\lambda/4$ (für $\Delta n = 1$) verzögert. Selbstverständlich ist es schwierig einen derart dünnen Kristall herzustellen, daher werden so viele ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge hinzugezählt, bis eine Dicke des verzögernden Materials von 0,1 bis 0,2 mm erreicht wird. Da Kalkspat als zu bearbeitendes Material sehr brüchig ist, wird Glimmer oder MgF_2 eingesetzt oder Quarzglas, obwohl dessen Doppelbrechung gering ist. Durch eine Kombination verschiedener dünner Plättchen lassen sich zudem Verzögerer herstellen, die nicht nur für eine einzelne Wellenlänge geeignet sind sondern über

größere Wellenlängenbereiche einsetzbar sind. In der Arbeit wurden für die Erzeugung von zirkular polarisiertem Licht achromatische Verzögerungsplättchen verwendet. Für die Zirkularpolarisation des Excimer-Lasers wurden zero-order Plättchen eingesetzt. Sämtliche Verzögerer wurden von der Firma B. Halle bezogen.

Eine alternative Möglichkeit, achromatisch zirkular polarisiertes Licht herzustellen wäre der Einsatz eines Fresnel-Rhombus. Dieser erreicht durch eine zweifache Totalreflexion im Winkel von $54,6^\circ$ im Inneren eines Parallelepipeds eine Phasenverschiebung von 90° . Der wesentliche Nachteil ist jedoch der Strahlversatz, der durch das Parallelepipede zustande kommt. Dies ist vor allem bei dem benötigten Wechsel der Polarisationsrichtung von links zirkular nach rechts zirkular ungeeignet.

Selbstverständlich können bei den Verzögerern Phasenverschiebungen von beliebiger Größe erreicht werden. Eine weitere oft eingesetzte Verzögerung ist $\lambda/2$. Diese wäre quasi durch ein doppelt so dickes Plättchen oder zwei Parallelepipede hintereinander zu erreichen. Für die Leistungsreihen wurde ein solcher $\lambda/2$ -Rhombus der Firma B. HALLE eingesetzt, der in Kombination mit dem zuvor genannten Strahlteiler eine Leistungseinstellung ermöglicht.

Der Wechsel der Polarisation von zirkular links nach zirkular rechts wurde im Experiment durch das bereits angesprochene Drehen eines $\lambda/4$ -Plättchens um 90° bewerkstelligt. Dazu ist das Plättchen in eine Halterung montiert, die über einen Zahnriemen mit einem Schrittmotor bewegt werden kann. Folgende Abbildung zeigt ein achromatisches Verzögererplättchen für den Bereich 180 bis 300 nm in der Halterung.

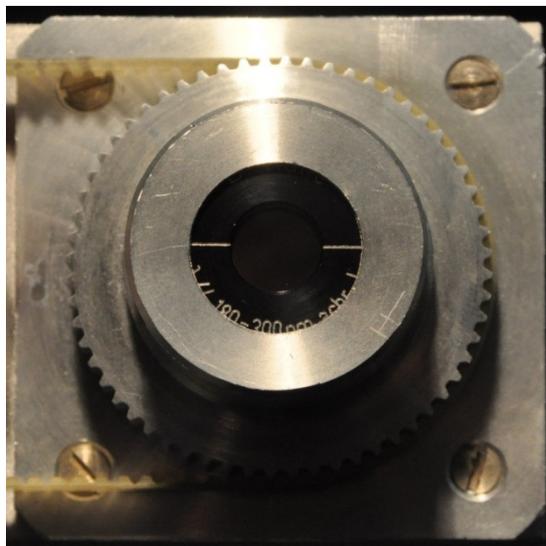


Abbildung III-6: Achromatisches Verzögerer-Plättchen für den Wellenlängenbereich 180 – 300 nm der Firma B. HALLE in einer über einen Zahnriemen drehbaren Fassung, schnelle optische Achse durch weiße Markierung angegeben

Die schnelle optische Achse ist durch die Markierung angezeigt. Wird diese parallel oder senkrecht zur Polarisations Ebene des Lasers ausgerichtet, passiert das Licht den Verzögerer unbeeinflusst. Wird die optische Achse dagegen um 45 Grad gedreht, erzeugt der Verzögerer je nach Ausrichtung links oder rechts zirkular polarisiertes Licht. Der Schrittmotor besitzt eine Schrittzahl von 12800 pro Umdrehung. Befindet sich das Plättchen zum Beispiel bei der Motorstellung 3200 in seiner nicht verzögernden Position, muss zwischen der Position 1600 und

4800 umgeschaltet werden, um von zirkular links auf zirkular rechts zu wechseln. Mit der geeigneten Ansteuerungselektronik lässt sich der Schrittmotor seriell ansteuern. Der Vorteil dieser Methode ist, dass sie durch den einfachen Aufbau vergleichsweise preiswert ist. Der Nachteil besteht darin, dass sehr schnelle Polarisationswechsel zum Beispiel von Laserpuls zu Laserpuls nicht möglich sind. Außerdem ist die Drehung des Plättchens in der Fassung eventuell Quelle von systematischen Fehlern.

Der Polarisationswechsel des zirkular polarisierten Lichtes ein und desselben Laserstrahls im twinpeak-Aufbau erfolgt an einem dichroitischen Spiegel. Die Reflexion an einem solchen Spiegel führt bei senkrechtem Einfall dazu, dass beispielsweise aus links zirkular polarisiertem Licht rechts zirkular polarisiertes Licht wird. Dies wird dadurch verursacht, dass der Propagationsvektor des Lichtes um 180° bezüglich der beiden orthogonalen linearen Komponenten (siehe Kapitel III.2.2) gedreht wird. Aus der Definition der Zirkularpolarisation ergibt sich damit durch die Reflexion ein Wechsel der Polarisationsrichtung.

III.3 Flugzeitmassenspektrometer (TOFMS)

Ein Flugzeit-Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle zur Erzeugung der Ionen und einer Ionenoptik zur Massenselektion. Das Spektrometer benötigt zudem eine geeignete Probenezuführung, welche die zu vermessenden Substanzen in die Ionenquelle in der Vakuumapparatur befördert. Ein Ionendetektor erzeugt das analoge Signal zur Auswertung. Sämtliche Komponenten müssen für die jeweilige Anwendung angepasst werden.

III.3.1 Probenezuführung

Die Probenezuführung hat die Aufgabe, die zu vermessende Substanz in gasförmiger Form an dem Ort der Ionisation freizusetzen. Dabei ist zunächst zu unterscheiden ob die Proben gasförmig, flüssig oder fest vorliegen. Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Substanzen sind Großteils flüssig und müssen daher erst verdampft werden. Für die eingesetzte Methode sind folgende Punkte für eine geeignete Gaszuführung von besonderer Bedeutung.

- Gleichmäßige Freisetzung der Probe
- Dosierbarkeit der Gasmenge
- Referenz und Probe gleichzeitig dosierbar
- Rascher Substanzwechsel möglich
- Vermeidung von Puls zu Puls Schwankungen

Für eine *gleichmäßige Freisetzung der Probe* kann die Triebkraft zur Verdampfung entweder extern durch Aufheizen bereitgestellt werden oder aber der im Spektrometer herrschende Unterdruck sorgt bereits für eine hinreichende Verdampfung. Der Druckabfall vom Probengefäß bis ins Spektrometer kann durch eine geeignete Wahl des Querschnittes der Zuführung modifiziert werden. Die Proben werden in Quarzglasampullen vorgelegt, welche direkt an das Zuführungssystem angeschlossen werden können. Das Zuführungssystem besteht aus Edelstahlrohren (Swagelok-System 6 mm) mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Erst kurz vor dem Ionisationsort verjüngt sich das Zuführungssystem auf eine Kapillare mit einem Durchmesser von 0,1 bis 1 mm.

Die *Dosierbarkeit* wurde durch die Abtrennung des Probengefäßes mittels eines Dosierventils erreicht. Neben den Dosierventilen kamen auch einfache Quetschhähne zum Einsatz, mit denen der offene Querschnitt eines Kunststoffschlauches eingestellt werden kann. Diese Methode der Dosierung ist vor allem dann von Vorteil, wenn die Substanzen wie im Falle der Ketone das Dichtungsmaterial der Ventile angreifen. Je nach Öffnungsquerschnitt führt der Druckabfall zu einem variablen Gasdurchsatz. Zwischen Dosierventil und Vakuumapparatur befindet sich ein weiteres vakuumdichtes Absperrventil, da Dosierventile im Allgemeinen nicht vakuumdicht sind. Mit diesem Aufbau kann erreicht werden, dass der Dampfdruck der Substanz zu einer Verdampfung in der gewünschten Menge führt.

Die *gleichzeitige Dosierung von Probe und Referenz* gelingt durch den Einbau eines T-Stückes, an welches zwei Glasampullen angeschlossen werden können. Besitzt jede Ampulle einen eigenen Quetschhahn, können Unterschiede im Dampfdruck der Substanzen einfach durch Anpassung des Rohrquerschnittes ausgeglichen werden.

Um einen *raschen Substanzwechsel* zu ermöglichen, wurde der Weg zwischen Probenhalter und Kapillare möglichst kurz gehalten. Durch das relativ einfach gehaltene Zuführungssystem sind Memory-Effekte gering.

Zur *Vermeidung von Puls zu Puls Schwankungen* wurde auf den Einsatz eines gepulsten Ventils verzichtet. Ein gepulstes Ventil erfordert eine präzise Triggerung und eine reproduzierbare Öffnungszeit bei konstantem Durchfluss. Da die Einführung weiterer möglicher störanfälliger Komponenten möglichst vermieden werden muss, wurde auf eine gepulste Gaszufuhr verzichtet. Bei hohen Repetitionsraten ist der Nachteil der erhöhten Gaslast durch ein effusives System ohnehin weniger bedeutend. Eine Kombination von gepulstem Ventil und Skimmer zur Erzeugung eines molekularen Überschallstrahls kam in diesem Aufbau nur probenhalber zum Einsatz. Der wesentliche Grund ist ein Bedarf an hohen Ionenzahlen um überhaupt eine Bestimmung des Zirkulardichroismus mit einer akzeptablen Nachweisgrenze sicher zu stellen. Selbstverständlich wäre für die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen ein solches System interessant, jedoch wird dieser Vorteil mit einem hohen Verlust an Signalintensität bezahlt, welcher eine sinnvolle Messung des Zirkulardichroismus nahezu unmöglich macht.

III.3.2 Ionenquelle/Ionenoptik

Die Ionenoptik ist in Form eines linearen Flugzeitmassenspektrometers nach WILEY und MCLAREN angeordnet.⁶¹ Der gesamte Aufbau wurde so einfach wie möglich gehalten, um weitere Parameter die zu statistischen und systematischen Schwankungen führen können möglichst zu vermeiden. Zu erwähnen ist die Beschaltung der Abzugsplatten. Diese wurde anders als im Normalfall gewählt, um die Kapillare direkt durch die Repellerplatte führen zu können ohne diese isolieren zu müssen. Daher ist im vorliegenden Fall die Repellerplatte auf Masse gelegt und die Driftstrecke auf dem höchsten Potential. Um Störungen des Feldes in der Driftstrecke zu vermeiden, wird zwischen Anfangs- und Endplatte ein auf gleicher Spannung liegendes Rohr eingebaut. Des Weiteren wurde auf eine Optimierung der Abzugsfelder durch den Einbau von Gittern in den Transmissionsöffnungen für die Ionen verzichtet. Da für die Messung der Anisotropie die Ionenzahl eine bedeutende Rolle spielt, muss diese möglichst hoch sein. Gitter dagegen würden die Transmission verringern und die ohnehin geringen Ionenzahlen herabsetzen. Aus demselben Grund wurde die Driftstrecke relativ kurz gehalten, um Verluste durch die Ausdehnung der Ionenwolke senkrecht zur Flugrichtung gering zu halten.

Das eingesetzte Flugzeitmassenspektrometer wurde ausgehend vom primären Aufbau mehrfach modifiziert. Den ersten Aufbau zeigt folgende Abbildung.

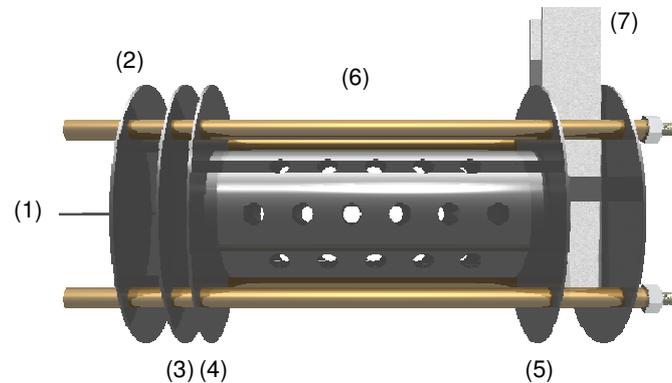


Abbildung III-7: Konstruktionsskizze des linearen TOFMS mit inverser Beschaltung, Details siehe Text

Die Probenezuführung erfolgt über eine Kapillare (1) durch die Repellerplatte (2). Die Repellerplatte wird von zwei Abzugsblenden (3) und (4) gefolgt, an welchen die Beschleunigungsspannungen anliegen. Die Driftstrecke zwischen den Blenden (4) und (5) ist feldfrei, da beide Blenden auf gleichem Potential liegen. Um Feldfreiheit zu gewährleisten, ist ein Hohlzylinder (6) eingefügt, der auf demselben Potential liegt. Die Bohrungen dienen einem verbesserten Gasaustausch zwischen Driftstrecke und übriger Vakuumapparatur. Hinter der abschließenden Blende (5) ist der Detektor (7) montiert. Dies ist zunächst ein Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden. Folgende Abbildung zeigt den Blick durch die Ionenquelle entlang zweier gegenüberliegender Eintrittsfenster.

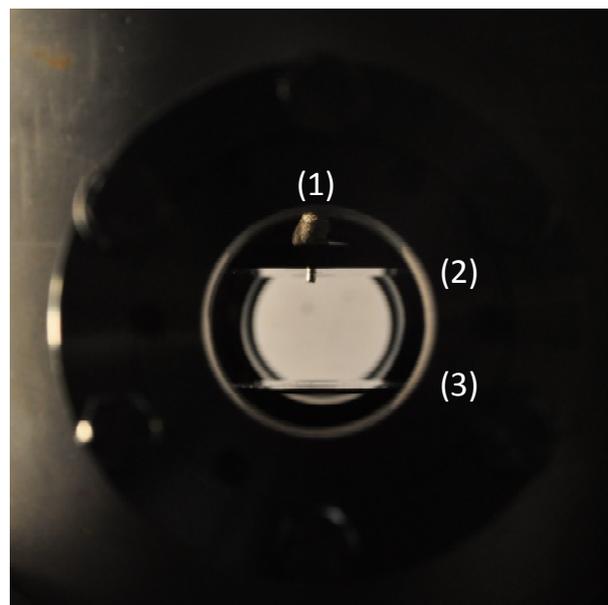


Abbildung III-8: Blick durch die Ionenquelle mit Kapillare (1), Repeller (2) und erster Abzugsplatte (3)

An Position (2) und (3) befinden sich der Repeller und die erste Abzugsblende. Durch den Repeller ist die Kapillare (1) für den effusiven Gaseinlass geführt. Die Kapillare weist einen

Außendurchmesser von 1,5 mm und einen Innendurchmesser von 0,5 mm auf. Die Kapillare ist mit Heizband umwunden, um durch Erwärmen eine Kondensation der Analyten zu vermeiden. Dieser Aufbau wurde im Zuge der Arbeit um eine weitere Beschleunigungsstufe erweitert, da dies eine größere Flexibilität bei der Wahl der Potentiale erlaubt. Um die Auflösung des Massenspektrometers zu erhöhen wurde zudem die feldfreie Driftstrecke verlängert. Einen Überblick über die unterschiedlichen eingesetzten Aufbauten gibt folgende Tabelle.

Tabelle III-7: Abmessungen und Spannungskonfigurationen der eingesetzten TOFMS-Apparaturen

	TOFMS I		TOFMS II		TOFMS III	
	Länge [mm]	Potential [V]	Länge [mm]	Potential [V]	Länge [mm]	Potential [V]
Beschleunigungs- strecken	13	-400	20	-405	20	-550
	13	-1000	13	-445	13	-300
	10	+100	13	-1450	10	-1100
Driftstrecke	124	0	220	0	430	0
Detektor	SEV		MCP		MCP	

Wesentlicher Bestandteil von TOFMS II und III ist die verlängerte Driftstrecke, welche zu einer verbesserten Auflösung führt. Das TOFMS II wurde für die twinpeak-Methode aufgebaut und für sämtliche Messungen mit dieser Methode eingesetzt. Das TOFMS III wurde für die Vermessung der Naturstoffe mit der verlängerten Driftstrecke versehen. Die Messung mit der twinpeak-Methode bis in den Massenbereich von 200 wurde durch die nochmals verbesserte Auflösung vereinfacht. Die beiden TOFMS II und III sind zudem mit einer Einzellinse in der feldfreien Driftstrecke versehen. Diese kann durch Refokussierung des Ionenstrahls einen Verlust an Ionen vermeiden, die ansonsten durch die Divergenz des Ionenstrahls den Detektor nicht mehr erreichen würden. Die Ionenlinse besteht aus einem einfachen Hohlzylinder, der mittig in der feldfreien Driftstrecke justiert ist. Folgende Abbildung zeigt die Simulation der Ionenlinse im TOFMS II mit SIMION. Deutlich erkennbar ist die Fokussierung des divergenten Ionenstrahls.

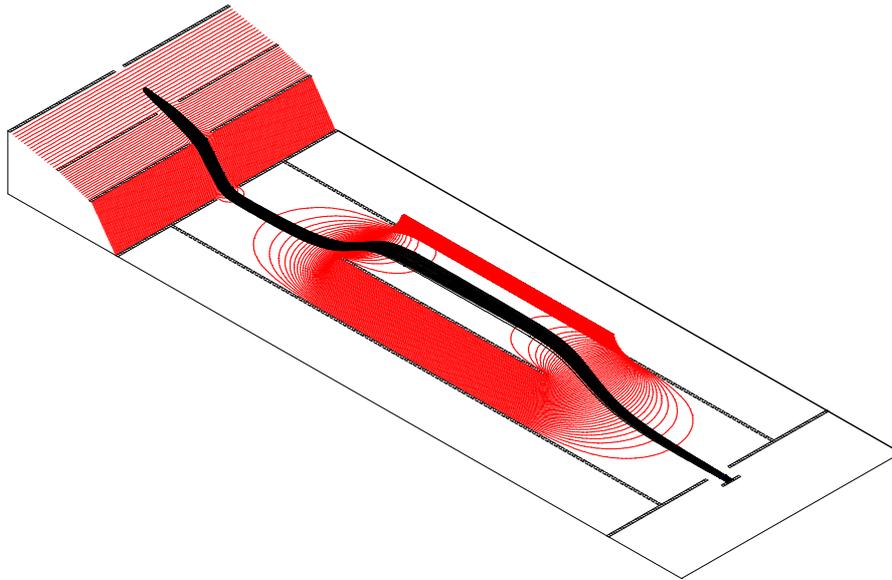


Abbildung III-9: Simulation der Beschleunigungsfelder, der Ionenlinse und resultierender Ionenflugbahn mit SIMION, Feldlinien in rot dargestellt

Je nach Potentialdifferenz zwischen Driftstrecke und Ionenlinse ergibt sich eine unterschiedlich starke Refokussierung. Die Stärke der Refokussierung kann so lange erhöht werden, bis sämtliche Ionen den Detektor erreichen. Folgende Abbildung zeigt einen Vergleich von Experiment und Simulation zur Wirkung der Ionenlinse im TOFMS II.

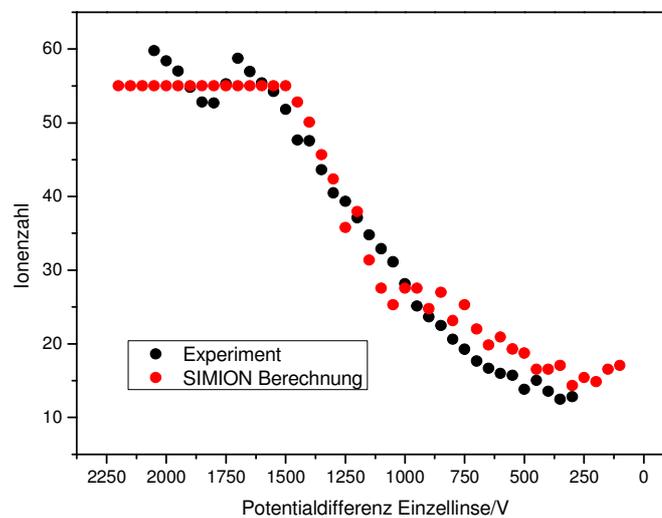


Abbildung III-10: Wirkung der Ionenlinse auf die Gesamtionenzahl in Simulation mit SIMION und im Experiment

Der Einsatz der Ionenlinse bringt einen deutlichen Gewinn an Ionen. Die Simulation für eine dem Experiment entsprechende Ionenzahl zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Selbstverständlich muss die Spannungskonfiguration der Ionenquelle für unterschiedliche Potentiale der Ionenlinse angepasst werden, um die Massenauflösung des Ortsfokus zu erhalten.

III.3.3 Detektion

Zur Detektion der Ionen sind die drei gängigsten Varianten Channeltron- und Channelplate- und Sekundärelektronenvervielfacher-Detektoren mit diskreten Dynoden. Für die meisten Anwendungen in der Flugzeitmassenspektrometrie werden die Channelplatedetektoren als beste Variante gehandelt. Die Nachteile der Channelplatedetektoren sind vor allem die Handhabbarkeit der empfindlichen Platten. Da die Entwicklung einer Messmethode eine häufige Modifikation des Aufbaus mit sich bringt, wurde zunächst ein Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden wegen seiner Robustheit vorgezogen. Das häufige Belüften und Öffnen der Vakuumapparatur ist ebenso wie Umbauten an der Ionenoptik für die Lebensdauer der Channelplates nachteilig. Zudem sind die Sekundärelektronenvervielfacher von ihren Leistungen durchaus im selben Bereich einzustufen. Einziger Nachteil der meisten Modelle ist die relativ geringe Detektionsfläche. In der Phase der Erprobung der Methode und der primären Entwicklung kam der Sekundärelektronenvervielfacher zum Einsatz. Im Zuge der Optimierung wurde ein Channelplatedetektor eingesetzt.

Dynoden-Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)

Der eingesetzte Sekundärelektronenvervielfacher mit diskreten Dynoden stammt von der Firma SGE, die neben den unverbauten Detektoren für die Forschung für eine Vielzahl von kommerziellen Massenspektrometern Detektoren anbietet. Diese Sekundärelektronenvervielfacher sind speziell für Flugzeitgeräte entwickelt und weisen eine ebene Detektionsfläche und einen großen dynamischen Bereich auf. Die Pulsbreite ist im Vergleich mit den Channelplate-Detektoren groß. Die Verstärkung erfolgt über 20 diskrete Dynoden. Die Charakteristika werden in folgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle III-8: Spezifikationen des Dynoden-Sekundärelektronenvervielfachers

Sensitive Fläche	Pulsbreite	Totzeit	Maximale Pulshöhe	Dunkelstrom	Verstärkung
8 *10 mm	4,5 – 6 ns	<30 ns	500 mV	<1 pA	Bis 10 ⁹

Channelplatedetektoren (MCP)

Die zwei wesentlichen Bestandteile eines Channelplatedetektors sind die Platten selbst und die Anode, welche aus den auftreffenden Elektronen das Signal generiert. Die Platten sind in zahlreichen Modifikationen erhältlich. Wesentliche Parameter sind die Größe der aktiven Fläche, das Verhältnis von Kanaldurchmesser zu Kanalabstand und das Verhältnis von Kanallänge zu Kanaldurchmesser. Aus diesen Parametern ergeben sich der dynamische Bereich und die mögliche Verstärkung. Neben den Charakteristika einer einzelnen Platte spielt die Anordnung in Chevron oder Z-stack-Geometrie eine Rolle. Die Anode ist je nach Detektorbauart unterschiedlich geformt und für eine Übertragung über ein 50 Ohm-Kabel optimiert. Die eingesetzten Detektoren weisen die Chevron-Anordnung auf.

Tabelle III-9: Spezifikationen des Multichannelplate-Detektors

Sensitiver Durchmesser	Pulsbreite	Dunkelstrom	Verstärkung
26 mm	<1 ns	<0,3 pA/cm ⁻¹	Bis 10 ⁸

III.3.4 Datenverarbeitung

Das Signal wird über eine Vakuum-Durchführung aus der Apparatur direkt auf das Oszilloskop übertragen. Bei dem Oszilloskop handelt es sich um ein WaveRunner 104MXi-A der Firma LeCroy. Die Abtastgeschwindigkeit von 5 Gs/s stellt auch bei hoch aufgelösten Massenspektren eine hinreichende Genauigkeit sicher. Die vertikale Auflösung beträgt 8 bit. Der interne Speicher beträgt 25MPunkte und ist segmentierbar. Auf diese Weise können zum Beispiel 5000 Einzelspektren mit einer Länge von 1 μ s mit maximaler Auflösung direkt hintereinander aufgenommen werden. Diese Funktion ist vor allem für die statistische Analyse interessant. Durch die Aufnahme sämtlicher Einzelspektren können statistische und systematische Abweichungen untersucht werden. Durch die Erfassung der Spektren einzelner Laserpulse ist auch eine Puls zu Puls Korrektur möglich. Die Weiterverarbeitung der Massenspektren und Datenspeicherung erfolgt über Labview. Auf diese Weise ist auch eine Synchronisation der Datenerfassung mit der Steuerung der Anlage möglich.

III.4 Mathematische Berechnung der TOFMS Apparatur

III.4.1 Grundlagen der mathematischen Simulation

Im linearen zweistufigen TOFMS werden die Ionen in zwei Schritten beschleunigt, bevor sie die feldfreie Driftstrecke durchfliegen. Die Simulation der Gesamtflugzeit eines Ions bestimmter Masse gelingt durch die Aufsummierung der Beschleunigungszeit und der darauf folgenden Driftzeit bis zum Erreichen des Detektors. Der Ansatz nach WILEY und MCLAREN⁶¹ wird im Folgenden dargestellt. Die Parameter der Berechnung werden nach deren Nomenklatur bezeichnet. Vergleichbare Ansätze zur Berechnung der Ionenflugzeit gibt es für Reflektron-Geräte.^{62,63,64} Folgende Abbildung zeigt die Zuordnung der Parameter der zweistufigen Ionenquelle.

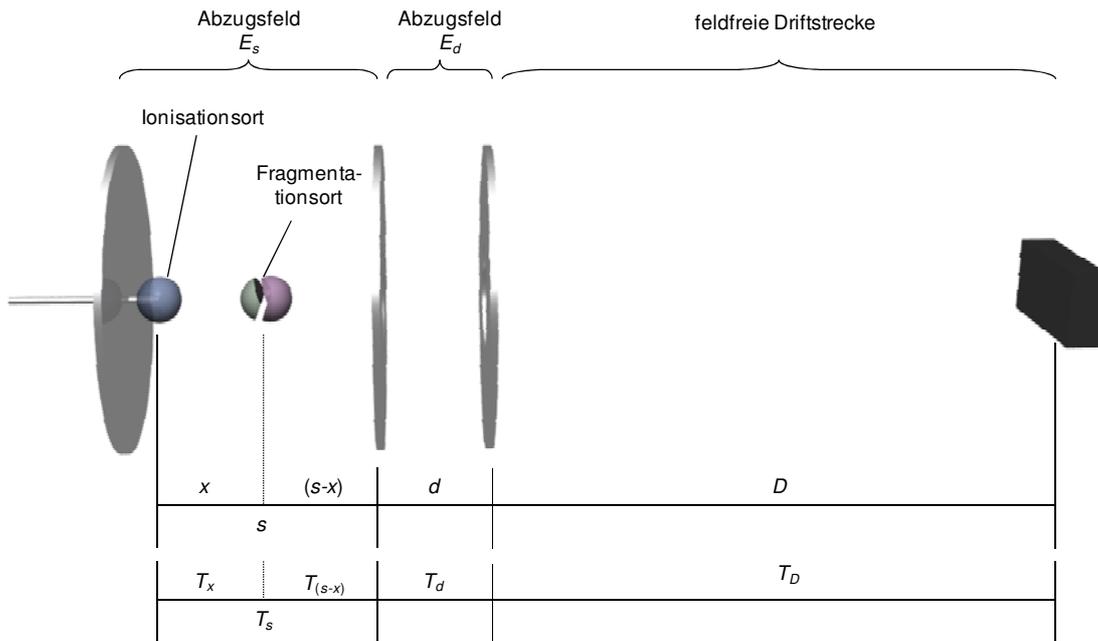


Abbildung III-11: Ionenquelle und Driftstrecke des linearen TOFMS mit Angabe der Nomenklatur für die Berechnung

Zur Berechnung geht man von einer punktuellen Ionisation von unbewegten Molekülen zu einem genau definierten Zeitpunkt aus. Die Ionen besitzen zunächst keine kinetische Energie und erfahren durch die Beschleunigungsstrecken eine Zunahme ihrer kinetischen Energie U . Diese ergibt sich für ein Ion der Ladung q aus den Plattenabständen s und d und den dazwischen anliegenden Feldern E_s und E_d :

$$U = qsE_s + qdE_d. \quad (\text{III-9})$$

Die Zeit, die ein Ion benötigt um ein Beschleunigungsfeld zu durchfliegen, hängt von dessen Masse m ab:

$$T_s = \sqrt{\frac{2ms}{qE_s}} \quad \text{und} \quad T_d = \sqrt{\frac{2m}{q} \frac{\sqrt{sE_s + dE_d} - \sqrt{sE_s}}{E_d}}. \quad (\text{III-10})$$

Nach der Beschleunigung treten die Ionen in die feldfreie Driftstrecke ein. Durch die Energie U , die sie erhalten haben, werden sie konstant mit der erreichten Geschwindigkeit vorangetrieben. Für die Flugzeit im feldfreien Raum der Länge D ergibt sich

$$T_D = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{2m}{qsE_s + qdE_d}}. \quad (\text{III-11})$$

Die Gesamtflugzeit erhält man durch Aufsummierung der einzelnen Beträge, zusammengefasst:

$$T = \sqrt{\frac{m}{2U}} \left[2sk + \frac{2dk}{(k+1)} + D \right] \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{\frac{sE_s + dE_d}{sE_s}}. \quad (\text{III-12})$$

Mit dieser Gleichung kann die Gesamtflugzeit T eines Ions der Masse m im linearen zweistufigen TOFMS berechnet werden. Der Vergleich der so errechneten theoretischen Flugzeit mit experimentell bestimmten Werten zeigt, dass meistens eine gewisse Diskrepanz zwischen

theoretischem und experimentellem Wert vorliegt. Dies wurde schon von WILEY und MCLAREN erkannt. Sie führten einen konstanten Korrekturfaktor ein, mit dem die berechnete Flugzeit zu multiplizieren ist, um ein dem experimentellen Wert entsprechendes Ergebnis zu erhalten. So erhielten WILEY und MCLAREN für ihr TOFMS-Gerät folgende Flugzeit:

$$T_{\text{exp}} = 1,02 * T. \quad (\text{III-13})$$

Dieser Faktor ist für ein gegebenes TOFMS-Gerät immer gleich und von der Masse des betrachteten Ions unabhängig. Für das in der vorliegenden Arbeit eingesetzte TOFMS-Gerät in der ersten Konfiguration ergab sich ein Faktor von 1,24. Dieser Faktor ist groß, da das TOFMS-Gerät nicht auf möglichst homogene Felder optimiert wurde. Durch Feldverzerrungen an der Kapillare oder den Abzugsblenden ohne Gitter werden die Ionenbahnen und Flugzeiten beeinflusst.

III.4.2 Simulation der Flugzeit metastabiler Molekülonen

Eine besondere Herausforderung stellt die Berechnung der Flugzeit eines Ions dar, welches auf seiner Flugstrecke einem metastabilen Zerfall unterworfen ist. Für die Gesamtflugzeit ist dabei entscheidend, ob das Ion erst in der feldfreien Driftstrecke oder schon in der Beschleunigungsregion zerfällt. Bei einem Zerfall in der Driftstrecke entspricht die Flugzeit des metastabil zerfallenen Ions genau der des Molekülonen. Eine Trennung von Molekülonen und Fragmentation ist dann nur mit einer Nachbeschleunigung möglich. Zerfällt das Molekülon jedoch bereits in der Beschleunigungsstrecke, so treffen die Fragmentationen nicht nur zum Zeitpunkt eines spontan entstandenen Fragmentations ein. Um die Gesamtflugzeit eines Fragmentations zu berechnen, welches zum Beispiel zur Halbwertszeit gebildet wurde, muss der Ansatz von WILEY und MCLAREN erweitert werden.

Der Ausgangspunkt ist ein Zerfall des Molekülonen nach der Halbwertszeit $T_{1/2}$ in der ersten Beschleunigungsstufe. Damit kann die erste Beschleunigungsstufe in zwei Abschnitte unterteilt werden. Der erste Abschnitt x wird vom Molekülonen der Masse m_M in der Zeit $T_{1/2}$ durchflogen.

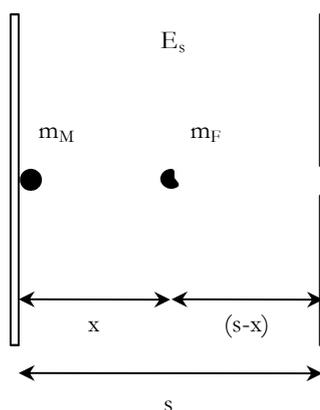


Abbildung III-12: Fragmentation metastabiler Molekülonen m_M zu Fragmentationen m_F in der Ionenquelle

Dabei erfährt dieses eine Beschleunigung $a_{s,M}$ auf eine gewisse Geschwindigkeit v_x :

$$v_x = \frac{qE_s}{m_M} T_{1/2} = a_{s,M} T_{1/2} \quad (\text{III-14})$$

und legt dabei eine Strecke x zurück:

$$x = \frac{qE_s}{2m_M} T_{1/2}^2 = \frac{a_{s,M}}{2} T_{1/2}^2. \quad (\text{III-15})$$

Zu der Zeit $T_{1/2}$ zerfällt das Molekölion unter Bildung des Fragmentions. Dieses wird nun aufgrund seiner geringeren Masse m_F stärker beschleunigt als die verbleibenden Molekölionen. Es erfährt eine Beschleunigung $a_{s,F}$ und benötigt zum Durchfliegen des Abschnittes $(s-x)$ die Zeit:

$$T_{(s-x)} = \frac{1}{a_{s,F}} \left[\sqrt{v_x^2 + 2a_{s,F}(s-x)} - v_x \right]. \quad (\text{III-16})$$

Beim Erreichen der ersten Beschleunigungsplatte hat dieses Ion die Geschwindigkeit v_s erreicht:

$$v_s = v_x + a_{s,F} T_{(s-x)}. \quad (\text{III-17})$$

Mit dieser Geschwindigkeit tritt das Fragmention in die zweite Beschleunigungsstufe ein. Die Zeit T_d zum Durchfliegen der zweiten Stufe lässt sich analog zu $T_{(s-x)}$ berechnen. Dabei ist $a_{d,f}$ statt $a_{s,f}$, v_s statt v_x und d statt $(s-x)$ zu setzen. Die Geschwindigkeit nach Durchfliegen der zweiten Beschleunigungsstufe ergibt sich analog zu v_s mit v_s statt v_x , $a_{d,f}$ statt $a_{s,f}$ und T_d statt $T_{(s-x)}$. Die Flugzeit in der feldfreien Driftstrecke ergibt sich damit zu:

$$T_D = \frac{D}{v_d}. \quad (\text{III-18})$$

Zusammengefasst erhält man die Gesamtflugzeit für ein zum Zeitpunkt $T_{1/2}$ entstandenes Fragmention:

$$T = T_{1/2} + T_{(s-x)} + T_d + T_D. \quad (\text{III-19})$$

Diese berechnete Gesamtflugzeit muss wie die berechnete Gesamtflugzeit der Molekölionen mit dem gerätspezifischen Faktor multipliziert werden, um die tatsächliche Gesamtflugzeit zu erhalten.

Auf diese Weise kann aus der Zerfallszeit eines Molekölions die zugehörige Gesamtflugzeit berechnet werden. Die Anzahl metastabil entstehender Fragmentionen nimmt mit der Zeit, wie für Zerfallsprozesse erster Ordnung typisch, exponentiell ab. Der zeitliche Verlauf der Konzentration wird durch eine Exponentialfunktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k beschrieben:

$$c = c_0 e^{-kT_i}. \quad (\text{III-20})$$

Das bedeutet, dass für jede Zeit T_i eine bestimmte Konzentration an Fragmentionen vorliegt. Diese initiale exponentiell abfallende Verteilung überträgt sich auf das zugehörige Fragmentionensignal im Massenspektrum. Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Halbwertszeit des Zerfallsprozesses ist folgender:

$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}. \quad (\text{III-21})$$

Das charakteristische Aussehen eines spontan und eines metastabil entstehenden Fragmentions zeigt folgende Abbildung.

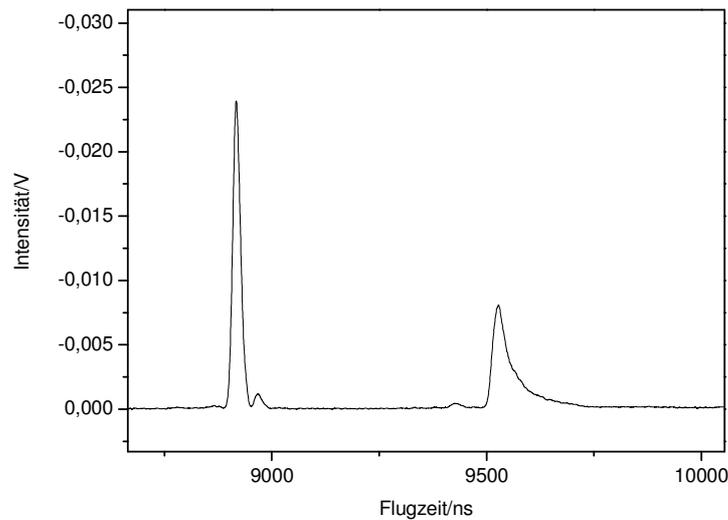


Abbildung III-13: Signalformen spontan und metastabil entstehender Fragmentationen im Massenspektrum, Fragmentationen mit $m/z = 79$ und 107 des Phenylethanol, Ionisationsweg 1+1 mit 266 nm

Es handelt sich um die Fragmentationen des Phenylethanol bei einer Ionisation mit 256 nm. Das Fragment geringerer Masse ($m/z = 79$) entsteht spontan und weist daher eine symmetrische Gaussform auf. Das Fragment höherer Masse ($m/z = 107$) entsteht über einen metastabilen Zwischenzustand. Die Anstiegsflanke des Signals ist ebenso durch eine Gaussfunktion beschreibbar, da sie durch den Ionisationsvorgang zustande kommt. Der exponentiell abfallende Anteil wird durch die Halbwertszeit des metastabilen Zerfalls verursacht. Um die Signalform eines solchen Fragmentations zu simulieren, muss für jede Fragmentationenzahl die zugehörige Zeit T_i in die Gesamtflugzeit umgerechnet werden. Dies gelingt mit dem zuvor beschriebenen Ansatz (Gleichung (III-14) bis (III-19)).

Die zugehörige Intensitätsverteilung wird durch die Exponentialfunktion beschrieben (Gleichung (III-20)). Da für alle Ionen durch den Ionisationsprozess eine Gaussverteilung vorliegt (Details im folgenden Kapitel), setzt sich das Gesamtsignal aller metastabil entstehenden Fragmentationen aus einer Folge einzelner Gaussverteilungen mit exponentiell abfallender Intensität zusammen. Die physikalisch korrekte Signalform ergibt sich aus der Aufsummierung sämtlicher Gaussverteilungen. Um die Simulation mathematisch zu vereinfachen, kann man folgende Näherung ansetzen. Die Signalform lässt sich aus zwei Anteilen zusammen setzen, der Signalanstieg kann mit einer Gaussverteilung beschrieben werden, während der Signalabfall durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird. Der Wechsel von der Gaussfunktion auf die Exponentialfunktion findet am Peakmaximum statt. Diese Funktion lautet dann

$$y = \frac{A_1}{w\sqrt{\pi/2}} \left[f * e^{-2\left(\frac{T_i}{w}\right)^2} + g * e^{-kT_i} \right] \quad (\text{III-22})$$

mit $f = 1, g = 0$ links und $f = 0, g = 1$ rechts des Signalmaximums. Bei der vorliegenden Halbwertsbreite der Gaussverteilungen und der Zeitauflösung der Detektion ist diese Näherung hinreichend. Folgende Abbildung zeigt den Vergleich der korrekten Berechnung aus summierten Gaussfunktionen und die Näherung.

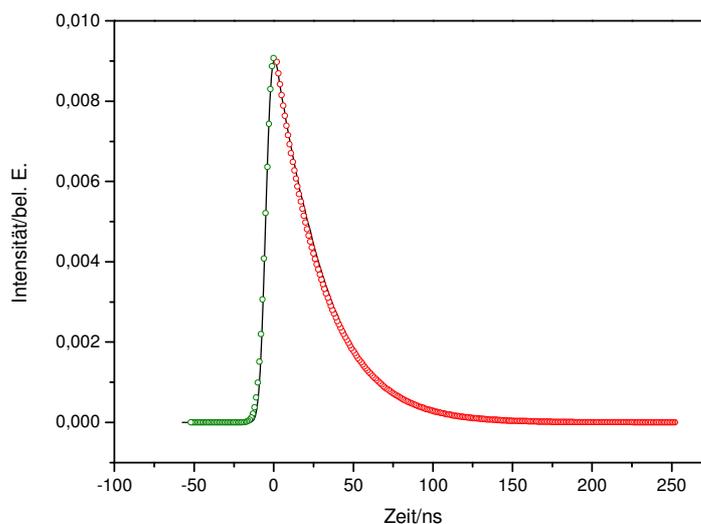


Abbildung III-14: Simulation des metastabilen Zerfalls, schwarz Summierung von Gaussfunktionen exponentiell abfallender Intensität, grün und rot Näherungsfunktion, siehe Text

Die in schwarz durchgezogenen dargestellten Daten zeigen das Ergebnis der Summierung einzelner Gaussfunktionen exponentiell abfallender Intensität. Grüne Datenpunkte werden durch die Gaussfunktion generiert ($f = 1$, $g = 0$) und rote Datenpunkte durch die Exponentialfunktion ($f = 0$ und $g = 1$). Diese initiale Verteilung muss dann auf die Gesamtflugzeit umgerechnet werden. Auf diese Weise kann durch die Anpassung der Signalform die Zerfallskinetik in Form der Geschwindigkeitskonstante k für den Zerfall erster Ordnung bestimmt werden.

III.4.3 Ausgangsverteilung der Ionisation

Der Ausgangspunkt für die mathematische Simulation der Flugzeit von Molekül- und Fragmentionen ist die punktuelle Ionisation von unbewegten Molekülen zu einem genau definierten Zeitpunkt. In der Praxis trifft diese Annahme natürlich nicht zu. Vielmehr ist die Ionisation einer Ausgangsverteilung unterworfen.⁶⁵ Diese Verteilung liegt bezüglich des Zeitpunktes, des Ortes und der Geschwindigkeit der Moleküle vor. Dabei wird die Verteilung bezüglich des Ionisationszeitpunktes durch die Dauer des Ionisationsprozesses verursacht. Im vorliegenden Fall einer Photoionisation mittels gepulsten Lasern ist die Zeitverteilung durch das zeitliche Profil des Laserpulses gegeben. Die Verteilung des Ionisationsortes kommt durch die Größe des Querschnittes zwischen Molekülstrahl und Laserstrahl zustande. Die Verteilung der initialen Geschwindigkeit der Moleküle bei der Ionisation wird durch die thermische Geschwindigkeitsverteilung der neutralen Moleküle nach MAXWELL-BOLTZMANN hervorgerufen. Zu dieser sind eventuell noch mögliche Geschwindigkeitsbeträge, zum Beispiel durch Raumladungseffekte der Ionen, hinzu zu rechnen. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Ausgangsverteilungen für den vorliegenden Fall der Laserionisation mit gepulsten Lasern diskutiert. Diese Betrachtung ist von Bedeutung, da durch die Halbwertsbreite des Signals die Auflösung des Massenspektrometers bestimmt wird. Zudem werden die Ausgangsverteilungen benötigt um nicht nur die Gesamtflugzeit sondern das Profil eines Signals zu simulieren.

Zeitverteilung

Bei der Ionisation von Molekülen mit Laserpulsen wird der Zeitraum, in welchen die Ionen erzeugt werden, durch den zeitlichen Intensitätsverlauf des Laserpulses hervorgerufen. Ein Laserpuls weist im Idealfall ein gaussförmiges Zeitprofil auf. Die Halbwertsbreite des Gausspulses hängt von der Art des eingesetzten Lasers ab. In der vorliegenden Arbeit wurden gepulste Nd:YAG-Laser mit einer Pulsbreite im Bereich von Nanosekunden eingesetzt. Die exakte Pulsform kann mit einer Photodiode hinreichender Ansprechzeit überprüft werden. Im vorliegenden Fall liegen die Halbwertsbreiten der unterschiedlichen Laser im Bereich von sechs bis dreizehn Nanosekunden.

Das Zeitprofil kann mit einer Gaussfunktion beschrieben werden. Für eine Intensitätsverteilung um einen Zeitpunkt T_0 ergibt sich folgende Gaussfunktion:

$$y = A e^{-0,5 \left(\frac{T_0}{w} \right)^2} \quad (\text{III-23})$$

mit einer Halbwertsbreite von

$$\Delta T_0 = 2w \sqrt{\ln 4}. \quad (\text{III-24})$$

Die Folge ist, dass einige Ionen früher entstehen, andere dagegen später. Diese Variation des Ionisationszeitpunktes wird als Zeitfehler bezeichnet. Dieser Zeitfehler wirkt sich linear auf die Gesamtflugzeit aus. Das bedeutet, dass Ionen, die zum Beispiel fünf Nanosekunden früher entstehen, auch fünf Nanosekunden früher den Detektor erreichen. Durch die Gaussverteilung des Zeitprofils des Lasers wird ein entsprechendes Zeitprofil des Signals der Ionen am Detektor hervorgerufen.

Ortsverteilung

Der Ionisationsort wird durch den Überlapp von Molekülstrahl und Laserstrahl definiert. Die Größe des Ionisationsbereiches kann variiert werden. Wenn der Molekülstrahl als feste Größe mit einer weiteren Ausdehnung als der Laserstrahl angenommen wird, ist die Variable der Querschnitt des Laserstrahls. Der Querschnitt des Laserstrahls wird in der eingesetzten Apparatur durch eine unterschiedliche Fokussierung mittels einer sphärischen Linse variiert (siehe Kapitel III.5). Die Änderung des Laserquerschnittes im Molekülstrahl wird durch Verschieben der Linse erreicht. Unterschiedliche Linsenpositionen erlauben eine einstellbare Leistungsdichte. Durch die Leistungsdichte kann das Fragmentationsverhalten (siehe Kapitel IV.5) und der Effekt des Zirkulardichroismus (siehe Kapitel IV.4) beeinflusst werden. Der Strahlquerschnitt im Fokus kann nur schwer bestimmt werden. Dagegen ist es leicht möglich, das Profil des unfokussierten Strahls zu bestimmen. Folgende Abbildungen zeigen Strahlprofile für Rechteckküvette und Bethunezelle im Vergleich.

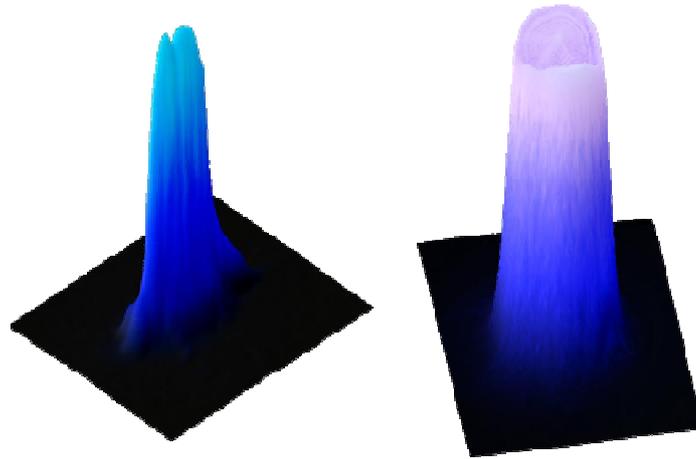


Abbildung III-15: Dreidimensionale Darstellung des Strahlprofils des Farbstofflasers, links: Rechteckküvette, rechts: Bethune-Zelle

Für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie ist die Leistungsdichte des Ionisationslasers von entscheidender Bedeutung, da festgestellt wurde dass der Effekt des Zirkulardichroismus durch zu hohe Leistungsdichte verfälscht wird. Die dafür verantwortlichen Sättigungseffekte können durch ein inhomogenes Strahlprofil an unterschiedlichen Positionen ein und desselben Laserstrahls verschieden stark ausgeprägt sein.

Geschwindigkeitsverteilung

Die Geschwindigkeit eines Moleküls in einer beliebigen Raumrichtung wird durch die Umgebungstemperatur bestimmt. Es liegt eine MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung vor. Diese ist für ein Molekül bestimmter Masse in Abhängigkeit von der Temperatur in einer Raumrichtung gegeben:

$$f(v_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_0^2}{2kT}}. \quad (\text{III-25})$$

In der eingesetzten Apparatur mit effusivem Gaseinlass (siehe Kapitel III.3.1) liegt die Temperatur der neutralen Moleküle bei Raumtemperatur. Dadurch ist die Geschwindigkeitsverteilung zum Beispiel für die Substanz Methylcyclopentanon mit der Masse 98 mit einer mittleren Geschwindigkeit von 252 m/s relativ hoch. Die Geschwindigkeitsverteilung wird oftmals durch die Umkehrzeit gekennzeichnet. Dies ist die Zeit, die ein Ion benötigt, um vom Startpunkt in Richtung Repeller abgebremst und dann wieder bis zum Startpunkt beschleunigt zu werden.

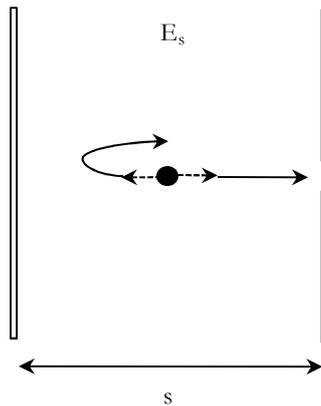


Abbildung III-16: Umkehr von Molekülionen mit thermischer Geschwindigkeit entgegen der Ionenabzugsrichtung

Die Umkehrzeit ΔT_{\pm} beträgt:

$$\Delta T_{\pm} = \frac{2mv_0}{qE_s}. \quad (\text{III-26})$$

Dieser Zeitunterschied für verschiedene Ionen führt zu einer unterschiedlichen Gesamtflugzeit. Senkrecht zur Beschleunigungsachse führt die Geschwindigkeitsverteilung zu einem Auseinanderdriften der Ionenwolke. So bewegen sich die gebildeten Ionen nicht entlang einer zylinderförmigen Bahn sondern vielmehr entlang einer kegelförmigen Bahn. Die Geschwindigkeitsverteilung kann als Summe einer Orts- und einer Zeitverteilung beschrieben werden, die dann als Pseudo-Ortsverteilung und Pseudo-Zeitverteilung bezeichnet werden.

Zusammenwirken der Ausgangsverteilungen

In einem Massenspektrum tritt für jede detektierbare Masse ein Signal auf. Welche Masse detektierbar ist, hängt von der Auflösung des Massenspektrometers ab. Die Auflösung eines Massenspektrometers bezüglich einer Masse m und ihrer Flugzeit T ist:

$$\frac{m}{\Delta m_{1/2}} = \frac{T}{2\Delta T_{1/2}}. \quad (\text{III-27})$$

Dabei sind $\Delta m_{1/2}$ und $\Delta T_{1/2}$ die Halbwertsbreiten des jeweiligen Signals. Die Auflösung kann also durch Verlängerung der Gesamtflugzeit oder durch Verringerung der Halbwertsbreite verbessert werden. Die Halbwertsbreite $\Delta T_{1/2}$ eines Massenpeaks entsteht durch das additive Zusammenwirken der Ausgangsverteilungen.

Aus den unterschiedlichen Beiträgen zur Halbwertsbreite des resultierenden Signals bei einer bestimmten Masse ergeben sich mehrere Möglichkeiten, die resultierende Halbwertsbreite zu reduzieren. Die Beiträge der Zeitverteilung ΔT_t , der Ortsverteilung ΔT_x und der Geschwindigkeitsverteilung ΔT_v können durch einige Modifikationen vermieden oder zumindest verringert werden. Welcher Beitrag vorrangig für die Halbwertsbreite des Massensignals verantwortlich ist hängt von den Ionisationsbedingungen ab.

Kompensation der Zeitverteilung ΔT_t

Die Zeitverteilung des ionisierenden Laserpulses wird direkt auf die Gesamtflugzeit übertragen. Eine Möglichkeit diese Flugzeitdifferenzen zu eliminieren ist der Einsatz gepulster Abzugsfelder. Das bedeutet, dass zum Zeitpunkt der Ionisation die Beschleunigungsfelder noch nicht anliegen. Erst nach einer gewissen Zeit nach Abklingen des Laserpulses werden die Abzugsplatten beschaltet, damit die gebildeten Ionen alle zum gleichen Zeitpunkt starten. Die Anstiegszeit des Abzugsfeldes wirkt auf alle Ionen gleich, sodass hierdurch keine Flugzeitdifferenzen entstehen. Das wäre erst dann der Fall, wenn die Anstiegszeit länger als die Beschleunigungszeit der Ionen aus der Beschleunigungsstrecke ist.

Kompensation der Ortsverteilung ΔT_x

Differenzen des Ionisationsortes führen dazu, dass die Ionen unterschiedlich lange dem Beschleunigungsfeld ausgesetzt sind. Dadurch erhalten sie eine unterschiedliche kinetische Energie. Durch geschickte Wahl der Beschleunigungsbedingungen kann jedoch erreicht werden, dass die Ionen trotzdem zu ein und demselben Zeitpunkt an einem gewissen Punkt eintreffen. Wird der Detektor in diesem Punkt aufgestellt, so wird die Verbreiterung des Signals durch die Ortsverteilung minimiert. Diese Konfiguration wird als Ortsfokus bezeichnet. Die Details werden in einem eigenen Kapitel (Kapitel III.4.5) erläutert.

Kompensation der Geschwindigkeitsverteilung ΔT_v

Die Verbreiterung, die durch die MAXWELL-BOLTZMANN-Geschwindigkeitsverteilung am Ionisationsort hervorgerufen wird, kann auf zwei unterschiedlichen Wegen verringert werden. Zum einen kann die Temperatur der neutralen Moleküle herabgesetzt werden, indem ein gekühlter Molekularstrahl erzeugt wird. Dieser kühlt die Moleküle in einem Stoßgas durch eine Kombination aus Düse und Skimmer in den Bereich von einigen zehn Kelvin. Im effusiven System liegt dagegen die Temperatur des Gases bei Raumtemperatur. Andererseits kann durch hohe Beschleunigungsspannungen die Umkehrzeit ΔT_v der Ionen verringert werden. Im vorliegenden Fall des effusiven Systems ist nur auf diese Weise eine Verringerung der Signalbreite möglich.

III.4.4 Raumladungseffekte

Die Multiphotonenionisation führt bei einer hohen Leistungsdichte im Laserfokus zu hohen Ionenkonzentrationen.⁶⁷ Die dadurch entstehende Coulombabstoßung zwischen den gleich geladenen Ionen führt im resultierenden Massenspektrum zu einer Verbreiterung der Signale. Daher ist bei hohen Leistungsdichten des Ionisationslasers eine schlechtere Auflösung des Massenspektrometers zu erwarten. Folgende Abbildung zeigt den Effekt für eine Ionisation von 3-Methylcyclopentanon bei unterschiedlicher Leistungsdichte des Laserstrahls.

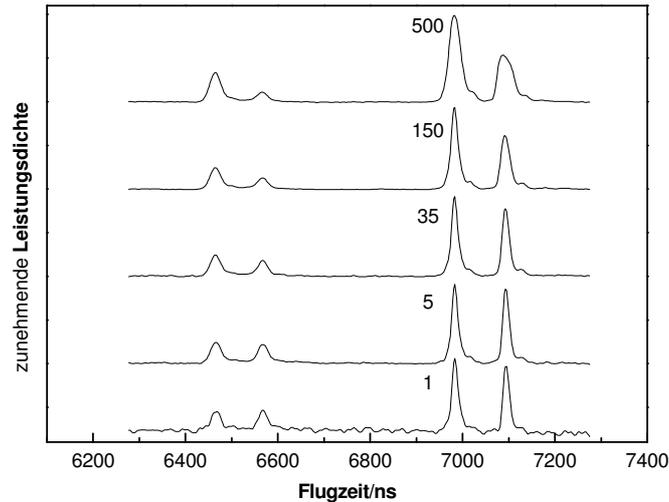


Abbildung III-17: Signalbreite in Abhängigkeit von der Leistungsdichte des Ionisationslasers mit Angabe der Signalintensitäten relativ zum Spektrum geringster Leistung

Die Coulombenergie eines Ions kommt durch die gegenseitige Abstoßung mit gleich geladenen umgebenden Ionen zustande. Durch die Coulombabstoßung werden die einzelnen Ionen so lange vom Zentrum der Ionenwolke weg beschleunigt, bis die Coulombkräfte durch eine große Entfernung zwischen den Ionen unbedeutend werden. Dabei erfährt ein Ion, welches sich genau im Zentrum der Ionenwolke befindet, keine Abstoßung, da sich in allen Raumrichtungen gleich viele umgebende Ladungen befinden. Die maximale Kraft wird auf ein Ion am Rande der Wolke ausgeübt, da dieses aus dem Inneren der Ionenwolke heraus durch die Abstoßung in das umgebene Vakuum beschleunigt wird. Die Kraft ist proportional zum Kehrwert des Abstandes r der beiden Ladungen im Quadrat:

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (\text{III-28})$$

So entsteht zum Beispiel für ein Ion in einer kugelsymmetrischen Ionenwolke aus $5 \cdot 10^4$ Ionen und einem Radius von $40 \mu\text{m}$ ein beträchtlicher Energiebetrag von $1,1 \text{ eV}$. Ionen mit gleicher Masse erreichen daher selbst den Ortsfokuspunkt mit einem Zeitunterschied durch die zusätzliche kinetische Energie der Coulombabstoßung. Diese Flugzeitdifferenz vergrößert die Linienbreite im Massenspektrum. Der Effekt ist vergleichbar mit der thermischen Geschwindigkeitsverteilung nach MAXWELL-BOLTZMANN, die ebenso für einen gewissen Geschwindigkeitsbetrag der Ionen in alle Raumrichtungen und somit eine Flugzeitdifferenz verantwortlich ist. Die Zeitunschärfe im Flugzeitmassenspektrum ergibt sich aus der Ausdehnung der Ionenwolke am Ortsfokuspunkt. Durch die Raumladungseffekte dehnt sich die primäre Ionenwolke von ihrem Ausgangsradius je nach Flugzeit auf einen bestimmten Endradius aus.⁶⁶ Für eine kugelsymmetrische Ionenwolke mit Anfangsradius r_0 , der durch den Laserfokus hervorgerufen wird, gilt für den Radius r der Ionenwolke die zeitliche Entwicklung

$$\frac{r}{r_0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{ct^2}{r_0^3} - \frac{1}{24} \left(\frac{ct^2}{r_0^3} \right)^2 + \frac{11}{360} \left(\frac{ct^2}{r_0^3} \right)^3 + \dots \quad (\text{III-29})$$

mit $c = eQ/(4\pi\epsilon_0 m)$, der Ladungszahl Q und der Masse m . Für eine optimale Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers ist diese Ausdehnung möglichst gering zu halten.

