

Chiralität

Abbildung des Photoelektronen-Zirkulardichroismus im Detachment massenselektierter, chiraler Anionen

Jenny Triptow, André Fielicke, Gerard Meijer, und Mallory Green*

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202212020

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202212020

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202212020

Abstract: Photoelektronen-Zirkulardichroismus (im folgenden PECD, nach der englischen Bezeichnung) zeigt sich als eine Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie in der Photoemission nicht-razemischer Proben, ausgelöst durch zirkular polarisiertes Licht. Gegenüber anderen chiroptischen Methoden hat die PECD-Spektroskopie potentielle analytische Vorteile bei der Differenzierung chiraler Substanzen, da sie sehr sensitiv auf das chirale Potential von Molekülen ist. Anionen können für die PECD-Spektroskopie entsprechend ihrer Masse selektiert werden und ihr Einsatz eröffnet Wege zu einfachen experimentellen Aufbauten, die auf handlichen (tabletop) Lasern basieren. Die Nachweise für den PECD von Anionen sind noch rar und das genaue Verständnis der Triebkräfte, welche die PECD-Elektronendynamik im Photodetachment bestimmen, sind unklar. Hier zeigen wir den PECD-Effekt im Photodetachment von massenselektierten, deprotonierten 1-Indanol-Anionen. Der PECD wird über einen großen Bereich von Photonenenergien mit einem Velocity-Map-Imaging(VMI)-Photoelektronenspektrometer energieaufgelöst analysiert. Ein PECD von bis zu 11 % wird nachgewiesen, was vergleichbar mit gemessenen Werten für neutrale Moleküle ist.

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses in Mischungen chiraler Moleküle ist seit vielen Jahren ein weit verfolgtes Thema. Herkömmliche chiroptische Methoden (wie zirkularer Absorptionsdichroismus, Raman optische Aktivität oder Polarimetrie) sind auf Wechselwirkungen mit dem magnetischen Moment des Moleküls angewiesen, um eine chirale Antwort zu erhalten. Da solche Wechselwirkungen schwach sind, werden hochkonzentrierte Lösungen als Proben für eine Analyse benötigt. In letzter Zeit ist jedoch ein neues Gebiet chiroptischer Techniken entstanden, deren Sensitivität auf die molekulare Chiralität innerhalb der elektrischen Dipolnäherung verstanden werden kann. Deren

chirale Signale sind um Größenordnungen stärker als die der zuvor erwähnten Methoden und ermöglichen dadurch chirale Analysen in der Gasphase. Diese Klasse an Techniken umfasst die enantiomerelektive Mikrowellenspektroskopie,^[1] die Abbildung von Coulomb-Explosionen^[2] und den Photoelektronen-Zirkulardichroismus (PECD).^[3] In dieser Zuschrift fokussieren wir uns, wegen seines analytischen Potentials für die Erforschung von verdünnten, mehrkomponentiger chiralen Proben und seiner interessanten Elektronendynamik, auf den PECD.

Die Bestrahlung einer nicht-razemischer Probe mit zirkular polarisiertem Licht (CPL), wobei ein Elektron vom chiralen Molekül abgelöst wird, führt zu einer chiralen Signatur des PECDs welche sich als Vorwärts-Rückwärts-Asymmetrie in der Winkelverteilung der Photoelektronen bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lichtes bemerkbar macht. Für das andere Enantiomer oder die gegensätzliche zirkulare Polarisation des Lichtes kehrt sich die Asymmetrie des Elektronenflusses um. Das PECD-Signal eines Enantiomers ist definiert als:¹

$$\text{PECD}(\theta, r) = 2 \frac{I(\theta, r)_{\text{LCP}} - I(\theta, r)_{\text{RCP}}}{I(\theta, r)_{\text{LCP}} + I(\theta, r)_{\text{RCP}}} \quad (1)$$

wobei $I(\theta, r)_{\text{LCP/RCP}}$ die radiale Elektronenausbeute in einer gegebenen Richtung ist. Die Differenz zwischen der Elektronenausbeute bei links-zirkular polarisiertem Licht (LCP) und rechts-zirkular polarisiertem Licht (RCP) ist normiert auf die durchschnittliche Elektronenausbeute.^[4]

Der PECD wurde 1976^[5] erstmalig vorhergesagt und mit dem Aufkommen von zirkular polarisierten Synchrotronstrahlungsquellen in den frühen 2000er Jahren experimentell bestätigt.^[3b,4,6] Diese Lichtquellen ermöglichen die effiziente Einphotonenionisation neutraler Moleküle in der Gasphase mit VUV- oder Röntgenstrahlung. Ein besonderer Fortschritt für die Messung von winkel- und energieaufgelöstem Photoionisations-PECD wurde erzielt durch die Verknüpfung mit der Velocity-Map-Imaging(VMI)-Photoelektronenspektroskopie (PES). PES ist eine verbreitete spektroskopische Methode ohne strenge Übergangsregeln, weshalb sie sehr vielseitig ist und sich gut dazu eignet, eine Vielfalt einzigartiger chemischer Systeme zu untersuchen.^[7] Die Kombination mit VMI (VMI-PES) ermöglicht eine Aufnahme der vollen Winkelverteilung des Elektronenflusses bei gleichzeitiger fast 100 %iger Detektionswahrscheinlichkeit.^[8]

[*] J. Triptow, Dr. A. Fielicke, Prof. G. Meijer, Dr. M. Green
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: green@fhi-berlin.mpg.de

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

¹Diese Gleichung entspricht den in der hier angegebenen Literatur verwendeten Definitionen mit Ausnahme der Definition in Lit. [2], welche zu einem um den Faktor 2 größeren Wert für den PECD führt.

