



# Zirkulardichroismus in den Photoelektronen-Winkelverteilungen von Campher und Fenchon aus der Multiphotonenionisation mit Femtosekunden-Laserpulsen\*\*

Christian Lux, Matthias Wollenhaupt, Tom Bolze, Qingqing Liang, Jens Köhler, Cristian Sarpe und Thomas Baumert\*

Die chirale Erkennung in der Gasphase mithilfe von Licht stellt wegen der geringen Teilchendichten eine besondere Herausforderung dar. Wird diese gemeistert, eröffnen sich allerdings vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten sowohl für eine hochempfindliche Analytik als auch für die Aufklärung fundamentaler Aspekte der Licht-Materie-Wechselwirkung, da stoßfreie Bedingungen vorliegen.<sup>[1]</sup> Häufig wird ionisierende Strahlung für derartige Untersuchungen eingesetzt, da geladene Teilchen mit nahezu 100 % Detektionswahrscheinlichkeit nachgewiesen werden können. Zur Messung der erzeugten Photoelektronen-Winkelverteilung (PWV) stehen hochdifferenzielle Messtechniken zur Verfügung. Aus der PWV können vielfältige Informationen über die Photoionisations- und intramolekulare Dynamik abgeleitet werden.<sup>[2]</sup> Eine effiziente und recht einfache Methode zur Messung der dreidimensionalen PWV besteht darin, die komplette Verteilung auf eine zweidimensionale Detektorebene zu projizieren. Dazu wird häufig die VMI-Technik<sup>[3]</sup> („velocity map imaging“) eingesetzt. Unter Annahme bestimmter Symmetrieeigenschaften der dreidimensionalen PWV kann diese aus der zweidimensionalen Abbildung mithilfe von Inversionstechniken rekonstruiert werden.<sup>[4]</sup> Zur Rekonstruktion einer PWV ohne diese Symmetrieeigenschaften wurden tomographische Methoden entwickelt.<sup>[5]</sup> Komplexere Koinzidententechniken stehen zur Verfügung, wenn die PWVs dissoziierender Moleküle im molekularen Bezugssystem untersucht werden sollen.<sup>[6,7]</sup>

Bei der Einphotonenionisation zufällig orientierter kleiner chiraler Moleküle mit zirkular polarisierter Vakuum-ultravioletter (VUV) Synchrotronstrahlung wurde eine ausgeprägte Vorwärts/Rückwärts-Asymmetrie in der Elektronenemission bezüglich der Lichtausbreitungsrichtung entdeckt.<sup>[8–10]</sup> Dieser Effekt wurde von Nahon und Powis im ersten Kapitel von Lit. [1] sowie in einem Übersichtsartikel beschrieben,<sup>[11]</sup> als Photoelektronen-Zirkulardichroismus

(PEZD) bezeichnet und auf der Grundlage theoretischer Vorhersagen<sup>[12]</sup> auf eine elektrische Dipol-Wechselwirkung zurückgeführt.<sup>[11]</sup> Verglichen mit Methoden, die auf einem konventionellen Zirkulardichroismus (ZD) beruhen, zeigt der PEZD einen um einige Größenordnungen stärkeren Effekt und ist daher für die chirale Erkennung in der Gasphase besonders geeignet. In der Analytik fand dieser Effekt bislang keine weite Verbreitung, da der Zugang zu Synchrotronanlagen wegen der benötigten VUV-Strahlung als Grundvoraussetzung galt.

Hier stellen wir einen weiteren Zugang zum PEZD vor, der auf der Verwendung eines kompakten Femtosekunden-Lasersystems beruht. Dabei nutzen wir eine resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) an zufällig orientierten chiralen Molekülen und messen die erzeugten Abbildungen der PWVs mit einem VMI-Aufbau. Für unsere Messungen haben wir Campher und Fenchon als Prototypen ausgewählt, da diese Moleküle bereits in grundlegenden Experimenten zum konventionellen ZD sowie in der Pionierarbeit zum PEZD mit einphotoniger VUV-Ionisation und VMI-Detektion untersucht wurden.<sup>[13]</sup>

Die PWVs aus der Einphotonenionisation zufällig orientierter Moleküle können im Laborsystem in Legendre-Polynome  $P_l(\cos\theta)$  entwickelt werden. Die Energieverteilung wird dabei durch eine Summe von Gauß-Funktionen beschrieben, und  $\theta$  bezeichnet den Winkel zwischen der Richtung der emittierten Elektronen und der Ausbreitungsrichtung des zirkular polarisierten Lichts.<sup>[4]</sup> In Lit. [2, 14, 15] werden theoretische Beschreibungen der PWVs für die Multiphotonenionisation von Molekülen mit unterschiedlichen Polarisationen angegeben. Für ein spezifisches Enantiomer und einphotonige VUV-Ionisation offenbart sich der PEZD in der Vorzeichenumkehr des ersten Legendre-Polynoms beim Wechsel von linkszirkular polarisiertem (LZP) Licht zu rechtszirkular polarisiertem (RZP) Licht. Eine Umkehr des Vorzeichens findet auch beim Übergang vom *S*- zum *R*-Enantiomer bei identischer Helizität des Lichts statt. In unserem Fall erfolgt die Ionisation mit drei Photonen aus dem höchsten besetzten Orbital des neutralen Moleküls. Durch eine Resonanz nach der Absorption von zwei Photonen wird die Ionisation verstärkt (2+1-REMPI). In den von uns gemessenen Abbildungen der PWVs finden wir sowohl beim Wechsel der Helizität als auch beim Wechsel vom *S*- zum *R*-Enantiomer bei identischer Helizität Asymmetrien in allen ungeraden Legendre-Polynomen, die bis hin zur siebten Ordnung reichen. Betrachtet man den PEZD-Effekt, der sich bei der Messung an einem spezifischen Enantiomer durch