Raumladungseffekte durch hohe Ionendichten am Ionisationsort können auf unterschiedliche Weise vermieden werden. Die Zuführung einer geringeren Probenmenge führt zur Verringerung der Ionendichten, jedoch auch zu einem unerwünschten Verlust an Signalintensität. Eine Erniedrigung der Laserleistung hat denselben Effekt. Der Einsatz eines fokussierten Laserstrahls erlaubt es, die Leistungsdichte bei gleicher Gesamtleistung zu verringern, indem mit einem mehr oder weniger stark fokussierten Laserstrahl ionisiert wird. Die Aufweitung des Fokus am Ionisationsort führt zu keinem Verlust an Signalintensität durch eine geringere Leistungsdichte, da ein größerer Anteil des Probengasstrahls bestrahlt und ionisiert wird.

Im Zusammenhang mit der Messung des Zirkulardichroismus ist die Problematik der hohen Ionendichten aus einem weiteren Grund beachtenswert. Da sich herausgestellt hat, dass Sättigungseffekte bei hohen Leistungsdichten eine akkurate Messung des Zirkulardichroismus vereiteln, kann nur mit einer moderaten Leistungsdichte im Laserfokus gearbeitet werden. Aus diesem Grund ist eine schwache Fokussierung für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie ohnehin erforderlich. Daher sind Raumladungseffekte im vorliegenden Fall meist nicht der limitierende Faktor der Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers.

III.4.5 Ortsfokus und twinpeak Ionenquelle

Die Ausgangssituation einer räumlichen Verteilung der Ionen wird durch den räumlichen Überlapp zwischen Gasstrahl und Laserstrahl geschaffen. Da der Laserstrahl zumeist fokussiert wird, ist seine Ausdehnung geringer als die des Gasstrahls, welcher aus der Düse oder Kapillare austritt. Der offensichtliche Ansatz, die räumliche Verteilung zu minimieren, indem der Laserstrahl maximal fokussiert wird, ist nicht immer praktikabel. Zum einen führt eine hohe Leistungsdichte meist zu intensiver Fragmentierung, welche nicht erwünscht ist. Außerdem beeinflusst die Leistungsdichte auch den Effekt des Zirkulardichroismus durch Sättigungseffekte. Ein weiterer Punkt ist das Auftreten von Raumladungseffekten bei einem stark fokussierten Laserstrahl. Aus diesen Gründen ist eine weniger starke Fokussierung des Laserstrahls erforderlich. Durch den Aufbau einer Ionenquelle in der WILEY- MCLAREN-Anordnung kann jedoch die räumliche Verteilung kompensiert werden.

Zur Veranschaulichung werden zwei Ionen gleicher Masse betrachtet, die an unterschiedlichen Orten in der Ionenquelle generiert werden. Beide erfahren dasselbe Beschleunigungsfeld, welches sie in Richtung der feldfreien Driftstrecke beschleunigt.

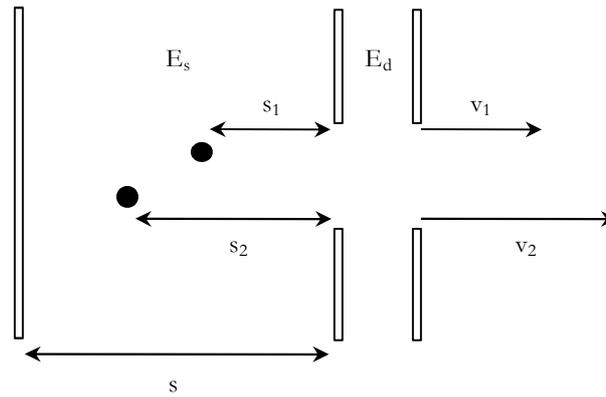


Abbildung III-18: Unterschiedliche kinetische Energie und Geschwindigkeit v_1 und v_2 von Ionen gleicher Masse mit verschiedenem Startpunkt

Differenzen des Ionisationsortes führen dazu, dass die Ionen unterschiedlich lange dem Beschleunigungsfeld ausgesetzt sind. Da die Gesamtenergie das Produkt aus dem Feld und der darin zurückgelegten Strecke ist, erhält ein näher am Repeller startendes Ion eine größere kinetische Energie. Die beiden Ionen treten nach Durchfliegen des zweiten Beschleunigungsfeldes in die feldfreie Driftstrecke ein. Der Zeitpunkt des Eintrittes ist unterschiedlich. Das Ion, welches näher an der ersten Beschleunigungsplatte gestartet ist, tritt zuerst in die Driftstrecke ein und beginnt mit der ihm eigenen Geschwindigkeit zu fliegen. Eine gewisse Zeit danach tritt das näher am Repeller gebildete Ion in die Driftstrecke ein. Da es eine höhere kinetische Energie hat, aber die gleiche Masse, ist seine Driftgeschwindigkeit größer. Dies hat zur Folge, dass sich an einem bestimmten Punkt die Ionen gleicher Masse überholen. Dieser Punkt wird als Ortsfokus bezeichnet, da die durch den unterschiedlichen Ionisationsort entstandene Zeitdifferenz hier grade kompensiert wird.⁶⁷

Physikalisch gesehen bedeutet dies, dass die Gesamtflugzeit der Ionen gleicher Masse die Selbe ist, unabhängig von ihrem Startpunkt. Das gilt allerdings nur für einen gewissen Bereich des Startpunktes. Eine anschauliche Darstellung erhält man, indem man die Gesamtflugzeit gegen den Ionisationsort aufträgt. Die entstehende Kurve weist an einem Punkt des Ortsfokus immer eine waagrechte Tangente auf. Man unterscheidet einen Ortsfokus erster oder zweiter Ordnung. Die Bezeichnung rührt daher, dass die erste oder die erste und die zweite Ableitung der Funktion null werden. Um die Bedingung für die Driftstrecke x_D zu finden, unter der die Gesamtflugzeit unabhängig von der Startposition s ist, muss die Gleichung für die Gesamtflugzeit (Gleichung III-12) nach s abgeleitet und gleich null gesetzt werden. Für einen Ortsfokus erster Ordnung muss die erste Ableitung null gesetzt werden, für einen Ortsfokus zweiter Ordnung zusätzlich die zweite Ableitung.

Der Ortsfokus erster Ordnung einer einstufigen Ionenquelle liegt in einem Abstand x_D zur Beschleunigungsplatte von

$$x_D = 2s. \quad (\text{III-30})$$

Dieser Abstand ist nicht variabel und relativ gering und somit als freie Driftstrecke zur Trennung der Ionen nach Masse nicht ausreichend. Die zweistufige Ionenquelle nach WILEY und MCLAREN⁶¹ umgeht dieses Problem. In einer solchen Ionenquelle existiert ein Ortsfokus, dessen Position nicht nur von den Plattenabständen sondern auch vom Verhältnis der Beschleunigungsfelder abhängt. Man erhält hier die Bedingung für den Ortsfokus erster Ordnung:

$$x_D = 2sk^{3/2} \left[1 - \frac{d}{s(k^{1/2} + k)} \right] \text{ mit } k = \sqrt{\frac{sE_s + dE_d}{sE_s}}. \quad (\text{III-31})$$

Wird die freie Driftstrecke D gleich x_D gewählt oder umgekehrt das Verhältnis der Abzugsspannungen richtig gesetzt, so wird die Verteilung ΔT_x eliminiert. Bei einer Apparatur fester Geometrie kann über das Spannungsverhältnis der Ortsfokus angepasst werden.

Für einen Ortsfokus zweiter Ordnung muss zusätzlich die zweite Ableitung der Gesamtflugzeit null gesetzt werden. Damit ergibt sich in diesem Fall

$$x_D = 2d \left[\frac{k-3}{k} \right]. \quad (\text{III-32})$$

Der berechnete Zusammenhang zwischen Ionisationsposition und Gesamtflugzeit für eine Ionenquelle im Ortsfokus zweiter Ordnung ist in folgender Abbildung dargestellt.

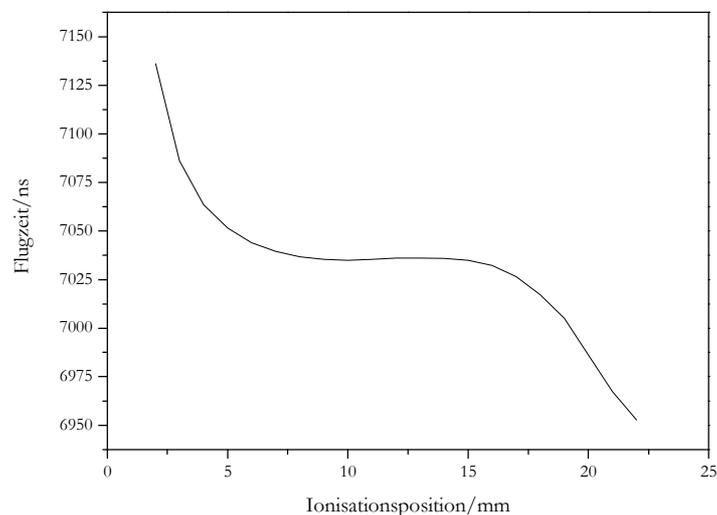


Abbildung III-19: Gesamtflugzeit in Abhängigkeit der Ionisationsposition für einen Ortsfokus zweiter Ordnung

Der Ortsfokus zweiter Ordnung ist durch einen Sattelpunkt der kubischen Funktion ausgezeichnet, der sich über einen weiten Bereich erstreckt. Sämtliche Ionen einer Masse, die in diesem Bereich erzeugt werden, erreichen den Detektor in einem engen Zeitfenster. Die Kompensation einer Ionenquelle im Ortsfokus erster Ordnung erstreckt sich über einen wesentlich kleineren räumlichen Bereich. Der Ortsfokus erster Ordnung ist durch einen quadratischen Zusammenhang zwischen Ionisationsposition und Gesamtflugzeit gekennzeichnet. Wird eine Ionenquelle im Ortsfokus zweiter Ordnung mehr oder weniger dejustiert, nähert man sich der Kompensation erster Ordnung. Bei nur geringfügiger Veränderung ergibt sich eine Situation, in der statt eines Ortsfokus zweiter Ordnung zwei Ortsfokuse erster Ordnung nahe beieinander liegen.

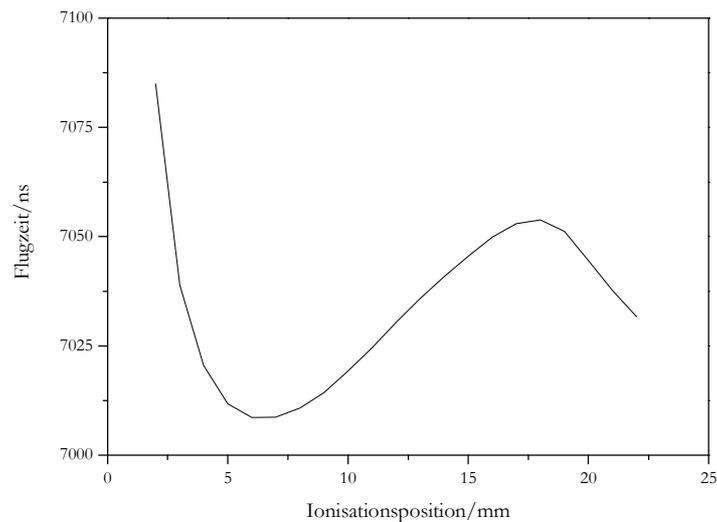


Abbildung III-20: Gesamtflugzeit in Abhängigkeit der Ionisationsposition für einen doppelten Ortsfokus erster Ordnung

Die beiden Positionen des Ortsfokus erster Ordnung zeichnen sich durch eine geringere Kompensation aus. Allerdings ist die Kompensation bei weitem hinreichend, wenn mit einem Laserstrahl mit geringer Ausdehnung in Flugrichtung der Ionen gearbeitet wird.

Eine Ionenquelle mit zwei Ortsfokussen räumlich nahe beieinander kann einen besonderen Vorteil bieten. Dieser liegt darin, dass eine Ionisation an zwei Orten erfolgen kann, die beide die Bedingung eines Ortsfokus erfüllen. So ist es möglich, an zwei Orten in der Ionenquelle mit einem Laserstrahl zu ionisieren und für beide Ionisationsorte trotzdem ein Massenspektrum mit Signalen geringer Halbwertsbreite zu erhalten. Das Ziel dieser Anordnung ist mit zwei Laserstrahlen simultan zwei Massenspektren zu erzeugen, die leicht zeitlich gegeneinander verschoben sind. Die Verschiebung ist aber so gering, dass die Spektren in der gleichen Datenaufnahme erfasst werden. Eine Ionenquelle im idealen Ortsfokus zweiter Ordnung würde eine Kompensation über die beiden einzelnen Ionisationsorte liefern und damit den Flugzeitunterschied zwischen den beiden Ionisationsorten ausgleichen, sodass nicht zwei getrennte Massenspektren erhalten werden können. Eine Ionenquelle fern von jeglichem Ortsfokus liefert zwar getrennte Massenspektren für getrennte Ionisationsorte, jedoch ist keine Kompensation vorhanden, die zu einer geringen Halbwertsbreite der Signale führt. Damit ist die Auflösung in diesem Fall begrenzt. Die twinpeak-Ionenquelle dagegen kann die Vorteile guter Kompensation und getrennter Massenspektren vereinen.

III.5 Gesamtaufbau verschiedener Multiphotonenexperimente

Die gesamte Messanordnung setzt sich aus den zuvor genannten einzelnen Komponenten Lichtquelle, Erzeugung des zirkular polarisierten Lichts und Flugzeitmassenspektrometer zusammen. Einen Überblick über diesen grundlegenden Aufbau zeigt die folgende Abbildung.

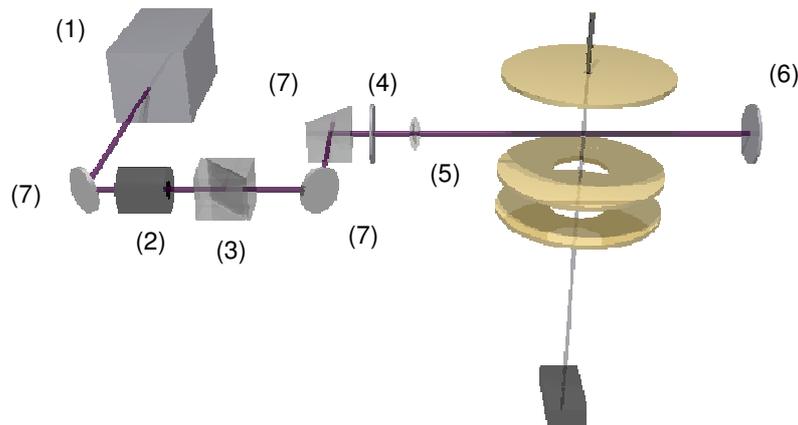


Abbildung III-21: Gesamtaufbau eines Einfarben-Ionisationsexperimentes, Details siehe Text

Das aus dem Laser (1) austretende Licht wird zur Anpassung der Laserleistung durch die Kombination aus einem $\lambda/2$ -Rhombus (2) und einem Polarisationsstrahlteiler (3) geleitet. Durch Drehung der Polarisationssebene mittels des Rhombus kann der durch den Polarisationsstrahlteiler durchtretende Anteil des Lichtes eingestellt werden. Vor dem Massenspektrometer werden das Verzögererplättchen (4) und eine fokussierende sphärische Linse (5) der Brennweite 250 mm (bei 532 nm) platziert. Zur simultanen Erfassung der Laserpulsleistung wird der Laserstrahl nach Durchtreten der Apparatur auf ein Energiemessgerät (6) gelenkt. Zur Umlenkung des Laserstrahls werden je nach Wellenlänge dichroitische Spiegel oder Quarzprismen (7) eingesetzt.

Mit dem Aufbau für die Einfarb-Multiphotonenionisation können unterschiedliche Experimente durchgeführt werden.

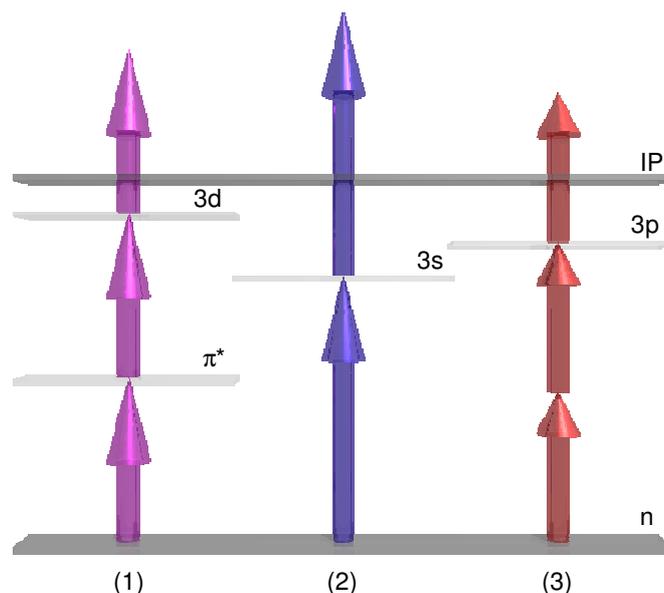


Abbildung III-22: Im Einfarb-Ionisationsexperiment mögliche Anregungswege, Details siehe Text

3-Methylcyclopentanon kann auf dem Weg (1) über 1+1+1 mit Wellenlängen um 300 nm über den π^* -Zustand ionisiert werden. Der schwingungslose Übergang befindet sich bei 331,2 nm. Die intensivsten Progressionsbanden liegen bei 324 nm, 311 nm, 300 nm, 289 nm und 279 nm. Andere Ketone absorbieren im selben Wellenlängenbereich. Die Anregung mit der Wellenlänge 198,75 nm erfolgt auf dem Weg (2) über 1+1 mit dem resonanten Zwischenzustand 3s. Ein weiterer möglicher Anregungsweg verläuft über eine resonante Zweiphotonenabsorption (3). Dazu werden Wellenlängen um 400 nm für den Zustand 3s oder um 350 nm für den Zustand 3p benötigt.

Für Zweifarbexperimente werden die Laserstrahlen in einem Winkel von 90° zueinander in das Flugzeitmassenspektrometer geleitet. Dieses hat zu diesem Zweck an vier Seiten je gegenüberliegende Eintrittsfenster. Die Einkopplung senkrecht zueinander hat den Vorteil einer einfachen Justierbarkeit der räumlichen Überlagerung. Zudem muss die zeitliche Überlagerung der Laserpulse sichergestellt werden. Die Zeitverzögerung bei Verwendung von zwei getrennten Lasersystemen kann über digitale Delaygeneratoren eingestellt werden. Bei Einsatz eines einzigen Pumpasers für zwei Farbstofflaser muss dagegen mit einer Verzögerungsstrecke für einen der Laserstrahlen gearbeitet werden.

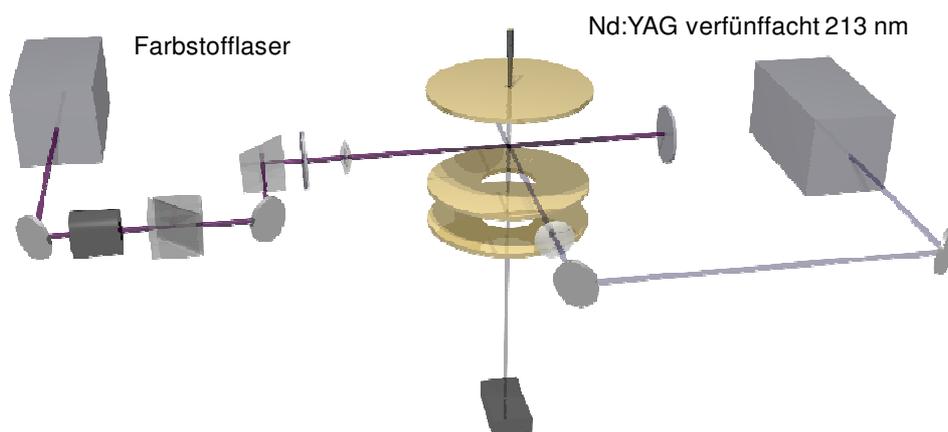


Abbildung III-23: Gesamtaufbau eines Zweifarb-Ionisationsexperimentes, Details siehe Text

Mit dem Zweifarb-Aufbau können ebenso mehrere mögliche Anregungswege beschriftet werden.

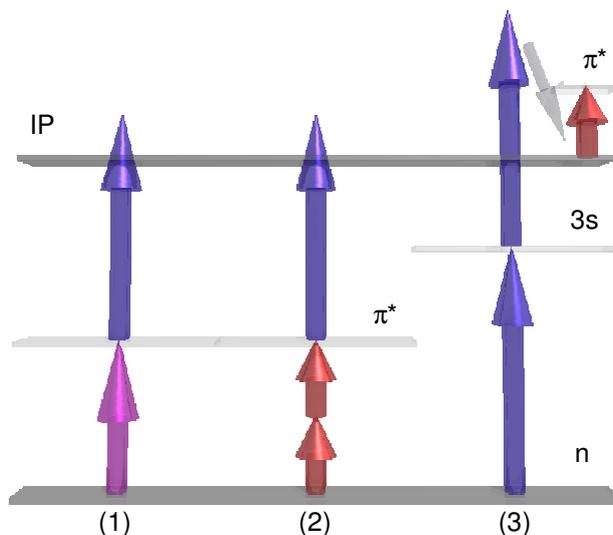


Abbildung III-24: Im Zweifarb-Ionisationsexperiment mögliche Anregungswege, Details siehe Text

Die Anregung von 3-Methylcyclopentanon auf dem Weg (1) über $1+1'$ mit den Wellenlängen 324 nm und 213 nm wird für die Vermeidung der Fragmentation und die Ionisation knapp über die Ionisationsschwelle eingesetzt. Die resonante Zweiphotonenionisation in den π^* -Zustand (2) ist nur über den Weg $2+1'$ mit den Wellenlängen 648 nm und 213 nm möglich. Die Bestimmung des Ionenzirkulardichroismus erfolgt nach einer Ionisation über den 3s-Zustand über $1+1'$ mit einem weiteren Photon anderer Wellenlänge. Die benötigten Wellenlängen sind hier 198 nm zur Ionisation und für die nachträgliche Fragmentation um 440 nm. Das Ionisationsschema für die Bestimmung des Ionenzirkulardichroismus des Phenylethanolis ist analog, außer dass in diesem Fall mit der Wellenlänge 266 nm ionisiert wird.

Ein weiterer Anregungsweg wird beschrieben, um den Ionenzirkulardichroismus des 3-Methylcyclopentanons zu bestimmen. Hier wird auf dem bereits erwähnten Weg $1+1'$ mit 324 nm und 213 nm ionisiert. Anschließend wird ein dritter Laserstrahl für die Photofragmentation in die Ionenquelle eingekoppelt.

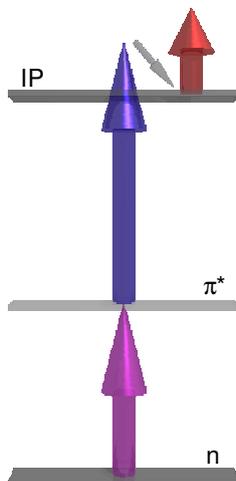


Abbildung III-25: Dreifarb-Ionisationsexperiment zur Bestimmung des Ionenzirkulardichroismus, Details siehe Text

Das Zweistrahlxperiment für den twinpeak-Aufbau wird wie folgt durchgeführt. Der Laserstrahl wird wie beschrieben durch das Verzögererplättchen und die fokussierende Linse geleitet. Nach Durchtreten des Spektrometers wird eine gleichartige Linse so positioniert, dass die Brennpunkte am gleichen Ort liegen und so der Strahl keine Divergenz mehr aufweist. Dieser kann nun mit einem dichroitischen 0° -Spiegel zurück reflektiert werden (siehe Kapitel III.2.4). Die Reflektion führt zu einem Wechsel der zirkularen Polarisation.⁵⁹ Der reflektierte Laserstrahl kann nun durch die zweite Linse wieder zurück in die Ionenquelle fokussiert werden. Man hat so mit einem einzelnen Laserstrahl die Möglichkeit ein Zweistrahlxperiment durchzuführen. Einen Überblick des Aufbaus gibt folgende Abbildung.

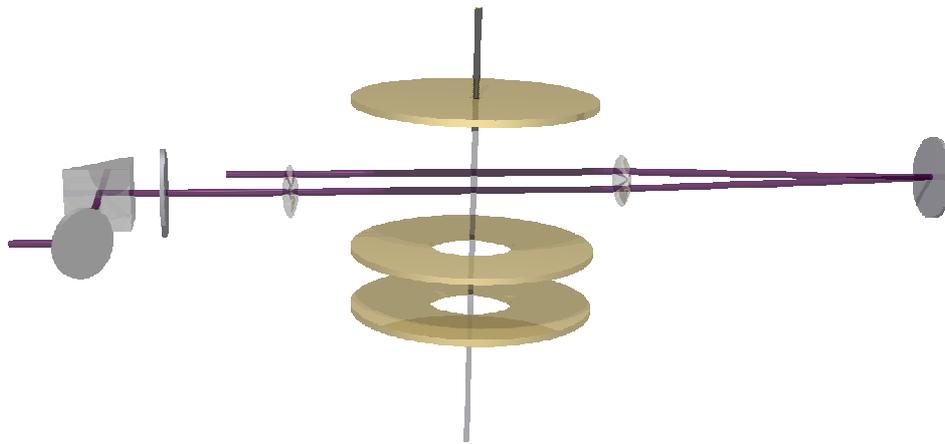


Abbildung III-26: Einkopplung des reflektierten Laserstrahls zur Ionisation an zwei Punkten der Ionenquelle

Der twinpeak-Aufbau kann sowohl mit einem Einfarbionisationsschema als auch mit einem Zweifarbionisationsschema betrieben werden. Im Fall der Zweifarbionisation, $1+1'$ mit 300 nm und 213 nm, müssen beide Laserstrahlen in einem Winkel von 90° zueinander durch die Ionenquelle laufen. Werden dann beide reflektiert und jeweils zwei Laser unterschiedlicher Wellenlänge auf denselben Ort fokussiert, kann an diesen zwei Punkten der twinpeak-Ionenquelle eine Zweifarbionisation durchgeführt werden. Diese Konfiguration wurde für die Messung von Campher eingesetzt.

IV. Stand der CDLAMS

Die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie (CDLAMS) befindet sich als neuartige Analysenmethode noch im Stadium der Entwicklung. Der Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war der Nachweis, dass CDLAMS prinzipiell möglich ist. So wurde in vorangegangenen Arbeiten zunächst ein grundlegender Aufbau entworfen, mit dem CDLAMS durchgeführt werden kann.³¹ Die ersten Ergebnisse zu Messungen des Zirkulardichroismus mit Lasermassenspektrometrie konnten mit der Testsubstanz 3-Methylcyclopentanon erhalten werden und zeigen das Potential der Methode, sodass eine Verbesserung und Weiterentwicklung von Interesse ist. Eine Vielzahl der Weiterentwicklungen in der vorliegenden Arbeit basieren auf den Erfahrungen aus den bereits durchgeführten Experimenten, daher wird im Folgenden ein Überblick über den Stand der Methode zu Beginn dieser Arbeit gegeben.

IV.1 Untersuchte Übergänge

Die bisherigen Untersuchungen haben sich im Wesentlichen auf den ersten angeregten Zustand des 3-Methylcyclopentanons beschränkt. Der verbotene Übergang $n \rightarrow \pi^*$ weist eine intensive Schwingungsfeinstruktur auf, die besonders gut bei der Messung in der Gasphase aufgelöst werden kann. Einen Überblick über die gesamte Schwingungsprogression des ersten angeregten Zustandes gibt folgende Abbildung.

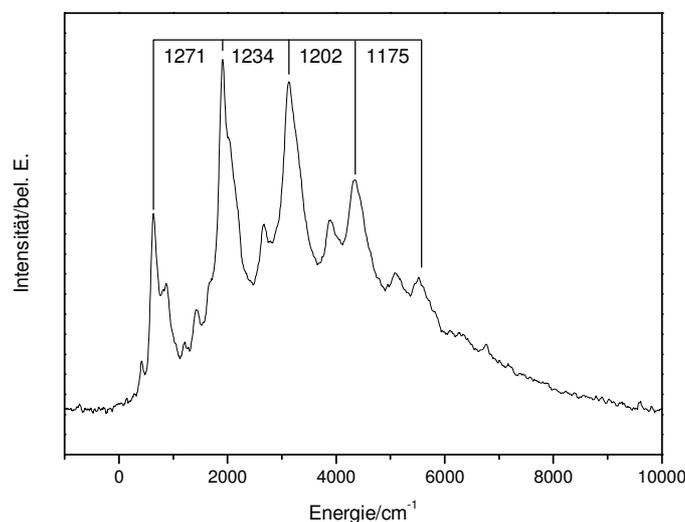


Abbildung IV-1: Schwingungsprogression des Überganges $n \rightarrow \pi^*$ des 3-Methylcyclopentanons, 0-0-Übergang bei 30245 cm^{-1} , Messung in der Gasphase im Absorptionsspektrometer

Die Schwingungsfeinstruktur ist im Wesentlichen von der Progression der Carbonyl-Streckschwingung geprägt, welche im ersten angeregten Zustand eine Energie von rund 1200 cm^{-1} aufweist. Dabei handelt es sich jeweils um Kombinationsbanden der Carbonylstreckschwingung mit diversen Deformationsschwingungen des Ringsystems. Diese können im hochaufgelösten Wellenlängenspektrum im Laser-Massenspektrometer zugeordnet

werden. Folgende Abbildung zeigt den Bereich des ersten Signals in der dominierenden Progression.

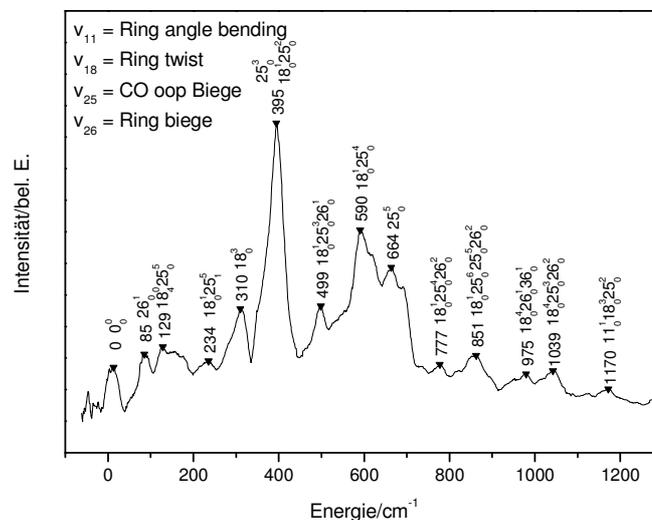


Abbildung IV-2: Hochauflöste Schwingungsprogression des Überganges $n \rightarrow \pi^*$ des 3-Methylcyclopentanons, 0-0-Übergang bei 30245 cm^{-1} , Messung in der Gasphase im Lasermassenspektrometer

Das hochauflöste Spektrum lässt weitere Kombinationsschwingungen erkennen. Die intensivsten Schwingungsbanden werden durch Kombinationen aus der Ring Twist Schwingung v_{18} und der Carbonyl Out of Plane Schwingung v_{25} hervorgerufen. Die Bestimmung des Zirkulardichroismus erfolgt am Schwingungsübergang bei 590 cm^{-1} und damit bei einer Gesamtenergie von 30835 cm^{-1} (324 nm).

IV.2 Nachweisgrenze

Als wichtigstes Kriterium einer Analysenmethode muss deren Nachweisgrenze angeführt werden. Im Falle der CDLAMS ist die Messgröße die Anisotropie und das Ziel Substanzen mit einem möglichst kleinen Anisotropiefaktor g vermessen zu können. Der Anisotropiefaktor einer Substanz kann sich in einem relativ großen Rahmen bewegen. Die größten Effekte bei organischen Substanzen treten im Bereich der Ketone auf. Hier sind Effekte von $g = 0,2$ bis $0,3$ möglich. Jedoch sind solche hohen Werte seltene Ausnahmen, die auf eine besondere Geometrie bestimmter Verbindungen zurückzuführen sind. In diese Gruppe gehört das 3-Methylcyclopentanon, welches einen Effekt von $g = 0,2$ aufweist. Im Größenbereich von $g = 0,01$ findet sich bereits eine Vielzahl von Verbindungen. Der größte Teil optisch aktiver Substanzen weist jedoch Effekte im Bereich von $g = 10^{-3}$ bis 10^{-5} auf. Um die CDLAMS anwendungsfähig zu machen, muss also dieser Bereich zugänglich sein. In den ersten Untersuchungen konnte bisher eine Nachweisgrenze von $\sigma_n = 0,01$ erreicht werden.³¹ Für die Vermessung des 3-Methylcyclopentanons mit seinem großen CD-Effekt ist diese Nachweisgrenze hinreichend, um zu demonstrieren, dass die CDLAMS tatsächlich durchführbar ist. Jedoch ist dieser Wert noch weit von einer praxistauglichen Nachweisgrenze entfernt. Hier besteht also dringender Bedarf an Weiterentwicklung, um die Methode praktikabel zu machen. Die limitierenden Faktoren für die Nachweisgrenze sind durch den experimentellen Aufbau

bedingt. Daher ist zu erwarten, dass sich durch eine Weiterentwicklung desselben die Nachweisgrenze drastisch verbessern lässt. In den folgenden Kapiteln wird daher die Problematik der Nachweisgrenze zunächst im Detail diskutiert, um anschließend die experimentellen Entwicklungen aufzuzeigen, die zu einer erheblichen Verbesserung der Methode geführt haben.

IV.3 CD-Leistungsabhängigkeit

In den ersten durchgeführten Experimenten konnte die Beobachtung gemacht werden, dass der Zirkulardichroismus von der Energie des ionisierenden Laserpulses abhängt.⁶⁸ Eine ähnliche Beobachtung konnte auch in vergleichbaren Experimenten mit Femtosekunden-Lasern gemacht werden.⁶⁹ Die Bestimmung des Zirkulardichroismus bei einer gegebenen Wellenlänge und veränderter Laserpulsenergie zeigt, dass bei zunehmender Laserpulsenergie der Zirkulardichroismus abnimmt (siehe Abbildung IV-3). Im Bereich sehr geringer Pulsenergie ist der Zirkulardichroismus über einen gewissen Bereich von der Pulsenergie unabhängig. Bei Zunahme der Pulsenergie beginnt eine Abnahme des Zirkulardichroismus, welche bis zum gänzlichen Verschwinden führen kann. Für die Substanz 3-Methylcyclopentanon stimmt der bei geringen Laserpulsenergien erhaltene Wert des Zirkulardichroismus mit Werten aus der Absorptionsspektroskopie gut überein. Es muss daher bei Durchführung der CDLAMS sichergestellt werden, dass in einem Bereich gearbeitet wird wo tatsächlich der Zirkulardichroismus in vollem Ausmaß bestimmt werden kann. Die wesentliche Größe ist allerdings nicht die Laserpulsenergie selbst, sondern die Leistungsdichte des Laserstrahls am Ionisationsort. Bei Veränderung der Leistungsdichte am Ionisationsort muss immer überprüft werden, ob man sich noch im Bereich befindet, in dem der Zirkulardichroismus unabhängig von der Laserpulsenergie ist. Die Leistungsdichte verändert sich durch die unterschiedliche Leistung der eingesetzten Lasersysteme, vor allem aber durch Veränderung der Fokussierung. Die Fokussierung mit einer Linse beeinflusst die Leistungsdichte erheblich. Aus diesen Gründen muss bei sämtlichen Experimenten besondere Aufmerksamkeit der Kontrolle der Leistungsdichte zufallen. Da die Leistungsdichte am Ionisationsort selbst schwer zu bestimmen ist, muss bei Veränderungen der experimentellen Bedingungen oder bei Wechsel der vermessenen Substanz eine leistungsabhängige Messung des Zirkulardichroismus erfolgen.

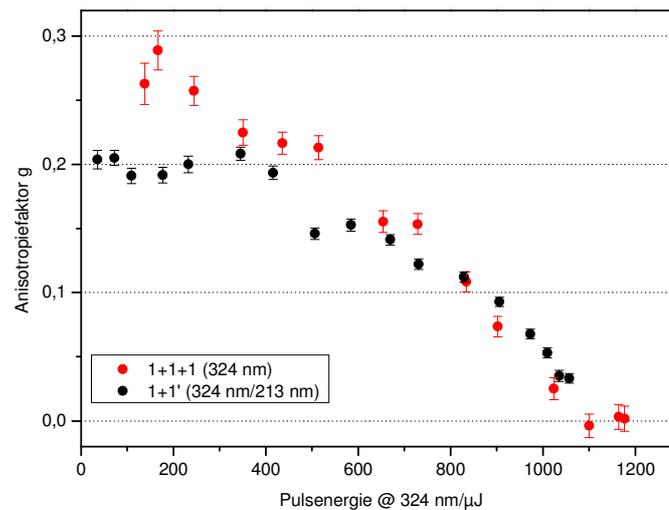


Abbildung IV-3: Anisotropie in Abhängigkeit von der Laserleistungsdichte mit Einfarb- und Zweifarb-Experiment

Die Ursache dieses Effektes liegt in der Sättigung des elektronischen Überganges. Zur Bestimmung des Zirkulardichroismus wird der Unterschied der Absorption für links und rechts zirkular polarisiertes Licht bestimmt. Sättigung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der zirkular polarisierte Laserpuls mit dem geringeren Absorptionsquerschnitt bereits so viele Moleküle anregt, dass der Laserpuls mit dem höheren Absorptionsquerschnitt nicht noch mehr Moleküle anregen kann. Der elektronische Übergang ist durch die hohe Laserleistung gesättigt. Somit kann im Extremfall kein Unterschied in der Absorption mehr bestimmt werden. Wenn der Übergang nur teilweise gesättigt ist kann ein gewisser Zirkulardichroismus gemessen werden, der jedoch geringer als der tatsächliche Wert ist.

Die Leistungsabhängigkeit des Zirkulardichroismus führt zu folgender Erschwernis. Will man die Leistungsabhängigkeit vermeiden, muss die CDLAMS bei geringen Laserleistungsdichten durchgeführt werden. Dies hat aber zur Folge, dass die Anzahl der pro Laserpuls generierten Ionen sehr gering wird. Eine geringe Ionenanzahl wiederum führt zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze. Hieraus ergibt sich die besondere Schwierigkeit bei der Durchführung sämtlicher Experimente. Im Idealfall muss der Punkt gefunden werden, an dem noch keine Sättigung des Zirkulardichroismus vorliegt, aber dennoch ein hinreichend intensives Signal erhalten werden kann um zu einer praktikablen Nachweisgrenze zu kommen.

IV.4 Additiver CD-Effekt

Bei der Multiphotonenionisation des 3-Methylcyclopentanons konnte in den durchgeführten Experimenten eine weitere Besonderheit im Hinblick auf den Zirkulardichroismus beobachtet werden. Die Multiphotonenionisation mittels drei Photonen (1+1+1) der Wellenlänge 324 nm führte bei geringen Laserleistungsdichten zu einer Überhöhung des Zirkulardichroismus (siehe Abbildung IV-3). Bei derartigen Leistungsreihen wurden Molekülionen und Fragmentionen vergleichend untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Überhöhung nur für die Molekülionen zu beobachten war. Hier kann statt einem Effekt von $g = 0,2$ ein Effekt von bis zu $0,3$ nachgewiesen werden. Um der Ursache des Effektes nachzugehen, wurde ein Experiment mit

einem alternativen Ionisationsweg durchgeführt. Hierbei wurde eine Ionisation mit zwei Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge (324 nm und 213 nm) mit einem (1+1')-Absorptionsprozess erreicht. Dieser Ionisationsweg führte weder für die Fragmentionen noch für die Molekülionen zu einer Überhöhung des Zirkulardichroismus. In diesem Fall erreichen sämtliche Ionen einen Maximalwert bei geringen Laserleistungen von $g = 0,2$, wie er aus der Literatur bekannt ist.^{70,71}

Die Überhöhung ist ein Effekt der resonanten Multiphotonenionisation. Die Ionisation mittels 324 nm läuft tatsächlich nicht auf dem Wege 1+2 ab sondern vielmehr auf dem Weg 1+1+1. Dies bedeutet, dass ein weiterer resonanter Übergang auftritt, welcher mit einem gewissen Zirkulardichroismus behaftet ist. Tatsächlich befinden sich weitere angeregte Zustände des 3-Methylcyclopentanons in dem Energiebereich, den das zweite Photon erreicht. Es handelt sich hierbei um weitere angeregte Zustände, die auch als niedrige RYDBERG-Zustände bezeichnet werden. Diese sind die nicht besetzten höheren Orbitale mit s, p, d- und f-Charakter. Die Einphotonenabsorption mit VUV-Photonen zeigt diese so genannten RYDBERG-Serien.⁷² Sie sind besonders im Falle der Ketone gut untersucht. Da es sich bei diesen Orbitalen um Orbitale mit kleiner Quantenzahl n handelt, weisen sie eine den Atomorbitalen des Atoms, das formal die positive Ladung trägt, sehr ähnliche Struktur auf. Erst RYDBERG-Orbitale höherer n -Quantenzahlen verlieren ihre definierte Struktur.^{73,74} Der Anregungsweg 1+1+1 verläuft über eine Promotion des Elektrons mit einem ersten Photon vom n -Orbital in das π^* -Orbital. Mit dem zweiten Photon erfolgt eine Weiteranregung in das RYDBERG-Orbital 3d. Ein drittes Photon genügt zur Ionisation. Die ersten beiden Übergänge können einen Beitrag zum Zirkulardichroismus leisten, da sie zwischen diskreten Molekülzuständen erfolgen. Die Absorption des ersten Photons zur Besetzung des π^* -Orbitals weist einen Zirkulardichroismus von $g = 0,2$ auf. Dieser Wert für den Übergang $n \rightarrow \pi^*$ wird durch das Zweifarbexperiment bestätigt. Der darauf folgende Übergang in das RYDBERG-3d-Orbital muss dann den zusätzlichen Betrag von $g = 0,1$ verursachen. Im Fall des Zweifarbexperimentes wird das zweite Orbital übersprungen, daher kann auch kein additiver Effekt beobachtet werden. Zur Überprüfung, ob dieser Übergang einen Zirkulardichroismus aufweisen kann, kann man analog zur Betrachtung des Übergangs $n \rightarrow \pi^*$ vorgehen. Ein verbotener Übergang $\pi^* \rightarrow 3d$ ergibt sich für das Orbital $3d_{yz}$, die Übergänge in die übrigen vier d-Orbitale sind erlaubt.

Ein separater Nachweis des Zirkulardichroismus des zweiten Absorptionsschrittes gelang leider nicht. Prinzipiell sollte es möglich sein, mit einem ersten Laserstrahl mit 324 nm den π^* -Zustand zu besetzen und anschließend von diesem aus mit einem weiteren Laser geeigneter Wellenlänge höher anzuregen. Da für die Absorption von π^* nach 3d nahezu die gleiche Wellenlänge benötigt wird, ist es kaum zu vermeiden mit dem zweiten Laserpuls erneut Moleküle in den π^* -Zustand zu bringen. Ein analoges Experiment, in dem jedoch nicht der 3d sondern der energetisch darunter liegende 3p-Zustand besetzt wird, konnte aus ähnlicher Problematik ebenfalls nicht bewerkstelligt werden. Die in diesem Fall benötigte Wellenlänge liegt bei knapp 400 nm. Eine geringe Leistungsdichte für die Weiterabsorption reicht nicht zur Ionisation, da immerhin noch zwei Photonen absorbiert werden müssen. Bei höheren Leistungsdichten jedoch tritt konkurrierend eine 2+1 Absorption auf, da zwei Photonen der Wellenlänge 400 nm den zweiten angeregten Zustand des 3-Methylcyclopentanons erreichen.

IV.5 Fragmentation

Bei der Durchführung der CDLAMS tritt eine intensive Fragmentation der Molekülonen auf. Dies ist im Wesentlichen aus zwei Gründen problematisch. Zum einen ist eine starke Fragmentation von Nachteil, wenn im Massenspektrum mehrere Verbindungen simultan gemessen werden sollen. Eine Überlagerung der Fragmentationsmuster macht eine Messung unmöglich, wenn zum Beispiel die Fragmentionen der schwereren Verbindung die gleiche Masse besitzen wie die Molekülonen der leichteren Verbindung. Andererseits führt ein Verlust an Molekülonen zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze. Es ist also wichtig, die Multiphotonenionisation derart zu gestalten, dass möglichst viele Molekülonen entstehen und die Fragmentation so gering wie möglich gehalten wird. In den bisherigen Experimenten zeigten Zweifarbanregungen mit zwei Lasern unterschiedlicher Wellenlänge viel Potential. Die Anregung auf dem Wege $1+1'$ mit 324 nm und 213 nm ist sehr gut geeignet, um ein intensives Molekülonensignal zu erhalten. Es zeichnet sich ab, dass stark fragmentierende Verbindungen mit derartigen Zweifarbbexperimenten untersucht werden müssen.

Prinzipiell kann der Zirkulardichroismus einer Verbindung auch über die Zahl der Fragmentionen bestimmt werden. Jedoch ist eine Stärke der CDLAMS die Untersuchung von Stoffgemischen, da sie über eine Massentrennung verfügt die in der klassischen Absorptionsspektroskopie nicht vorhanden ist. Bei organischen Molekülen liegt selten eine derart spezifische Fragmentation vor, dass bestimmte Fragmente nur von bestimmten Molekülen abstammen können. Vielmehr sind die Fragmentationsmuster von beispielsweise Kohlenwasserstoffen mit einer Ketogruppe über weite Massenbereiche fast identisch.

IV.6 Naturstoffe

Um die Anwendbarkeit der Methode zu demonstrieren ist das Ziel andere Stoffe als 3-Methylcyclopentanon zu untersuchen. Da jedoch die meisten Verbindungen einen kleineren Wert der Anisotropie aufweisen, war eine Ausweitung auf weitere Substanzen bisher kaum möglich. Erste Versuche zeigten, dass zum Beispiel Campher, Norcampher und Thujon mit einer Zweifarbenionisation mit tolerierbarer Fragmentation ionisiert werden können.

V. Problematik der CDLAMS gegenüber Absorptions-CD

V.1 Nachweisgrenzen

Die Messung des Zirkulardichroismus in Form des Anisotropiefaktors ist wie alle Messungen mit gewissen Fehlern behaftet. Die Messgröße in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie ist die Anzahl an Ionen, die mit einem Laserpuls generiert werden. Die Bestimmung des Anisotropiefaktors g erfolgt aus den Ionenzahlen I für einen links und rechts zirkular polarisierten Laserpuls:

$$g = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R}. \quad (\text{V-1})$$

Es handelt sich also um eine relative Messung, da die Gesamtanzahl an Ionen nicht relevant ist. Einzig bedeutsam ist das Verhältnis der Signalintensitäten für links und rechts zirkular polarisiertes Licht. Der Anisotropiefaktor kann unabhängig von der absoluten Signalintensität bestimmt werden. Die Größe des Messsignals spielt jedoch für die Genauigkeit der Messung eine entscheidende Rolle. Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass kommerziell erhältliche CD-Spektrometer in der Lage sind auch extrem kleine Unterschiede in der Absorption zu messen. Tendenziell liegen die Anisotropiefaktoren vieler Substanzen im Bereich unter $g = 10^{-3}$. Für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie stellt der Nachweis derartig kleiner Anisotropiefaktoren eine bedeutende Schwierigkeit dar. In einer Lösung in der Küvette eines klassischen CD-Spektrometers befindet sich eine gewisse Menge der Probensubstanz. Im Massenspektrometer wird eine im Vergleich dazu geringe Menge an Probe für einen einzelnen Laserpuls zur Verfügung gestellt. Von dieser wird wie auch im CD-Spektrometer nur ein gewisser Anteil aufgrund seines Absorptionsquerschnittes angeregt. Im Massenspektrometer treten dann zusätzliche Verluste an Molekülonen auf. Diese können auf dem Wege zum Detektor durch ungünstige Flugbahnen oder Kollisionen abhanden kommen. Ein mehr oder weniger großer Anteil wird zudem durch die Fragmentation der Molekülonen in der Ionenquelle der Messung entzogen.

Die somit vergleichsweise geringe Größe des Messsignals erschwert die Bestimmung des Zirkulardichroismus. Unterscheiden sich bei einem Laserpuls mit beispielsweise hundert Molekülonen die Intensitäten um ein einzelnes Molekülion, bedeutet dies dass der kleinstmögliche nachweisbare Effekt bei einem g von 0,01 liegt, da

$$g = 2 \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} = 2 \frac{100 - 99}{100 + 99} = 0,01. \quad (\text{V-2})$$

Solche geringen Ionenzahlen sind gerade bei verbotenen Übergängen keine Seltenheit. Wenn nun die Signalintensität selbst mit einem Fehler von einem Prozent behaftet ist, liegt die Schwankung bereits im Bereich der Messgröße. Selbstverständlich muss der Zirkulardichroismus nicht aus dem Vergleich zweier einzelner Laserpulse erfolgen. Die Messung einer Vielzahl von Laserpulsen führt zu einer Milderung der Problematik. Eine einfache Mittelung über eine größere Anzahl von Messpunkten ist jedoch nicht immer zielführend. Hier muss man zwischen den Ursachen von Schwankungen unterscheiden. Sind die Abweichungen vom Mittelwert rein statistisch, so lassen

diese sich durch eine Mittelung über mehr Datenpunkte minimieren. Zusätzlich sind jedoch auch systematische Fehler des Systems zu berücksichtigen. Ein konstanter systematischer Fehler führt trotz hinreichender Mittelung nicht zum wahren Wert. Daher ist es wichtig, die systematischen Fehler zu identifizieren. Durch geschickten Einsatz von Referenzmethoden ist es dann möglich, diese Einflüsse zu reduzieren oder ganz zu unterdrücken. Im Idealfall bleiben dann nur noch die statistischen Schwankungen übrig, welche sich durch Mittelung minimieren lassen.

V.1.1 Systematische Einflüsse

Die systematischen Einflussgrößen, welche die Anzahl der durch einen einzelnen Laserpuls erzeugten Ionen verändern können, sind zahlreich.

Hier sind zunächst die mitunter starken Schwankungen der Laserpulsenergie von Puls zu Puls zu nennen. Diese wirkt sich direkt auf die Anzahl der erzeugten Ionen aus. Die Stabilität des Lasersystems hängt von dessen Konfiguration ab. Die zunächst eingesetzten Nd:YAG-Laser sind vollständig blitzlampengepumpt und aus diesem Grund mit größeren Puls zu Puls Schwankungen behaftet. Die später eingesetzten Hybridlaser sind speziell auf eine größere Stabilität hin entwickelt (siehe Kapitel III.1.2). Die Schwankungen des Pumplasers pflanzen sich über den Farbstofflaser fort. Besonders die nichtlinearen Prozesse bei der Frequenzvervielfachung führen zu einer Verstärkung der Intensitätsschwankungen, sodass Abweichungen der Laserpulsleistung vom Mittelwert von bis zu $\pm 10\%$ keine Ausnahme sind.

Dies kann sehr deutlich durch einen direkten Vergleich der Abweichung der Laserpulsenergie vom Mittelwert für den Hybrid-Pumplaser bei 355 nm (91 mJ) und den damit gepumpten frequenzverdoppelten Farbstofflaser (Farbstoff Rhodamin 6G) bei 280 nm (2,8 mJ) dargestellt werden.

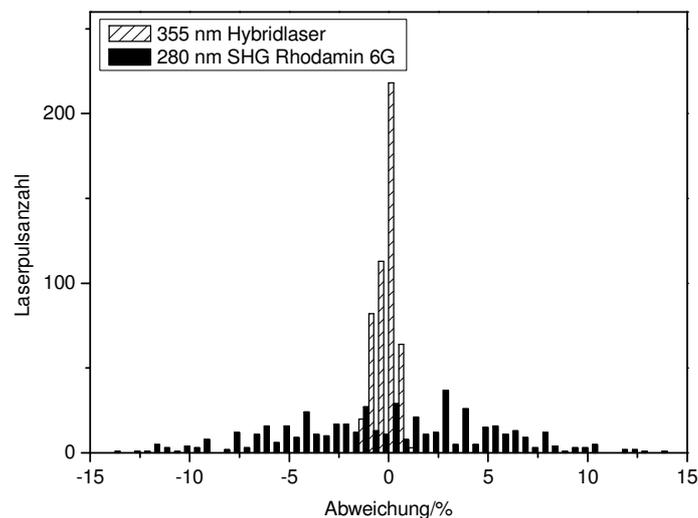


Abbildung V-1: Abweichung der Laserpulsenergie vom Mittelwert für den Pumplaser und frequenzverdoppelten Farbstofflaser

Eine Erfassung der Laserpulsenergie für jeden Laserpuls ist mit geeigneten Messgeräten leicht zu bewerkstelligen. Rein theoretisch ist es damit möglich, die Messwerte des Ionensignals mit der jeweiligen Laserpulsleistung zu korrigieren. Experimente zeigen, dass teilweise eine Verbesserung

der Messgenauigkeit zu erreichen ist. Ein nicht zu vernachlässigendes Problem ist hierbei jedoch, dass die Ionisation mittels einer Multiphotonenabsorption abläuft. Das bedeutet, dass die Korrektur nicht linear erfolgen kann. Gerade bei Absorptionswegen wie 1+2 sind dann Korrekturen mit der Laserleistung schwierig. Bei Veränderung der Wellenlänge weist eine Substanz zudem einen mehr oder weniger großen Unterschied im Absorptionsquerschnitt auf, sodass hier unter Umständen eine zusätzliche Wellenlängenabhängigkeit auftritt.

Eine weniger leicht quantifizierbare Quelle systematischer Fehler ist die Substanzmenge, die für einen einzelnen Laserpuls am Ionisationsort zur Verfügung steht. Erfolgt die Gaszuführung über ein gepulstes Ventil, so wird die Öffnungscharakteristik auf die Signalintensität übertragen. Dabei sind Öffnungszeitpunkt, Öffnungsdauer, Ventilhub und die Austrittsverteilung des Gases von Bedeutung. Diese werden zum einen durch die Eigenschaften des Ventils beeinflusst. Außerdem spielt hierbei die Ansteuerung des Ventils eine bedeutende Rolle, da die Schaltung der Öffnungszeit und des Ventilhubs durch externe Spannungspulse erfolgt. Auch diese sind je nach Qualität der Ansteuerung von Schwankungen betroffen. Um derartige Probleme bei der Gaszuführung zu vermeiden, wurde auf einen effusiven Gaseinlass zurückgegriffen (siehe Kapitel III.3.1). Die Gaszuführung kann prinzipiell über Druckmessgeräte überwacht werden. Diese sind jedoch meist nicht in der Lage mit einer hohen Repetitionsrate zu messen, sodass keine Puls zu Puls Erfassung möglich ist. Außerdem kann der lokale Druck am Ionisationsort ohnehin nicht überprüft werden, somit ist eine Druckmessung wenn überhaupt nur zur Korrektur lang anhaltender Drifts geeignet.

Eine weitere nicht zu vernachlässigende Problematik besteht in der Erzeugung zirkular polarisierten Lichts durch die Verzögererplatte. Der Aufbau (siehe Kapitel III.5) kann leicht zu einem Unterschied in der Laserleistung bei Wechsel von rechts zu links zirkular polarisiertem Licht führen. Diese Variation kann zwar theoretisch durch die Erfassung der Laserleistung ermittelt werden, jedoch ergibt sich die gleiche Problematik wie bei den Laserenergie-Schwankungen.

Weitere Einflüsse von geringerem Ausmaß ergeben sich aus Temperaturschwankungen bei der Expansion in das Vakuumsystem sowie auf dem Wege der Detektion. Variationen in der Beschaltung der Ionenoptiken können zu größeren oder kleineren Verlusten an Ionen führen. Nicht zu Vernachlässigen ist das Verhalten des Detektors bezüglich Verstärkung und Sättigung.

Die vorgenannten Effekte gelten für alle Ionen in gleichem Maße, wenn sie sich zur selben Zeit am selben Ort befinden. Dies ist bei der Ionenbildung für Ionen aller Massen der Fall. Durch die Trennung nach der Masse kommt es zunehmend zu geringen Unterschieden im Zeitpunkt, an dem sich Ionen einer Masse an einem bestimmten Punkt befinden. Der Zeitrahmen überschreitet jedoch nicht einige Mikrosekunden, in denen auch die schwersten Ionen den Detektor erreichen. Dass Ionen unterschiedlicher Masse nicht den gleichen systematischen Einflüssen unterworfen sind, kann damit noch am wahrscheinlichsten am Detektor auftreten. Sättigungseffekte der Multikanalplatten werden durch große Ionensignale hervorgerufen und betreffen dann später eintreffende Ionen. Dies ist speziell ein Problem bei intensiver Fragmentierung. Sie führt zu großen Ionensignalen der Fragmentionen gefolgt von kleinen Signalen der Molekülionen. Aus diesem Grund sollte die Fragmentierung so gering wie möglich gehalten werden.

Um sämtliche zuvor genannten systematischen Einflüsse zu überwachen und eventuell zu korrigieren ist eine Referenzmessung erforderlich. Wie diese Problematik speziell im Fall der CDLAMS gelöst werden kann, wird im anschließenden Kapitel (Kapitel VI.1) im Detail gezeigt.

V.1.2 Ionenstatistik

Wie bereits angesprochen, werden die Nachweisgrenzen der CDLAMS durch die geringe Ionenzahl verursacht. Eine geringe Anzahl an detektierten Ionen führt zu starken statistischen Abweichungen. Rein statistische Schwankungen lassen sich nicht korrigieren, wie es bei systematischen Schwankungen möglich ist. Der Vorteil statistischer Schwankungen gegenüber systematischen Schwankungen ist, dass die durch eine einfache Mittelung über mehr Messpunkte zu minimieren sind. Eine Mittelung über mehr Datenpunkte führt aber zu einer Erhöhung der Messzeit. Dies ist unerwünscht, da die CDLAMS an sich eine vergleichsweise schnelle Methode ist. Außerdem kommen systematische Einflüsse bei längeren Messzeiten stärker zum Tragen.

Die folgende Abbildung eines Massenspektrums für 3-Methylcyclopentanon bei 324 nm zeigt die Ionenzahlen für ein typisches Experiment.

