

DISS. ETH No. 26195

**Time-Resolved Photoelectron Imaging
with a VUV Low-Order-Harmonic Source:
From Femtochemistry to Femtochirality**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Vít Svoboda

Master Physical Chemistry
UCT Prague

born on 19.11.1990

citizen of the Czech Republic

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Hans Jakob Wörner, examiner
Prof. Dr. Gunnar Jeschke, co-examiner
Prof. Dr. Petr Slavíček, co-examiner

2019

Abstract

The topic of this doctoral thesis is the study of time-resolved phenomena in molecular systems using the novel possibilities opened by harmonic generation in gases. These systems have different *sizes*, ranging from small molecules to large clusters with hundreds of molecules, and *properties*, covering simple triatomic molecules through chiral molecules to hydrogen-bonded clusters representing a complex environment in which interesting processes can be studied. This broad spectrum of dynamics can be initiated and also detected using femtosecond ($1 \text{ fs} = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$) laser pulses in vacuum- and extreme-ultraviolet (VUV/XUV) spectral range. In other words, the central part of this thesis is devoted to a time-resolved perspective on molecular dynamics arising on sub-100 fs timescales.

The dynamics are elucidated using a pump-probe photoelectron spectroscopy approach. The investigated systems are photo-excited and then photo-ionized. After photo-ionization, a photoelectron is detected which carries information about the parent molecule. The information is encoded in the kinetic-energy and angular distribution of the emitted photoelectron. One of the widely used experimental setups to collect this information is a velocity-map-imaging (VMI) spectrometer, which measures energy and angular distributions of these electrons simultaneously. The most complete picture about the molecular dynamics is recorded when the VMI detection is combined with temporal information obtained by precisely timed laser pulses.

To achieve this goal, all experiments have been realized in a $(1 + 1')$ -photon pump-probe scheme using a two-color interferometer combined with a VMI spectrometer. The novelty of the experimental setup is a low-order-harmonic generation (LOHG) source generating femtosecond pulses of radiation in the VUV/XUV region of the electromagnetic spectrum. Such a light source is a much desired extension to explore molecular dynamics of highly excited molecular or Rydberg states which were previously inaccessible by single-photon processes. Moreover, this type of VUV/XUV source is com-

patible with the generation of circularly polarized harmonics, opening up a new branch of study with which molecular chirality can be studied on the ultrafast timescale.

The main part of the thesis describes three case studies selected such that they demonstrate the capabilities of the presented experimental setup. They are: i) femtosecond dynamics of SO₂, ii) dynamics of the solvated electron in water clusters, and iii) time-resolved photoelectron circular dichroism. The first two cases belong to the realm of femtochemistry as introduced by A. Zewail in the last two decades of the last century. The last topic opens a new avenue in ultrafast science by applying femtosecond circularly polarized pulses to study the real-time evolution of chirality during photochemical reactions. Therefore the last case is opening up the new field of femtochirality.

In experiments with the SO₂ molecule, the excited-state dynamics in the \bar{A}/\bar{B} - and \bar{F} -bands were investigated using time-resolved photoelectron imaging and photoion yield measurements. SO₂ represents a small molecular system with complex non-adiabatic coupling between multiple close-lying electronic states. Moreover, it serves as a benchmark in many theoretical studies because its full-dimensional potential-energy surfaces can be calculated.

The solvated electron, which can be prepared in large water clusters, is an important product during radiolysis of liquid water and as such it has attracted a lot of attention in both experimental and theoretical studies for more than two centuries. In this thesis, the solvated electron is studied by means of time-resolved photoelectron imaging. An increase of the electron binding energy together with the narrowing of the photoelectron band of the solvated electron have been observed. This is the first direct observation of the solvation dynamics from electron creation and solvation to its decay in sub-ps timescales. Moreover, anisotropy parameters as a function of binding energy and time have been measured showing a small, but persistent anisotropy of the solvated electron.

