

Jan Vogelsang

Attosekunden-Spektroskopie: Von Atomen zu nanoskaligen Festkörpern

Gibt es eine Grenze, ab der wir die Natur nicht mehr besser verstehen und erklären können? Unser Forschungsdrang hat es ermöglicht, die Welt um uns herum auf den uns vertrauten Längen- und Zeitskalen von Metern und Sekunden hervorragend zu erklären. Verlassen wir jedoch den mit unseren Sinnen direkt erfassbaren Bereich hin zu größeren oder kleineren Skalen, landen wir mitten in der aktuellen Forschung, die diese Grenzen versucht immer weiter zu verschieben. Einerseits im Großen, beispielsweise durch die Erforschung der Ozeane, des Sonnensystems oder der erdgeschichtlichen Vergangenheit, oder im Kleinen in biologischen Systemen, Molekülen, oder subatomaren Strukturen. Gerade die zeitaufgelöste Spektroskopie hat in den letzten Jahrzehnten eine revolutionäre Entwicklung durchlaufen, die es uns ermöglicht hat, die Dynamik chemischer und physikalischer Prozesse mit beispiellosem Detailreichtum zu erforschen.

Einhergehend mit einer verbesserten Kontrolle immer kürzerer Lichtimpulse konnten stetig schnellere Prozesse von Nanosekunden über Pikosekunden bis zu Femtosekunden untersucht werden. Dies ermöglichte Einblicke in die Dynamik von u.a. photochemischen Reaktionsprozessen, Phasenübergängen und Transportprozessen, bei denen insbesondere atomare Umordnung eine entscheidende Rolle spielt. Aber auch elektronische Dynamiken werden untersucht, wenn auch häufig in einem zeitlichen Bereich, in dem Elektronen bereits Streuprozesse mit anderen Ladungsträgern durchlaufen haben und hierdurch die Kohärenz mit dem sie anregenden Licht verloren haben. Um den optischen Anregungsprozess und die unmittelbar folgende Umordnung von Elektronendichteverteilungen in Atomen, Molekülen und Nanostrukturen untersuchen zu können, ist im Allgemeinen eine höhere Zeitauflösung im Bereich der Schwingungsperiode von sichtbarem Licht notwendig. Dies ist der Zeitbereich, der von der Attosekunden-Spektroskopie adressiert wird.

Zur umfassenden Untersuchung von dynamischen Prozessen auf der Zeitskala der Oszillation von optischen Feldern, also im Bereich einer Femtosekunde, sind Lichtpulse mit einer kürzeren Dauer notwendig. Um diese zu erzeugen, werden Trägerfrequenzen im ultravioletten Spektralbereich verwendet, deren höhere Oszillationsfrequenz die Erzeugung kürzerer Pulse erlaubt.

Heute weiß man, dass derartige Lichtpulse im Attosekunden-Bereich seit 1987 hergestellt werden [1, 2]. Ohne passende Nachweismethode konnte man damals nur vermuten, dass die erzeugten „Hohen Harmonischen“ des anregenden Laserfeldes im Vakuumultravioletten so kurze Pulsdauern unterstützen würden [3]. Erst mit Beginn dieses Jahrtausends gelang der Nachweis in mehreren Gruppen [4, 5], was die Aktivität in dem Forschungsfeld stark befeuerte.

Ein anschauliches und zugleich grundlegendes semiklassisches Modell für die Erzeugung hoher Harmonischer ist das sogenannte 3-Schritt-Modell [6, 7]: Der erste Schritt in der Erzeugung hoher Harmonischer ist die Ionisation (vgl. Abb. 1a). Ein intensiver Laserpuls wird in ein gasförmiges Medium (z. B. Argon oder Neon) fokussiert. Die Laserfeldstärke ist ausreichend hoch, dass sie die äußeren Elektronen der Atome im Gas durch Tunnelemission ionisiert. Im zweiten Schritt erfolgt die Beschleunigung der Elektronen durch das elektrische Feld des Laserpulses. Die positiven Atomkerne bleiben während dieses Prozesses näherungsweise stationär. Die elektrische Kraft des Laserfeldes beschleunigt die geladenen Elektronen zunächst vom Atomkern weg und dann, nach Umkehrung des Vorzeichens