VMI-PES wurde für die Untersuchung der Valenzschalen-PECD einer Vielzahl chiraler Substanzen eingesetzt,^[9] woraus ein wachsendes Verständnis der Empfindlichkeit des PECD-Signals auf den Ionisationskanal, die Besetzung von Schwingungszuständen,^[10] Isomerie,^[11] Konformation^[12] und auf Kondensationseffekte^[13] entstand. Mit der wachsenden Zahl chiraler Substanzen, für die beträchtliche PECD-Werte gefunden wurden, zeigt sich das Potential dieser vielseitigen analytischen Technik zur Bestimmung eines Enantiomerenüberschusses.

Um das analytische Potentials dieser Technik effektiv auszunutzen, sollte das Ausgangsmolekül der Photoelektronen sicher bestimmbar sein, sowie idealerweise die Synchrotronstrahlungsquellen durch handliche “table-top” Laser ersetzt werden können. Massenspezifische PECD-Signale konnten unlängst durch Anwendung der Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz(PEPICO)-Spektroskopie erhalten werden.^[11,14] Auch wurden Messungen des PECD in Koinzidenz mit dem Photoionen-Zirkulardichroismus (PICD) durchgeführt, wobei hier die Asymmetrie in der Ionenausbeute bei der Ionisation mit LCP- bzw. RCP-Licht bestimmt wird.^[15] Diese Koinzidenzstudie ermöglicht zwei Dichroismusmessungen für eine einzelne, feststellbare Masse. Allerdings erfolgt die Massenbestimmung in PEPICO nach der Ionisation, was die Interpretation durch das mögliche Auftreten einer Vielzahl von Ionisationsprodukten erschweren kann. Zunehmend komplexere Proben könnten daher eine Herausforderung für diese Techniken darstellen.

Der Übergang von Synchrotronstrahlungsquellen zu “table-top” Lasern erfolgte durch Mehrphotonen-PECD (MP-PECD) und wurde sowohl mit Femtosekunden-^[14,16] als auch Nanosekundenlasern^[17] erreicht. Diese Ionisationsschemen wurden gemeinsam mit PEPICO eingesetzt und dadurch massenspezifische “table-top” Experimente realisiert. Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI) ermöglicht eine konformerselektive Bestimmung des PECDs.^[16b,17] Jedoch sind die Streudynamiken der Elektronen in diesen Ionisationsschemen von Natur aus komplizierter und Unklarheiten über den Einfluss von Zwischenzuständen machen endgültige PECD-Zuordnungen unsicher.^[9,19]

Die Untersuchung von Anionen mittels PECD-Spektroskopie bietet analytische Vorteile und eröffnet Möglichkeiten zu einem tieferen Verständnis der zugrundeliegenden Elektronendynamik. Für die Analyse können Anionen vor dem Photodetachment in der Masse selektiert und dadurch die Zuordnungen vereinfacht werden. Darüber hinaus sind die Elektronenbindungsenergien von Anionen typischerweise deutlich niedriger als die von neutralen Molekülen, was Einphotonendetachment mit ns Laserpulsen aus handlicheren UV/Vis Lasern ermöglicht. Diese analytischen Vorteile konnten bereits bei der Elektronenausbeuten-CD von mehrfach geladenen DNS-Anionen gezeigt werden.^[20] Anionen eignen sich außerdem besonders zur Untersuchung des Einflusses kurzreichweitiger Wechselwirkungen auf das PECD-Signal, da langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Photoelektron und Ausgangsmolekül häufig ignoriert werden können. Trotz dieser Vorteile gibt es nur wenige Studien zum PECD von Anionen.

Bisher wurden nur zwei experimentelle Studien^[21] und eine theoretische Arbeit^[22] veröffentlicht, die von einem PECD-Effekt von Anionen berichten. Die experimentellen Arbeiten zeigen eine Elektronenasymmetrie für zwei Aminosäureanionen und für das Peptid Gramicidin und bestimmen die Asymmetrie mittels eines geteilten Detektors, der die Photoelektronen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung zählt. Ein PECD von bis zu 4 % wurde für diese Anionen berichtet.^[21a]

