

Masterarbeit

„Untersuchung des photoneninduzierten
Fluoreszenzspektrums ausgewählter Terpene
und ihrer relativen
Ionisationswechselwirkungsquerschnitte nach
resonanter Innerschalenanregung“

Benjamin Kambs

Kassel, 29. April 2013

Durchgeführt in der Arbeitsgruppe Experimentalphysik IV der
Universität Kassel unter Anleitung von Prof. Dr. A. Ehresmann

Kartoffeln halbieren und mit Salz bestreuen. Für ca. dreißig Minuten in den Backofen. Fertig.

(Autor unbekannt)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Chiralität	3
2.1.1	Chiralität aus chemischer Sicht	4
2.1.2	Aus physikalischer Sicht	8
2.2	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	10
2.3	Molekülmodellierung durch Kraftfelder	13
3	Experiment	17
3.1	Untersuchte Substanzen	17
3.2	Verwendete Photonenquelle	19
3.3	Photoneninduzierte Fluoreszenzspektrometrie	21
3.4	Targetkammer	22
4	Datenanalyse	27
4.1	Relative Ionisationswechselwirkungsquerschnitte und Fluoreszenzanregungs- funktion	27
4.2	Dispergierte Fluoreszenzspektren	32
5	Ergebnisse und Diskussion	37
5.1	Absorptionsstrukturen	37
5.2	Dispergierte Fluoreszenzspektren	44

5.3	Zirkulardichroismus	45
6	Zusammenfassung und Ausblick	49
	Abbildungsverzeichnis	i
	Tabellenverzeichnis	iii
	Literaturverzeichnis	v

1 Einleitung

Die sterischen Eigenschaften eines Moleküls haben einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität mit anderen Substanzen. Ist dessen Atomgerüst so aufgebaut, dass es nicht seinem eigenen Spiegelbild entspricht, so wird es der Klasse der chiralen Moleküle zugeordnet. Eine Vielzahl der in biologischen Systemen vorkommenden organischen Substanzen ist chiral. Entsprechend ist die Reaktion biologischer Systeme mitunter drastisch von der Chiralität des Wechselwirkungspartners abhängig.

Die Untersuchung chiraler Substanzen spielt insbesondere für biologische und medizinische Anwendungen eine große Rolle, stellt aber zugleich Physiker sowie Chemiker vor eine große Herausforderung. Die Unterscheidung der Enantiomere eines chiralen Moleküls gelingt nur über die Wechselwirkung mit ebenfalls chiralen Sonden. Die Unterschiede in den Antworten beider Enantiomere liegen dabei im Bereich weniger Prozente. Somit erfordert deren Detektion eine hohe quantitative Präzision.

Diese Schwierigkeiten haben dazu geführt, dass bisher keine Methoden entwickelt wurden, welche einen einfachen Zugang zur enantioselektiven Untersuchung chiraler Substanzen bietet. Aus diesem Grund haben sich mehrere Forschergruppen aus Hessen zum sogenannten ELCH-Projekt (Abk. für *Elektronendynamik chiraler Systeme*) zusammengefunden. Das Projekt vereint unterschiedliche Expertisen aus dem Bereich der Anregung von molekularen Systemen mit Synchrotron-, Teilchen- sowie Laserstrahlung und der Detektion von Elektronen, Ionen sowie Photonen. Als Teil dieses Projektes soll die bereits etablierte Methode der photoneninduzierten Fluoreszenzspektrometrie (kurz PIFS) ange-

wendet werden, um chirale Systeme zu untersuchen. Für diese Methode werden die zu untersuchenden Moleküle in der Regel mit Synchrotronstrahlung im Bereich ihrer Innerschalenresonanzen angeregt.

Ziel dieser Arbeit war es einfache chirale Substanzen mit dem PIFS-Aufbau zu untersuchen. Ausgewählt wurden dafür 4 verschiedene Moleküle der Klasse der Terpene: Carvon, α -Pinen, Limonen und Fenchon. Da die Struktur der Innerschalenresonanzen dieser Moleküle bisher vollkommen unbekannt ist, wurden sie über eine einfache Messung des relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnittes untersucht. Die gewonnenen Kenntnisse wurden dann genutzt, um bei resonanter Anregung dispergierte Spektren der Fragmentfluoreszenzen aufzunehmen.

2 Grundlagen

2.1 Chiralität

Chiralität beschreibt Objekte, für die sich keine Ebene finden lässt, an welcher sie unter Spiegelung unverändert bleiben. Somit ist sie eine dem System inhärente Symmetrieeigenschaft. Ob ein Molekül chiral ist, entscheidet der Aufbau seines Kerngerüsts. Die Wechselwirkung mit dem Kernpotential prägt dabei delokalisierten Molekülorbitalen diese Chiralität ebenfalls auf. Stark lokalisierte Orbitale hingegen bleiben achiral. Soll die Elektronendynamik solcher Moleküle auf Anzeichen von Chiralität hin untersucht werden, so ist leicht einsichtig, dass eben diese chiralen, delokalisierten Molekülorbitale bei entsprechenden Prozessen beteiligt sein müssen.

Im Folgenden soll daher geklärt werden, unter welchen Voraussetzungen ein Molekül chiral ist, wie sich dies schnell erkennen lässt und welcher Nomenklatur sich bedient wird, um chirale Moleküle zu kennzeichnen. Außerdem wird ihr Verhalten bei Wechselwirkung mit unterschiedlichen Systemen betrachtet. Dabei stellt sich heraus, dass sich charakteristische Eigenschaften chiraler Moleküle nur in der Umgebung ebenfalls chiraler Systeme zeigen. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Wechselwirkung mit zirkular polarisiertem Licht gelegt.

2.1.1 Chiralität aus chemischer Sicht

Die Vierbindigkeit der Kohlenstoffatome in organischen Substanzen und ihre Fähigkeit homonukleare, kovalente Bindungen einzugehen führt dazu, dass sich praktisch beliebig große und komplexe Kohlenstoffgerüste ausbilden können, die oft chiral sind. Dabei entstehen häufig isomere Verbindungen, also Moleküle, welche zwar die gleiche Summenformel haben, sich aber in ihrem Aufbau unterscheiden [VS11]. Dies kann zum einen ihre Strukturformel (Konstitutionsisomerie), aber ebenso die räumliche Anordnung ihrer Atomgruppen bei gleicher Struktur (Stereoisomerie) betreffen. Stereoisomere werden weiterhin unterteilt in Enantiomere und Diastereomere (vgl. auch mit der Übersicht in Abbildung 2.1). Während sich Diastereomere durch keine Symmetrieoperation (Translation, Rotation oder Spiegelung) zur Deckung bringen lassen, können Enantiomere durch eine Spiegelung ineinander überführt werden. Enantiomere treten somit immer paarweise auf.

Es sei darauf hingewiesen, dass Enantiomere immer chiral sind, während Diastereomere nicht chiral sein müssen, es aber sein können. Die Diastereomerie zweier Moleküle schließt lediglich aus, dass sie sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten.

In der organischen Chemie gibt es neben der Suche nach einer Spiegelsymmetrieebene ein weiteres Entscheidungskriterium für die Chiralität eines Moleküls: Sind alle vier Liganden eines Kohlenstoffatoms paarweise unterschiedlich, so wird es als Stereozentrum bezeichnet. Jedes Molekül, das genau ein Stereozentrum besitzt, ist chiral. Der Prototyp eines solchen Moleküls ist ein dreifach unterschiedlich halogeniertes Methan (siehe Abbildung 2.1 unter Enantiomerie). Dieses bildet in der organischen Chemie das einfachst mögliche chirale Molekül.

Allerdings ist das Vorhandensein eines Stereozentrums nicht äquivalent zur Chiralität. So gibt es zum Beispiel axiale Chiralität, bei der die Verteilung der Liganden um eine bestimmte Achse dazu führt, dass das Molekül chiral wird (erstmalig beschrieben in

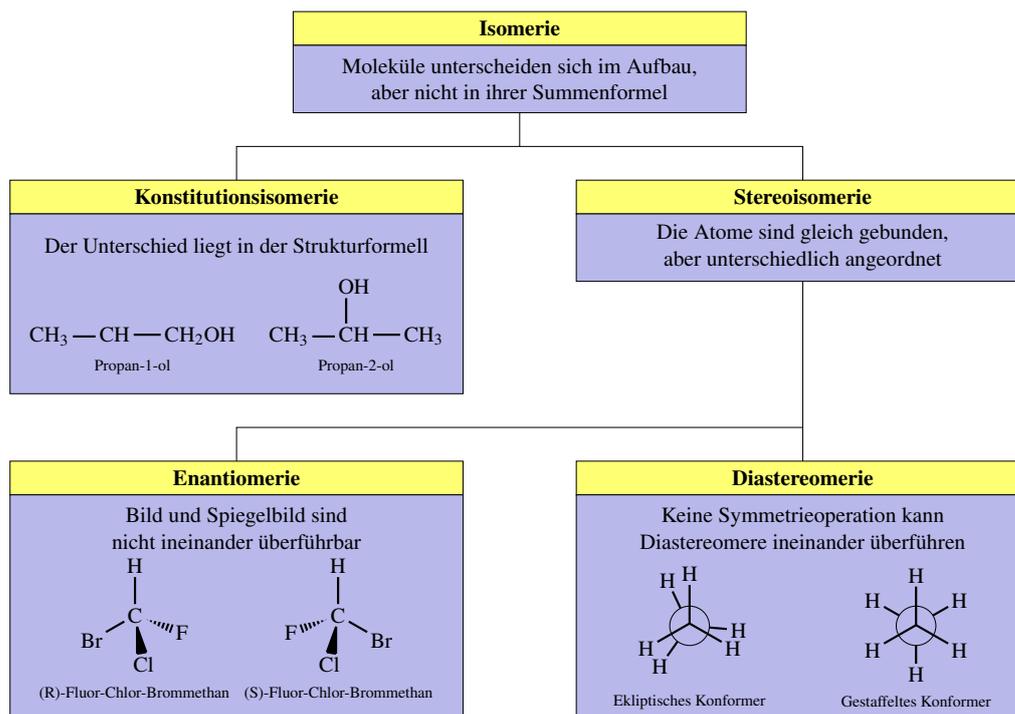


Abbildung 2.1: Dargestellt sind unterschiedliche Formen der Isomerie und ihre Beziehungen untereinander. Das Beispiel zur Diastereomerie stellt die Konformere des Ethans in der Neumannprojektion dar. Konformerie bezeichnet Stereoisomere, die durch Rotation von Molekülgruppen um drehbare Bindungen hervorgehen. Abbildung gemäß [VS11].

[KS21]). Der prominenteste Vertreter dieser Klasse ist die DNS, die durch ihre helikale Struktur chiral wird. Auf der anderen Seite können Moleküle mit mehreren Stereozentren auch achiral sein (vgl. Abbildung 2.2). Eine allgemeine Betrachtung von Chiralität erfolgt mit Hilfe der Gruppentheorie (siehe z.B. [Wei78]). In der Strukturformel der Moleküle werden Stereozentren gewöhnlich durch einen hochgestellten Stern gekennzeichnet (vgl. Abbildung 2.2).

Zur Unterscheidung der Enantiomere können mehrere Kriterien herangezogen, die sich jeweils in ihrer Benennung niederschlagen. Die einfachste, aber recht willkürliche, ist die Unterscheidung über ihre optische Aktivität: Chirale Moleküle können die Polarisations-ebene linear polarisierten Lichtes drehen, wobei beide Enantiomere die Ebene in eine unterschiedliche Richtung bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lichtes drehen (für eine genauere Beschreibung sei auf den nächsten Abschnitt verwiesen). Geschieht die Dre-

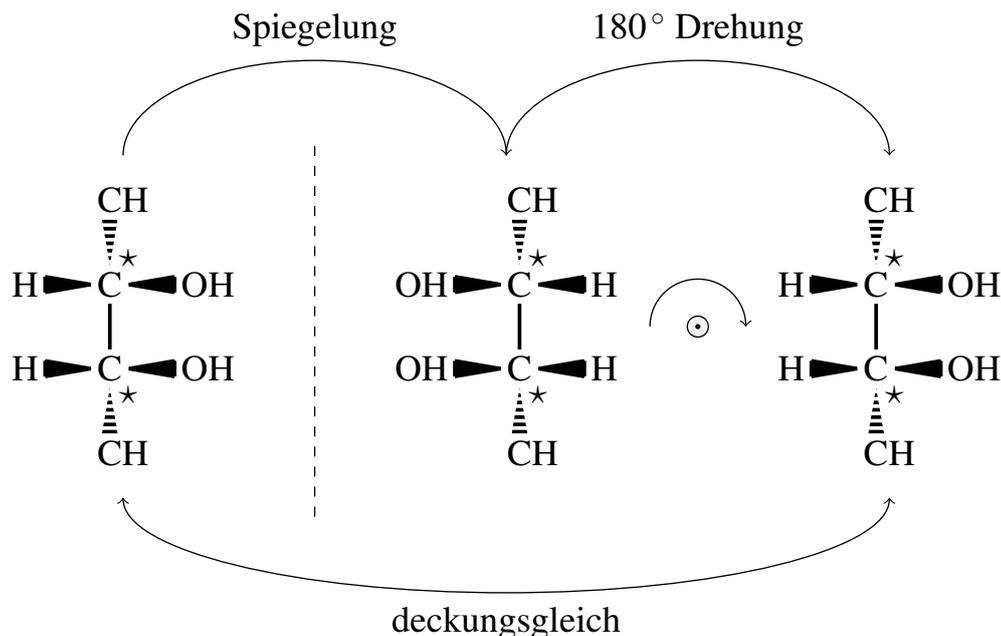


Abbildung 2.2: Moleküle mit mehreren Stereozentren müssen nicht chiral sein. Das Spiegelbild des 1,2-Ethan-diol kann durch die dargestellte Drehung wieder in seine Ursprungsform gebracht werden. Trotz vorhandener Stereozentren ist dieses Molekül also nicht chiral.

lung im Uhrzeigersinn, wird das Enantiomer als rechtsdrehend bezeichnet und es wird willkürlich (+)-Enantiomer genannt. Entsprechend werden Enantiomere, die gegen den Uhrzeigersinn drehen, als linksdrehend beziehungsweise (-)-Enantiomer bezeichnet.

Die Bezeichnung gemäß der optischen Aktivität steht in keinem Zusammenhang mit der Geometrie der optischen Zentren und kann daher nicht einfach der sterischen Anordnung der Liganden entnommen werden. Für eine zweifelsfreie Benennung der Enantiomere anhand ihrer absoluten Konfiguration wurden von IUPAC (engl. Abk. für *International Union of Pure and Applied Chemistry*) die sogenannten R-S-Sequenzregeln eingeführt [CK76]. Dafür wird jedem Liganden eines sterischen Zentrums eine Wertigkeit a, b, c oder d zugeordnet. Anschließend wird das Molekül so gedreht, dass Atom d vom Betrachter wegzeigt (vgl. Abbildung 2.3). Verläuft der Übergang von a über b nach c nun mit dem Uhrzeigersinn, so wird das Enantiomer als R-Form bezeichnet (R für lateinisch *rectus*, rechts). Für einen Übergang gegen den Uhrzeigersinn, wird es als S-Form bezeichnet (S

für lateinisch *sinister*, links).

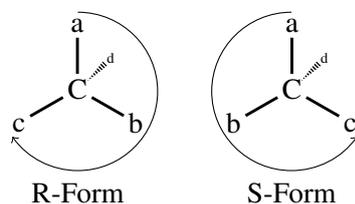


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der RS-Sequenzregel: sind den Atomen die korrekten Wertigkeiten von a bis d zugeordnet, wird der Drehsinn von von a über b nach c betrachtet. Für eine genauere Erläuterung, siehe Text.

Mit Hilfe der folgenden 3 Regeln lassen sich die Wertigkeiten der Liganden eindeutig bestimmen. Ebenso wird durch diese Regeln garantiert, dass eine absolute Ordnung der Wertigkeit entsteht, d.h. eine Wertigkeit tritt nicht mehrfach auf:

1. Die Wertigkeit steigt mit der Ordnungszahl des direkt am sterischen Zentrum gebundenen Atoms des Liganden.
2. Haben zwei Liganden nach der ersten Regel die gleiche Wertigkeit, werden die weiteren Bindungen des Liganden nach der gleichen Regeln so lange weiter bewertet, bis sich beide Liganden in ihrer Wertigkeit unterscheiden.
3. Gibt es eine Doppel- oder Dreifachbindung innerhalb einer Kette, so werden beide beteiligten Kohlenstoffatome in ihrer Wertigkeit doppelt beziehungsweise dreifach bewertet.

Die Methode der Fischer-Projektion führt zu einer weiteren Nomenklatur für chirale Moleküle und benennt die Enantiomere mit D bzw. L [Mos96].

2.1.2 Aus physikalischer Sicht

Für eine Untersuchung chiraler Substanzen ist es offensichtlich notwendig Effekte auszunutzen, welche in der Lage sind zwischen deren beiden Enantiomeren zu unterscheiden. Dabei zeigt sich, dass lediglich die Wechselwirkung mit anderen chiralen Systemen zu unterschiedlichen Antworten der Enantiomere führt. Eine grundlegende Arbeit, welche eine Theorie zur optischen Aktivität entwickelt, wurde von Rosenfeld angefertigt [Ros29].