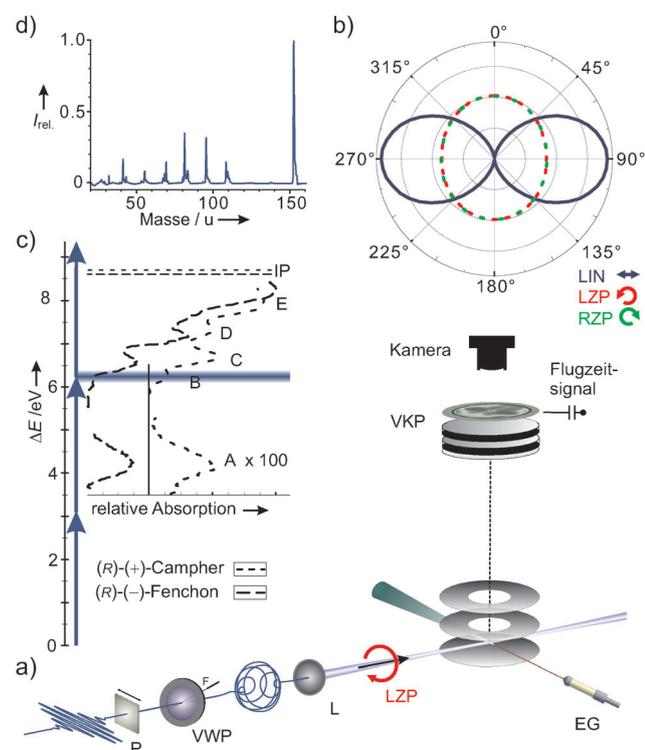
[\*] C. Lux, Prof. Dr. M. Wollenhaupt, T. Bolze, Dr. Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, Prof. Dr. T. Baumert  
Institut für Physik und Center for Interdisciplinary Nanostructure Science and Technology (CINSaT), Universität Kassel  
Heinrich-Plett-Straße 40, 34132 Kassel (Deutschland)  
E-Mail: tbaumert@uni-kassel.de  
Homepage: <http://www.physik.uni-kassel.de/exp3.html>

[\*\*] Wir danken dem EU ITN FASTQUAST und der DFG für die finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt auch Manuel Gerlach für seine Hilfe in der Anfangsphase des Projekts.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201109035> zu finden.

Subtraktion der RZP-Abbildung von der LZP-Abbildung ergibt, tritt eine vollständige Asymmetrie in den jeweiligen ungeraden Legendre-Polynomen auf. Der Effekt liegt im Bereich von  $\pm 10\%$  bei beiden untersuchten Substanzen und ist bereits in der Differenz der Rohdaten klar erkennbar. Im Folgenden werden wir unseren experimentellen Ansatz zunächst kurz erläutern, unsere Datenauswertung beschreiben und nach einer Diskussion mit einer Zusammenfassung schließen.

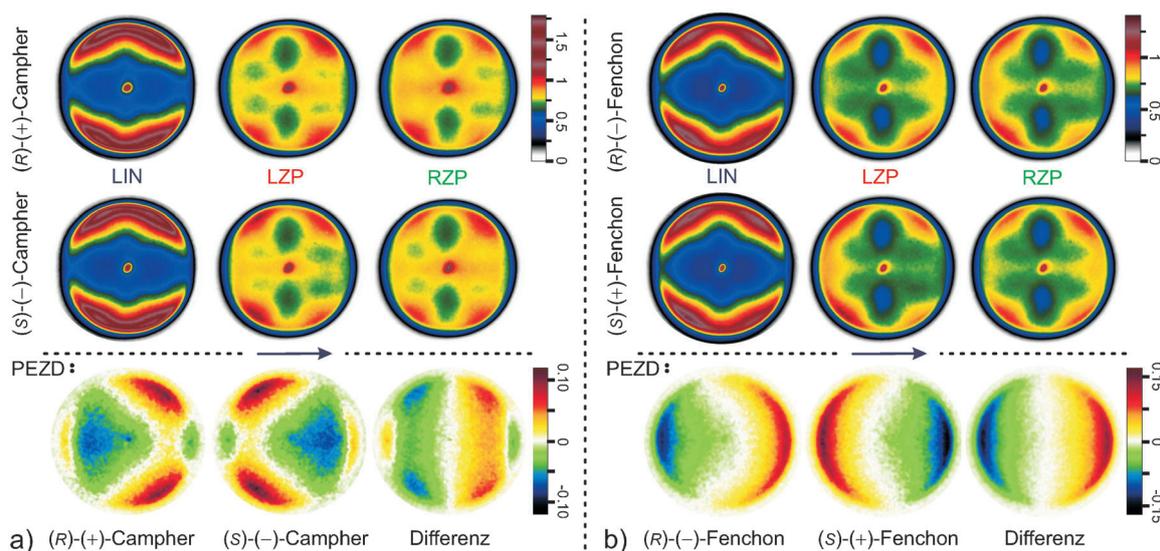
Abbildung 1a und b stellen unseren experimentellen Aufbau bzw. die Charakterisierung der Polarisationszustände dar. Details dazu sind in den Hintergrundinformationen angegeben. Campher und Fenchon wurden von Sigma-Aldrich bezogen und weisen eine Enantiomerenreinheit von mehr als 95% auf. In Abbildung 1c ist das 2+1-REMPI-Schema<sup>[17]</sup> skizziert, wobei deutlich wird, dass das B-Band<sup>[18]</sup> als resonanter Zwischenzustand agiert. Das vertikale Ionisationspotential (IP) beträgt für Campher  $8.7\text{ eV}$ <sup>[19]</sup> und für Fenchon