Aufbauend auf aktuelle experimentelle Arbeiten, haben wir die PECD-Messung mit einer vorangehenden Massenselektion, VMI-PES und durchstimmbaren Lichtquellen kombiniert, um energieaufgelöste PECD-Signale für das deprotonierte 1-Indanol-Anion ([Ind-H]⁻) zu messen. Indanol ist ein vergleichsweise starres Molekül, was die Anzahl möglicher Konformere reduziert, die zum Photoelektronenspektrum beitragen könnten. Weiterhin ermöglicht eine kürzlich erschienene Studie über den PECD von neutralem 1-Indanol einen direkten Vergleich zwischen ähnlichen Detachmentkanälen im deprotonierten Anion und geschlossenschaligen neutralen Molekül.^[12c]

Die [Ind-H]⁻ Anionen werden in einer Plasma-Entrainment-Ionenquelle^[23] hergestellt, indem eine OH⁻ enthaltende Ar-Expansion mit einem Molekularstrahl aus 1-Indanol in Ar gekreuzt wird. Der resultierende Anionenstrahl wird im Flugzeitmassenspektrometer massenselektiert (Beispielmassenspektrum in der Hintergrundinformationen, Abbildung S1), so dass nur Anionen einer bestimmten Masse zur selben Zeit in der Detachmentregion anwesend sind. Die selektierten Anionen werden mit dem polarisierten Strahl eines ns Nd:YAG gepumpten OPOs gekreuzt und die photodetachten Elektronen mit Hilfe der Velocity-Map-Imaging-Optik^[8] auf einen ortsempfindlichen Detektor fokussiert. Dies ermöglicht eine Aufnahme der vollen Winkelverteilung der vom Anion stammenden Photoelektronen.

Photoelektronenspektren von [Ind-H]⁻ wurden für einen weiten Bereich von Photonenenergien, von 2.34 eV bis 4.96 eV, aufgenommen (Abbildung 1). Die Spektren wurden aus radialen Projektionen der Elektronen mit eindeutigen kinetischen Energien erhalten, welche Winkelinformationen bezüglich Polarisation und Lichtausbreitungsrichtung enthalten (Abbildung 2). Die Verteilungen wurden mit “Polar Onion Peeling” (POP) analysiert, welches die radiale zweidimensionale Projektion in ein lineares Photoelektronenspektrum rekonstruiert, und dadurch die Winkelabhängigkeiten der verschiedenen Detachmentkanäle gewonnen.^[24] Das Spektrum in Abbildung 1 wurde bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4.86$ eV gemessen und zeigt drei Hauptsignale, welche mit A, B und C bezeichnet werden. Die Maxima der Signale entsprechen Detachmentenergien von ungefähr 1.1 eV, 2.4 eV und 4.6 eV. Die Signale konnten mit Hilfe von DFT/B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Rechnungen zugeordnet werden, wobei B und C den drei höchst besetzten Orbitalen des energetisch niedrigsten Tautomers, mit deprotonierter Hydroxy-Gruppe ([Ind(O)-H]⁻), entsprechen. Die Bildung dieses Tautomers ist exothermisch und liefert eine berechnete Überschussenergie von 0.90 eV. Obwohl nur ein Konformer für in eine Argon-Expansion eingebettetes neu-