Optische Aktivität bezeichnet, wie oben erwähnt, die Fähigkeit chiraler Moleküle die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes zu drehen. Linear polarisiertes Licht kann als Summe eines links- und eines rechtszirkular polarisierten Lichtfeldes geschrieben werden, wobei die Polarisationssebene von der relativen Phase der beiden Teilwellen abhängt [Dem13]. Zirkular polarisiertes Licht stellt selbst ein chirales Objekt dar. Der räumliche Verlauf des elektrischen Feldvektors beschreibt dieselbe helikale Struktur wie die oben erwähnte DNA und weist somit eine axiale Chiralität auf. Es lässt sich zeigen, dass linkszirkular polarisiertes Licht beim Durchgang durch ein Enantiomer einem anderen Brechungsindex n_L unterliegt als rechtszirkular polarisiertes Licht (Brechungsindex n_R). Dies hat zur Folge, dass die beiden zirkular polarisierten Anteile linear polarisierten Lichtes beim Durchgang durch ein chirales Medium proportional zur Differenz $n_L - n_R$ relativ zueinander verzögert werden. Die Polarisationssebene des Lichtes wird also gedreht.

Die quantenmechanische Beschreibung der optischen Aktivität bedient sich der Verknüpfung zwischen dem Brechungsindex und der Absorption einer Substanz gemäß der Kramers-Kronig-Relation [Kro26]. Brechungsindex und Absorptionskoeffizient sind demnach Hilbertpaare. Gerät ein System in Resonanz ändert sich auch gleichzeitig dessen Brechungsindex sehr stark. Die für die optische Aktivität entscheidende Differenz der Brechungsindizes steht damit im direkten Zusammenhang mit der Differenz der Absorptionswechselwirkungsquerschnitte σ beider Polarisierungen. Ein entsprechender Ausdruck für die molare Extinktionsdifferenz ist in [Sol11] zu finden. Der Zusammenhang der Extinktion mit dem Absorptionswechselwirkungsquerschnitt ist in [Lak06] zu finden. Somit

ergibt sich

$$\sigma(\omega) \propto \sum_{ij} g_{ij}(\omega) |V_{ij}|^2 \quad (2.1)$$

Die Summe verläuft über alle möglichen durch i und j indizierten Zustände des Systems. Die Übergangsmatrixelemente V_{ij} geben zunächst für beliebige Übergänge i - j deren Wahrscheinlichkeit an, wobei die Funktion $g_{ij}(\omega)$ des Übergangs und ω die Kreisfrequenz des Lichtfeldes beschreiben.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten V_{ij} ergeben sich aus der Wechselwirkung der ungestörten Zustände $|i\rangle$ und $|j\rangle$ aus $V_{ij} = \langle i | \hat{V}(t) | j \rangle$, wobei der Störoperator durch

$$\hat{V} = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E} - \hat{\vec{m}} \cdot \vec{B} \quad (2.2)$$

gegeben ist. Hierfür ist das Lichtfeld in eine Taylorreihe entwickelt worden, wobei nur der elektrische Dipolterm $-\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}$ sowie der magnetische Dipolterm $-\hat{\vec{m}} \cdot \vec{B}$ berücksichtigt werden. Die Vektoren \vec{E} und \vec{B} beschreiben den elektrischen beziehungsweise magnetischen Anteil des Lichtfeldes. Die Operatoren des elektrischen und magnetischen Dipolmomentes $\hat{\vec{\mu}}$ und $\hat{\vec{m}}$ des Moleküls werden durch

$$\hat{\vec{\mu}} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (2.3)$$

$$\hat{\vec{m}} = \sum_i \frac{q_i}{2m_i} (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

gegeben, wobei m_i , q_i , \vec{r}_i und \vec{p}_i Masse, Ladung, Ort und Impuls des i 'ten Teilchens sind. Wenn keine externen Magnetfelder angelegt werden, ergibt sich die Differenz aus den Absorptionswechselwirkungsquerschnitten damit zu

$$\Delta\sigma(\omega) = \sigma_L(\omega) - \sigma_R(\omega) \propto \sum_{ij} g_{ij}(\omega) R_{ij} \quad (2.6)$$

Hier ist $R_{ij} = \Im(\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{m}_{ij})$ die optische Rotationsstärke des Moleküls mit $\vec{\mu}_{ij}$ und \vec{m}_{ij}

den Elementen der entsprechenden Dipolmatrizen. Symmetrieargumentationen zeigen, dass die optische Rotationsstärke nur ungleich Null sein kann, wenn chirale Moleküle betrachtet werden [NBW94]. Gleichung (2.6) beschreibt den sogenannten Zirkulardichroismus (Abk. CD für engl. *circular dichroism*) in der Absorption zirkular polarisierten Lichtes. Der Zirkulardichroismus ist eine zentrale Größe bei der Untersuchung chiraler Moleküle. Allgemein werden CD-Signale als Differenz der Antworten eines Enantiomers auf Wechselwirkung mit den beiden chiralen Formen eines anderen Systems durch

$$CD = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-} \quad (2.7)$$

ausgedrückt, wobei I_{\pm} jeweils die gemessenen Intensitäten für die Wechselwirkung mit den Enantiomeren des Wechselwirkungspartners beschreibt. Diese Effekte können in der Absorption aber auch in der Emission von Licht unterschiedlicher zirkularer Polarisation auftreten.

2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind proportional zu den Röntgenstrahlungsabsorptionsspektren der entsprechenden Moleküle unter den Annahmen kleiner, konstanter Teilchendichten (siehe Abschnitt 4) und, dass jede Absorption zu einer Fragmentation führt. Da die gemessenen Strukturen aus anderen Experimenten bisher nicht bekannt sind, ist es von großem Interesse die Spektren mit einer passenden Theorie beschreiben zu können.

Die große Schwierigkeit der Spektrenberechnung dieser Moleküle liegt in ihrer Größe. So hat zum Beispiel Limonen 26 Kerne mit insgesamt 76 Elektronen. Um lediglich den Grundzustand des Moleküls zu beschreiben, werden somit schon über 450 Koordinaten benötigt. Einfache Hartree-Fock-Rechnungen gelangen hier sehr schnell an ihre Grenzen. Eine übliche Abhilfe schafft die *frozen-core* Näherung (engl. für *eingefrorener Kern*),

bei der alle Kernelektronen aus der Dynamik bei Wechselwirkung mit externen Feldern ausgeschlossen werden. Da hier aber gerade Innerschalenanregungen betrachtet werden, kommt diese Möglichkeit nicht in Frage. Eine weitere Möglichkeit die Freiheitsgrade des Systems erheblich zu reduzieren bietet die Dichtefunktionaltheorie.

Durch eine Erweiterung der gewöhnlichen Dichtefunktionaltheorie können auch zeitabhängige Störungen des Systems betrachtet und somit unter anderem auch die gesuchten Absorptionsspektren berechnet werden. Die üblichen Gleichungen verändern sich dadurch nur geringfügig. Daher sollen die wesentlichen Ideen der Dichtefunktionaltheorie direkt am zeitabhängigen Beispiel vorgestellt werden. Diese wurde bereits in mehreren Arbeiten erfolgreich bei der Berechnung von K-Schalen-Absorptionsspektren erprobt (siehe z.B [DPN08a]).

Die wichtigste Größe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (kurz TD-DFT für engl. *time-dependent density functional theory*) ist die Elektronendichte $n(\vec{r}, t)$. Ihre Bedeutung gewinnt sie durch das Runge-Gross Theorem [RG84], welches besagt, dass ein gegebenes zeitabhängiges Potential $V(\vec{r}, t)$ nicht nur zu einer eindeutigen Elektronendichte führt, sondern auch jeder Elektronendichte eindeutig ein Potential zugeordnet werden kann. Ist also die Elektronendichte bekannt, so kann folglich jede Systemeigenschaft aus ihr bestimmt werden.

Die zentrale Idee, aus welcher letztlich die Dichtefunktionaltheorie erwächst, wurde von Kohn und Sham formuliert [KS65]: Da die analytische Lösung der Schrödingergleichung gerade durch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander unmöglich wird, ist es sinnvoll ein Potential V_{KS} einzuführen, welches die selbe Elektronendichte wie das betrachtete System liefert, allerdings für wechselwirkungsfreie Elektronen gilt. Entsprechend dem Runge-Gross-Theorem ist dieses Potential eindeutig. In diesem Fall lässt sich eine zeitabhängige Schrödingergleichungen der Form

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{KS}}(\vec{r}, t) \right] \varphi_i(\vec{r}, t) \quad (2.8)$$

herleiten. Ihre Lösungen φ_i sind die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale. Aus ihnen ergibt sich die Elektronendichte zu

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r}, r)|^2 \quad (2.9)$$

Das Potential V_{KS} wird üblicher Weise in der Form

$$V_{\text{KS}}(\vec{r}, t) = V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}, t) + V_{\text{XC}}(\vec{r}, t) \quad (2.10)$$

separiert, wobei V_{ext} ein externes Potential wie z.B. ein Lichtfeld und V_{Hartree} die klassische Coulombwechselwirkung beschreiben. Das Potential V_{XC} beinhaltet alle nicht trivialen Austausch- und Korrelationseffekte, die aus der Wechselwirkung der Elektronen resultieren. Es stellt ein Funktional der Elektronendichte dar und muss mit Hilfe von dem System angepassten Näherungen aufgestellt werden, worin auch die eigentliche Schwierigkeit des Verfahrens liegt. Die Lösung der Schrödingergleichung (2.8) wird dann mittels einer selbstkonsistenten Rechnung aufgefunden.

Für wenig intensive Lichtfelder genügt es in der Regel sich auf lineare Effekte in der Wechselwirkung zwischen Molekül und Lichtfeld zu beschränken. Durch eine einfache Taylorentwicklung der Störung sowie der Elektronendichte, ergibt sich der Ausdruck

$$n^{(1)}(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) v^{(1)}(\vec{r}', \omega) d^3r \quad (2.11)$$

wobei hier $n^{(1)}(\vec{r}, \omega)$ und $v^{(1)}(\vec{r}', \omega)$ die linearen Entwicklungskoeffizienten der Elektronendichte sowie des externen Potentials im Fourierraum darstellen. Der linearen Antwortfunktion des Systems $\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ lassen sich dessen Anregungsenergien entnehmen. Für ein System nicht wechselwirkender Elektronen ergibt sich entsprechend die Antwortfunktion χ_{KS} , welche gemäß [PGG96] direkt mit χ in Verbindung steht und ebenfalls über eine selbstkonsistente Rechnung gewonnen werden kann.

2.3 Molekülmodellierung durch Kraftfelder

Wie eben beschrieben werden die Elektronenorbitale, welche in die Dichtefunktionalrechnungen eingehen, aus Wellenfunktionen aufgebaut, die an den Atomen zentralisiert sind. Wenn die Molekülgeometrie nicht in den Optimierungsprozess der Dichtefunktionalrechnungen einbezogen werden soll, muss sie also als bekannt vorgegeben werden. Für diese Arbeit wurde die Methode der Molekülmodellierung mit Hilfe von Kraftfeldern gewählt. Sie basiert nicht wie in der Quantenmechanik üblich auf dem Auffinden der räumlichen Verteilung der Elektronendichte, sondern bedient sich viel mehr der klassischen Mechanik [BL82]: Die Atome werden als Massenpunkte angenommen, die über genäherete Kräfte aneinander gebunden sind. Die Minimierung der zugehörigen Potentialenergie-Hyperfläche $E(\vec{\eta})$ liefert dann schließlich die Molekülgeometrie, wobei $\vec{\eta}$ den Parametersatz beschreibt, der die wichtigsten Freiheitsgrade des Moleküls abdeckt.

Die Hauptaufgabe von Kraftfeldrechnung besteht im Auffinden geeigneter Energieterme für das vorliegende Problem. Ein großer Vorteil besteht in der Möglichkeit die Terme derart aufzustellen, dass aus der Lösung Größen wie Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionen direkt ablesbar sind. Entsprechend ist der übliche Ansatz für die Potentialenergie-Hyperfläche gegeben durch

$$E = E_s + E_b + E_\omega + E_{nb} \quad (2.12)$$

Der Energieterm E_s beschreibt den Beitrag hinsichtlich der Bindungslängen r_{ij} zwischen den Atomen i und j (vgl. Abbildung 2.4), wohingegen E_b den Bindungswinkel Φ_{ijk} zwischen den Bindungen von Atom i über j zu k Rechnung trägt. Der letzte bindungsrelevante Term E_ω beschreibt die Torsionsenergie bei Torsion um den Winkel η_{ijkl} der Bindung zwischen den Atom j und k . Es macht nur Sinn von einer Torsion zu sprechen, wenn die beiden Atome der tordierten Bindung jeweils Liganden besitzen, die gegeneinander verdreht werden können. Entsprechend beschreiben die Indizes i und l diese Liganden. Generell werden die bindungsrelevanten Größen als Taylorentwicklungen um Gleichge-

wichtspunkte eines bestimmten Referenzmoleküls betrachtet. Der Term E_{nb} steht kollektiv für alle Energiebeiträge, die nicht zu den Bindungen beitragen. In jedem Fall trägt dieser Term aber der Coulombabstoßung Rechnung. Je nach gewählter Kraftfeldkonstruktion sehen die übrigen Beiträge unterschiedlich aus.

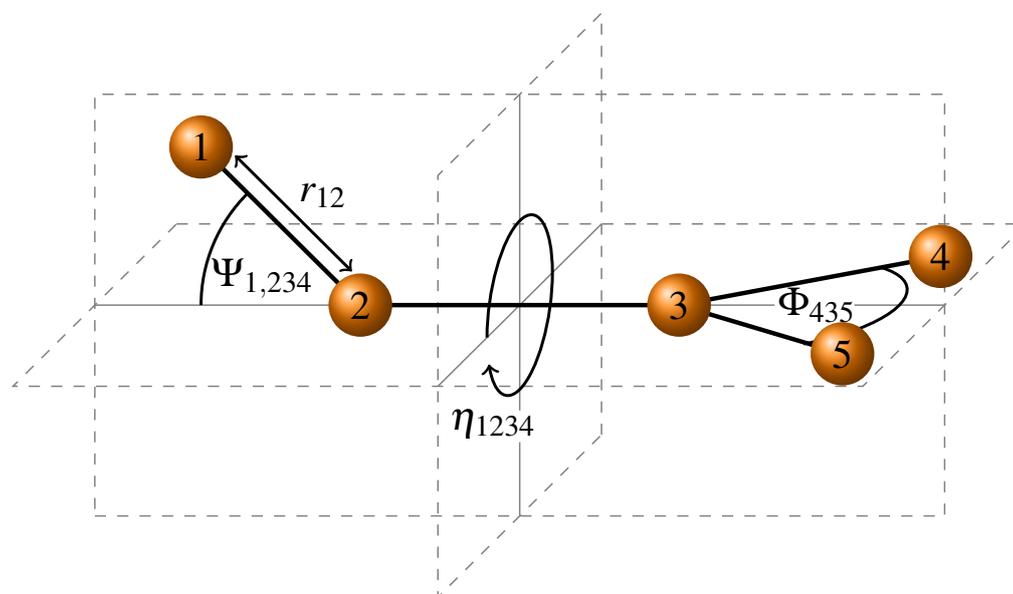


Abbildung 2.4: Veranschaulichung der wesentlichen bindungsrelevanten Parameter, die in das MMFF94 Kraftfeld eingehen: Die Bindungslängen r_{ij} , die Bindungswinkel Φ_{ijk} , die Torsion η_{ijkl} sowie der Wilsonwinkel $\Psi_{i,jkl}$.

Für die vorliegenden Moleküle wurde MMFF94 (engl. Abk. für *Merck Molecular Force Field 1994*) gewählt. Wie in [Hal96] beschrieben wurde bei der Konstruktion des Kraftfelds vor allem Wert auf die Gültigkeit für organische Moleküle gelegt. Darüber hinaus wurde das Kraftfeld für die Bestimmung unterschiedlicher Konformere optimiert, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, mit der angeregte Vibrationsmoden berechnet werden können. Somit sollten die Ergebnisse nur für Rechnungen mit dem Vibrationsgrundzustand des Moleküls genutzt werden.

Das Kraftfeld von MMFF94 setzt für E_s eine Entwicklung des Morsepotentials bis zum vierten Grad an. Für E_b wird ein Polynom dritten Grades eingesetzt. Der Torsionsterm E_ω wurde von anderen Kraftfeldkonstruktionen übernommen, wie in [AYL89] beschrieben. Zusätzlich wird noch eine Kopplung zwischen dem Bindungswinkel Φ_{ijk} und den

Bindungslängen r_{ij} und r_{jk} über Terme berücksichtigt, die sich linear zu diesen Größen verhalten. Letztlich werden die bindungsrelevanten Terme um den Wilson-Winkel $\Psi_{i,jkl}$ ergänzt, welcher den Winkel zwischen der Bindung $i-j$ und der aus den Atomen i, j und k aufgespannten Ebene beschreibt (vgl. Abbildung 2.4). Der nicht bindungsrelevante Term E_{nb} berücksichtigt neben der Coulomb- außerdem van-der-Waals-Wechselwirkungen.