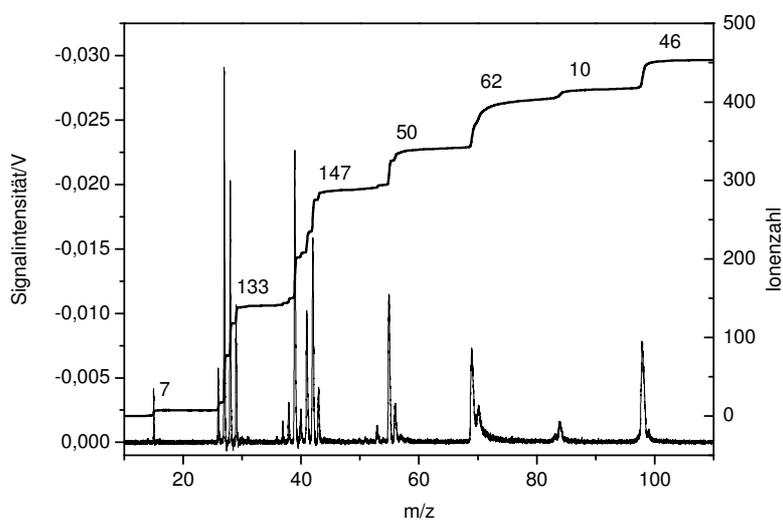


Abbildung V-2: Ionenzahlen der unterschiedlichen Massensignale des 3-Methylcyclopentanons bei Ionisation mit einer Wellenlänge von 324 nm

Mit einem einzelnen Laserpuls werden bei dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 3-Methylcyclopentanons je nach Bedingungen knapp 500 Ionen gebildet, von denen aber nur 50 Molekülionen sind. Werden nun 315 solcher Laserpulse gemittelt, kommt man immerhin auf eine Molekülionenanzahl von gut 15.000. Eine statistische Auftragung des Anisotropiefaktors für 315 Laserpulse im Histogramm zeigt die relativ breiten Verteilungen.

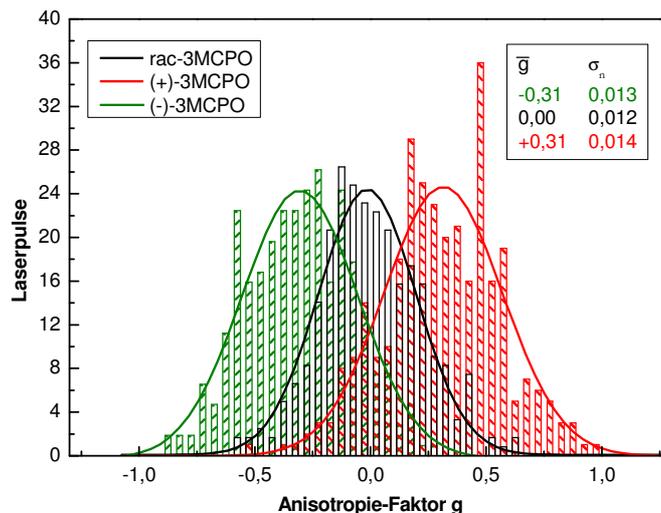


Abbildung V-3: Statistische Verteilung des Anisotropiefaktors über 315 Datenpunkte für die Enantiomere und das Racemat des 3-Methylcyclopentanons

Es ist hieraus klar ersichtlich, dass eine Erhöhung der Ionenzahl selbst oder der Zahl der Messpunkte nötig ist, um zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze zu kommen.

V.2 Untersuchbare Substanzen

Die CDLAMS bringt zwei wesentliche Bedingungen mit sich, die Messung in der Gasphase und den Einsatz der Photoionisation. Die Messung in der Gasphase ist für den Einsatz eines Massenspektrometers obligatorisch. Das bedeutet, dass sämtliche zu vermessenden Substanzen irgendwie in die Gasphase gebracht werden müssen. Für Verbindungen mit einem gewissen Dampfdruck ist die Methode daher gut geeignet. Auf Schwierigkeiten stößt man für sämtliche Substanzen, die sich nicht mehr in hinreichendem Maße durch Unterdruck im Massenspektrometer und Erwärmen in die Gasphase bringen lassen. Als Beispiel seien die Aminosäuren angeführt, welche von großem biologischem Interesse sind, aber bisher mit CDLAMS noch nicht untersucht werden konnten. Jedoch kann der Aufbau der bisher erprobten CDLAMS durch geeignete Verdampfungsquellen erweitert werden. Hier wäre der Einsatz von thermischen Verdampfungsquellen denkbar. Solche Systeme sind bereits kommerziell erhältlich und können an Massenspektrometer gekoppelt werden. Erwähnenswert ist zum Beispiel die thermische Desorption durch Laserdioden (LDTD).⁷⁵ Die Kopplung der CDLAMS mit einer Desorptionsquelle würde das Spektrum der untersuchbaren Substanzen deutlich erhöhen. Weitere denkbare Methoden sind die Laserdesorption, welche für schwerflüchtige Substanzen besonders gut geeignet sind.^{76,77,78} Auch eine Kopplung mit MALDI oder ESI kann neue Möglichkeiten eröffnen, wenn diese geeignet modifiziert werden.

Die Photoionisation wird benötigt um die Enantiosensitivität durch das zirkular polarisierte Licht zu erreichen. Daher muss der Nachteil in Kauf genommen werden, dass die Laserionisation teilweise zu einer starken Fragmentation führt. Dies kann für Analyten hoher Masse problematisch werden, wenn diese derart stark fragmentieren, dass sie nicht mehr in einem Stoffgemisch über die Massentrennung selektiert werden können. In diesem Fall lässt sich durch

geeignete Wahl des Ionisationsweges Abhilfe schaffen, zum Beispiel mit einer Zweifarbig-Ionisation.

Für die CDLAMS stellt sich die Frage wie große Moleküle überhaupt untersucht werden müssen. Chirale Wirkstoffe sind zumeist organische Moleküle gewisser Größe, tendenziell jedoch im Bereich zwischen 200 und 400 Masseneinheiten. Bei der Photoionisation größerer Moleküle kann man eher charakteristische Fragmentationen erwarten als bei relativ kleinen Molekülen. Auch treten in der chemischen Synthese anfallende Substanzen wie Lösungsmittel, Adduktsubstanzen oder Zersetzungsprodukte in einem anderen Massenbereich auf. Außerdem bietet gerade die Photoionisation den Vorteil einer zusätzlichen Selektivität durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge für den Analyten. Aus diesen Gründen sollte mit einem Massenspektrometer auf dem Stand der heutigen Technik mit einer geeigneten Ionisationsquelle die CDLAMS allein durch die Problematik der Nachweisgrenze limitiert sein. Ansätze zur Lösung der Problematik mit statistischen und systematischen Schwankungen werden im folgenden Kapitel geliefert.

VI. Experimentelle Entwicklungen

VI.1 Referenzmessungen

VI.1.1 Möglichkeiten zur Korrektur des g-Faktors

Wie bereits diskutiert (siehe Kapitel V) wird die Signalintensität im Flugzeitmassenspektrometer von statistischen und systematischen Abweichungen beeinflusst. Die systematischen Einflüsse können durch geeignete Referenzmessungen quantifiziert und im Idealfall mehr oder weniger vollständig eliminiert werden. Der Einsatz der CDLAMS bietet eine besondere Möglichkeit zur Erzeugung eines Referenzsignals. Aufgrund deren Ionenflugzeitauflösung ist es möglich, auf unterschiedliche Weise erzeugte Ionensignale in ein und demselben Spektrum zu erfassen. Die simultane Zuführung eines Analyten und einer achiralen Referenzsubstanz führt dazu, dass im Massenspektrum ein Analytsignal und ein Referenzsignal detektiert werden, die durch den gleichen Laserpuls erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, einen zweiten Laserstrahl in die Ionenquelle ein zu koppeln. Auf diese Weise erhält man von der Analytsubstanz alleine zwei Signale, eins von jedem Laserstrahl. Wenn nun einer der beiden Laserstrahlen linear polarisiert ist, kann er als Referenz für den zirkular polarisierten Laserstrahl dienen. Eine besondere Konfiguration ergibt sich, wenn beide Laserstrahlen gegenläufig zirkular polarisiert sind. Im Folgenden wird zunächst das mathematische Vorgehen zur Berechnung eines mittels Referenz korrigierten Anisotropiefaktors vorgestellt. Anschließend werden die Details zu den unterschiedlichen Aufbauten diskutiert.

Allen zuvor genannten Möglichkeiten der Generierung einer Referenz ist gemein, dass zusätzlich zum Ionensignal des Analyten ein weiteres Ionensignal erzeugt wird. Zunächst sei der Fall der Zudosierung einer Referenzsubstanz erläutert. Durch den nacheinander links und rechts zirkular polarisierten Ionisationslaserstrahl werden die Signale von Analyt und Referenz im selben Massenspektrum erzeugt. Die Massenspektren für die unterschiedlichen Polarisationsrichtungen mit den Bezeichnungen der Signale für die Auswertung zeigt folgende Abbildung.

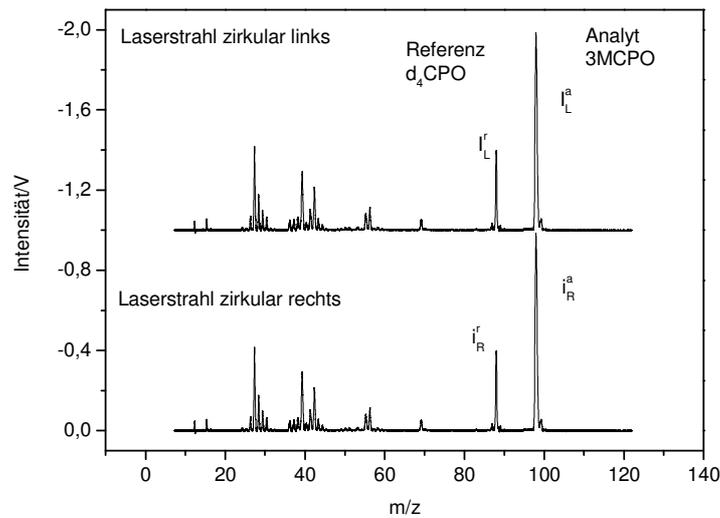


Abbildung VI-1: Massenspektren des Gemisches aus Analyt und Referenz für den links (oben) und rechts (unten) zirkular polarisierten Laser, Zweifarbxperiment über 1+1' mit 324 nm + 213 nm

Aus dem Signal des Analyten kann dessen Anisotropie bestimmt werden, die durch systematische Abweichungen eventuell mit einem Fehler behaftet ist. Das Signal der Referenzsubstanz sollte einen Wert der Anisotropie von Null liefern, da die Referenzsubstanz achiral gewählt wird. Sämtliche von Null verschiedenen Werte für die Referenz zeigen das Vorhandensein eines systematischen Fehlers an. Die Korrektur der Anisotropiewerte des Analyten gelingt durch Normierung. Für jedes einzelne Massenspektrum wird die Fläche des Analytsignals durch die Fläche des Referenzsignals geteilt, um systematische Schwankungen, die beide Substanzen in gleicher Weise beeinflussen, zu eliminieren. Man erhält in diesem Fall für den korrigierten Anisotropiefaktor g_k des Analyten:

$$g_k = 2 \frac{\frac{I_L^a}{I_L^r} - \frac{i_R^a}{i_R^r}}{\frac{I_L^a}{I_L^r} + \frac{i_R^a}{i_R^r}} \quad (\text{VI-1})$$

mit den Signalintensitäten I^a und I^r für Analyt und Referenz für links und rechts zirkular polarisiertes Licht (tiefgestellte Indizes L und R). Unterschiedliche Ionisationslaserstrahlen, zwischen denen die Polarisation gewechselt wird, sind durch die Bezeichnungen der Ionenströme mit I und i gekennzeichnet. Mit dieser Normierung für jeden einzelnen Laserpuls können systematische Schwankungen korrigiert werden.

Bei Untersuchungen zu systematischen Abweichungen ist es interessant, den Effekt der Schwankungen auf den Anisotropiefaktor direkt darzustellen. Der Anisotropiefaktor der Referenz, der Null sein sollte, gibt über die Qualität der Messung einen Aufschluss. Daraus stellt sich die Frage ob dieser vorgetäuschte Anisotropiefaktor der Referenzsubstanz zur Korrektur herangezogen werden kann. Aus den Massenspektren kann man einen Anisotropiefaktor für Analyt und Referenz bestimmen. Prinzipiell ist es nun möglich, eine einfache lineare Korrektur durchzuführen, indem der Anisotropiefaktor der Referenz von dem des Analyten abgezogen

wird. Das Ergebnis ist jedoch mathematisch nicht identisch mit dem zuvor gezeigten Ansatz. Der korrigierte Anisotropiefaktor des Analyten berechnet sich danach folgendermaßen:

$$g_k = g_a - g_r = 2 \frac{I_L^a - i_R^a}{I_L^a + i_R^a} - 2 \frac{I_L^r - i_R^r}{I_L^r + i_R^r}. \quad (\text{VI-2})$$

Der mathematische Fehler, der auf diese Weise zustande kommt, hängt von der Größe des systematischen Fehlers ab sowie von der Größe des tatsächlichen Anisotropiefaktors des Analyten. Eine numerische Auswertung zeigt, dass über einen gewissen Bereich die lineare Korrektur in vertretbar geringem Maß vom exakten Wert abweicht. Auf der Abszisse folgender Abbildung ist der Anisotropiefaktor der Referenzsubstanz aufgetragen, der durch systematische Fehler verursacht wird und für eine ideale Messung Null sein sollte. Die Ordinate gibt die Abweichung des Anisotropiefaktors des chiralen Analyten an, die durch die mathematisch nicht exakte lineare Korrektur verursacht wird. Die Auftragung ist für einen Anisotropiefaktor des Analyten von 0,1 vorgenommen.

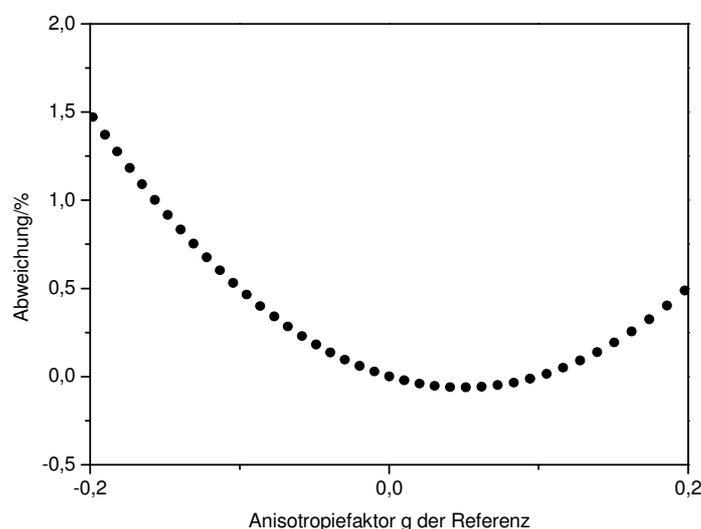


Abbildung VI-2: Mathematische Abweichung der Korrektur $g_k = g_a - g_r$ vom exakten Wert in Abhängigkeit vom Anisotropiefaktor der Referenzsubstanz

Hier zeigt sich, dass der Fehler der linearen Korrektur vernachlässigbar gering ist, wenn keine extremen Abweichungen vorliegen. Zudem wird bei geringeren Anisotropiefaktoren die Parabelfunktion flacher, sodass der Fehler hier noch kleiner wird. Ist eine derart genaue Bestimmung dennoch nötig, kann aus dem gezeigten Zusammenhang und der Kenntnis des Anisotropiefaktors der Referenz jedoch auch dieser mathematische Fehler eliminiert werden.

Die Referenzstrahlmethode basiert auf der Idee, einen zweiten linear polarisierten Referenzlaserstrahl in die Ionenquelle einzukoppeln und mit diesem simultan ein Referenzsignal zu erzeugen. Da der Referenzstrahl immer linear polarisiert ist, sind Änderungen dessen Signalintensitäten nur auf systematische und statistische Abweichungen zurück zu führen. Um die systematischen Abweichungen der Signalintensitäten des zirkular polarisierten Strahles zu eliminieren, kann die Signalintensität des zirkular polarisierten Strahles mit der des linear polarisierten normiert werden. Die Auswertung gelingt wie für die Referenzsubstanz beschrieben entweder nach Gleichung VI-1 oder VI-2.

Ein wesentlicher Ansatz zur Vermeidung von systematischen Schwankungen ist eine Messung unter möglichst ähnlichen Bedingungen. Dies gelingt durch die simultane Messung mit zwei zirkular polarisierten Laserstrahlen. Diese Methode liefert folgendes Massenspektrum des Analyten.

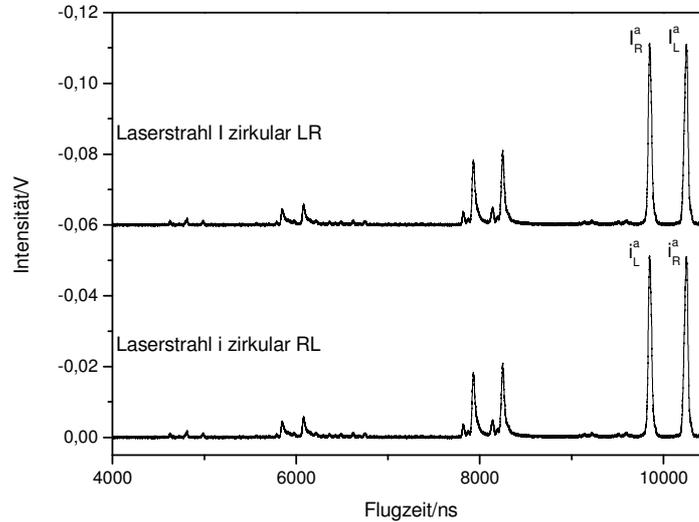


Abbildung VI-3: Massenspektren des Zweistrahlbaus für die Polarisationsfolge links-rechts (oben) und rechts-links (unten) für Phenylethanol, Ionisationsweg 1+1 mit 266 nm

Die zwei Messsignale, die bei nahezu identischen Ionisationsbedingungen entstehen, sind die Molekülionensignale der beiden gegensätzlich zirkular polarisierten Laserstrahlen I_L^a und I_R^a . Man kann aus diesen Signalintensitäten den Anisotropiefaktor bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die Signalintensitäten nicht nur durch die optische Aktivität unterschiedlich sind sondern auch durch Unterschiede der Laserintensität oder der lokalen Molekülkonzentration an den beiden Ionisationsorten. Daher hat der so erhaltene Wert keinen Bezug zum realen Wert, da es nicht gelingt an beiden Ionisationsorten bei linearer Polarisation genau gleich große Signalintensitäten zu erhalten. Dies gilt natürlich genauso für die Signalintensitäten i_L^a und i_R^a des zweiten Massenspektrums. Wenn man jedoch die aus den beiden Massenspektren bestimmten Anisotropiefaktoren verrechnet, wird der Effekt durch die unterschiedlichen Signalintensitäten gerade kompensiert und man erhält den tatsächlichen Wert für den Anisotropiefaktor. Die Berechnung erfolgt nach:

$$g_k = \frac{I_L^a - I_R^a}{I_L^a + I_R^a} - \frac{i_R^a - i_L^a}{i_R^a + i_L^a}. \quad (\text{VI-3})$$

Die Messung des linken Terms und des rechten Terms erfolgt jeweils in einem Massenspektrum. Zwischen den beiden Konfigurationen I und i wechseln die Polarisationsrichtungen der beiden Laserstrahlen. Die konventionelle Bestimmung mit nur einem Laserstrahl mit wechselnder Polarisation entspricht der Betrachtung von beispielsweise dem Signal I_L^a und i_R^a und liefert g_{LR} . Da der zweite Strahl (I_R^a und i_L^a) erst rechts und dann links zirkular polarisiert ist, liefert er den inversen Anisotropiefaktor g_{RL} . Der besondere Vorteil von zwei gegensätzlich zirkular polarisierten Laserstrahlen ist die simultane Ionisation mit links und rechts zirkular polarisiertem

Licht. So können I_L^a und I_R^a aus ein und dem selben Massenspektrum miteinander verrechnet werden. Eventuell auftretende systematische Abweichungen wirken sich auf beide Laserstrahlen in gleicher Weise aus und beeinflussen die Messung des Anisotropiefaktors nicht.

Die Bestimmung nach dieser Methode ist jedoch ebenso mit einem mathematischen Fehler behaftet. In diesem Fall spielt neben der Größe des tatsächlichen Anisotropiefaktors das Verhältnis der beiden Signale in einem Massenspektrum, also I_L^a zu I_R^a oder i_L^a zu i_R^a eine Rolle.

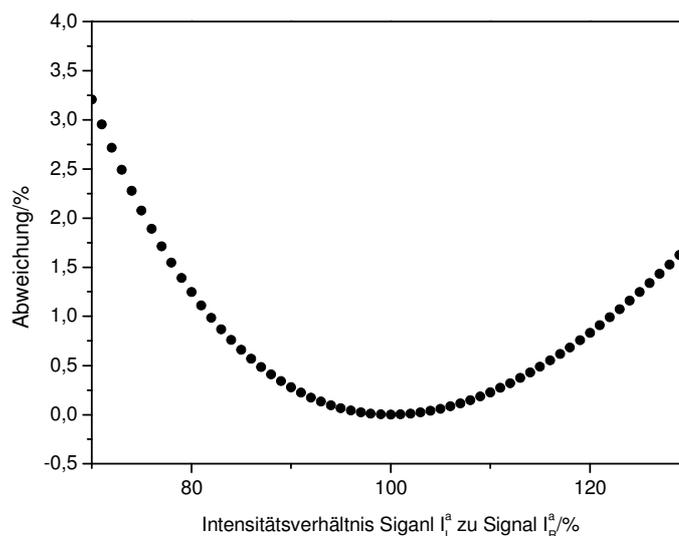


Abbildung VI-4: Mathematische Abweichung der Berechnung vom exakten Wert für Zweistrahlmessungen in Abhängigkeit der Signalintensitäten der miteinander verrechneten Ionisationsereignisse

Die Auftragung gilt wie zuvor für einen Anisotropiefaktor des Analyten von 0,1. Die Abhängigkeit des Fehlers ist nahezu identisch mit dem zuvor genannten Fall. Auch hier kann aus dem Verhältnis der Signale zueinander der Fehler der Korrekturfunktion eliminiert werden.

VI.1.2 Referenzsubstanz

Der Einsatz achiraler Referenzsubstanzen bietet sich aufgrund der Massentrennung der CDLAMS an.⁷⁹ Die Referenzsubstanz wird zum Analyten dosiert und erreicht mit ihm zusammen den Ionisationsort. Hier werden nun Analyt und Referenz mit dem gleichen Laserpuls ionisiert. Dadurch beeinflussen sämtliche systematischen Schwankungen des Ionisationslasers beide Substanzen in gleichem Maße. Außerdem findet die Ionisation zum selben Zeitpunkt am selben Ort statt. Dadurch sind die Bedingungen für die Ionisation beider Substanzen maximal ähnlich. Auf diese Weise ist eine ideale Korrektur systematischer Abweichungen zu erwarten. Eine ideale Referenzsubstanz muss jedoch einige physikalische und chemische Bedingungen erfüllen.

Eine selbstverständliche Anforderung ist der Unterschied in der Molekülmasse, damit die Referenzsubstanz von der Analysesubstanz zu trennen ist. Wie groß dieser Massenunterschied sein muss, hängt von der Auflösung des eingesetzten Massenspektrometers ab.

Der Dampfdruck der Referenz sollte im Bereich des Dampfdrucks der Probensubstanz liegen. Ist die Flüchtigkeit zu groß, so hat dies in den meisten Fällen eine zu hohe Signalintensität im Vergleich zur Probe zur Folge. Bei zu geringem Dampfdruck kann unter Umständen kein ausreichend großes Signal erreicht werden. In gewissen Grenzen lässt sich das Problem durch die Entwicklung der getrennten Zufuhr von Referenz und Probe und deren separate Dosierung lösen. Dies erlaubt es meist, ähnlich große Signale in einem zeitlich konstanten Verhältnis einzustellen.

Die Referenz muss ein der Probe ähnliches Absorptionsverhalten aufweisen. Sind die Absorptionsquerschnitte von Referenz und Analyt bei gegebener Wellenlänge zu unterschiedlich, führt dies zu unterschiedlich intensiven Signalen. Das bedeutet, dass die Referenzsubstanz meist aus derselben Verbindungsklasse stammen muss. So sind zum Beispiel Absorptionsbanden des ersten angeregten Zustandes der Ketone um 300 nm für diese typisch, während aromatische Verbindungen im Bereich um 266 nm stark absorbieren. Geringe Unterschiede in der Absorptionsstärke lassen sich durch die zuvor genannte getrennte Dosierung ausgleichen.

Das Fragmentationsverhalten von Referenzsubstanz und Analyt muss so beschaffen sein, dass weder Fragmenten der Referenz die Molekülfionen des Analyten überlagern noch umgekehrt. Da oftmals die Referenz und der Analyt aus der gleichen Verbindungsklasse stammen müssen, kann dies zu Problemen führen. So ist zum Beispiel Cyclopentanon von seinen sonstigen Eigenschaften eine ideale Referenzsubstanz für 3-Methylcyclopentanon. Jedoch führt die Photofragmentation des 3-Methylcyclopentanons unter manchen Bedingungen zum Verlust der Methylgruppe unter Bildung eines Fragmentions der Masse 84, welches grade der Molekülmasse des Cyclopentanons entspricht. Aus diesen Gründen muss immer Analyt und Referenz bei den ausgewählten Ionisationsbedingungen getestet werden, da sich die Photofragmentation oft je nach Anregungswellenlänge unterscheidet.

Als besonders geeignete Referenzsubstanzen zeichnen sich Isotopomere ab. Diese haben eine größtmögliche physikalische und chemische Ähnlichkeit und besitzen dennoch eine unterschiedliche Masse. Speziell im Fall der untersuchten Ketone kann dies ausgenutzt werden. Ketone können sehr leicht vierfach deuteriert werden. So kann man zum Beispiel das Racemat eines Ketons deuterieren und erhält dann eine um vier Masseneinheiten schwerere Referenzsubstanz.⁸⁰ Dies sei am Beispiel des 3-Methylcyclopentanons gezeigt.

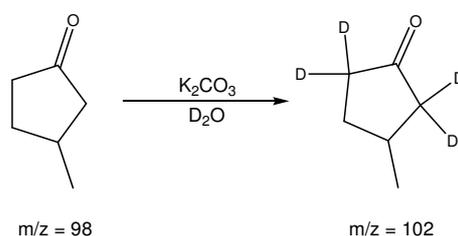


Abbildung VI-5: Deuterierung des 3-Methylcyclopentanons durch reversiblen H-D-Austausch

Die Deuterierung des Racemates führt zu dem d_4 -3-Methylcyclopentanon mit der Masse 102. Das zu untersuchende enantiomerenreine 3-Methylcyclopentanon besitzt die Masse 98. Die Massendifferenz von vier Einheiten ist auch mit dem primären Aufbau des TOFMS mit kurzer Flugstrecke zu trennen. Das Massenspektrum des Gemisches bei der resonanten 1+1+1-Multiphotonenionisation mit 324 nm zeigt die Molekülfionensignale von Analyt und Referenz.

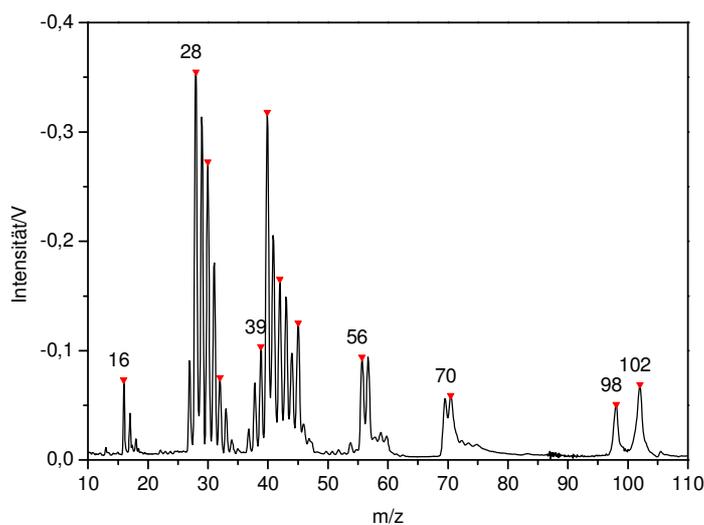


Abbildung VI-6: Massenspektrum des Gemisches von 3-Methylcyclopentanon und d_4 -3-Methylcyclopentanon, Ionisationsweg 1+1+1 mit 324 nm

Da sich die Fragmentationensignale überlagern, sind diese im Vergleich zum Spektrum des reinen 3-Methylcyclopentanons intensiver.

Die Signale der jeweiligen als geeignet ausgewählten Referenzsubstanz werden herangezogen, um die Werte der Anisotropiefaktoren zu korrigieren, wie Gleichung VI-2 beschreibt. Zur Überprüfung, ob die Referenz-Methode tatsächlich geeignet ist, können zwei Referenzsubstanzen simultan vermessen werden. Korrigiert man dann eine Referenzsubstanz mit der anderen, sollte sich ein Wert für die Anisotropie der korrigierten Substanz von null ergeben. Diese Überprüfung wurde mit den Referenzsubstanzen Xylol und Di-tert-butyl-Phenol in Mischung mit dem Enantiomer des Limonens vorgenommen. Im Massenspektrometer lassen sich die Molekülonen des Gemisches getrennt detektieren, wie folgendes Massenspektrum demonstriert.

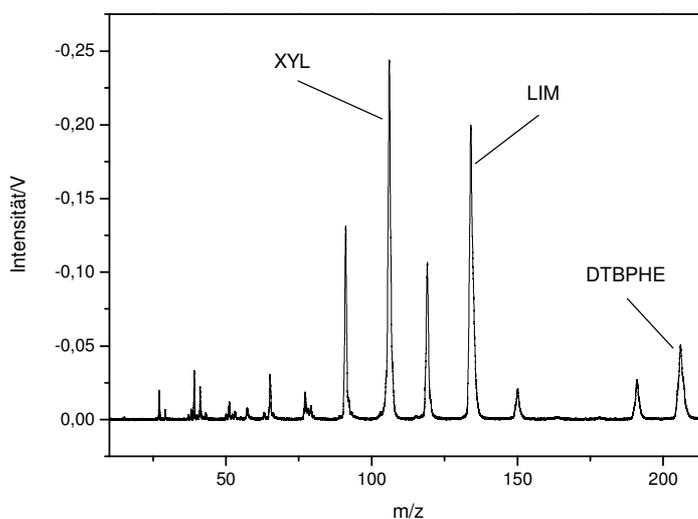


Abbildung VI-7: Massenspektrum des Gemisches aus Limonen mit den Referenzsubstanzen Di-tert-butyl-Phenol und Xylol, Ionisationsschema 1+1 mit 266 nm

An den ausgewählten Signalen der Molekülonen kann der Anisotropiefaktor der unterschiedlichen Substanzen bestimmt werden. In diesem Fall werden das Limonen und das Di-tert-butyl-Phenol mit Xylol nach Gleichung VI-2 korrigiert. Das Ergebnis zeigt folgende Abbildung.

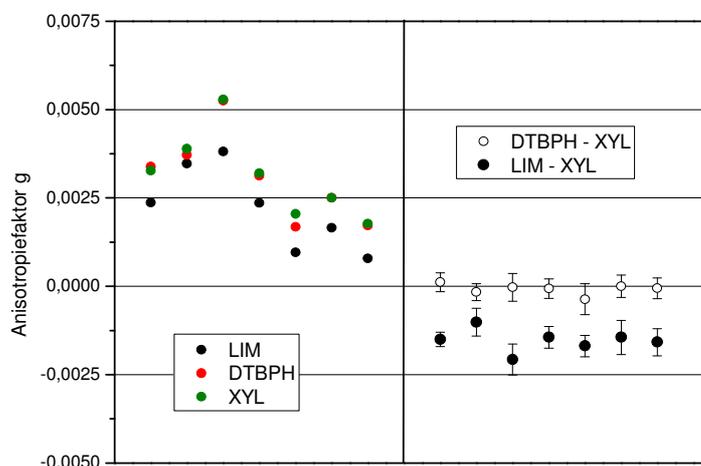


Abbildung VI-8: Simultane Messung der Anisotropiefaktoren von Limonen und den Referenzsubstanzen Di-tert-butyl-Phenol und Xylol bei 266 nm, links Primärdaten der einzelnen Substanzen, rechts mit der Referenz Xylol korrigierte Daten des Limonens und Di-tert-butyl-Phenols

Die simultane Bestimmung des Anisotropiefaktors lässt deutlich erkennen, wie die Primärdaten gewissen systematischen Abweichungen unterworfen sind, die sich aber für alle drei Substanzen im selben Rahmen bewegen. Die Primärwerte für die beiden Referenzsubstanzen sind nahezu identisch, was zu einer guten gegenseitigen Korrektur auf Null führt. Das Limonen weist einen geringen Anisotropiefaktor auf, der durch die systematischen Abweichungen aus den Primärdaten nicht bestimmt werden kann. Bei kleinen Anisotropiefaktoren kann es wie in diesem Fall vorkommen, dass die systematischen Abweichungen größer als der tatsächliche Anisotropiefaktor selbst sind. Durch die Korrektur jedoch können für das Limonen plausible Werte für dessen Anisotropiefaktor erhalten werden (siehe Kapitel VII.2). Diese Messung demonstriert somit, dass die Referenz-Methode eine ausgezeichnete Absicherung gegen systematische Abweichungen bietet.

Als Beispiel für den Einsatz von Referenzsubstanzen sei eine Messung des Zirkulardichroismus von 3-Methylcyclopentanon mit der Referenzsubstanz Cyclopentanon angeführt.

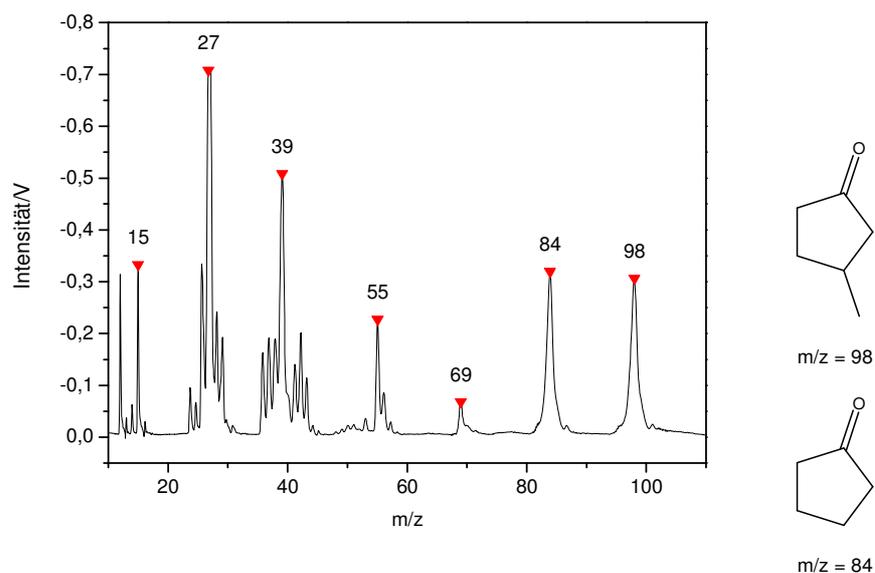


Abbildung VI-9: Massenspektrum des Gemisches aus 3-Methylcyclopentanon und der Referenz Cyclopentanon, Ionisationsweg 1+1+1 mit 324 nm

Die Ionisation erfolgt nach dem Schema 1+1' mit zwei Lasern der Wellenlängen 324 nm und 213 nm. In dieser Konfiguration findet die Fragmentation des 3-Methylcyclopentanons durch Verlust der Methylgruppe nicht statt, sodass das Cyclopentanon selbst als Referenzsubstanz geeignet ist. Die Messung des Zirkulardichroismus zeigt eine Verbesserung der systematischen Abweichungen.

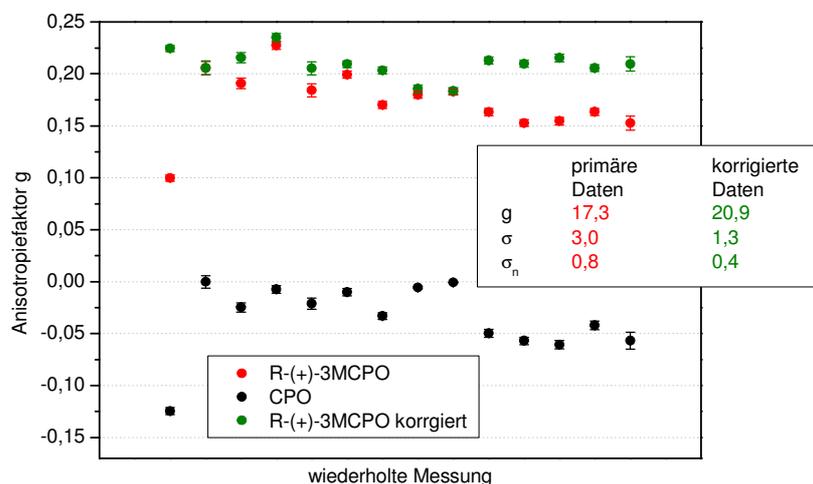


Abbildung VI-10: Anisotropiefaktor des 3-Methylcyclopentanons und der Referenz Cyclopentanon bei 324 nm und daraus erhaltene korrigierte Messdaten, mit Angabe von Mittelwert, Standardabweichung und Standardfehler der gesamten Messreihe

Die Primärdaten sind einem Drift unterworfen, der zu einer Verfälschung des Mittelwertes führt. Da jedoch die Referenzsubstanz in gleichem Maße von den Abweichungen betroffen ist, können die Primärwerte nach Gleichung (VI-2) korrigiert werden. Im Ergebnis wird zum einen der Absolutwert korrigiert sowie der Standardfehler um den Faktor zwei verbessert. Der Vorteil des

Einsatzes von Cyclopentanon als Referenzsubstanz ist, dass dieses käuflich zu erwerben ist und nicht erst hergestellt werden muss. Wenn also das Fragmentationsmuster dies zulässt, kann auf den Einsatz der deuterierten Homologen verzichtet werden.

Als Beispiel aus dem Bereich der Naturstoffe sei die Messung des Analyten Fenchon mit der Referenzsubstanz Norcampher in racemischer Form angeführt. Norcampher unterscheidet sich von Fenchon durch das Fehlen von drei Methylgruppen, wodurch eine Massendifferenz von 42 Zustände kommt.

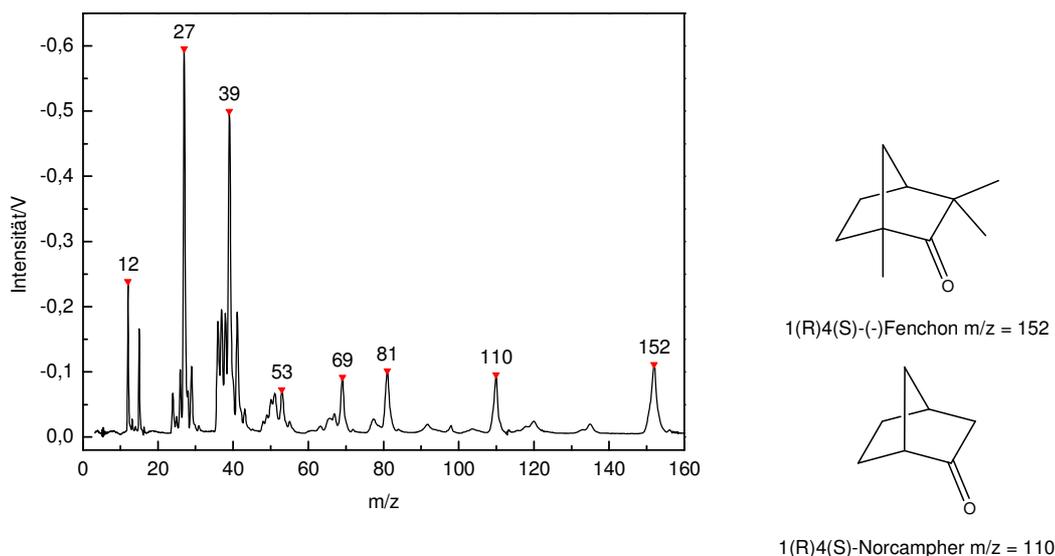


Abbildung VI-11: Massenspektrum des Gemisches aus Fenchon mit der Referenzsubstanz Norcampher, Ionisationsweg $1+1'$ mit 295 nm + 213 nm

Die Multiphotonenionisation der relativ leicht fragmentierenden Ketone gelingt auf dem Wege $1+1'$ mit Lasern der Wellenlängen 324 nm und 213 nm. Der Zirkulardichroismus des Fenchons bei dieser Wellenlänge ist um eine Größenordnung kleiner als der des 3-Methylcyclopentanons.

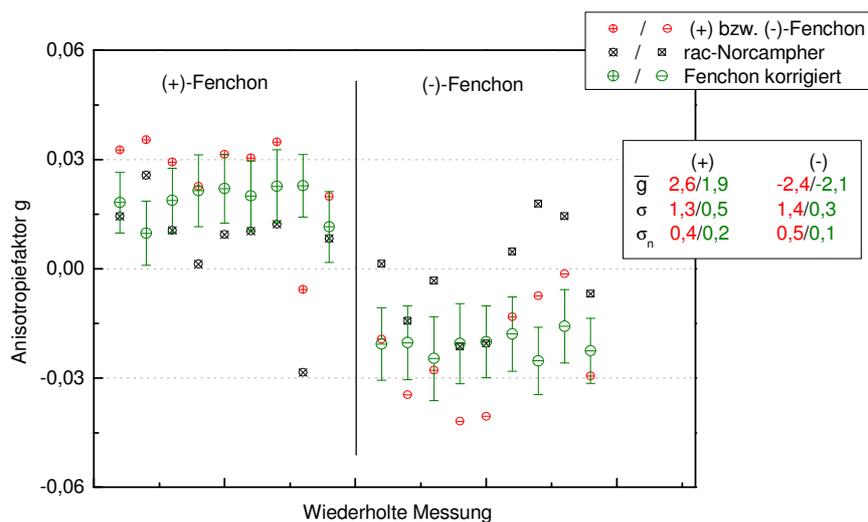


Abbildung VI-12: Anisotropiefaktor des Fenchons und der Referenz Norcampher bei 324 nm und daraus erhaltene korrigierte Messdaten, mit Angabe von Mittelwert, Standardabweichung und Standardfehler der gesamten Messreihe

Die Ergebnisse zeigen, dass auch hier eine Verbesserung der Statistik im selben Rahmen möglich ist. Da der Wert des Zirkulardichroismus des Fenchons kleiner ist als der des 3-Methylcyclopentanons, ist die Verbesserung hier besonders wertvoll.

Der Einsatz von Referenzsubstanzen demonstriert deren Beitrag zur Verbesserung der Methode der CDLAMS. Durch die Referenzsubstanzen können systematische Fehler erkannt werden und in einem gewissen Rahmen korrigiert werden. Damit wird sichergestellt, dass ermittelte Werte für den Zirkulardichroismus nicht durch Fehlmessungen zustande kommen. Neben dieser Absicherung gegen systematische Fehler kann mit Hilfe der Referenzsubstanzen die Nachweisgrenze leicht erhöht werden. In den zuvor gezeigten Messungen können systematisch abweichende Werte durch die in gleicher Weise abweichende Referenzmessung korrigiert werden. Dass gewisse Abweichungen erhalten bleiben, zeigt die Grenzen der Referenzsubstanzmessung. Zum einen ist die Referenzsubstanz doch nicht vollständig physikalisch gleich mit dem Analyten. So können sich systematische Abweichungen durchaus unterschiedlich auf Analyt und Referenz auswirken. Beispielsweise unterscheiden sich die Absorptionsquerschnitte, was zu einer unterschiedlichen Reaktion auf Schwankungen in der Laserleistung führt. Auch kann bei einer Zudosierung nie sichergestellt werden, dass das Verhältnis von Analytmenge zu Referenzmenge immer gleich bleibt. Eine nicht vollständige Korrigierbarkeit von Abweichungen kann selbstverständlich auch darauf zurück zu führen sein, dass rein statistische Einflüsse vorliegen. Diesen ist jedoch auch mit keiner anderen Referenzmethode beizukommen.

VI.1.3 Referenzstrahl

Die Referenzstrahlmethode basiert auf dem Ansatz, mit einem wechselnd zirkular polarisiertem Laserstrahl und einem linear polarisiertem Laserstrahl an zwei nahe beieinander liegenden Punkten in der Ionenquelle zu ionisieren. Hierzu wird der Laserstrahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten und nur einer der beiden Teilstrahlen zirkular polarisiert. Auf diese Weise sollten systematische Schwankungen in der Laserleistung oder in der Ionenquelle kompensiert werden können.

Die Methode des Referenzstrahls wurde bei Experimenten mit dem Excimer-Laser, der mit einem Dünnpolymarisator linear polarisiert werden muss, eingesetzt. Durch die strahlteilende Wirkung des Polarisators liegen bereits zwei linear polarisierte Teilstrahlen vor. Einer dieser beiden Teilstrahlen wird mit einem Verzögerer zirkular polarisiert, während der andere unverändert linear in die Ionenquelle eingekoppelt wird. Auf diese Weise erhält man zwei Signale im Massenspektrum.

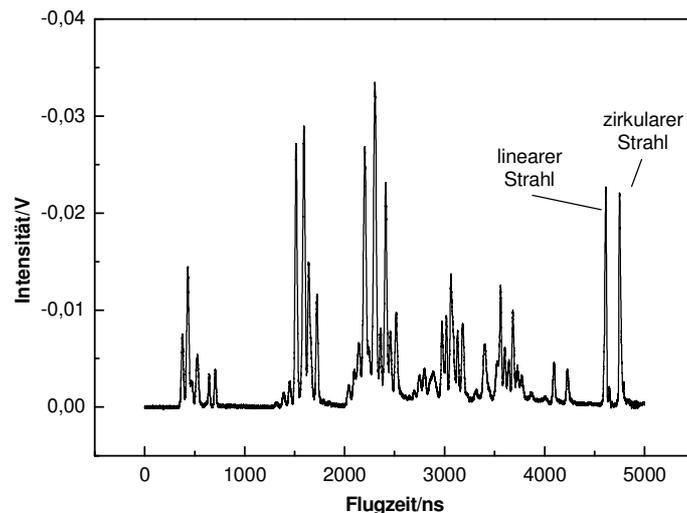


Abbildung VI-13: Massenspektrum des 3-Methylcyclopentanons mit einem zirkular und einem linear polarisierten Laserstrahl, Ionisationsweg 1+1 mit 193 nm

Die Berechnung des Zirkulardichroismus kann nach Gleichung VI-1 erfolgen. Die folgende Abbildung zeigt eine Zirkulardichroismus-Leistungsreihe bei 193 nm (1+1) des 3-Methylcyclopentanons. Der Anisotropiefaktor des Referenzstrahls liegt nahe bei Null, während die Werte des 3-Methylcyclopentanons auf einen gewissen Wert ansteigen.

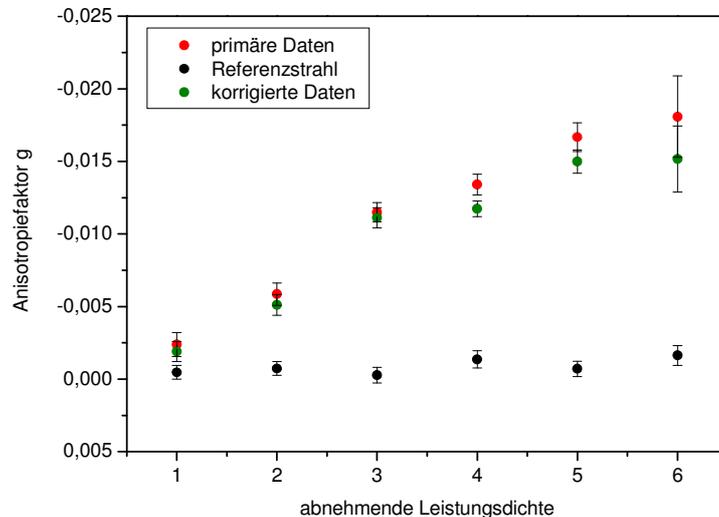


Abbildung VI-14: Leistungsabhängige Messung des Anisotropiefaktors des 3-Methylcyclopentanons bei 193 nm mit Referenzstrahl

Neben den Primärwerten sind die nach Gleichung VI-2 bestimmten Werte für den Zirkulardichroismus dargestellt. Die Messung zeigt einen Wert des Zirkulardichroismus für diesen Übergang von -1,5%. Eine Überprüfung mittels Referenzsubstanz führte jedoch nicht zu einer Validierung dieses Wertes. Der tatsächliche Wert des Zirkulardichroismus des Überganges liegt bei -0,5% und wurde mit der nachfolgend beschriebenen twinpeak-Methode bestimmt.

Die Problematik des Referenzstrahls ergibt sich aus zwei wesentlichen Gründen. Ein bedeutender Anteil des systematischen Fehlers der Messung ist auf den Einsatz des Verzögererplättchens zurück zu führen. Durch eine mangelhafte Justage und das Drehen des Plättchens zum Wechsel der Polarisationsrichtung kommt es zu systematischen Schwankungen in der Laserpulsenergie. Da jedoch der Referenzstrahl hiervon nicht betroffen ist, kann diese systematische Abweichung nicht erfasst werden. Ähnliche Probleme traten bereits bei früheren Zweistrahlbauten auf. Hier wurde der Laserstrahl ebenso in zwei Teilstrahlen aufgespalten, welche dann beide gegenläufig zirkular polarisiert wurden. Eine Bestimmung des Zirkulardichroismus nach der oben beschriebenen Methode für zwei zirkular polarisierte Laserstrahlen lieferte jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die Problematik hierbei liegt darin, dass der Laserstrahl zunächst in zwei Teilstrahlen aufgespalten wird. Allein hierbei kann zum Beispiel durch geringfügige Schwankungen in der Polarisationsrichtung ein nicht äquivalentes Verhalten der beiden Teilstrahlen resultieren. Auf dem Wege in die Ionenquelle müssen zudem beide Teilstrahlen Umlenkspiegel, Linsen und vor allem je ein Verzögererplättchen durchlaufen. Hierbei ist jedoch kaum zu erwarten, dass beide Laser den gleichen systematischen Einflüssen unterworfen sind. Vor allem die Erzeugung des zirkular polarisierten Lichts durch zwei Verzögererplatten ist diffizil. Um den unterschiedlichen Problemen beizukommen, wurde die twinpeak-Methode entwickelt.

VI.1.4 Twinpeak Methode

Die twinpeak-Methode basiert auf der Idee, mit zwei gegensätzlich zirkular polarisierten Laserstrahlen simultan zwei zeitlich geringfügig gegeneinander verschobene Massenspektren zu erzeugen.⁸¹ Der besondere Vorteil dieser Methode ist, dass für den links- und den rechts zirkular polarisierten Ionisationsvorgang maximal ähnliche Bedingungen herrschen. Der einzige geringfügige Unterschied ist der Ionisationsort, da beide Laserstrahlen um einen geringen Betrag gegeneinander versetzt justiert werden müssen um zwei leicht zeitlich versetzte Massenspektren zu erhalten.

Um im Massenspektrometer eine maximale Auflösung zu erhalten, wird im Normalfall im Ortsfokus gearbeitet (siehe Kapitel III.4.5). Für den Fall von zwei getrennten Ionisationsorten lässt sich eine Konfiguration erreichen, in der an diesen zwei Punkten im Ortsfokus gearbeitet werden kann. Hintergründe werden im Kapitel zur Simulation aufgezeigt. Um die twinpeak-Methode zu optimieren, muss zunächst experimentell überprüft werden ob tatsächlich an zwei Ortsfokuspunkten ionisiert werden kann. Zur Überprüfung wird ein einzelner fokussierter Laserstrahl an verschiedenen Orten parallel zur Abzugsrichtung in die Ionenquelle gelenkt. Die Bestimmung der Gesamtflugzeit der Ionen eines Massensignals gegen die Verschiebung des Laserfokus zeigt, wo die Punkte des Ortsfokus liegen. Das Ergebnis dieses Experimentes gibt folgende Abbildung wider. Die Untersuchung fand im TOFMS II (siehe Kapitel III.3.2) statt.

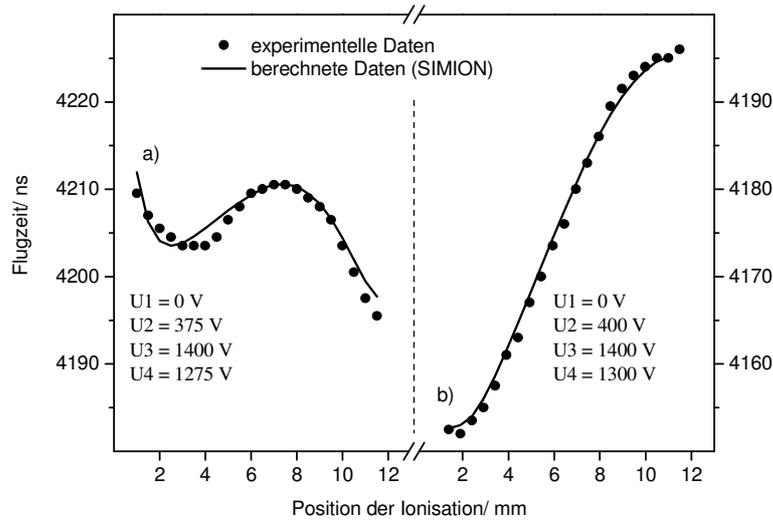


Abbildung VI-15: Abhängigkeit der Gesamtflugzeit der Molekülionen vom Ionisationsort für unterschiedliche Konfigurationen der Beschleunigungsfelder mit jeweils zwei Ortsfokuspunkten an unterschiedlichen Orten in der Ionenquelle

Die gemessenen Punkte liegen in guter Übereinstimmung mit den simulierten Daten. Um mit dieser doppelten Ortsfokus-Konfiguration arbeiten zu können, ist eine möglichst große Trennung der Gesamtflugzeiten erforderlich. Durch eine Anpassung der Abzugsspannungen kann die größtmögliche Flugzeitdifferenz bei gegebener Spektrometergeometrie gefunden werden. Im Fall (a) sind beide Ortsfokuspunkte an den Extrempunkten der Kurve zu erkennen. Da jedoch hier die Flugzeitdifferenz gering ist, ist diese Konfiguration nicht praktikabel. Durch Veränderung der Potentiale können die Punkte des Ortsfokus zur Konfiguration (b) verändert werden. Die erreichte Flugzeitdifferenz von 45 Nanosekunden kann als ausreichend angesehen werden. Koppelt man beide Laserstrahlen in die Ionenquelle ein, ergibt sich folgendes Resultat.

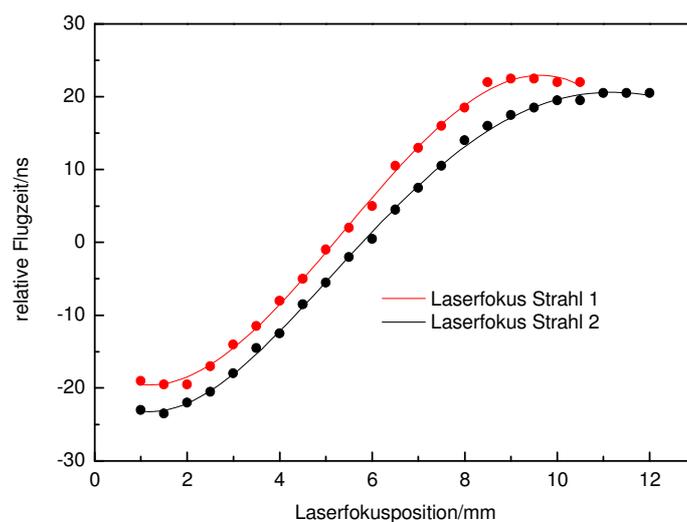


Abbildung VI-16: Abhängigkeit der Gesamtflugzeit der Molekülionen vom Ionisationsort für beide Laserstrahlen

Beide Laserstrahlen finden dieselben Bedingungen für den Ortsfokus vor. Die zusätzliche Zeitverzögerung zwischen den Strahlen kommt durch die zusätzliche Wegstrecke, die einer der

beiden Strahlen zurück legen muss, zustande. Diesen Effekt kann man ausnutzen um noch einen zusätzlichen Gewinn in der zeitlichen Trennung der beiden Massenspektren zu erhalten.

Im vorliegenden Aufbau erfolgt die Zuführung des Analyten in Abzugsrichtung der Ionen durch die Repellerplatte. Für eine twinpeak-Ionenquelle stellt dies einen Nachteil dar. Für den weiter von der Zuführung entfernten Ionisationsort ergibt sich eine wesentlich geringere Dichte der zu ionisierenden Substanz. Dadurch wird unvermeidlicher Weise das Signal dieses Ionisationsereignisses kleiner. Wie zuvor gezeigt, ist es jedoch wesentlich günstiger, von nahezu gleich intensiven Signalen auszugehen. Um diese Problematik zu lösen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Der einfachste Weg ist die Anpassung der Leistung der Laserstrahlen. Dies ist jedoch ungünstig, da der Zirkulardichroismus von Sättigungseffekten abhängt. Befindet man sich auf diese Weise in unterschiedlichen Bereichen der Sättigung, erschwert das die Messung zusätzlich. Alternativ kann die Probenzuführung angepasst werden. Dazu wurden zwei Ansätze getestet. Eine Möglichkeit besteht in der Anbringung zweier Kapillaren zur Zuführung an die beiden Ionisationsorte. Diese Kapillaren werden senkrecht zur Abzugsrichtung ausgerichtet. Auf diese Weise kann an beiden Ionisationsorten eine annähernd gleiche Gasdichte sichergestellt werden. Selbstverständlich müssen die Kapillaren auf ein entsprechendes Potential gelegt werden, um die elektrischen Felder nicht zu beeinflussen. Die Schwierigkeit besteht darin, die Kapillaren so auszurichten, dass sie beide Ortsfokuspunkte gleichmäßig mit Substanz versorgen. Die Ursache liegt daran, dass ab einem T-Stück hinter der Repellerplatte die Zuführungswege getrennt sind. Es ist schwierig, eine gleichmäßige Aufteilung des Gasstrahles auf beide Kapillaren zu erreichen. Daher wurde in einem weiteren experimentellen Ansatz eine einzelne Kapillare mit zwei Austrittsöffnungen eingesetzt. Diese Öffnungen werden annähernd im rechten Winkel zueinander ausgerichtet, sodass je nach Entfernung von der Kapillare ein bestimmter Abstand zwischen den Gasstrahlen vorliegt. Folgende Abbildung zeigt die Kapillare mit doppelter Austrittsöffnung im Strömungstest im Wasserbad.