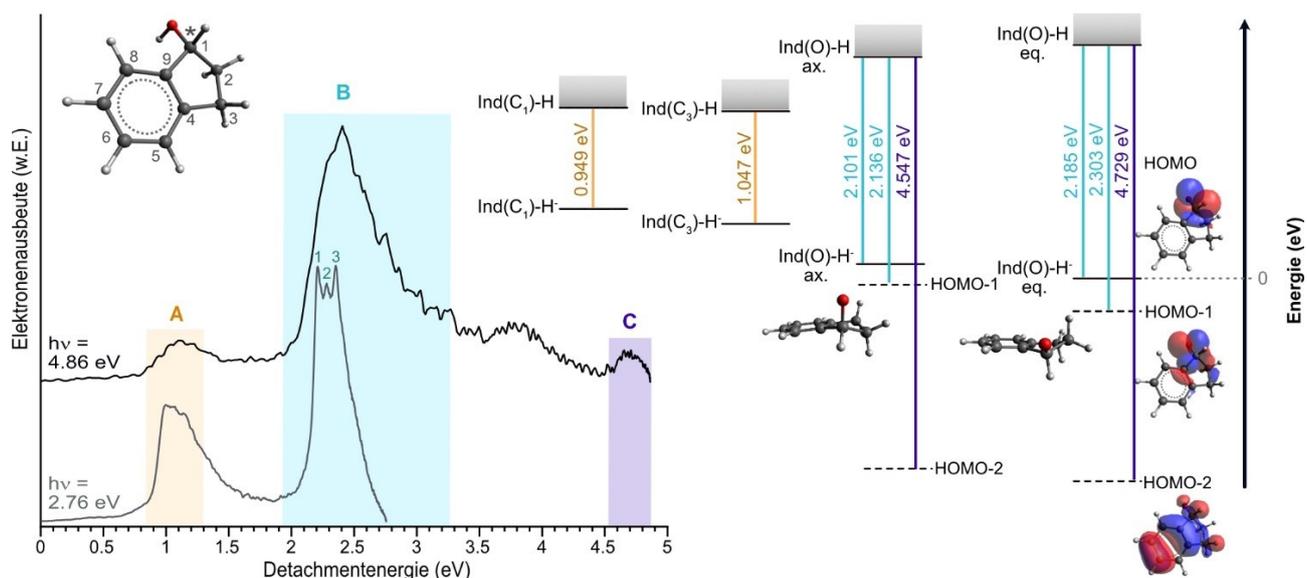


Abbildung 1. Photoelektronenspektren von $[\text{Ind-H}]^-$ und berechnete Detachmentenergien für die erwarteten Photodetachmentkanäle. Oben links: (R)-1-Indanol mit Nummerierung der Kohlenstoffatome zur Kennzeichnung der Deprotonierungsstelle. Das stereogene Zentrum ist mit einem Sternchen versehen. Links: Zwei Photoelektronenspektren, aufgenommen bei zwei verschiedenen Photonenenergien sind dargestellt (Oben: 4.86 eV, Unten: 2.76 eV). Die Photoelektronenspektren sind als Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der Detachmentenergie dargestellt, wobei die Spektren für die Übersichtlichkeit vertikal verschoben wurden. Die Signale im oberen Spektrum sind alphabetisch (A, B, C) benannt. Das untere Spektrum hat eine höhere Auflösung und zeigt Unterstrukturen (B_1 , B_2 , B_3) innerhalb von B. Spektrale Bereiche sind farblich, entsprechend den vorhergesagten Übergängen (rechts), gekennzeichnet. Rechts: Das Energieniveaudiagramm illustriert die vorausgesagten Übergänge beider Konformere (eq, ax) des stabilsten Tautomers ($[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$) und der beiden höherliegenden Tautomere $[\text{Ind}(\text{C}_3)-\text{H}]^-$ und $[\text{Ind}(\text{C}_1)-\text{H}]^-$. Die Übergänge vom anionischen zum neutralen Grundzustand (durchgezogene schwarze Linien) entsprechen den berechneten vertikalen Detachmentenergien. Detachmentenergien tiefer liegender Orbitale (gestrichelte Linien) des $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ -Konformers wurden mit Koopmans' Theorem berechnet.^[18] Alle angegebenen Energien beziehen sich auf den Grundzustand des energetisch niedrigsten Konformers von $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ ($E = 0$ eV).

trales 1-Indanol gefunden wird, ermöglicht diese Überschussenergie die Bildung von weiteren Isomeren.^[12c,25]

Für $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ wurden zwei Konformere vorhergesagt, die sich durch eine Inversion des aliphatischen Ringes unterscheiden und ein entweder, bezüglich des 5er-Rings, äquatorial ($[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ eq) oder axial ($[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ ax) orientiertes Alkoxid enthalten. $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ eq ist das niederenergetischste Konformer mit einer berechneten vertikalen Detachmentenergie (VDE) von 2.185 eV. Das axiale Konformer liegt laut den Berechnungen nur 0.069 eV über dem äquatorialen Konformer und hat eine ähnliche VDE von 2.101 eV. Diese vorhergesagten Werte sind nah an der Energie des Signals B, was auf einen möglichen Beitrag beider Konformere zu B hindeutet. Die Zuordnung von B wird durch das mögliche Detachment aus dem energetisch nah liegenden HOMO-1 Orbital erschwert. Das Auftreten von C, welches dem HOMO-2 Orbital von $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ zugeordnet werden kann, lässt auch die Beobachtung von Detachment aus dem HOMO-1 der Konformere plausibel erscheinen.

Signal A kann einer Kombination zweier energetisch höher liegenden Tautomeren zugeordnet werden, welche an der C_3 ($[\text{Ind}(\text{C}_3)-\text{H}]^-$) oder der C_1 ($[\text{Ind}(\text{C}_1)-\text{H}]^-$) Position deprotoniert wurden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass C_1 das stereogene Zentrum von 1-Indanol ist und eine Deprotonierung an dieser Position zu einem achiralen Tautomer führt. Man kann annehmen, dass beide Tautomere eine ähnliche Konformerenlandschaft wie $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ zeigen.

Andere Tautomere werden nicht erwartet, da deren Acidität zu gering für eine Deprotonierung durch OH^- ist (Tabelle S1). Diese Zuordnung zeigt, dass trotz der Selektion einer bestimmten Masse und sorgfältiger Auswahl des Moleküls, die Bildung von Anionen durch Deprotonierung in der Gasphase zu einer komplexen Mischung an Isomeren führen kann.