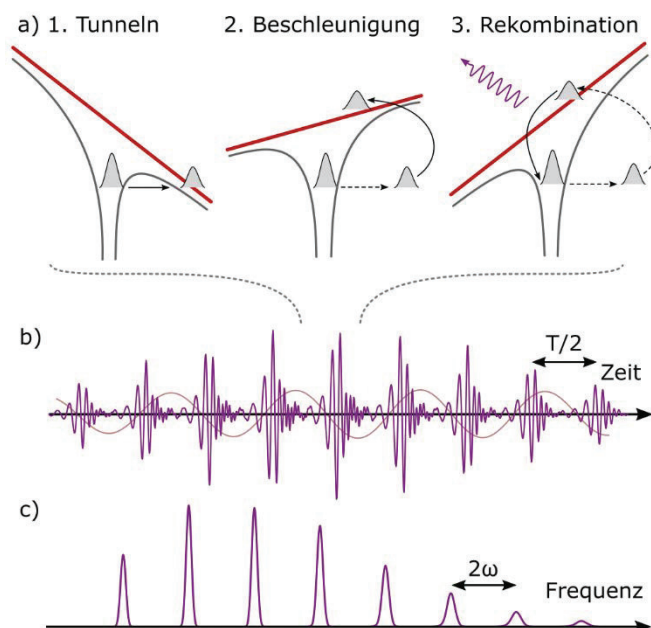


Abb. 1: Erzeugung hoher Harmonischer in Gasen. a) Prinzipskizze des 3-Schritt-Modells der Erzeugung hoher Harmonischer (Erklärung im Text). b) Der Prozess aus a) wiederholt sich in jedem Zyklus des Laserfeldes zweimal, sodass eine Pulsfolge mit hoher Photonenenergie entsteht. c) Im Frequenzbereich betrachtet bildet diese Pulsfolge ein breites Spektrum im Bereich dutzender Elektronenvolt, was durch die zeitliche Struktur die Form von scharfen Peaks bei ungeradzahigen Vielfachen der Kreisfrequenz des anregenden Laserfeldes annimmt.

Dr. Jan Vogelsang
Institut für Physik
Universität Oldenburg
26129 Oldenburg
jan.vogelsang@uni-oldenburg.de
<https://uol.de/atto>

DOI-Nr.: 10.26125/rbz0-qv11

des optischen Feldes, in Richtung der positiven Ladungen des Atomkerns. Der dritte Schritt ist die Rekombination. Die nach der Beschleunigung vorhandene kinetische Energie der Elektronen wird bei der Rückkehr des Elektrons in seinen ursprünglichen gebundenen Zustand zusammen mit der Bindungsenergie in Form eines hochenergetischen Photons im Vakuumultraviolett bis Röntgenbereich abgeben.

Die erzeugte Photonenenergie hängt nun direkt vom Ionisationszeitpunkt des Atoms relativ zum Laserfeld ab, sodass breite Spektren mit fester spektraler Phasenbeziehung generiert werden. Hierdurch kann während eines jeden Halbzykluses des Laserfeldes ein Impuls mit Attosekunden-Dauer erzeugt werden, indem die Emission einer Vielzahl von Atomen phasenrichtig kombiniert wird. Aber warum heißt dieser Prozess nun „Hohe Harmonische Erzeugung“, engl. HHG? Das liegt daran, dass sich der Prozess während eines jeden Halbzyklus des Laserfeldes mit alternierender Phase wiederholt (Abb. 1b). Bei entsprechend langer Anregung wird so ein ganzer Pulszug von Attosekunden-Impulsen erzeugt. Das Spektrum eines sich so periodisch wiederholenden Signals ist kein kontinuierliches Spektrum mehr, sondern gekennzeichnet von scharfen Peaks bei den ungeradzahlig Vielfachen der Laserfrequenz, wovon lediglich die Einhüllende das eingangs diskutierte breite Spektrum bildet (Abb. 1c). Durch verschiedene Maßnahmen ist es möglich, dafür zu sorgen, dass entweder nur ein Halbzyklus zur Pulserzeugung beiträgt oder nach geeigneter Filterung nur ein solcher Puls übrigbleibt. Misst man von diesem dann das Spektrum, so ist es wieder spektral breit und kontinuierlich ohne die besagten hohen Harmonischen, auch wenn der Erzeugungsprozess weiterhin so genannt wird.

In einer wegweisenden Arbeit benutzten Itatani und Mitarbeiter den HHG-Prozess selbst, um über die Bewegung der Elektronen nach Tunnelemission die elektronischen Orbitale in N₂-Molekülen zu untersuchen [8]. Durch die Anwendung von tomographischen Bildgebungsverfahren konnten sie Orbitale in Echtzeit abbilden. Anders als in späteren Experimenten waren hier Anregung und Abfrage der Dynamik nicht getrennt. Vielmehr wurde aus dem in einem Molekül erzeugten HHG-Spektrum auf den Ausgangszustand der beteiligten Elektronen und ihre Dynamik während der externen Feldoszillation zurückgeschlossen. Weitere Experimente folgten diesem Beispiel und inzwischen wird das gleiche Konzept auch in Festkörpern angewandt, wo das 3-Schritt-Modell auf Elektronenbeschleunigung in Bandstrukturen übertragen werden kann und ebenfalls Attosekunden-Pulse erzeugt werden [9].