The novel experimental approach is the implementation of circularly-polarized harmonics. The combination of circularly-polarized VUV radiation with an angle-resolved photoelectron detec-

tion opens up a new way to study molecular chirality in the time domain by utilizing the so-called photoelectron circular dichroism (PECD). In this thesis, the first time-resolved PECD experiments are demonstrated on time-dependent chirality associated with a photo-induced C-I bond breaking, thereby introducing a general experimental approach for chiral femtochemistry. The experimental results are supported by high-level *ab initio* calculations. The broad applicability of the time-resolved PECD measurement scheme is demonstrated by studying two chiral molecules: CHFBrI and 2-iodobutane. Whereas CHFBrI displays a non-vanishing PECD at long pump-probe delays, the PECD decays to zero after the photodissociation of 2-iodobutane, reflecting the effective chirality of the product radicals on long timescales.

In addition to demonstrating the broad applicability of LOHG to ultrafast molecular dynamics, these results also pave the way to attosecond time-resolved studies in the VUV/XUV domain, such as the role of electronic coherences in excited-state dynamics, the very earliest steps in photoionization of water, or the attosecond electron-scattering dynamics in chiral molecular potentials.

Zusammenfassung

Das Thema dieser Doktorarbeit ist die zeitaufgelöste Untersuchung von Phänomenen in molekularen Systemen. Dies geschieht mit Hilfe von UV Laserpulsen welche als hohe Harmonische in Gasen erzeugt wurden. Die untersuchten Systeme haben unterschiedliche Grössen; von kleinen Molekülen bis hin zu grossen Clustern aus Hunderten von Molekülen, als auch unterschiedliche Eigenschaften, die von einfachen drei-atomigen Molekülen, über chirale Moleküle, bis hin zu komplexen Systemen von Wasserstoff-gebundenen Clustern gehen, in denen eine Vielzahl interessanter Prozesse untersucht werden kann. Dieses breite Spektrum an Dynamiken kann mit Femtosekundenlaserpulsen im Vakuum-ultravioletten und Extrem-ultravioletten (VUV/XUV) sowohl gestartet als auch detektiert werden. Der Hauptteil dieser Arbeit ist einer Untersuchung der zeitaufgelösten Moleküldynamiken gewidmet, die auf einer Zeitskala von 100 fs oder darunter auftreten.

Diese Dynamiken werden mittels Pump-Probe-Photoelektronen-Spektroskopie untersucht. Bei dieser Technik werden die zu untersuchenden Systeme durch Photonen zuerst angeregt und anschliessend ionisiert. Nach der Ionisation wird das herausgelöste Photoelektron detektiert, in welchem Informationen über das Muttermolekül enthalten sind. Diese Informationen sind in der kinetischen Energie des Elektrons und seiner Winkelverteilung codiert. Um diese Informationen zu erhalten, wurde ein so genanntes velocity-map-imaging (VMI) Spektrometer verwendet, in dem Energie und Winkelverteilung der Elektronen simultan gemessen werden. Das ausführlichste Bild über Moleküldynamiken erhält man durch eine Kombination von VMI mit präzisen Laserpulsen, die zusätzlich Informationen über die Zeit liefern.

Um dieses Ziel zu erreichen wurden alle Experimente in einem $(1 + 1')$ -Photon Pump-Probe Schema, durch ein Zwei-Farben-Interferometer in Kombination mit einem VMI-Spektrometer, durchgeführt. Das Neuartige dieses experimentellen Aufbaus liegt in der (engl.: low-order-harmonic generation (LOHG)) Quelle, die Femtosekundenpulse im VUV/XUV Bereich des elektromagnetischen

Spektrums erzeugt. Solch eine Lichtquelle stellt eine hoch begehrte Erweiterung zur Untersuchung von Moleküldynamiken von hochangeregten Molekülen oder Rydberg-Zuständen dar, welche zuvor mit Ein-Photonen Prozessen nicht erreichbar waren. Des Weiteren können mit dieser Art von VUV/XUV Quelle auch zirkular polarisierte Harmonische erzeugt werden. Es eröffnet sich somit ein neues Gebiet, in dem molekulare Chiralität auf einer ultrakurzen Zeitskala untersucht werden kann.