Ein Vorteil der Kopplung von VMI mit durchstimmbaren Lasern ist die Möglichkeit, eine hohe absolute Auflösung in der kinetischen Energie der Elektronen (eKE) zu erlangen, wenn Photonenenergien nahe der Detachmentschwelle benutzt werden.^[26] Solch eine verbesserte Auflösung kann eine detailliertere Zuordnung des Spektrums ermöglichen. Das untere Spektrum in Abbildung 1 wurde bei $h\nu = 2.76$ eV aufgenommen und zeigt eine Aufspaltung von B in drei schmalere Signale (B_1 , B_2 , B_3). Die drei Signale sind bei Detachmentenergien von 2.21(1) eV, 2.28(1) eV und 2.35(1) eV zentriert. Wie bereits erwähnt, sollte B vier elektronische Signale beinhalten. Vergleiche zwischen den berechneten Detachmentenergien der vier Signale und dem höher aufgelösten Spektrum erlauben keine direkte eindeutige Zuordnung. Der Abstand zwischen B_1 und B_3 (0.14 eV) ist ähnlich der berechneten Frequenz für die CO-Streckschwingung des neutralen Radikals (1092 cm^{-1} , 0.135 eV). Solch eine Zuordnung wird durch Franck-Condon-Simulationen für das Detachment aus dem HOMO von $[\text{Ind}(\text{O})-\text{H}]^-$ eq unterstützt (Abbildung S2). Eine ähnliche Simulation wurde auch für das axiale Konformer durchgeführt, aller-

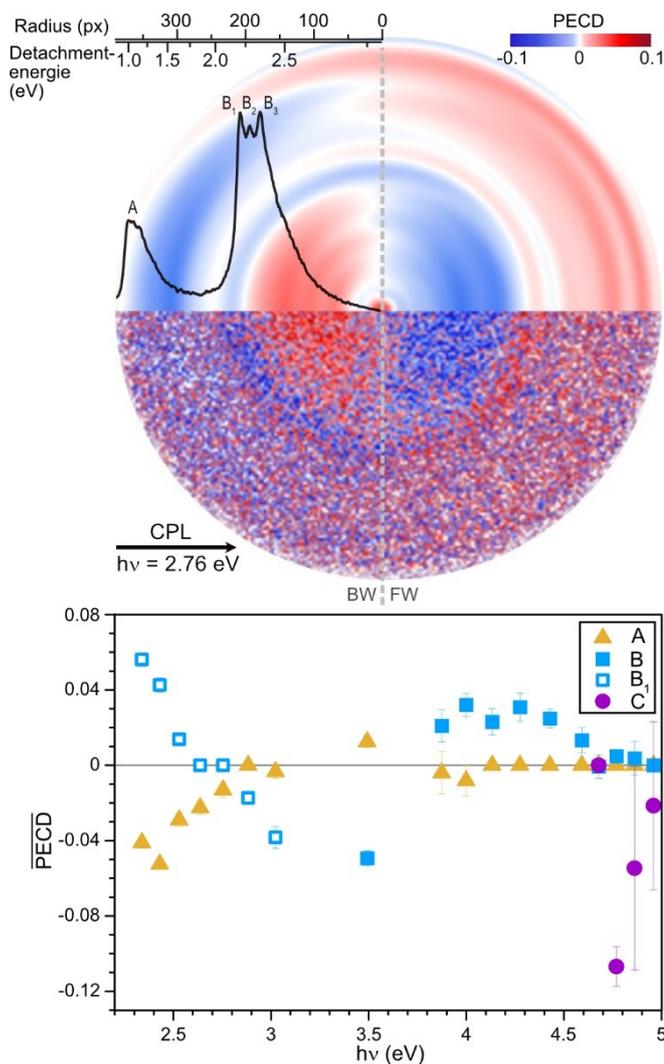


Abbildung 2. Oben: Gemessene (rohe) und rekonstruierte PECD-Winkelverteilung bei $h\nu = 2.76$ eV. Der schwarze Pfeil gibt die Ausbreitungsrichtung des Lichtes an. Das rekonstruierte Spektrum wurde entsprechend radialem Abstand und Detachmentenergie skaliert. Unten: Durchschnittlicher PECD der drei Hauptsignale dargestellt in Abhängigkeit von der Photonenenergie ($h\nu$). Im Bereich zwischen 2.34 und 3.02 eV wird B durch die Unterstruktur B_1 repräsentiert.

dings bleibt sein möglicher Beitrag zum Spektrum unklar. Die angenommene Genauigkeit der Rechnungen und die momentane experimentelle Auflösung erlauben derzeit keine sichere Zuordnung vom Signal B_2 . Trotzdem deutet die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den FC-Simulationen zumindest auf eine teilweise Auflösung der Schwingungsstruktur.

Insbesondere wurde darauf geachtet, dass die relativen Änderungen in der kinetischen Energie eines jeden Signals (A, B, C) denen von Einphotonenprozessen entsprechen (Abbildung S3). Wir schlussfolgern, dass der beobachtete PECD vom Elektronendetachment des Anions kommt und potentielle Beiträge aus der Mehrphotonenionisation des neutralen Radikals vernachlässigbar oder komplett abwesend sind.