Flexibler bezüglich der Untersuchung ultraschneller Ladungsträgerdynamik ist das klassische Anrege-Abfrage-Experiment, das auf der gezielten Manipulation von Molekülen oder Festkörpern durch zwei aufeinanderfolgende Laserpulse beruht. Zunächst wird das System durch einen intensiven Anregungspuls in einen angeregten Zustand versetzt. Anschließend folgt ein zeitlich verzögerter Abfragepuls, der die Reaktion des Systems auf die Anregung registriert. Die zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Pulsen kann extrem kurz sein, im Femtosekundenbereich oder sogar darunter. Die Dauer der verwendeten Impulse limitiert jedoch die Prozesse, die zeitlich aufgelöst werden können.

Anrege-Abfrage-Experimente, die Attosekunden-Impulse mit optischen Pulsen kombinieren, wurden bisher auf Gase, Flüssig-

keiten und Festkörper angewandt [10, 11]. Die durch den Attosekunden-Impuls zu einem gewählten Zeitpunkt nach der Anregung emittierten Elektronen tragen eine Vielzahl an Informationen über den Zustand des untersuchten Systems in ihrem k-Vektor, der kinetischen Energie und dem Spin. Die kinetischen Energien, die typischerweise in der Größenordnung von 10 bis 100 eV liegen, sorgen dafür, dass die Methodik bei Anwendung auf Festkörper fast ausschließlich oberflächensensitiv ist. Die geringe mittlere freie Weglänge in der Größenordnung von 1 nm stellt sicher, dass nur Elektronen den Detektor erreichen können, die aus dem Grenzflächenbereich zum Vakuum emittiert wurden.

Diverse Experimente zu Emissionszeitverzögerungen aus Festkörperoberflächen wurden durchgeführt, welche beispielsweise zeigen konnten, dass es eine Zeitverzögerung von etwa 100 Attosekunden zwischen Photoelektronen aus dem 4f-Zustand von Wolfram und Leitungsbandzuständen gibt, die primär auf Propagationseffekte im Material zurückzuführen sind [11]. Neuere Untersuchungen z.B. in WSe₂ konnten weitere Zeitverzögerungen zwischen verschiedenen Zuständen nachweisen, die nicht nur von der Propagation im Material abhängen, sondern von weiteren, subtileren Unterschieden in den Ausgangszuständen wie zum Beispiel dem Drehimpulszustand [12].

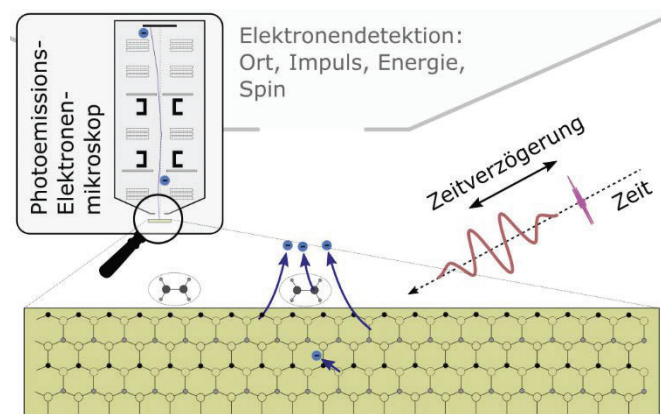


Abb. 2: Attosekunden-Spektroskopie an Grenzflächen. Die Oberfläche eines Festkörpers wird zunächst so in einer Ultrahochvakuumumgebung präpariert, dass sich die obersten Atomlagen in einem wohldefinierten Zustand befinden. Anschließend wird die Oberfläche mit einem Laserimpuls beleuchtet, der beispielsweise im sichtbaren Spektralbereich liegt und wenige Femtosekunden kurz ist. Dieser regt die zu untersuchende Probe optisch an. Nach einer variablen Wartezeit fragt ein zweiter Puls mit hoher Photonenenergie und einer Dauer im Attosekunden-Bereich den momentanen Anregungszustand der Probe ab, indem er aus dieser Photoelektronen auslöst. Diese Elektronen tragen die Information über den dynamischen Zustand der Probe zum Zeitpunkt der optischen Abfrage in sich, weshalb sie abschließend hinsichtlich ihres Emissionsortes, Impulses, der kinetischen Energie und/oder ihres Spins mittels eines Photoemissions-Elektronenmikroskops charakterisiert werden.

Der große Durchbruch zu räumlich hochaufgelösten Untersuchungen an heterogenen Systemen ist bisher ausgeblieben. Herausfordernd ist in diesem Bereich einerseits die Probenpräparation unter Vermeidung von Unreinheiten, die die elektronischen oder strukturellen Eigenschaften der präparierten Oberfläche verändern, und andererseits die Stabilität des komplexen Messaufbaus und die Datenerfassung über einen ausreichend langen Zeitraum, um das Messsignal mit hinreichender Statistik aufzunehmen.