**Abbildung 1.** a) Experimenteller Aufbau mit Strahlweg, Spektrometer und Vielkanal-Plattendetektor (VKP): Laserpulse mit einer Pulsdauer von 25 fs bei 398 nm werden in ein energiekalibriertes abbildendes Spektrometer fokussiert.<sup>[16]</sup> Eine mittlere Laserleistung von 2.5 mW bei 1 kHz Wiederholungsrate erzeugt eine Spitzenintensität  $I_0$  von etwa  $5 \times 10^{13}\text{ Wcm}^{-2}$ . Das Spektrometer wurde zur Aufnahme der Photoelektronen-Winkelverteilungen und der Ionen-Flugzeitspektren verwendet. P: Polarisator. VWP: Viertelwellenplatte zur Erzeugung von linkszirkular polarisiertem (LZP) Licht oder rechtszirkular polarisiertem (RZP) Licht. F: schnelle Achse. L: Linse. EG: effusiver Gaseinlass. b) Grad der Polarisation für linear (LIN) und zirkular polarisierte Laserpulse. Der Stokes-Parameter  $S_3$  für das zirkular polarisierte Licht ist  $|S_3| = 99\%$ . c) Anregungs- und Ionisationsschema von Campher und Fenchon nach Lit. [18]. Die Ionisationspotentiale (IP) stammen aus Lit. [13, 19]. d) Typisches Ionen-Flugzeitspektrum für (S)-(-)-Campher bei LZP-Licht.

$8.6\text{ eV}$ .<sup>[13]</sup> Bei einer Gesamtenergie von  $9.35\text{ eV}$  aus drei Photonen unseres Lasers kann die Ionisation nur aus dem höchsten besetzten Orbital erfolgen.<sup>[13, 19]</sup> Bei der Intensität  $I_0$  ist der Keldysh-Parameter  $\gamma$  größer zwei und deutet damit auf eine Ionisation im Multiphotonenregime hin. Die Gültigkeit des 2+1-Anregungsschemas wird dadurch gestützt, dass Intensitätsabhängigkeiten in der Photoelektronenausbeute, gemessenen von  $0.3 I_0$  bis  $1.2 I_0$  in einem Energieintervall von ca.  $0.02$  bis  $0.78\text{ eV}$ , für alle Polarisationszustände einen entsprechenden Multiphotonenexponenten ergaben. Dessen Wert ist 3 für Fenchon und reicht von 2.2 bis 2.5 für Campher, wobei die Resultate für Campher auf eine beginnende Sättigung hinweisen. Die Photoelektronen mit Energien unter  $0.02\text{ eV}$  stammen nicht von Restgasen und zeigen um  $+0.5$  größere Werte für die Exponenten der Intensitätsabhängigkeit als zuvor angegeben, was auf andere Ionisationsprozesse hindeutet. In der Datenanalyse wurde dieser Anteil daher nicht berücksichtigt. Ein typisches (S)-(-)-Campher-Ionen-Flugzeitspektrum für LZP-Licht bei  $I_0$  ist in Abbildung 1d dargestellt. Im abgebildeten Spektrum stammt das stärkste Signal vom Muttermolekül-Ion ( $152$  atomare Einheiten). Mit abnehmender Intensität beobachten wir eine Zunahme der relativen Muttermolekülionen ausbeute gegenüber den Fragmenten mit geringerer Masse. Dies ist ein typisches Verhalten für dissoziative Ionisation, d.h. einer der Fragmentierung vorausgehenden Ionisation.<sup>[20]</sup> Diese Annahme wird auch dadurch unterstützt, dass die gemessenen und analysierten Abbildungen der PWVs ihre Form als Funktion der Intensität nicht ändern. Der ZD-Effekt in den Ionenausbeuten, der an chiralen Molekülen bei der Anwendung gezielter REMPI-Schemata unter Verwendung von Nanosekunden<sup>[21, 22]</sup> oder Femtosekunden-Laserquellen<sup>[23, 24]</sup> im sichtbaren und Nah-UV-Bereich beobachtet wurde, war unter unseren experimentellen Bedingungen weder für Campher noch für Fenchon nachweisbar.

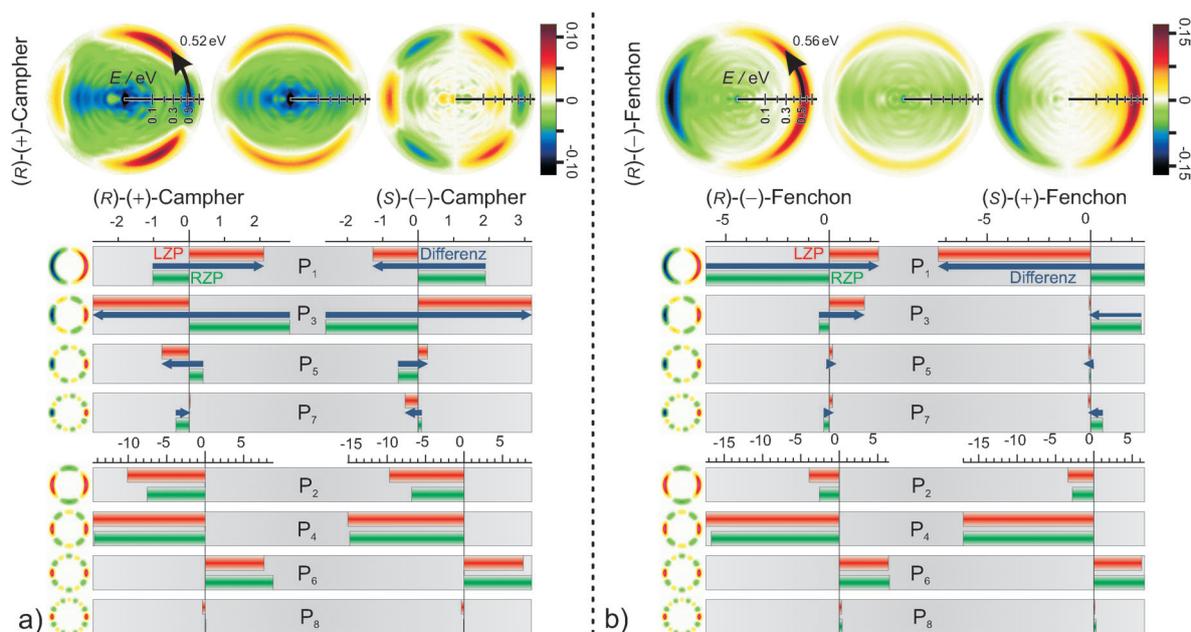
Wir wenden uns nun dem Hauptresultat unseres Experimentes zu: dem großen PEZD-Effekt. Die Abbildungen der PWVs von Campher und Fenchon sind für unterschiedlich polarisierte Laserpulse in Abbildung 2 dargestellt. Alle Abbildungen der PWVs wurden bei den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen (Details siehe die Hintergrundinformationen) aufgenommen und über die gleiche Zahl an Laserpulsen ( $665000$ ) gemittelt. Zur Rotation der Viertelwellenplatte (VWP) wurde ein schneller Schrittmotor verwendet, um zwischen RZP- und LZP-Messungen 100mal hin und her zu schalten (d.h. nach jeweils 6650 Pulsen). Dadurch werden eventuell vorhandene kleine Schwankungen im Aufbau eliminiert. Ein 2D-Fourier-Filter wurde auf das  $1024 \times 1024$ -Pixel-Bild angewendet, um hochfrequentes Rauschen zu entfernen. Die Unterschiede im Gesamtsignal (ohne Berücksichtigung der Photoelektronen unterhalb von  $0.02\text{ eV}$ ) für RZP-Messungen verglichen mit dem für LZP-Messungen betragen weniger als  $0.5\%$ . Die Abbildungen der PWVs wurden auf das zugehörige Gesamtsignal normiert. Um einen Vergleich zu erleichtern, wurden ein konstanter Skalierungsfaktor für Campher und ein weiterer für Fenchon definiert. Diese Skalierungsfaktoren wurden auf alle Abbildungen eines Datensatzes angewendet und so gewählt, dass die Region des höchsten Signals in den RZP- und LZP-Ab-