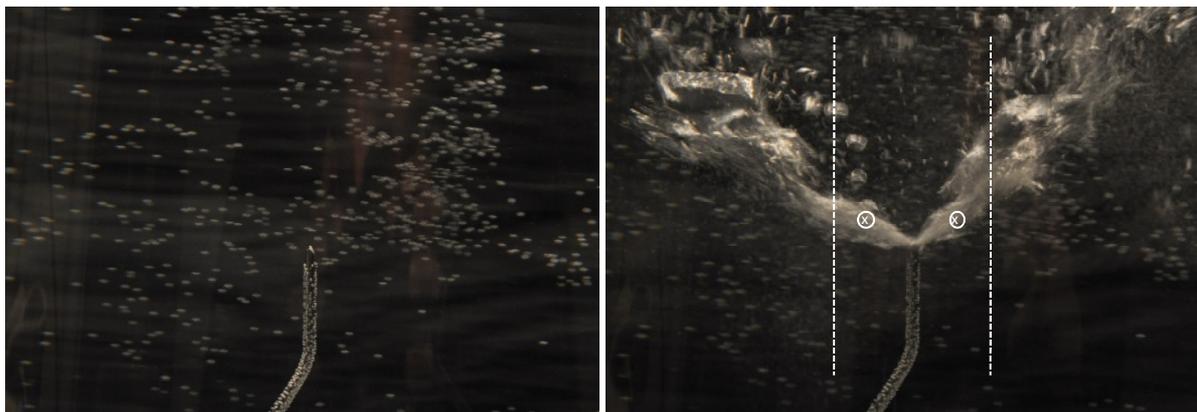


Abbildung VI-17: Kapillare zur Gaszuführung im Strömungstest, links ohne Gasfluss, rechts mit Gasfluss und Angabe der Positionen von Repeller, Beschleunigungsplatten und Ionisationspunkten (siehe Text)

Die gezeigte Kapillare besitzt einen Außendurchmesser von 1,5 mm und einen Innendurchmesser von 0,5 mm. Sie wird parallel zu den Abzugsblenden in der Ionenquelle ausgerichtet. Um die homogenen Beschleunigungsfelder nicht zu beeinflussen, muss die Kapillare auf ein entsprechendes Potential gelegt werden. In der Abbildung rechts sind die Positionen von Repeller und Abzugsblende durch Linien angegeben. Die Ionisation kann beispielsweise an den markierten Positionen erfolgen.

Die Überprüfung einer gleichmäßigen Gaszuführung an beiden Ionisationsorten erfolgt durch Verschieben des Laserfokus parallel zur Abzugsrichtung. Auf diese Weise können simultan die Gesamtflugzeit und die Ionenzahl für jeden Ionisationsort bestimmt werden. Gezeigt sind die Ergebnisse für den Aufbau mit einer Kapillare mit doppelter Austrittsöffnung.

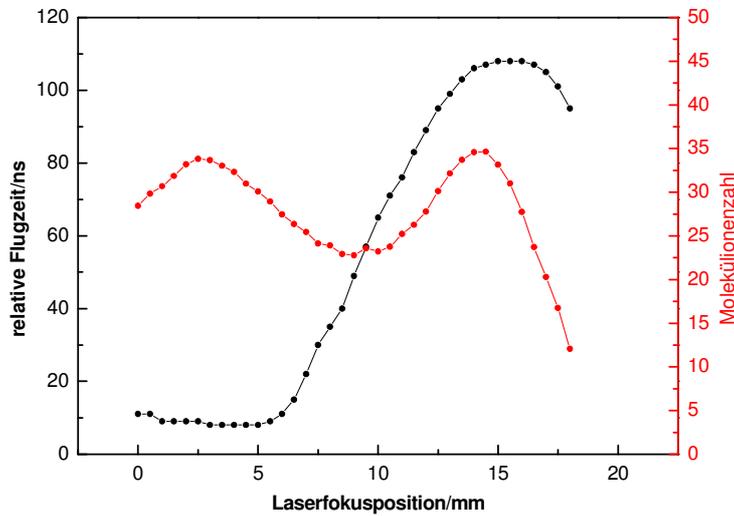


Abbildung VI-18: Abhängigkeit der Gesamtflugzeit der Molekülionen vom Ionisationsort in schwarz, zugehörige Signalintensität (Molekülionenzahl) in rot

In beiden Fällen liegen die Orte hoher Gasdichte in guter Näherung an den Punkten des jeweiligen Ortsfokus. Das Ergebnis dieses Aufbaus ist, dass sich mit zwei Laserstrahlen gleicher Intensität nahezu gleich intensive Signale erzeugen lassen, die durch die Ortsfokusbedingung eine geringe Halbwertsbreite aufweisen. Folgende Abbildung zeigt drei Massenspektren, die mit unterschiedlichen Linsenpositionen aufgenommen wurden. Die Ionisation findet nahe des Repellers, der ersten Beschleunigungsplatte und in einer mittig dazwischen liegenden Position statt. Entsprechend Abbildung VI-18 resultiert für die verschiedenen Ionisationsorte eine unterschiedliche Flugzeit der Ionen.

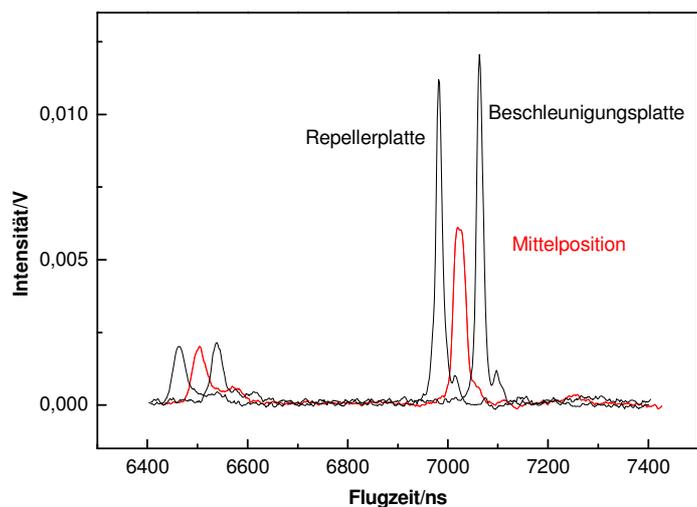
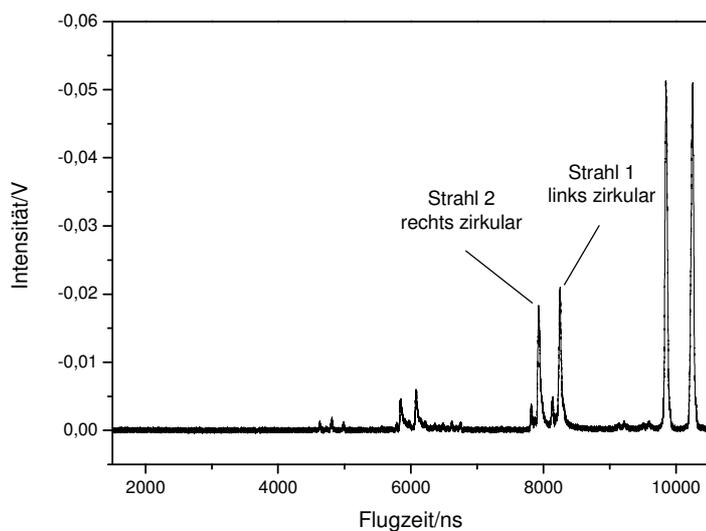


Abbildung VI-19: Massenspektren (Ausschnitt Molekülion und schwerstes Fragmention) für unterschiedliche Ionisationsorte: Ionisation nahe des Repellers (schwarz, links), nahe der ersten Beschleunigungsplatte (schwarz, rechts) und in einer mittig dazwischen liegenden Position (rot)

Deutlich sichtbar sind die bessere Auflösung im Ortsfokus sowie die annähernd gleich hohe Signalintensität. Um die twinpeak-Ionenquelle zu optimieren wurde zudem die feldfreie Driftstrecke gegenüber dem ursprünglichen Aufbau verlängert. Statt 124 mm beträgt sie für die optimierte twinpeak Ionenquelle 220 mm. Auf diese Weise wird die zeitliche Trennung der Signale erhöht und die teilweise Überlagerung vollständig vermieden.

Folgende Abbildung zeigt ein Massenspektrum, welches die Signale der beiden zirkular polarisierten Laserstrahlen enthält. Es handelt sich um die Ionisation des Phenylethanol mittels eines (1+1) Absorptionsprozesses mit 266 nm.

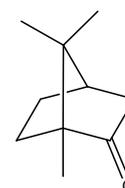
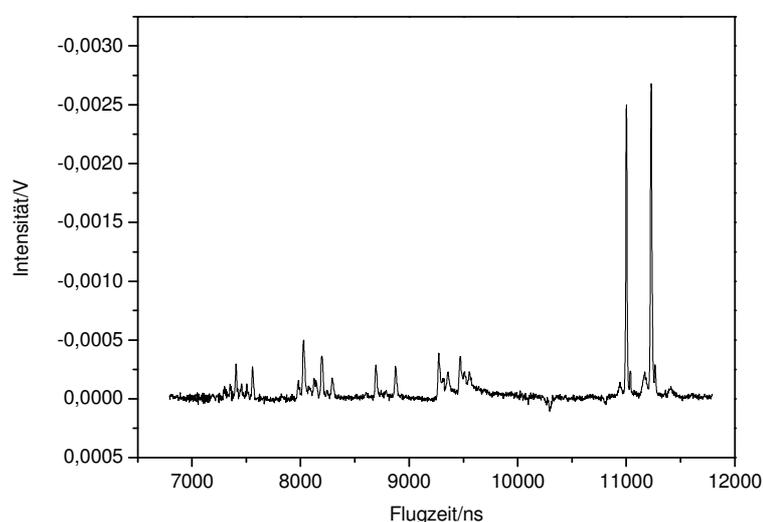


(R)-Phenylethanol $m/z = 122$

Abbildung VI-20: Massenspektrum des Phenylethanol im twinpeak-Aufbau mit zwei zirkular polarisierten Laserstrahlen, Ionisationsschema 1+1 mit 266 nm

Erste Versuche zu twinpeak-Messungen wurden durchgeführt, konnten jedoch nicht die erwartete Verbesserung erbringen. Ursache hierfür ist, dass wie im Kapitel zur Referenzstrahl-Methode bereits angesprochen, zwei separate Laserstrahlen eingesetzt wurden. Dies führt dazu, dass systematische Schwankungen der getrennten Strahlen nicht zwangsläufig simultan erfolgen. Besonders kritisch ist der Einsatz zweier Verzögererplättchen. Um diese Problematik zu vermeiden, wurde der Aufbau so gewählt, dass mit ein und demselben Laserstrahl links und rechts zirkular polarisiert ein Signal erzeugt wird. Dazu muss der Laserstrahl seine Polarisationsrichtung wechseln. Der Wechsel von zirkularer Polarisation findet bei der Reflexion an dichroitischen Spiegeln statt (siehe Kapitel III.2). Der Laserstrahl wird also beispielsweise zunächst links zirkular polarisiert am ersten Ionisationsort durch die Ionenquelle geführt. Dies ergibt dann ein Massenspektrum für links zirkular polarisiertes Licht. Anschließend wird der Laserstrahl reflektiert und ist dann rechts zirkular polarisiert. Wird dieser nun ein zweites Mal in die Ionenquelle an den zweiten Ionisationsort eingekoppelt, erhält man das twinpeak-Massenspektrum mit je einem Signal durch links- und rechts zirkular polarisiertem Licht. Wird das Verzögererplättchen gedreht, sodass der erste Laserstrahl rechts zirkular polarisiert ist, wechselt der reflektierte Strahl automatisch seine Polarisation auf links zirkular. Auf diese Weise wird mit einem einzelnen Verzögererplättchen Licht beider Polarisationsrichtungen erzeugt und die systematischen Schwankungen bei der Polarisationserzeugung werden optimal kompensiert.

Um den Effekt der twinpeak-Methode zu demonstrieren, sei zunächst eine Messung an R-(+)-Campher gezeigt. Mittels einer Zweifarbionisation mit den Wellenlängen 295 nm und 213 nm auf dem Weg 1+1' kann ein Molekülionensignal erhalten werden.



1(R)4(S)-(-)Campher $m/z = 152$

Abbildung VI-21: Massenspektrum des Camphers im twinpeak-Aufbau mit zwei zirkular polarisierten Laserstrahlen, Ionisationsschema 1+1' mit 295 nm + 213 nm

Für die Zweifarbionisation mit der twinpeak-Methode müssen je zwei Laserstrahlen überlagert werden. Hierzu wird der Laserstrahl für den ersten Absorptionsschritt (295 nm) auf dem oben beschriebenen Weg justiert. Die Einkopplung des zweiten Laserstrahls zur Ionisation (213 nm) erfolgt im rechten Winkel zum ersten Strahl. Der zweite Laserstrahl wird ebenso reflektiert und kann an den zwei Ortsfokuspunkten mit dem anderen Laserstrahl überlagert werden (siehe Kapitel III.4.5).

Die konventionelle Messung des Zirkulardichroismus liefert wie beschrieben für einen Laserstrahl den tatsächlichen und für den zweiten Laserstrahl den inversen Wert.

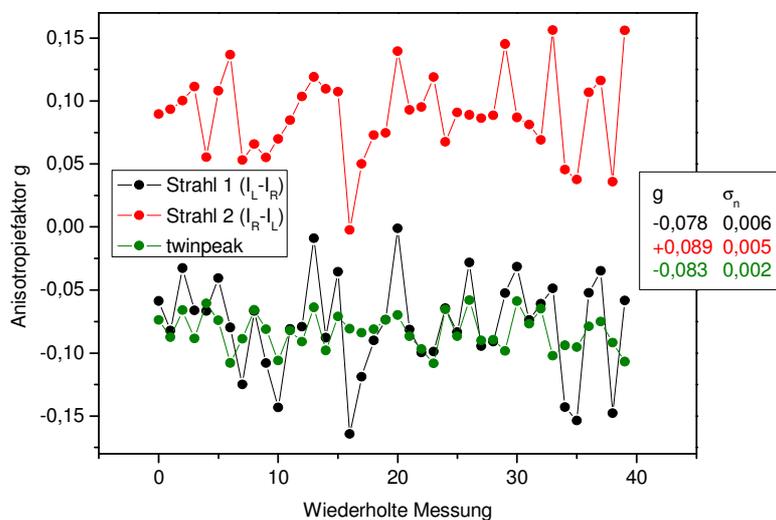


Abbildung VI-22: Anisotropiefaktor des Camphers bei 295 nm, Bestimmung aus den einzelnen Laserstrahlen (in rot und schwarz) im Vergleich mit Daten der twinpeak-Bestimmung, mit Angabe von Mittelwert, Standardabweichung und Standardfehler der gesamten Messreihe

In der Abbildung liegen die Werte für g_{LR} und g_{RL} nahezu symmetrisch. Die Bestimmung des Anisotropiefaktors nach der twinpeak-Methode liefert den tatsächlichen Wert des Zirkulardichroismus. Aus der Graphik ist das parallele Abweichen einzelner Werte von g_{LR} und g_{RL} in die gleiche Richtung deutlich ersichtlich, woran das Vorhandensein systematischer Einflüsse eindeutig zu erkennen ist. Durch die twinpeak-Methode lassen sich die Abweichungen drastisch reduzieren. Die verbleibenden Schwankungen können durch den statistischen Anteil erklärt werden. Dieser tritt vor allem dann in den Vordergrund, wenn die Gesamtintensität der Ionensignale wie hier im Falle des Camphers klein ist. Trotzdem lässt sich auch hier eine deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit erreichen.

Als weiteres Beispiel sei die Bestimmung des Zirkulardichroismus an Phenylethanol angeführt. Phenylethanol kann bei einer Wellenlänge von 260 nm (1+1) sehr effizient ionisiert werden. Das Massenspektrum des Phenylethanol der twinpeak-Ionenquelle zeigt ein ideales Verhältnis der Signalintensitäten und eine deutliche Trennung der Signale (siehe Abbildung VI-20). Der Zirkulardichroismus des Phenylethanol bei dieser Wellenlänge ist im Promille-Bereich zu erwarten, der mit dem konventionellen Aufbau unter der Nachweisgrenze liegt. Die twinpeak-Methode bringt jedoch den entscheidenden Fortschritt.

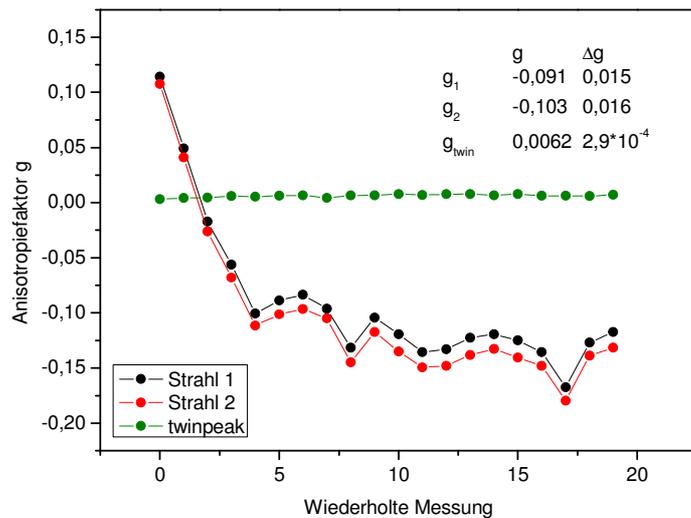


Abbildung VI-23: Anisotropiefaktor des Phenylethanol bei 260 nm, Bestimmung aus den einzelnen Laserstrahlen (in rot und schwarz) im Vergleich mit Daten der twinpeak-Bestimmung, mit Angabe von Mittelwert und Standardfehler der gesamten Messreihe

Betrachtet man die primären Werte des Zirkulardichroismus für Phenylethanol, so ist in der gezeigten Messserie zunächst ein extrem starker Drift zu beobachten, bis sich die Werte schließlich unter großen Schwankungen an einen Wert weit vom wahren Wert entfernt annähern. Aus der Betrachtung dieser primären Daten wäre die Messung völlig unbrauchbar. Untersucht man jedoch die mittels der twinpeak-Methode bestimmten Daten, so findet man eine ausgezeichnete Korrektur vor. Für das Phenylethanol ergibt sich aus dieser Messung ein Wert von $6,2 \pm 0,3$ ‰. Die Messreihe zeigt, dass Werte im Promillebereich zugänglich sind und auch extreme systematische Schwankungen eliminiert werden können.

Die Bestimmung von derartig kleinen Werten des Zirkulardichroismus erfordert jedoch im Idealfall eine weitere Absicherung. Um die Messwerte doppelt abzusichern und die twinpeak-Methode noch weiter zu verbessern, lässt sie sich durch den Einsatz von Referenzsubstanzen erweitern. Dies bedeutet, dass im Massenspektrum zusätzlich zu den beiden Analytsignalen zwei Referenzsignale entstehen. Beide Substanzen können nach der twinpeak-Methode ausgewertet werden. Etwaige geringe verbleibende systematische Abweichungen zeigen sich in den Werten der Anisotropie für die Referenzsubstanz. Verbleibende systematische Unterschiede in den beiden Laserstrahlen können dadurch zustande kommen, dass der reflektierte Laserstrahl doch immerhin einige weitere optische Elemente durchlaufen muss. Außerdem muss die Ionisation an zwei räumlich getrennten Orten stattfinden, da sonst keine zwei Signale im Massenspektrum zu erhalten sind. So können trotz twinpeak-Methode noch geringe Differenzen auftreten, die sich aber mit Hilfe der Referenzsubstanz korrigieren lassen. Ein Beispiel zur Illustration der Verbesserung der Methode sei an der Messung des Zirkulardichroismus am 3-Methylcyclopentanon bei einer Wellenlänge von 193 nm dargestellt. Als Referenzsubstanz kann in diesem Fall nicht Cyclopentanon eingesetzt werden, da bei der Ionisation mit 193 nm eine Fragmentierung zu Fragmentionen der Masse 84 statt findet. Daher wurde auf das vierfach deuterierte Cyclopentanon mit einer Molekülmasse von 88 zurück gegriffen. Das Massenspektrum im twinpeak-Modus mit Referenzsubstanz zeigt folgende Abbildung.

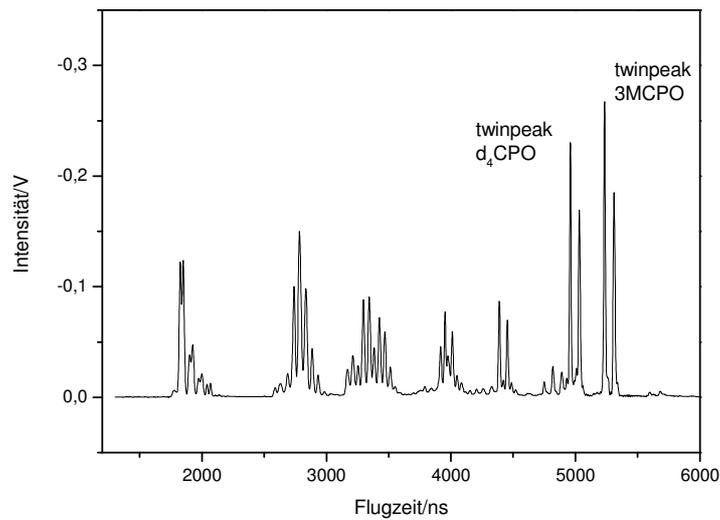


Abbildung VI-24: Massenspektrum des Gemisches aus 3-Methylcyclopentanon und Referenz d_4 -Cyclopentanon im twinpeak-Aufbau, Ionisationsschema 1+1 mit 193 nm

Eine 1+1 Multiphotonenionisation bei 193 nm weist einen Zirkulardichroismus von -0,5% auf. Eine Übersicht über die Ergebnisse mit den verschiedenen Messmethoden zeigt folgende Abbildung.

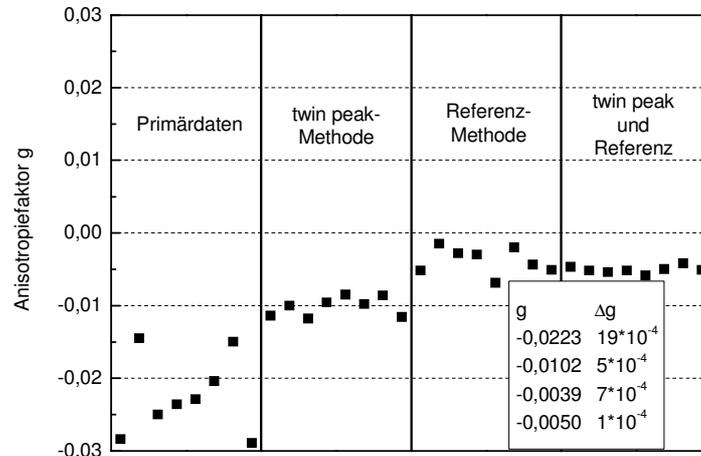


Abbildung VI-25: Vergleich der nach unterschiedlichen Methoden bestimmten Anisotropiefaktoren, Mit Angabe von Mittelwert und Standardfehler der vier Datensätze, Details siehe Text

Die dargestellten Messwerte mit den unterschiedlichen Methoden wurden alle im selben Messzyklus bestimmt, damit eine Vergleichbarkeit gewährleistet ist. Jeder Abschnitt der Graphik zeigt acht Messwerte, welche jeweils mit der gleichen Auswertungsmethode bestimmt wurden. Im ersten Abschnitt sind die Primärdaten nach der herkömmlichen Auswertung dargestellt, welche neben einem systematischen Fehler des Mittelwertes starke Abweichungen von Punkt zu Punkt aufweisen. Der zweite Abschnitt zeigt Messdaten der twinpeak-Methode, die einen Teil der systematischen Abweichung kompensiert und die Abweichung stark verringert. Der dritte

Abschnitt zeigt Messdaten der Referenzmethode, welche sich durch eine gute Korrektur der systematischen Abweichung auszeichnet, jedoch die Abweichungen weniger gut kompensiert als die twinpeak-Methode. Im letzten Abschnitt ist die Kombination beider Methoden dargestellt. Hier liegt eine ausgezeichnete Korrektur der Punkt zu Punkt Abweichungen als auch der systematischen Abweichung der Messserie vor. Dieser Vergleich demonstriert, dass für eine akkurate Bestimmung kleiner Anisotropiewerte eine Kombination der Referenz- mit der twinpeak-Methode optimale Ergebnisse liefert.

Bei der Bestimmung des geringen Zirkulardichroismus des Phenylethanol wurde ebenso auf die Kombination von twinpeak mit Referenzsubstanz zurück gegriffen. Durch die geringe Fragmentation des Phenylethanol und seine große Absorptionsstärke ist die twinpeak-Methode besonders gut anzuwenden. Für eine 1+1 Ionisation mit 266 nm ist als Referenzsubstanz Phenol bestens geeignet. Im Massenspektrum sind nahezu ausschließlich Molekülionensiganle vorzufinden.

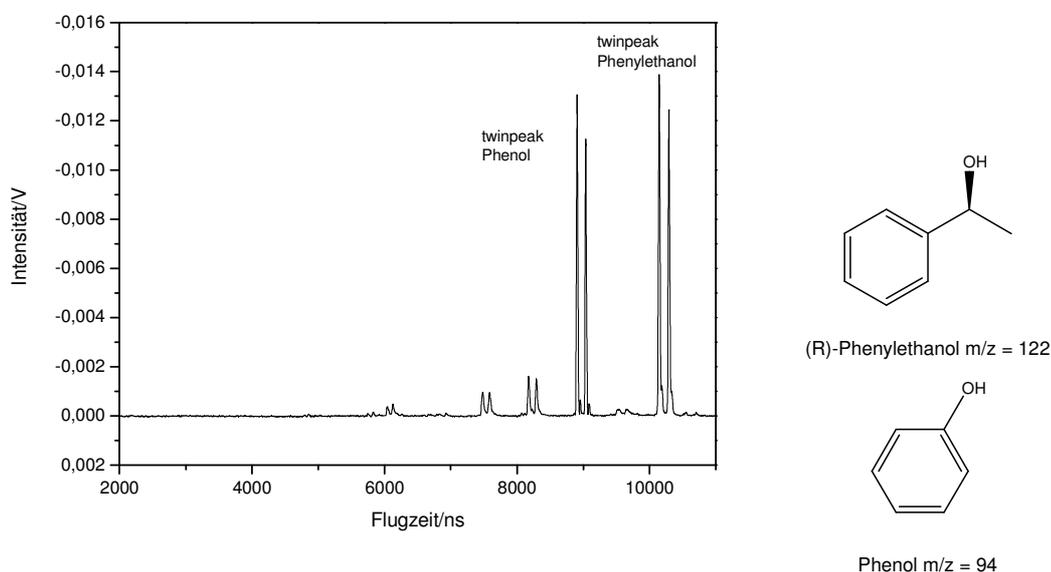


Abbildung VI-26: Massenspektrum des Gemisches aus Phenylethanol und Referenz Phenol im twinpeak-Aufbau, Ionisationsschema 1+1 mit 266 nm

Die in Abbildung VI-23 dargestellte Messung des Phenylethanol zeigt die Primärdaten für die beiden einzelnen Laserstrahlen und die twinpeak-Daten. In folgender Abbildung sind erneut die twinpeak-Daten dargestellt, zusätzlich dazu die Referenzdaten.

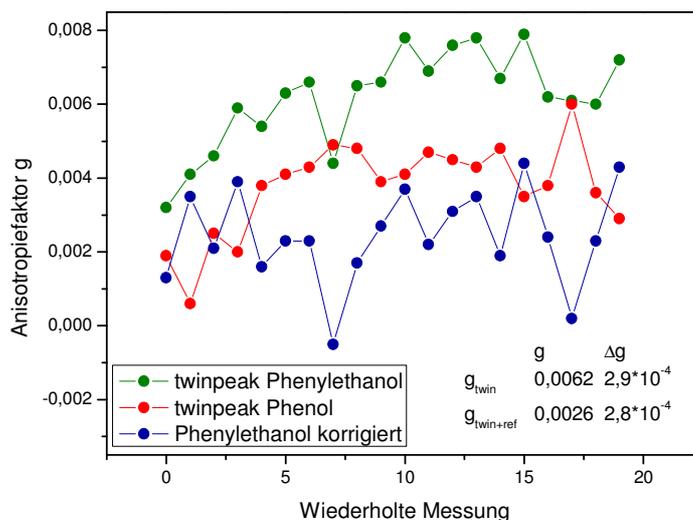


Abbildung VI-27: Anisotropiefaktor des Phenylethanol und der Referenz Phenol bei 266 nm., mit Angabe von Mittelwert und Standardfehler der gesamten Messreihe

In der vergrößerten Skalierung sind bei den Messungen der twinpeak-Methode verbleibende Schwankungen und Drifts zu erkennen, die Messwerte für die Referenzsubstanz zeigen eine parallele systematische Abweichung. Die Bestimmung des Anisotropiefaktors mit der Kombination beider Methoden eliminiert die Drifts, sodass die Werte nur noch um einen Mittelwert schwanken. Erst mit der Referenzsubstanz kann eine absolute Sicherheit erhalten werden. Die hierbei erreichte Nachweisgrenze ist um zwei Größenordnungen besser als die anfänglichen Nachweisgrenzen der ersten Experimente mit 3-Methylcyclopentanon.

Aufgrund der immensen erreichbaren Verbesserung wurden sämtliche Experimente zu Naturstoffen und Zweiphotonenzirkulardichroismus mit der Kombination von twinpeak-Methode und Referenzsubstanz durchgeführt. Auf diese Weise kann zum einen die Nachweisgrenze verbessert werden. Außerdem wird sicher gestellt, dass keine systematischen Fehler Anisotropiewerte vortäuschen.

VI.2 Erhöhung der Ionenzahlen

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Methoden zur Eliminierung der systematischen Fehler der Messungen stoßen immer dann an ihre Grenzen, wenn die Signalintensitäten gering sind. Je geringer die Anzahl an Ionen pro Laserpuls ist, desto mehr treten statistische Einflüsse in den Vordergrund. Da sich diese in keiner Weise erfassen oder korrigieren lassen, führen sie zu einer Limitierung der Nachweisgrenzen. Im Fall, dass sämtliche systematischen Fehler durch einen akkuraten Aufbau vermieden werden können, wird schließlich die Nachweisgrenze nur noch von statistischen Einflüssen abhängen. Diese Problematik der CDLAMS tritt bei Absorptions-Zirkulardichroismusmessungen selten auf. Hier liegen meist so viele Probenmoleküle vor, dass die Statistik nicht zum limitierenden Faktor wird. In der Gasphase im Massenspektrometer ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden Moleküle dagegen sehr begrenzt. Um die Gesamtionenzahl einer Messung zu erhöhen gibt es zwei Ansätze. Einerseits kann durch eine Vervielfachung der Zahl gemittelter Laserpulse die Ionenstatistik verbessert

werden. Andererseits kann die Ionisationseffizienz erhöht werden, indem an elektronischen Übergängen mit möglichst großem Absorptionsquerschnitt gemessen wird.

VI.2.1 Laserpulszahl

Prinzipiell kann die Genauigkeit jeder Messung erhöht werden, indem mehr Datenpunkte erfasst und zu einem Endwert verrechnet werden. Im vorliegenden Fall bedeutet dies, über eine möglichst große Zahl an Laserpulsen zu mitteln. Daraus ergibt sich rein mathematisch eine Verbesserung der Nachweisgrenze. Dies sei am Beispiel des Fenchons demonstriert.

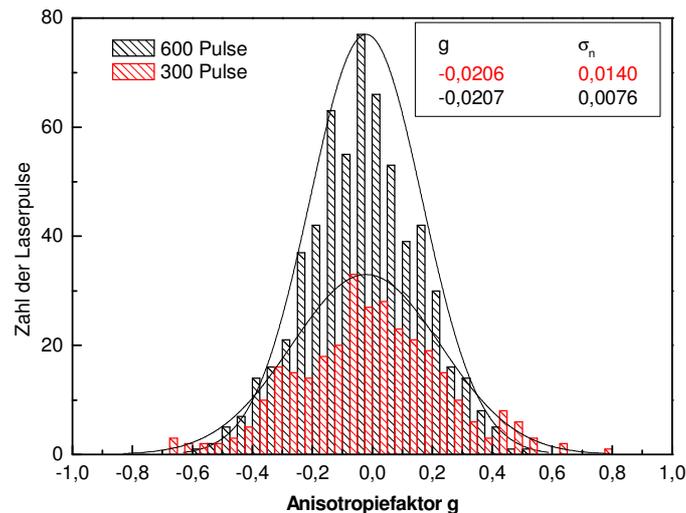


Abbildung VI-28: Streuung von 300 und 600 Einzelmessungen des Anisotropiefaktors des Fenchons bei 295 nm, mit Angabe des Mittelwertes und des Standardfehlers

Vergleicht man eine Messung über 300 und 600 Laserpulse, erhält man eine Verteilung der Messwerte über einen gewissen Bereich. Der Mittelwert lässt sich aber natürlich aus doppelt so vielen Datenpunkten genauer bestimmen.

Die Anzahl der Datenpunkte lässt sich durch eine längere Messzeit trivialerweise erhöhen. Die Verlängerung der Messzeit ist jedoch nicht unbedingt wünschenswert. Prinzipiell ist die CDLAMS eine schnelle Messmethode. Je länger allerdings gemessen werden muss, desto weniger tritt dieser Vorteil in Erscheinung. Außerdem führen lange Messzeiten zu verstärkten Einflüssen durch nicht konstante Messbedingungen sodass eine längere Messzeit daher nicht automatisch zu immer besseren Nachweisgrenzen führt. Folgende Abbildung zeigt die Standardfehler für die Messung des Zirkulardichroismus des 3-Methylcyclopentanons mit 193 nm im twinpeak-Verfahren bei einer Laserfrequenz von 200 Hz bei zunehmender Zahl gemittelter Laserpulse.

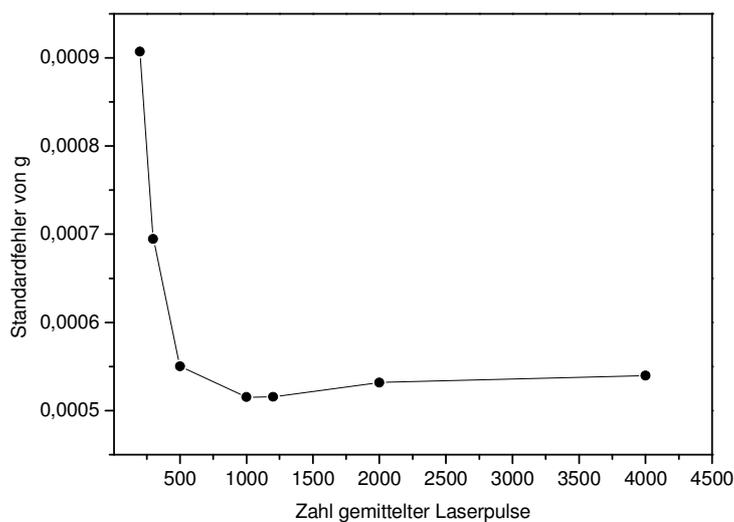


Abbildung VI-29: Standardfehler des Anisotropiefaktors von 3-Methylcyclopentanon bei 193 nm in Abhängigkeit der Zahl gemittelter Laserpulse

Die Fehlergrenzen verringern sich zwar zunächst drastisch, erreichen dann aber einen Grenzwert. Dieses Verhalten ist dem Zusammenspiel von statistischen und systematischen Abweichungen zuzuschreiben.

Als weiteres Beispiel zur Demonstration des Nutzens einer möglichst hohen Laserrepetitionsrate soll der Vergleich einer Messung mit einem Hybridlaser mit 30 Hz und einem diodengepumpten Laser mit 100 Hz dienen. Mit beiden Lasern wird der Anisotropiefaktor des Phenylethanol bei 266 nm untersucht. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle.

Tabelle VI-1: Vergleich ermittelter Anisotropiefaktoren bei unterschiedlichen Laserrepetitionsraten

	Pulsfrequenz [Hz]	gemittelte Pulszahl	g [%]	σ_n [%]
Hybridlaser	30	20 x 500	0,632	0,027
diodengepumpter Laser	100	40 x 1000	0,634	0,019
		60 x 1000	0,626	0,016

Die Repetitionsrate gepulster Laser eröffnet hier eine Möglichkeit, die Anzahl an Datenpunkten zu Erhöhen ohne die Messzeit zu verlängern. Gepulste Laser werden je nach Bauart mit unterschiedlichen Repetitionsraten angeboten. Die ersten Experimente zur CDLAMS wurden mit Lasern der Frequenz 10 Hz durchgeführt. Ohne den Einsatz der twinpeak-Methode können so maximal einige hundert Laserpulse aufgenommen werden, bevor systematische Abweichungen die Messergebnisse verschlechtern. Der Einsatz des Excimer-Lasers mit einer Frequenz von 200 Hz brachte einen entscheidenden Fortschritt. Die Erfassung von beispielsweise 20 mal 1000 Datenpunkten wäre mit dem langsameren System nicht praktikabel. Durch diesen Vorteil des hochfrequenten Lasers wurde die Messung des kleinen Effektes von $g = -0,005$ bei 193 nm erst ermöglicht. Die eingesetzten Hybridlaser besitzen eine Frequenz von 30 Hz und ermöglichen auf diese Weise ebenso die Erfassung von mehr Datenpunkten.

Für die Optimierung der Methode ist es daher unabdingbar, einen möglichst hochfrequenten Laser einzusetzen. Besonders Excimer-Laser können mit hohen Repetitionsraten aufwarten, aber auch diodengepumpte Laser oder Diodenlaser zeichnen sich durch höhere Repetitionsraten gegenüber den herkömmlichen blitzlampengepumpten Lasern aus. Eine Verbesserung der Nachweisgrenze kann hier also rein technisch durch den Einsatz des geeigneten Lasers erreicht werden. Die weitere Anforderung an die Lichtquelle ist natürlich die Emission einer geeigneten Wellenlänge je nach der Beschaffenheit des Analyten.

VI.2.2 Ionisationseffizienz

Der Charakter des elektronischen Übergangs ist dafür verantwortlich, wie viele Ionen mit einem Laserpuls mit gegebener Leistung erzeugt werden können. Je größer der Absorptionsquerschnitt, desto größer die Zahl der Ionen pro Laserpuls. Für die Messung des Zirkulardichroismus ist jedoch folgendes zu beachten. Der Anisotropiefaktor gibt das Verhältnis vom Unterschied der Absorption $\Delta\epsilon$ zur Gesamtabsorption ϵ wieder. Das hat zur Folge, dass ein großer Anisotropiefaktor nur dann vorliegt, wenn entweder der Unterschied in der Absorption groß oder die Absorption selbst klein ist. Im Normalfall ist $\Delta\epsilon$ klein. Große Anisotropiefaktoren kommen dann zustande, wenn die Absorption eines Übergangs klein ist. Dies ist zum Beispiel bei den Ketonen bei dem elektronisch verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Fall. Dies bedeutet in grober Näherung, dass bei großen Anisotropiefaktoren die Signalintensität klein ist und daher die Nachweisgrenze gering. Kleine Anisotropiefaktoren liefern große Signalintensitäten und damit eine höhere Nachweisgrenze. Wenn man mit der Bestimmung des Anisotropiefaktors nun von einem verbotenen Übergang zu einem erlaubten Übergang wechselt, kann man von einer Verbesserung der Nachweisgrenze ausgehen. Das ist aber nur dann von Nutzen, wenn der Anisotropiefaktor des erlaubten Übergangs nicht überproportional klein ist, sodass man ihn trotz der höheren Nachweisgrenze nicht bestimmen kann.

Das 3-Methylcyclopentanon weist bei dem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einen hohen Anisotropiefaktor von $g = 0,2$ auf. Für den nächsthöheren erlaubten Übergang $n \rightarrow 3s$ ist der Anisotropiefaktor nur noch $0,003$. Aus den Experimenten ergibt sich, dass dieser geringe Wert noch gemessen werden kann. Die Vorteile des $n \rightarrow 3s$ -Übergangs sind sowohl sein höherer Absorptionsquerschnitt als auch die geringere Fragmentation durch die geringere benötigte Laserleistung. Auf diese Weise kann ein sehr viel intensiveres Molekülionensignal erhalten werden. Für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegen die Intensitäten der Molekülionensignale im Bereich einiger zehn Millivolt. Für den Übergang $n \rightarrow 3s$ können dagegen Intensitäten von bis zu einigen hundert Millivolt erreicht werden.

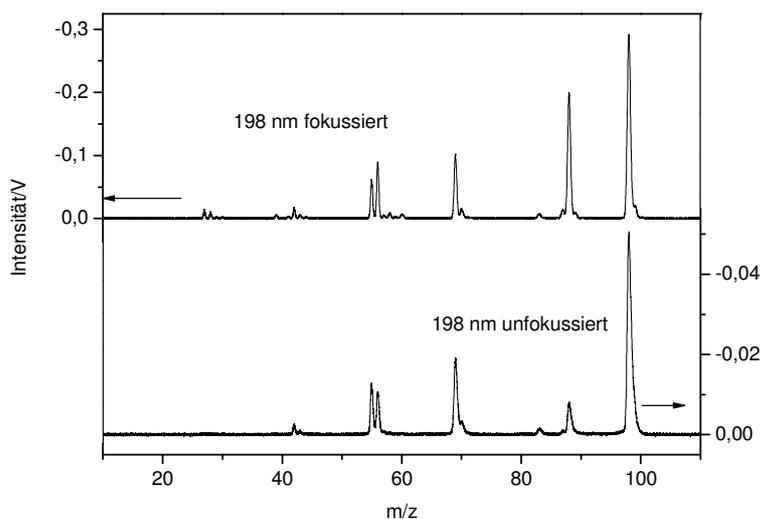


Abbildung VI-30: Massenspektrum des 3-Methylcyclopentanons bei fokussiertem (250 mm Linse sphärisch) und unfokussiertem Laserstrahl, Ionisationsschema 1+1 mit 198 nm

Die Abbildung zeigt, dass bei hohen Absorptionsquerschnitten auch noch mit einem unfokussierten Laserstrahl gearbeitet werden kann. Im Falle des verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges kann mit einem unfokussierten Laserstrahl kein Ionensignal erhalten werden. Der Einsatz eines unfokussierten Laserstrahls ist vorteilhaft, da die Problematik der Leistungsabhängigkeit durch die Sättigung des elektronischen Übergangs in einem unfokussierten Laserstrahl mit geringerer Leistungsdichte weniger leicht auftritt. Auch erleichtert eine Ionisation ohne fokussierende Linsen beispielsweise den Aufbau der twinpeak-Konfiguration mit reflektiertem Laserstrahl.

Die Größe des Absorptionsquerschnittes hängt von der elektronischen Struktur des Moleküls ab. Noch größere Absorptionsquerschnitte als der erlaubte Übergang des 3-Methylcyclopentanons weisen viele aromatische Systeme auf. Das untersuchte Phenylethanol lässt sich zum Beispiel mit 266 nm derart gut ionisieren, dass eine gemäßigte Leistungsdichte bereits ausreicht um sehr intensive Signale zu erzeugen.

VI.3 Proportionalzählrohr

Die starken statistischen Fluktuationen im Massenspektrometer aufgrund der geringen Ionenzahlen sind mit die schwerwiegendste Limitierung der Nachweisgrenzen der CDLAMS. Neben den zuvor beschriebenen Methoden wurde ein alternativer Lösungsansatz getestet. Dieser besteht darin, das Massenspektrometer durch ein Proportionalzählrohr zu ersetzen. Solche Ionenzählrohre mit Laserionisation wurden für Einzelatomdetektion und Photodissoziationsexperimente eingesetzt. Das Proportionalzählrohr besitzt keine Massenauflösung, stattdessen werden sämtliche erzeugten Ionen detektiert. Das ist für die analytische Anwendung der CDLAMS von Nachteil, da gerade die Massenauflösung eine besondere Stärke dieser Methode darstellt. Der Einsatz eines massenunselektiven Zählrohres ist jedoch zum Beispiel dann denkbar, wenn die Selektivität durch die Ionisationswellenlänge der Multiphotonenionisation hinreichend ist um den Analyten aus einem Stoffgemisch selektiv anzuregen. Ebenso ist eine Kopplung einer Ionenquelle mit den Eigenschaften des Zählrohres an

ein nachfolgendes Massenspektrometer denkbar. Auf diesem Wege kann eine große Ionenzahl für eine gute Ionenstatistik erreicht werden, dennoch muss nicht auf die Massenauflösung verzichtet werden. Hierzu müssen einzig die im Hochdruckbereich des Zählrohres erzeugten Ionen über einen Druckgradienten in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers überführt werden. Solche Kopplungen sind bereits bekannt, als Beispiele sind Massenspektrometer mit ESI- oder APCI-Ionenquellen zu nennen oder auch IMS-MS-Kopplungen.

Die im Vergleich zur Massenspektrometrie höheren Ionenzahlen im Zählrohr können aus mehreren Gründen erreicht werden. Zunächst ist das Druckregime zu nennen. Im Massenspektrometer können nur geringe Probenmengen entweder gepulst oder effusiv eingelassen werden, da der Arbeitsdruck des Spektrometers nicht über 10^{-5} mbar steigen darf. Im Zählrohr dagegen kann in einem Druckbereich bis zu 1 mbar gearbeitet werden. Das bedeutet, dass sich im gleichen Raum des Ionisationslaserstrahls wesentlich mehr Analytmoleküle befinden und somit ein intensiveres Signal resultiert. Ein weiterer Vorteil des Zählrohres ist, dass der Überlappbereich zwischen Laserstrahl und Probengas wesentlich größer ist. Im Massenspektrometer ist nur direkt unter der effusiven Kapillare (siehe Kapitel III.3.1) zu ionisierende Substanz vorhanden. Im Zählrohr dagegen kann sich die Analytsubstanz über die gesamte Länge des Rohres ausbreiten und kann dann auch über die gesamte Wegstrecke des Laserstrahls ionisiert werden. Daraus folgt eine zusätzliche Erhöhung der Ionenzahlen. Eine indirekte Erhöhung der Signalintensität ergibt sich daraus, dass im Zählrohr Molekül- und Fragmentionen detektiert werden, während im Massenspektrometer meist nur das Molekülionensignal untersucht wird. Jedoch könnte auch im Massenspektrometer über sämtliche Ionen integriert werden.

Der Aufbau des Zählrohres ist vergleichsweise einfach. Ein vakuumdichtes Stahlrohr der Länge 120 mm mit Endflanschen wird auf den Seiten jeweils mit einem Quarzglasfenster verschlossen. In der Mitte des Rohres sind Anschlüsse für eine Vakuumpumpe, eine Druckmessröhre und Spannungsdurchführungen vorhanden. Der Laserstrahl wird zentral durch das Rohr geführt und ionisiert dort die Probensubstanz. Zwei Elektroden an den gegenüberliegenden Wandungen des Vakuumrohres werden mit einem Potential versehen, sodass die Ionen eine Platte erreichen und die Elektronen die andere. Die Elektroden weisen eine Fläche von 80 mal 25 mm und einen Abstand von 23 mm auf. Über einen Widerstand fällt dann die Spannung ab und kann als Signal abgegriffen werden. Einen Überblick gibt folgende Abbildung.

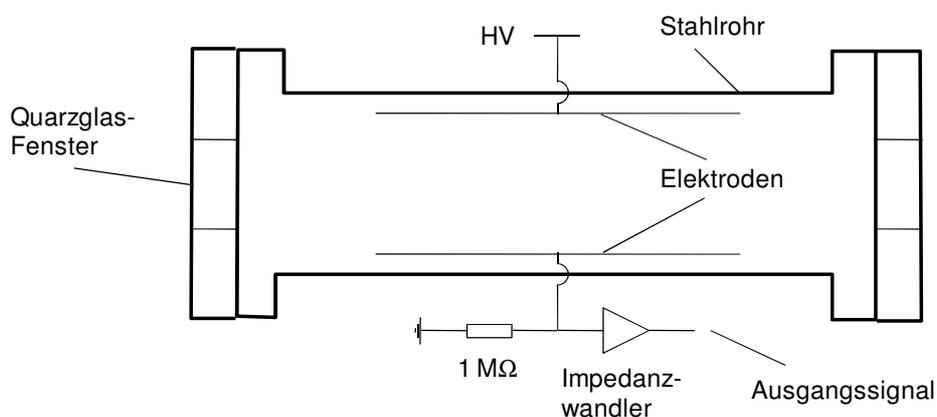


Abbildung VI-31: Schematischer Aufbau des Proportionalzählrohres

Die Intensität und Länge des Signals hängt im Zählrohr von den Betriebsbedingungen ab. Die wichtigsten Parameter sind Verstärkerspannung und Druck. Über die Verstärkerspannung kann in einem Zählrohr gesteuert werden, in welchem Regime der Zählprozess stattfindet. Bei geringen Spannungen erreichen nicht sämtliche Ionen die Detektionsplatte, da durch Rekombinationen Ionen verloren gehen. Ab einer gewissen Spannung erreichen sämtliche Ionen den Detektor, die Signalintensität ist hier proportional zur Intensität der ionisierenden Strahlung. Bei weiterer Erhöhung der Spannung kommt es durch die hohe Geschwindigkeit der Ionen zur Stoßionisation weiterer neutraler Gasteilchen. Hierdurch tritt eine Verstärkung ein. Diese Verstärkung erreicht eine Sättigung, wenn die Spannung so hoch ist das jedes ionisierte Teilchen zu einer maximalen Kaskade an Sekundärteilchen führt. Die Signalintensität ist dann nicht mehr zur Laserleistung proportional. Um den Zirkulardichroismus bestimmen zu können, muss selbstverständlich im Proportionalbereich gearbeitet werden. Einen Überblick über das Verhalten des eingesetzten Zählrohres gibt folgende Abbildung.

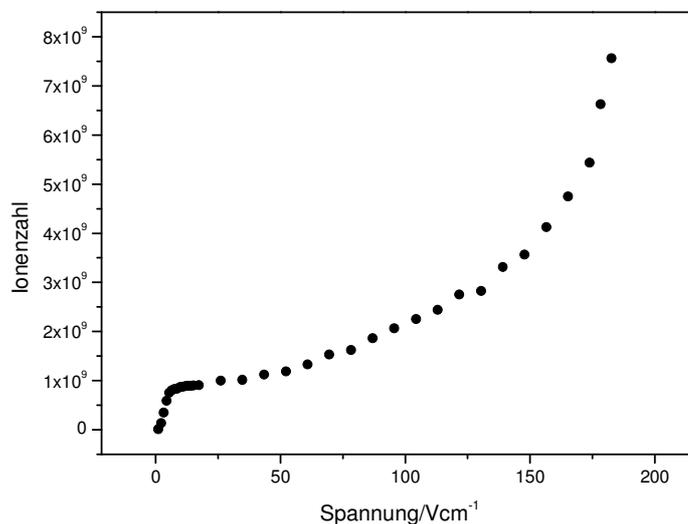


Abbildung VI-32: Kennlinie des Zählrohres: Bereich der Rekombination und Proportionalbereich

Im Zählrohr wurde 3-Methylcyclopentanon bei einem Druck von 1,3 mbar mit 324 nm ionisiert. Deutlich erkennbar ist der Plateaubereich in dem alle Ionen detektiert werden, gefolgt vom Bereich mit einer Verstärkung durch Sekundärionisation.

Die Charakteristika der Spannungsabhängigkeit werden durch den im Zählrohr herrschenden Druck beeinflusst. Bei zu hohem Druck, im vorliegenden Fall über einigen Millibar, verringert sich die Signalintensität durch zunehmende Rekombination. Eine Erhöhung der Spannung ist hier nicht möglich, da es in diesem Druckbereich bevorzugt zu Gasentladungen kommt.

Ein typisches Ausgangssignal des Zählrohres für eine Ionisation von 3-Methylcyclopentanon bei 324 nm (1+1+1) zeigt folgende Abbildung.

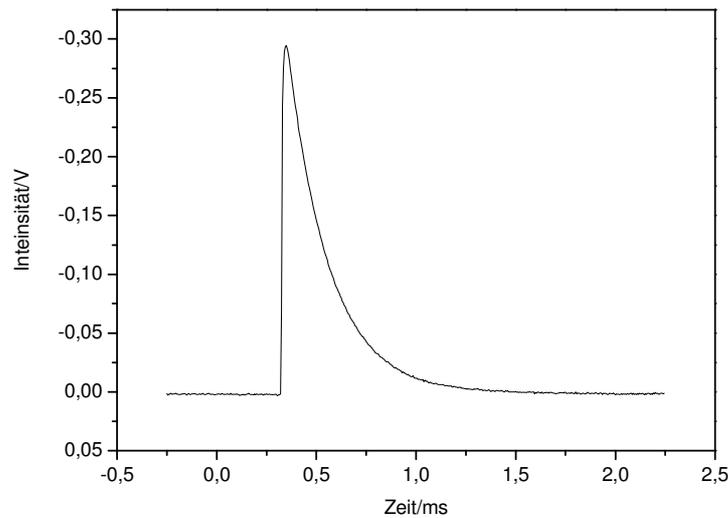


Abbildung VI-33: Ausgangssignal des Proportionalzählrohres für 3-Methylcyclopentanon, Ionisationsschema 1+1+1 mit 324 nm

Aus der Signalintensität lässt sich eine Ionenzahl von knapp 10^9 ermitteln. Diese Zahl liegt weit über jeglichen Ionenzahlen, die im Flugzeitmassenspektrometer erreicht werden können. Die Zeitbasis des Signals befindet sich ebenso in einem völlig anderen Rahmen als im Massenspektrometer. Ein Vorteil hiervon ist, dass zur Erfassung des Signals eine Analog-Digitalwandelung mit einer Zeitauflösung von einer Mikrosekunde ausreichend ist. Schnelle Analog-Digital-Wandler mit Zeitauflösungen im Nanosekundenbereich sind wesentlich kostspieliger.

Einen Vergleich der Ionenstatistik für eine Bestimmung des Anisotropiefaktors des 3-Methylcyclopentanons bei 324 nm (1+1+1) zeigt folgende Abbildung.

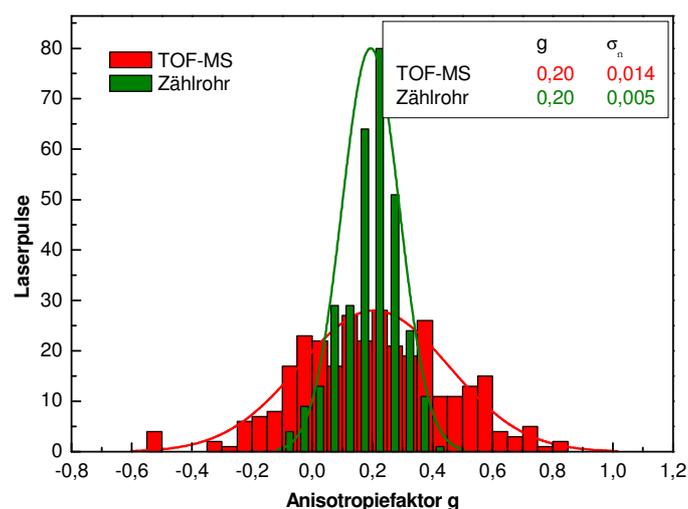


Abbildung VI-34: Vergleich der statistischen Verteilung von 315 Einzelmessungen des Anisotropiefaktors von 3-Methylcyclopentanons bei 324 nm im TOF-MS und im Proportionalzählrohr

Das Histogramm der Messungen mit je 315 Laserpulsen illustriert eine deutliche Verringerung der Halbwertsbreite der Verteilung. Daraus resultiert ein Gewinn an Messgenauigkeit um den Faktor drei. Die hohen Ionenzahlen im Zählrohr würden tendenziell eine noch größere Verbesserung erwarten lassen. Jedoch ergibt sich eine gewisse Schwierigkeit, die mit der Leistungsabhängigkeit des Zirkulardichroismus zusammen hängt. Die folgende Abbildung zeigt vergleichend die Leistungsabhängigkeit des Zirkulardichroismus für die Messung an Molekülonen im Massenspektrometer und sämtliche Ionen im Zählrohr.

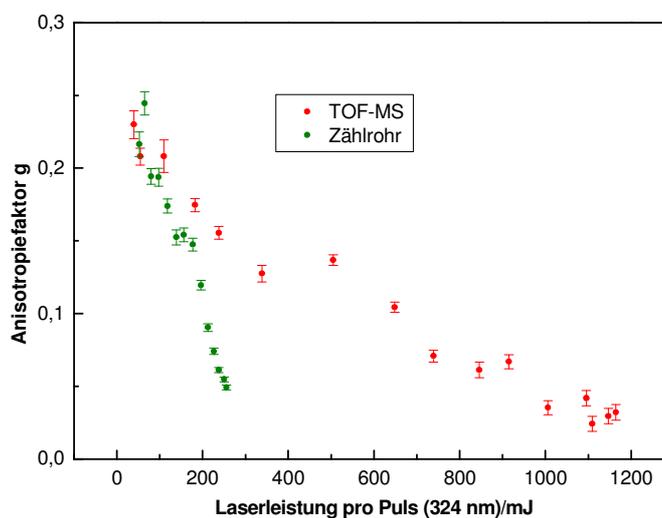


Abbildung VI-35: Vergleich der Leistungsabhängigkeit des Anisotropiefaktors von 3-Methylcyclopentanon bei 324 nm im TOFMS und im Proportionalzählrohr

Trotz vergleichbar gewählten Ionisationsbedingungen findet sich im Zählrohr ein wesentlich ausgeprägter Sättigungseffekt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass Sättigungseffekte bei Fragmentationen ausgeprägter sind als bei Molekülonen. Dies wurde bei Untersuchungen zur Leistungsabhängigkeit festgestellt. Da im Zählrohr sämtliche Ionen erfasst werden, wird ein Großteil des Zirkulardichroismus über die Fragmentationen bestimmt. Aus der Graphik ist klar ersichtlich, dass im Zählrohr bei noch geringeren Leistungsdichten gearbeitet werden muss als im Flugzeitmassenspektrometer.

Eine Weiterentwicklung des Zählrohres speziell für die Messung des Zirkulardichroismus ist möglich. Ein Ansatz wäre mit einem unfokussierten Laserstrahl zu arbeiten, was im Flugzeitmassenspektrometer kaum möglich ist. So würde ein Zählrohr mit geringem Querschnitt, aber großer Länge einen Vorteil bieten, da der unfokussierte Laserstrahl über die ganze Länge des Gasraumes Ionen zu erzeugen vermag.

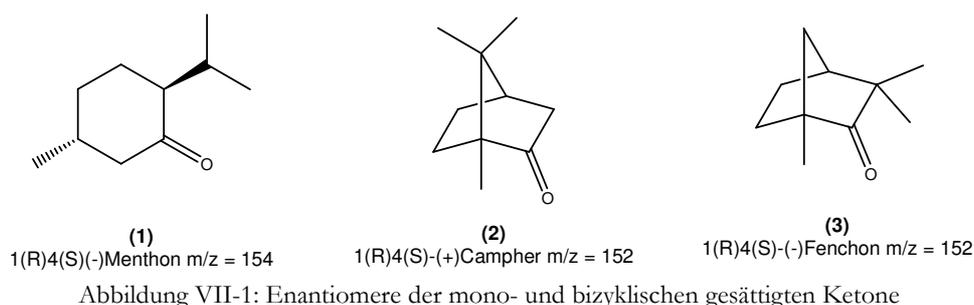
VII. Anwendung der CDLAMS: Naturstoffe

Die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie wurde an der Substanz 3-Methylcyclopentanon erprobt und weiter entwickelt. Diese Substanz wurde aus unterschiedlichen Gründen gewählt. Das Keton ist in enantiomerenreiner Form käuflich zu erwerben, außerdem lässt sich die Substanz leicht verdampfen. Dadurch kann auf eine aufwändige Probenezuführung in das Massenspektrometer verzichtet werden und der Aufbau zunächst so einfach wie möglich gehalten werden. Wesentlich bedeutender ist jedoch der relativ große Anisotropiefaktor des 3-Methylcyclopentanons von $g = 0,2$. Bei der Erprobung und Entwicklung der Methode sind deren Nachweisgrenzen anfangs selbstverständlich noch gering. Ein derartig großer Anisotropiefaktor kann auch bei einer geringen Nachweisgrenze noch gemessen werden.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu demonstrieren ist es unerlässlich die Messungen auf weitere chirale Substanzen auszuweiten. Da sich mit Fortschreiten der Entwicklung die Nachweisgrenze verbessert hat, können zunehmend auch Verbindungen mit einem geringeren Anisotropiefaktor untersucht werden. Hierzu wurden diverse Naturstoffe als beispielhafte Substanzen aus unterschiedlichen biologisch interessanten Verbindungsklassen ausgewählt.⁸²

VII.1 Weitere Verbindungsklassen

Aufgrund der sehr guten Eignung der Ketone bietet sich die Untersuchung weiterer Verbindungen aus dieser Klasse an. Die größte Ähnlichkeit mit 3-Methylcyclopentanon weist das Menthon auf. Dies ist ebenso ein gesättigtes monozyklisches Keton. Zwei weitere interessante Verbindungen sind Campher und Fenchon, bei denen es sich um gesättigte bicyklische Ketone handelt.