3 Experiment

Das in dieser Arbeit vorgestellte Experiment wurden am Strahlrohr UE56/2 bei BESSY II in Berlin mit dem Aufbau für photoneninduzierte Fluoreszenzspektrometrie (PIFS) innerhalb einer Strahlzeit im Februar/März 2012 durchgeführt. Während dieser Strahlzeit wurden 4 verschiedene chirale, organische Substanzen der Klasse der Terpene untersucht: Carvon, Fenchon, Limonen und α -Pinen. Das Ziel waren Messungen der Absorptionsstruktur der Moleküle in der Nähe der K-Schalen-Resonanzen, die Fragmentfluoreszenz nach Anregung einzelner, ausgewählter Resonanzen, sowie CD-Effekte in Absorption und Fluoreszenz zu beobachten. Die Details über die Umsetzung des Experiments werden im Folgenden näher betrachtet.

3.1 Untersuchte Substanzen

Die Strukturformeln der Substanzen sind in Abbildung 3.1 aufgeführt. Die Symmetriezentren der Moleküle sind durch Sterne gekennzeichnet. Die an Stelle der Kohlenstoffatome eingezeichneten Ziffern stellen eine Nummerierung dar, auf die im Rahmen der theoretischen Rechnungen zu den Absorptionsspektren zurückgegriffen wird.

Die Herausforderung, die chirale Substanzen mit sich bringen, liegt in ihrem Aggregatzustand. Wie im Grundlagenkapitel erwähnt, finden sich chirale Substanzen meist unter den organischen Verbindungen wieder. Da diese in der Regel groß und weit verzweigt sind,

sind die meisten chiralen Moleküle fest oder zumindest flüssig. Für Experimente in der Gasphase ist es daher nötig möglichst kleine Moleküle mit einem hohen Partialdruck zu finden. Durch zusätzliches Heizen des Probenreservoirs wurde der Partialdruck weiterhin erhöht. So lässt sich der z.B. der Partialdruck von Limonen durch Erhitzen von 2 mbar bei 20°C auf 11 mbar bei 50°C erhöhen [ges13]. Die ausgewählten Terpene stellen einen guten Kompromiss aus möglichst hohem Partialdruck und leichtem Zugang dar. Kleinere chirale Substanzen mit besseren physikalischen Eigenschaften wie das in Abbildung 2.1 gezeigte dreifach halogenierte Methan sind schwer zu finden. Insbesondere die Herstellung enantiomerenreiner Substanzen ist mit einem hohen Aufwand verbunden und macht die Proben sehr teuer.

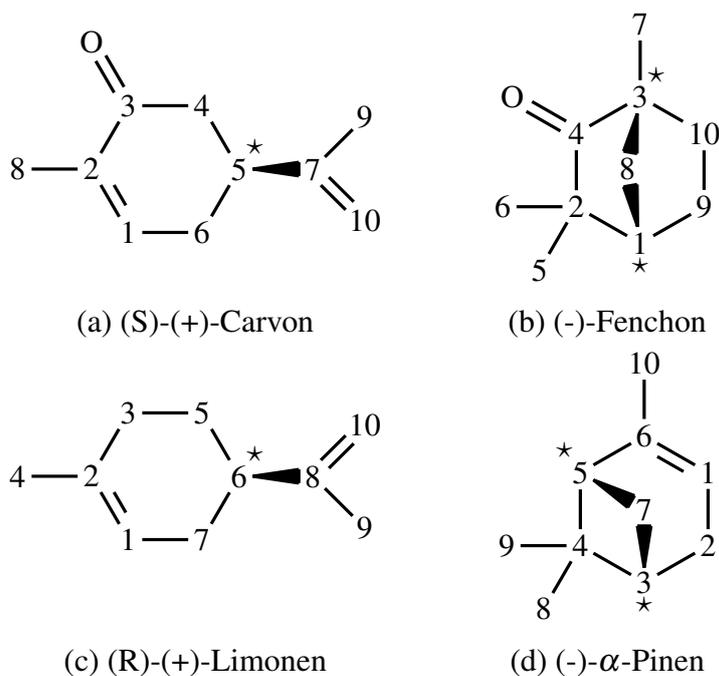


Abbildung 3.1: Strukturformeln der 4 untersuchten Terpene. Die Symmetriezentren sind durch Sterne markiert. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome ergibt sich aus der Berechnung der Absorptionsspektren und wird weiter unten verwendet.

3.2 Verwendete Photonenquelle

Für die Anregung der Moleküle wurde im Experiment Synchrotronstrahlung verwendet, welche sich durch eine hohe Brillanz auszeichnet und somit Experimente ermöglicht, die in einem großen Spektralbereich viele anregende Photonen und gegebenenfalls kleine Fokusse voraussetzen [Jac02]. Die Strahlzeit wurde am UE56/2 PGM-2 Strahlrohr von Bessy (Berlin, Deutschland) durchgeführt [SSS97, Wei01]. Dieses Strahlrohr ist mit zwei APPLE II-Undulatoren (engl., Abk. für *advanced planar polarized light emitter*) ausgestattet [SMT92]. Sie bestehen aus jeweils 2 Magnetarrays (*array* aus dem Englischen, hier verwendet als periodische Anordnung von Magneten) oberhalb und unterhalb des Elektronenstrahls. Ein Array oberhalb und das diagonal dazu liegende Array unterhalb sind fixiert, während eine longitudinale Translation der jeweils anderen Arrays erlaubt die Polarisierung der Synchrotronstrahlung zu beeinflussen (vgl. Abbildung 3.2). Somit wird dem Experimentator die Möglichkeit verschafft die Polarisierung der anregenden Strahlung von rein zirkular über elliptische Zustände bis hin zu linear zu variieren. Die Polarisierung beider Undulatoren kann unabhängig voneinander eingestellt werden. Der Strahlengang der Synchrotronstrahlung durch das Strahlrohr ist für beide Undulatoren unterschiedlich. Das Einbringen eines Choppers in den Strahlengang ermöglicht somit das schnelle Wechseln zwischen beiden Polarisationsrichtungen.

Das Hauptelement des Strahlrohres ist ein Plangittermonochromator (G in Abbildung 3.3). Der Austrittsspalt wurde $100\ \mu\text{m}$ weit geöffnet, was im untersuchten Spektralbereich zu einer Bandbreite von etwa $200\ \text{meV}$ führt. Das letzte optische Bauelement vor dem Experiment ist ein Refokussierspiegel (M_4 in Abbildung 3.3), der einen Fokus von $900\ \mu\text{m}$ in horizontaler und $20 - 200\ \mu\text{m}$ in vertikaler Richtung erzeugt (Abhängig von der Einstellung des Austrittspaltes). Der Refokussierspiegel ist ein goldbeschichteter Toroidalspiegel. Die Austrittsarbeit von Gold beträgt $4,8\ \text{eV}$. Da das Strahlrohr Photonen von 50 bis $1600\ \text{eV}$ bereitstellt, trägt jedes Photon genug Energie, um Sekundärelektronen aus dem Spiegel auszuschlagen. Diese Sekundärelektronen werden über einen Kondensa-

tor aus dem Wechselwirkungsbereich abgezogen. Da die Austrittswahrscheinlichkeit für Energien derart weit oberhalb der Absorptionsschwelle als konstant angenommen werden kann, ist der gemessene Sekundärelektronenstrom (im Folgenden Spiegelstrom I_{Sp} genannt) proportional zur einfallenden Lichtintensität I_0 und somit eine wichtige Normierungsgröße innerhalb der Datenanalyse (vgl. Abschnitt 4).

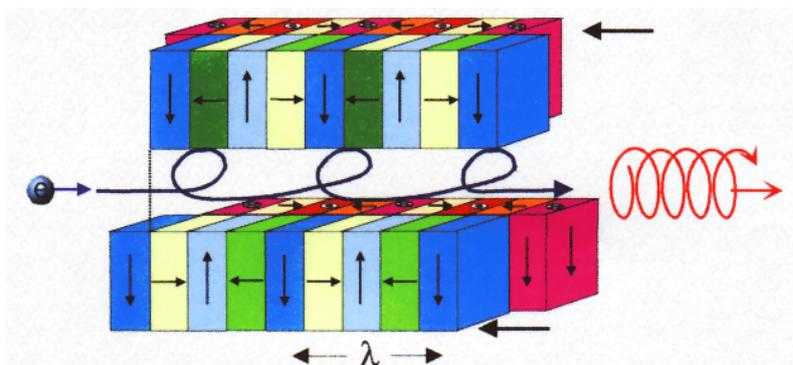


Abbildung 3.2: APPLE II Undulatoren bestehen aus 4 Magnetarrays, von denen jeweils zwei fixiert sind. Die anderen beiden können gegen die fixierten Arrays verschoben werden und erlauben somit das gezielte Einstellen der Polarisation der Synchrotronstrahlung (hier zirkular, siehe rote Spirale). Abb. aus [Mah13].

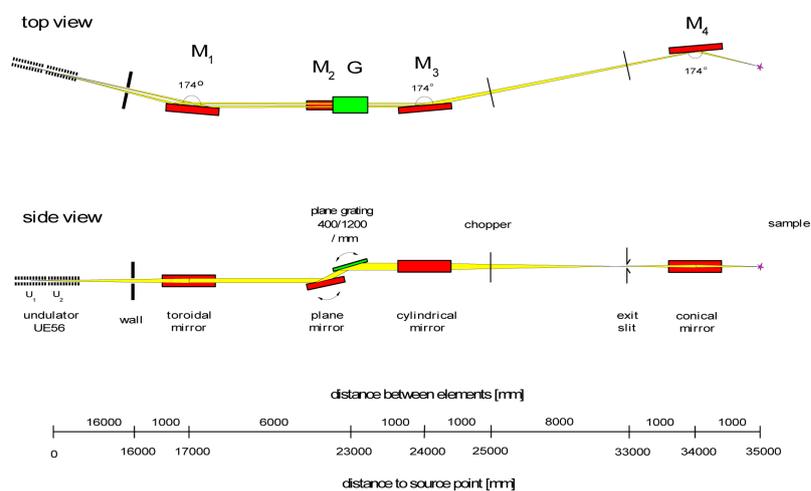


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Strahlrohres UE56/2 PGM-2. Die Bezeichnungen M_1 bis M_2 stehen für verschiedene Spiegel der Strahlrohroptik, während G das Plangitter des Strahlrohres darstellt. Abbildung aus [Mah13].

3.3 Photoneninduzierte Fluoreszenzspektrometrie

Für die Untersuchung der Fluoreszenz wurde die durch viele Experimente etablierte Methode der photoneninduzierten Fluoreszenzspektrometrie (kurz PIFS) verwendet. Kurz zusammengefasst, werden gasförmige Proben innerhalb einer Targetkammer durch Synchrotronstrahlung angeregt (vgl. Abbildung 3.4). In Folge der Anregung kommt es zu einer Vielzahl unterschiedlicher Relaxationsprozesse. Unter anderem zerfallen die angeregten Zustände der Atome, Moleküle oder auch Molekülfragmente durch Emission von Fluoreszenzphotonen. Die Untersuchung der Intensität und der Wellenlänge dieser Photonen ermöglicht es Einblicke in die Besetzung angeregter Niveaus und deren Zerfallskanäle und somit in ihre Elektronendynamik zu gewinnen. Im Gegensatz zur Photoelektronenspektrometrie, bei der Elektronen direkt in das Kontinuum angeregt werden, ist die Auflösung der Fluoreszenzphotonen nach resonanter Anregung nicht durch die Bandbreite der Synchrotronstrahlung, sondern nur durch die Lebensdauererweiterung, Stoßverbreiterung und Auflösung des Sekundärmonochromators gegeben. Außerdem können ebenfalls Prozesse untersucht werden an der keine Emission von Elektronen oder die Fragmentation in geladene Ionen beteiligt sind. Somit stellt PIFS eine zur Photoelektronen- sowie Massenspektrometrie komplementäre Methode dar.

Die Fluoreszenzstrahlung verlässt in dem für diese Arbeit benutzten Aufbau das Wechselwirkungsvolumen in Richtung eines 1m-NI-Spektrometers (NI: engl. Abk. für *normal-incidence*), welches im 90° -Winkel zur Ausbreitungsrichtung der anregenden Strahlung aufgebaut ist (vgl. Abbildung 3.4). Zur Dispersion der Fluoreszenzstrahlung wurde ein Aluminium beschichtetes sphärisches Gitter mit 600 Linien/mm mit einer 300 nm Blazewellenlänge benutzt, das in 1 m Entfernung zum Austrittsspalt aufgehängt ist und den Austrittsspalt auf den ebenfalls 1 m entfernten Detektor abbildet. Für das vorliegende Experiment wurde ein kommerzieller Detektor der Firma QUANTAR verwendet. Dieser ist im Wesentlichen aus 4 Elementen aufgebaut. Die Ausmaße des Detektors machen es zunächst nötig mit einer Linse die Fokusslänge des Austrittsarms des Sekundärmonochro-

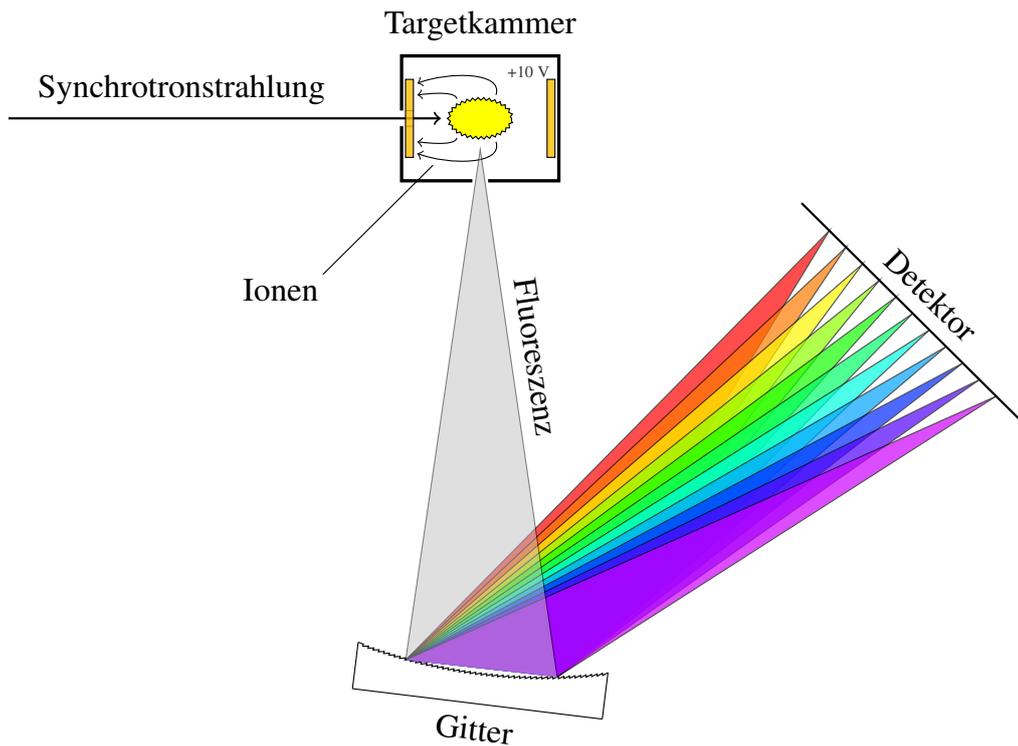


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des verwendeten PIFS-Aufbaus

mators zu verlängern. Die fokussierte, dispergierte Fluoreszenzstrahlung trifft dann auf ein mit einer Mischung aus verschiedenen Alkalimetallen beschichtetes Fenster, um dort Photoelektronen auszuschlagen. Diese werden über mehrere Mikrokanalplatten an denen eine Gesamtspannung von 4,5 kV anliegt vervielfacht und treffen zuletzt auf eine ortssensitive Anode. Auf diese Art kann das Detektorsystem weite Ausschnitte der dispergierten Fluoreszenz während einer einzelnen Messung detektieren (ca. 20 nm).

3.4 Targetkammer

Um den Anforderungen flüssiger Proben genüge zu tragen, wurde speziell für diese Messzeit eine neue Targetkammer entwickelt. Daher soll sie in diesem Abschnitt näher betrachtet werden. Die in Abbildung 3.5 (a) nummerierten Bauteile bilden die Atmosphärenseite der Targetkammer. Durch die Öffnung (1) wird die verdampfte Probe eingeleitet.