Quantitative PECD-Werte wurden mit Hilfe der POP-Methode aus den LCP- und RCP-Abbildungen gewonnen, wie in den Hintergrundinformationen beschrieben. Zur visuellen Darstellung wurden die Winkelverteilungen der Elektronen mittels rBasex rekonstruiert.^[27] Schwache PECD-Signale können, im Vergleich zu den Rohbildern, anhand dieser rekonstruierten Bilder besser erkannt werden (Abbildung 2). Diese Bilder zeigen eine Inversion des Signals entlang der zentralen Achse, welche die Bilder in Vorwärts- und Rückwärtshälften teilt. Abweichungen von der Antisymmetrie relativ zur zentralen Achse des rekonstruierten Bildes können durch leichte Deformationen der Kreisform in den Rohbildern verursacht sein oder an einer ungleichmäßigen Empfindlichkeit der Detektorfläche liegen. Der Verlauf des PECDs innerhalb einer Bildhälfte zeigt klar, dass jedes Signal eine einzigartige PECD-Signatur besitzt. Die nähere Untersuchung des PECDs der B_1 , B_2 und B_3 -Signale zeigt, dass sogar diese schmalen Signale einen eigenständigen PECD aufweisen. Dies wird besonders im rekonstruierten Bild deutlich durch den Farbwechsel von blau über weiß zu rot innerhalb des entsprechenden Energiebereiches (Abbildung 2 und S4).

Der PECD aller Signale wurde über den gesamten gemessenen $h\nu$ Bereich analysiert. Wie bereits von den neutralen Spezies bekannt, zeigt auch der PECD der Signale A, B und C eine Abhängigkeit von der kinetischen Energie (Abbildung 2).^[3b,4,6] Der stärkste durchschnittliche PECD ist für das Signal C mit einem Wert von -0.11 oder einem PECD von 11 % beobachtet worden. Bedenkt man den Beitrag des achiralen Tautomers zum Signal A, ist die Beobachtung eines substantiellen PECDs in diesem Signal nennenswert. Signifikante PECD-Werte werden ebenfalls für die Signale A und B bei hohen $h\nu$, was kinetischen Energien von größer als 1 eV entspricht, beobachtet. Beim Photodetachment von Anionen kann die Wellenfunktion des sich entfernenden Photoelektrons als ebene Welle beschrieben werden.^[28] Für solche ebenen Wellen wurde ein verschwindender PECD vorhergesagt.^[29] Dies würde heißen, dass PECD-Signale von Anionen nur bei sehr kleinen kinetischen Energien, bei denen der ebene Wellen-Ansatz nicht gültig ist, beobachtbar wären. Das beobachten wir hier allerdings nicht. Die kürzlich erschienene theoretische Arbeit, welche den PECD von Anionen untersucht, betont die Bedeutung von kurzreichweitigen Wechselwirkungen für die Beobachtung von PECD-Signalen, deutet aber auch auf PECD-Signale hin, die noch durch Elektronen mit einer kinetischen Energie von bis zu 12 eV gemessen werden können.^[22] Da Elektronendetachment von Anionen der Umkehrprozess der Elektronenanlagerung an neutralen Molekülen ist, sollten auch aus solchen Studien Erkenntnisse über die Elektronendynamiken, welche den PECD bestimmen, gewonnen werden können.^[30]

Da wir den PECD über einen weiten Bereich von $h\nu$ gemessen haben, ist es möglich, analoge Detachmentkanäle im Anion und neutralen Molekül bei ähnlichen eKEs zu vergleichen. Ähnlich zum HOMO-2 Orbital des neutralen 1-Indanols, bestehen HOMO und HOMO-1 Orbitale von $[\text{Ind}(\text{O})\text{-H}]^-$ (Signal B) hauptsächlich aus den nicht-bindenden, freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms.^[12c] Das

Detachment aus diesen sich ähnelnden Orbitalen wurde für beide Moleküle, wenn auch für verschiedene Enantiomere, bei kinetischen Energien von 0.65 eV und 1.7 eV untersucht. Bei einer kinetischen Energie von ca. 1.7 eV beträgt der PECD für das Anion etwa 4%, während das neutrale Molekül einen PECD von 6% zeigt. Bei einer eKE von 0.65 eV wird ein PECD von ca. 4% für das anionische und das neutrale Molekül bestimmt. Für kleiner werdende Energien beobachten wir einen Vorzeichenwechsel des PECDs im Anion, welcher im 1-Indanol und [Ind-H]⁻ deuten darauf hin, dass für ein deutliches PECD-Signal langreichweitige Wechselwirkungen nicht erforderlich sind.