**Abbildung 2.** a) Obere Reihe: Abbildungen der Photoelektronen-Winkelverteilungen (PWV) von (*R*)-(+)-Campher, die durch Ionisation mit LIN-, LZP- bzw. RZP-Licht erzeugt wurden. Die mit einem Pfeil angedeutete Laserbreitungsrichtung zeigt von links nach rechts. Für die Ionisation mit LIN-Licht ist die Abbildung der PWV symmetrisch bezüglich der Lichtausbreitung. Die Abbildung der PWV bei Ionisation mit LZP-Licht weist eine Asymmetrie in Bezug auf die Lichtausbreitung auf (mehr Signal in Vorwärtsrichtung), wohingegen für RZP-Licht mehr Signal in Rückwärtsrichtung beobachtet wird. Zweite Reihe: Abbildungen der PWVs für (*S*)-(–)-Campher. Hier ist der Wechsel in der Signalasymmetrie in Vorwärts-/Rückwärtsrichtung zu beachten. Dritte Reihe, linkes Bild: Photoelektronen-Zirkulardichroismus- (PEZD) Signal (Abbildung der PWV, die mit LZP-Licht erzeugt wurde minus Abbildung der PWV, die mit RZP-Licht aufgenommen wurde) für (*R*)-(+)-Campher; mittleres Bild: PEZD-Signal für (*S*)-(–)-Campher, man beachte die umgekehrte Asymmetrie in Vorwärts-/Rückwärtsrichtung bei Wechsel des Enantiomers. Dritte Reihe, rechtes Bild: Die Differenz der PEZD-Signale der *R*- und *S*-Enantiomere entfernt restliche instrumentelle Asymmetrien und zeigt damit die komplette Antisymmetrie des Experiments. Um den Vergleich mit dem PEZD zu erleichtern, wurden im letzten Bild die Werte in der Farbskala mit 0.5 multipliziert. b) Analoge Darstellung wie in (a) für Fenchon.

bildungen dem Wert *eins* der Farbkodierung entspricht. Die erste Reihe in Abbildung 2a zeigt Abbildungen der PWVs für (*R*)-(+)-Campher, die aus der Ionisation mit LIN-, LZP- und RZP-Licht stammen. In der Abbildung breitet sich das Licht von links nach rechts aus, was mit dem Pfeil angedeutet ist. Bei Ionisation mit LIN-Licht ist die Abbildung der PWV symmetrisch bezüglich der Lichtausbreitung. Die Spiegelachse entspricht dabei einer senkrechten Linie durch das Zentrum der Abbildung der PWV und stimmt mit der Richtung der linearen Polarisation überein. Dagegen weist die aus der Ionisation mit LZP-Licht resultierende Abbildung der PWV eine Asymmetrie bezüglich der Lichtausbreitung auf: In Vorwärtsrichtung wird mehr Signal beobachtet als in Rückwärtsrichtung. Das gegenteilige Ergebnis erhält man bei Ionisation mit RZP-Licht: In Rückwärtsrichtung wird mehr Signal erzeugt als in Vorwärtsrichtung. Die Abbildungen der PWVs für (*R*)-(–)-Fenchon, die in der obersten Reihe von Abbildung 2b dargestellt sind, zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Die zweite Reihe in Abbildung 2a zeigt die Resultate beim Wechsel von (*R*)-(+)-Campher zu (*S*)-(–)-Campher. Die Ionisation mit LIN-Licht führt ebenfalls zu einer bezüglich der Lichtausbreitung symmetrischen Abbildung der PWV. Für LZP-Licht wird mehr Signal in Rückwärtsrichtung und für RZP-Licht mehr Signal in Vorwärtsrichtung nachgewiesen. Wieder wird das gleiche Verhalten in der zweiten Reihe der Abbildung 2b beobachtet, wo (*R*)-(–)-Fenchon gegen (*S*)-(+)-Fenchon ausgetauscht wurde. Diese Vorzeichenänderungen, die entweder durch Spiegeln der Helizität oder durch Spiegeln des Moleküls hervorgerufen werden, werden bei einem ZD-Effekt erwartet. Wie bereits