Diese Substanzen haben noch eine relativ hohe Ähnlichkeit in ihren physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch der Anisotropiefaktoren. Deren Anisotropiefaktoren liegen in einem Bereich zwischen zehn und einem Prozent ($g = 0,1$ bis $0,01$), also grob eine Größenordnung unter der des 3-Methylcyclopentanons. Folgende Abbildung zeigt ein Massenspektrum des Menthons mit der Referenzsubstanz 3-Methylcyclohexanon im twinpeak-Aufbau mit einer Zweifarb-Ionisation.

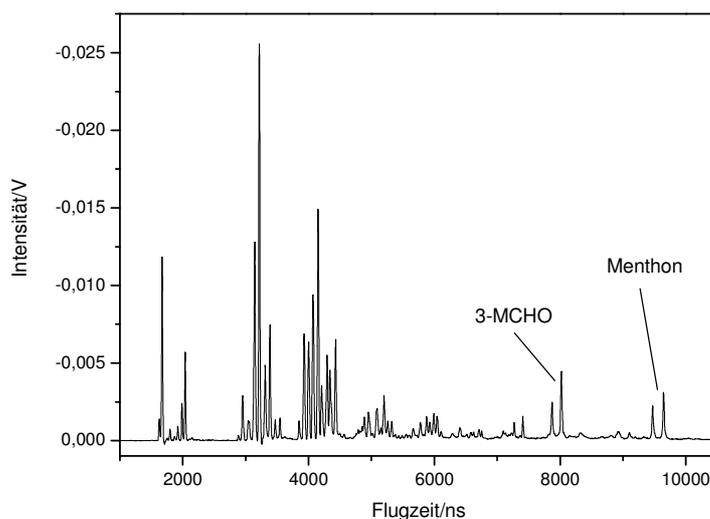


Abbildung VII-2: Massenspektrum des Gemisches aus Menthon und Referenz 3-Methylcyclohexanon im twinpeak-Aufbau, Ionisationsschema 1+1' mit 280 nm und 213 nm

Ein Massenspektrum des Camphers wurde bereits im vorangegangenen Kapitel (siehe Abbildung VI-21) dargestellt. Für diese Ketone ist die Zweifarbionisation gut geeignet um ein Molekülionensignal zu erhalten, da sich mittels einer Einfarbionisation kaum Molekülionensignale erzeugen lassen.

Weitere untersuchte chirale Ketone unterscheiden sich dadurch, dass sie nicht mehr ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst aufweisen sondern zusätzlich zur Keto-Bindung ein oder zwei weitere Doppelbindungen. Das Pulegon weist eine konjugierte Doppelbindung auf, es handelt sich um ein α,β -ungesättigtes Keton. Das Carvon ist ebenso ein α,β -ungesättigtes Keton, welches zusätzlich noch eine weitere Doppelbindung in der Seitenkette enthält.

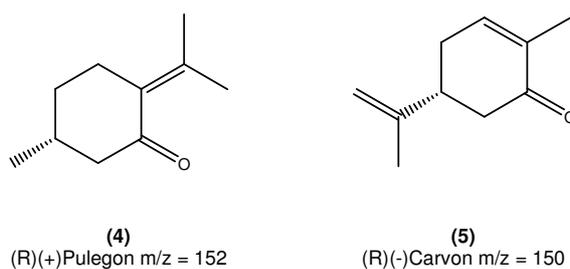


Abbildung VII-3: Enantiomere der α,β -ungesättigten Ketone

Diese beiden Substanzen weisen einen Anisotropiefaktor um ein Prozent ($g = 0,01$) auf. Folgende Abbildung zeigt das Massenspektrum des Carvons im twinpeak-Aufbau.

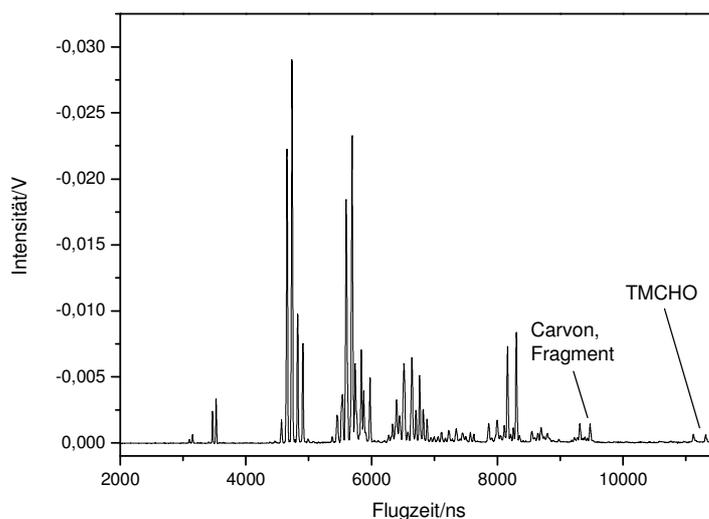


Abbildung VII-4: Massenspektrum des Gemisches aus Carvon und Referenz Tetramethylcyclohexanon im twinpeak-Aufbau, Ionisationsschema 1+2 mit 326 nm

Die Einfarb-Ionisation mit einer Wellenlänge von 326 nm führt wie bei den anderen untersuchten Ketonen zu relativ intensiver Fragmentierung. Durch die ausgezeichnete Korrektur systematischer Abweichungen durch den twinpeak-Aufbau mit Referenzsubstanz genügen jedoch solche Signalintensitäten, um die Anisotropiefaktoren dieser Naturstoffe bestimmen zu können.

Eine weitere sehr interessante Substanzklasse sind aromatische Verbindungen. Zwei Verbindungen, die sich durch ihre Eigenschaften wie Dampfdruck und geringe Fragmentation besonders gut untersuchen lassen, sind substituierte Benzole. Es handelt sich hierbei um 1-Phenylethanol und Phenylethylamin.

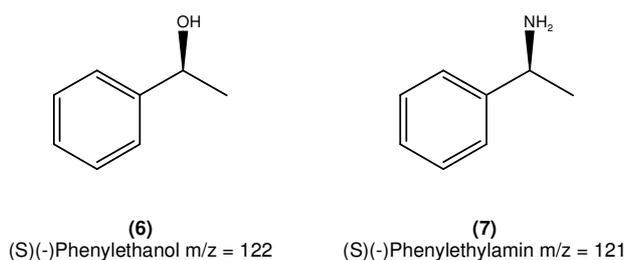


Abbildung VII-5: Enantiomere der substituierten Benzole

Bei diesen Verbindungen wird der Anisotropiefaktor des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges untersucht. Die Absorptionsbanden dieser Verbindungen befinden sich im Wellenlängenbereich um 260 nm. Die Anisotropiefaktoren liegen im Promille-Bereich (um $g = 0,005$) und damit nochmals niedriger als die der ungesättigten Ketone. Massenspektren des Phenylethanol wurden bereits vorgestellt (siehe Abbildung VI-20 und Abbildung VI-26). Das Phenylethanol zeichnet sich durch eine besonders geringe Tendenz zur Fragmentation aus und lässt sich optimal mit der Referenzsubstanz Phenol kombinieren. Das Phenylethylamin verliert bei der Photoionisation lediglich die Aminogruppe und lässt sich ebenso mit der Referenzsubstanz Phenol untersuchen. Ein Massenspektrum des Phenylethylamins zeigt folgende Abbildung.

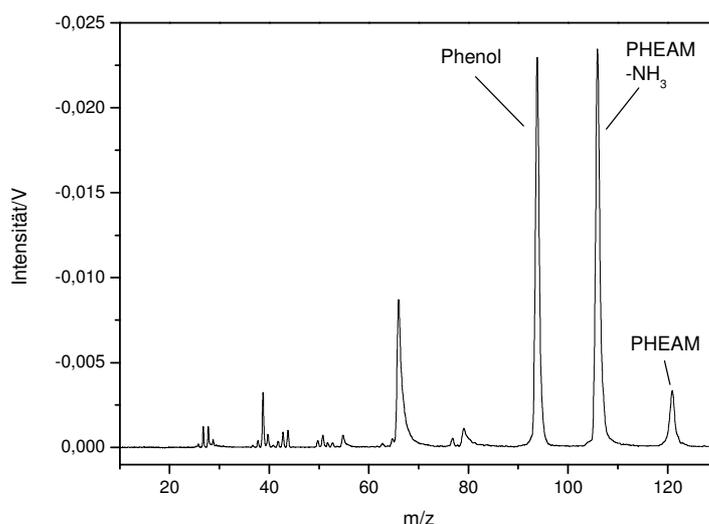


Abbildung VII-6: Massenspektrum des Gemisches aus Phenylethylamin und Referenz Phenol, Ionisationsschema 1+1 mit 266 nm

Beiden Verbindungen ist gemein, dass sich aufgrund der hohen Absorptionsquerschnitte auch mit geringen Leistungsdichten des Ionisationslasers große Signalintensitäten erreichen lassen. Die geringere Leistungsdichte verhindert die Fragmentation nach Weiterabsorption durch die Molekülonen. Die Absorptionswellenlänge im Bereich um 260 nm ist gut mit einem frequenzvervierfachen Nd:YAG-Laser zu erreichen.

Neben aromatischen Verbindungen sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe ohne weitere funktionelle Gruppen interessant. Aus dieser Substanzklasse wurden drei Stoffe ausgewählt, welche ein oder zwei Doppelbindungen aufweisen. Das α -Phellandren und das Limonen besitzen je zwei Doppelbindungen, wobei diese nur bei ersterem konjugiert sind. Das α -Pinen weist nur eine Doppelbindung auf, ist dafür aber bizyklisch.

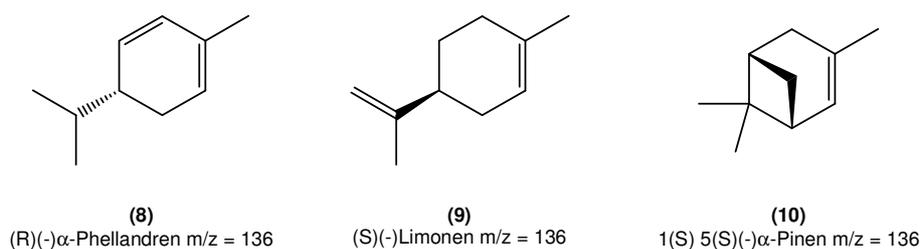


Abbildung VII-7: Enantiomere der ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Bei diesen Verbindungen wird der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang untersucht. Das Phellandren mit den konjugierten Doppelbindungen absorbiert in einem ähnlichen Wellenlängenbereich wie die aromatischen Verbindungen. Die beiden anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe dagegen absorbieren bei kürzeren Wellenlängen. Die Werte der Anisotropiefaktoren dieser Substanzen liegen zwischen ein und vier Promille ($g = 0,001$ bis $0,004$). Diese Verbindungen lassen sich durch ihr Fragmentationsmuster gut mit der Referenzsubstanz Xylol kombinieren. Folgende Abbildung zeigt das Massenspektrum des Phellandrens.

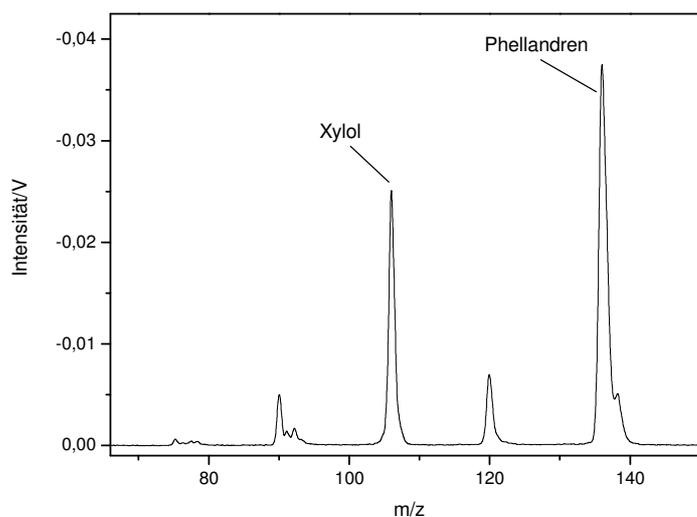


Abbildung VII-8: Massenspektrum des Gemisches aus Phellandren und Referenz Xylol, Ionisationsschema 1+1 mit 266 nm

Für die anderen beiden Kohlenwasserstoffe lassen sich vergleichbare Massenspektren erhalten. Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang erlaubt auch hier gute Signalintensitäten bei moderater Laserintensität.

VII.2 Bestimmung der Anisotropie der Naturstoffe

Die Bestimmung der Anisotropiefaktoren sämtlicher Naturstoffe wurde mit der twinpeak-Methode vorgenommen. Außer bei Campher wurden für sämtliche Verbindungen Referenzsubstanzen eingesetzt. Folgende Übersicht zeigt jeweils für die untersuchte Substanz die zugehörige Referenz und die Wellenlängen für das ausgewählte Ionisationsschema. Bei Zweifarbionisationen sind die beiden Wellenlängen angegeben. Die experimentell bestimmten Anisotropiefaktoren werden mit Literaturdaten gegenübergestellt, zu denen die zugehörigen Lösungsmittel angegeben sind. Der Übersichtlichkeit halber sind die Anisotropiefaktoren nur in Prozent dargestellt (1 % entspricht 0,01).

Tabelle VII-1: Übersicht der untersuchten Naturstoffe im Vergleich mit Literaturdaten

	Substanz	λ_1/λ_2 [nm]	g [%]	Referenz	g _{Literatur} [%]	Literatur Lösungsmittel
(1)	1(R)4(S)(-)-Menthon	280/213	- 1,3 ± 0,3	MCHO	-1,6	Acetonitril/Wasser ⁸³
(2)	1(R)(+)Campher	295/213	+ 8,0 ± 0,3	-	+ 8	Gasphase ⁸⁴
(3)	1(R)(-)Fenchon	295/-	- 4,9 ± 0,4	PHE	- 5,3	Gasphase ⁸⁴
	1(S)(+)Fenchon	295/-	+ 4,8 ± 0,2	PHE	+0,3	Ethanol ⁸⁵
(4)	(R)(+)Pulegon	330/-	+ 1,3 ± 0,2	DMCHO	+ 1,2; +3,7	Decalin ⁸⁶ , Cyclohexan ⁸⁷
(5)	(R)(-)Carvon	326/-	+ 0,7 ± 0,2	TMCHO	+ 0,8	Methylcyclohexan ⁸⁸ , Decalin ⁸⁶
(6)	S(-)Phenylethanol	266/-	+ 0,63 ± 0,03	PHE	+0,2	Wasser ^{89,90} , Ethanol ⁹¹
(6)	S(-)Phenylethanol	260/-	+0,26 ± 0,03	PHE	+0,1	Wasser ^{89,90} , Ethanol ⁹¹
(7)	S(-)Phenylethylamin	266/-	+0,65 ± 0,05	PHE	+0,1	Wasser ⁹⁰
(8)	R(-)- α -Phellandren	266/-	- 0,16 ± 0,03	XYL	-0,17	Gasphase ⁹²
(9)	S(-)Limonen	213/-	- 0,16 ± 0,06	XYL	-0,13	Gasphase ⁹³
(10)	1(S)5(S)(-)- α -Pinen	222/-	+0,38 ± 0,08	XYL	+0,38	Gasphase ⁹⁴

Die Zusammenstellung zeigt, dass im Allgemeinen die Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Literaturdaten gut ist. Dabei ist die Übereinstimmung mit Literaturdaten, welche in der Gasphase bestimmt wurden, besonders gut. Bei dem Vergleich von Daten aus unterschiedlichen Messmethoden ergibt sich selbstverständlich die Frage, ob und wie man die Daten miteinander vergleichen kann. Eine Zusammenfassung der beachtenswerten Faktoren wird im Folgenden gegeben.

VII.3 Vergleich von Anisotropiefaktoren unterschiedlicher Methoden

Wie aus der Zusammenstellung der Ergebnisse ersichtlich ist, ist der Vergleich von Daten aus unterschiedlichen Messmethoden mit Vorsicht zu behandeln. Der entscheidende Punkt für den vorliegenden Fall ist die Umgebung der Moleküle, in der der Anisotropiefaktor des Analyten bestimmt wird. Bei der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie findet die Wechselwirkung zwischen Licht und Molekül in der Gasphase bei Raumtemperatur in der Ionenquelle des Massenspektrometers statt. Die Literaturdaten stammen aus Absorption-CD-Spektrometern. Bei diesen wird meist in Lösung gemessen. Einige Ausnahmen in Gasphase zeigt die Zusammenstellung. Wenn also die Literaturdaten in der Gasphase bestimmt wurden, kann man von annähernd gleichen Bedingungen für den ersten Absorptionsschritt ausgehen. Bei diesem sollte dann derselbe Wert für den Anisotropiefaktor bestimmt werden können. Der einzige Unterschied ist die Weiterabsorption der angeregten Moleküle bis zur Ionisation. Es muss für die Multiphotonenionisation sichergestellt werden, dass weder Sättigung des ersten Absorptionsschrittes, noch weitere optische aktive Absorptionsschritte oder eine polarisationsabhängige Photofragmentation stattfindet. Können solche zusätzlichen Effekte ausgeschlossen werden, ist mit einer guten Übereinstimmung zwischen Absorptions- und Ionisations-Methode zu rechnen. Tatsächlich kann eine sehr gute Übereinstimmung der

Anisotropiefaktoren gefunden werden. Bei Literaturdaten aus Messungen im Lösungsmittel ist dies jedoch nicht immer der Fall.

Der bedeutendste Unterschied zwischen einer Messung in der Gasphase und in Lösung ist die Lage der Energieniveaus angeregter Zustände, vor allem der Schwingungs- und Rotationszustände. Durch die schmalbandige Anregung mit einem Laser in der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie spielen bereits geringe energetische Verschiebungen eine große Rolle. Wird mit der in der Literatur angegebenen Wellenlänge ionisiert, bedeutet dies nicht zwingend, dass genau derselbe Übergang stattfindet. Die Folge ist selbstverständlich, dass zwar am selben elektronischen Übergang gemessen wird, aber nicht am selben Schwingungs- oder Rotationsübergang. Da jedoch die Anisotropie stark von Übergangsdipolmomenten abhängt, kann sich hieraus ein erheblicher Unterschied ergeben. Als Beispiel ist das Absorptionsspektrum⁸⁹ des Phenylethanol aus beiden Methoden in folgender Abbildung gegenüber gestellt.

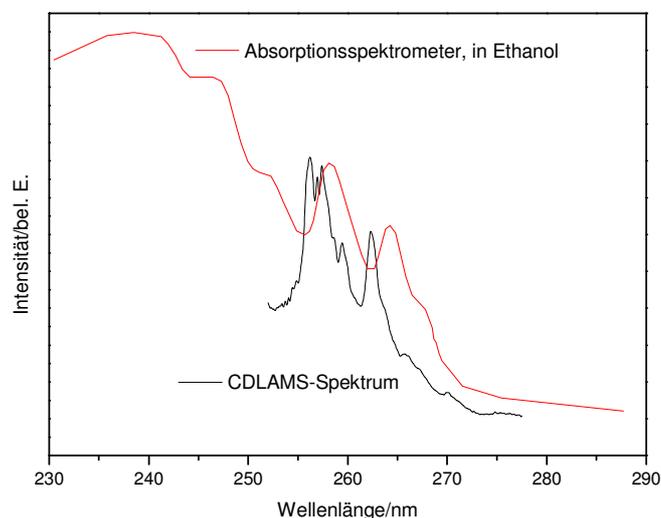


Abbildung VII-9: Absorptionsspektrum des Phenylethanol in der Gasphase mittels Multiphotonenionisation und in Lösung⁸⁷

Die Wellenlängen-Verschiebung bei Wechsel von Lösung zu Gasphase ist deutlich ersichtlich. Wird also die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie nur bei gleicher Wellenlänge wie bei der Absorptionsmessung durchgeführt, hat dies nicht zwingend eine gleiche Anisotropie zur Folge. Die Verschiebungen durch das Lösungsmittel hängen von den physikalischen Eigenschaften desselben ab. Eine quantitative Vorhersage ist jedoch schwierig.³⁶ Es ist prinzipiell möglich, wie im gezeigten Fall die Wellenlängenspektren zu vergleichen, um dann den selben Übergang aufzufinden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn einzelne Schwingungsbanden aufgelöst werden können. In Lösung sind Wellenlängenspektren oft durch breite Absorptionsbanden gekennzeichnet, die keine genaue Zuordnung erlauben. Dadurch kann die genaue Lage eines Übergangs oft nicht bestimmt werden. Weiter ist zu beachten, dass sich die Rotationsenvelopen der einzelnen Schwingungsbanden zwischen Gasphase und Lösung unterscheiden, sodass auch hier eine exakte Vergleichbarkeit nicht gewährleistet werden kann.

Selbst wenn exakt derselbe Übergang aufgefunden werden kann, ist immer noch ein unterschiedlicher Anisotropiefaktor möglich. Die gesamte elektronische Struktur in der Gasphase

und in Lösungsumgebung wird sich auf jeden Fall unterscheiden, was unterschiedliche Übergangsdipolmomente zur Folge hat und somit unterschiedliche Anisotropiefaktoren.

Eine rein technische Schwierigkeit ergibt sich, wenn die Literaturdaten nicht als diskrete Werte vorliegen sondern aus Spektren abgelesen werden müssen. Oftmals sind gerade in älteren Publikationen die abgebildeten Spektren von geringer Auflösung und Größe, sodass es manchmal nicht möglich ist akkurate Werte abzulesen.

VII.4 Weitere Validierung der CDLAMS

Insgesamt bleibt festzustellen, dass den Diskrepanzen zum Trotz mit den untersuchten Naturstoffen eine Validierung der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie möglich ist. Durch die eingesetzten Methoden können die Anisotropiefaktoren gut bestimmt werden. Die Messungen an den Naturstoffen zeigen, dass die twinpeak-Methode und die Referenzmethode zu einer ausgezeichneten Korrektur systematischer Abweichungen führen. Betrachtet man in der Zusammenstellung (siehe Kapitel VII.2) die Fehlergrenzen, wird deutlich, dass ein Bedarf an einer Verbesserung der Ionenstatistik besteht um noch geringere Anisotropiefaktoren bestimmen zu können. Für eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenzen muss daher ein Weg gefunden werden, die statistischen Schwankungen zu kompensieren. Gelingt dies, so ist eine noch breitere Anwendbarkeit der CDLAMS sichergestellt.

Für die Validierung der Methode durch die Untersuchung einer großen Zahl an Verbindungen ist es nötig, Referenzdaten heranziehen zu können. Für viele Verbindungen ist es jedoch schwierig, geeignete Daten in der Literatur aufzufinden. Daher wäre es sinnvoll, parallel Messungen derselben Substanz am Lasermassenspektrometer und einem Absorptions-CD-Spektrometer durchzuführen. Eine Vielzahl chiraler organischer Verbindungen, gerade aus dem Bereich der Naturstoffe, ist kommerziell erhältlich. Auch chirale Wirkstoffe, beispielsweise Ephedrin oder ähnliche, wären interessante Kandidaten zur Validierung der CDLAMS. Allein der bürokratische Aufwand für die Beschaffung dieser Stoffe ist höher, da sie nicht frei erhältlich sind, sondern das Ephedrin beispielsweise unter das Betäubungsmittelgesetz fällt.

Ein bedeutender Aspekt ist die Untersuchung schwerflüchtiger Stoffe, da die CDLAMS in der Gasphase stattfinden muss. Stoffe wie die Aminosäuren oder Zucker beginnen sich zu zersetzen, wenn man versucht sie thermisch in die Gasphase zu bringen. Hier kommen Methoden ins Spiel, die organische Moleküle schonend in die Gasphase überführen. Zu diesem Zweck ist die direkte Desorption des Analyten, beispielsweise mit einem Laser, interessant. Dabei wird die zu untersuchende Substanz direkt in der Ionenquelle des Massenspektrometers mit Hilfe eines Lasers verdampft.⁷⁶⁻⁷⁸ Eine Verdampfungsquelle kann auch als thermische Desorption mittels Laserdioden aufgebaut werden.⁷⁵ Dabei findet die Verdampfung außerhalb des Massenspektrometers statt, die verdampften Substanzen werden dann in das Spektrometer überführt. Eine weniger verbreitete Methode ist Thermospray, die in der Kopplung von Flüssigchromatographie mit Massenspektrometern Anwendung findet. Die Erweiterung der CDLAMS mit derartigen Verdampferquellen würde ein großes Potential enthalten.

VIII. Spektroskopie

VIII.1 Weitere resonante optisch aktive Übergänge

Die Untersuchung des Zirkulardichroismus erfolgt im klassischen Absorptionsspektrometer meist am ersten angeregten Zustand, der sich im sichtbaren oder nahen UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums befindet. Dieser Wellenlängenbereich ist mit konventioneller Optik und in Lösung zugänglich. Messungen im UV-Bereich unter 300 nm sind teilweise durch die Absorption des Lösungsmittels überlagert. In der CDLAMS, die in der Gasphase stattfindet, ist dagegen mit einem geeigneten Laser eine Ionisation über höhere angeregte Zustände problemlos möglich. Die Messung an verschiedenen resonanten Übergängen ist aus mehreren Gründen interessant. Jeder Übergang ist durch ein ihm eigenes Zusammenspiel von elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmomenten gekennzeichnet. Daraus resultieren völlig unterschiedliche Werte für den Zirkulardichroismus. Messungen an verschiedenen angeregten Zuständen sind auch im Hinblick auf Zweiphotonenzirkulardichroismus von Bedeutung. Hier ist es interessant, die Stärke der Anisotropie von Ein- und Zweiphotonenabsorption zu vergleichen. Außerdem ist die Messung der Anisotropie an einem erlaubten Übergang im Vergleich zu einem verbotenen Übergang für die Weiterentwicklung der Methode wichtig. Durch den Wechsel auf einen erlaubten Übergang mit höherem Absorptionsquerschnitt kann die Nachweisgrenze der Methode verbessert werden (siehe Kapitel VI.2.2).

VIII.1.1 Zweiter angeregter Zustand S_2

Im Falle des 3-Methylcyclopentanons sind weitere angeregte Zustände die 3s-, 3p- und 3d-Zustände. Sie befinden sich bei Wellenlängen um 198 nm, 178 nm und 165 nm. Mit den eingesetzten Lasersystemen kann hiervon im Einphotonenexperiment nur der 3s-Zustand erreicht werden. Einen Überblick über die Absorption des gesamten Übergangs nach 3s gibt folgendes Literaturspektrum.⁹⁵

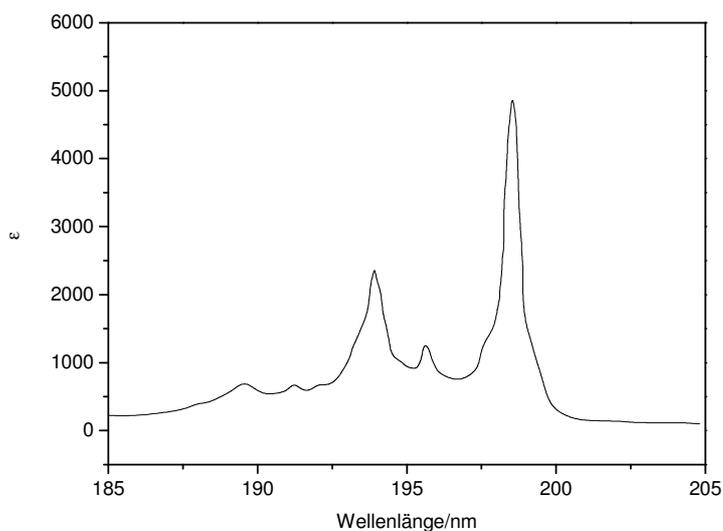


Abbildung VIII-1: Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich des zweiten angeregten Zustandes des 3-Methylcyclopentanons⁹⁵

Der rein elektronische Übergang befindet sich bei 198,75 nm. Die intensivste Schwingungsbande wird durch die Carbonyl-Streckschwingung verursacht und liegt bei 193,8 nm. Mit einem frequenzverdreifachten Farbstofflaser lassen sich Wellenlängen um 200 nm abstimbar erzeugen. Damit kann der rein elektronische Übergang angeregt werden. Ein ArF-Excimerlaser kann die Wellenlänge von 193 nm liefern. Mit dieser Wellenlänge wird die Carbonyl-Streckschwingungsprogression des 3s-Zustandes erreicht. Den Wellenlängenscan des schwingungslosen 0-0-Überganges bei 198,75 nm zeigt folgende Abbildung.

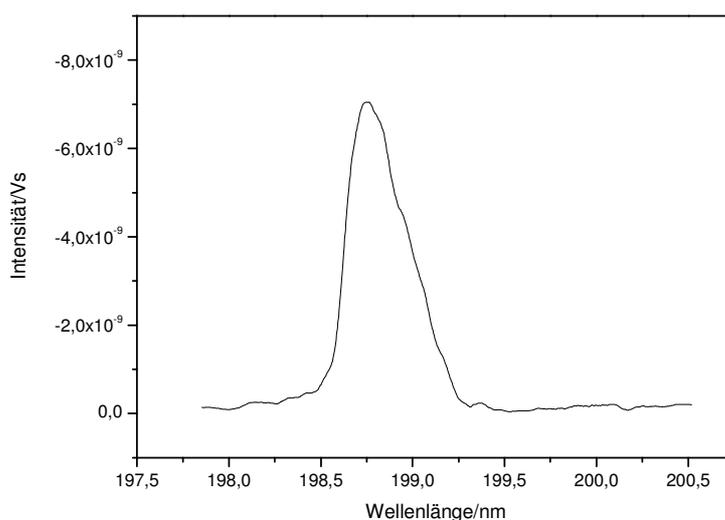


Abbildung VIII-2: Hochaufgelöstes Wellenlängenspektrum des 0-0-Überganges des zweiten angeregten Zustandes des 3-Methylcyclopentanons

Dieser erlaubte Übergang besitzt einen geringeren Anisotropiefaktor als der verbotene $n\pi^*$ -Übergang. Mit der twinpeak-Methode kann der Zirkulardichroismus des Übergangs bei

198,75 nm zu $g = -0,003$ ($-3,0 \pm 0,3$ ‰) bestimmt werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit BOVEY⁷⁰ ($g = -2,4$ ‰), JOHNSON⁷⁵ ($g = 2,1$ ‰) und SCHNEPP⁷¹ ($g = 2,0$ ‰). Der Zirkulardichroismus des Übergangs bei 193 nm liegt bei $g = -0,005$ ($-5,0 \pm 0,2$ ‰). Die Wellenlänge von 193 nm erreicht die Flanke der Schwingungsbande bei 193,8 nm, welche durch die Anregung der Carbonyl-Streckschwingung verursacht wird.

VIII.1.2 Ionisationsschritt

Der Zirkulardichroismus des Ionisationsschrittes wurde im Hinblick auf diverse Multiphotonenanregungen und Mehrfarbexperimente untersucht. Um den gemessenen Zirkulardichroismus einer Multiphotonenanregung einem bestimmten resonanten Übergang zuordnen zu können, muss bekannt sein ob der Ionisationsschritt selbst eventuell einen Effekt aufweist. Diese Untersuchung erfolgt auf dem Wege über den ersten resonanten Übergang im Zweifarbexperiment. Der Absorptionsweg ist $1+1'$ mit 324 nm und 213 nm wobei der Ionisationslaser (213 nm) zirkular polarisiert wird. Das Ergebnis der wiederholten Messung des Zirkulardichroismus zeigt folgende Abbildung.

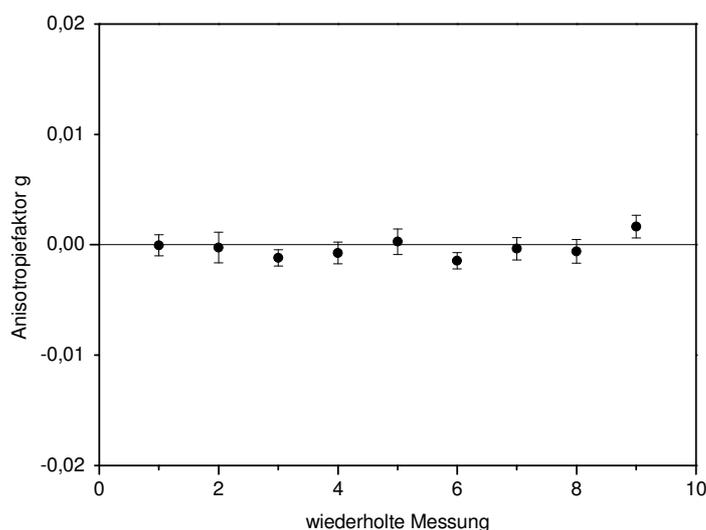


Abbildung VIII-3: Bestimmung des Anisotropiefaktors von 3-Methylcyclopentanon des Ionisationsschrittes mit 213 nm, Ionisationsschema $1+1'$ mit 324 nm und 213 nm

Die Messung des Zirkulardichroismus des Ionisationsschrittes zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit einen Wert von Null an. Tatsächlich ist die Frage, wie überhaupt im Falle der Ionisation ein Zirkulardichroismus zustande kommen kann. Im Normalfall wird die Anisotropie durch das Zusammenspiel der Übergangsdipolmomente von einem Orbital in das andere verursacht. Bei der Ionisation verlässt das Elektron jedoch das Molekül. Für den Ionisationsschritt ist zur Untersuchung daher eher eine winkelaufgelöste Elektronenspektroskopie interessant. Hier können sehr wohl Differenzen in der Winkelverteilung der Elektronen auftreten.^{50,51,52}

VIII.2 Zweiphotonenspektroskopie

VIII.2.1 Motivation

Die Zweiphotonenspektroskopie ist ein wichtiger Bestandteil der Spektroskopie. Der Grund ist, dass durch die Untersuchung einzig mit Einphotonenspektroskopie aus Symmetriegründen nur ein Bruchteil an Information erhalten werden kann. Die Zwei- oder Mehrphotonenabsorption eröffnet den Zugang zu weiteren Strukturinformationen über die untersuchte Substanz. Der komplementäre Charakter ist aus Infrarot- und Ramanspektroskopie bekannt. Dieser ist auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung bei Kontakt mit ein oder zwei Lichtquanten zurückzuführen. Der Unterschied äußert sich bei Betrachtung eines bestimmten Zustandes beispielsweise darin, dass die Absorption im Ein- und Zweiphotonenprozess unterschiedlich stark ist. Im Extremfall, nämlich wenn im Molekül ein Inversionszentrum vorliegt, können elektronische Übergänge nur mit einer der beiden spektroskopischen Methoden untersucht werden. Dies ist dann der Fall, wenn die quantenmechanischen Auswahlregeln einen Übergang verbieten oder erlauben, je nachdem ob ein oder zwei Quanten der Strahlung aufgenommen werden. Im Hinblick auf die CD-Spektroskopie eröffnet die Kombination mit Ein- und Zweiphotonenabsorption besondere Möglichkeiten. Die CD-Spektroskopie dient speziell auch der Untersuchung der Struktur einer Substanz. Wenn nun mit Zweiphotonenspektroskopie komplementäre strukturelle Information erhalten werden kann, ist das in diesem Fall besonders interessant.

Weitere Vorteile der Zweiphotonenspektroskopie ergeben sich für den experimentellen Aufbau. Die Absorption von zwei statt einem einzelnen Photon zum Erreichen desselben Zustandes hat zur Folge, dass nur Photonen der halben Energie und damit doppelter Wellenlänge benötigt werden. Das ist besonders dann von Vorteil, wenn die untersuchten Übergänge weit im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. Zahlreiche Substanzen weisen erst im Bereich unter 200 nm nennenswerte CD-Banden auf. Dieser Bereich ist jedoch in der Einphotonenabsorption mit Lasern nur schwer oder gar nicht zu erreichen. Auch die Absorption im UV-Bereich über 200 nm lässt sich durch die Anwendung von Zweiphotonenspektroskopie in den besser erreichbaren sichtbaren Bereich verschieben.

VIII.2.2 Zirkulardichroismus in der Zweiphotonenspektroskopie

Der Zirkulardichroismus in der Zweiphotonenanregung unterscheidet sich grundlegend von der Einphotonenanregung.^{33,96,97} Im Falle der Einphotonenabsorption spielen nur elektrische (μ) und magnetische (m) Übergangsdipolmomente für die Wechselwirkung mit der Strahlung eine Rolle (siehe Kapitel II.2). In der Zweiphotonenanregung kommt ein weiterer Beitrag zur Wechselwirkung durch elektrische Quadrupolmomente (Q) zustande. Der Effekt durch Quadrupolmomente kann in der Größenordnung von denen magnetischer Dipolmomente liegen und muss dann berücksichtigt werden. Ein weiterer Aspekt der Zweiphotonenabsorption ist, dass im Gegensatz zur Einphotonenabsorption nicht nur die Übergangsdipolmomente eine Rolle spielen sondern ebenso die Änderung des permanenten elektrischen Dipolmomentes von Bedeutung ist. So ist zum Beispiel im Fall, dass das elektrische und das magnetische Übergangsdipolmoment senkrecht aufeinander stehen, im Einphotonen-Fall die Rotationsstärke gleich null. Im Zweiphotonen-Fall liegt durch die Beteiligung der permanenten Dipolmomente trotzdem eine Rotationsstärke vor. Die Effekte durch die Quadrupolmomente eliminieren sich in

der Einphotonenabsorption bei der Betrachtung frei rotierender Moleküle und sind nur zu beachten, wenn orientierte Moleküle betrachtet werden.³³

Für die Differenz der Einsteinkoeffizienten B im Einphotonen-Zirkulardichroismus ergibt sich aus den Übergangsdipolmomenten μ und m (siehe Gleichung II-8):

$$B^{1L} - B^{1R} = \left(\frac{8\pi}{3\hbar^2}\right) \mu(-im). \quad (\text{VIII-1})$$

Führt man dieselben Betrachtungen für die Zweiphotonenabsorption³³ durch, erhält man für die Differenz der Einsteinkoeffizienten

$$B^{2L} - B^{2R} = \left(\frac{8\pi^2}{15\hbar^2 c(\hbar\omega)^2}\right) [3(\mu(-im))d^2 + \mu d(-imd)]. \quad (\text{VIII-2})$$

Hier ist d die Differenz der permanenten Dipolmomente des End- und Anfangszustandes

$$d = \mu_p^f - \mu_p^g. \quad (\text{VIII-3})$$

Die Differenz der Einsteinkoeffizienten hängt zunächst ebenso wie bei der Einphotonenabsorption von der Größe und Ausrichtung von μ und $-im$ zueinander ab. Zusätzlich kommt ein weiterer Term hinzu, der die Ausrichtung von $-im$ bezüglich d beschreibt. Hieraus folgt, dass auch bei senkrecht stehen von μ und $-im$ ein Zweiphotonenzirkulardichroismus vorhanden ist. In diesem Fall ist der erste Term null, der zweite kann jedoch von null verschieden sein.

Analog zum Beitrag der magnetischen Momente können die elektrischen Quadrupolmomente betrachtet werden. Für Übergänge welche nur Übergangsquadrupolmomente aufweisen, ergibt sich für die Differenz der Einsteinkoeffizienten der Betrag

$$B_Q^{2L} - B_Q^{2R} = \left(\frac{4\pi^2}{15\hbar^4 c^2 \omega}\right) [d \times \mu Q d]. \quad (\text{VIII-4})$$

Sind zudem noch permanente Quadrupolmomente vorhanden, kommt noch ein weiterer Beitrag hinzu

$$B_{Q_p}^{2L} - B_{Q_p}^{2R} = \left(\frac{4\pi^2}{15\hbar^4 c^2 \omega}\right) [\mu \times \mu \Delta d]. \quad (\text{VIII-5})$$

Dabei ist Δ die Differenz der permanenten Quadrupolmomente

$$\Delta = Q_p^f - Q_p^g. \quad (\text{VIII-6})$$

Zweiphotonenzirkulardichroismus und Einphotonenzirkulardichroismus zeigen somit erhebliche Unterschiede. Hier sind die Abhängigkeiten von den Übergangsdipolmomenten, also den Größen des elektronischen Übergangs, vollkommen anders. Außerdem kommt noch zusätzlich der Einfluss der Moleküleigenschaften in Form der permanenten Dipolmomente zum tragen. Daraus folgt, dass die Strukturinformation im Ein- und Zweiphotonenexperiment unterschiedlich ist.

Experimentelle Arbeiten zum Zweiphotonenzirkulardichroismus sind rar. Auf diesem Gebiet ist die Arbeit von COMPTON⁹⁸ zu nennen, welche sich mit dem Zweiphotonenzirkulardichroismus in der Ionen- und Photoelektronenausbeute des zweiten elektronisch angeregten Zustands des 3-Methylcyclopentanons beschäftigt. Der Effekt der resonanten Multiphotonenionisation wurde dort zu $g = 0,015$ ($1,5 \pm 0,5$ %) bestimmt. Dieser Wert ist fünfmal so groß wie in der Einphotonenabsorption, wo er bei $g = 0,003$ ($0,30 \pm 0,02$ %) liegt (siehe Kapitel VIII.1.1).

Theoretische Arbeiten von RIZZO et al.⁹⁹ weisen ebenso auf die potenzielle Bedeutung des Zweiphotonenzirkulardichroismus hin. Studien an 3-Methylcyclopentanon (zweiter und dritter angeregter Zustand) und Aminosäuren¹⁰⁰ (erster angeregter Zustand) zeigen, dass die Rotationsstärke des Zweiphotonenzirkulardichroismus eine Größenordnung höher zu erwarten ist als die des Einphotonenzirkulardichroismus.

VIII.2.3 TPCD Messungen

Die Messung des Zweiphotonenzirkulardichroismus am 3-Methylcyclopentanon wird an den ersten drei elektronisch angeregten Zuständen durchgeführt. Neben den schwingungslosen Übergängen sind auch die schwingungsangeregten Zustände interessant. Die ersten drei elektronisch angeregten Zustände sind der π^* (S_1), der 3s (S_2) und der 3p (S_3) Zustand. Zu den Zuständen 3s, 3p und auch 3d gibt es Serien weiterer höher angeregter Orbitale gleicher Symmetrie mit zunehmender Hauptquantenzahl n . Diese Serien werden als RYDBERG-Serien bezeichnet. Für den π^* und den 3s Zustand können die Ergebnisse mit den Messungen im Einphotonenexperiment an der gleichen Apparatur direkt verglichen werden. Einphotonenmessungen am 3p Zustand sind nicht möglich, da die benötigte Wellenlänge um 180 nm in dieser Arbeit nicht verfügbar ist. Wie für alle Messungen des Zirkulardichroismus im Multiphotonenexperiment ist die definitive Zuweisung des Anisotropie-Wertes zu einem resonanten Übergang nur dann sichergestellt, wenn keine weiteren resonanten Absorptionsschritte vorliegen. Solche weiteren resonanten Übergänge können eventuell zu kumulativen Effekten führen (siehe Kapitel IV.4). Für die Messung am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang kann dieser Effekt durch den Einsatz eines Zweifarbbionisationsschemas der Form 2+1 vermieden werden. Im Fall des 3s- und 3p-Übergangs reicht ein drittes Photon derselben Wellenlänge bereits über die Ionisationsschwelle. Somit können für die untersuchten Übergänge derartige kumulative Effekte ausgeschlossen werden, da keine weiteren resonanten Absorptionsschritte vorliegen. Als Quelle eines zusätzlichen Effektes bleiben noch der Ionisationsschritt selbst sowie die nachfolgende Photofragmentation der gebildeten Molekülionen. Da für eine Zweiphotonenabsorption mit relativ hohen Photonendichten gearbeitet werden muss, lässt sich eine nachträgliche Absorption durch die Molekülionen nicht vermeiden. Dies führt zu starker Fragmentation, sodass in den meisten Fällen nicht am Molekülion gemessen werden kann.

Erster angeregter Zustand S_1

Die Bestimmung des Zirkulardichroismus am ersten angeregten Zustand erfordert eine Absorption von zwei Photonen der Wellenlänge um 648 nm. Eine Beleuchtung der Moleküle mit dieser Wellenlänge allein führt nur unter extrem hohen Leistungsdichten zu sehr schwachen Signalen der C_2 - und C-Fragmente. In diesem Fall müssen drei weitere Photonen absorbiert werden um die Ionisationsschwelle zu erreichen. Deshalb ist ein Zweifarbbexperiment unerlässlich. Das Ionisationsschema 2+1 mit Photonen der Wellenlänge 648 nm und 213 nm ist geeignet, allerdings führt auch dieses Ionisationschema zu Fragmentationen mit einer Masse von maximal 56. Schwerere Fragmentationen oder gar Molekülionen können auch auf diese Weise nicht erhalten werden. Die starke Fragmentation kommt durch die nachträgliche Absorption von Photonen der Wellenlänge 648 nm zustande und lässt sich auch durch die Zweifarbbionisation nicht vermeiden. Diese starke Fragmentation verhindert den Einsatz von Referenzsubstanzen oder Messung im twinpeak-Modus. Dadurch ist die Nachweisgrenze für den Zirkulardichroismus in diesem Experiment gering.

Aus einer Messserie lässt sich rein rechnerisch ein leicht negativer Zirkulardichroismus von knapp einem Prozent mit ebenso großer Ungenauigkeit bestimmen ($-0,8 \pm 0,8\%$). Der Zirkulardichroismus der Zweiphotonenabsorption ist also sicherlich viel kleiner als in der Einphotonenabsorption. Er wird nicht null sein, jedoch ist eine Aussage über einen exakten Wert in der Größenordnung unter einem Prozent mit diesem Experiment nicht möglich. Das Ergebnis des Experimentes zeigt jedoch, dass für diesen Übergang durch die resonante Zweiphotonenabsorption keine Verstärkung des Effektes auftritt.

Zweiter angeregter Zustand S_2

Die nächst höheren angeregten Zustände des 3-Methylcyclopentanons sind die 3s- und 3p-Zustände. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der resonanten Ein- und Zweiphotonenabsorption zeigt für den S_2 -Zustand eine ähnliche Schwingungsfeinstruktur (siehe Abbildung VIII-1). Die höher angeregten Zustände zeichnen sich in der Schwingungsfeinstruktur durch das Fehlen der Carbonyl-Streckschwingungsprogression aus, die nur im ersten angeregten Zustand mit großer Intensität auftritt.

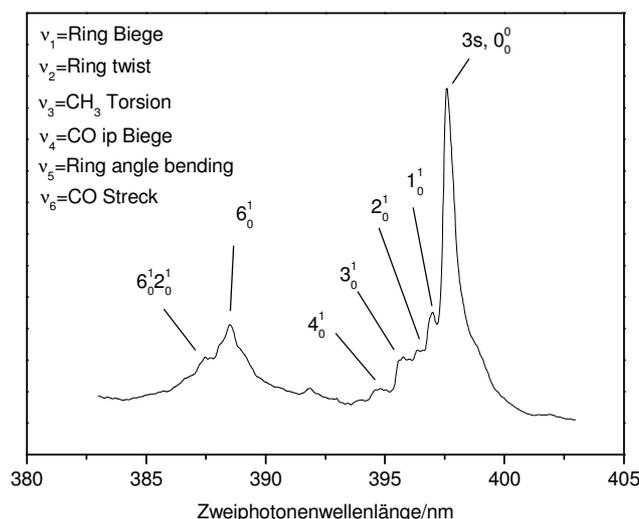


Abbildung VIII-4: Absorptionsspektrum der resonanten Zweiphotonenabsorption des zweiten angeregten Zustandes des 3-Methylcyclopentanons mit Zuordnung der Schwingungsfeinstruktur

Im zweiten angeregten Zustand S_2 ist lediglich ein Quant der Carbonyl-Streckschwingung zu beobachten. Dies ist außerdem die einzige noch relativ intensive Schwingungsbande. Weitere Schwingungen weisen nur eine geringe Intensität auf. Dies sind Ring-Biege- und Twist-Schwingungen sowie die Torsionsschwingung der Methylgruppe. Ein am Überschallstrahl gemessenes Absorptionsspektrum zeigt diese niederfrequenten Schwingungsbanden deutlich aufgelöst (COMPTON⁹⁸).

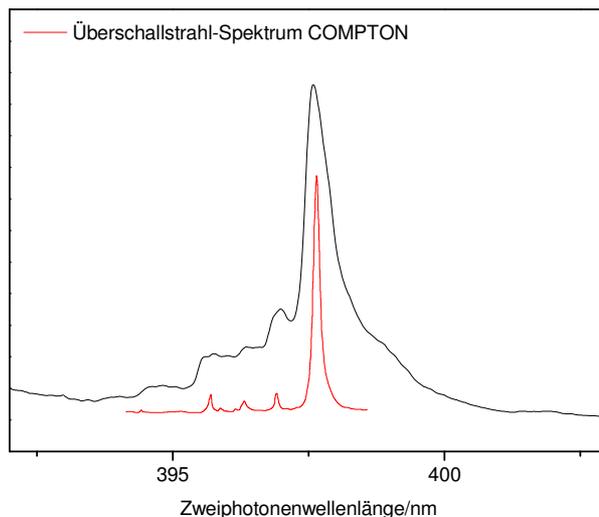


Abbildung VIII-5: Absorptionsspektrum der resonanten Zweiphotonenabsorption des zweiten angeregten Zustandes des 3-Methylcyclopentanons im effusiven Gasstrahl im Vergleich mit der Absorption im Überschallstrahl⁹⁶

Die resonante Anregung des Überganges in den schwingungslosen Zustand $3s$ mit nachfolgender Ionisation erfordert die Absorption von drei Photonen der Wellenlänge 397 nm (Ionisationsschema 2+1). Allerdings lässt sich auch in diesem Experiment die Absorption eines weiteren Photons durch die Molekülionen nicht vermieden. Damit kommt es auch in diesem Fall zu einer vergleichsweise intensiven Fragmentierung. Immerhin ist der Absorptionsquerschnitt des Moleküls für diese Wellenlänge so groß, dass weniger extrem fokussiert werden muss. Es ist bei diesem Übergang sogar möglich, im twinpeak-Verfahren auf der Molekülmasse zu messen. Als Referenzsubstanz ist d_4 -Cyclopentanon geeignet, da die Fragmentation des 3-Methylcyclopentanons zu einer Fragmentation der Masse 84 führt. Folgendes Massenspektrum bei einer Ionisationswellenlänge von 397,5 nm zeigt die Signale der Molekülionen von 3-Methylcyclopentanon und d_4 -Cyclopentanon bei $m/z = 98$ und $m/z = 88$.

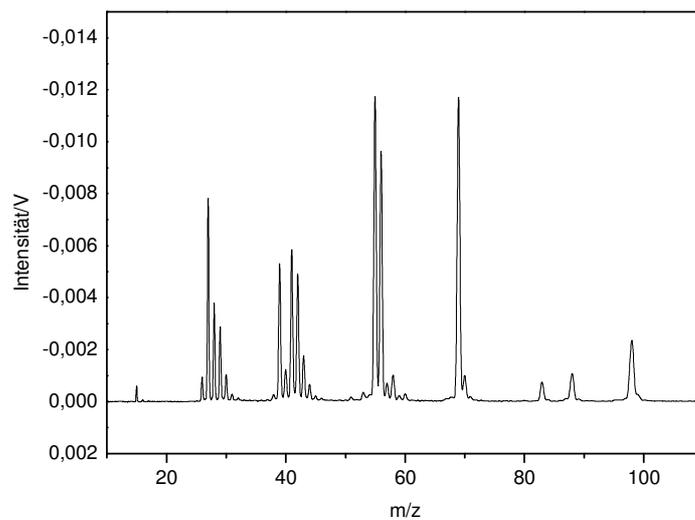


Abbildung VIII-6: Massenspektrum des Gemisches aus 3-Methylcyclopentanon und Referenz d_4 -3-Methylcyclopentanon, Ionisationsschema 2+1 mit 397,5 nm

Der Zirkulardichroismus des schwingungslosen Übergangs bei 397,5 nm beträgt $0,012$ ($1,2 \pm 0,2 \%$). Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis von COMPTON et al überein. COMPTON⁹⁸ bestimmt den Zirkulardichroismus desselben resonanten Übergangs zu $0,015$ ($1,5 \pm 0,5 \%$), wobei die Photoelektronenausbeute und die Ionenausbeute bestimmt wurden. Im Rahmen der Toleranz können diese Werte als identisch gelten. Der Vergleich mit dem Zirkulardichroismus in der Einphotonenabsorption ($-0,003$; $-3,0 \%$) zeigt eine Verstärkung des Effektes um den Faktor vier. Zudem unterscheidet sich das Vorzeichen. Außer dem schwingungslosen Übergang kann die intensivste Schwingungsbande, die Carbonyl-Streckschwingung, untersucht werden. Da der Absorptionsquerschnitt wesentlich kleiner ist, erfordert die Multiphotonenionisation hier eine höhere Leistungsdichte. Dies führt wiederum zu einer stärkeren Fragmentierung.

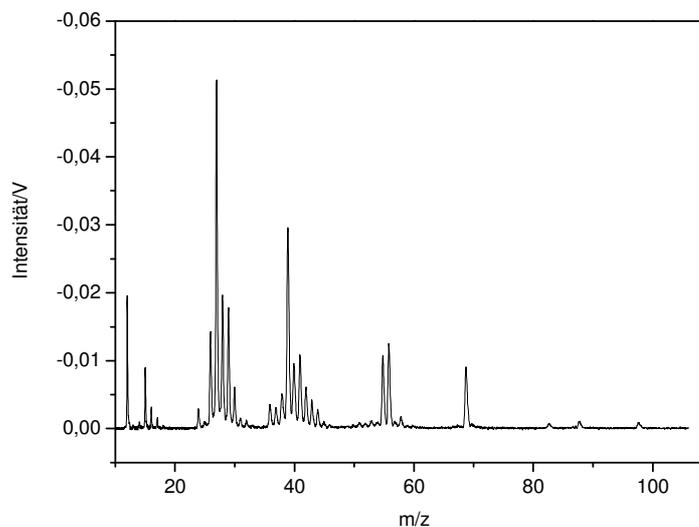


Abbildung VIII-7: Massenspektrum des Gemisches aus 3-Methylcyclopentanon und Referenz d_4 -3-Methylcyclopentanon, Ionisationsschema 2+1 mit 386 nm

Bei diesem resonanten Übergang ist es nicht möglich, ausreichend Molekülonen zu einer sinnvollen Messung zu erhalten. Daher kann lediglich an Fragmenten der Masse 69 gemessen werden. Der Zirkulardichroismus dieses Übergangs beträgt $0,04$ ($4,0 \pm 0,3$ %). Damit ist die Verstärkung gegenüber der Einphotonenabsorption ($-0,005$; $-5,0 \pm 0,7$ %) noch größer und liegt bei Faktor acht. Da es hier jedoch nicht möglich ist, an Molekülonen zu messen, kann ein Effekt in der Photofragmentation der Molekülonen wie im dritten angeregten Zustand nicht ausgeschlossen werden. Eine Übersicht über den Zirkulardichroismus der Übergänge gibt folgende Tabelle.

Tabelle VIII-1: Zweiphotonen-Zirkulardichroismus des zweiten angeregten Zustandes für Molekülonen ($m/z = 98$) und Fragmentionen ($m/z = 69$)

Zirkulardichroismus [%]				
nach	OPCD	TPCD (69)	TPCD (98)	WL/nm
3s	-0,3	$1,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,5$	198,75/397,5
3s+vib	-0,5	$4,0 \pm 0,4$	-	193/386

Dritter angeregter Zustand S_3

Der dritte angeregte Zustand des 3-Methylcyclopentanons ist der $3p$ -Zustand. Von diesem existieren die drei nicht entarteten Orbitale in x , y und z -Richtung. In der resonanten Einphotonenabsorption ist der Übergang in das $3p_x$ -Orbital nicht erlaubt und wird daher im Spektrum nicht beobachtet. Für die resonante Zweiphotonenabsorption sind alle drei Zustände zugänglich und können beobachtet werden. Dies gilt nicht nur bei 3-Methylcyclopentanon sondern auch bei anderen Ketonen.^{101,102} Das Absorptionsspektrum zeigt die Übergänge in die verschiedenen $3p$ -Orbitale. Wie schon im S_2 ist auch hier die Schwingungsprogression wenig ausgeprägt. Es koppeln nur relativ wenige niederfrequente Schwingungen.

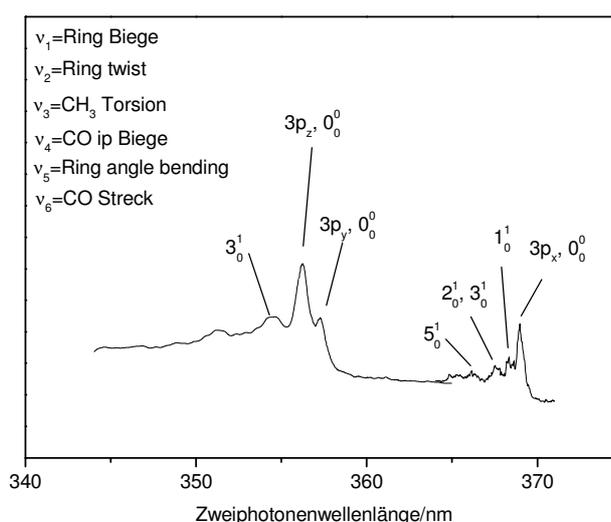


Abbildung VIII-8: Absorptionsspektrum der resonanten Zweiphotonenabsorption des dritten angeregten Zustandes des 3-Methylcyclopentanons mit Zuordnung der Schwingungsfeinstruktur

Die Absorption der unterschiedlichen Zustände ist verschieden stark ausgeprägt. Der Übergang nach $3p_x$ weist einen geringeren Absorptionskoeffizienten als die Übergänge nach $3p_y$ und $3p_z$ auf. Dies führt durch die benötigte stärkere Fokussierung zu einer relativ starken Fragmentierung bei $3p_x$, sodass nur eine verschwindende Intensität der Molekülmasse auftritt. Hier wird nur auf der Fragmentmasse 69 gemessen. Dagegen kann bei $3p_y$ und $3p_z$ auf der Molekülmasse gemessen werden. In allen Fällen wird mit der twinpeak-Methode und mit Referenzsubstanz d_4 -Cyclopentanon gearbeitet. Folgendes Massenspektrum zeigt die Ionensignale bei einer Ionisation über den $3p_z$ -Zustand mit einer Wellenlänge von 356 nm.