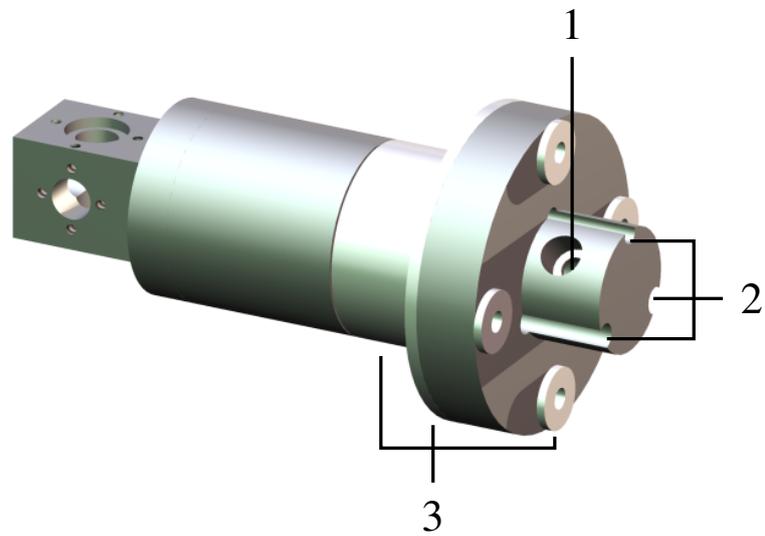
Die Targetkammer selbst wird durch zwei Heizpatronen mit einer Wärmeleistung von ca. 100 W beheizt. Über einen Pt 100 Sensor wird die Temperatur der Targetkammer außerdem gemessen. Sensor und Heizpatronen werden durch die Einschübe (2) in die Kammer eingesetzt. Über einen einfachen PD-Regelkreis wird die Temperatur eingestellt. Damit möglichst wenig Wärmeleistung an den restlichen Aufbau abgegeben wird ist die Vakuumdurchführung mit Teflonbauteilen (3) thermisch isoliert.

Die Targetkammer auf der Vakuumseite des Aufbaus ist in Abbildung 3.5 (b) zu sehen. Sie besteht aus einem $35\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ großen Würfel an dessen 6 Seiten sich jeweils Öffnungen befinden. Das Innere des Würfels stellt das eigentliche Interaktionsvolumen für das Experiment dar. An der Vorder- und Rückseite der Targetkammer werden Blenden mit einem Innendurchmesser von 2 mm aufgesetzt. Die Synchrotronstrahlung tritt durch die vordere Blende ein (siehe violetter Pfeil in der Abbildung). Die Vorderseite dieser Blende sowie die zum Interaktionsvolumen gewandten Seiten beider Blenden sind mit Gold beschichteten Kaptonfolien beklebt und leitend kontaktiert (4). Auf diese Weise lässt sich an der Vorderseite der Strom der Photoelektronen messen, sollte die Synchrotronstrahlung auf die Folie treffen. Somit ist dieser Photoelektronenstrom eine nützliche Größe zur Justage des Aufbaus. Die Folie an der Rückseite der Targetkammer wurde auf eine Spannung von +10 V gesetzt (vgl. auch Abbildung 3.4), um alle positiven Ionen, die in Folge der Anregung entstehen, auf die Folie an der Vorderseite zu drücken. Der Stromfluss, der durch die Entladung der Ionen an dieser Blende entsteht, wurde ebenfalls aufgezeichnet und bildet die wichtigste Größe bei der Untersuchung der Absorptionsstruktur der Proben. Zusätzlich ist auf der Rückseite der hinteren Blende eine Si-Photodiode angebracht. Diese wird zur Messung der Transmission der Synchrotronstrahlung benutzt durch die Probe benutzt.

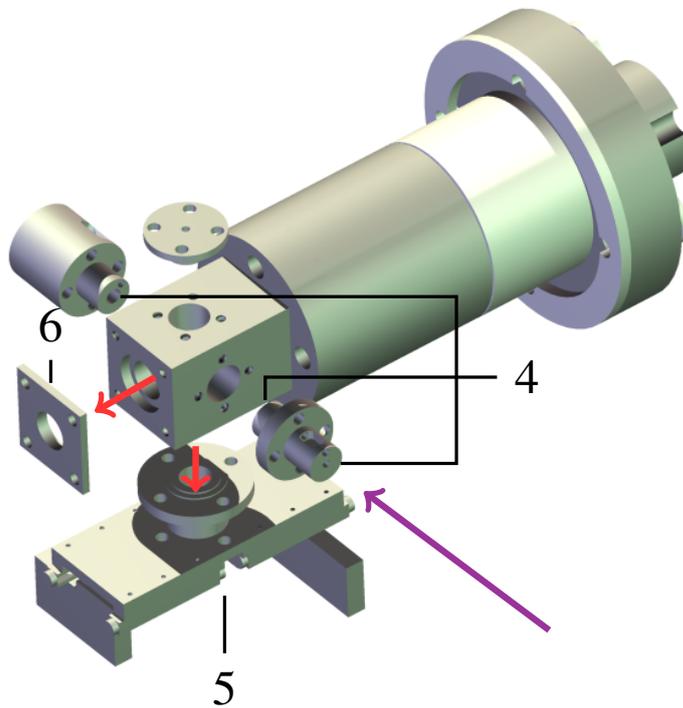
Für die Detektion der Fluoreszenzphotonen sind zwei Öffnungen vorgesehen, beide senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung und senkrecht zueinander (siehe rote Pfeile). Diese Geometrie wurde für Experimente gewählt, welche den β_2 -Parameter der Winkelverteilung des Dipolanteils der Fluoreszenzphotonen messen sollen (vgl. z.B.

[DPS10b, DPS10a]). Für das vorliegende Experiment wurde allerdings nur die untere Austrittsöffnung benutzt. Hier ist bei (5) zusätzlich der Halter für den Austrittsspalt zu erkennen, welcher wie oben beschrieben auf den Detektor abgebildet wird. Die vorliegende Vorrichtung erlaubt es beide Spaltbacken unabhängig voneinander zu verschieben, um zum einen die Spaltweite und zum anderen die Spaltposition zu verändern. Die Platte bei (6) sowie der Spalthalter werden benutzt, um Fenster, die in die Öffnung des Würfels eingesetzt werden, festhalten zu können. Diese Fenster dienen dem Druckstau in der Targetkammer, müssen aber aus einem für die detektierte Fluoreszenz transmissiven Material gefertigt sein. Da in diesem Experiment lediglich Fluoreszenz aus dem sichtbaren Spektralbereich detektiert wurde, gab es keine besonderen Anforderungen an das Material.

Der Druck in der Targetkammer wird von einem kommerziellen BARATRON kapazitiven Manometer aufgezeichnet. Während in der Regel der Druck über einen Regelkreis bestehend aus dem Manometer und einem magnetischen Ventil gesteuert wird, wurde im vorliegenden Experiment der Druck über ein Nadelventil von Hand eingestellt. Ebenso wie die Fenster dienen auch die Blenden an der Vorder- und Rückseite der Kammer der Erzeugung hoher Staudrücke bei gleichzeitig möglichst großen Druckgradienten bezüglich der Außenseite des Würfels. So wurden in der Kammer Drücke der Größenordnung 1×10^{-1} mbar erzeugt, während in der umliegenden Experimentierkammer Drücke der Größenordnung 1×10^{-4} mbar vorlagen.



(a)



(b)

Abbildung 3.5: Darstellung der verwendeten Targetkammer samt zugehöriger Vakuumdurchführung basierend auf der zur Fertigung verwendeten technischen Zeichnung. In (a) sind die Komponenten der Luftseite, in (b) die Komponenten der Vakuumseite zu sehen. Erläuterung: siehe Text.

4 Datenanalyse

Für die Auswertung der Messdaten wurden vor allem zwei Schritte durchgeführt: Die Normierung der Intensitäten der Messsignale, um die Einflüsse vom experimentellen Aufbau zu minimieren, sowie die Kalibration der Energie der anregenden Photonen und der Wellenlänge der Fluoreszenzphotonen. Die einzelnen Schritte des Analyseprozesses sollen in diesem Abschnitt kurz beleuchtet werden. Wie bereits in Abschnitt 3 erwähnt, wurde das Experiment in zwei Schritten durchgeführt. Entsprechend wird zunächst die Analyse der relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte sowie der Fluoreszenzanregungsfunktion betrachtet. Im Anschluss wird die Auswertung der dispergierten Spektren der Substanzen vorgestellt.

4.1 Relative

Ionisationswechselwirkungsquerschnitte und Fluoreszenzanregungsfunktion

Sowohl die Ionisation als auch die Fluoreszenz der Moleküle und ihrer Fragmente sind Prozesse, die als Folge der Anregung durch die Synchrotronstrahlung mit der eingestrahlten Intensität $I_0(E)$ geschehen, wobei E die Energie der anregenden Photonen bezeichnet. Die Intensität I der entsprechenden Signale folgt dabei dem Lambert-Beerschen Gesetz

[HW04]:

$$I = I_0(E) [1 - \exp(-\sigma(E) \rho l)] \quad (4.1)$$

Hier bezeichnet ρ die Teilchenzahldichte, l die Wechselwirkungsstrecke und $\sigma(E)$ den energieabhängigen Wechselwirkungsquerschnitt des jeweiligen Prozesses. Im Wesentlichen gibt der Wechselwirkungsquerschnitt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Prozess innerhalb der Wechselwirkungszone stattfindet. Im Falle der Ionisation ist σ_{Ion} über alle möglichen nicht neutralen Dissoziationsprozesse integriert, da alle Ionen auf die Blenden gezogen und dort entladen werden. Der Wechselwirkungsquerschnitt σ_{Fl} der Fluoreszenz ist über alle Fluoreszenzübergänge integriert, die für die verwendete Spektrometer-Detektor-Kombination detektierbar sind.

Die Teilchenzahldichte kann mit Hilfe der idealen Gasgleichung umgeformt werden zu

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \quad (4.2)$$

wobei N die Teilchenzahl im Volumen V , p der Druck, T die Temperatur und k die Boltzmannkonstante sind. Das Argument der Exponentialfunktion in Gleichung (4.1) ist klein gegen 1, so dass der gesamte Ausdruck bis zur ersten Ordnung entwickelt werden kann. Dabei ergibt sich

$$I \approx \frac{l}{kT} \cdot p I_0(E) \cdot \sigma(E) \quad (4.3)$$

Der Bruch $\frac{l}{kT}$ kann als konstant angenommen werden. Die Länge des Wechselwirkungsvolumens ändert sich nicht und die Temperatur der Targetzelle und damit des Gases ist wie in Abschnitt 3 beschrieben auf $\Delta T \approx \pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten worden.

Der Photoelektronenstrom I_{Ph} , der am Refokussierspiegel unmittelbar vor dem Experiment gemessen wurde, ist proportional zur eingestrahnten Intensität I_0 . Außerdem ist der Druck in der Targetzelle während der Anregungsenergiescans energieschrittweise mitgeschrieben worden. Somit lässt sich eine dem Wechselwirkungsquerschnitt proportionale

Größe \tilde{I} durch Division der gemessenen Intensität durch I_{Ph} und p gewinnen:

$$\tilde{I}(E) = \frac{I(E)}{pI_{Ph}(E)} \propto \sigma(E) \quad (4.4)$$

Sowohl die Normierung auf I_{Ph} wie auch die Drucknormierung sind wichtig. Der Refokussierspiegel ist von der dauernden Nutzung des Strahlrohres mit elementarem Kohlenstoff kontaminiert. Bei einem Energiescan über die Kohlenstoff K-Kante, werden die anregenden Photonen am Spiegel daher stark absorbiert. Somit hat I_0 eine signifikante Energieabhängigkeit im betrachteten Bereich. Der Photonenfluss in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Bei einer Energie von ca. 280 eV lässt sich ein deutlicher Einbruch des Flusses erkennen. Außerdem führt ein ungleichmäßiges Sieden der Proben zu mitunter starken Druckschwankungen in der Targetzelle.

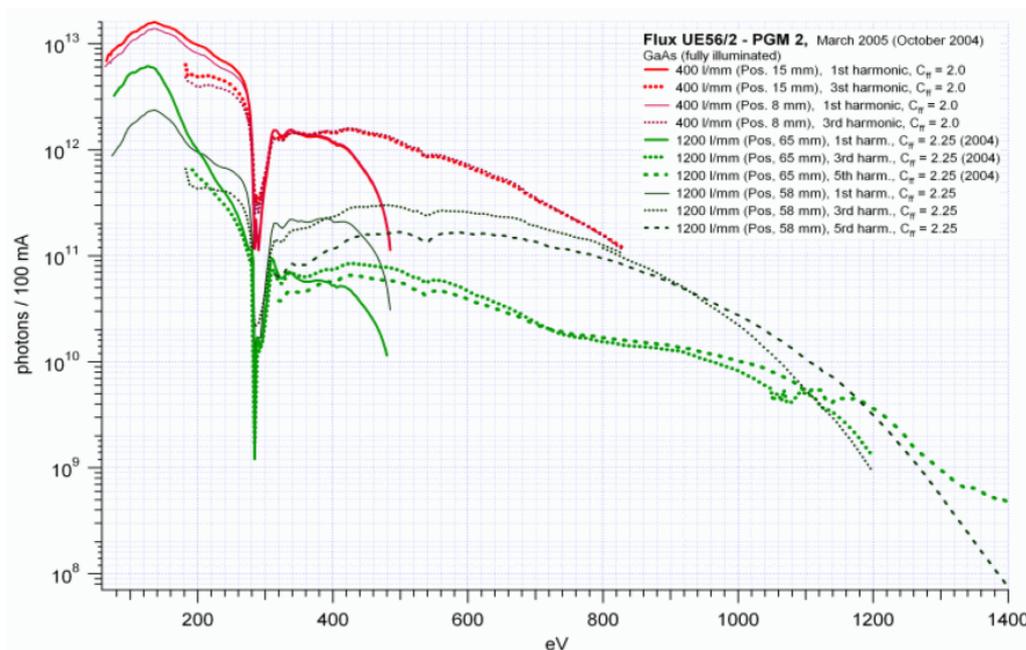


Abbildung 4.1: Dargestellt ist der Photonenfluss des Strahlrohres UE56/2 PGM-2 in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen, der dem Nutzer zur Verfügung gestellt wird, für verschiedene Einstellungen des Strahlrohres. Bei der Kohlenstoff K-Kante (ca. 280 eV) ist ein deutlicher Einbruch des Flusses zu erkennen. Entnommen aus [Mah13].

In Abbildung 4.2 sind die Rohdaten des gemessenen Entladungsstroms der Ionen (schwar-

ze Quadrate) den entsprechend Gleichung (4.4) normierten Daten (rote Kreise) für einen Anregungsenergiescan von Fenchon gegenübergestellt. Beide Datensätze sind auf den höchsten Peak bei 287,78 eV normiert. Die übrigen Peaks des normierten Spektrums weichen von den Rohdaten ab. Somit hat die Normierung einen erkennbaren Einfluss auf die relativen Peakintensitäten.

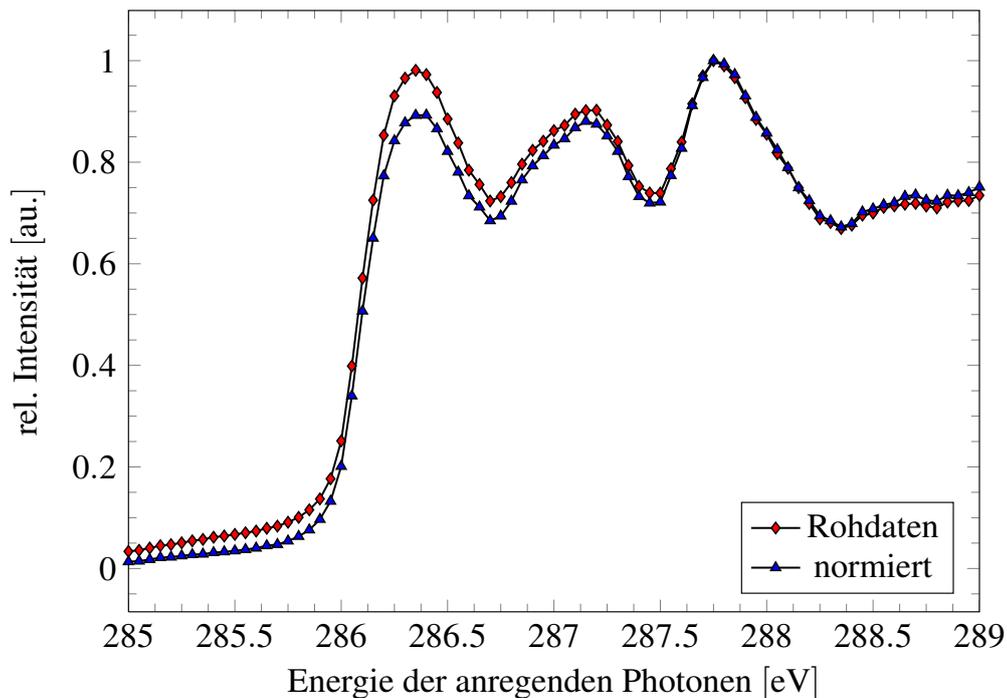


Abbildung 4.2: Rohdaten des gemessenen Entladungsstroms der Ionen (schwarze Quadrate) und normierte Daten (rote Kreise) eines Anregungsenergiescan von Fenchon

Zur Kalibration der Energie der anregenden Photonen wurden ebenfalls die Ionisationsquerschnitte von CO_2 im Energiebereich von 280 bis 300 eV gemessen. Die Messdaten sind in Abbildung 4.3 als rote Quadrate dargestellt. In den gemessenen Datenpunkten lassen sich 4 Resonanzen erkennen, die sich elektronischen Übergängen jeweils aus dem 1s Orbital des Kohlenstoffatoms gemäß [TKR79] zuordnen lassen.

Eine nichtlineare Anpassung der Datenpunkte an einen Satz aus 4 Gaußkurven wurde durchgeführt und ist als schwarze Kurve ebenfalls in die Abbildung eingetragen. Der Vergleich der Peakmaxima, die sich aus der Anpassung ergeben, mit Literaturwerten (vgl. Tabelle 4.1) zeigt, dass die nominelle Photonenenergie innerhalb der gewählten Schritt-

weite von 100 meV korrekt und eine Kalibration somit nicht notwendig ist.