Grundlegende Symmetrieüberlegungen verlangen nicht nur beim Wechsel der Lichtpolarisation, sondern auch bei einem Wechsel des Enantiomers eine Änderung der Ausbreitungsrichtung des Elektrons oder, mit anderen Worten, die Umkehr der FW-BW-Asymmetrie. In Abbildung 3 zeigen wir den beobachteten PECD des R- und S-Enantiomers sowie den der racemischen Mischung von [Ind-H]⁻ für drei verschiedene $h\nu$. Für jedes $h\nu$ wurde ein Signal ausgewählt, um die Vorzeichenumkehr des PECDs zwischen den Enantiomeren zu demonstrieren. Die vollständigen, rekonstruierten Verteilungen und die entsprechenden Rohbilder für jedes $h\nu$ können in den Hintergrundinformationen gefunden werden (Abbildung S5). Die racemische Mischung erzeugt keine Asymmetrie, was bestätigt, dass der beobachtete Effekt nicht durch inhärente Asymmetrien des experimentellen Aufbaus erzeugt wird. Die Signale B und C zeigen denselben PECD-Wert innerhalb des angegebenen experimentellen Fehlers. Auch wenn A eine Umkehr der Asymmetrie zeigt, ist der PECD-Wert für das S-Enantiomer etwas kleiner als für das R-Enantiomer. Die Abweichung könnte

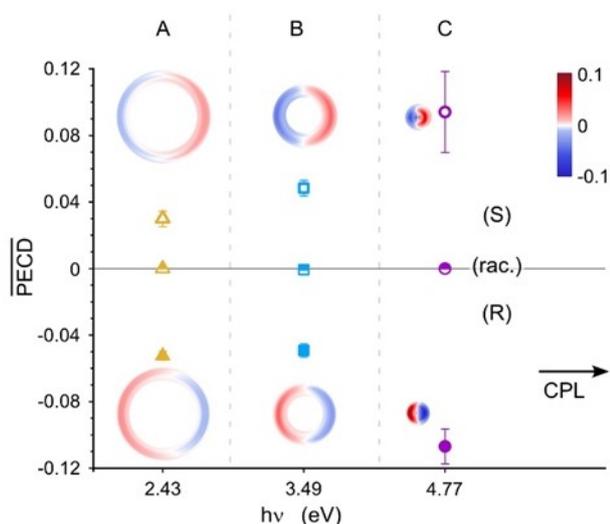


Abbildung 3. Vergleich des durchschnittlichen PECD für die Signale A, B und C der beiden Enantiomere und der racemischen Mischung (rac.). Die Winkelverteilungen wurden teilweise maskiert, um die entsprechenden Signale zu betonen. Für ausgewählte Photonenenergien wird jeweils ein Signal gezeigt. Vollständige rekonstruierte Elektronenverteilungen sind in Abbildung S5 dargestellt.

von leicht unterschiedlichen Quellenbedingungen beider Experimente stammen, welche zu verschiedenen Beiträgen von chiralen und achiralen Tautomeren zu diesem Signal führen. Es ist anzumerken, dass die angegebenen Fehlerbalken aus der Entfaltung der Bilder stammen und weder die Qualität der Polarisation des Lasers noch die Reinheit der Ausgangssubstanz berücksichtigen.

Der Einsatz von VMI-PES in Kombination mit Massenspektrometrie und durchstimmbarem Photodetachment ermöglichte es uns, energieaufgelöste PECD-Signale von massenselektierten, deprotonierten (R)- und (S)-1-Indanol-Anionen über einen weiten Bereich von $h\nu$ zu messen. Die Photoelektronenspektren verdeutlichen, dass viele Isomere zum Photoelektronensignal beitragen und diese jeweils eine einzigartige PECD-Signatur tragen können. Da bekannt ist, dass PECD empfindlich auf Isomerie und Konformation ist, ist die Kopplung mit einer Spektroskopiemethode entscheidend für eine systematische Entwicklung zu einer analytischen PECD-Methode. Weiterhin kann eine Quelle mit sanften Ionisierungsbedingungen die Zahl an Isomeren im Molekularstrahl verringern und damit die Komplexität des Spektrums begrenzt werden. Weitzel et al. demonstrieren kürzlich den besonderen Nutzen der Elektronensprayionisation (ESI), die für sanfte Ionisationsbedingungen bekannt ist, für die Bildung von Anionen in PECD-Studien.^[21] Wir erwarten, dass eine Kopplung einer Quelle mit Massenselektion vor dem Detachment und VMI-PES gut geeignet wäre, um enantiomerspezifische Informationen zu einzelnen Komponenten innerhalb komplexer, zusammengesetzter Proben zu erhalten.

Durch Vergleiche mit aktuellen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Ergebnissen zu neutralem 1-Indanol, haben wir erste Schritte unternommen, um die Rolle kurzreichweitiger Wechselwirkungen für PECD-Signale zu erforschen. Durch die Beobachtung von vergleichbaren PECD-Signalen für [Ind-H]⁻ und neutralem 1-Indanol wird deutlich, dass akzeptierte Beschreibungen der Elektronendynamiken, welche den PECD bestimmen, beim Photodetachment von Anionen versagen.