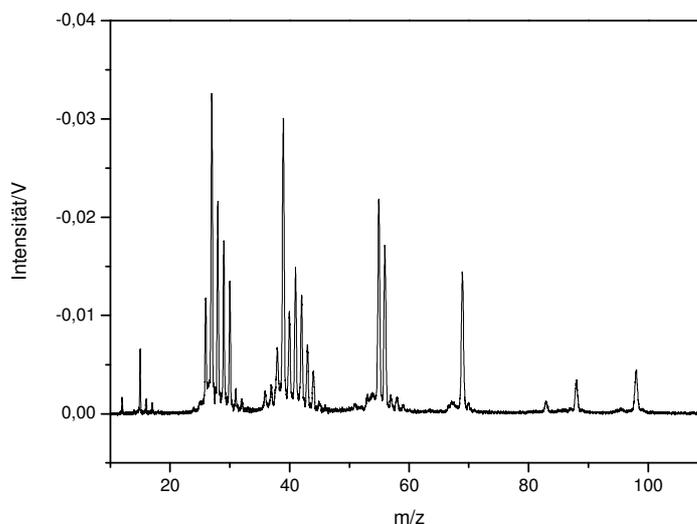


Abbildung VIII-9: Massenspektrum des Gemisches aus 3-Methylcyclopentanon und Referenz d_4 -3-Methylcyclopentanon, Ionisationsschema 2+1 mit 356 nm

Die Werte des Zirkulardichroismus für die Einphotonenabsorption können in diesem Wellenlängenbereich nur aus Literaturspektren⁹⁵ erhalten werden. Eine Messung in diesem Wellenlängenbereich unter 190 nm ist mit dem bestehenden Aufbau nicht möglich. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die bei unterschiedlichen resonanten Übergängen bestimmten Werte des Zirkulardichroismus.

Tabelle VIII-2: Zweiphotonen-Zirkulardichroismus des dritten angeregten Zustandes für Molekülionen ($m/z = 98$) und Fragmentionen ($m/z = 69$) mit Angabe eines möglichen Ionen-Zirkulardichroismus (ICD, siehe Kapitel VIII.5)

Zirkulardichroismus [%]					
nach	OPCD ⁹⁵	TPCD (69)	TPCD (98)	ICD?	WL/nm
$3p_x$	-	$-2,1 \pm 0,2$	-	-	183/366
$3p_y$	[0,08]	$5,0 \pm 0,1$	$-0,6 \pm 0,1$	5,8	179/358
$3p_z$	[0,06]	$5,4 \pm 0,1$	$-0,8 \pm 0,1$	6,2	178/356
$3p_z + \text{vib}$	[0,06]	$2,6 \pm 0,3$	$-1,5 \pm 0,2$	4,1	177,88/355,75
$3p_z + \text{vib}$	[0,07]	$2,0 \pm 0,1$	$-0,2 \pm 0,1$	2,2	175,63/351,25

Der Zirkulardichroismus der Molekülonen ist gegenüber dem Einphotonenzirkulardichroismus um eine Größenordnung höher. Für die Übergänge in $3p_y$ und $3p_z$ liegt wie bei dem zweiten angeregten Zustand S_2 eine Vorzeichenumkehr vor. Eine Besonderheit dieser Messungen ist, dass bei direktem Vergleich des Zirkulardichroismus von Molekülonen und Fragmentionen ein gravierender Unterschied vorliegt. Der Zirkulardichroismus des Fragmentes der Masse 69 ist nochmals eine Größenordnung höher als der der Molekülonen. Ein umgekehrter Fall ist aus den Messungen zur Leistungsabhängigkeit des Zirkulardichroismus bekannt. Dort treten Sättigungseffekte verstärkt bei Fragmentionen auf, die dann einen geringeren Zirkulardichroismus als die Molekülonen aufweisen. Eine derartige Problematik scheidet in diesem Fall aus. Weitere resonante Absorptionsschritte, deren Effekte kumulativ sein können, liegen ebenso nicht vor, da die Ionisation auf dem Wege 2+1 erfolgt.

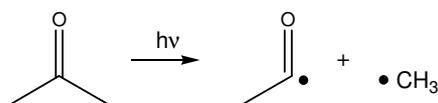
Unterschiedliche Anregungswege für Molekülonen und Fragmentionen sind dann möglich, wenn die neutralen angeregten Moleküle im angeregten Zustand $3p$ fragmentieren. Die neutralen Fragmente werden ionisiert. Dieser Ionisationsschritt müsste dann für die Fragmente einen höheren Zirkulardichroismus aufweisen als für die Molekülonen. Dies ist unwahrscheinlich, da die Chiralität der Fragmente geringer ausgeprägt ist als die des Moleküls. Gerade die relativ starre fünfgliedrige Ringkonformation ist für den hohen Zirkulardichroismus des 3-Methylcyclopentanons verantwortlich. Außerdem konnte ein Effekt des Ionisationsschrittes selbst nicht festgestellt werden, zumindest bei der Ionisation aus dem π^* -Orbital. Bei der Unterscheidung zwischen Molekül- und Fragmentionen ist der Entstehungszeitpunkt der Fragmente ein wichtiger Aspekt. Auch wenn ein gewisser Anteil durch Fragmentation im angeregten Zustand entstehen kann, wird der wesentliche Anteil durch die Fragmentierung der Molekülonen selbst hervorgerufen. Diese absorbieren besonders bei hohen Leistungsdichten ein oder mehrere Photonen und fragmentieren durch die zusätzliche aufgenommene Energie. Aus Experimenten mit verschiedenen Leistungsdichten (siehe Kapitel IV.3) zeigt sich die klare Tendenz, dass bei sehr geringer Photonendichte die Fragmentation stark zurückgeht. Bei resonanter Zweiphotonenabsorption muss jedoch mit einer gewissen Leistungsdichte eingestrahlt werden, damit der Absorptionsprozess überhaupt möglich ist. Aus diesem Grund ist auch bei sämtlichen Zweiphotonenabsorptionsexperimenten die Fragmentation stark ausgeprägt (siehe Abbildung VIII-6, Abbildung VIII-7 und Abbildung VIII-9). Wenn man also als Hauptquelle der Fragmentionen die nachträgliche Photodissoziation der Molekülonen annimmt, muss der zusätzliche CD-Effekt in dieser auftreten. Auch das Molekülion besitzt angeregte Zustände, die sich mittels geeigneter Experimente nachweisen lassen. So können mit einem zweiten verzögerten Laserpuls die primär gebildeten Molekülonen nochmals angeregt und fragmentiert werden (siehe Kapitel VIII.5). Der höhere Zirkulardichroismus der Fragmentionen kann einem derartigen Prozess zugeschrieben werden. Dies bedeutet, dass bei der Anregung des $3p$ Zustandes des neutralen Moleküls die Photonenenergie gerade auch für eine resonante Absorption des Molekülions geeignet ist. Die resonante Absorption der Molekülonen hängt selbstverständlich auch von dem Zustand ab, den sie bei der Ionisation erreichen.

VIII.3 Photochemie in der Multiphotonenanregung

Die Laserionisation von Molekülen verläuft über eine resonante Multiphotonenanregung. Dabei wird mindestens ein Zwischenzustand durchlaufen, bis ein Ionenzustand erreicht wird. Da in Form der Photonen dem Molekül Energie zugeführt wird, kommt es zu photochemischen Folgereaktionen. Das Auftreten solcher Reaktionen hängt von der Gestalt der Potentialhyperfläche des Zustandes ab, in den das Molekül angeregt wird. Meist ist eine photochemische Reaktion bevorzugt, sodass sich die Betrachtung auf eindimensionale Potentialkurven reduzieren lässt. Auf welcher energetischen Position sich das Molekül nach der Anregung befindet, hängt vor allem von dem Überlapp der beteiligten Schwingungswellenfunktionen ab. Für einen ausgewählten elektronischen Übergang existieren meist einige Schwingungszustände, die durch ihre Symmetrie besonders stark koppeln. Dies führt dazu, dass sich bei der elektronischen Anregung das Molekül im Schwingungspotential der koppelnden Schwingung befindet. Die Schwingungsenergie kann nach der Anregung auf andere Schwingungen desselben Moleküls übertragen werden. Für die Beschreibung der photochemischen Reaktionen werden immer die Schwingungspotentiale ausgewählt, die zu einer Strukturänderung oder einem Bindungsbruch führen. Ob ein angeregtes Molekül über eine reaktive Schwingungskordinate tatsächlich reagieren kann, hängt von der Überschussenergie ab die in diesem Potential zur Verfügung steht. Solche reaktiven Schwingungen existieren in den unterschiedlichen angeregten Zuständen wie auch im Ionenzustand.

VIII.3.1 Photodissoziation unterschiedlicher Molekülzustände der Ketone

Für Ketone ist die photochemisch interessante Schwingung die CC-Streckschwingung zwischen dem Carbonyl-Kohlenstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom. Diese Bindung ist nach einer photochemischen Anregung die instabilste. Der Bruch dieser Bindung führt zur Abspaltung des Alkylrestes unter Bildung zweier Radikale. Im Sonderfall der zyklischen Ketone verbleibt jedoch der Rest im Molekül und führt zur Entstehung eines Diradikals. Dieses behält die Molekülmasse. Diese Reaktion ist allgemein bekannt und wird mit dem Namen NORRISH Typ I bezeichnet.



Reaktionsschema VIII-1: Photochemische NORRISH Typ I Spaltung des Acetons

Für die Lasermassenspektrometrie von Ketonen ist diese Reaktion von essentieller Bedeutung, da sie für die Fragmentation sämtlicher Ketone verantwortlich ist. Diese Reaktion kann in allen elektronisch angeregten Zuständen eines Ketons statt finden und ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Beispielsweise untersuchten ZEWAIL et al die Photochemie der Ketone praktisch und theoretisch.^{103,104,105,106} Die unterschiedlichen photochemischen Prozesse sollen am Beispiel des Potentialdiagramms des Acetons erläutert werden. Die energetische Lage der Zustände ist bei allen Ketonen sehr ähnlich.

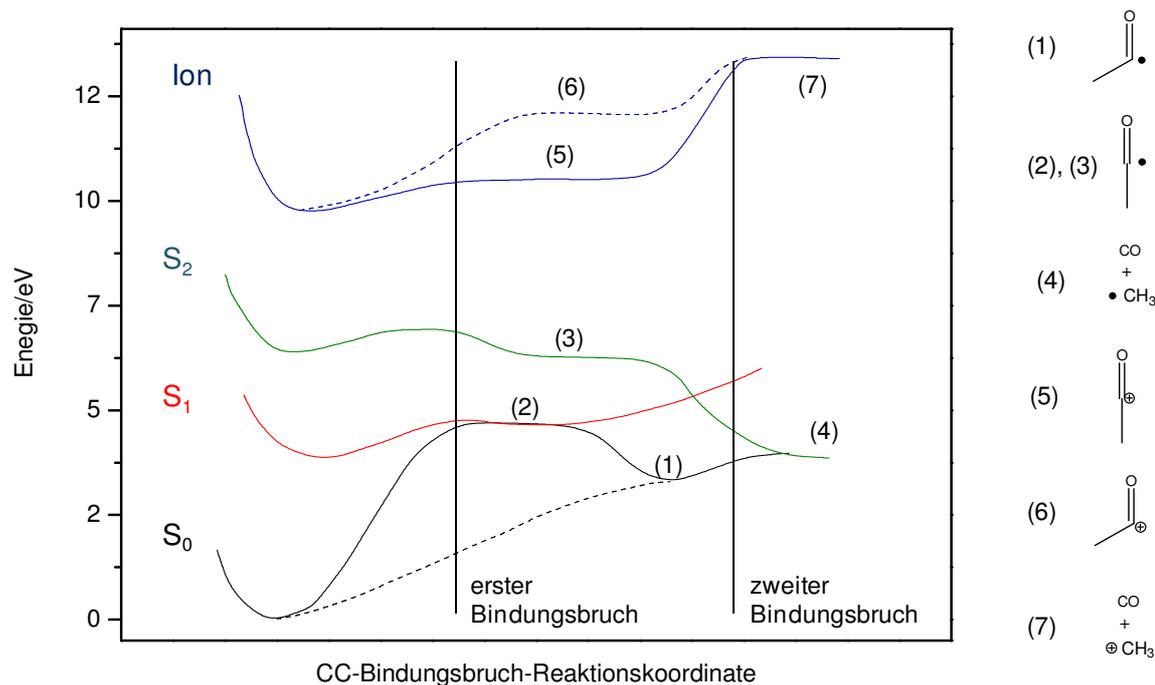


Abbildung VIII-10: Berechnete Potentialkurven der NORRISH Typ I Reaktion für unterschiedliche Zustände des Acetons mit Angabe der zugehörigen Strukturen, reproduzierte Literaturdaten^{103,105}

Wird das Keton im Grundzustand S_0 thermisch angeregt, erfolgt die NORRISH Typ I Spaltung. Im Grundzustand behält das Radikal am Carbonyl-Kohlenstoffatom seine gewinkelte Struktur bei und erreicht Zustand (1). Dabei befindet sich dann das einzelne Elektron in einem der sp_2 -Hybridorbitale. Eine lineare Struktur (2) des Radikals ist energetisch wesentlich ungünstiger. Die Wechselwirkung des einzelnen Elektrons mit den voll besetzten Orbitalen führt zu keiner energetisch günstigeren Konfiguration.

Die Anhebung des Ketons in den ersten angeregten Zustand S_1 ermöglicht auch hier die NORRISH Typ I Reaktion. Je nach der Überschussenergie, die in das Potential der CC-Bindung übertragen wird, ist die Reaktion mehr oder weniger wahrscheinlich. Ist eine größere Überschussenergie vorhanden, kann die Barriere des Bindungsbruchs leichter überwunden werden und damit ein größerer Anteil der Moleküle gespalten werden. Die Struktur des Radikals im ersten angeregten Zustand unterscheidet sich von der des Grundzustands. Das Radikal nimmt hier die bevorzugte lineare Konfiguration (2) ein. Nach der Anregung befindet sich nur noch ein Elektron im n-Orbital des Sauerstoffatoms. Dieses liegt in der Molekülebene. Das angeregte Elektron befindet sich im antibindenden π^* -Orbital und führt damit zu einer Schwächung der π -Bindung. Nach der Bindungsspaltung ist ein weiteres einzelnes Elektron in einem Orbital in der Ebene des Chromophors vorhanden, und zwar in einem sp_2 -Hybridorbital. Nun findet eine Umhybridisierung statt zu sp. Das führt zu einer linearen Konfiguration am Carbonyl-Kohlenstoffatom. Dadurch befindet sich dann das Radikal-Elektron in einem p-Orbital in der Ebene des n-Orbitals am Sauerstoff und kann mit diesem eine neue π -Bindung ausbilden. Da die primär vorhandene π -Bindung durch das Elektron im π^* -Orbital gelockert ist, liegt jedoch keine formale Dreifachbindung vor.

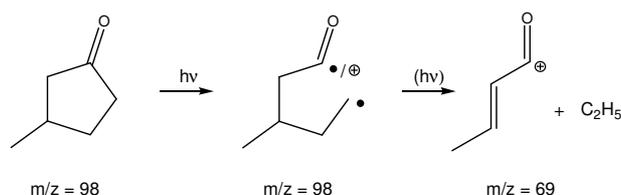
Im zweiten angeregten Zustand S_2 verläuft der Prozess ähnlich. Auch hier nimmt das Radikal bevorzugt eine lineare Konfiguration (3) ein.

Aus den angeregten Zuständen kann das Molekül nach der ersten NORRISH-Spaltung noch eine zweite NORRISH-Spaltung eingehen. Daraus resultieren ein Kohlenmonoxid-Molekül und zwei Methylradikale (4).

Für die ionisierte Form des Ketons liegt der Unterschied darin, dass hier ein Elektron ganz entfernt wird. Damit kann sich hier tatsächlich eine formale Dreifachbindung ausbilden. Dies führt auch hier wieder zu der bevorzugten linearen Geometrie (5) am Carbonyl-Kohlenstoffatom. Im Gegensatz zu den neutralen angeregten Zuständen verlässt bei der Ionisation die Überschussenergie des Photons mit dem Elektron das Molekül. Der Zustand des Ions hängt daher vom erreichten Punkt des Ionenpotentials bei dem senkrechten Übergang ab. Bei einer Ionisation aus dem Grundzustand ist die Struktur kaum verändert und die Potentiale liegen annähernd übereinander. Je nachdem, über welchen Zwischenzustand die Multiphotonenionisation läuft, erreicht das Ion einen unterschiedlichen Punkt im Potential. Die gewinkelte Konfiguration (6) ist energetisch wesentlich ungünstiger. Schließlich kann auch im Ion eine zweite NORRISH-Spaltung auftreten (7).

Für zyklische Ketone ergeben sich folgende Besonderheiten. Diese Ketone werden im Neutralen wie auch im Ion durch eine einfache NORRISH Typ I Spaltung noch nicht fragmentiert, sondern verlieren nur ihre zyklische Struktur unter Bildung offenkettiger Spezies. Solche Diradikale oder Ionen weisen die Molekülmasse auf, haben aber eine andere Geometrie. Die Photochemie der angeregten Zustände zyklischer Ketone führt somit nur indirekt zu einem Verlust an Molekülionen, da im Massenspektrum die offenkettigen Spezies nicht von den tatsächlichen Molekülionen zu unterscheiden sind. Die offenkettigen Diradikale aus den angeregten Zuständen können ebenfalls ionisiert werden. Da die Diradikale in linearer Form vorliegen, werden sie auch als solche ionisiert und erreichen dann die lineare Form des Ions. Jedoch führt die Photoionisation der offenkettigen Diradikale im Normalfall zu einer sofortigen weiteren Fragmentation. Dies kommt vor allem dadurch zustande, dass im neutralen angeregten Zustand die Überschussenergie zwar zur Bindungsspaltung führt, aber dann im Falle der zyklischen Ketone nicht mit dem abgespaltenen Rest das Molekül verlassen kann. Dieses angeregte Diradikal wird dann ionisiert und bricht durch die große Überschussenergie die zweite α -Bindung. Auf diese Weise werden die meisten Diradikale bei der Ionisation fragmentiert und tragen nur in geringem Maße zur Signalintensität bei der Molekülmasse bei.

Das wichtigste Fragmentation bei der Multiphotonenionisation des 3-Methylcyclopentanons tritt bei der Masse 69 auf. Für die Bildung dieses Fragmentions ist die NORRISH-Spaltung mit einer nachfolgenden β -Spaltung verantwortlich.



Reaktionsschema VIII-2: NORRISH Typ I Reaktion und Fragmentierung des 3-Methylcyclopentanons

Zusammenfassend sei Folgendes festgestellt. Für die Entstehung von Fragmentionen gibt es drei Hauptmöglichkeiten. Fragmentionen können durch die spontane Fragmentation von

Molekülionen nach Absorption weiterer Photonen durch die Ionen entstehen. Ein zweiter Weg ist die spontane Fragmentation bei der Ionisation der offenkettigen Diradikale. Ein alternativer Ablauf ist die Bildung metastabiler Molekülionen, die dann fragmentieren. Eine Aufklärung über die möglichen Anregungs- und Fragmentationswege und damit die Ionenstruktur ergibt sich aus den Fragmentationsmustern oder dem Auftreten metastabiler Molekülionen bei unterschiedlichen Ionisationsbedingungen. Neben diesen Wegen, die nur einen Bindungsbruch enthalten, können auch Fragmentationswege auftreten bei denen bereits im neutralen Molekül eine Fragmentation auftritt. Dazu müssen im Fall zyklischer Ketone zwei der bevorzugt spaltenden Bindungen gebrochen werden. Dort gebildete Fragmentationen können auch ionisiert werden und dann eventuell noch weiter fragmentieren.

Der Nachweis des ersten Fragmentationsweges ist einfach. Durch Erhöhung der eingestrahnten Laserleistung lässt sich das Fragmentationsmuster auf Kosten der Molekülionen und zugunsten der Fragmentationen verschieben. Mit größerer Leistung werden zunehmend leichtere Fragmentationen gebildet. Die Erhöhung der Photonendichte macht eine Absorption weiterer Photonen durch die Molekülionen wahrscheinlicher. Mit dieser weiteren Energie kann sowohl der erste NORRISH Typ I Bindungsbruch erfolgen als auch der zweite über die größere Barriere. Dieser doppelte Bindungsbruch unter Kohlenmonoxid-Abspaltung und Bildung eines reinen Alkylfragmentes ist für zyklische Ketone typisch.

Der zweite Fragmentationsweg lässt sich durch Abstimmung der Anregungswellenlänge beeinflussen. Die Anregung in höhere Schwingungszustände desselben elektronischen Zustandes führt zu einer verstärkten NORRISH-Spaltung. Die gebildeten Diradikale fragmentieren bei der Ionisation sofort. Dadurch wird das Verhältnis von Fragmentationen zu Molekülionen erhöht.

Der dritte Fragmentationsweg über metastabile Ionenzustände lässt sich an der Signalform der Fragmentationsprodukte im Massenspektrum erkennen und untersuchen (siehe Kapitel VIII.4).

VIII.3.2 Photochemische Reaktionsmechanismen der Ketone

In der vorliegenden Arbeit wurde besonderes Augenmerk auf die photochemischen Reaktionsmechanismen gerichtet. Der Grund ist das Auftreten von Fragmentationen, welche aus metastabilen Molekülionen entstehen. Das Ziel ist festzustellen, welche Prozesse für die Fragmentierungen über metastabile Zustände verantwortlich sind. Im Folgenden werden literaturbekannte Reaktionsmechanismen zusammengefasst, um daraus Rückschlüsse auf die in der vorliegenden Arbeit ablaufenden Prozesse ziehen zu können.

Die wichtigsten Prozesse der Photochemie der Cycloketone sind folgende Kombinationen von Spaltungen und Umlagerungen:

- NORRISH Typ I
- NORRISH Typ I mit folgender α -Spaltung
- NORRISH Typ I mit folgender β -Spaltung
- NORRISH Typ II
- Umlagerungen: H-Verschiebungen
- NORRISH Typ II mit Wasserabspaltung

Die Spaltungsreaktionen sind für die Massenspektrometrie von Interesse, da die Fragmentationen im Massenspektrometer detektiert werden. Als Ursache langsamer Prozesse über metastabile Zustände mit Zeitkonstanten im Nanosekundenbereich kommen die Spaltungen nicht in Frage, da sie im Allgemeinen im Femtosekundenbereich ablaufen. Die Umlagerungen sind jedoch

oftmals besonders langsame Prozesse. Die Betrachtung der Spaltungsreaktionen ist dennoch wichtig, da im Massenspektrometer die langsam ablaufenden Prozesse nur anhand der Fragmentationen detektiert werden. Das bedeutet, dass beispielsweise eine langsame Umlagerung nur dann detektiert werden kann, wenn sie von einer Fragmentation gefolgt wird.

Die Nomenklatur der Kohlenstoffatome in Ketonen bezüglich ihrer Stellung zu dem Carbonyl-Kohlenstoffatom ist folgende.

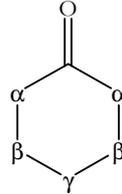


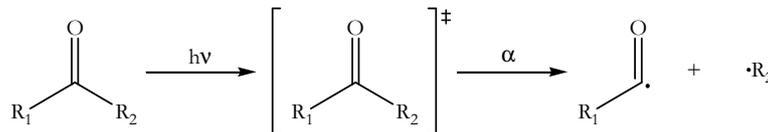
Abbildung VIII-11: Nomenklatur der Kohlenstoffatome des Cyclohexanons

Die Bindungen werden nach dem jeweiligen Kohlenstoffatom benannt, zu dem sie führen. So ist die Bindung von Carbonyl-Kohlenstoffatom zum C_α die α -Bindung.

Photochemie im ersten angeregten Zustand

NORRISH Typ I (NTI)

Die wichtigste photochemische Reaktion von angeregten Ketonen ist die NORRISH Typ I Reaktion. Diese Reaktion ist der Bruch einer α -ständigen Bindung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms. Dadurch entstehen zwei Radikale. Bei cyclischen Ketonen führt die NORRISH Typ I Reaktion zur Ringöffnung unter Ausbildung eines Diradikals.

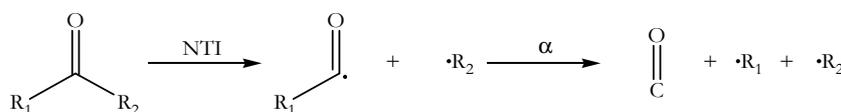


Reaktionsschema VIII-3: NORRISH Typ I Reaktion (NTI) eines Ketons

Die Kinetik der Typ I Reaktion in Aceton wurde mit Pump-Probe Experimenten untersucht.¹⁰³ Alle Untersuchungen zeigen für die NORRISH Typ I Reaktion eine Zeitskala im Bereich von fünfzig bis zu einigen hundert Femtosekunden.^{104,107}

NORRISH-Typ I mit folgender α -Spaltung (NTI α)

Einer NORRISH Typ I Reaktion kann eine weitere Bindungsspaltung folgen. Dabei spaltet nach der ersten α -Bindung auch noch die zweite α -Bindung. Damit wird ein neutrales Carbonyl-Fragment und bei cyclischen Ketonen ein Alkyl-Diradikal, bei Dialkylketonen zwei Alkylradikale gebildet.

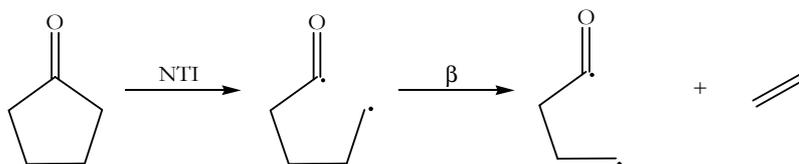


Reaktionsschema VIII-4: NORRISH Typ I Reaktion eines Ketons mit folgender α -Spaltung (NTI α)

Die doppelte α -Spaltung wurde zum Beispiel bei Cyclopentanon^{108,109,110}, 3,4-Dimethylcyclopentanon¹¹¹ und Aceton beobachtet. Die doppelte α -Spaltung von Aceton tritt konzertiert auf. Pump-Probe Experimente liefern eine Zeitskala im Bereich von Femtosekunden.¹¹²

NORRISH Typ I mit folgender β -Spaltung (NTI β)

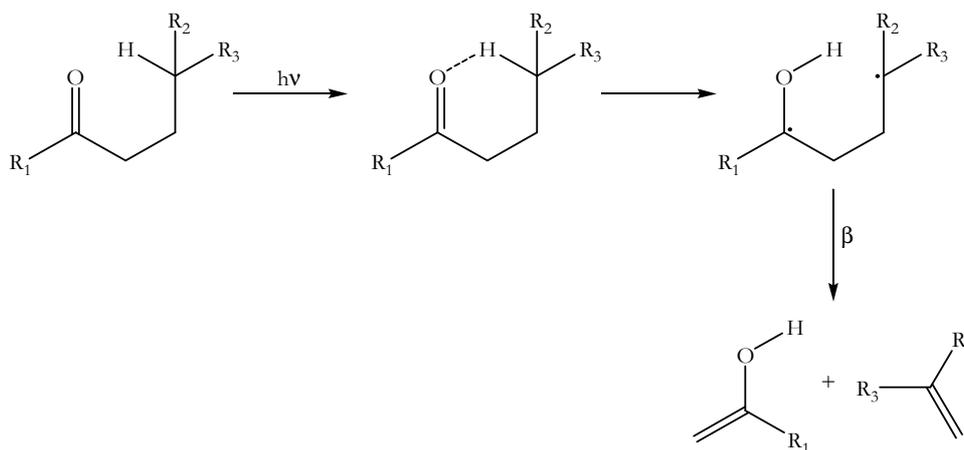
Auf eine NORRISH Typ I Reaktion kann statt der Spaltung der zweiten α -Bindung auch eine β -Spaltung folgen, wie sie auch bei der NORRISH Typ II Reaktion auftritt. Diese β -Spaltung ist vor allem im Falle der Cycloketone interessant, da hier nach der NORRISH Typ I Reaktion der Alkylrest im Molekül verbleibt. Die auf eine NORRISH Typ I Reaktion folgende β -Spaltung wurde für verschiedene Cycloketone beschrieben.^{108,104,106,113}



Reaktionsschema VIII-5: NORRISH Typ I Reaktion eines Ketons mit folgender β -Spaltung (NTI β)

NORRISH Typ II (NTII)

Neben der einfachen α -Spaltung durch die NORRISH Typ I Reaktion kann auch eine Kombination von einer MCLAFFERTY-Umlagerung mit nachfolgender β -Spaltung auftreten. Diese Reaktion wird als NORRISH Typ II bezeichnet. Die NORRISH Typ II Reaktion tritt bei Vorhandensein von γ -ständigen Protonen auf. Dies ist bei aliphatischen Ketonen mit Resten einer Länge ab C_3 möglich sowie bei Cyclopentanon oder Cyclohexanon mit Seitenketten.



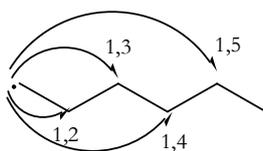
Reaktionsschema VIII-6: NORRISH Typ II Reaktion eines Ketons (NTII)

NORRISH Typ II Prozesse laufen ebenfalls schnell ab. Verschiedene Ketone fragmentieren im Zeitraum von Femtosekunden. Dies wurde mit Pump-Probe-Experimenten untersucht und die Energiebarrieren der Übergangszustände mit DFT berechnet.¹¹⁴

Die beiden Typen der NORRISH-Reaktion treten in Konkurrenz. Im π^* -Zustand von Ketonen wurden Typ I und Typ II Reaktionen nachgewiesen.¹¹³

Umlagerungen: H-Verschiebungen

Neben den genannten Reaktionen mit Bindungsbruch einer C-C Bindung können Radikale oder Diradikale weitere Reaktionen eingehen wie Umlagerungen ohne Bindungsbruch. Diese Umlagerungen treten in Form von Wasserstoff-Verschiebungen auf. Die Triebkraft für eine Verschiebung ist die Ausbildung eines stabileren Radikals (primär zu sekundär oder tertiär) oder die Möglichkeit aus zwei Radikalen eine Doppelbindung zu bilden. Die Wasserstoffverschiebungen können von einem Kohlenstoffatom auf das benachbarte Radikal (1,2-Verschiebung) erfolgen, aber auch aus weiter entfernten Positionen (1,n-Verschiebung).



Reaktionsschema VIII-7: Radikalumlagerungen an unterschiedliche Positionen eines Alkylrestes

Die Umlagerung erfolgt über einen cyclischen Übergangszustand. Je nach Schrittweite der Verschiebung ist die Ringgröße des Übergangszustandes unterschiedlich. Eine 1,2-Verschiebung weist einen dreigliedrigen Übergangszustand auf, während eine 1,4-Verschiebung einen fünfgliedrigen Übergangszustand durchläuft. Die Geometrie der Übergangszustände führt durch die Ringspannung zu einer unterschiedlichen nötigen Energie für die jeweilige Umlagerung. Fünfgliedrige und sechsgliedrige Übergangszustände sind besonders vorteilhaft. Daraus folgt eine besondere Häufigkeit von 1,4- und 1,5-Verschiebungen.



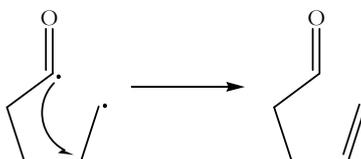
Reaktionsschema VIII-8: Zyklischer Übergangszustand bei einer 1,2- und einer 1,4-Verschiebung

Die Berechnungen der Energiebarriere für Umlagerungen von Alkylradikalen von 1,2 bis 1,5 zeigen eine Abnahme mit zunehmender Ringgröße des Übergangszustandes. Dies korreliert mit der Ringspannung.¹¹⁵

Die weniger bevorzugten 1,3- und 1,2-Verschiebungen wurden mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^6 bis 10^7 1/s beobachtet. Sie treten zum Beispiel in Pentylradikalen¹¹⁶ und Hexylradikalen¹¹⁷ auf. Auch bei Ethanradikalen sind diese Verschiebungen für Wasserstoff und auch Deuterium mit 10^{12} 1/s noch langsam.¹¹⁸

1,4-Verschiebungen wurden ebenfalls mit geringen Geschwindigkeitskonstanten beobachtet wie zum Beispiel in n-Pentylradikalen mit einer Geschwindigkeitskonstanten um 10^6 1/s.^{119,120}

Die Wasserstoffverschiebung als Folge der Triebkraft der Doppelbindungsbildung aus einem Diradikal tritt bei Cyclopentanonen^{109,110} und Cyclohexanonen¹²¹ auf. Hier tritt eine 1,4- beziehungsweise 1,5-Verschiebung auf, die zur Ausbildung eines Vinylaldehyds führt.



Reaktionsschema VIII-9: Bildung einer Doppelbindung durch eine Umlagerung

Fragmentierung aus höher angeregten Zuständen: RYDBERG-Zustände

Ketone in höher angeregten Zuständen (S_2) fragmentieren über NORRISH Typ I, eine konische Durchschneidung mit S_0 ist ebenfalls vorhanden.¹⁰⁵ Pump-Probe Experimente zeigen die Zeitskala des Zerfalls im Bereich von Femtosekunden.¹⁰⁶ Die α -Spaltung im Zuge der NORRISH Typ I Reaktion von Aceton aus Rydbergzuständen erfolgt in Pikosekunden schrittweise über konische Durchschneidungen.^{122,123,124,125,126,127}

Die doppelte α -Spaltung von Aceton aus S_2 erfolgt nach gleichem Mechanismus wie aus S_1 . Totaldeuterierung führt zu einer Verlangsamung der ersten Spaltung (nach IC zu S_1) um den Faktor vier, der zweite Bindungsbruch verlangsamt sich um den Faktor 1,6.¹²⁸

Fragmentierung in Ionen

Bei der Anregung von Molekülen über die Ionisationsschwelle hinaus treten sehr ähnliche Prozesse auf wie bei der Anregung in die Zustände S_1 oder S_2 . Hier ist der Ausgangspunkt das Molekülion. Nach der NORRISH Typ I Reaktion gibt es drei wesentliche Fragmentationswege, die besprochen werden.^{129,130,131,132,106}

NORRISH Typ I

Der erstmögliche favorisierte Schritt der Ketone ist wieder die NORRISH Typ I Reaktion, die eine α -Bindung bricht. Hierbei entsteht bei cyclischen Ketonen ein Radikalion unter Aufbruch des Ringsystems. Dabei ist die Ladung bevorzugt am Carbonylkohlenstoff lokalisiert, während das Radikal zunächst an primärer Position der Alkylkette zu liegen kommt. Die Radikationen der Cycloketone besitzen nach der NORRISH Typ I Reaktion noch die Molekülmasse. Erst durch nachfolgende Fragmentierung entstehen Ionen geringerer Masse.

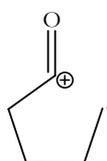
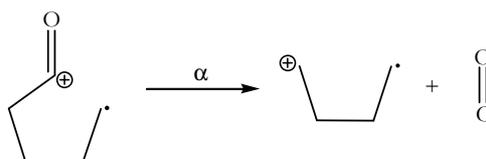


Abbildung VIII-12: Distonisches Molekülion des Cyclopentanons

NORRISH Typ I mit folgender α -Spaltung (NTI α)

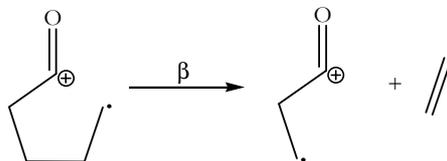
Die erste Möglichkeit besteht in der Spaltung der zweiten α -Bindung wie zuvor beschrieben. Dabei entstehen ein Kohlenmonoxid-Fragment und ein Alkylfragment. Je nachdem welches die Ladung erhält, können beide im Massenspektrum beobachtet werden. Die Alkylfragmente für Cyclopentanon und Cyclohexanon weisen ein m/z von 56 und 70 auf.



Reaktionsschema VIII-10: NORRISH Typ I Reaktion des Cyclopentanon-Molekülions mit folgender α -Spaltung (NTI α)

NORRISH Typ I mit folgender β -Spaltung (NTI β)

Die zweite Möglichkeit besteht in der Spaltung einer dem Radikal β -ständigen Bindung. Dabei wird ein Ethen-Fragment abgespalten und ein um die Masse 28 erleichtertes Radikalkation entsteht. Diese β -Spaltung kann theoretisch auch zweimal hintereinander erfolgen.

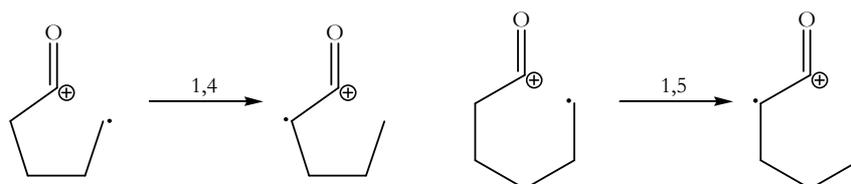


Reaktionsschema VIII-11: NORRISH Typ I Reaktion des Cyclopentanon-Moleküliions mit folgender β -Spaltung (NTI β)

NORRISH Typ I mit folgender Umlagerung

Die dritte Möglichkeit des Radikalkations ist eine Umlagerung in Form einer Wasserstoff-Verschiebung zu vollziehen und danach erst zu fragmentieren. Die Verschiebung kann einerseits in Form einer MCLAFFERTY-Umlagerung auf das Sauerstoffatom erfolgen. Es sind sogar doppelte MCLAFFERTY-Umlagerungen möglich. Sie führen zu einem Oxonium-Ion, das jedoch nicht Wasser abspaltet.¹³³

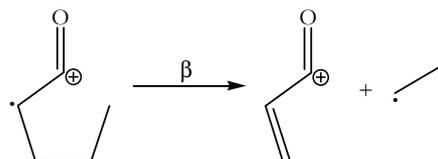
Die Verschiebung kann jedoch auch von einer beliebigen Position der Alkylkette auf das Radikal erfolgen. Dabei ist wie im neutralen Diradikal die Triebkraft die Bildung eines stabileren Radikals oder die Ausbildung einer Doppelbindung. Die energetische Abfolge der Wasserstoffverschiebungen zeigt sich bei den auftretenden Umlagerungen der Radikationen. Der bevorzugte Weg der Cyclopentanon- und Cyclohexanon-Radikalkationen ist die Umlagerung über den größtmöglichen zyklischen Übergangszustand. Dies ist für Cyclopentanon die 1,4-Verschiebung und für Cyclohexanon die 1,5-Verschiebung.



Reaktionsschema VIII-12: 1,4-Verschiebung des Cyclopentanons und 1,5-Verschiebung des Cyclohexanons

Beide Prozesse weisen als Triebkraft die Ausbildung eines stabileren Radikals aus, da die Umlagerung von primär zu sekundär führt. Bei Radikationen liegt eine zu Diradikalen leicht unterschiedliche Ausgangslage vor. Das Diradikal liegt nach der Ringöffnung in einer entspannten gestreckten Konformation vor. Bei dem Radikalion kann es zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Radikal und Ladung kommen. Diese Anziehung führt zu einem gewissen Zusammenhalt der Ringstruktur. Damit ist der Übergangszustand der Umlagerung leichter zu erreichen und damit zusätzlich bevorzugt. Die NORRISH Typ I Reaktion und die nachfolgende H-Verschiebung sind jedoch nicht konzertiert. Beide Schritte finden getrennt statt. Die Reorganisation der Ringstruktur ist unabhängig vom vorhergehenden Bindungsbruch. Untersuchungen hierzu wurden an Cyclopentanon durchgeführt.¹³⁴

Nach der erfolgten Umlagerung kann dann eine β -Spaltung erfolgen. Diese macht das Fragment im Massenspektrum erst sichtbar.



Reaktionsschema VIII-13: Fragmentation des umgelagerten Molekülions des Cyclopentanons

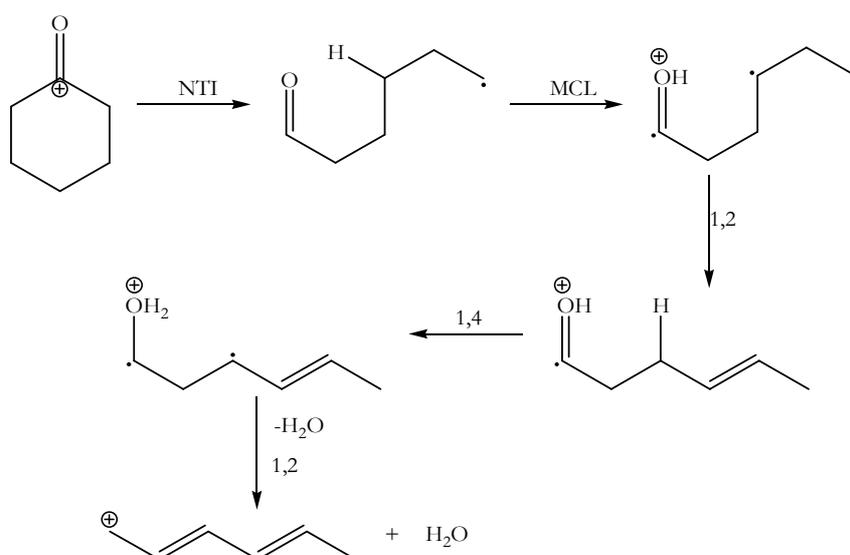
Ein großer Anteil der Radikalionen vollzieht sicherlich verschiedene Umlagerungen, jedoch tritt nicht zwingend eine nachfolgende Spaltung auf. Das Signal der Molekülionen besteht daher sicherlich nicht nur aus unveränderten Molekülionen.

Die Umlagerung von Wasserstoff und Deuterium in Ketonen hängt von den Energiebarrieren von Fragmentierung und Umlagerung ab. Je nach Energie der Molekülionen ist entweder die Fragmentierung oder die Umlagerung der schnellere Prozess. Bei Ionen mit geringer Überschussenergie, metastabilen Ionen, sind Austausch von Wasserstoffatomen häufig.¹³⁵

Die Verschiebung der Wasserstoffatome aus anderen Positionen als bei der 1,5-Verschiebung ist weniger günstig, aber auch möglich.¹³⁶ In Radikalkationen verschiedener Acetale von Cyclohexanonen und Cyclopentanonen treten die H-Verschiebungen von 1,2 bis 1,5 mit zunehmender Geschwindigkeit auf.¹³⁷

NORRISH Typ I mit Wasserabspaltung

Eine besondere Eigenschaft der Cyclohexanone ist die Abspaltung von Wasser.^{138,139,140} Dies tritt bei Cyclopentanon nicht auf. Der erste Schritt zur Wasserabspaltung nach einer NORRISH Typ I Reaktion ist eine MCLAFFERTY-Umlagerung, die ein Wasserstoffatom aus γ -Position auf das Sauerstoffatom überträgt. Darauf folgt die Bildung einer Doppelbindung durch 1,2-Verschiebung. Anschließend wird ein weiteres Wasserstoffatom aus β -Position auf das Sauerstoffatom übertragen. Aus dieser Form kann sofort Wasser abgespalten werden, dann wird durch eine weitere 1,2-Verschiebung ein Dien-Kation gebildet. Die letzten beiden Schritte können auch umgekehrt ablaufen.



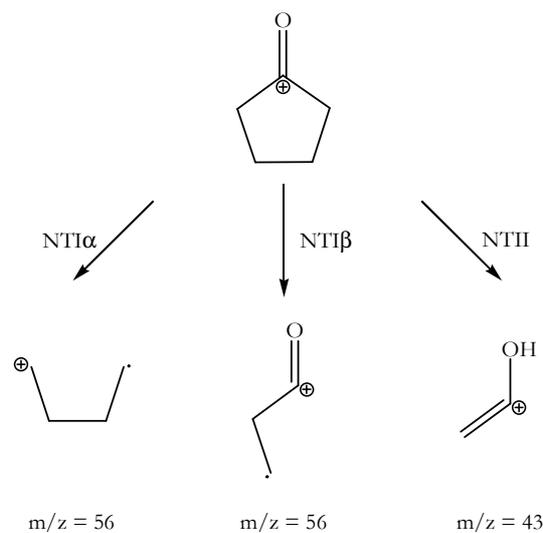
Reaktionsschema VIII-14: Wasserabspaltung aus Molekülionen des Cyclohexanons

NORRISH Typ II

NORRISH Typ II Reaktionen sind bei Radikalkationen möglich. Die MCLAFFERTY-Umlagerung findet wie im Zuge der Wasserabspaltung statt. Statt der Verschiebung weiterer Wasserstoffatome und Wasserabspaltung kann eine β -Spaltung erfolgen. Diese führt für Cyclohexanon zu Fragmentationen mit $m/z = 43$.

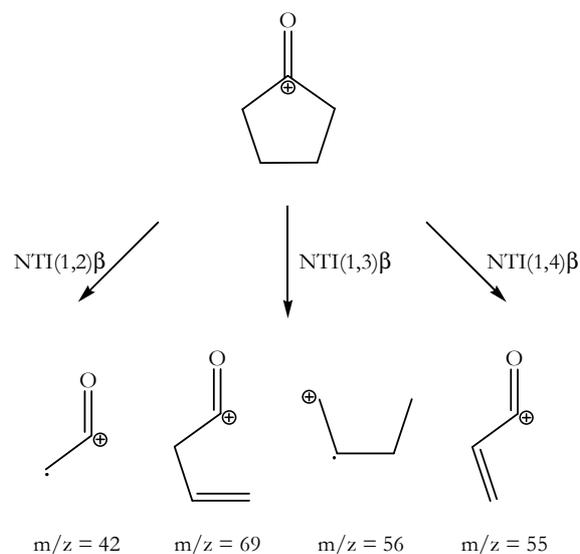
Zusammenfassung der Fragmentationswege

Eine Zusammenfassung der möglichen Fragmentationswege sei am Beispiel des Cyclopentanons dargestellt. Molekülonen des Cyclopentanons weisen drei Zerfallswege mit einfacher Fragmentierung auf.



Reaktionsschema VIII-15: Direkte Fragmentationswege des Cyclopentanons

Die Fragmentierungswege mit vorgelagerter Umlagerung führen zu vier unterschiedlichen Fragmenten.



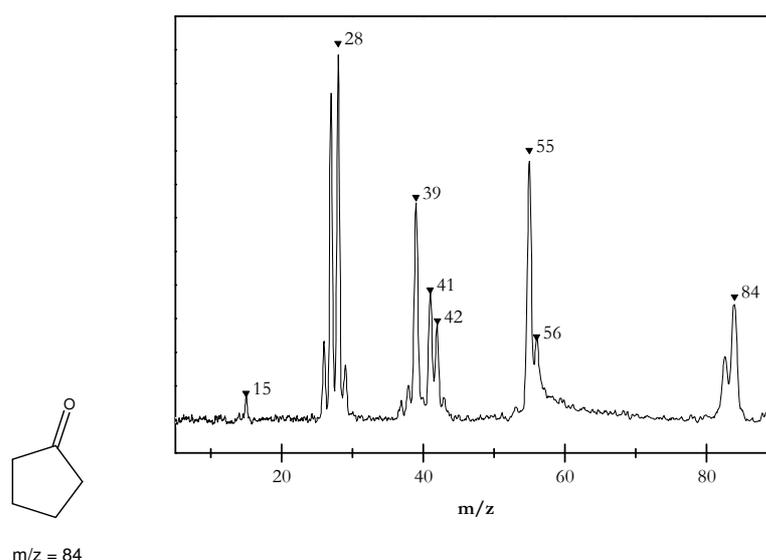
Reaktionsschema VIII-16: Fragmentationswege des Cyclopentanons mit Umlagerungsreaktionen

VIII.3.3 Experimenteller Nachweis der Fragmentationswege der Ketone

Im Folgenden werden die bei der resonanten Multiphotonenionisation detektierbaren Fragmentationswege unterschiedlicher zyklischer Ketone gegenübergestellt. Dieser Vergleich soll eine Zuordnung der über metastabile Zustände ablaufenden Prozesse ermöglichen.

Die methylsubstituierten Cyclohexanone erleichtern die Zuordnung von Fragmentationensignalen zu bestimmten Zerfallswegen, da einige Prozesse durch die Substitution nicht möglich sind. Für die einzelnen Fragmentationswege ist jeweils die Masse des theoretisch entstehenden Fragmentes angegeben, dazu ob das Fragment tatsächlich entsteht (Symbol ✓), nur in extrem geringem Ausmaß (Angabe min) oder gar nicht (Symbol ✗) aufzufinden ist. Führen mehrere Fragmentationswege zu denselben Fragmenten, sind diese nicht eindeutig zuzuordnen und mit dem Symbol (✓) gekennzeichnet. Die letzte Zeile der jeweiligen Übersicht gibt an, welche Fragmentationen über einen metastabilen Zerfallsweg entstehen (zur Erkennung siehe Kapitel III.4.2, Abbildung III-13). Die Massenspektren der untersuchten Ketone wurden bei einer Wellenlänge von 320 nm mit einer 1+2-Multiphotonenionisation erzeugt.

Cyclopentanon

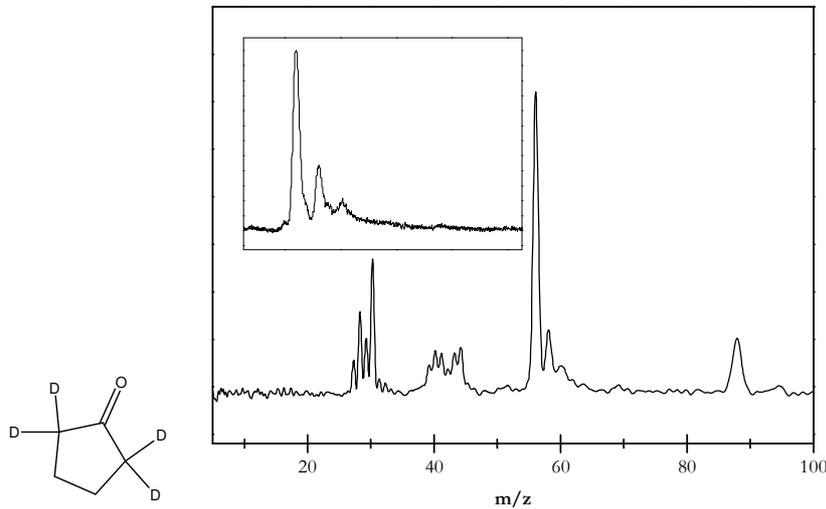


Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
NTI α	56	(✓)
NTI β	56	(✓)
NTII	43	✓
NTI(1,2) β	42	min
NTI(1,3) β	69, 56	✗, (✓)
NTI(1,4) β	55	✓
metastabil	56	

Metastabil entstehende Fragmentationen treten für $m/z = 56$ auf. Die möglichen Fragmentationswege, die zu diesem Fragment führen, sind NTI α , NTI β und NTI(1,3) β . Dabei

sind die Ersteren als schnelle Prozesse, die über die konischen Durchschneidungen der Potentiale laufen, bekannt. Damit bleibt als wahrscheinlichste Möglichkeit der Prozess $\text{NTI}(1,3)\beta$. Tatsächlich ist eine 1,3-Verschiebung ein energetisch ungünstiger Prozess, der dementsprechend langsam verläuft.

2,2,5,5-Tetradeutero-Cyclopentanon

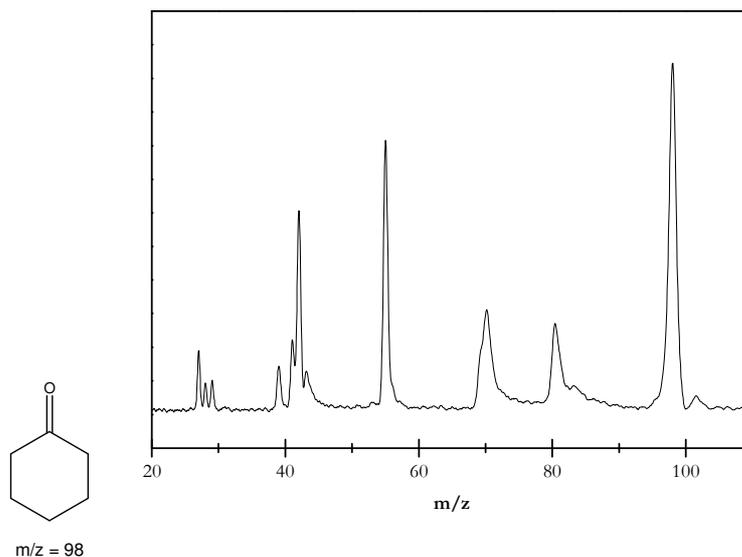


$m/z = 88$

Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
$\text{NTI}\alpha$	60	(✓)
$\text{NTI}\beta$	58	✓
NTII	45	✓
$\text{NTI}(1,2)\beta$	44	min
$\text{NTI}(1,3)\beta$	71, 60	×, (✓)
$\text{NTI}(1,4)\beta$	56	✓
metastabil	60	

Der metastabile Zerfall ist dem Fragmentation mit $m/z = 60$ zuzuweisen. Der Prozess $\text{NTI}(1,3)\beta$ führt zur metastabilen Signalform, zu der noch ein Anteil spontan entstehender Fragmentationen aus dem Prozess $\text{NTI}\alpha$ hinzukommt.

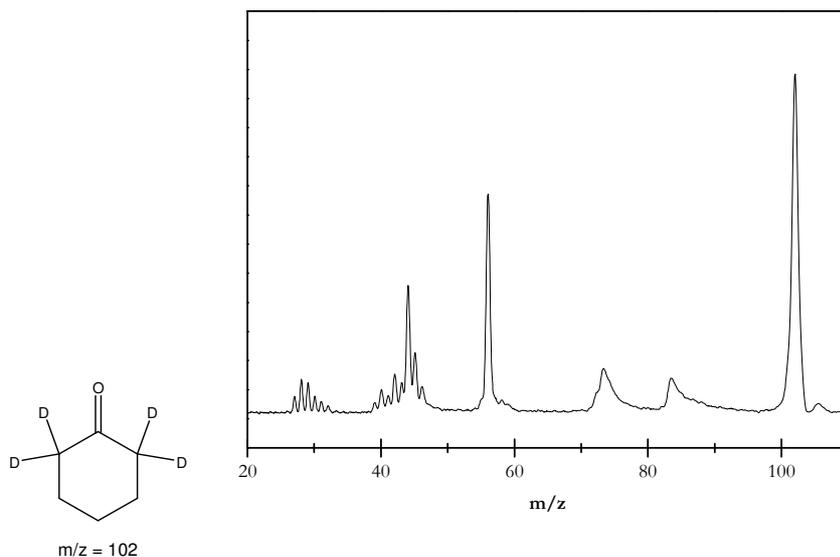
Cyclohexanon



Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
NTI α	70	(✓)
NTI β	70	(✓)
NTII	43	✓
NTIW	80	✓
NTI(1,2) β	56	min
NTI(1,3) β	42, 83	✓, ✓
NTI(1,4) β	69, 70	min, (✓)
NTI(1,5) β	55	✓
metastabil	42, 56, 69, 70, 80, 83	

Prozesse, die zu einer Peakverbreiterung führen sind solche, die eine 1,2- bis 1,4-Verschiebung enthalten. Die 1,2-Verschiebung mit einem Fragmentation von $m/z = 56$ tritt in minimalem Maß auf. Der Prozess NTI(1,3) β führt zu zwei möglichen Fragmentationen. Fragmentationen mit $m/z = 83$ treten in geringem Ausmaß auf. Ein ebenso geringer Anteil mit $m/z = 42$ kann vorhanden sein, lässt sich aber durch die Überlagerung mit anderen Fragmentationen nicht eindeutig zuordnen. Der Prozess NTI(1,4) β führt zu zwei Fragmentationen benachbarter Masse ($m/z = 69$ und 70). Zum Signal bei $m/z = 70$ kommt noch ein Anteil spontan entstehender Fragmentationen hinzu, welche aus Prozessen NTI α oder NTI β stammen können. Ein weiterer langsamer Prozess ist die Wasserabspaltung. Sie führt zu einem Fragmentation mit $m/z = 80$. Die Wasserabspaltung verläuft neben der MCLAFFERTY-Umlagerung über mindestens eine 1,2-Verschiebung und eine 1,4-Verschiebung auf das Sauerstoffatom.

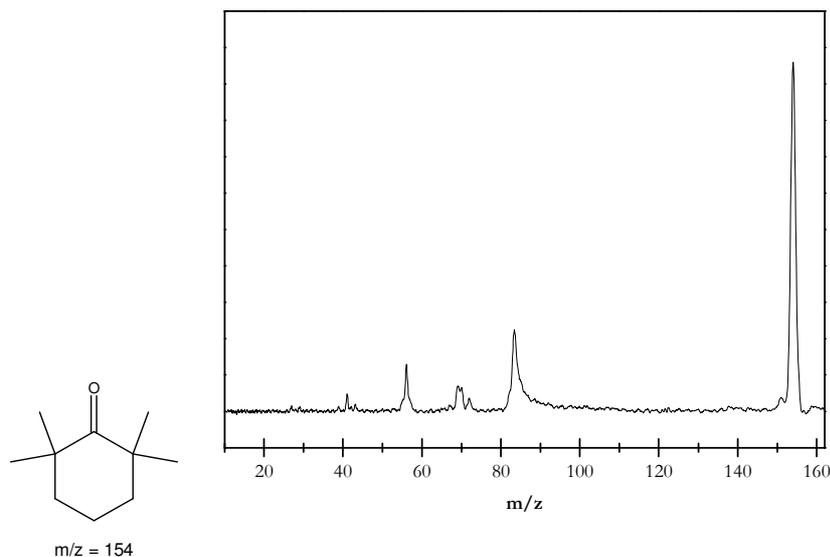
2,2,6,6-Tetradeuterocyclohexanon



Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
NTI α	74	(\checkmark)
NTI β	72	\checkmark
NTII	45	(\checkmark)
NTIW	84	\checkmark
NTI(1,2) β	58	min
NTI(1,3) β	44, 85	min, \times
NTI(1,4) β	71, 74	\times , (\checkmark)
NTI(1,5) β	56	\checkmark
metastabil	58, 74, 84	

Zu erwähnen ist das Auftreten der 1,2-Verschiebung, welche zu Fragmentationen mit $m/z = 58$ führt. Der Prozess NTI(1,4) β führt zu dem Fragment mit $m/z = 74$. Die metastabile Bildung des Fragmentations mit $m/z = 84$ zeigt, dass bei der Wasserabspaltung die Übertragung von Wasserstoffatomen auf das Sauerstoffatom nicht aus α -Position erfolgt, da die vier Deuteriumatome im Molekül verbleiben.