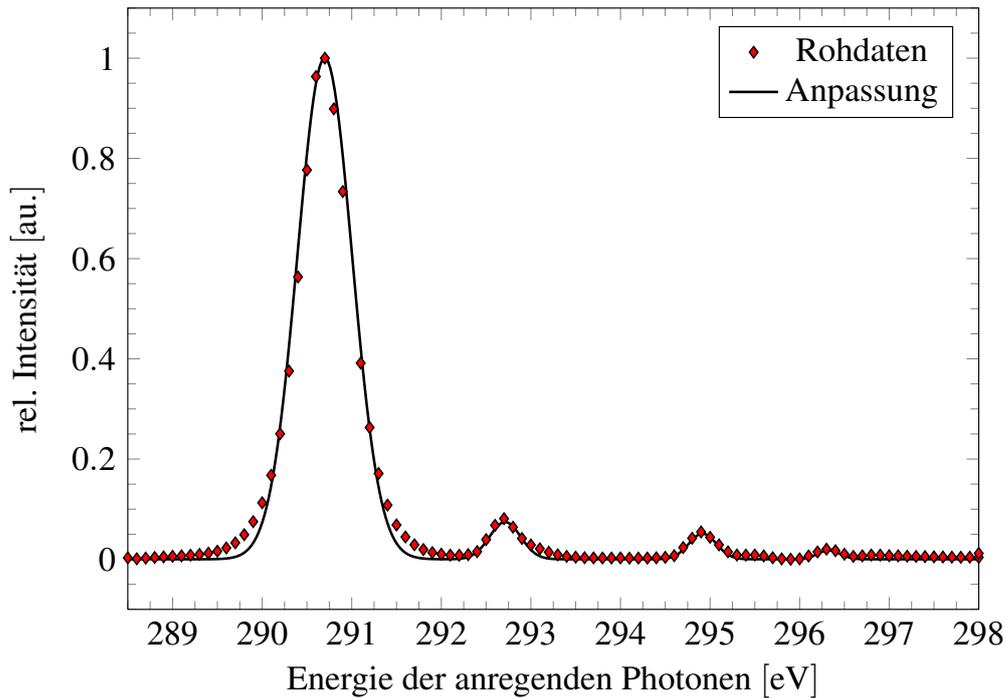


Abbildung 4.3: Dargestellt ist der normierte relative Ionisationswechselwirkungsquerschnitt, der nach der Anregung von CO_2 im Energiebereich von 280 bis 300 eV gemessen wurde. Die Datenpunkte sind als rote Quadrate dargestellt. Die schwarze Kurve stellt eine Anpassung der Kurve an 4 verschiedene Gaußkurven dar.

Endzustand		$1\pi_u$	3s	3p	4p
Bestimmte Peakmaxima / eV		290,7	292,7	294,9	296,3
Peakmaxima Literatur / eV	[TKR79]	290,7	292,7	294,9	296,3
	[PAC99]	-	292,7	294,9	296,4

Tabelle 4.1: Durch nichtlineare Anpassung aus den experimentellen Daten bestimmte Peakmaxima der CO_2 Referenzkurve, sowie entsprechende Literaturwerte und Zuordnung

Für eine Bestimmung von CD-Signalen aus den relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitten sowie der Fluoreszenzanregungsfunktion, wird im Weiteren eine Mittelung aller Messreihen pro Enantiomer und pro Polarisation durchgeführt. Die gemittelten Messdaten können dann für die Berechnung gemäß Gleichung (2.7) benutzt werden. Die Auswertung der Gleichung erfolgt energieschrittweise. Von Interesse ist neben den CD-Signalen außerdem die Röntgenstrahlungsabsorptionsstruktur der untersuchten Moleküle unabhängig vom enantioselektiven Verhalten. Um hier Ergebnisse mit möglichst

guter Statistik zu erhalten, wurde die Mittelung über alle Messreihen einer Molekülsorte durchgeführt.

4.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren

Nach der Aufnahme der relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte wurde für die Messung der dispergierten Fluoreszenzspektren eine Anregungsenergie pro Molekül ausgewählt (Carvon: 287,990 eV, Fenchon: 287,780 eV, Limonen 287,790 eV, α -Pinen 287,788 eV). Außer für Limonen wurde dabei immer der jeweils intensivste Peak ausgewählt, um nach Möglichkeit ein starkes Signal zu erhalten. Da alle diese Peaks im gleichen Energiebereich liegen, wurden für eine bessere Vergleichbarkeit für Limonen der Peak ausgewählt, der diesen Anregungsenergien am Nächsten liegt. Im gesamten Limonenspektrum ist dies allerdings lediglich der zweit intensivste Peak.

Die Signale der MCPs des Detektors werden in lateraler Richtung auf 2048 Kanäle verteilt, wobei hier nur 1516 Kanäle um die Mitte des MCPs herum genutzt wurden. Um das gesamte Spektrum von der nullten Ordnung an bis hin zur Grenze des Detektionsystems aufzunehmen, mussten mit dem gewählten Gitter 18 Messungen durchgeführt werden. Das Gitter wurde über einen elektronisch gesteuerten Motor pro Gitterstellung um einen konstanten Wert verfahren, so dass während der Auswertung die Detektorbilder zu den einzelnen Gitterstellungen um das Vielfache eines konstanten Offsets zwischen zwei Einstellungen verschoben werden kann (855 Kanäle, damit ein ausreichender Überlapp zwischen den Teilspektren besteht). In Abbildung 4.4 (a) ist der Überlapp von drei Spektren aus der Messung des dispergierten Fluoreszenzspektrums von (-)- α -Pinen in zwei verschiedenen Teilausschnitten des Gesamtspektrums gezeigt, die um genau diesen Offset gegeneinander verschoben sind.

Zur Addition der Teilspektren ist zu beachten, dass nicht an jedem Kanal gleich viele

Spektren überlappen. Damit alle Kanäle richtig gewichtet werden, müssen gemäß

$$I_{\text{Fl}}(i) = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} I_{\text{Fl},j}(i) \quad (4.5)$$

für jeden Kanal i alle gemessenen Intensitäten $I_{\text{Fl},j}(i)$ mit dem Laufindex j summiert und danach durch die Gesamtzahl der dort überlappenden Teilspektren N_i dividiert werden. Die gewichtete Addition aller Teilspektrum von (-)- α -Pinen ist in Abbildung 4.4 (b) gezeigt. Wie schon bei den relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitten und der

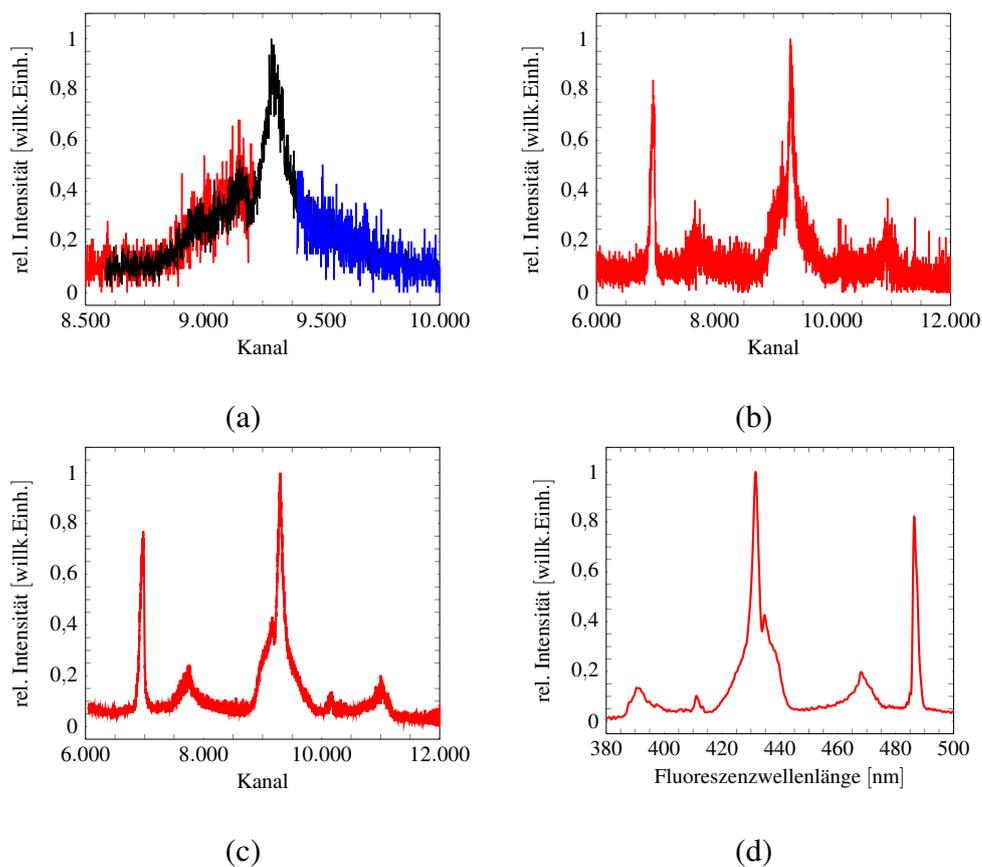


Abbildung 4.4: Beispiele der dispergierten Fluoreszenzspektren während unterschiedlicher Stadien der Auswertung: (a) Überlapp dreier Teilspektren der Messung von (-)- α -Pinen, (b) Addition aller Teilspektren der selben Messung, (c) Addition aller Spektren aller Substanzen, (d) Gesamtspektrum nach Wellenlängenkalibrierung und Glättung

Fluoreszenzanregungsfunktion, ist auch hier die Struktur der dispergierten Fluoreszenzspektren ohne die enantioselektive Auswertung interessant. Da alle Moleküle die selben

Fluoreszenzübergänge erkennen lassen, wurden alle addierten Spektren zu einem Gesamtspektrum (c) für eine bessere Statistik aufaddiert. Eine Normierung der dispergierten Fluoreszenzspektren ist nicht möglich, da während der Messungen weder der Druckverlauf noch die zeitliche Entwicklung des Photoelektronenstroms am Refokussierspiegel aufgenommen wurden.

Zur Kalibrierung der Wellenlänge der Fluoreszenzphotonen wurde ein Umgebungsluft in die Targetzelle gelassen und nicht resonant bei 286 eV angeregt. Währenddessen wurde ganz analog zu den chiralen Molekülen ein dispergiertes Fluoreszenzspektrum aufgenommen. Die addierten Teilspektren sind in Abbildung 4.5 zu erkennen. Die detektierten Linien können mit Hilfe von [HP61] zugeordnet werden. Die Peaks sind in Abbildung 4.5 (b) gekennzeichnet. Die Literaturwerte der Wellenlängen λ_{Lit} sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. In der Tabelle finden sich außerdem die aus den Daten bestimmten Maxima λ_{Exp} , die sich nach einer Kalibration der Wellenlängenchse auf die Literaturwerte ergeben.

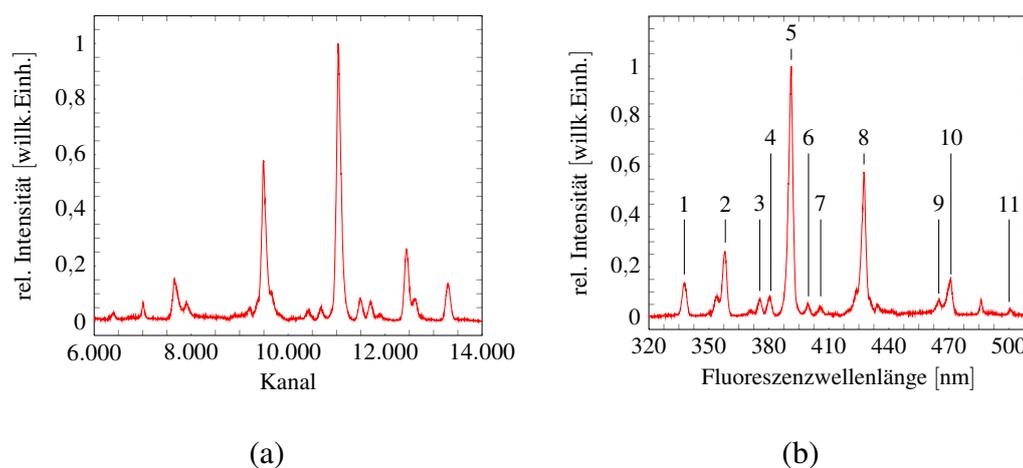


Abbildung 4.5: Kalibrationsspektrum der dispergierten Fluoreszenzmessungen (a) vor und (b) nach der Wellenlängenkallibration. Die Zuordnung der Peaks gemäß [HP61] ist Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Peaknummer	Übergang	$\lambda_{\text{Lit}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{Exp}} / \text{nm}$
1	-	337,1	337,8
2	-	358,2	358,0
3	-	375,5	375,5
4	-	380,5	380,5
5	$\text{N}_2^+ 0-0$	391,4	391,1
6	-	399,8	399,6
7	-	405,9	405,7
8	$\text{N}_2^+ 0-1$	427,8	427,6
9	$\text{N}_2^+ 1-3$	465,2	465,1
10	-	470,9	471,0
11	$\text{NII } 3p^3\text{D} - 3d^3\text{F}^0$	500,5	500,8

Tabelle 4.2: Peaknummerierung des gemessenen dispersierten Fluoreszenzspektrums von Luft gemäß Abbildung 4.5 (b) mit zugehörigen Wellenlängen λ_{Lit} aus der [HP61] und den experimentell bestimmten Wellenlängen λ_{Exp} . Die Zuordnung der Peaks zu Anfangs- und Endzustände der beobachteten Fluoreszenzübergänge ist in [HP61] nur unvollständig angegeben.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Analyse der Messdaten hat gezeigt, dass alle Substanzen im Bereich der K-Schalen-Resonanzen verschiedene Absorptionsstrukturen zeigen. Diese werden im folgenden Kapitel vorgestellt und mit Hilfe von TD-DFT-Rechnungen erklärt. Außerdem werden die dispergierten Fluoreszenzspektren gezeigt. Die sichtbaren Strukturen konnten mit Hilfe von Literaturdaten Veröffentlichungen zugeordnet werden. Auch die Versuche die Daten hinsichtlich zirkular dichroischer Effekte zu untersuchen werden vorgestellt.

5.1 Absorptionsstrukturen

In Abbildung 5.1 sind die ausgewerteten Daten der relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte (kurz RIW) zu sehen (schwarze Kurve, grüne Rauten). Die Kurven ergaben sich nach Normierung und Mittelung der Einzelmessungen wie in Abschnitt 4 beschrieben. Weiterhin ist in der gleichen Grafik die Fluoreszenzanregungsfunktion (kurz FAF) für Fluoreszenzwellenlängen zwischen 280 nm und 680 nm aufgetragen (schwarze Kurve, blaue Dreiecke). Diese Kurven wurden simultan zur Messung der RIW aufgenommen, indem das Gitter des Spektrometers in die nullte Ordnung gedreht wurde und der Detektor gerade die integrierte Intensität aller für ihn detektierbaren Wellenlängen aufgenommen hat.

Es ist zunächst zu erkennen, dass für FAF eine geringere Statistik aufweist als die RIW.

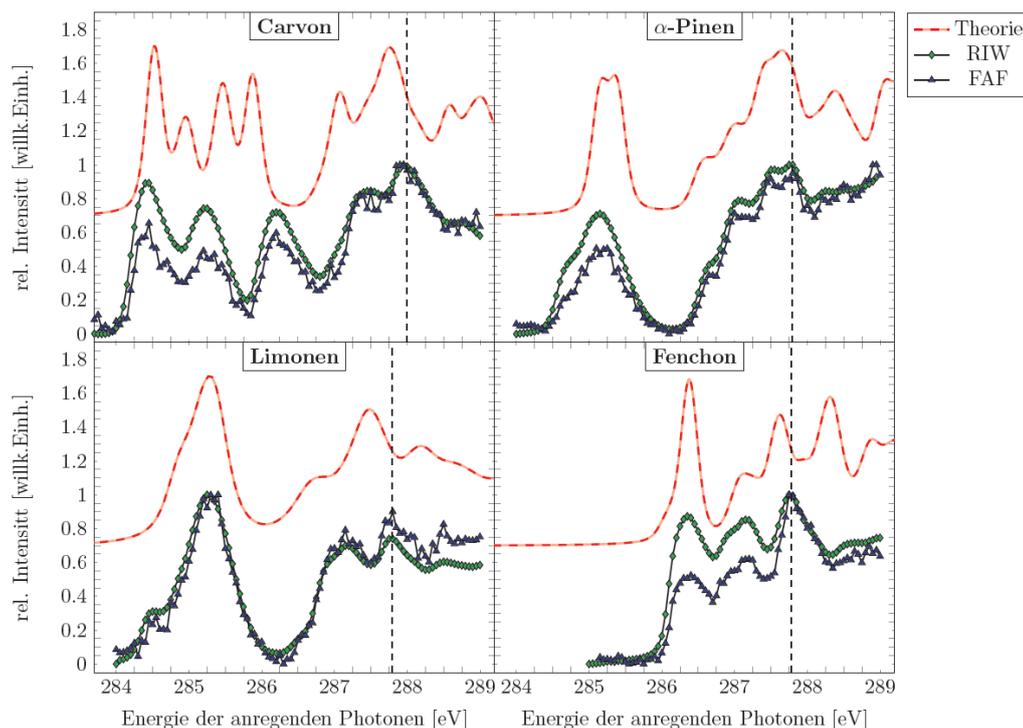


Abbildung 5.1: Relative Ionisationswechselwirkungsquerschnitte (Grüne Rauten), Fluoreszenz-anregungsfunktion (Blaue Dreiecke) und berechnete Absorptionsspektren (rot, gestrichelt) aller vier Terpene. Für bessere Lesbarkeit wurden die theoretischen Kurven entlang der Abszisse um 0.7 angehoben. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren die ausgewählten Anregungsenergien für die Messung der dispergierten Fluoreszenzspektren.