aus den Rohdaten ersichtlich, ist dieser PEZD-Effekt signifikant größer als andere ZD-Effekte. In der dritten Reihe der Abbildung 2a zeigen wir die PEZD-Signale für (*R*)-(+)-Campher (linkes Bild) und (*S*)-(–)-Campher (mittleres Bild). Wir folgen dazu dem von Powis vorgeschlagenen Verfahren für die Darstellung von PEZD-Signalen<sup>[11]</sup> und berechnen die Differenz, d. h. die Abbildung einer PWV, die mit LZP-Licht erhalten wurde, minus der Abbildung einer PWV, die aus der Ionisation mit RZP-Licht stammt. Die Daten für Fenchon sind entsprechend in Abbildung 2b dargestellt. Ausgeprägte Asymmetrien in Vorwärts-/Rückwärtsrichtung mit Umkehr der Richtung beim Wechsel von *R*- zu *S*-Enantiomeren wurden für beide Moleküle beobachtet. Die Asymmetrien liegen in einem Bereich von  $\pm 10\%$  und sind für Fenchon noch etwas größer. Die PEZD-Signale sind jedoch nicht vollkommen antisymmetrisch. Für einen reinen PEZD-Effekt erwarten wir, dass dazu nur ungerade Legendre-Polynome beitragen, da nur diese Antisymmetrie bezüglich der Vorwärts-/Rückwärtsrichtung aufweisen, gerade Legendre-Polynome verhalten sich dagegen symmetrisch (Abbildung 3, linke Spalte). Weitere Details zu Symmetrieeigenschaften der PEZD-Signale finden sich in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen. Die verbleibende Abweichung von einer perfekten Asymmetrie kann auf kleine Differenzen in der Elliptizität für LZP- und RZP-Licht zurückgeführt werden. Diese können wiederum durch Subtraktion des PEZD-Signals des *S*-Enantiomers vom PEZD-Signal des *R*-Enantiomers beseitigt werden. Die sich ergebende Differenz der PEZD-Signale ist in Abbildung 2 dargestellt (rechtes Bild der dritten Reihe).



**Abbildung 3.** a) Obere Reihe: Abel-invertiertes PEZD-Signal des (R)-(+)-Camphers und Zerlegung in symmetrische und antisymmetrische Anteile. Der Hauptbeitrag des Photoelektronensignals liegt bei 0.52 eV. Unterer Teil: Gemittelte Legendre-Koeffizienten  $c_{kl}$  der verschiedenen Ordnungen der Legendre-Polynome  $P_l$  (auf der linken Seite zur Veranschaulichung schematisch gezeigt). Rote Balken: LZP-Amplituden; grüne Balken: RZP-Amplituden. Alle ungeraden Legendre-Polynome wechseln ihr Vorzeichen sowohl bei Wechsel der Helizität als auch bei Wechsel der Händigkeit des Moleküls (Differenz angedeutet mit den blauen Pfeilen), wohingegen die geraden Anteile dies nicht tun. b) Analoge Darstellung wie in (a) für Fenchon. Das Maximum der Verteilung der kinetischen Energie liegt hier bei 0.56 eV.

Bei Betrachtung der PEZD-Signale von Campher scheint das dritte Legendre-Polynom am stärksten beizutragen, wohingegen bei Fenchon offenbar das erste Legendre-Polynom dominiert. Um quantitative Informationen für die verschiedenen Beiträge zu erhalten, führten wir eine Abel-Inversion unter der Annahme der Projektion einer zylindersymmetrischen Photoelektronen-Verteilung auf eine zweidimensionale Detektorebene durch. Die Symmetrieachse stimmt mit der Lichtausbreitungsachse überein und verläuft parallel zur Detektorebene. Zur schnellen Berechnung der Inversion unter Verwendung des pBasex-Ansatzes<sup>[4]</sup> haben wir die in Abbildung 2 dargestellten Abbildungen von PWVs auf  $200 \times 200$  Pixel herunterskaliert. Unser pBasex-Algorithmus entwickelt eine PWV( $R, \theta$ ) in 100 sphärische Gauß-Verteilungen mit einer Schrittweite von 2 Pixeln. Jede dieser Verteilungen hat eine Breite  $\sigma$  von 2 Pixeln, ist um  $R_k$  zentriert und wird mit einer Summe aus 4 geraden und 4 ungeraden Legendre-Polynomen multipliziert. Höhere Ordnungen von Legendre-Polynomen wurden zusätzlich berücksichtigt, trugen jedoch nicht signifikant bei. Der Untergrund wird mithilfe des Legendre-Polynoms nullter Ordnung erfasst, wobei  $\theta$  relativ zur Lichtausbreitung gemessen wird [Gl. (1)].

$$\text{PWV}(R, \theta) = \sum_{k, l=0}^{k=100, l=8} c_{kl} e^{-\frac{(R-R_k)^2}{\sigma}} P_l(\cos \theta) \quad (1)$$

In einem VMI-Aufbau ist der Radius  $R$  proportional zur Wurzel aus der kinetischen Energie. Abel-invertierte und energiekalibrierte PWV-Bilder für (R)-(+)-Campher sind in der oberen Reihe der Abbildung 3a und für (R)-(-)-Fenchon