Danksagung

Wir bedanken uns bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Fi893/5 und Fi893/6) und der Alexander von Humboldt-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. Zusätzlich möchten wir die Beiträge von Philipp Grüne und Andreas Osterwalder beim Aufbau des Experimentes würdigen. Wir danken ebenfalls Uwe Hergenbahn und Vit Svoboda für fruchtbare Diskussionen bezüglich PECD. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Conflict of Interest

There is no conflict of interest to report.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Stichwörter: Anionen · Massenselektion · Photoelektronenspektroskopie · Velocity Map Imaging · Zirkulardichroismus

- [1] a) D. Patterson, J. M. Doyle, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 023008; b) D. Patterson, M. Schnell, J. M. Doyle, *Nature* **2013**, *497*, 475–477.
- [2] M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schieber, R. Berger, M. S. Schöffler, *Science* **2013**, *341*, 1096–1100.
- [3] a) N. Böwering, T. Lischke, B. Schmidtke, N. Müller, T. Khalil, U. Heinzmann, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1187–1190; b) 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.
- [4] L. Nahon, G. A. Garcia, C. J. Harding, E. Mikajlo, I. Powis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114309.
- [5] B. Ritchie, *Phys. Rev. A* **1976**, *14*, 359–362.
- [6] G. A. Garcia, L. Nahon, C. J. Harding, I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1628–1639.
- [7] D. W. Turner, M. A. Jobory, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 3007–3008.
- [8] A. T. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477–3484.
- [9] M. H. M. Janssen, I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 856–871.
- [10] a) G. A. Garcia, L. Nahon, S. Daly, I. Powis, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2132; b) H. Ganjitarab, R. Hadidi, G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *J. Mol. Spectrosc.* **2018**, *353*, 11–19.
- [11] L. Nahon, L. Nag, G. A. Garcia, I. Myrgorodska, U. Meierhenrich, S. Beaulieu, V. Wanie, V. Blanchet, R. Géneaux, I. Powis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 12696–12706.
- [12] a) S. Turchini, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 503001; b) R. Hadidi, D. K. Bozanic, H. Ganjitarab, G. A. Garcia, I. Powis, L. Nahon, *Commun. Chem.* **2021**, *4*, 72; c) J. Dupont, V. Lepere, A. Zehnacker, S. Hartweg, G. A. Garcia, L. Nahon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 2313–2320.
- [13] a) S. Hartweg, G. A. Garcia, D. K. Božanić, L. Nahon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2385–2393; b) M. N. Pohl, S. Malerz, F. Trinter, C. Lee, C. Kolbeck, I. Wilkinson, S. Thürmer, D. M. Neumark, L. Nahon, I. Powis, G. Meijer, B. Winter, U. Hergenbath, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 8081–8092.
- [14] M. M. R. Fanood, N. B. Ram, C. S. Lehmann, I. Powis, M. H. M. Janssen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7511.
- [15] a) C. S. Lehmann, K. M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 13707–13712; b) C. S. Lehmann, D. Botros, K. M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15904–15911.
- [16] a) C. S. Lehmann, N. B. Ram, I. Powis, M. H. Janssen, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 234307; b) S. Beaulieu, A. Ferré, R. Géneaux, R. Canonge, D. Descamps, B. Fabre, N. Fedorov, F. Légaré, S. Petit, T. Ruchon, V. Blanchet, Y. Mairesse, B. Pons, *New J. Phys.* **2016**, *18*, 102002.
- [17] A. Kastner, G. Koumariou, P. Glodic, P. Samartzis, N. Ladda, S. T. Ranecky, T. Ring, S. Vasudevan, C. Witte, H. Braun, H. G. Lee, A. Senftleben, R. Berger, G. B. Park, T. Schäfer, T. Baumert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7404–7411.
- [18] T. Tsuneda, J.-W. Song, S. Suzuki, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174101.
- [19] A. Kastner, T. Ring, B. C. Krüger, G. B. Park, T. Schäfer, A. Senftleben, T. Baumert, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 013926.
- [20] S. Daly, F. Rosu, V. Gabelica, *Science* **2020**, *368*, 1465–1468.
- [21] a) P. Krüger, K. M. Weitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17861–17865; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 18005–18009; b) P. Krüger, J. H. Both, U. Linne, F. Chiro, K. M. Weitzel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 6110–6116.
- [22] A. N. Artemyev, E. Kutscher, P. V. Demekhin, *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 031101.
- [23] Y.-J. Lu, J. H. Lehman, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 044201.
- [24] G. Roberts, J. Nixon, J. Lecointre, E. Wrede, J. Verlet, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 053104.
- [25] A. O. Hernandez-Castillo, J. Bischoff, J. H. Lee, J. Langenhan, M. Karra, G. Meijer, S. Eibenberger-Arias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 7048–7056.
- [26] D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13287–13301.
- [27] a) G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4989–4996; b) S. Gibson, D. D. Hickstein, R. Yurchak, M. Ryazanov, D. Das, G. Shih, *PyAbel v0.8.5*, *Zenodo*, **2022**.
- [28] S. Gozem, A. O. Gunina, T. Ichino, D. L. Osborn, J. F. Stanton, A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4532–4540.
- [29] A. F. Ordonez, O. Smirnova, *Phys. Rev. A* **2018**, *98*, 063428.
- [30] S. Mayer, C. Nolting, J. Kessler, *J. Phys. B* **1996**, *29*, 3497.

Manuskript erhalten: 14. August 2022

Akzeptierte Fassung online: 6. Oktober 2022

Endgültige Fassung online: 30. November 2022