Während alle RIW glatt erscheinen, ist in den FAF deutliches Rauschen zu erkennen. Zur besseren Vergleichbarkeit der relativen Intensitäten beider Spektren, wurden diese auf einen gleichen Maximalwert normiert. Dadurch lässt sich leicht sehen, dass beide Spektren im Wesentlichen die gleichen Strukturen zeigen, welche auch ähnliche relative Intensitäten aufweisen. Für vereinzelte Bereiche weichen die relativen Intensitäten von FAF und RIW allerdings voneinander ab. Im Allgemeinen lässt sich erkennen, dass für niedrige Energiebereiche die relative Intensität der FAF gegenüber der Intensität der RIW zurückbleibt, während sie für die oberen Energiebereiche zunimmt.

Eine Erklärung hierfür ist schwer zu finden, da viele Effekte zu den Intensitäten beider Kurven beitragen. Für die Messung der RIW wurde der Strom der Elektronen gemessen, welche die Ionen im Interaktionsbereich entladen. Ohne eine detaillierte massenspek-

trometische Analyse der Fragmentationskanäle kann nicht gesagt werden welche Ionen vorliegen. Es ist durchaus möglich, dass in Abhängigkeit der Anregungsenergie mehrere unterschiedliche sowie höher geladene Ionen pro Muttermolekül entstehen. Eine entsprechende Untersuchung an CO_2 ist zum Beispiel in [PRB08] zu finden. Zur Interpretation der FAF sind ebenfalls zahlreiche Kenntnisse über die Zerfallskanäle notwendig. So kann es sein, dass bestimmte angeregte Ionen nicht im für den Detektor sichtbaren Bereich fluoreszieren und somit nicht zur FAF beitragen. Ebenso ist es aber auch möglich, dass manche Ionen in einer Fluoreszenzkaskade [KBP09] mehrfach zerfallen und somit auch mehrfach in die FAF eingehen. Trotz der Schwierigkeit eine detaillierte Interpretation zu den relativen Intensitäten zu geben, kann der Trend unter Umständen wie folgt gedeutet werden: Je höher die Energie des absorbierten Photons ist, desto höher ist ebenfalls die Energie, die über Relaxationsprozesse wieder freigegeben werden kann. Diese kann unter Umständen auf mehr Fluoreszenzkanäle verteilt werden, die für den Detektor sichtbar sind. Werden hingegen mehr Kanäle für Fragmentation zugänglich, wächst davon nicht zwangsläufig das RIW Signal an, denn dafür ist es im Speziellen nötig, dass sich Kanäle für Fragmentationen mit hoher Ladungsseparation öffnen.

Die gemeinsamen Strukturen in RIW und FAF weisen aber in jedem Fall auf Innerschalenresonanzen in den Molekülen hin. Die Absorption von Photonen ist im Bereich von Resonanzen besonders wahrscheinlich. Wird also eine Resonanzenergie eingestrahlt, werden besonders viele Moleküle angeregt. Unter der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit der nachfolgenden Relaxationsprozesse nicht von der Anregungsenergie abhängt (siehe zum Beispiel die Interferenzeffekte in [DPS09]), ist klar, dass sowohl die Anzahl der detektierten Fragmentations- wie auch Fluoreszenzprozesse direkt mit der Anzahl der angeregten Moleküle skaliert. Somit sind die gemessenen Spektren der FAF und der RIW indirekte Nachweise der Absorptionsstruktur in der Nähe der C1s Resonanzen.

Zur Klärung der Herkunft der Spektren wurden TD-DFT Rechnungen für die Absorption von Röntgenphotonen im untersuchten Bereich durchgeführt [JĪ2]. Die Rechnungen basieren auf den Kernkoordinaten des Grundzustandes der Moleküle, welche sich mit Hilfe

des AVOGADRO Moleküleditors [Too12] aus einer Geometrieoptimierung ergaben. AVOGADRO basiert auf der OPENBABEL Bibliothek [OBJ11], welche das MMFF94-Kraftfeld standardmäßig implementiert hat. Für die weiteren Rechnungen wurde die TD-DFT Implementierung [DPN08a, DPN08b, DN10] des Quantenchemie Programms ORCA (Version 2.9.1) [Nee12] genutzt. Das entsprechende Modul ist speziell für Berechnungen von Anregungen lokalisierter Innerschalenelektronen vorgesehen. Die numerische Berechnung der Kohn-Sham Orbitale wurde mit dem polarisationskonsistenten Gauß-Basissatz PC-3 durchgeführt [Jen01, Jen02], welcher für selbstkonsistente DFT-Rechnungen optimiert wurde. Das in [SDC94] vorgestellte Funktional B3LYP wurde für das Austausch- und Wechselwirkungspotential angesetzt. Für eine Beschleunigung der Rechnungen wurde die in ORCA angebotene RIJCOSX-Näherung [Nee12, NWH09] zur Berechnung der Zweielektronenintegrale benutzt. Diese verwendet den Basissatz TZVPP von Aldrich [SHA94].

Für die Simulation der Absorptionsspektren wurden mit Hilfe der angegebenen Methoden die Anregungsenergien und Oszillatorstärken in die ersten 40 angeregten Zustände der Moleküle berechnet. Die Bandbreite der anregenden Photonen liegt mit $\Delta_G = 200 \text{ meV}$ in derselben Größenordnung wie die Lebensdauererweiterung der betrachteten Übergänge von ca. $\Delta_L = 120 \text{ meV}$ [Ji2]. Aus diesem Grund wurden die Spektren $f(E)$ mit Voigtfunktionen der Form [Sch12]

$$f(E) = \sum_{i=1}^{10} f_i(E - E_C) \quad (5.1)$$

mit

$$f_i(E) = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\Delta_G \pi^{3/2}} \sum_{j=1}^{40} A_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta_L}{4(\epsilon - E_{ij})^2 + \Delta_L^2} \times \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (E - \epsilon)^2}{\Delta_G^2}\right) d\epsilon \quad (5.2)$$

berechnet, wobei die Summation über alle 10 Kohlenstoffatome i (für die Indizierung der Atome sei auf Abbildung 3.1 verwiesen) und alle 40 berücksichtigten angeregten Orbitale j läuft. Die Größen A_{ij} sowie E_{ij} stellen Oszillatorstärke beziehungsweise An-

regungsenergie des jeweiligen Übergangs dar. Für die numerische Berechnung der nicht analytisch lösbaren Faltung aus Lorentzprofil und Gaußprofil wurde das in [Wei94] vorgestellte MATLAB Skript zur Berechnung der komplexen Fehlerfunktion verwendet. Die Anregungsenergien der TD-DFT-Rechnungen erscheinen niedriger als die experimentell Beobachteten. Dies ist auf Ungenauigkeiten im DFT Formalismus bei der Berechnung der Potentiale in Kernnähe zurückzuführen [DPN08a]. Aus diesem Grund wurden alle Energien um eine konstante Energie E_C verschoben, um theoretische und experimentelle Kurven in Einklang zu bringen. Diese Energien betragen 10,70 eV für Carvon, 10,80 eV für α -Pinen, 10,65 eV für Limonen und 11,00 eV für Fenchon. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Abbildung 5.1 als rote gestrichelte Kurven dargestellt. Auf den ersten Blick lässt sich leicht erkennen, dass experimentelle Daten und Theorie gut übereinstimmen. Insbesondere α -Pinen sowie Fenchon sind nahezu deckungsgleich zueinander. Lediglich einige wenige Peaks für Limonen im Bereich um 286 – 289 eV und für Carvon im Bereich um 284 – 286,5 eV lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

Für eine nähere Analyse wurden außerdem die Absorptionsspektren in 10 individuelle Absorptionsspektren $f_i(E - E_C)$ gemäß Gleichung (5.2) aufgeteilt. Diese geben lediglich den Anteil eines einzelnen Kohlenstoffatoms an der Gesamtabsorption an. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Zunächst lässt sich festhalten, dass lediglich ca. die ersten 10 angeregten Zustände im betrachteten Bereich auftauchen. Die höher angeregten Zustände, die ebenfalls berechnet wurden, tauchen bei Anregungsenergien auf, die experimentell nicht erfasst worden sind. Laut [JĪ2] waren sie zur Berechnung der Spektren notwendig, da sie durchaus Einfluss auf Oszillatorstärken und Anregungsenergien der beobachteten Resonanzen haben.

Darüber hinaus wird deutlich, dass nicht jedes angeregte Orbital gleich stark aus jedem Kohlenstoffatom besetzt wird. Vor allem im Bereich niedrigerer Photonenenergien bis ca. 286,5 eV ist zu sehen, dass die Resonanzen durch Anregung einiger weniger Innerschalelektronen entstehen. Am deutlichsten wird dies für die ersten Resonanzen in α -Pinen (2 Elektronen) und Fenchon (1 Elektron). Für Carvon und Limonen entstehen die Reso-

nanzen in diesem Bereich aus Anregung von 3 oder mehr Elektronen. Für den oberen Energiebereich ab 286,5 eV werden in der Regel die Innerschalenelektronen nahezu aller Kohlenstoffatome ähnlich stark angeregt. Dieser Trend ist leicht verständlich, da Elektronen in hochangeregten Zuständen zunehmend weit vom Kerngerüst entfernt sind und somit die Beiträge einzelner Kohlenstoffatome zum Potential, in dem sich diese Elektronen bewegen, schwer zu separieren sind. Die Anregung lokalisierter Innerschalenelektronen in hochangeregte Zustände wird somit für alle Kernelektronen zunehmend gleich wahrscheinlich.

Von besonderem Interesse sind die Anregungen von Elektronen die an Stereozentren lokalisiert sind. Die Nummern der Stereozentren können Abbildung 3.1 entnommen werden (Carvon: Nummer 5, α -Pinen: Nummern 3 und 5, Limonen: Nummer 6, Fenchon: Nummern 1 und 3). Die entsprechenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 5.2 markiert. Es zeigt sich, dass lediglich der erste Peak im Absorptionsspektrum von Fenchon der Anregung eines einzigen lokalisierten Elektrons und gleichzeitig zu einem Stereozentrum zugeordnet werden kann (Kohlenstoffatom Nummer 1). Die Anregung von Innerschalenelektronen in allen anderen Stereozentren findet stets simultan mit der Anregung von Elektronen statt, die nicht an Stereozentren lokalisiert sind.

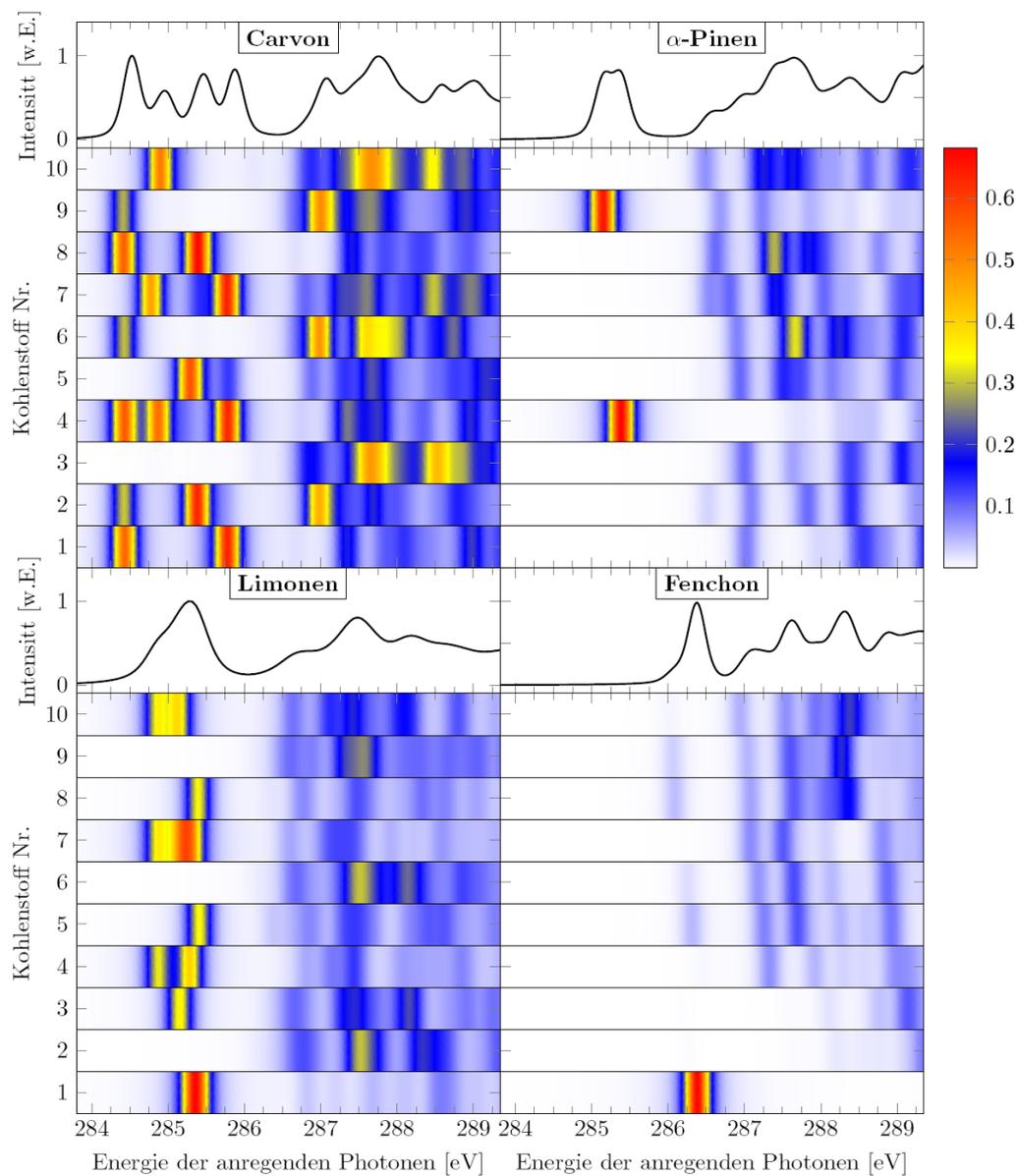


Abbildung 5.2: Berechnete Absorptionsspektren für jedes einzelne Kohlenstoffatom in den betrachteten Substanzen. Die Intensitäten sind mit Falschfarben dargestellt. Die Nummerierung der Atome entlang der Abszisse bezieht sich auf die Nummerierung in Abbildung 3.1.

5.2 Dispergierte Fluoreszenzspektren

Für die Aufnahme der dispergierten Fluoreszenzspektren wurde pro Molekül eine Anregungsenergie ausgewählt. Diese sind in Abbildung 5.1 in den Anregungsspektren jeweils durch vertikale, gestrichelte, schwarze Linien angegeben. Für eine möglichst hohe Fluoreszenzausbeute wurde jeweils der stärkste Peak in der Absorption ausgewählt. Da für alle Substanzen außer Limonen der entsprechende Peak im gleichen Energiebereich lag, wurde für Limonen zugunsten einer besseren Vergleichbarkeit der Peak ausgewählt, der diesen Resonanzen am nächsten kommt. Somit ergaben sich die Anregungsenergien von 287,990 eV für Carvon, 287,788 eV für α -Pinen, 287,790 eV für Limonen und 287,780 eV für Fenchon.

Für alle Substanzen wurden die dispergierten Fluoreszenzspektren im kompletten detektierbaren Bereich – also von 280 bis 680 nm - aufgenommen. Dabei zeigt sich, dass alle beobachtbaren Strukturen nur in der Region von 380 bis ca. 500 nm auftauchen. Alle Moleküle zeigen die gleichen Strukturen. Da die Identifikation der Fluoreszenzübergänge am sichersten mit einem hohen Signal zu Rauschverhältnis funktioniert, wurden die aufgenommenen Spektren unabhängig der Substanz und der verwendeten Polarisation der anregenden Strahlung aufaddiert und außerdem mit einem Tiefpassfilter geglättet wie in Abschnitt 4 beschrieben. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4 zu sehen.

Nach der Wellenlängenkalibrierung konnten alle beobachteten Fluoreszenzstrukturen mit Hilfe zweier Quellen zugeordnet werden. In [YSL88] sind die Wellenlängen der Fluoreszenzübergänge im Methin $CH(A, B - X)$ zu finden, während die Linien der Balmer Serie H_β , H_γ und H_δ zusammen mit der Fluoreszenz des Carbondimers $C_2(d - a)$ in [HYS89] verzeichnet sind.