Der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit drei Experimenten, die ausgewählt wurden, um die Fähigkeiten dieses Setups zu demonstrieren. Diese Experimente sind: i) Femtosekunden-Dynamiken von SO_2 , ii) die Dynamik eines solvatisierten Elektrons in Wasserclustern und iii) zeitaufgelöster Photoelektron-Zirkulardichroismus. Die ersten zwei Experimente gehören in das Gebiet der Femtochemie, die in den letzten zwei Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts von A. Zewail eingeführt wurde. Das dritte Thema eröffnet einen neuen Weg in ultraschneller Naturwissenschaft, durch die Anwendung von zirkular polarisierten Femtosekundenlaserpulsen zur Untersuchung der Entwicklung von Chiralität in photochemischen Prozessen in Echtzeit. Das letzte Experiment eröffnet somit das neue Forschungsgebiet der Femtochiralität.

In den Experimenten mit dem SO_2 -Molekül wurden die angeregten Zustandsdynamiken in den \tilde{A}/\tilde{B} - und \tilde{F} -Banden untersucht mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronen-Bildgebung und Photoionen-Ertragsmessung. Bei SO_2 handelt es sich um ein kleines Molekülsystem mit einer komplexen, nicht adiabatischen Kopplung zwischen mehreren dicht beieinanderliegenden Elektronenzuständen. Ausserdem dient es als Massstab in vielen theoretischen Modellen, da seine voll-dimensionale Potenzialenergieoberfläche berechnet werden kann.

Das solvatisierte Elektron, das in grossen Wasserclustern hergestellt werden kann, ist ein wichtiges Produkt in der Radiolyse von flüssigem Wasser und erreichte deshalb viel Aufmerksamkeit sowohl in experimentellen als auch in theoretischen Untersuchungen in den letzten zwei Jahrhunderten. In dieser Arbeit wird das solvatisierte

Elektron mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronen-Bildgebung untersucht. Eine Erhöhung der Bindungsenergie der Elektronen zusammen mit einer Schmälerung des Photoelektronen-Bandes des solvatisierten Elektrons wurden beobachtet. Dies stellt die erste direkte Beobachtung der Solvatisierungsdynamiken von der Erzeugung der Elektronen- über deren Solvatisierung bis zu deren Zerfall auf einer sub-ps Zeitskala dar. Des Weiteren wurden Anisotropie-Parameter als Funktion der Bindungsenergie gemessen. Diese zeigen eine kleine aber anhaltende Anisotropie des solvatisierten Elektrons.

Die neuartige experimentelle Herangehensweise besteht in der Implementierung von zirkular polarisierten Harmonischen. Die Kombination von zirkular polarisiertem XUV Licht mit winkelaufgelöster Photoelektronen-Detektion eröffnet die neue Möglichkeit, molekulare Chiralität in der Zeitdomäne zu untersuchen. Im Folgenden wird diese Technik Photoelektronen-Zirkular-Dichroismus (PECD) genannt. In dieser Arbeit werden die ersten zeitaufgelösten PECD Experimente in Verbindung mit dem Photo-induzierten C-I Bindungsbruch demonstriert und dadurch eine allgemeine Vorgehensweise in der chiralen Femtochemie aufgezeigt. Die experimentellen Ergebnisse werden zudem von ab-initio Berechnungen auf hohem Niveau unterstützt. Die breite Anwendbarkeit der zeitaufgelösten PECD Messmethode wird demonstriert durch die Untersuchung zweier chiraler Moleküle: CHFBrI und 2-Iodbutan. Während CHFBrI einen nicht-verschwindenden PECD auch bei langen Pump-Probe Verzögerungen zeigt, verschwindet der PECD bei der Photodissoziation von 2-Iodbutan und spricht somit für die effektive Chiralität der Produkt-Radikalen auf langen Zeitskalen.

Zusätzlich zur Demonstration der breiten Anwendbarkeit der LOHG auf ultraschnelle Moleküldynamiken ebnet diese Ergebnisse den Weg zu zeitaufgelösten Untersuchungen in der VUV/XUV-Domäne im Bereich von Attosekunden. Zum Beispiel kann nun die Rolle von elektronischen Kohärenzen in angeregten Zustandsdynamiken untersucht und es Können die ersten Schritte in der Photoionisa-

tion von Wasser unternommen werden, oder auch die Attosekunden-Elektronenstreuungs-Dynamiken in den Potentialen chiraler Moleküle besser untersucht werden.