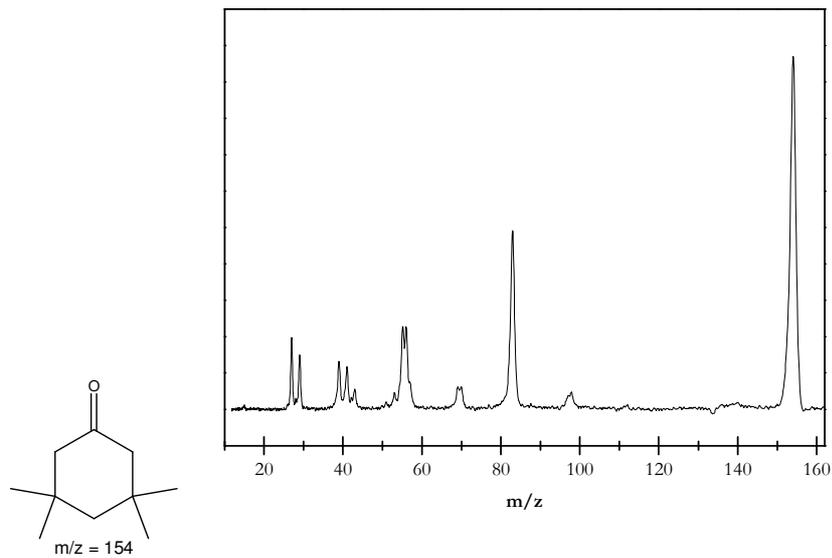
2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon



Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
NTI α	126	x
NTI β	98	x
NTII	43	min
NTIW	136	x
NTI(1,2) β	84, 139	(\checkmark), x
NTI(1,3) β	70, 84, 111	\checkmark , (\checkmark), x
NTI(1,4) β	97, 138	x, x
NTI(1,5) β	-	-
metastabil	84	

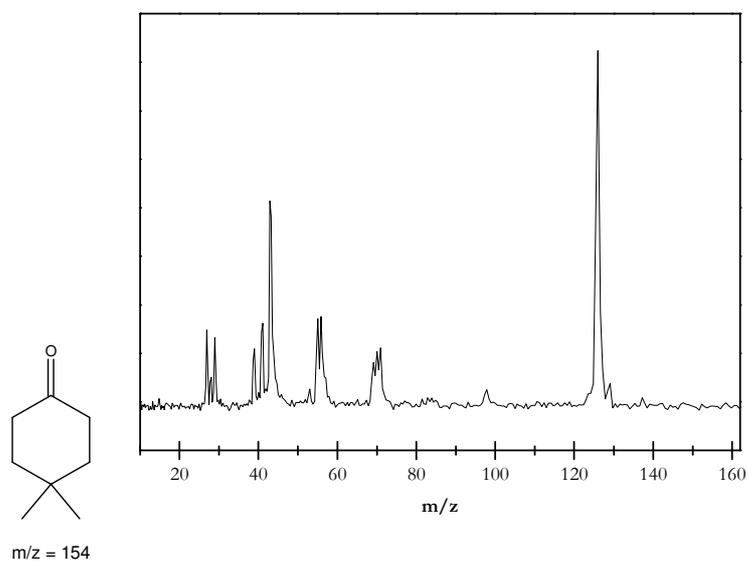
Im Massenspektrum ist nur ein Signal eines metastabilen Zerfalls mit $m/z = 84$ aufzufinden, welches über eine 1,2-Verschiebung und eine 1,3-Verschiebung zustande kommen kann. Bei 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon ist tatsächlich kein besonderer Anreiz zur Umlagerung vorhanden, da das NTI-Produkt bereits ein tertiäres Radikal aufweist, welches an Stabilität kaum zu übertreffen ist.

3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon



Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
NTI α	126	×
NTI β	98	min
NTII	43	min
NTIW	136	×
NTI(1,2) β	-	-
NTI(1,3) β	42, 139, 111	min, ×, ×
NTI(1,4) β	-	-
NTI(1,5) β	83	✓
metastabil	-	-

4,4-Dimethylcyclohexanon



Fragmentationsweg	m/z	Signal im MS
NTI α	98	(✓)
NTI β	98	(✓)
NTII	43	✓
NTIW	108	x
NTI(1,2) β	111, 56	x, ✓
NTI(1,3) β	-	-
NTI(1,4) β	111, 97	x, x
NTI(1,5) β	55	✓
metastabil	-	

VIII.3.4 Photodissoziation des Phenylethanols

Im Gegensatz zu den Ketonen ist Phenylethanol wesentlich stabiler gegenüber photochemischen Reaktionen. Die Anregung über den π^* Zustand auf dem Weg 1+1 mit 266 nm reicht knapp (3488 cm^{-1}) über die Ionisationsschwelle. Auf diesem Weg lassen sich nahezu ausschließlich Molekülonen erhalten. Erhöht man die Leistungsdichte des Ionisationslasers, erfolgt eine zunehmende Fragmentierung, wie in folgender Abbildung deutlich zu erkennen ist.

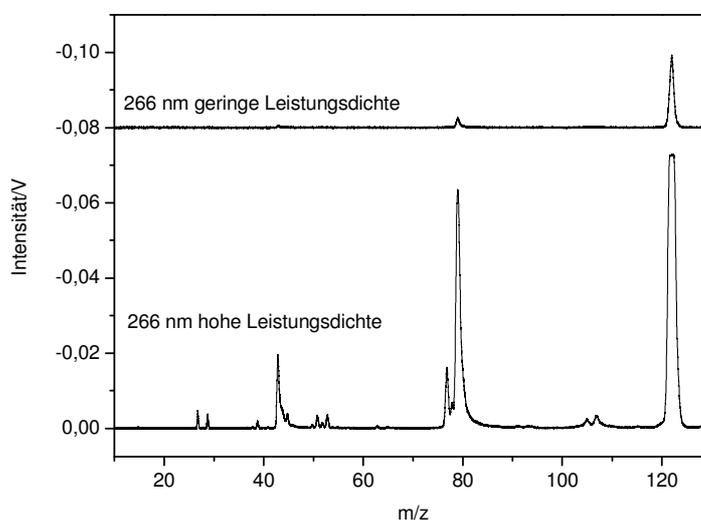
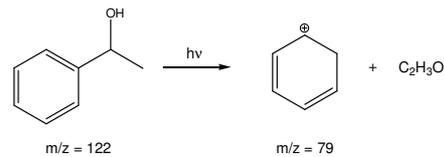


Abbildung VIII-13: Massenspektrum des Phenylethanols bei unterschiedlicher Leistungsdichte, Ionisationsschema 1+1 mit 266 nm

Der Grund ist hier wie zuvor die nachträgliche Absorption weiterer Photonen. Das auf diese Weise bevorzugt gebildete Fragmentation besitzt die Masse 79. Es handelt sich hierbei formal um ein protoniertes Benzolkation. Den Fragmentationsweg zeigt folgendes Schema.^{141,142}



Reaktionsschema VIII-17: Photochemische Fragmentation des Phenylethanol-Moleküliions

Verändert man statt der Leistungsdichte die Wellenlänge des Ionisationslasers, wird ein anderer Fragmentationskanal aktiviert. Erfolgt die Ionisation beispielsweise mit einer Wellenlänge von 262 nm, 256 nm und 251 nm, so kann man das Auftreten eines Fragmentationsweges über einen metastabilen Ionenzustand beobachten.

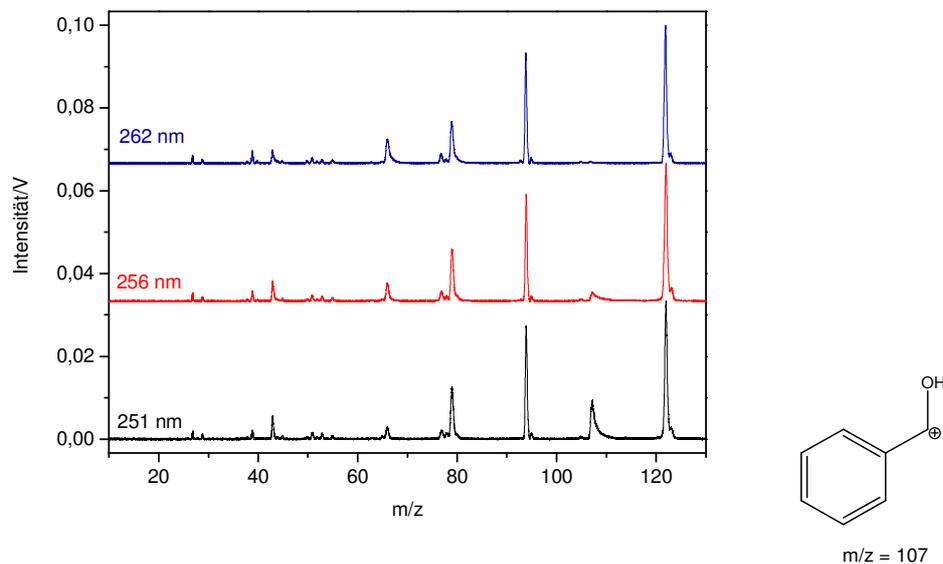


Abbildung VIII-14: Massenspektren des Gemisches aus Phenylethanol und Referenz Phenol, Ionisationsschema 1+1 mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen zur Bildung des Fragmentions mit $m/z = 107$

Das metastabil gebildete Fragmentation besitzt die Masse 107 und ist durch den Verlust der Methylgruppe entstanden. Die genauen Mechanismen werden im Kapitel VIII.4.4 zu metastabiler Fragmentation angegeben. Die Überschussenergie ist also hinreichend, um den Fragmentationsweg über den metastabilen Ionenzustand zu beschreiten. Führt man dem Moleküliion noch mehr Überschussenergie zu, kann man eine beinahe ausschließliche Bildung des Fragmentions mit $m/z = 107$ erreichen. Dies wird dann jedoch nicht mehr metastabil sondern spontan gebildet. Das gelingt zum Beispiel bei der Ionisation mit 213 nm, wie folgendes Massenspektrum illustriert.

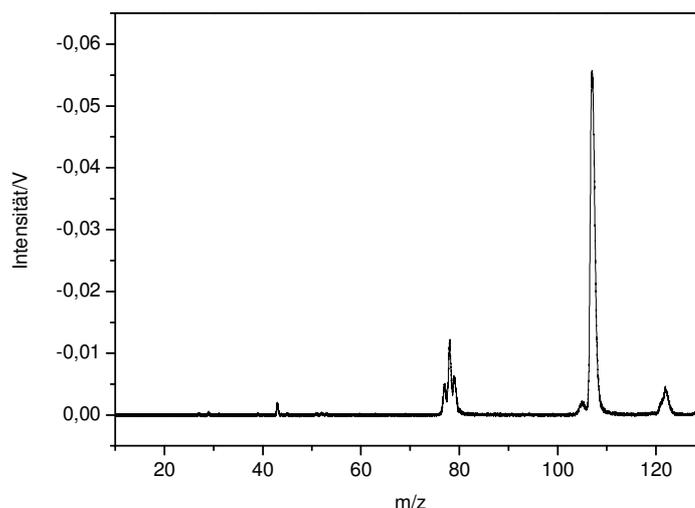


Abbildung VIII-15: Massenspektrum des Phenylethanol, Ionisationsschema 1+1 mit 213 nm

Bei Phenylethanol führt eine nachträgliche Fragmentation des Molekülions mit einem weiteren Laserpuls ebenso zur Bildung des Fragmentions der Masse 107, auch in diesem Fall nicht mehr metastabil sondern spontan. An diesem Fragmention wurden Untersuchungen zum Ionenzirkulardichroismus angesetzt.

VIII.4 Metastabile Ionenzustände

VIII.4.1 Photodissoziation über metastabile Ionenzustände

Ein besonderer Weg der Fragmentation ergibt sich bei der Bildung metastabiler Molekülionen. Metastabile Molekülionen besitzen eine bestimmte Überschussenergie, die jedoch nicht so groß ist, dass spontan eine Reaktion erfolgt. Erst nach einer gewissen Zeitspanne fragmentieren diese Molekülionen. Wird den Molekülionen dagegen durch Absorption eines weiteren Photons weitere Energie über diesen Bereich hinaus zugeführt, fragmentieren diese spontan. Befinden sich die Molekülionen ohne Überschussenergie im Ionengrundzustand, so bleiben sie unverändert erhalten. Dazwischen existiert der schmale Energiebereich, in dem die Überschussenergie nach Durchlaufen des relativ langlebigen metastabilen Zustandes zur Reaktion führt. Je nach Anregungsweg der Multiphotonenionisation erhält das Molekülion eine gewisse Überschussenergie, die neben der zugeführten Gesamtenergie vom Frack-Condon-Überlapp beim Ionisationsschritt abhängt. Wird der Anregungsweg so gewählt, dass die Energie der Photonen knapp über die Ionisationsschwelle reicht, kann man Molekülionen erwarten. Für das 3-Methylcyclopentanone ist dieser Ionisationsweg 1+1' mit 324 nm und 213 nm. Wird das 3-Methylcyclopentanone auf dem Wege 1+1+1 mit 331 bis 300 nm ionisiert, erreicht man gerade den Bereich metastabiler Dissoziation. Massenspektren für unterschiedliche Anregungswellenlängen in diesem Bereich zeigt folgende Abbildung.

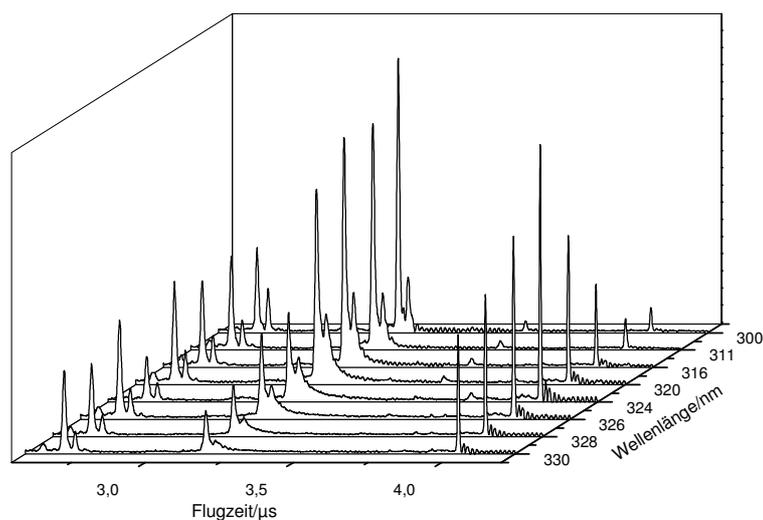


Abbildung VIII-16: Ausschnitt der Flugzeitspektren mit Molekülion und den zwei schwersten Fragmentationen des 3-Methylcyclopentanons bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

Das über einen metastabilen Molekülionenzustand entstehende Fragmentation der Masse 69 erscheint im Flugzeitspektrum bei einer Flugzeit von 3,2 μs . Die Veränderung der Anregungswellenlänge zu höherer Energie hin führt zunächst zu einem Anstieg in der Gesamtintensität der Ionensignale. Dies ist auf den steigenden Absorptionsquerschnitt zurück zu führen. Bei 324 nm befindet sich die erste intensive Schwingungsbande des Absorptionsspektrums. Obwohl bei Anregung mit noch höherer Energie der Absorptionsquerschnitt weiter zunimmt, wird die Intensität des Molekülionensignals kleiner. Dies kommt dadurch zustande, dass eine zunehmende Überschussenergie im ersten angeregten Zustand zur Zunahme der NORRISH-Spaltung führt. Die hier gebildeten Diradikale werden zwar weiter ionisiert, fragmentieren aber bei ihrer Ionisation sofort zu leichten Fragmenten (siehe Kapitel VIII.3.1). Die metastabil gebildeten Fragmentationen sind im Bereich 330 nm bis 324 nm in gleichbleibender Art zu beobachten. Ab dieser Anregungsenergie tritt ein deutlicher Rückgang der metastabil gebildeten Fragmentationen auf. Bereits bei 311 nm ist kaum noch eine metastabile Dissoziation detektierbar. Bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm treten nur noch spontan gebildete Fragmentationen auf. Der Bereich, in dem metastabil gebildete Fragmentationen auftreten, ist damit relativ schmal. Bei der Ionisation mit 356 nm über den 3p-Zustand ist kein metastabiler Zerfall zu detektieren (siehe Abbildung VIII-9), da die Fragmentationsschwelle nicht mehr erreicht wird. Spontane Fragmentationen werden durch Weiterabsorption erzeugt.

Aus den Untersuchungen des Zirkulardichroismus (siehe Kapitel IV.4) lassen sich ebenfalls Hinweise auf Fragmentationswege erhalten. Die Messung des Zirkulardichroismus bei einer Ionisation mit 324 nm auf dem Weg 1+1+1 zeigt einen kumulativen Effekt für die Molekülionen. Dieser tritt bei den Fragmentationen nicht auf. Ebenso wird er im Zweifarbexperiment (1+1') nicht nachgewiesen. Daher kann der kumulative Effekt einem weiteren resonanten Übergang über 3d-Rydbergorbitale zugeordnet werden. Das Auftreten dieses kumulativen Effekts nur bei den Molekülionen und nicht bei den Fragmentationen zeigt, dass zumindest ein gewisser Anteil der Molekülionen den 3d-Zustand in ihrer ursprünglichen Struktur passiert und nicht bereits im ersten angeregten Zustand einen Bindungsbruch zur offenkettigen

Form erfährt. Tritt die NORRISH Typ I Spaltung im ersten angeregten Zustand auf, so entstehen lineare Spezies. Diese lassen einen verschwindend geringen Zirkulardichroismus im Bereich unter einem Prozent erwarten, da der besonders hohe Wert des 3-Methylcyclopentanons gerade durch seine zyklische Struktur bedingt wird. Die Chiralität der linearen Form ist weit weniger ausgeprägt. Außerdem wird durch die NORRISH-Spaltung des 3-Methylcyclopentanons ein Gemisch von zwei Isomeren gebildet, da die CC-Bindung zu beiden Seiten des Carbonylgruppe brechen kann und dabei unterschiedliche Spezies entstehen. Je nachdem zu welcher Seite der Carbonylgruppe die Bindung bricht, befindet sich die Methylgruppe an 3- oder an 4- Position des Alkylrestes. So erhält man ein Gemisch von zwei Spezies, was die Messung eines spezifischen Zirkulardichroismus verhindert.

Aus Messungen des Zirkulardichroismus an Molekülonen durch nachträgliche Fragmentation mit einem weiteren Laser kann weitere Information über die Struktur der Molekülonen erhalten werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Kapitel zum Ionenzirkulardichroismus diskutiert.

Wie bei den Cyclopentanonen und Cyclohexanonen tritt auch bei bicyclischen Ketonen wie zum Beispiel dem Campher eine ähnliche Photochemie auf. Auch hier kann bei bestimmter Überschussenergie der Molekülonen ein metastabiler Dissoziationsweg beschriftet werden. Ionisiert man Campher mit einer Dreiphotonenionisation mit 295 nm, so erhält man Fragmentationen bei $m/z = 108$ und $m/z = 110$. Wird dagegen mit einer Zweifarbionisation der Form 295 nm + 213 nm gearbeitet, erscheinen Fragmentationen aus einem anderen Dissoziationskanal bei $m/z = 109$, welche über einen metastabilen Zwischenzustand entstanden sind. Einen Vergleich der Massenspektren beider Ionisationswege zeigt folgende Abbildung.

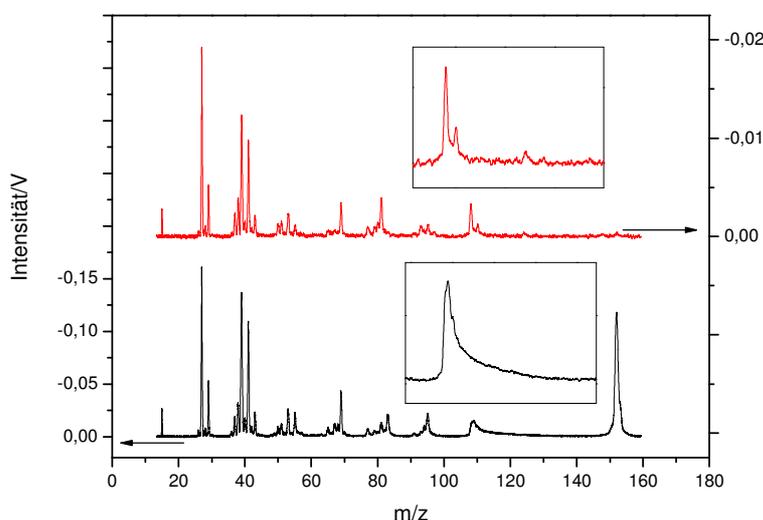


Abbildung VIII-17: Massenspektren des Camphers, Ionisationsweg 1+2 mit 295 nm oben, Ionisationsweg 1,1' mit 295 nm und 213 nm unten

VIII.4.2 Bestimmung der Zerfallskinetik metastabiler Molekülonen

Im Normalfall sind die Signalformen eines Massenspektrums durch Gaussfunktionen zu beschreiben. In der Lasermassenspektrometrie kommt die Breite des Gauss-Signals aus verschiedenen Parametern zustande, wie bereits beschrieben (siehe Kapitel III.4.3). Eine reine Gaussform ergibt sich allerdings nur dann, wenn die Ionen einer bestimmten Masse zu einem

durch den Laserpuls vorgegebenen Zeitpunkt entstehen. Prozesse wie die Fragmentation über metastabile Zustände führen zu einem variablen Zeitpunkt der Entstehung eines Fragmentions. Wie bereits bei der Berechnung der Gesamtflugzeit gezeigt, entstehen Fragmentionen über einen metastabilen Zwischenzustand mit einer für den Zerfall typischen Halbwertszeit. Diese exponentielle Gesetzmäßigkeit eines Zerfalls erster Ordnung überträgt sich direkt auf die Signalform im Massenspektrum (siehe Kapitel III.4.2). Daher lässt sich durch die mathematische Simulation der Signalform der metastabil entstehenden Fragmentionen die Halbwertszeit des zugrunde liegenden Zerfallsprozesses ermitteln.

Bei der Photofragmentation liegt häufig der Fall vor, dass bestimmte Fragmentionen nicht nur über einen metastabilen sondern auch über einen spontanen Dissoziationskanal entstehen können (siehe Kapitel VIII.3.3). Daher lassen sich die Signale von Fragmentionen nicht allein durch eine Signalform für einen metastabilen Zerfall simulieren, sondern durch die Summe aus einem spontanen und einem metastabilen Anteil. Dies sei am Beispiel des 3-Methylcyclopentanons bei einer Multiphotonenionisation mit 324 nm gezeigt. Das Fragmention der Masse 69 entsteht sowohl auf einem spontanen als auch aus einem metastabilen Dissoziationsweg. Gleiches gilt für Fragmentionen der Masse 70. Folgende Abbildung zeigt die Simulation und das Experiment im Vergleich.

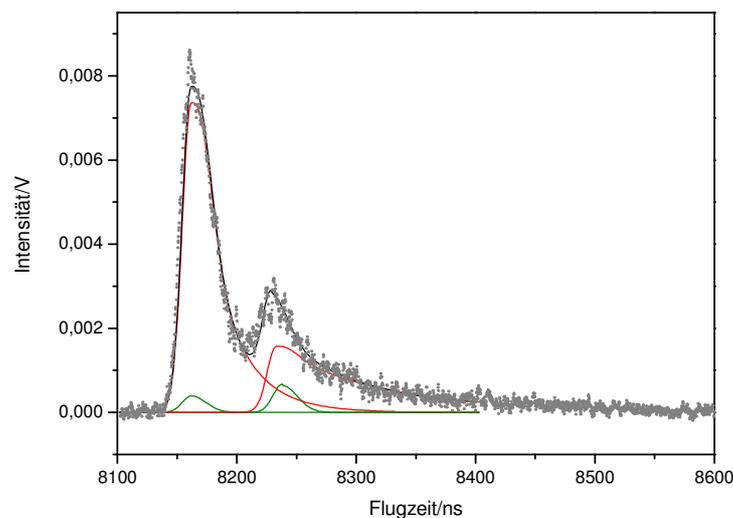


Abbildung VIII-18: Simulation eines Fragmentionensignals aus einem metastabilen Zustand, Details siehe Text

Der Anteil spontan entstehender Fragmentionen der Masse 69 und 70 führt zu der Gaussverteilung, in grün dargestellt. Metastabil entstehende Fragmentionen führen zu dem in rot dargestellten Signalverlauf. Die Summierung sämtlicher Einzelanteile führt zur Gesamtsignalform, in schwarz dargestellt. Eine Anpassung der Zeitkonstanten der metastabilen Prozesse und der Verhältnisse der unterschiedlichen Dissoziationskanäle führt zu einer ausgezeichneten Anpassung der Signalform.

Die Zerfallskinetik der unterschiedlichen Prozesse zeigt folgende Tabelle.

Tabelle VIII-3: Zerfallskinetik der metastabilen Prozesse des 3-Methylcyclopentanons bei 324 nm

	$k(324\text{nm})[1/\text{s}]$	Anteil spontan [% Signalhöhe am Peakmaximum]
$m/z = 69$	$1,26 \cdot 10^7$	5
$m/z = 70$	$5,13 \cdot 10^6$	30

Der metastabile Zerfall der Molekülionen erfolgt in der ersten Beschleunigungsstufe. Dadurch zeigt das Massenspektrum ein exponentiell abfallendes Signal für das Fragmentation, welches über den metastabilen Zerfall entsteht. Die Fragmentationen entstehen ab dem Zeitpunkt der Ionisation auf dem Weg in Richtung der ersten Beschleunigungsplatte. Es gibt auch die Möglichkeit, alle Fragmentationen am Ionisationsort entstehen zu lassen. Dazu erfolgt die Ionisation im feldfreien Raum. Erst nach einer gewissen Zeit wird die Beschleunigungsplatte beschaltet, sodass dann alle vorhandenen Ionen gleich beschleunigt werden. Folgende Abbildung zeigt die Massenspektren für unterschiedliche Verzögerungszeiten zwischen Laserpuls und Beschalten der Abzugsspannungen.

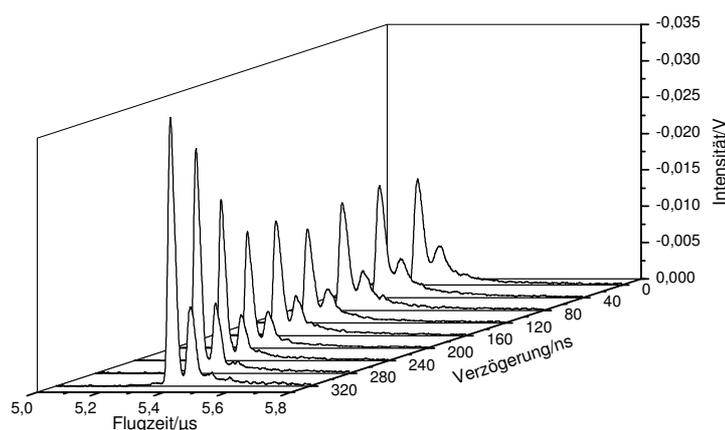


Abbildung VIII-19: Ionensignal des metastabil gebildeten Fragmentions des 3-Methylcyclopentanons bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten bis zum Beschalten der Beschleunigungsfelder

Diese Konfiguration wird als gepulstes Abzugsfeld bezeichnet. Je nachdem wie lange die Zeitverzögerung zwischen Ionisation und Einschalten des Abzugsfeldes ist, ändert sich die Zahl der zum Zeitpunkt des Einschaltens noch vorhandenen metastabilen Molekülionen. Mit zunehmender Verzögerungszeit wird die Zahl immer geringer, sodass immer weniger Fragmentationen aus dem metastabilen Zerfall detektiert werden können. Die Zeit bis zum Schalten des Abzugsfeldes kann so gewählt werden, dass sie länger als die Zerfallszeit der Molekülionen ist. Die Folge davon ist, dass im Massenspektrum kein Signal mit exponentieller Form auftritt, sondern nur ein Signal wie bei spontaner Fragmentation. Die Ionen, die für den exponentiell abfallenden Teil des Signals verantwortlich sind werden dem Gaußanteil der spontan entstandenen Fragmentationen hinzugefügt. Für die Erkennung von metastabilen Zuständen ist

der Einsatz gepulster Abzugsfelder hilfreich. Das Verschwinden des Exponentialanteils ist ein typischer Hinweis darauf, dass die Signalform tatsächlich durch einen metastabilen Prozess verursacht wird.

Außerdem kann die Konfiguration der gepulsten Abzugsfelder auch dazu verwendet werden, die Halbwertszeit des Zerfallsprozesses zu bestimmen. Hierzu betrachtet man den Anteil metastabil entstehender Fragmentionen bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten des Beschaltens der Abzugsfelder. Die scheinbar spontan entstehenden Fragmentionen nehmen mit größerer Verzögerungszeit immer mehr zu, während der Anteil der als metastabil detektierten Ionen in gleichem Maß abnimmt. Trägt man den Anteil der Signalhöhe am Peakmaximum der metastabil entstehenden Fragmentionen gegen die Verzögerungszeit auf, so erhält man eine abklingende Exponentialfunktion. Um den Anteil bei verschiedenen Verzögerungszeiten zu erhalten, müssen die zugehörigen Massenspektren (siehe Abbildung VIII-19) wie beschrieben simuliert werden. Selbstverständlich benötigt man für die Anpassung der Signalform bereits eine Halbwertszeit. Bei einer korrekten Simulation sollte die angenommene Halbwertszeit mit der durch den gepulsten Abzug bestimmten übereinstimmen. Auf diese Weise lässt sich die angenommene Halbwertszeit überprüfen und eventuell korrigieren. Das Ergebnis aus der Bestimmung des Anteils metastabiler Fragmentionen für die Massensignale $m/z = 69$ und 70 zeigt folgende Abbildung.

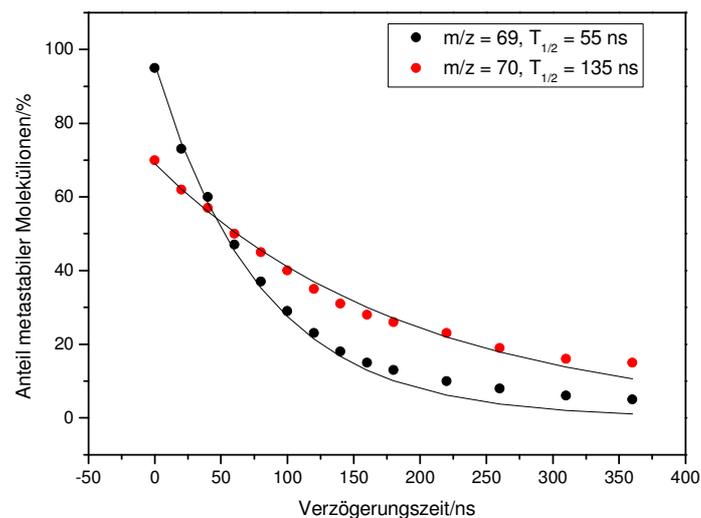


Abbildung VIII-20: Anteil (Signalintensität am Peakmaximum) metastabiler Molekülionen des 3-Methylcyclopentanons bei unterschiedlicher Verzögerungszeit bis zum Beschalten der Beschleunigungsfelder

Die schwarzen Datenpunkte geben den Anteil metastabiler Fragmentionen am Massensignal mit $m/z = 69$ an, in rot für $m/z = 70$. Die durchgezogenen Linien sind die zugehörigen Exponentialfunktionen mit den Halbwertszeiten von 55 ns und 135 ns, die für die Anpassung der Signale eingesetzt wurden. Der Vergleich der Datenpunkte mit den zugehörigen Exponentialfunktionen zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung. Bei großen Verzögerungszeiten und damit geringen Anteilen an metastabilen Molekülionen gelingt die Simulation aufgrund der geringen Signalintensität schlechter. Die Übereinstimmung der beiden Methoden sichert die Bestimmung der Zerfallszeiten ab.

VIII.4.3 Metastabile Cycloketone

Eine Zusammenfassung der Zerfallsprozesse über metastabile Zustände der verschiedenen untersuchten Ketone (siehe Kapitel VIII.3.3) gibt folgende Tabelle.

Tabelle VIII-4: Zusammenfassung der metastabilen Prozesse unterschiedlicher Ketone

Substanz	Fragmentationsweg	m/z	k [10^{-6} 1/s]
CPO	NTI(1,3) β	56	3,8
d ₄ CPO	NTI(1,3) β	60	10
CHO	NTI(1,2) β	56	23
	NTI(1,3) β	83	5,3
	NTI(1,4) β	69, 70	7,0
	NTIW	80	7,6
d ₄ -CHO	NTI(1,2) β	58	17
	NTI(1,4) β	74	6,3
	NTIW	84	3,9
2266TMCHO	NTI(1,2) β	84	23
	NTI(1,3) β	84	4,6

Die geringen Geschwindigkeitskonstanten der aufgeführten Prozesse werden durch Umlagerungen, bei denen Wasserstoffatome ihre Position wechseln, verursacht. Zusammenfassend ergeben sich folgende Schlussfolgerungen.

- Metastabile Molekülonen vollziehen Umlagerungen in Form von Wasserstoffverschiebungen. Diese werden durch die Tendenz hervorgerufen, stabilere Radikationen zu bilden.
- Bei Cyclohexanonen ist der favorisierte Prozess eine schnelle 1,5-Verschiebung über einen sechsgliedrigen Übergangszustand von besonders geringer Energie.
- Bei Cyclopentanonen ist die schnelle 1,4-Verschiebung über einen fünfgliedrigen Übergangszustand bevorzugt.
- In Cyclohexanonen sind 1,2-, 1,3- und 1,4-Verschiebungen langsame Prozesse, in Cyclopentanonen 1,2- und 1,3-Verschiebungen.
- Ein weiterer Prozess über metastabile Molekülonen ist die Wasserabspaltung. Sie enthält eine MCLAFFERTY-Umlagerung, eine 1,2-Verschiebung und eine 1,4-Verschiebung.
- Die Prozesse NTI(1,4) β und NTIW sind extrem langsam. Obwohl die Wasserabspaltung mindestens zwei Umlagerungen mehr aufweist, sind die Geschwindigkeitskonstanten gleicher Größenordnung.

Bei der Diskussion von Massenspektren ist ein wesentlicher Punkt zu beachten. Im Massenspektrum kann das Produkt einer Umlagerungsreaktion nur dann identifiziert werden, wenn nach der Umlagerung eine Fragmentierung erfolgt. Ein zwar umgelagertes aber nicht fragmentiertes Ion zeigt keine Massenänderung, daher erscheint keine Peakverbreiterung im Spektrum und kein separates Fragmentationensignal. Dies lässt zwei Folgerungen zu.

- Die Verschiebungen treten in größerem Maße auf als sie sichtbar werden, weil nicht jede Verschiebung von einer Fragmentation gefolgt sein muss.

- (h) Umgekehrt kann die Intensität der Fragmentationensignale aus der 1,4-Verschiebung bei Cyclohexanon und der 1,3-Verschiebung bei Cyclopentanonen durch eine bevorzugte Fragmentierung gerade dieser gebildeten Radikationen herrühren.

Die besonders begünstigte Spaltung gerade der zweiten zur Carbonylgruppe α -ständigen Bindung kommt aus zwei Gründen zustande. Bei der Fragmentierung von Ketonen ist die Abspaltung eines neutralen Kohlenmonoxidfragments vorteilhaft, was durch die Spaltung beider α -Bindungen ermöglicht wird. Wenn sich das Radikal nach der Verschiebung am β -Kohlenstoffatom befindet, destabilisiert dieses die zu sich in β -Position liegende Bindung, welche zugleich die ohnehin schon destabilisierte α -Bindung ist.

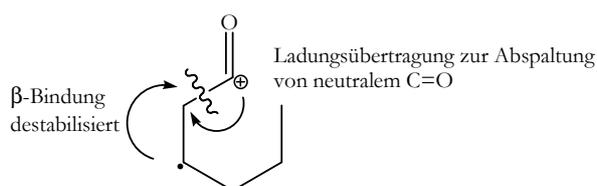


Abbildung VIII-21: Destabilisierung der α -Bindung des Cyclohexanons durch das Radikal

Die Abspaltung von Kohlenmonoxid ist deshalb besonders günstig. Daraus ergibt sich folgende Annahme.

- (i) Es treten Verschiebungen von Wasserstoffatomen aus unterschiedlichen Positionen auf. Es kommt jedoch nur zu einer erleichterten Fragmentierung, wenn das Radikal das β -Carbonylkohlenstoffatom des Cycloketon-Ringsystems erreicht.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsprozesse lässt sich ein weiterer interessanter Zusammenhang ableiten. Im Allgemeinen verlaufen Umlagerungen über einen zyklischen Übergangszustand umso schneller, je günstiger dessen Konformation ist. So nimmt die Geschwindigkeit von einer 1,2-Verschiebung zur 1,5-Verschiebung hin zu (siehe Kapitel VIII.3.2). Vergleicht man jedoch die unterschiedlichen Verschiebungen der untersuchten Moleküle, tritt ein umgekehrter Trend auf. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zeitkonstanten der unterschiedlichen Verschiebungen.

Tabelle VIII-5: Zeitkonstanten unterschiedlicher Umlagerungsprozesse

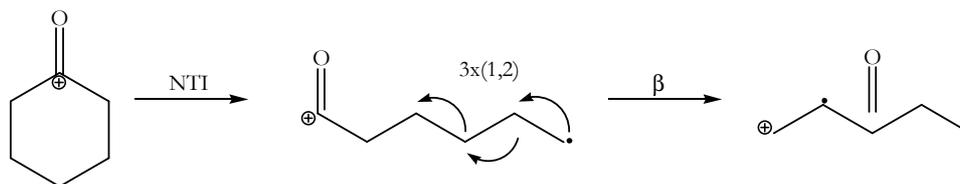
in 10^6 1/s	NTI(1,2) β	NTI(1,3) β	NTI(1,4) β
CHO	23	5,3	7,0
D4CHO	17	-	6,3
2266TMCHO	23	4,6	-

Die 1,2-Verschiebung ist um den Faktor drei bis vier schneller als die 1,3- und die 1,4-Verschiebung. Es ergibt sich eine mögliche Schlussfolgerung.

- (j) Die 1,4-Verschiebung verläuft nicht direkt über einen fünfgliedrigen Übergangszustand sondern schrittweise über 1,2-Verschiebungen.

Dies könnte die extreme Langsamkeit des Prozesses erklären. Auch wäre in den substituierten Cyclohexanon ein derartiges Weiterreichen der Wasserstoffatome nicht möglich. So erfolgt bei 3,3,5,5-Tetramethylcyclohexanon keine 1,3-Verschiebung und bei 4,4-Dimethylcyclohexanon

keine 1,4-Verschiebung. Bei direkter Übertragung sollten diese Verschiebungen möglich sein. Der Prozess würde dann nach folgendem Schema ablaufen.



Reaktionsschema VIII-18: Schrittweise 1,2-Verschiebung mit nachfolgender Fragmentation am Cyclohexanon

Die größere Geschwindigkeitskonstante der 1,4 Verschiebung als die der 1,3-Verschiebung könnte dadurch zustande kommen, dass die 1,4-Verschiebung neben einer dreifachen 1,2-Verschiebung auch einer Kombination von einer schnellen 1,5-Verschiebung und einer 1,2-Verschiebung entsprechen kann.

Die metastabile Bildung von Fragmentionen tritt bei Campher nur im Zweifarbanregungsschema mit 295 nm + 213 nm auf. Hier werden Fragmentionen mit der Masse $m/z = 109$ gebildet. Folgende Abbildung zeigt das twinpeak-Massenspektrum der Fragmentionen $m/z = 109$, welche jeweils von spontan entstehenden Fragmentionen mit $m/z = 108$ und $m/z = 110$ umgeben sind.

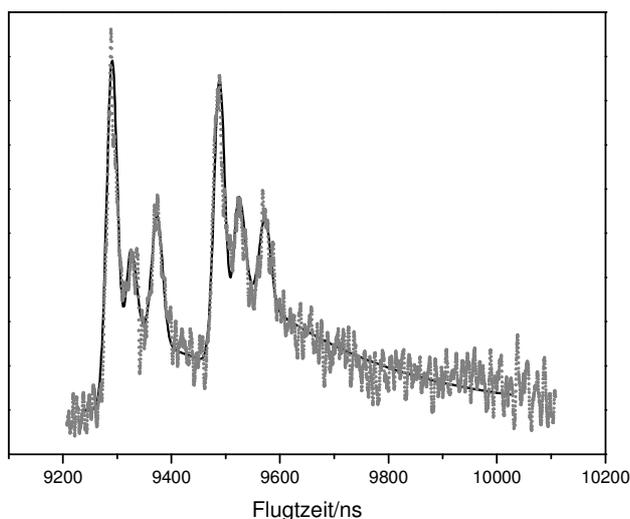
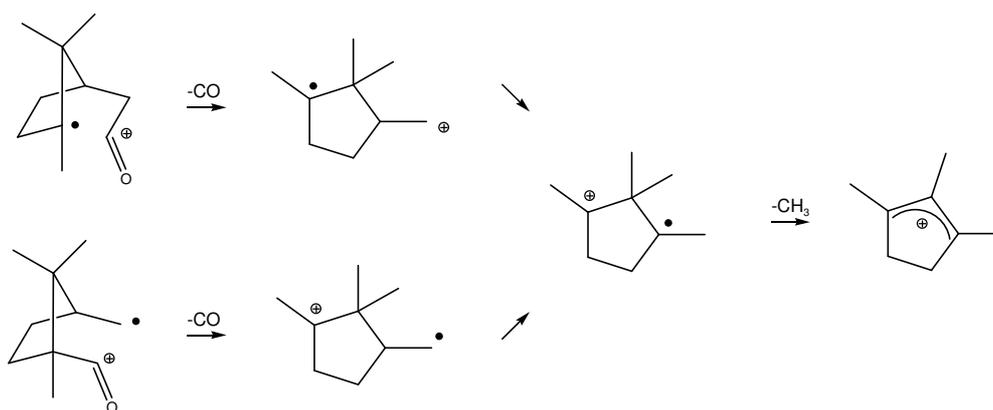


Abbildung VIII-22: Simulation des metastabilen Fragmentionensignals mit $m/z = 109$ im twinpeak-Aufbau

Die Fragmentation verläuft wie bei den übrigen Cycloketonen über Umlagerungen. Nach der Ionisation wird zunächst das bityklische System aufgebrochen und ein neutrales Kohlenmonoxidfragment abgespalten, wodurch ein methylsubstituiertes Cyclopentanfragment der Masse $m/z = 124$ entsteht. Das distonische Ion beginnt, Wasserstoffkationen oder Wasserstoffatome umzulagern, bis schließlich eine Methylgruppe zum Fragmention der Masse $m/z = 109$ abgespalten wird. Einen Überblick gibt folgendes Schema.

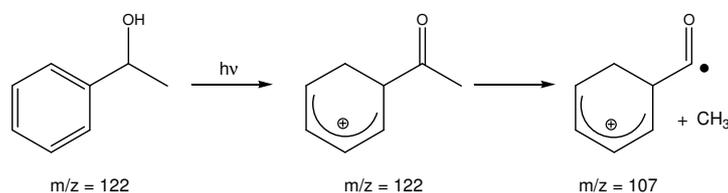


Reaktionsschema VIII-19: Fragmentationen und Umlagerungen des Camphers

In der Literatur werden neben Wasserstoffverschiebungen auch Verschiebungen von Methylgruppen vorgeschlagen. Die Geschwindigkeitskonstante ist noch geringer als bei den Umlagerungen der monozyklischen Ketone und liegt bei $6 \cdot 10^5$ 1/s.

VIII.4.4 Metastabiles Phenylethanol

Eine typische photochemische Reaktion der substituierten Benzole ist die Umverteilung der Wasserstoffatome von den Resten auf den Benzolkern. Im Falle des Phenylethanol kann ein Proton der Hydroxygruppe und das des benachbarten Kohlenstoffatoms auf das aromatische System übertragen werden. Auf diese Weise kann sich ein Keton bilden. Einen in der Literatur vorgeschlagenen Weg für diese Umlagerung zeigt folgendes Schema.^{141,142}



Reaktionsschema VIII-20: Umlagerung und Fragmentation des Phenylethanol

Diese Umlagerung kann im metastabilen Zwischenzustand vor der Fragmentation zu $m/z = 107$ ablaufen. Hat sich auf diese Weise das Keton gebildet, so fragmentiert es leicht unter Bruch der α -Bindung. Dies ist die bereits für die Ketone ausführlich diskutierte NORRISH-Spaltung. Selbstverständlich führt auch eine Abspaltung der Methylgruppe direkt vom Phenylethanol zu einem Fragment gleicher Masse. Da jedoch der metastabile Charakter derart ausgeprägt ist, muss der bevorzugte Weg über einen metastabilen Zwischenzustand ablaufen. Die Bildung des Ketons aus dem Alkohol ist im Zusammenhang mit der Chiralität des Moleküls von Bedeutung. Die Untersuchungen zum Zirkulardichroismus der Moleküle setzen voraus, dass deren Struktur erhalten bleibt. Findet jedoch eine derartige Umlagerung statt, verliert das Molekül seine Chiralität und eine Messung des Zirkulardichroismus wird hinfällig. Außerdem ist das Keton sehr leicht über die NORRISH-Spaltung zu fragmentieren. Dies ist eventuell dafür verantwortlich, dass keine strukturierte Absorption der Phenylethanol-Moleküle festgestellt werden kann (siehe Kapitel VIII.5.4). Für das Keton 3-Methylcyclopentanon kann unter bestimmten Bedingungen (siehe Kapitel VIII.5.5) ebenso keine resonante Absorption durch die Moleküle festgestellt werden.

Folgende Abbildung zeigt das Massenspektrum von Phenylethanol ($m/z = 122$) bei einer Ionisationswellenlänge von 251 nm mit der Referenzsubstanz Phenol ($m/z = 94$).

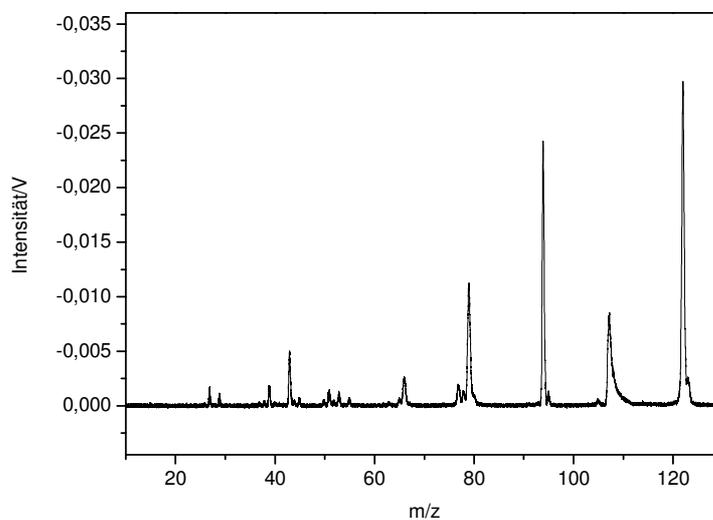


Abbildung VIII-23: Massenspektrum des Gemisches aus Phenylethanol mit Referenz Phenol, Ionisationsschema 1+1 mit 251 nm

Die Bestimmung der Ratenkonstante aus dem mit 251 nm erzeugten Massenspektrum ergibt einen Wert von $3,0 \cdot 10^6$ 1/s. Ein weiteres Fragmentation den Phenylethanol, welches in geringerem Ausmaß über einen metastabilen Zustand entsteht, findet sich bei $m/z = 79$. Bei der Ionisationswellenlänge von 251 nm ist der Anteil dieses metastabilen Prozesses verschwindend gering. Durch eine Erhöhung der Wellenlänge lässt sich dieser Dissoziationskanal verstärkt beschreiten, während die Umlagerung zu dem Fragmentation mit $m/z = 107$ nicht mehr statt findet. Ein Massenspektrum bei einer Wellenlänge von 262 nm zeigt folgende Abbildung.

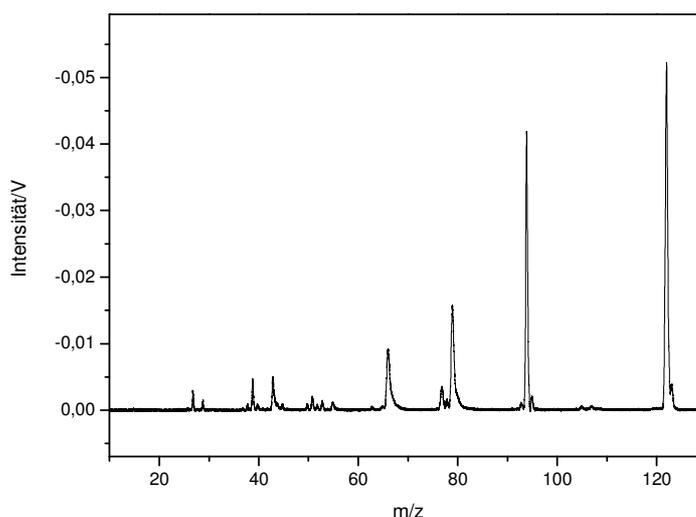
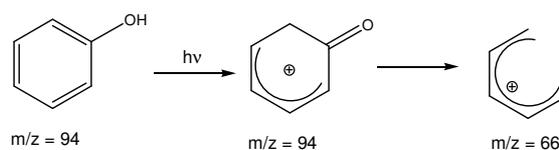


Abbildung VIII-24: Massenspektrum des Gemisches aus Phenylethanol mit Referenz Phenol, Ionisationsschema 1+1 mit 262 nm

Bei der Fragmentation mit $m/z = 79$ handelt es sich um das protonierte Benzolkation. Um dieses zu erhalten, ist ebenso eine Umlagerung nötig. Interessanterweise besitzt dieser Prozess, sogar trotz der geringeren Überschussenergie, eine Ratenkonstante von $1,4 \cdot 10^7$ 1/s, ist also wesentlich schneller. Es kann sich also nicht um eine fortschreitende Fragmentierung des Ions mit $m/z = 107$ handeln, da in diesem Fall der Prozess mindestens so langsam ablaufen müsste. Es handelt sich demnach um einen anderen Dissoziationsweg.

Ein vergleichbarer Prozess tritt bei der Photofragmentierung der Referenzsubstanz Phenol zum Fragmentation mit $m/z = 66$ auf (siehe Abbildung VIII-24). Hier wird das Proton der Hydroxygruppe auf den aromatischen Ring übertragen und anschließend ein Kohlenmonoxidfragment abgespalten.



Reaktionsschema VIII-21: Umlagerung und Fragmentation des Phenols

Dieser Prozess findet bei der Ionisation mit 262 nm mit einer Zeitkonstante von $1,1 \cdot 10^7$ 1/s statt.

VIII.5 Ionen-Zirkulardichroismus

Ionen-Zirkulardichroismus bezeichnet den Zirkulardichroismus in der Absorption von Lichtquanten durch Ionen. Molekulare Ionen weisen ebenso wie die Moleküle, aus denen sie entstehen, definierte resonante Absorptionsbanden auf.^{143,144,145,146,147} Die Absorption eines Ions kann dann detektiert werden, wenn dieses nach der Absorption unter Bildung von Fragmenten zerfällt. Der Zirkulardichroismus lässt sich dabei entweder über die Abnahme der Zahl an Molekülionen oder über die Zunahme an Fragmentionen bestimmen. Diese Photofragmentation der Molekülionen gelingt im Allgemeinen leicht, da die Ionen stark absorbieren und dann fragmentieren.

VIII.5.1 Einordnung des Ionen-Zirkulardichroismus

Zirkulardichroismus ist ein Effekt, der auf die Symmetrie der an einem Übergang beteiligten Anfangs- und Endzustände zurückgeht. Wenn es im Ion resonante Übergänge wie im neutralen Molekül gibt, können diese ebenso einen Zirkulardichroismus aufweisen. Dabei ergibt sich die Frage welche Stärke der Anisotropie im Vergleich von Ion und Molekül zu erwarten ist. Bei einer geringen Strukturänderung bei der Ionisation kann man einen Effekt ähnlich dem des Moleküls erwarten. Ändert sich die Struktur mehr oder weniger stark, so kann der Effekt kleiner oder auch größer werden. Umgekehrt ergibt sich aus der Anisotropie der Molekülionen die Möglichkeit, Information über deren Struktur zu erhalten. Da der Zirkulardichroismus relativ sensibel auf Strukturänderungen reagiert, ist dies eine interessante Möglichkeit die Ionengeometrie zu untersuchen.

Die Änderung der Struktur hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab. Bei einer Ionisation erfolgt eine Änderung der elektronischen Struktur durch die Entfernung des Elektrons. Häufig sind die höchsten besetzten Orbitale nicht bindende n- oder bindende π -Orbitale. Entfernt man

ein nicht bindendes Elektron aus einem n-Orbital, ist der Einfluss auf die gesamte Elektronenverteilung tendenziell gering. Es ist demnach zu erwarten dass dann ein Molekülion mit relativ ähnlicher Geometrie vorliegt. Bei diesem kann man dann das verbleibende n-Elektron im höchsten besetzten Orbital anregen. So ist zum Beispiel bei Ketonen sowohl im neutralen Molekül als auch im Ion ein $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang möglich. Bei Systemen mit ein oder mehreren Doppelbindungen befinden sich die Valenzelektronen in π -Orbitalen. Werden solche Moleküle durch Entfernen eines π -Elektrons ionisiert, hängt die Änderung der Struktur von der Zahl der übrigen π -Elektronen ab. In ausgedehnten aromatischen π -Systemen ist beispielsweise die Strukturänderung aufgrund des fehlenden Elektrons nicht allzu extrem.

Neben der Änderung der Geometrie eines Moleküls bei der Ionisation allein durch das Fehlen des einzelnen Elektrons muss eventuell nachfolgende Photochemie beachtet werden. Oftmals induziert die Schaffung einer positiven Ladung Umlagerungen des Molekülions (siehe Kapitel VIII.3). Hier sind Verschiebungen von Protonen und Doppelbindungen häufig anzutreffen. Diese können eventuell eine sehr starke Änderung der Geometrie bedingen. Im Extremfall kann sogar die Chiralität des Moleküls verloren gehen.

Betrachtet man den Übergang hinsichtlich der elektronischen Auswahlregeln, zeigt sich, dass Molekül und Molekülion die gleichen Eigenschaften haben. Das Molekülion weist in seinem Grundzustand ein einzelnes Elektron im höchsten besetzten Orbital (n-Orbital oder π -Orbital) auf. Im angeregten Zustand des Molekülions liegt ein Elektron im angeregten Zustand (π^* -Orbital) vor. Der Grundzustand des neutralen Moleküls ist totalsymmetrisch, im neutralen angeregten Molekül befindet sich ein Elektron immer noch im Grundzustand (n-Orbital oder π -Orbital) und eins im angeregten Zustand (π^* -Orbital). Für Symmetriebetrachtungen ergibt sich damit, dass „verbotene“ Übergänge „verboten“ und „erlaubte“ Übergänge „erlaubt“ bleiben.

Bei der Multiphotonenionisation zur Erzeugung der Ionen ist außerdem zu beachten, in welchen Zustand hinein das Molekül ionisiert wird. Der Übergang über einen oder mehrere resonante Schritte führt durch deren Struktur dazu, dass durch den Frack-Condon-Überlapp das Ion nicht unbedingt in seinem schwingungslosen Grundzustand gebildet wird. Dies spielt eine Rolle, da die Überschussenergie im Molekül verbleiben kann und damit zu photochemischen Prozessen führt. So können je nach Multiphotonenionisationsweg eventuell dissoziative oder prädissoziative Zustände erreicht werden, welche zur Fragmentierung oder zur Bildung metastabiler Molekülionen führen. Für die Auswahlregeln des Übergangs im Molekülion spielt der erreichte Zustand ebenso eine Rolle. Ist im Grundzustand des Ions ein Schwingungsquant bestimmter Symmetrie angeregt, so hat das Einfluss auf den darauf folgenden Übergang.

VIII.5.2 Möglichkeiten zur ICD-Messung

Die grundlegende Voraussetzung zur Bestimmung des Ionen-Zirkulardichroismus ist die Bildung einer ausreichenden Zahl an Molekülionen, die dann untersucht werden können. Es ist demnach unerlässlich, eine Ionisationsmethode zu wählen die zu einer möglichst geringen Fragmentierung führt. Sämtliche Fragmentation bei der Ionisation ist nachteilig, da der Ionen-zirkulardichroismus gerade durch die Bildung von Fragmenten aus Molekülionen untersucht wird. Aus diesem Grund bieten sich zur Ionisation weiche Methoden an, wie zum Beispiel MALDI oder ESI. Diese Methoden kennzeichnen sich dadurch, dass auch große Analyten schonend mit minimaler Fragmentation ionisiert werden können. Die Fragmentation in der resonanten Multiphotonenionisation hängt stark vom Ionisationsschema ab. Je nach Absorptionsquerschnitt

der resonanten Übergänge und Anzahl der für die Ionisation benötigten Photonen muss mit einer gewissen Laserleistung eingestrahlt werden, was dann zu einer Fragmentation führt. Jedoch lässt sich durch geeignete Wahl des Ionisationsweges durchaus auch ein mehr oder weniger fragmentfreies Massenspektrum erhalten.

Die erzeugten Molekülionen können weiter untersucht werden. Zunächst müssen die angeregten Zustände des Molekülions ermittelt werden, damit dann eine resonante Photodissoziation erfolgen kann. Das Auffinden gelingt, indem man die Molekülionen mit einem weiteren abstimmbaren Laser fragmentiert. Die Literatur zeigt zum Beispiel für verschiedene Benzolderivate, dass ein derartiges Experiment möglich ist.^{146,148,149,150,151,152} Der Photofragmentationslaser wird leicht verzögert eingekoppelt, um eine Beteiligung an der Multiphotonenionisation zu verhindern. Trifft dieser Laser auf die Molekülionen, werden diese weiter angeregt und fragmentieren. Bei längeren Verzögerungszeiten gelingt es sogar, Ionen verschiedener Masse selektiv anzuregen. Mit dem Photofragmentationslaser kann nun so lange die Wellenlänge abgestimmt werden, bis eine resonante Absorption durch die Molekülionen auftritt.

VIII.5.3 Ionisationswege für PHEET und 3MCPO

Eine chirale Substanz, die in dieser Arbeit im neutralen auf ihren Zirkulardichroismus hin untersucht wurde, ist 1-Phenylethanol. Der schwingungslose Übergang in den ersten angeregten Zustand befindet sich bei 265,8 nm. Da im effusiven System die Absorptionslinien nicht derartig schmal wie im Molekularstrahl sind, kann der Übergang problemlos mit der Wellenlänge 266 nm aus der Frequenzvervierfachung des Nd:YAG-Lasers angeregt werden. Die Ionisation erfolgt dann über 1+1. Das zweite Photon reicht knapp über die Ionisationsschwelle, welche sich bei 71700 cm^{-1} befindet. Auf diese Weise können durch den großen Absorptionsquerschnitt sehr viele Molekülionen mit geringer Überschussenergie gebildet werden. Damit ist dieser Ionisationsweg ideal für eine Ionen-CD Messung von Phenylethanol geeignet. Für die Substanz 3-Methylcyclopentanon gelingt eine fragmentfreie Ionisation bei einer resonanten Ionisation (1+1) mit 198 nm über den zweiten angeregten Zustand. Dieser weist einen so großen Absorptionsquerschnitt auf, dass mit geringen Laserleistungen gearbeitet werden kann und es nur zu marginaler Fragmentierung kommt. Eine Ionisation des 3-Methylcyclopentanons über den ersten angeregten Zustand erfordert drei Photonen der Wellenlänge 324 nm auf dem Weg 1+1+1, außerdem ist der Absorptionsquerschnitt des ersten angeregten Zustandes gering. Auf diesem Weg ist keine ausreichende Menge an Molekülionen zu erhalten. Eine Möglichkeit die Fragmentation zu unterbinden ist der Einsatz eines Zweifarben-Ionisationsschemas. Der Weg 1+1' mit 324 nm und 213 nm führt zu Molekülionen mit geringer Überschussenergie.