Werden die ausgewählten Anregungsenergien mit den berechneten Absorptionen der einzelnen Innerschalenelektronen in Abbildung 5.2 verglichen, so ist zu sehen, dass die Anregungen gerade in dem Bereich stattfanden, in dem alle Elektronen nahezu gleichermaßen

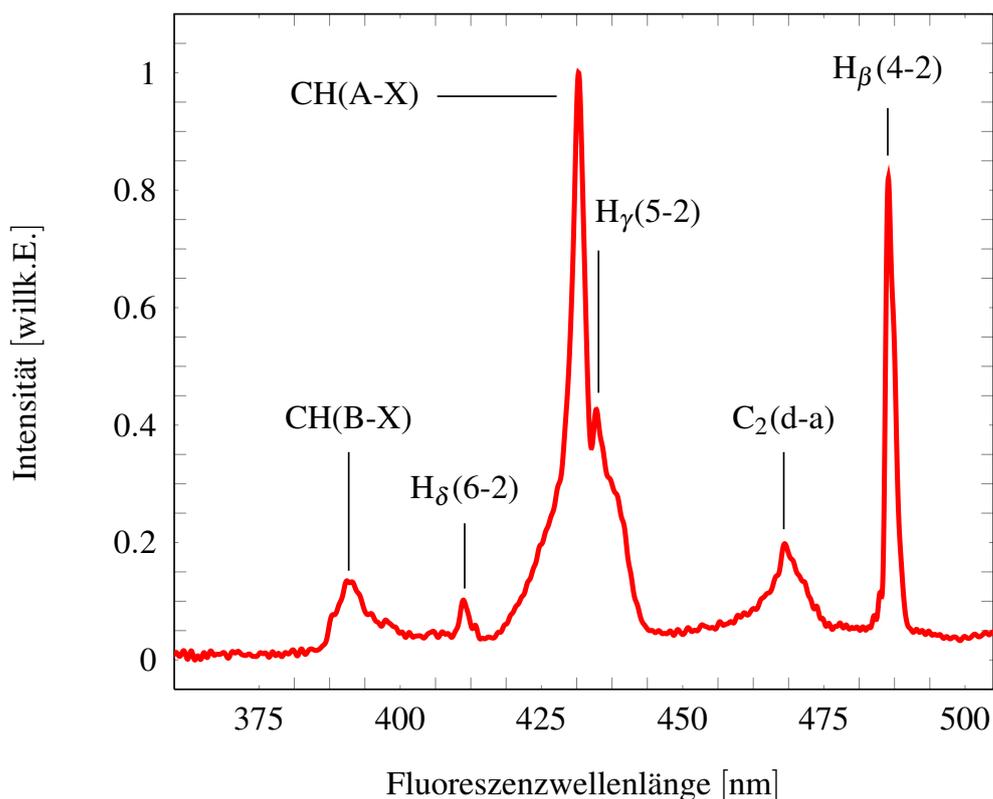


Abbildung 5.3: Über alle untersuchten Substanzen und Polarisationen aufsummiertes dispergiertes Fluoreszenzspektrum. Die Zuordnung der Fluoreszenzstrukturen wurde mit Hilfe von [YSL88, HYS89] durchgeführt.

angeregt werden, was eine große Anzahl zugänglicher Fragmentationskanäle impliziert. Da außerdem alle Moleküle eine ähnliche Struktur besitzen, scheint es einleuchtend, dass die gemessenen dispergierten Fluoreszenzspektren derart gleich sind. Unterschiedliche Strukturen lassen sich also unter Umständen nur beobachten, wenn die Moleküle bei den niederenergetischen Resonanzen zwischen 284 eV und 286,5 eV angeregt werden.

5.3 Zirkulardichroismus

Wie im Grundlagenkapitel erwähnt ist der Zirkulardichroismus die zentrale Größe bei der Untersuchung chiraler Substanzen. Das oberste Ziel dieser Arbeit und aller darauf aufbauenden Arbeiten ist somit die Aufdeckung zirkular dichroischer Effekte. Eine besonde-

re experimentelle Schwierigkeit liegt dabei in der Größenordnung von CD-Signalen mit typischer Weise $\approx 1\%$ [Lis04]. Experimentell bedingte Effekte überdecken somit sehr schnell den eigentlichen Zirkulardichroismus.

Für die Arbeit mit dem PIFS-Aufbau ist natürlich die Beobachtung von Zirkulardichroismus in der Fluoreszenz von besonderem Interesse. Das Signal zu Rausch Verhältnis der in Abschnitt 4 vorgestellten Fluoreszenzstrukturen für eine einzelne Substanz ist allerdings von der Größenordnung 10%. Damit ist die Beobachtung von CD-Signalen nicht möglich. Gleiches gilt für die Fluoreszenzanregungsfunktion, bei der ein Signal zu Rausch Verhältnis von ca. 5% beobachtet wurde.

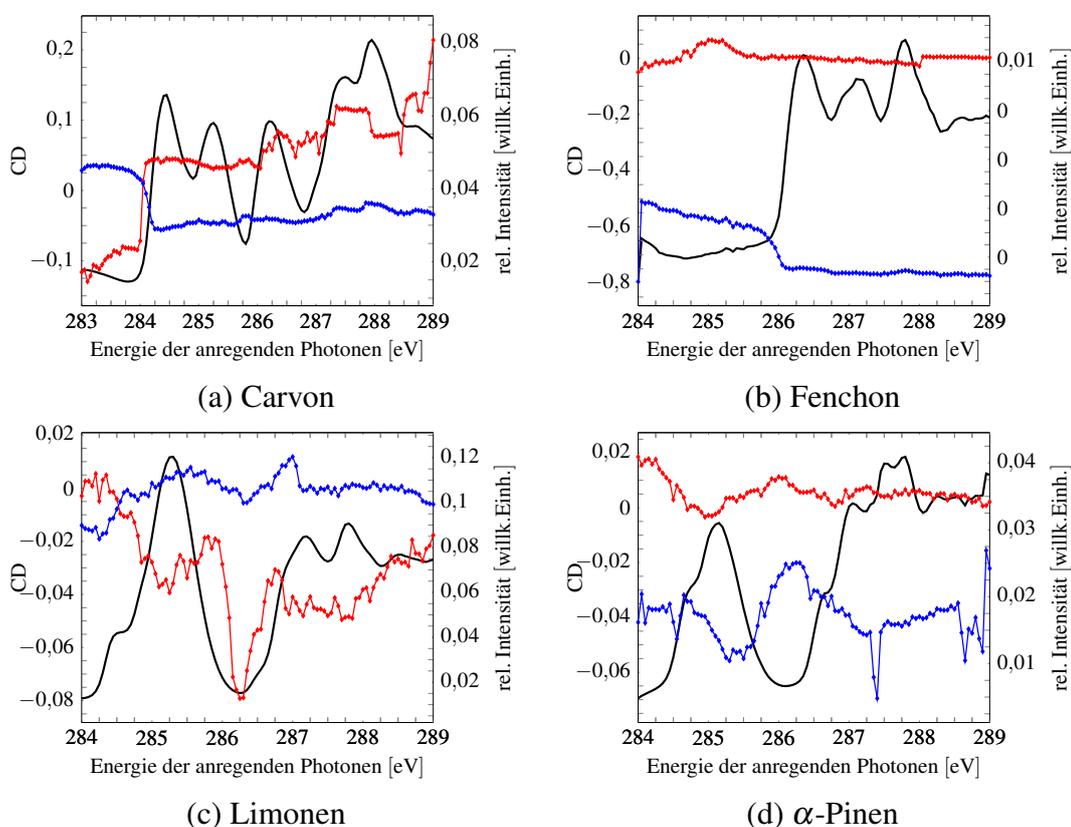


Abbildung 5.4: CD-Signale der RIW-Spektren aller untersuchten Terpene für beide Enantiomere. Die roten Kurven wurden mit Anregung rechtszirkular polarisierter Photonen aufgenommen. Die blauen entsprechend mit linkszirkular polarisierten Photonen. Zum Vergleich wurden jeweils zusätzlich die RIW mit eingezeichnet (schwarze Kurve).

Die RIW erscheinen wie vorgestellt als glatte Kurven. In Abbildung 5.4 sind die CD-

Signale aller Substanzen zu sehen, wobei hier alle Messdaten eines Enantiomers und einer anregenden Polarisation gemittelt wurden. Der Zirkulardichroismus wurde gemäß Gleichung (2.7) jeweils für ein Enantiomer und beide Polarisationsrichtungen berechnet. Es zeigt sich, dass die CD-Signale deutlich von Null abweichen und Strukturen wie Peaks (z.B. bei Fenchon) und Nulldurchgänge (z.B. bei Carvon) aufweisen. Außerdem durchlaufen sie Schwankungen von bis zu 40 %. Eine solche Amplitude ist ungewöhnlich groß. Außerdem zeigt sich bei allen Substanzen, dass die CD-Signale ihre größten Variationen in den Flanken von Resonanzen oder sogar in den Minima zwischen Resonanzen haben. In der Regel sind solche Variationen allerdings gerade im Bereich von Resonanzen zu erwarten. Aus Symmetriegründen von Gleichung (2.7) muss die Summe der CD-Signale beider Enantiomere Null sein. Diese Summen sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Wie zu sehen ist, weichen sie stark von Null ab. Alles in allem lässt dies darauf schließen, dass die experimentellen Ungenauigkeiten wie Druckschwankungen während der Aufnahme eines einzelnen Messpunktes, Temperaturschwankungen oder auch Unsicherheiten in der Energieauflösung der anregenden Photonen zu stark sind, so dass die gewählte Normierung der Messdaten nicht ausreicht, um alle apparativ bedingten Asymmetrien zu beseitigen. Somit kann anhand der vorhandenen Messdaten keine Aussage über eventuell vorhanden Zirkulardichroismus getroffen werden.

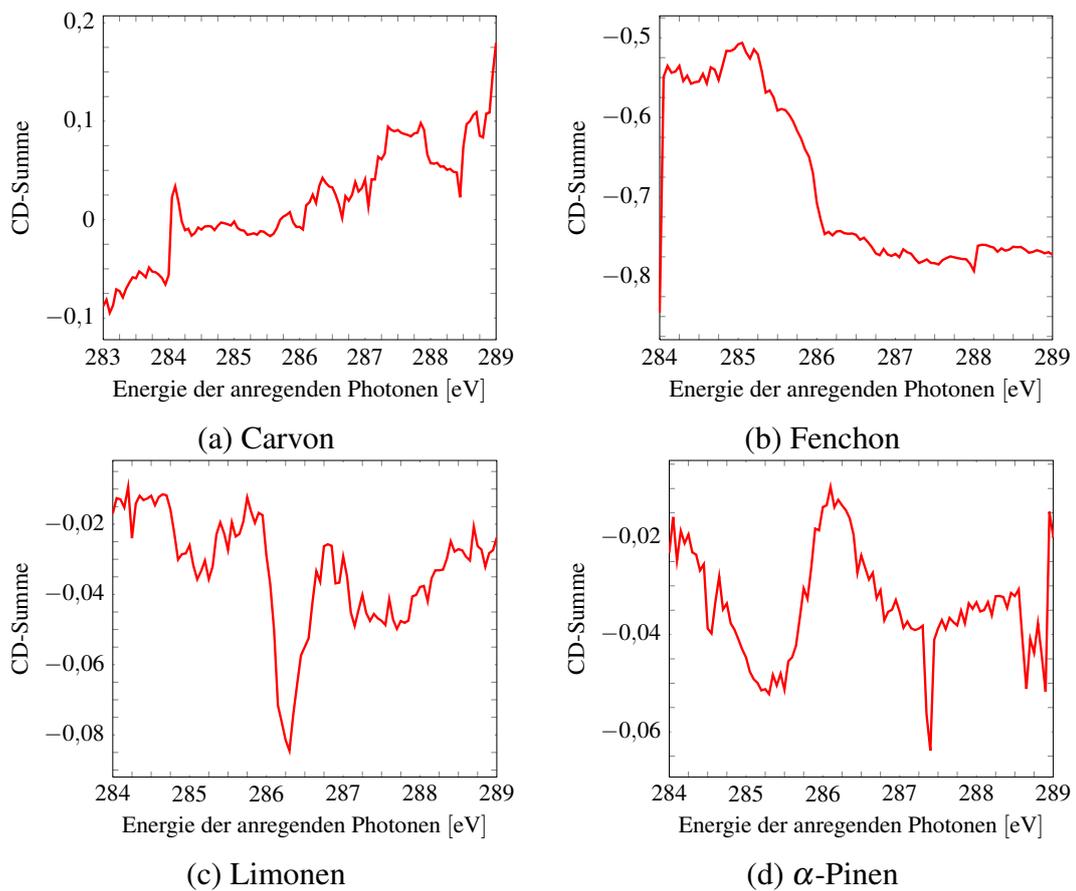


Abbildung 5.5: Dargestellt sind die Kurven, die sich ergeben, wenn die RIWCD-Spektren beider Enantiomere eines Moleküls aufsummiert werden. Es ist zu erkennen, dass alle Summen deutlich von Null abweichen. Dies spricht für eine große Ungenauigkeiten in der Normierung der RIW.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Grundstein für die künftige Untersuchung zirkular dichroischer Effekte nach Innerschalenanregung der C1s-Elektronen von Carvon, α -Pinen, Limonen und Fenchon im Bereich von 284 bis 289 eV gelegt. Die Untersuchung der Absorptionsstrukturen durch Messung der relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte sowie der Fluoreszenzanregungsfunktion hat eine Vielzahl von Resonanzen aufgedeckt, welche durch ab initio Rechnungen mit Hilfe des TD-DFT-Formalismus auf eine theoretische Grundlage gestellt werden konnten (vgl. Abbildung 5.1). Eine Analyse der dispersierten Fluoreszenzstrukturen im sichtbaren Wellenlängenbereich von 280 bis 680 nm offenbarte angeregte Zustände lediglich von kleinen Fragmenten mit bis zu 2 Atomen (vgl. Abbildung 5.3).

Ein zentrales Ergebnis dieser Untersuchungen ist im Absorptionsspektrum von Fenchon erkennbar. Wie der Vergleich von Experiment und Theorie zeigt, kann die erste Resonanz bei 286,4 eV lediglich der Anregung eines an einem optischen Zentrum lokalisierten Innerschalenelektrons zugeordnet werden (vgl. Abbildung 5.2). Dieses Kenntnis kann für eine Vielzahl folgender Experimente genutzt werden wie natürlich für weitere Arbeiten mit dem PIFS-Aufbau. So ist es zum Beispiel von Interesse, ob eine Zustandsselektion angeregter Fragmente in Abhängigkeit der Polarisation der anregenden Strahlung beobachtet werden kann, wenn gezielt Stereozentren angesprochen werden. Ebenso kann die Anregung von Stereozentren aber auch für alle im ELCH-Verbund etablierten Detektionstechniken verwendet werden. Eine gezielte Impulsanalyse aller emittierten Fragmente

und Elektronen mit Hilfe von COLTRIMS (engl. Abk. für „cold target ion recoil momentum spectroscopy“) [DMJ00, UMD03] kann so zum Beispiel Asymmetrien in deren Winkelverteilung aufdecken.