in der oberen Reihe der Abbildung 3b gezeigt. Zur Visualisierung der erwarteten Antisymmetrie bestimmten wir den symmetrischen und den antisymmetrischen Anteil des Abel-invertierten PEZD-Signals. Der antisymmetrische Anteil ergibt sich durch Subtraktion des symmetrisierten Anteils, der durch Umklappen um  $180^\circ$  gewonnen wurde. Eine analoge Zerlegung der PEZD-Signale von Campher und Fenchon ist in Abbildung S1 der Hintergrundinformationen gezeigt. Der Hauptbeitrag des Signals für Campher liegt bei einer Überschussenergie von ungefähr 0.52 eV, der für Fenchon bei 0.56 eV. Beide haben eine Halbwertsbreite von ca. 0.23 eV. Diese Überschussenergien sind um 200 meV geringer als die vertikalen Ionisationspotentiale aus Synchrotron-Experimenten, aber in Übereinstimmung mit dem zugrundeliegenden 2+1-REMPI-Prozess, wobei die Überschussenergie durch dynamische Resonanzen zusätzlich beeinflusst sein kann.<sup>[25]</sup> Auch sind Multiphotonenresonanzen besonders empfindlich von Verschiebungen durch starke Felder betroffen.<sup>[26]</sup> Die mithilfe des pBasex-Algorithmus bestimmten Legendre-Koeffizienten  $c_{kl}$  sind in Abbildung 3a für Campher und in Abbildung 3b für Fenchon zusammengefasst. Die Koeffizienten wurden über etwa 17 Gauß-Basissätze innerhalb der Halbwertsbreite der Verteilung der kinetischen Energie gemittelt. Wie erwartet, liefert das dritte Legendre-Polynom den Hauptbeitrag zum PEZD für Campher, während das erste Legendre-Polynom in den Fenchon-Daten dominiert. Der Wechsel des Vorzeichens der ungeraden Legendre-Polynome sowohl bei Wechsel der Helizität als auch bei Wechsel der Händigkeit des Moleküls ist klar erkennbar. Bei den geraden Polynomen tritt der Vorzeichenwechsel nicht auf. Die Koeffizienten  $c_{kl}$  sind in den Tabellen

S1 und S2 der Hintergrundinformationen aufgelistet. Die genannten Werte zeigten sich in ihrem absoluten Wert um  $\pm 0.3$  unempfindlich gegenüber Druckvariationen zwischen  $1 \times 10^{-6}$  und  $6 \times 10^{-6}$  mbar, weshalb wir Beiträge über Raumladeeffekte ausschließen können. Dieselbe Unempfindlichkeit der Werte zeigte sich gegenüber Intensitätsvariation von  $0.3 I_0$  bis  $1.2 I_0$ , sodass eine signifikante Änderung im Ionisationsprozess in diesem Intervall ebenfalls auszuschließen ist. Auch eine lineare Variation der Frequenz mit der Zeit von  $-500 \text{ fs}^2$  bis  $+2000 \text{ fs}^2$  lieferte keine entscheidende Änderung des PEZD-Signals. Bei den höchsten Intensitäten wurden Elektronen mit der zusätzlichen Energie eines Photons beobachtet, die aus einer „above threshold ionization“ (ATI) stammen. Diese ATI-Elektronen zeigen ebenfalls Asymmetrien bezüglich der Vorwärts-/Rückwärtsrichtung der Lichtausbreitung. Das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis in diesen Daten ermöglicht es uns bislang nicht, quantitative Angaben über die Winkelverteilung der ATI-Elektronen zu machen.

Zusammenfassend ist es uns gelungen, durch die Abbildung von Photoelektronen-Winkelverteilungen einen Zirkulardichroismus-Effekt im Bereich von  $\pm 10\%$  zu zeigen. Die Winkelverteilungen erzeugten wir mithilfe der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation an zufällig orientierten chiralen Molekülen in der Gasphase. Als Prototypen wählten wir Campher und Fenchon. Der Effekt wurde bisher nur für die Einphotonenionisation in Synchrotronanlagen beobachtet. Unser Ansatz hingegen nutzt ein kompaktes Lasersystem, woraus sich weitreichende Anwendungen in der Analytik erschließen. In Zukunft werden wir die Elektronen- und Kerndynamik der zwischenliegenden Resonanz mithilfe kohärenter Kontrolltechniken untersuchen.<sup>[27]</sup> Neben einer möglichen Verstärkung des Effektes können solche Experimente auch zur Bestimmung der absoluten Konfiguration durch einen Vergleich mit Ab-initio-Quantenrechnungen beitragen.

Eingegangen am 21. Dezember 2011

Online veröffentlicht am 20. Februar 2012

**Stichwörter:** Chiralität · Femtosekunden-Laserpulse · Multiphoton-Ionisation · Photoelektronen-Spektroskopie · Zirkulardichroismus

- [1] A. Zehnacker in *Chiral Recognition in the Gas Phase* (Hrsg.: A. Zehnacker), CRC, Boca Raton, **2010**.
- [2] K. L. Reid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 397–424.
- [3] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477–3484.
- [4] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4989–4996.
- [5] M. Wollenhaupt, M. Krug, J. Köhler, T. Bayer, C. Sarpe-Tudoran, T. Baumert, *Appl. Phys. B* **2009**, *95*, 647–651.
- [6] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66*, 1463–1545.
- [7] A. Vredenborg, W. G. Roeterdink, M. H. M. Janssen, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 063108.
- [8] N. Bowering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1187–1190.
- [9] G. A. Garcia, L. Nahon, M. Lebeck, J.-C. Houver, D. Doweck, I. Powis, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8781–8784.
- [10] S. Turchini, N. Zema, G. Contini, G. Alberti, M. Alagia, S. Stranges, G. Fronzoni, M. Stener, P. Decleva, T. Prosperi, *Phys. Rev. A* **2004**, *70*, 014502.
- [11] I. Powis, *Adv. Chem. Phys.* **2008**, *138*, 267–329.
- [12] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 1411–1415.
- [13] I. Powis, C. J. Harding, G. A. Garcia, L. Nahon, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 475–483.
- [14] B. Whitaker in *Imaging in Molecular Dynamics*, (Hrsg.: B. Whitaker), Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [15] T. Seidemann, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 7859–7868.
- [16] M. Wollenhaupt, M. Krug, J. Köhler, T. Bayer, C. Sarpe-Tudoran, T. Baumert, *Appl. Phys. B* **2009**, *95*, 245–259.
- [17] J. W. Driscoll, T. Baer, T. J. Cornish, *J. Mol. Struct.* **1991**, *249*, 95–107.
- [18] F. Pulm, J. Schramm, J. Hormes, S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1997**, *224*, 143–155.
- [19] E. E. Rennie, I. Powis, U. Hergenhahn, O. Kugeler, G. Garcia, T. Lischke, S. Marburger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2002**, *125*, 197–203.
- [20] L. Bañares, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer, G. Gerber, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5799–5811.
- [21] U. Boesl, A. Bornschlegel, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2085–2087.
- [22] C. Logé, U. Boesl, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1940–1947.
- [23] H. G. Breunig, G. Urbasch, P. Horsch, J. Cordes, U. Koert, K.-M. Weitzel, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1199–1202.
- [24] P. Horsch, G. Urbasch, K.-M. Weitzel, *Z. Phys. Chem.* **2011**, *225*, 587–594.
- [25] A. Assion, T. Baumert, J. Helbing, V. Seyfried, G. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 488–494.
- [26] M. Krug, T. Bayer, M. Wollenhaupt, C. Sarpe-Tudoran, T. Baumert, S. S. Ivanov, N. V. Vitanov, *New J. Phys.* **2009**, *11*, 105051.
- [27] M. Wollenhaupt, T. Baumert, *Faraday Discuss.* **2011**, *153*, 9–26.