VIII.5.4 Resonante Absorption der PHEET-Molekülionen

Wellenlängenspektren von Molekülionen substituierter Benzole sind aus der Literatur bekannt. Bei dieser Substanzklasse findet sich der erste angeregte Zustand der Molekülionen bei einer wesentlich geringeren Energie als bei den neutralen Molekülen. Während der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang im neutralen im Bereich um 260 nm angeregt werden kann, befindet sich derselbe Übergang der Molekülionen bei 550 nm. Hier tritt also eine erhebliche energetische Absenkung auf. Die Photofragmentation erfolgt mit einem weiteren Laser, der um 20 Nanosekunden verzögert eingekoppelt wird. Mit diesem zweiten Laser gelingt die Fragmentation der Molekülionen zu

Fragmentionen. Die resonante Absorption der Ionen kann nun durch Abstimmen der Wellenlänge des Photofragmentationslasers ermittelt werden. Für das 1-Phenylethanol-Molekülion wurde der gesamte Bereich von 395 nm bis 650 nm untersucht.

Die Photofragmentation gelingt im gesamten Bereich problemlos unter Bildung von Fragmentionen der Masse 107. Folgende Abbildung zeigt die Photofragmentation mit der twinpeak-Methode.

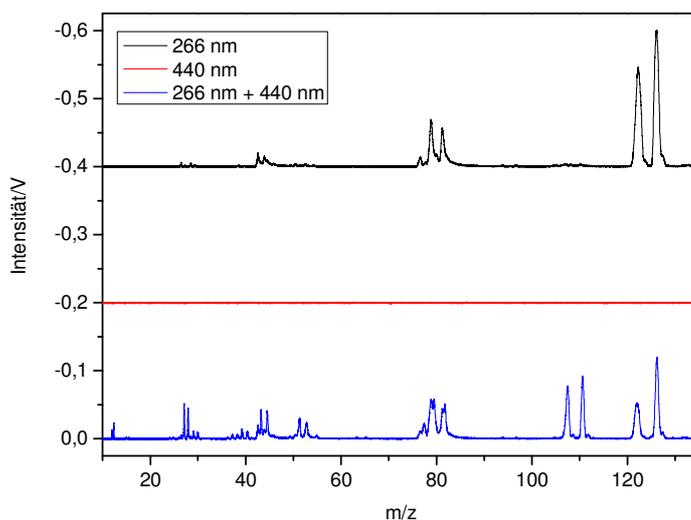


Abbildung VIII-25: Massenspektren des Phenylethanol, Ionisationsweg 1+1 mit 266 nm (oben), Photofragmentationslaser mit 440 nm alleine (mitte) und beide Laser kombiniert (unten)

Unter 450 nm treten zunehmend auch leichtere Fragmentionen auf. Die Erhöhung der Laserleistung führt zu einer stärkeren Fragmentation.

Im gesamten Bereich konnten keine strukturierten Absorptionsbanden detektiert werden. Vielmehr tritt unabhängig von der Wellenlänge eine Absorption und damit Fragmentierung auf. Bei der Veränderung der Wellenlänge im genannten Bereich fällt auf, dass das dominierende Fragmention immer das der Masse 107 ist. Das deutet darauf hin, dass immer derselbe Dissoziationsweg beschritten wird, der zu genau diesem Fragment führt, während andere Fragmentationswege kaum zugänglich sind.

Zur weiteren Untersuchung der Photofragmentation wurde mit der Wellenlänge 1064 nm eingestrahlt. Diese bietet dem Molekülion 9398 cm^{-1} Überschussenergie an. Auch bei dieser geringen Energie erfolgt immer noch eine intensive Photofragmentation zu Fragmentionen der Masse 107. Aus diesem Grund wurde zudem untersucht, wie sich eine Ionisation mit anderer Wellenlänge auswirkt (Abbildung VIII-14). Hierzu wurde mit Wellenlängen von 272,5 nm bis 250 nm ionisiert. Dies entspricht einer Überschussenergie bei der Ionisation von 1695 cm^{-1} bis 8300 cm^{-1} . Bei einer Ionisation knapp über die Ionisationsschwelle werden nur Molekülionen gebildet. Bei einer Überschussenergie von 5000 cm^{-1} beginnt die Bildung der Fragmentionen mit der Masse 107 über einen metastabilen Zwischenzustand (siehe Abbildung VIII-14). Bereits diese geringe Energie reicht aus, um den Dissoziationsweg zu aktivieren. Das ist ein starker Hinweis darauf, dass sich die Molekülionen in einem prädissoziativen Zustand befinden. Dieser benötigt kaum noch zusätzliche Energie um über die Energiebarriere gehoben zu werden, die eine spontane Dissoziation der Molekülionen verhindert. Bei der Photofragmentation mit 1064 nm ist

der Zerfall bereits vollkommen spontan. Da sich somit für das Phenylethanol keine strukturierte Absorption der Ionen ermitteln lässt, ist die Messung des Zirkulardichroismus an bestimmten Absorptionsbanden wie im Neutralen Molekül nicht möglich. Selbst wenn die Absorption der Molekülionen in deren ersten angeregten Zustand statt findet, kann diese nicht detektiert werden wenn der angeregte Zustand dissoziativ ist. Da der Zirkulardichroismus gerade von der Symmetrie des beteiligten Übergangs abhängt, ist die Messung bei einer beliebig gewählten Wellenlänge mangels bekannter Absorptionsbanden wenig sinnvoll.

VIII.5.5 Resonante Absorption der 3-MCPO-Molekülionen

Die Molekülionen des 3-Methylcyclopentanons können über die zwei genannten Ionisationswege erhalten werden. Zunächst wird der Fall der 1+1-Multiphotonenionisation mit 198 nm betrachtet. Zur Photofragmentierung wird der Wellenlängenbereich von 350 nm aufwärts untersucht. Der resonante Übergang in den ersten angeregten Zustand des 3MCPO im neutralen Molekül befindet sich bei 331 nm. Da bei der Ionisation ein nichtbindendes Elektron entfernt wird, ist eine weniger starke Veränderung der Energie des Überganges zu erwarten als bei PHEET. Das Massenspektrum für die nachträgliche Fragmentierung zeigt folgende Abbildung.

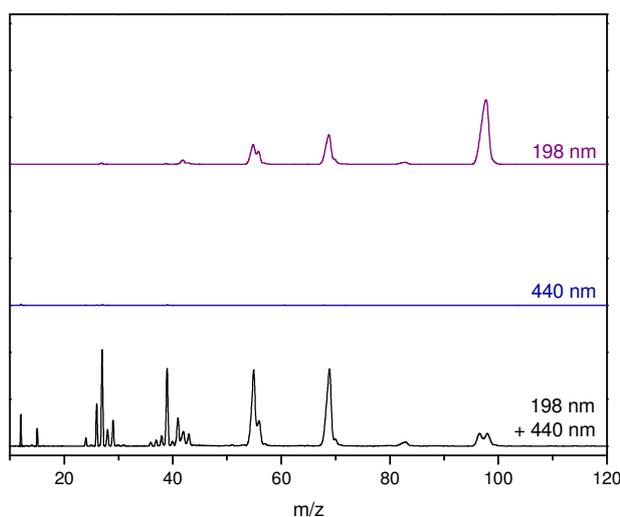


Abbildung VIII-26: Massenspektren des 3-Methylcyclopentanons, Ionisationsweg 1+1 mit 198 nm (oben), Photofragmentationslaser mit 440 nm alleine (mitte) und beide Laser kombiniert (unten)

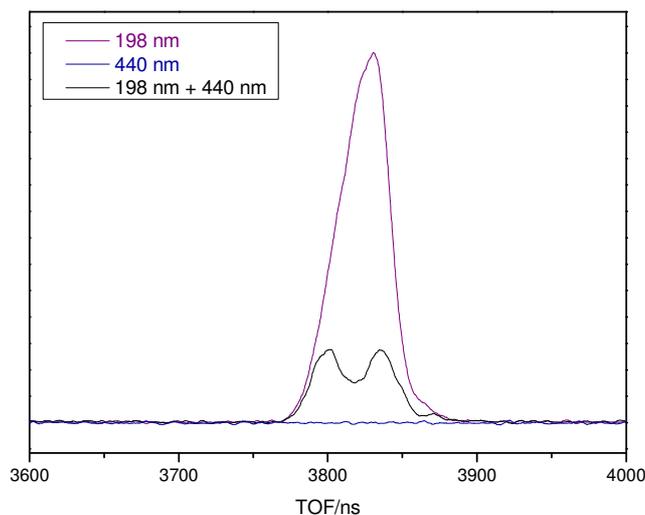


Abbildung VIII-27: Ausschnitt des Molekülionensignals, des 3-Methylcyclopentanons, Ionisationsweg 1+1 mit 198 nm (violett), Photofragmentationslaser mit 440 nm alleine (blau) und beide Laser kombiniert (schwarz)

Das Signal der Molekülionen lässt erkennen, wie aus der Ionenwolke der Molekülionen heraus ein Teil fragmentiert wird. Ist der Lasersfokus des Fragmentationslasers kleiner als die Ionenwolke, kann der Signaleinbruch mit einem „Dip“ im Zentrum detektiert werden. Dieser „Dip“ lässt sich mit der Position des Fragmentationslaserfokus verschieben.

Die Wellenlängenabstimmung liefert ein Ionenspektrum zwischen 480 nm und 400 nm. In diesem Bereich können diverse resonante Absorptionsbanden detektiert werden.

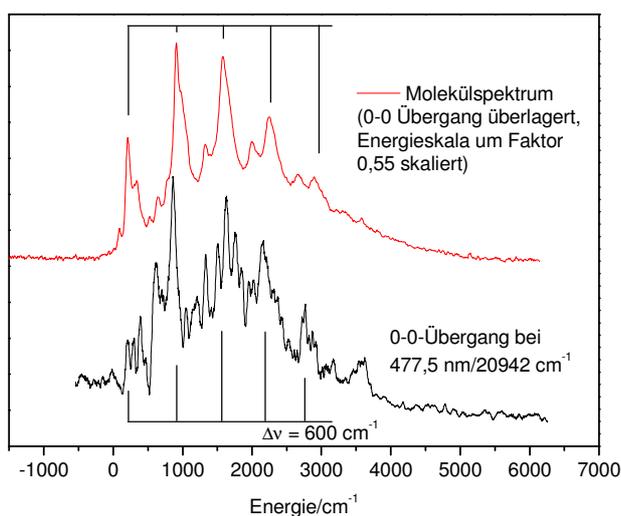


Abbildung VIII-28: Schwingungsspektrum der Molekülionen des 3-Methylcyclopentanons (schwarz) im Vergleich mit Spektrum des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im neutralen Molekül (rot)

Die Gesamtenergie des elektronischen Übergangs vom neutralen Molekül zum Molekülion hat sich um rund 10.000 cm^{-1} verringert. Eine exakte Zuordnung des schwingungslosen 0-0-Übergangs und der Schwingungsprogressionen ist nicht definitiv möglich. Es sind keine

vergleichbaren Referenzspektren vorhanden, die eine Zuordnung erleichtern. Zudem wird für die CDLAMS kein gekühlter Molekularstrahl eingesetzt, was durch hohe Linienbreiten eine Zuordnung erschwert. Jedoch lässt sich bei Vergleich von Molekül- und Ionenspektrum eine nicht unerhebliche Ähnlichkeit feststellen. In beiden Spektren ist eine deutliche Schwingungsprogression zu erkennen. Wenn dies der Progression der Carbonyl-Streckschwingung zugeordnet wird, unterscheiden sich die Schwingungsfrequenzen erheblich. Liegt die Energie eines Schwingungsquants im ersten angeregten Zustand noch bei 1200 cm^{-1} , sinkt sie im Molekülion auf knapp 600 cm^{-1} . Eine andere Möglichkeit ist das Auftreten der Progression einer anderen Schwingung. Dies kann vor allem dann in Betracht gezogen werden, wenn sich die Symmetrie des Moleküls bei der Ionisation ändert. Im Extremfall ändern sich die Auswahlregeln des elektronischen Übergangs und damit auch die möglichen gekoppelten Schwingungsübergänge. Die Messung des Zirkulardichroismus an dem resonanten Übergang des Ions (siehe Kapitel VIII.5.6) und die Betrachtungen zur Strukturänderung (siehe Kapitel VIII.3.1) des 3MCPOs bei Photoanregung deuten darauf hin, dass es sich bei dem Spektrum eventuell nicht um das des 3MCPO-Molekülion handelt.

Alternativ wurde eine Ionisation auf dem Wege $1+1'$ mit den Wellenlängen 324 nm und 213 nm untersucht. Dieser Ionisationsweg hat den Vorteil, dass er ein Molekülion mit geringer Überschussenergie erzeugt. Das Massenspektrum für die nachträgliche Fragmentation zeigt folgende Abbildung.

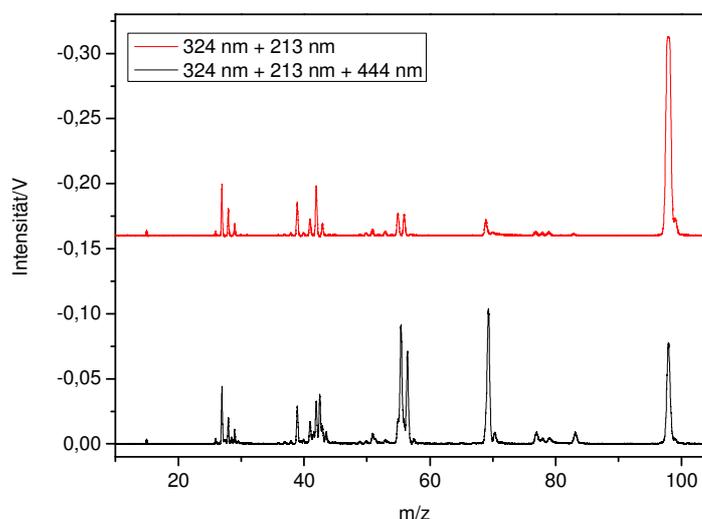


Abbildung VIII-29: Massenspektren des 3-Methylcyclopentanons, Ionisationsweg $1+1'$ mit 324 nm und 213 nm (oben), mit Photofragmentationslaser (444 nm) kombiniert (unten)

Die Suche nach der resonanten Absorption der Molekülionen erfolgt durch die Dissoziation mit einem weiteren abstimmbaren Laserstrahl. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Fall konnten jedoch im gesamten Wellenlängenbereich zwischen 330 nm und 600 nm keine strukturierten resonanten Absorptionsbanden aufgefunden werden. Auch die bei der Ionisation mit 198 nm im Bereich um 460 nm gefundene Absorptionsbande ist nicht vorhanden. Vielmehr verhält sich die nachträgliche Photofragmentation des 3-Methylcyclopentanons wie die des Phenylethanol. Es ist unabhängig von der Wellenlänge immer eine Photofragmentation möglich. Das 3-Methylcyclopentanon scheint sich bei der Ionisation auf dem Wege $1+1'$ in einem

prädissoziativen Zustand zu befinden. Tatsächlich genügt eine geringe Überschussenergie um eine metastabile Dissoziation anzuregen. Im Gegensatz dazu befindet sich offensichtlich das mit 198 nm auf dem Weg 1+1 gebildete Molekülion in einem stabilen Zustand, von dem ausgehend eine resonante Weiterabsorption in einen nicht dissoziativen angeregten Zustand möglich ist.

VIII.5.6 Ionenzirkulardichroismus des 3MCPO

Die Bestimmung des Ionenzirkulardichroismus erfolgt an dem gefundenen resonanten Übergang um 460 nm. Die Messungen wurden zur Absicherung mit der Referenzsubstanz d_4 -Cyclopentanon durchgeführt. Es konnte jedoch auf keiner der unterschiedlichen untersuchten Schwingungsbanden ein Zirkulardichroismus bestimmt werden. Die Werte sind mit einer Genauigkeit im Promillebereich bestimmt worden und im Rahmen dieser Messgenauigkeit Null. Wenn davon ausgegangen wird, dass der Zirkulardichroismus des Molekülions durch seine strukturelle Ähnlichkeit in einer vergleichbaren Größenordnung liegt wie der des Moleküls, hätte dieser nachgewiesen werden können. Als erste mögliche Erklärung wäre denkbar, dass der Zirkulardichroismus der Ionen wider Erwarten dennoch sehr klein ist. Da aber speziell zyklische Ketone im Allgemeinen Werte im Prozentbereich aufweisen, ist diese Annahme wenig wahrscheinlich. Alternativ wäre es denkbar, dass es sich bei dem Molekülion nicht um das zyklische 3-Methylcyclopentanion handelt. Die bei Ketonen häufig auftretende NORRISH Typ I Spaltung führt im Normalfall zur Fragmentation. Zyklische Ketone jedoch ändern durch eine einfache Spaltung nur ihre Geometrie, aber nicht ihre Masse. Im Massenspektrum ist dann scheinbar das Molekülion zu detektieren, welches aber nicht mehr das tatsächliche Molekülion ist. Im Falle des 3-Methylcyclopentanons führt eine Spaltung zwar nicht zum gänzlichen Verlust der Chiralität, jedoch entsteht aus einem zyklischen Keton ein lineares Keton.

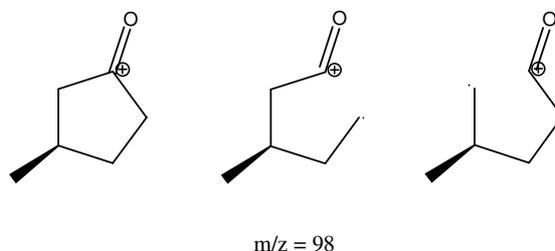


Abbildung VIII-30: Mögliche Strukturen des 3-Methylcyclopentanon-Molekülions

Die besonders hohen Effekte des Zirkulardichroismus werden gerade durch die starre Struktur der zyklischen Ketone verursacht. Ein lineares Keton wird einen wesentlich geringeren Effekt aufweisen. Zusätzlich können aus dem 3-Methylcyclopentanon zwei Isomere entstehen. Das bedeutet, dass eventuell ein Gemisch von zwei Verbindungen vorliegt, die sicherlich keinen identischen Effekt aufweisen.

Um auf einem anderen Ionisationsweg zu den tatsächlichen Molekülionen zu kommen, wurde die 1+1' Ionisation mit 324 nm und 213 nm durchgeführt. Bei dieser konnte keine strukturierte resonante Absorption der Ionen festgestellt werden. Dies deutet immerhin darauf hin, dass sich die gebildeten Molekülionen tatsächlich in Abhängigkeit vom Ionisationsweg in unterschiedlichen Zuständen befinden. Ohne bekannte Absorptionsbanden lässt sich der Zirkulardichroismus wie beim Phenylethanol jedoch nicht sinnvoll messen.

Obwohl keine direkte Messung des Zirkulardichroismus der Ionen möglich war, gibt es dennoch einen Hinweis auf das Vorhandensein des Effektes. Dieser ergibt sich aus Messungen des

Zweiphotonenzirkulardichroismus am dritten elektronisch angeregten Zustand des neutralen Moleküls. Diese Messung erfolgt über eine 2+1-Multiphotonenionisation. Da für einen Zweiphotonenübergang relativ hohe Photonendichten nötig sind, ist eine nachträgliche Fragmentierung der Ionen in der Form (2+1)+1 zu erwarten. Dabei tritt für die Fragmente der Masse 69 ein größerer CD-Effekt auf als für die Molekülionen (siehe Tabelle VIII-2). Hier ist allerdings kein kumulativer CD-Effekt (siehe Kapitel IV.4) möglich, da keine weiteren resonanten Schritte auf dem Weg der Ionisation vom dritten angeregten Zustand aus mehr vorliegen. Da der Ionisationsschritt kaum zu einem Effekt führen kann, ist ein Zirkulardichroismus in der Photofragmentation der Ionen plausibel. Dieser beobachtete Effekt kann jedoch nicht separat nachgewiesen werden, da eine Ionisation über exakt diesen resonanten Zustand nur mit einer Zweiphotonenabsorption zu erreichen ist und sich dabei eine nachträgliche Fragmentation nicht vermeiden lässt. Ein indirekter Hinweis auf Ionenzirkulardichroismus kann durch die Untersuchung der Leistungsabhängigkeit erhalten werden. Stimmt man wie in bereits bekannten Leistungsreihen die Leistungsdichte des Ionisationslasers ab, ergibt sich ein interessanter Effekt.

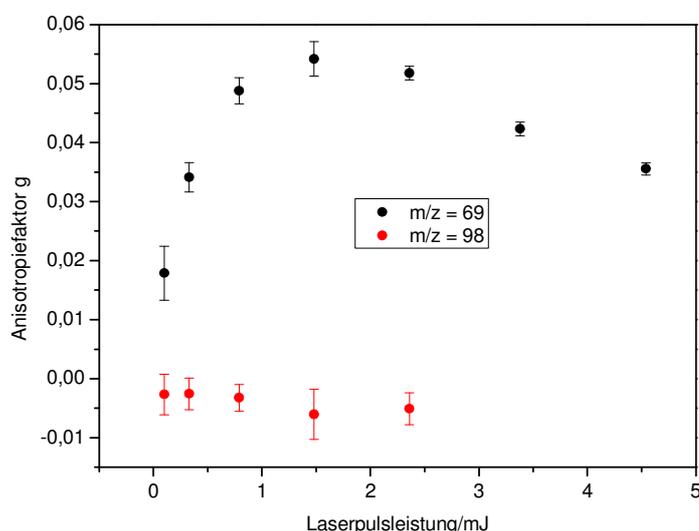


Abbildung VIII-31: Leistungsabhängigkeit des Anisotropiefaktors von Molekülionen und Fragmentationen, Ionisationsschema 2+1+1 mit 356 nm

Die Abnahme des Zirkulardichroismus bei hohen Leistungsdichten durch Sättigungseffekte wurde bereits beschrieben (siehe Kapitel IV.3). Im vorliegenden Fall nimmt der Zirkulardichroismus allerdings auch zu niedrigeren Leistungsdichten hin ab. Außerdem ist die Leistungsabhängigkeit nur bei dem Zirkulardichroismus der Fragmentationen zu beobachten, nicht aber bei den Molekülionen. Diese weisen unabhängig von der Leistung immer den gleichen Effekt auf. Das Verhalten ist plausibel, wenn man von einem Zirkulardichroismus der Photofragmentation ausgeht. Dies würde bedeuten, dass mit dem Ionisationsweg 2+1 ein Ionenzustand erreicht wird, in dem tatsächliche Molekülionen vorliegen. Diese absorbieren dann ein weiteres Photon der Wellenlänge 356 nm, welches zufällig den chiralen Übergang des Molekülions trifft. Bei geringen Leistungsdichten nimmt die mittlere Zeitspanne zwischen der Ionenerzeugung und der Weiterabsorption durch die geringere Photonendichte zu. Dadurch können langsamere Konkurrenzprozesse an Bedeutung gewinnen. Diese langsamen Konkurrenzprozesse treten bei geringen Photonendichten dann vor einer möglichen weiteren

Absorption auf. Im Falle des 3-Methylcyclopentanons ist ein wichtiger Konkurrenzprozess die Strukturänderung metastabiler Molekülonen. Dieser langsame Prozess ist die Umlagerung und Aufspaltung des Ringsystems unter Bildung offenkettiger Spezies (siehe Kapitel VIII.4.3). Diese weisen nicht mehr die ausgeprägte Chiralität auf. Wenn also bei geringer Photonendichte zuerst eine Spaltung und dann erst eine nachträgliche Photofragmentation eintritt, weist diese einen wesentlich geringeren Zirkulardichroismus auf. So kann der abnehmende Zirkulardichroismus bei geringen Leistungsdichten erklärt werden.

IX. Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Weiterentwicklung und Validierung der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie. Ausgangspunkt ist der Nachweis, dass die Methode prinzipiell anwendbar ist, jedoch noch nicht über eine hinreichende Nachweisgrenze und breite Anwendbarkeit verfügt. Durch diverse Entwicklungen können diese Schwierigkeiten überwunden werden.

Ein wesentlicher Bestandteil der Weiterentwicklung ist die Kompensation systematischer und statistischer Abweichungen, welche sämtliche Messungen beeinflussen und deren Nachweisgrenzen herabsetzen. Bei der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie treten systematische Abweichungen beispielsweise in der Intensität des Ionisationslasers, der zugeführten Probenmenge oder bei der Erzeugung des zirkular polarisierten Lichtes auf. Diese systematischen Abweichungen lassen sich durch geeignete Referenzmessungen kompensieren. Als Referenzmessungen können zwei unterschiedliche Verfahren herangezogen werden, die sich kombinieren lassen und dann besonders effektiv sind.

Die Referenzmessung mit einer achiralen Referenzsubstanz gelingt mit Hilfe der Lasermassenspektrometrie leicht. Durch die Massenauflösung kann eine geeignete Referenzsubstanz zu der Analytsubstanz dosiert werden und im Massenspektrum getrennt detektiert werden. Die simultane Bestimmung der Anisotropiefaktoren beider Substanzen erlaubt es einerseits, systematische Abweichungen zu erkennen. Weist die achirale Referenzsubstanz einen Anisotropiefaktor auf, so ist dieser durch systematische Abweichungen verursacht worden. Andererseits gelingt durch die simultane Messung von Referenz und Analyt bei nahezu identischen Bedingungen eine Korrektur der Messdaten für die Analytsubstanz. Auf diese Weise können systematische Schwankungen, die sich in gleicher Weise auf beide Substanzen auswirken, sehr gut kompensiert werden. Durch die Referenzsubstanz kann sichergestellt werden, dass die bestimmten Anisotropiefaktoren tatsächlich durch die Chiralität der Probe verursacht werden und nicht durch systematische Abweichungen vorgetäuscht werden. Zusätzlich zu dieser Absicherung kann durch die Korrektur die Nachweisgrenze verbessert werden.

Eine weitere wesentliche Innovation der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie stellt die Entwicklung der twinpeak-Methode dar. Diese Methode basiert auf der Idee, mit zwei gegensätzlich zirkular polarisierten Laserstrahlen an zwei Orten in der Ionenquelle Ionen zu erzeugen, die dann in ein und demselben Massenspektrum in zwei separaten Signalen detektiert werden können. Der besondere Vorteil dieser Methode ist, dass die beiden Ionisationsereignisse unterschiedlicher Polarisation gleichzeitig bei nahezu identischen Bedingungen statt finden. Eventuell vorhandene systematische Abweichungen beeinflussen die Signale beider Polarisationsrichtungen in gleicher Weise. Auf diese Weise werden systematische Abweichungen bei der Verrechnung der Signalintensitäten beider Polarisationsrichtungen ausgezeichnet kompensiert. Durch die twinpeak-Methode ist die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie gegen systematische Schwankungen wesentlich unempfindlicher und die Nachweisgrenze lässt sich deutlich erhöhen.

Beide zuvor genannten Methoden lassen sich sehr gut kombinieren. Das bedeutet, dass Analyt und Referenzsubstanz mit der twinpeak-Methode untersucht werden. Allein dadurch ist bereits eine gute Absicherung gegen systematische Abweichungen und eine Verbesserung der

Nachweisgrenzen möglich. Die nachträgliche Korrektur der Daten des Analyten mit Daten der Referenzsubstanz liefert eine doppelte Absicherung gegen durch systematische Schwankungen vorgetäuschte Anisotropiefaktoren und eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze.

Eine weitere wesentliche Problematik entsteht durch rein statistische Abweichungen. Die einzige Möglichkeit diese zu vermeiden besteht in der Untersuchung einer größeren Zahl von Ionen zur Bestimmung eines Anisotropiefaktors. Hierzu werden mehrere Ansätze vorgestellt. Die Ionenzahlen können erhöht werden, indem an resonanten Übergängen eines Moleküls mit möglichst hohen Absorptionsquerschnitten gemessen wird. Der Nachteil ist hierbei, dass bestimmte Wellenlängen aufgesucht werden müssen, die eventuell weit im UV-Bereich liegen und schlecht zugänglich sind. Zudem führt ein höherer Absorptionsquerschnitt im Allgemeinen zu einer Verringerung des Anisotropiefaktors, sodass sich der Nutzen relativiert. Die triviale Lösung besteht in der Mittelung über eine größere Zahl an Laserpulsen zur Bestimmung eines Anisotropiefaktors. Da eine Erhöhung der Messzeit ungünstig ist, bietet sich für die Arbeit mit gepulsten Lasern eine Erhöhung der Repetitionsrate an. Die primär eingesetzten Laser weisen eine Repetitionsrate von 10 Hz auf. Der Einsatz von diodengepumpten Lasern mit 100 Hz und Excimer-Lasern mit 200 Hz konnte den Nutzen einer hohen Repetitionsrate zugunsten einer Verbesserung der Nachweisgrenze bei gleichbleibender Messzeit verdeutlichen. Die Verbesserung der Nachweisgrenze durch höhere Ionenzahlen kann auch durch den Einsatz eines Proportionalzählrohres demonstriert werden. Dieses weist durch den höheren Arbeitsdruck im Vergleich zu einer Vakuumapparatur eine deutlich größere Signalintensität auf. Da es jedoch über keine Massenauflösung verfügt, ist der Einsatz als Analysegerät nur beschränkt möglich.

Durch die Kombination der twinpeak-Methode mit Referenzsubstanz bei hohen Repetitionsraten können die Nachweisgrenzen um rund zwei Größenordnungen verbessert werden. So wurden zunächst nur Anisotropiefaktoren mit einer Genauigkeit von $\sigma_n = 0,01$ bestimmt, während die Weiterentwicklungen zu einer verbesserten Nachweisgrenze von $\sigma_n = 0,0002$ führen. Dieser Gewinn an Genauigkeit ist von grundlegender Bedeutung für die enantiosensitive Lasermassenspektrometrie, da viele chirale Substanzen über einen relativ kleinen Anisotropiefaktor verfügen. So konnten durch die Verbesserung diverse Naturstoffe untersucht werden, deren Anisotropiefaktoren zuvor weit unter den Nachweisgrenzen lagen. Damit gelingt eine Validierung durch die Untersuchung verschiedener Substanzklassen.

Neben den experimentellen Entwicklungen werden diverse interessante neue Aspekte der CD-Spektroskopie vorgestellt. Besonders erwähnenswert sind die Untersuchungen zum Zweiphotonen-Zirkulardichroismus. Verschiedene resonante Übergänge des 3-Methylcyclopentanons werden auf Einphotonen- und Zweiphotonen-Zirkulardichroismus hin untersucht. Die Anisotropiefaktoren unterscheiden sich für beide Absorptionswege teilweise um eine Größenordnung. Über die Zweiphotonenspektroskopie können Strukturinformationen erhalten werden, die allein mit der Einphotonenspektroskopie nicht zugänglich sind. Daher stellt die Zweiphotonenspektroskopie ein wichtiges Mittel zur spektroskopischen Untersuchung dar. Bisher sind Untersuchungen zum Zweiphotonen-Zirkulardichroismus relativ rar, sodass die erhaltenen Daten besonders interessant sind. Bei der Multiphotonenionisation der untersuchten Ketone können diverse Beobachtungen zur Photochemie der Molekülonen gemacht werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf metastabilen Zuständen der Molekülonen, welche im Massenspektrum detektiert werden. Zu den auftretenden Zerfallsprodukten kann die Zerfallskinetik bestimmt werden und daraus mögliche Zerfallswege zugeordnet werden. Hieraus ergeben sich einige interessante Informationen zu photochemisch induzierten

Umlagerungsreaktionen der Molekülonen. Ein weiterer Teil der durchgeführten Experimente beschäftigt sich mit dem Ionen-Zirkulardichroismus. Dieser Zirkulardichroismus bei der Weiterabsorption von Photonen durch die Molekülonen kann Strukturinformationen über diese Ionen liefern. Auf diese Weise ist es möglich festzustellen, ob und in welcher Weise die Moleküle bei der Ionisation ihre Struktur ändern. Der Ionen-Zirkulardichroismus steht in engen Zusammenhang mit der Photochemie, da Strukturänderungen bei der Ionisation oft zu nachfolgenden photochemischen Reaktionen führen.

Die erfolgreiche Weiterentwicklung, Validierung und Verbesserung der enantiosensitiven Lasermassenspektrometrie zeigt deren Potential als wertvolle Analysenmethode. Um die CDLAMS als Routinemethode einzusetzen, besteht dennoch Bedarf an weiteren Entwicklungen. Der wesentliche Aspekt einer Analyse ist deren Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenze. Mit der Einführung der twinpeak-Methode kann die Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen deutlich verbessert werden. Dies zeigt die Validierung an den verschiedenen Naturstoffen, deren Anisotropiefaktoren in guter Übereinstimmung mit Referenzdaten bestimmt werden können. Jedoch sind die erreichten Fehlergrenzen noch nicht so gering wie es wünschenswert wäre, um auch chirale Stoffe mit noch geringeren Anisotropiefaktoren untersuchen zu können. Die Messungen an den Naturstoffen zeigen, dass zwar systematische Abweichungen gut kompensiert werden können, die Nachweisgrenzen aber nun durch statistische Schwankungen limitiert werden. Es muss also versucht werden, diesen statistischen Abweichungen beizukommen, indem die Zahl der zur Bestimmung eines Anisotropiefaktors herangezogenen Molekülonen erhöht wird. Aus den Ergebnissen ergibt sich, dass die plausibelste Möglichkeit die Erhöhung der Pulsfrequenz des eingesetzten Lasersystems ist. Auf diese Weise können in der gleichen Messzeit mehr Molekülonen detektiert und damit die Statistik einer Messung verbessert werden. Untersuchungen mit hochfrequenten Lasern, wie diodengepumpten Lasern mit 100 Hz und Excimer-Lasern mit 200 Hz Repetitionsrate, zeigen die mögliche Verbesserung an. In dieser Richtung wäre es sinnvoll, noch höherfrequente Ionisationslaser einzusetzen. Die Entwicklung der Diodenlaser schreitet beispielsweise rasch voran, sodass diese mit immer höheren Repetitionsraten und ausreichender Pulsleistung zur Multiphotonenionisation erhältlich sind. Die wesentlich günstigeren Excimer-Laser sind bereits mit Repetitionsraten im Kilohertz-Bereich verfügbar. Excimer-Laser haben zudem den Vorteil, dass sie für die Anwendung in einem Analysegerät vergleichsweise gut geeignet sind. Neben dem geringen Preis zeichnen sie sich durch eine einfache Bedienbarkeit aus. Für eine breite Anwendbarkeit ist es zudem günstig, dass die Emissionswellenlängen der unterschiedlichen Excimer-Laser im UV-Bereich liegen, wo die meisten organischen Moleküle absorbieren.

Als weiteres verbesserungsfähiges Element ist die Quelle des zirkular polarisierten Lichtes zu nennen. Die Verwendung eines rotierenden Verzögererplättchens führt zwar zu zufriedenstellenden Ergebnissen, jedoch wäre der Einsatz eines elektrooptischen Elementes von Interesse. Dieses würde die Präzision der Erzeugung des zirkular polarisierten Lichtes erhöhen, vor allem aber könnte der Wechsel der Polarisationsrichtungen mit wesentlich höherer Frequenz erfolgen. Es wäre dann sogar möglich, mit jedem Laserpuls die Polarisationsrichtung zu wechseln. Auf diese Weise können zwischen den Messungen unterschiedlicher Polarisation eventuell auftretende Schwankungen minimiert werden. Die einzige Schwierigkeit besteht darin, dass elektrooptische Elemente standardmäßig durch die Materialwahl meist nicht um fernen UV-Bereich transmittieren.

Für eine breite Anwendbarkeit der CDLAMS müssen die Klassen schwerflüchtiger und fester Verbindungen erschlossen werden, die wegen der Schwierigkeit sie in die Gasphase zu bringen bisher nicht untersucht wurden. Ansätze hierzu sind bereits bekannt. Zu erwähnen sind Methoden wie Thermospray, eventuell geeignet modifizierte Elektrospray und vor allem Desorptionsmethoden. Hier kommt eine direkte Desorption in der Ionenquelle in Frage, beispielsweise in Form einer Laser-Desorption von einer Oberfläche oder einer MALDI. Eine thermische Desorption vor der Zuführung der Substanz ist ebenso denkbar. Hier ist beispielsweise die thermische Desorption mittels Laserdioden erwähnenswert, welche durch ihren relativ einfachen Aufbau besticht, gut an Massenspektrometer gekoppelt werden kann und kommerziell erhältlich ist. Durch den Einsatz einer der vorgenannten Methoden wäre es dann möglich, feste oder auch schwerflüchtige chirale Stoffe zu untersuchen. Besonders interessant sind hier wegen ihrer biologischen Bedeutung die Aminosäuren, welche bisher aber noch nicht untersucht werden konnten.

Zur weiteren Validierung und Demonstration der breiten Anwendbarkeit wäre es sinnvoll, neben den untersuchten Substanzen eine möglichst große Vielzahl weiterer Stoffe mit der CDLAMS exemplarisch zu vermessen. Der Mangel an Referenzdaten ließe sich ideal umgehen, indem simultan unter gleichen Bedingungen Messungen an einem konventionellen CD-Spektrometer und mit der CDLAMS durchgeführt werden. Würde die CDLAMS als Routinemethode eingesetzt werden, wäre die Anfertigung einer Datenbank von Anisotropiefaktoren ohnehin unabdingbar.

Neben den experimentellen Entwicklungen gibt es im Bereich der Spektroskopie weiteres Potential. Hier wäre es beispielsweise interessant, die Untersuchung des Zweiphotonen-Zirkulardichroismus weiter zu verfolgen. Bisher beschränkten sich die Experimente auf die Substanz 3-Methylcyclopentanon. Sicherlich gibt es auch eine Vielzahl anderer interessanter Stoffe für die Untersuchung des Zweiphotonen-Zirkulardichroismus. Gerade die Aminosäuren wären hier interessant, da deren Effekte bereits theoretisch untersucht worden sind.¹⁰⁰ Die Anwendung der Zweiphotonen-Spektroskopie hat für den experimentellen Aufbau den Vorteil, dass sich die Wellenlängen der benötigten Photonen aus dem UV-Bereich in den sichtbaren Bereich verschieben.

Die Untersuchungen an der eingesetzten Apparatur wurden sämtlich bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wäre von Bedeutung, den Zirkulardichroismus bei geringen Temperaturen in einem gekühlten Molekularstrahl zu untersuchen, da die Konformation vieler Substanzen von der Temperatur abhängt. Bisher wurde von Messungen am Molekularstrahl abgesehen, da die äußerst geringen Ionenzahlen zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze gegenüber dem effusiven System führen. Der Einsatz der angesprochenen experimentellen Entwicklungen kann allerdings diese Problematik abmildern, sodass solche Messungen durchaus interessant sind.

Ein weiteres interessantes Gebiet ist der Ionen-Zirkulardichroismus. Die Untersuchungen weisen auf dessen Vorhandensein hin, jedoch war ein definitiver Nachweis bisher nicht möglich. Der Einsatz einer alternativen Ionisationsmethode statt der resonanten Multiphotonenionisation könnte hier neue Möglichkeiten schaffen. Eine denkbare Alternative wäre beispielsweise die Elektrospray-Ionisation (ESI). Das Ziel ist, möglichst gering angeregte Molekülionen zu erzeugen, um an diesen dann den Ionen-Zirkulardichroismus bestimmen zu können. Für die Untersuchung des Ionen-Zirkulardichroismus wäre der Einsatz von Femtosekunden-Lasern sinnvoll. Durch die kurze Pulsdauer kann oftmals eine Fragmentation verhindert werden, da die Fragmentation angeregter Zustände länger dauert als der ionisierende Laserpuls. Die

nachträgliche Fragmentierung der Molekülionen ist aus dem gleichen Grund unwahrscheinlich, da die gebildeten Ionen von dem kurzen Puls nur noch eine geringe Lichtintensität aufnehmen. Selbst wenn mit dem Ionisationslaser photochemische Reaktionen induziert werden, wäre es durch die kurze Pulsdauer möglich mit einem Photofragmentationslaser auf die Molekülionen einzustrahlen bevor diese eine photochemische Reaktion vollziehen. Der Ionen-Zirkulardichroismus bietet interessante Informationen über die Struktur der Ionen. Möglicherweise können auch schwerflüchtige Verbindungen mit einer gekoppelten Verdampfungs- und Ionisationsmethode (ESI, MALDI) chiral unselektiv in die Gasphase gebracht werden um dann an den Ionen den Zirkulardichroismus zu bestimmen.

X. Abkürzungsverzeichnis

2266TMCHO	2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon
3MCPO	3-Methylcyclopentanon
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
BBO	Beta-Bariumoxid
CD	Zirkulardichroismus
CDLAMS	enantiosensitive Lasermassenspektrometrie
CHO	Cyclohexanon
CPL	Zirkular polarisierte Lumineszenz
CPO	Cyclopentanon
D4CHO	Tetradeutero-Cyclohexanon
DCM	4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (Lasersfarbstoff)
DMCHO	Dimethylcyclohexanon
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DTBPH	Di-tert-butyl-Phenol
ESI	Elektrospray-Ionisation
FDGD	Fluoreszenzdetektierter Zirkulardichroismus
HV	Hochspannung
IC	Interne Konversion
ICD	Ionen-Zirkulardichroismus
IMS	Ionenmobilitätsspektrometer
KDP	Kalium-Dihydrogenphosphat
LCD	Flüssigkristall
LDTD	Thermische Desorption durch Laserdioden
LIM	Limonen
MALDI	Matrixunterstützte Laserdesorptions-Ionisation
MCHO	Methylcyclohexanon
MCP	Multikanalplatten
MS	Massenspektrometer
Nd:YAG	Neodym-Yttriumaluminium-Granat
NTI/II(α / β /W)	NORRISH Typ I/II Reaktion mit α -/ β -Wasserabspaltung
OPCD	Einphotonen-Zirkulardichroismus
ORD	optische Rotationsdispersion
PHE	Phenol
PHEET	1-Phenylethanol
PHENAM	Phenylethylamin
REMPI	resonante Multiphotonenionisation
ROA	Raman Optical Activity
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher

SHG	Frequenzverdopplung
S _n	n-ter angeregter Singulett-Zustand
TMCHO	Tetramethylcyclohexanon
TOF(MS)	Flugzeit(massenspektrometer)
TPCD	Zweiphotonen-Zirkulardichroismus
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-Ultraviolett
WL	Wellenlänge
XYL	Xylol

XI. Literaturverzeichnis

- ¹ A. Davison, H. T. Frend, C. Moray, H. Wheatley, L. J. Searle, M. P. Eichhorn, *Biol. Lett.*, 2009, 5, 20.
 - ² M. Friedman, *Nature*, 2008, 454, 209.
 - ³ A. M. Schreiber, *J. Exp. Biol.*, 2005, 209, 610.
 - ⁴ A. Sabates, *J. Plankton Res.*, 1988, 10, 1131.
 - ⁵ N. Okada, Y. Takagi, T. Seikai, M. Tanaku, M. Tagawa, *Cell Tissue Res.*, 2001, 304, 59.
 - ⁶ P. K. Endress, *Current Opimion in Plant Biology*, 2001, 4, 86.
 - ⁷ G. J. Mitchison, *Science*, 1977, 196, 270.
 - ⁸ I. Hargittai, C. A. Pickover, *Spiral Symmetry*, World Scientific Publishing, Singapore, 1992.
 - ⁹ D. Reinhard, E. Pesce, P. Stieger, T. Mandel, K. Baltensperger, M. Bennett, J. Traas, J. Friml, C. Kuhlenmeier, *Nature*, 2003, 426, 255.
 - ¹⁰ J. Friml, J. Wisniewska, E. Benkova, K. Mendgen, K. Palme, *Nature*, 2002, 415, 806.
 - ¹¹ S. K. Lin, *Int. J. Mol. Sci.*, 2001, 2, 10.
 - ¹² J. Rosen, *Symmetry Rules*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, 2008.
 - ¹³ J. Rosen, *Foundations of Phys.*, 1990, 20, 283.
 - ¹⁴ J. Capdevila, K. J. Vogan, C. J. Tabin, J. C. I. Belmonte, *Cell*, 2000, 101, 9.
 - ¹⁵ A. H. J. Wang, G. J. Quigley, F. J. Kolpak, J. L. Crawford, J. H. van Boom, G. van der Marel, A. Rich, *Nature*, 1979, 282, 680.
 - ¹⁶ S. C. Ha, K. Lowenhaupt, A. Rich, Y. Kim, K. Kim, *Nature*, 2005, 437, 1183.
 - ¹⁷ A. Jorissen, C. Cerf, *Orig. Life Evol. Biosph.*, 2002, 32, 129.
 - ¹⁸ J. Podlech, *Cell. Mol. Life Sci.*, 2001, 58, 44.
 - ¹⁹ J. C. Kemp, G. D. Henson, C. T. Steiner, E. R. Powell, *Nature*, 1987, 326, 270.
 - ²⁰ A. Mannschreck, R. Kiesswetter, E. von Angerer, *J. CHem. Ed.*, 2007, 84, 2012.
 - ²¹ T. Eriksson, S. Björkman, B. A. Fyge, P. Höglund, *Chirality*, 1995, 7, 44.
 - ²² M. Reist, P. A. CArrupt, E. Francotte, B. Testa, *Chem. Res. Toxicol.*, 1998, 11, 1521.
 - ²³ I. Argranat, H. Caner, J. Caldwell, *Nature*, 2002, 1, 753.
 - ²⁴ D. J. Birkett, *Clin. Exp. Pharm. Phys.*, 1989, 16, 479.
 - ²⁵ R. Shimazawa, N. Nagai, S. Toyoshima, H. Okuda, *J. Health Sci.*, 2008, 54, 23.
 - ²⁶ B. S. Sekhon, *J. Pestic. Sci.* 2009, 34, 1.
 - ²⁷ E. Brenna, C. Fuganti, S. Serra, *Tet. Asymm.*, 2003, 14, 1.
 - ²⁸ P. Kraft, A. Mannschreck, *J. Chem. Ed.*, 2010, 87, 598.
 - ²⁹ T. J. Leitereg, D. G. Guadagni, J. Harris, T. R. Mon, R. Teranishi, *Nature*, 1971, 230, 455.
 - ³⁰ T. J. Leitereg, D. G. Guadagni, J. Harris, T. R. Mon, R. Teranishi, *J. Agr. Food Chem.*, 1971, 19, 787.
 - ³¹ U. Boesl, A. Bornschlegl, *ChemPhysChem*, 2006, 7, 2085.
 - ³² N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, *Circular Dichroism*, 2. Auflage., Wiley-VCH, New York, 2000.
 - ³³ W. J. Meath, E. A. Power, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 1987, 20, 1945.
 - ³⁴ J. He, A. G. Petrovic, P. L. Polavarapu, *J. Phys. Chem.*, 2004, 108, 20451.
 - ³⁵ D. Kim, T. Baer, *Chem. Phys.*, 2000, 256, 251.
 - ³⁶ W. Al-Basheer, R. M. Pagni, R. N. Compton, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 2293.
 - ³⁷ G. Pescitelli, L. Di Bari, A. M. Caporusso, P. Salvadori, *Chirality*, 2008, 20, 393.
 - ³⁸ E. C. Jorgensen, *Tet. Letters*, 1971, 13, 863.
 - ³⁹ H. G. Brittain, *J. Pharmaceut. Biomed. Anal.*, 1998, 17, 933.
 - ⁴⁰ H. G. Brittain, *Appl. Spe. Rev.*, 2000, 35, 175.
 - ⁴¹ Biot, *Ann. Chim. Phys.*, 1833, 257.
 - ⁴² Biot, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1849, 72, 145.
 - ⁴³ Biot, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1849, 72, 186.
 - ⁴⁴ I. Tinoco, B. Ehrenberg, I. Z. Steinberg, *J. CHem. Phys.*, 1977, 66, 916.
 - ⁴⁵ D. H. Turner, I. Tinoco, Maestre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 13.
 - ⁴⁶ R. Hassey, E. J. Swain, N. I Hammer, D. Venkataraman, M. D. Barnes, *Science*, 2006, 314, 1437.
 - ⁴⁷ G. S. Harms, M. Sonnleitner, G. J. Schütz, H. J. Gruber, Th. Schmidt, *Biophys. J.*, 1999, 77, 2864.
-

- ⁴⁸ T. Lischke, N. Böwering, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, U. Heinzmann, *Phys. Rev. A*, 2004, 70, 022507.
- ⁴⁹ S. Turchini, N. Zema, G. Contini, G. Alberti, M. Alalgia, S. Stranges, G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, T. Prospero, *Phys. Rev. A*, 2004, 70, 014502.
- ⁵⁰ G. A. Garcia, L. Nahon, M. Lebeck, J. C. Houver, D. Doweck, I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2003, 119, 8781.
- ⁵¹ L. Nahon, G. A. Garcia, C. J. Harding, E. Mikajlo, I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 114309.
- ⁵² I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 301.
- ⁵³ A. Ghosh, P. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 173002.
- ⁵⁴ J. D. Byers, H. I. Yee, T. Petralli-Mallow, J. M. Hicks, *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 14643.
- ⁵⁵ P. L. Polavarapu, P. K. Bose, L. Hecht, L. D. Barron, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 11211.
- ⁵⁶ H. G. Breunig, G. Urbasch, P. Horsch, J. Cordes, U. Koert, K. M. Weitzel, *Chem. Phys. Chem.*, 2009, 10, 1199.
- ⁵⁷ P. Horsch, G. Urbasch, K. M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.*, 2011, 225, 1.
- ⁵⁸ C. Lux, T. Baumert, Universität Kassel, persönliche Mitteilung.
- ⁵⁹ E. Hecht, *Optik*, 4. Auflage, Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2005.
- ⁶⁰ E. H. Land, *J. Opt. Soc. Am.*, 1951, 41, 957.
- ⁶¹ W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Ins.*, 1955, 26, 1150.
- ⁶² B. A. Mamyrin, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, 1994, 131, 1.
- ⁶³ B. A. Mamyrin, *Int. J. Mass Spec.*, 2001, 206, 251.
- ⁶⁴ U. Boesl, R. Weinkauff, C. Weickhardt, E. W. Schlag, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, 1994, 131, 87.
- ⁶⁵ R. B. Opsal, K. G. Owens, J. P. Reilly, *Anal. Chem.*, 1985, 57, 1884.
- ⁶⁶ K. Walter, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1985.
- ⁶⁷ U. Boesl, R. Weinkauff, E. W. Schlag, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, 1992, 112, 121.
- ⁶⁸ A. Bornschlegl, C. Logé, U. Boesl, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 447, 187.
- ⁶⁹ P. Horsch, G. Urbasch, K. M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 2378.
- ⁷⁰ S. Feinleib, F. A. Bovey, *Chem. Comm.*, 1968, 978.
- ⁷¹ O. Schnepf, F. Pearson, E. Sharman, *Chem. Comm.*, 1970, 545.
- ⁷² L. O'Toole, P. Brint, C. Kosmidis, G. Boulakis, A. Bolovinos, *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, 1992, 88, 1237.
- ⁷³ L. Singleton, P. Brint, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93, 11.
- ⁷⁴ L. O'Toole, P. Brint, C. Kosmidis, G. Boulakis, A. Bolovinos, *J. Chem. Soc Faraday Trans.*, 1991, 87, 3351.
- ⁷⁵ Phytronix Technologies inc., 4535 Boulevard Wilfried Hamel, Suite 120, Quebec, Canada; www.phytronix.com/.
- ⁷⁶ T.E. Hauler, U.Boesl, S.Kaesdorf, R. Zimmermann *J. Chromatogr. A*, 2004, 1058, 39.
- ⁷⁷ U.Boesl, J.Grottemeyer, K.Walter, E.W.Schlag; *Anal. Instrum.*, 1987, 16, 151.
- ⁷⁸ J. Rink, U. Boesl; *Eur J Mass Spectrom.*, 2003, 9, 23.
- ⁷⁹ C. Logé, A. Bornschlegl, U. Boesl, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, 395, 1631.
- ⁸⁰ R. L. Lipnick, *J. Mol. Struct.*, 1974, 21, 411.
- ⁸¹ C. Logé, A. Bornschlegl, U. Boesl, *Int. J. Mass Spec.*, 2009, 281, 134.
- ⁸² C. Logé, U. Boesl, *Int. ChemPhysChem.*, 2011, im Druck.
- ⁸³ M. Zougagh, P. Aranda, G. Castenada, A. Rios, *Talanta*, 2009, 79, 284.
- ⁸⁴ F. Pulm, J. Schramm, J. Hormes, S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, 1997, 224, 143.
- ⁸⁵ D. E. Bays, D. E. Bays, G. W. Cannon, R. C. Cookson, *J. Chem. Soc. B*, 1966, 885.
- ⁸⁶ T. Suga, K. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1972, 45, 2060.
- ⁸⁷ T. M. Lowry, D. M. Simpson, C. B. Allsop, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1937, 163, 483.
- ⁸⁸ R. E. Ballard, S. F. Mason, G. W. Vane, *Discuss. Faraday Soc.*, 1963, 35, 43.
- ⁸⁹ N. A. Macleod, P. Butz, J. P. Simons, G. H. Grant, C. M. Baker, G. E. Tranter, *Israel J. Chem.*, 2004, 44, 27.
- ⁹⁰ N. A. Macleod, P. Butz, J. P. Simons, G. H. Grant, C. M. Baker, G. E. Tranter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 1432.
- ⁹¹ S. T. Pickard, H. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5741.
- ⁹² K.P. Gross, O. Schnepf, *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 2647.
- ⁹³ P. Brint, E. Meshulam, A. Gedanken, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 109, 383.
- ⁹⁴ M. G. Mason, O. Schnepf, *J. Chem. Phys.*, 1973, 59, 1092.
- ⁹⁵ W. C. Johnson, *Rev. Sci. Ins.*, 1971, 42, 1283.
- ⁹⁶ I. Tinoco, *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 1006.
- ⁹⁷ M. McClain, *Acc. Chem. Res.*, 1974, 7, 129.
- ⁹⁸ R. Li, R. Sullivan, W. Al-Basheer, R. M. Pagni, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 144304.

- ⁹⁹ A. Rizzo, N. Lin, K. Ruud, *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 164312.
- ¹⁰⁰ B. Jansik, A. Rizzo, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 446.
- ¹⁰¹ C. Kosmidis, J. G. Philis, P. Tzallas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 2945.
- ¹⁰² C. Kosmidis, G. Boulakis, A. Bolovinos, P. Tserikis, P. Brint, *J. Mol. Struct.*, 1992, 266, 133.
- ¹⁰³ E. W. G. Diau, C. Kötting, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, 2001, 2, 273.
- ¹⁰⁴ E. W. G. Diau, C. Kötting, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, 2001, 2, 294.
- ¹⁰⁵ E. W. G. Diau, C. Kötting, T. I. Sölling, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, 2002, 3, 57.
- ¹⁰⁶ T. I. Sölling, E. W. G. Diau, C. Kötting, Steven de Feyter, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Chem.*, 2002, 3, 79.
- ¹⁰⁷ J. C. Dalton, K. Dawes, N. J. Turro, D. S. Weiss, J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 7213.
- ¹⁰⁸ R. Becerra, H. M. Frey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1988, 84, 1941.
- ¹⁰⁹ C. Y. Mok, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 1432.
- ¹¹⁰ P. L. Müller-Remmers, P. C. Mishra, K. Jug, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 2538.
- ¹¹¹ R. Becerra, H. M. Frey, *Int. J. Chem. Kin.*, 1990, 22, 175.
- ¹¹² S. K. Kim, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 477.
- ¹¹³ J. C. Dalton, N. J. Turro, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1970, 21, 499.
- ¹¹⁴ S. de Feyter, E. W. G. Diau, A. H. Zewail, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 260.
- ¹¹⁵ B. Viskolcz, G. Lendvai, T. Körtvélyesi, L. Seres, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3006.
- ¹¹⁶ D. C. Tardy, *Int. J. Chem. Kin.*, 1974, 6, 291.
- ¹¹⁷ K. W. Watkins, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 2938.
- ¹¹⁸ A. S. Gordon, D. C. Tardy, R. Iretton, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 1400.
- ¹¹⁹ K. W. Watkins, D. R. Lawson, *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 1632.
- ¹²⁰ K. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6355.
- ¹²¹ W. C. Agosta, W. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3947.
- ¹²² Q. Zhong, D. A. Steinhurst, A. P. Baronavski, J. C. Owrutsky, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 370, 609.
- ¹²³ S. A. Buzza, E. M. Snyder, D. A. Card, D. E. Folmer, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 7425.
- ¹²⁴ J. C. Owrutsky, A. P. Baronavsky, *J. Chem. Phys.*, 1998, 108, 6652.
- ¹²⁵ J. C. Owrutsky, A. P. Baronavsky, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 11206.
- ¹²⁶ Q. Zhong, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 192.
- ¹²⁷ A. P. Baronavsky, J. C. Owrutsky, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 333, 36.
- ¹²⁸ W. K. Chen, J. W. Ho, P. Y. Cheng, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 415, 291.
- ¹²⁹ A. T. Lebedev, R. N. Hayes, J. H. Bowie, *Rapid Comm. Mass Spec.*, 1991, 5, 160.
- ¹³⁰ M. Baba, H. Shinohara, N. Hishi, N. Hirota, *Chem. Phys.*, 1984, 83, 221.
- ¹³¹ J. C. Traeger, C. E. Hudson, D. J. McAdoo, *Org. Mass Spec.*, 1989, 24, 230.
- ¹³² D. R. Nesselrodt, T. Baer, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 2497.
- ¹³³ G. Eadon, J. Diekman, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6205.
- ¹³⁴ C. E. Hudson, D. J. McAdoo, *J. Am. Soc., Mass Spec.*, 1996, 7, 1251.
- ¹³⁵ A. N. H. Yeo, R. G. Cooks, D. H. Williams, *Chem. Comm.*, 1968, 21, 1269.
- ¹³⁶ A. B. Delfino, A. Buchs, *Org. Mass Spec.*, 1974, 9, 459.
- ¹³⁷ H. E. Audier, J. C. Tabet, M. Fetizon, *Helv. Chim. Act.*, 1985, 68, 903.
- ¹³⁸ W. Carpenter, A. M. Duffield, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 160.
- ¹³⁹ J. Seibl, T. Gäumann, *Helv. Chim. Act.*, 1963, 318, 2857.
- ¹⁴⁰ D. H. Williams, H. Budzikiewicz, Z. Pelah, C. Djerassi, *Mh. Chem.*, 1964, 95, 166.
- ¹⁴¹ N. M. M. Nibbering, T. J. de Boer, *Org. Mass Spec.*, 1968, 1, 365.
- ¹⁴² H. Budzikiewicz, G. Drabner, C. Hammes, *Org. Mass Spec.*, 1993, 28, 1326.
- ¹⁴³ M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spec.*, 2000, 200, 545.
- ¹⁴⁴ R. Weinkauff, K. Walter, U. Boesl, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 141, 267.
- ¹⁴⁵ K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 1914.
- ¹⁴⁶ K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 155, 8.
- ¹⁴⁷ Ch. Cha, R. Weinkauff, U. Boesl, *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 5224.
- ¹⁴⁸ U. Boesl, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 2949.
- ¹⁴⁹ X. Ripoché, I. Dimicoli, J. Le Calvé, F. Piuze, R. Botter, *Chem. Phys.*, 1988, 124, 305.
- ¹⁵⁰ R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 6191.
-

¹⁵¹ K. Walter, R. Weinkauf, U. Boesl, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett., 1989, 155, 8.

¹⁵² P. N. T. Van Velzen, W. J. Van der Hart, Chem. Phys., 1981, 61, 325.