Experimentell diente diese Arbeit zur Sammlung erster Erfahrungen mit flüssigen Proben für Gasphasenexperimente. Es zeigte sich, dass sich über gezieltes Heizen der Substanzen ausreichend hohe Staudrücke im Wechselwirkungsvolumen erzeugen lassen. Besondere Schwierigkeiten liegen allerdings in der Druckregulierung, da die für gewöhnlich verwendeten Magnetventile für diese Anwendung nicht verwendbar waren. Die Druckschwankungen haben eine quantitative Analyse der Messdaten erschwert. Für künftige Experimente werden daher neue Ansätze ausgetestet. So kann zum Beispiel eine höhere Druckstabilität durch Verwendung von Staudruckreservoirs erreicht werden. Ebenso sind offene Gaseinlässe über einen effusiven Gasstrahl mit und ohne Trägergas denkbar, sowie ein Verdampfen der Probe direkt in der Vakuumkammer.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass diese Arbeit physikalisch wie auch experimentell einige wichtige neue Einsichten eingebracht hat. Sollten zirkular dichroische Effekte bei der Anregung von Innerschalenelektronen, die an Stereozentren gebunden sind, auftreten, so kann in Zukunft gezielt nach Substanzen gesucht werden, welche eine individuelle Anregung dieser Zentren zulassen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Unterschiedliche Formen der Isomerie und ihre Beziehungen untereinander	5
2.2	Moleküle mit mehreren Stereozentren müssen nicht chiral sein. Veranschaulichung am Beispiel des 1,2-Ethan-diols.	6
2.3	Veranschaulichung der RS-Sequenzregel	7
2.4	Veranschaulichung der wesentlichen bindungsrelevanten Parameter, die in das MMFF94 Kraftfeld eingehen.	14
3.1	Strukturformeln der 4 untersuchten Terpene	18
3.2	Schemazeichnung eines APPLE II Undulators	20
3.3	Schematische Darstellung des Strahlrohres UE56/2 PGM-2	20
3.4	Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus für photoneninduzierte Fluoreszenzspektrometrie	22
3.5	Darstellung der verwendeten Targetkammer	25
4.1	Photonenfluss des Strahlrohres UE56/2 PGM-2 in Abhängigkeit der Energie der anregenden Photonen	29
4.2	Rohdaten des gemessenen Entladungsstroms der Ionen und normierte Daten eines Anregungsenergiescan von Fenchon	30
4.3	Normierter relativer Ionisationswechselwirkungsquerschnitt nach der Anregung von CO ₂ im Energiebereich von 280 bis 300 eV.	31
4.4	Beispiele der dispergierten Fluoreszenzspektren während unterschiedlicher Stadien der Auswertung	33

4.5	Kalibrationsspektrum der dispergierten Fluoreszenzmessungen vor und nach der Wellenlängenkalibration	34
5.1	Relative Ionisationswechselwirkungsquerschnitte, Fluoreszenzanregungsfunktion und berechnete Absorptionsspektren aller vier Terpene.	38
5.2	Berechnete Absorptionsspektren für jedes einzelne Kohlenstoffatom in den betrachteten Substanzen.	43
5.3	Über alle untersuchten Substanzen und Polarisierungen aufsummiertes dispergiertes Fluoreszenzspektrum.	45
5.4	Zirkulardichroismus in den relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitten aller untersuchten Terpene für beide Enantiomere.	46
5.5	Dargestellt sind die Kurven, die sich ergeben, wenn die Zirkulardichroismusspektren der relativen Ionisationswechselwirkungsquerschnitte beider Enantiomere eines Moleküls aufsummiert werden.	48

Tabellenverzeichnis

4.1	Experimentell bestimmte Peakmaxima der CO ₂ Referenzkurve, sowie entsprechende Literaturwerte und Zuordnung	31
4.2	Peaknummerierung des gemessenen dispergierten Fluoreszenzspektrums von Umgebungsluft mit zugehörigen Wellenlängen aus Experiment und Literatur	35

Literaturverzeichnis

- [AYL89] Allinger, N. L., Y. H. Yuh und J. H. Li. *Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1.* Journal of the American Chemical Society, 111(23), 8551 (1989).
- [BL82] Boyd, D. B. und K. B. Lipkowitz. *Molecular mechanics: The method and its underlying philosophy.* Journal of Chemical Education, 59(4), 269 (1982).
- [CK76] Cross, L. und W. Klyne. *Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E - Stereochemistry.* Pure and Applied Chemistry, 45(1), 11 (1976).
- [Dem13] Demtröder, W. *Experimentalphysik II.* Springer-Verlag (2013).
- [DMJ00] Dörner, R., V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshammer und H. Schmidt-Böcking. *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics.* Physics Reports, 330, 95 (2000).
- [DN10] DeBeer George, S. und F. Neese. *Calibration of scalar relativistic density functional theory for the calculation of sulfur K-edge X-ray absorption spectra.* Inorganic chemistry, 49(4), 1849 (2010).
- [DPN08a] DeBeer George, S., T. Petrenko und F. Neese. *Prediction of iron K-edge ab-*

- sorption spectra using time-dependent density functional theory.* The journal of physical chemistry. A, 112(50), 12936 (2008).
- [DPN08b] DeBeer George, S., T. Petrenko und F. Neese. *Time-dependent density functional calculations of ligand K-edge X-ray absorption spectra.* Inorganica Chimica Acta, 361(4), 965 (2008).
- [DPS09] Demekhin, P. V., I. D. Petrov, V. L. Sukhorukov, W. Kielich, P. Reiss, R. Hentges, I. Haar, H. Schmoranzer und A. Ehresmann. *Interference effects during the Auger decay of the $C^*O 1s^{-1}\pi^*$ resonance studied by angular distribution of the $CO^+(A)$ photoelectrons and polarization analysis of the $CO^+(A-X)$ fluorescence.* Physical Review A, 80(6), 063425 (2009).
- [DPS10a] Demekhin, P. V., I. D. Petrov, V. L. Sukhorukov, W. Kielich, A. Knie, H. Schmoranzer und A. Ehresmann. *Strong interference effects in the angularly resolved Auger decay and fluorescence emission spectra of the core-excited NO molecule.* Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 43(16), 165103 (2010).
- [DPS10b] Demekhin, P. V., I. D. Petrov, V. L. Sukhorukov, W. Kielich, A. Knie, H. Schmoranzer und A. Ehresmann. *Symmetry-Forbidden Electronic State Interference Observed in Angularly Resolved $NO^+(A \ ^1\Pi)$ Deexcitation Spectra of the $N^*O(2\sigma^{-1}2\pi^2)$ Resonance.* Physical Review Letters, 104(24), 243001 (2010).
- [ges13] *GESTIS-Stoffdatenbank* (2013). URL [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu).
- [Hal96] Halgren, T. A. *Merck molecular force field. I. Basis, form, scope, parameterization, and performance of MMFF94.* Journal of Computational Chemistry, 17(5-6), 490 (1996).

- [HP61] Hughes, R. und J. Philpot. *Spectra Induced by 200-keV Proton Impact on Nitrogen*. Phys. Rev., 123(6) (1961).
- [HW04] Haken, H. und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer-Verlag (2004).
- [HYS89] Han, J. C., C. Ye, M. Suto und L. C. Lee. *Fluorescence from photoexcitation of C₂H₂ at 50-106 nm*. The Journal of Chemical Physics, 90(8), 4000 (1989).
- [JĪ2] Jänkälä, K. *Private Mitteilung* (2012).
- [Jac02] Jackson, J. D. *Klassische Elektrodynamik*. Gruyter, 3rd Auflage (2002).
- [Jen01] Jensen, F. *Polarization consistent basis sets: Principles*. The Journal of Chemical Physics, 115(20), 9113 (2001).
- [Jen02] Jensen, F. *Polarization consistent basis sets. II. Estimating the Kohn-Sham basis set limit*. The Journal of Chemical Physics, 116(17), 7372 (2002).
- [KBP09] Kochur, A. G., S. Brühl, I. D. Petrov und Y. B. Mitkina. *Xenon 5p-4d cascade emission upon 3d-photoionization*. The European Physical Journal Special Topics, 169(1), 51 (2009).
- [Kro26] Kronig, R. D. L. *On The Theory of Dispersion of X-Rays*. Journal of the Optical Society of America, 12(6), 547 (1926).
- [KS21] Kenner, J. und W. V. Stubbings. *A second form of 6:6'-Dinitrodiphenic Acid and its Conversion into new cyclic systems*. J. Chem. Soc., (119), 593 (1921).
- [KS65] Kohn, W. und L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 140(4A), A1133 (1965).
- [Lak06] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer-Verlag, 3rd Auflage (2006).

- [Lis04] Lischke, T. *Zirkularer Dichroismus bei Valenzphotoelektronenspektroskopie von freien, unorientierten chiralen Molekülen: Kampfer und Bromkampfer*. Dissertation (2004).
- [Mah13] Mahler, W. *Private Mitteilung* (2013).
- [Mos96] Moss, G. P. *Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*. Pure and Applied Chemistry, 68(12), 2193 (1996).
- [NBW94] Nakanishi, K., N. Berova und R. Woody. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH (1994).
- [Nee12] Neese, F. *ORCA* (2012). URL <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>.
- [NWH09] Neese, F., F. Wennmohs, A. Hansen und U. Becker. *Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree-Fock exchange*. Chemical Physics, 356(1-3), 98 (2009).
- [OBJ11] O'Boyle, N. M., M. Banck, C. a. James, C. Morley, T. Vandermeersch und G. R. Hutchison. *Open Babel: An open chemical toolbox*. Journal of cheminformatics, 3(1), 33 (2011).
- [PAC99] Prince, K. C., L. Avaldi, M. Coreno, R. Camilloni und M. di Simone. *Vibrational structure of core to Rydberg state excitations of carbon dioxide and dinitrogen oxide*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 32(2551) (1999).
- [PGG96] Petersilka, M., U. Gossmann und E. Gross. *Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory*. Physical Review Letters, 76(8), 1212 (1996).
- [PRB08] Pešić, Z., D. Rolles, R. Bilodeau, I. Dimitriu und N. Berrah. *Three-body*

- fragmentation of CO₂²⁺ upon K-shell photoionization.* Physical Review A, 78(5), 051401 (2008).
- [RG84] Runge, E. und E. K. U. Gross. *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems.* Physical Review Letters, 52(12), 997 (1984).
- [Ros29] Rosenfeld, L. *Quantenmechanische Theorie der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen.* Zeitschrift für Physik, 52(3-4), 161 (1929).
- [Sch12] Schippers, S. *Analytical expression for the convolution of a Fano line profile with a Gaussian.* Seite 4 (2012). URL <http://arxiv.org/abs/1203.4281>.
- [SDC94] Stephens, P. J., F. J. Devlin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch. *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields.* The Journal of Physical Chemistry, 98(45), 11623 (1994).
- [SHA94] Schäfer, A., C. Huber und R. Ahlrichs. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr.* The Journal of Chemical Physics, 100(8), 5829 (1994).
- [SMT92] Sasaki, S., K. Miyata und T. Takada. *A New Undulator for Generating Variably Polarized Radiation.* Japanese Journal of Applied Physics, 31(Part 2, No. 12B), L1794 (1992).
- [Sol11] Solheim, H. *Theoretical studies of natural and magnetic circular dichroism.* Dissertation, University of Tromsø(2011).
- [SSS97] Sawhney, K., F. Senf, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrtdt, A. Gaupp und W. Gudat. *A novel undulator-based PGM beamline for circularly polarised synchrotron radiation at BESSY II.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 390, 395 (1997).

- [TKR79] Tronc, M., G. C. King und F. H. Read. *Carbon K-shell excitation in small molecules by high-resolution electron impact*. J., 12(137) (1979).
- [Too12] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool* (2012).
URL <http://avogadro.openmolecules.net/>.
- [UMD03] Ullrich, J., R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt und H. Schmidt-Böcking. *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes*. Rep. Prog. Phys., 66, 1463 (2003).
- [VS11] Vollhardt, K. P. C. und N. E. Schore. *Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag (2011).
- [Wei78] Weissbluth, M. *Atoms and Molecules*. Academic Press, Inc., London, student Auflage (1978).
- [Wei94] Weideman, J. A. C. *Computation of the Complex Error Function*. SIAM Journal on Numerical Analysis, 31(5), 1497 (1994).
- [Wei01] Weiss, M. *The elliptically polarized undulator beamlines at BESSY II*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 467-468, 449 (2001).
- [YSL88] Ye, C., M. Suto und L. C. Lee. *CH(A, B-X) fluorescence from vacuum ultraviolet excitation of CH₃*. The Journal of Chemical Physics, 89(5), 2797 (1988).

Danksagung

Abschlussarbeiten sind nie Werke einer einzelnen Person. Viele Menschen wirken anleitend, unterstützend, Ratschlag gebend, manchmal nur mit ihrer Anwesenheit und hin und an auch trotz ihrer Abwesenheit mit. Hier bildet meine Arbeit keine Ausnahme. Daher möchte ich mir an dieser Stelle die Zeit und den Raum nehmen diesen Personen meinen Dank auszusprechen.

Allem voran möchte ich PROF. DR. ARNO EHRESMANN danken, der mir die Möglichkeit gab an seinem Lehrstuhl meine Masterarbeit zu verfassen. Durch seinen Enthusiasmus und Einsatz für die gesamte Arbeitsgruppe schafft er den nötigen Raum, um fokussiert eine solche Arbeit zu verfassen.

Meinem direkten Betreuer ANDRÉ KNIE gilt ebenfalls ganz besonderer Dank. Sein fundiertes Wissen und seine scheinbar unantastbar gute Laune hält die Spektroskopiegruppe zusammen und gibt ihr (meistens) die richtige Richtung vor. Ohne seine Unterstützung wäre diese Arbeit nicht geworden, was sie ist.

Auch dem Rest der Spektroskopiegruppe möchte ich danken. PHILIPP REISS als unser Seniorsdotorand steht uns bei LABVIEW-Fragen immer mit Rat und Tat zur Seite. Außerdem teilt er meinen manchmal etwas abstrusen Humor. Den Mitbewohnern unseres Diplomanden/Masteranden-Büros der Spektroskopie danke ich ebenfalls: CHRISTIAN OZGA für seine immer und manchmal zu hilfsbereite Art, ANDREAS HANS für seine ausgesprochene Gelassenheit und seinen Spaß am Basteln und PHILIPP SCHMIDT für sein

weitreichendes physikalisches Verständnis, das mir oft weiterhalf. Die Atmosphäre in unserem Büro hat einen Großteil des Spaßes am Arbeiten im letzten Jahr ausgemacht.

ANDREAS NEHLS möchte ich danken, der mir vor allem während der etwas holprigen Vorbereitung meiner Messzeit in technischen Fragen immer weitergeholfen hat und durch seinen Einfallsreichtum sowie seine Erfahrung einen Großteil des Experimentes mit geplant hat.

Natürlich möchte ich auch der gesamten Arbeitsgruppe der Experimentalphysik IV unseres Instituts danken. Die thematische Ambivalenz unserer Arbeitsgruppe hatte immer den Charme, dass mir oft eine alternative Sichtweise meiner arbeitsbezogenen Probleme geboten wurde. Außerdem ist das Arbeitsklima dank der vielen aufgeschlossenen Menschen mehr als angenehm.

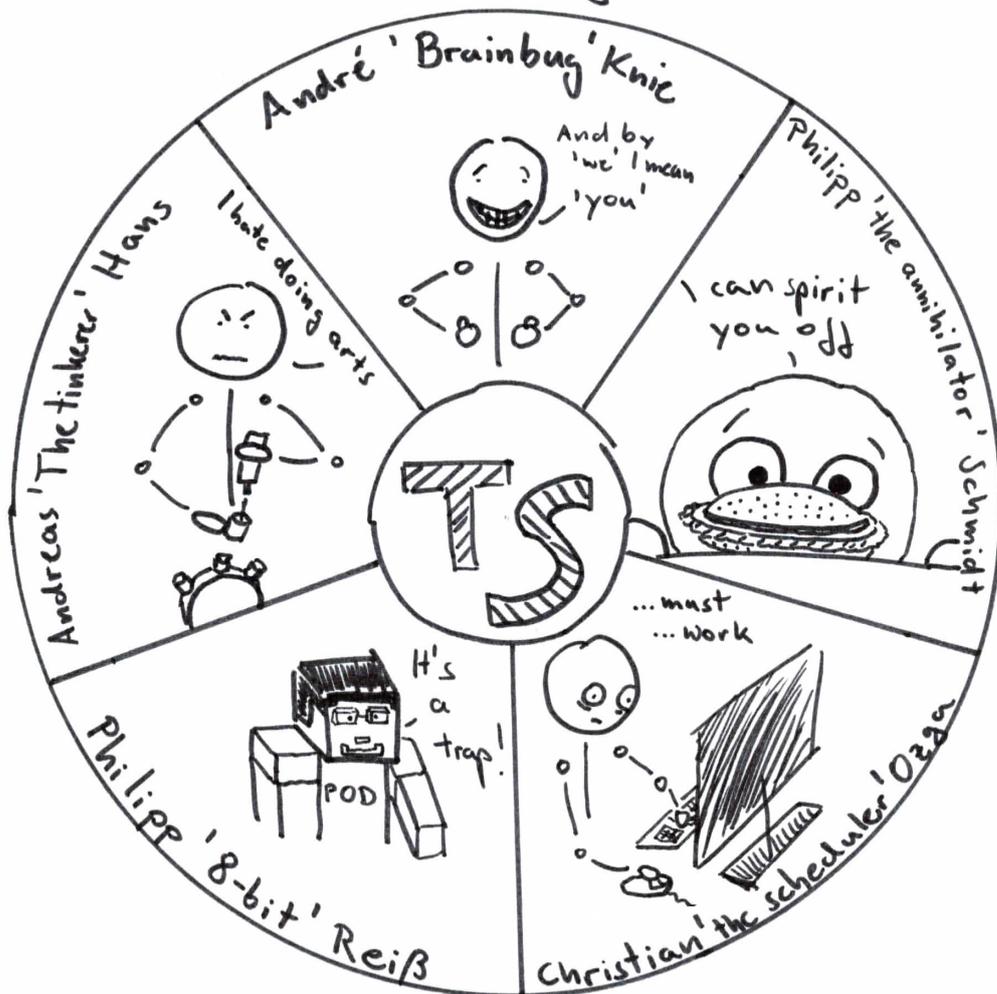
Meiner Familie möchte ich für all die Unterstützung danken, die sie mir bisher hat zuteil werden lassen. Meiner Mutter VIOLA KAMBS für ihre immerfort währende Sorge und Anteilnahme. Meinem Vater ECKHARD KAMBS für die Geduld mit seinem Sohn, der immer wieder wie ein Jojo zurückkommt. Meinem Bruder CHRISTOPHER KAMBS für die enge Verbundenheit und gegenseitige Unterstützung. Außerdem danke ich meiner Freundin MINA MOHAMMADI, die in kurzer Zeit zu einem der wichtigsten Menschen in meinem Leben geworden ist.

The author proudly presents,

his marvelous

Team Spectroscopy

→ starring ←



Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Masterarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen meiner Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Dasselbe gilt sinngemäß für Tabellen, Karten und Abbildungen. Diese Arbeit hat in dieser oder einer ähnlichen Form noch nicht im Rahmen einer anderen Prüfung vorgelegen.

Ort und Datum

Unterschrift