Supporting Information

© Wiley-VCH 2012

69451 Weinheim, Germany

**Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of  
Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with  
Femtosecond Laser Pulses\*\***

*Christian Lux, Matthias Wollenhaupt, Tom Bolze, Qingqing Liang, Jens Köhler, Cristian Sarpe,  
and Thomas Baumert\**

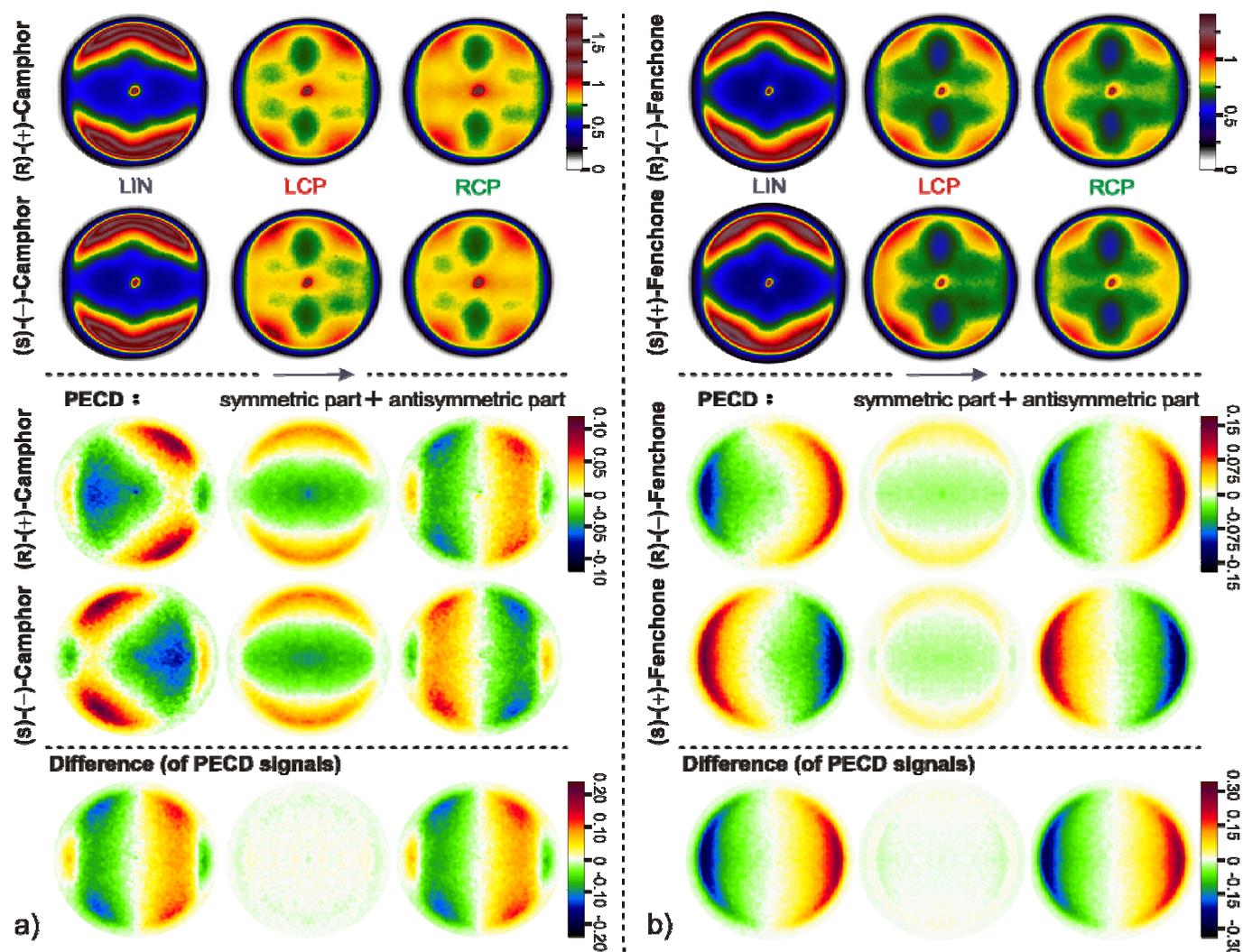
ange\_201109035\_sm\_miscellaneous\_information.pdf

# Supporting Information

## Details of experimental setup:

The experimental setup is displayed in Figure 1 a. Femtosecond laser pulses from an amplified 1 kHz Ti:sapphire laser system (Femtolasers Femtopower Pro) are frequency doubled in a 0.2 mm thick  $\beta$ -BBO crystal resulting in pulses at a central wavelength of 398 nm and 9 nm FWHM. In situ dispersion compensation on multi photon ionization of Xe atoms resulted in bandwidth limited pulses of 25 fs duration (FWHM) assuming a Gaussian temporal profile. In the beam path in front of the spectrometer a dichroitic UV-polarizer (CODIXX) is used to ensure linearly polarized light (LIN) in a horizontal plane coplanar to the multi channel plate (MCP) detector plane, followed by an achromatic quarter wave plate (QWP) (B. Halle Nachfl.) to generate either left- (LCP) or right-circularly polarized (RCP) light where the optical convention is used.<sup>[11]</sup> The degree of polarization was measured with an additional polarizer after the QWP for LIN, LCP and RCP light. The result is shown in Figure 1 b. The power ratio of the semiaxes with respect to 0° and 90° directions is  $\sim 1.25$ , the derived value of the Stokes S3 parameter is  $|S3| = 99\%$ . No stress-induced birefringence was observed in the entrance window of the spectrometer. The pulses were focused with a lens of 200 mm focal length. At 2.5 mW average laser power we obtain a peak intensity  $I_0$  of about  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  (maximum in time and space for Gaussian profiles). A home-built imaging spectrometer<sup>[16]</sup> is used in VMI mode to record the images of the PADs and also in Wiley-McLaren mode to record ion time of flight (TOF) spectra. For energy calibration a 3+1 REMPI process on Xe atoms by the third harmonic of a nanosecond Nd:YAG laser was employed. A resolution of 60 meV FWHM at an energy of about 0.5 eV was determined. The ion TOF spectrometer was calibrated with Xe isotopes and water. Instrumental asymmetries of the VMI spectrometer due to perturbing magnetic fields were corrected for by Helmholtz coils adjusted to yield symmetric PAD images from MPI of xenon with LIN light pulses from our frequency doubled femtosecond laser. Camphor and fenchone were purchased at Sigma-Aldrich with an enantiomeric purity  $> 95\%$ . Both substances were appropriately heated over the complete gas inlet and effusively expanded through a small copper tube with an inner diameter of 0.3 mm to obtain the same chamber pressure of about  $3 \times 10^{-6}$  mbar for all measurements. Without gas inlet the chamber pressure was an order of magnitude lower. The interaction region was 5 mm downstream from the exit of the copper tube.

## Decomposition of the PECD signals into symmetric and antisymmetric parts



**Figure S1.** a) Top row: PAD images from (R)-(+)-camphor resulting from ionization with LIN, LCP and RCP light, respectively. The laser propagation indicated by an arrow is from left to right. For ionization with LIN light the PAD image is symmetric with respect to the light propagation. The PAD image resulting from ionization with LCP light exhibits an asymmetry with respect to the light propagation (more signal in forward direction) whereas for RCP light more signal is observed in the backward direction. Second row: PAD images for (S)-(-)-camphor. Note the change in signal asymmetry in forward / backward direction. Third row: left image: PECD signal for (R)-(+)-camphor from LCP-PAD image minus RCP-PAD image; note the asymmetry in forward / backward direction. Middle and right image: In order to visualize the antisymmetry, a decomposition of the PECD signal in its symmetric part and antisymmetric part was performed. The antisymmetric part was obtained by subtracting the symmetrized part (derived by 180° back-folding) from the original PECD signal. The antisymmetric part of the PECD signal exhibits the two expected symmetry properties: (1) it changes sign in forward / backward direction and (2) it also changes sign upon substitution of the enantiomer as displayed in the fourth row: PECD signal for (S)-(-)-camphor and corresponding decomposition. The remaining smaller signals in the symmetric parts could be due to remaining small differences in the ellipticity for LCP and RCP light. Last row: the difference of the PECD signals of the (R)- and (S)-enantiomers. Note that the direct difference (left image) and the difference from the antisymmetrization (right image) are very similar, demonstrating the complete antisymmetry in our experiment by removing these residual instrumental asymmetries. b) Same as a) for fenchone.

## Retrieved Legendre coefficients

**Table S1.** Retrieved Legendre coefficients  $c_{kl}$  averaged over ~ 17 Gaussian basis sets within the FWHM of the kinetic energy distribution from camphor, resulting from ionization with LCP and RCP light, respectively.

Legendre Polynomial <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (R)-(+)-Camphor LCP <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (R)-(+)-Camphor RCP <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (S)-(-)-Camphor LCP <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (S)-(-)-Camphor RCP <sup>[a]</sup>
<b>L0</b>	60.8	63.5	61.0	63.5
<b>L1</b>	2.1	-1.0	-1.3	1.9
<b>L2</b>	-10.1	-7.6	-9.7	-6.8
<b>L3</b>	-2.7	2.8	3.2	-2.6
<b>L4</b>	-14.6	-14.4	-15.1	-14.9
<b>L5</b>	-0.8	0.4	0.3	-0.6
<b>L6</b>	7.7	8.8	7.7	8.8
<b>L7</b>	0.0	-0.4	-0.4	0.1
<b>L8</b>	-0.3	0.1	-0.3	0.0

[a] At an excess energy of 0.52 eV with an FWHM of ~ 0.23 eV.

**Table S2.** Retrieved Legendre coefficients  $c_{kl}$  averaged over ~ 17 Gaussian basis sets within the FWHM of the kinetic energy distribution from fenchone, resulting from ionization with LCP and RCP light, respectively.

Legendre Polynomial	$c_{kl}$ (R)-(-)-Fenchone LCP <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (R)-(-)-Fenchone RCP <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (S)-(+)-Fenchone LCP <sup>[a]</sup>	$c_{kl}$ (S)-(+)-Fenchone RCP <sup>[a]</sup>
<b>L0</b>	66.9	66.6	65.0	66.9
<b>L1</b>	2.4	-6.0	-7.4	2.6
<b>L2</b>	-3.9	-2.6	-3.4	-2.8
<b>L3</b>	1.7	-0.5	-0.1	2.4
<b>L4</b>	-17.4	-16.7	-17.0	-17.0
<b>L5</b>	0.2	0.0	-0.1	-0.1
<b>L6</b>	6.4	6.5	6.2	6.6
<b>L7</b>	0.2	-0.3	-0.1	0.6
<b>L8</b>	0.3	0.4	0.1	0.3

[a] At an excess energy of 0.56 eV with an FWHM of ~ 0.23 eV