Ein vielversprechender Ansatz zur Lösung insbesondere des letztgenannten Problems ist die Verwendung von kürzlich ent-

wickelten Quellen von Attosekunden-Pulsen mit hohen Wiederholraten im Bereich hunderter kHz oder sogar MHz, um Messzeiten zu verkürzen. Die eher geringen Pulsenergien typischer Systeme erforderten technische Entwicklungen [13], erlauben aber fundamental die Nutzung der gleichen Prozesse [14]. Dadurch scheint sich nun eine Kombination mit der Photoemissions-Elektronenmikroskopie in Reichweite zu befinden [15, 16], die durch ihre hohe räumliche Auflösung bis in den Nanometer-Bereich ideal geeignet ist, Photoelektronen nach der Emission durch einen Attosekunden-Impuls hinsichtlich ihres Emissionsortes, ihres Impulses, ihrer kinetischen Energie und ihres Spins zu untersuchen (vgl. Abb. 2).

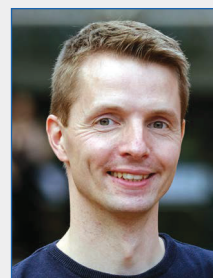
Diese Kombination wird es in Zukunft ermöglichen, die Attosekunden-Spektroskopie als wertvolles Werkzeug zur Erforschung von komplexen Grenzflächen und ihrer ultraschnellen Dynamik einzusetzen. Diese Erweiterung kann bedeutende Auswirkungen auf die Nanowissenschaften und die Erforschung von nanoskaligen Materialien und Strukturen haben, indem beispielsweise ultraschnelle Elektronentransfers, elektronische Kohärenz oder Oberflächenreaktionen gezielt untersucht werden könnten. Die aktuellen technischen Fortschritte und der immer breitere Einsatz von Attosekunden-Methoden stimmen zuversichtlich, dass diese Prozesse nicht mehr lange raumzeitlich unaufgelöst bleiben.

JV dankt seinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen von der Universität Lund, Schweden, seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Emmy-Noether-Gruppe Attosekundenmikroskopie an der Universität Oldenburg sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die kontinuierliche Unterstützung.

Referenzen

- [1] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. A. McIntyre, K. Boyer, and C. K. Rhodes, Studies of Multiphoton Production of Vacuum-Ultraviolet Radiation in the Rare Gases, *JOSA B* **4**, 595 (1987).
- [2] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray, and C. Manus, Multiple-Harmonic Conversion of 1064 Nm Radiation in Rare Gases, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **21**, L31 (1988).
- [3] S. E. Harris, J. J. Macklin, and T. W. Hänsch, Atomic Scale Temporal Structure Inherent to High-Order Harmonic Generation, *Opt. Commun.* **100**, 487 (1993).
- [4] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, F. Augé, P. Balcou, H. G. Muller, and P. Agostini, Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation, *Science* **292**, 1689 (2001).
- [5] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, and F. Krausz, Attosecond Metrology, *Nature* **414**, 509 (2001).
- [6] P. B. Corkum, Plasma Perspective on Strong Field Multiphoton Ionization, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).
- [7] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L'Huillier, and P. B. Corkum, Theory of High-Harmonic Generation by Low-Frequency Laser Fields, *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994).
- [8] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J. C. Kiefer, P. B. Corkum, and D. M. Villeneuve, Tomographic Imaging of Molecular Orbitals, *Nature* **432**, 867 (2004).
- [9] S. Ghimire, A. D. DiChiara, E. Sistrunk, P. Agostini, L. F. DiMauro, and D. A. Reis, Observation of High-Order Harmonic Generation in a Bulk Crystal, *Nat. Phys.* **7**, 138 (2011).
- [10] I. Jordan, M. Huppert, D. Rattenbacher, M. Peper, D. Jelovina, C. Perry, A. von Conta, A. Schild, and H. J. Wörner, Attosecond Spectroscopy of Liquid Water, *Science* **369**, 974 (2020).
- [11] A. L. Cavalieri et al., Attosecond Spectroscopy in Condensed Matter, *Nature* **449**, 1029 (2007).
- [12] F. Siek et al., Angular Momentum-Induced Delays in Solid-State Photoemission Enhanced by Intra-Atomic Interactions, *Science* **357**, 1274 (2017).
- [13] S. Mikielsson et al., A High-Repetition Rate Attosecond Light Source for Time-Resolved Coincidence Spectroscopy, *Nanophotonics* **10**, 117 (2020).
- [14] C. M. Heyl et al., Scale-Invariant Nonlinear Optics in Gases, *Optica* **3**, 75 (2016).
- [15] M. I. Stockman, M. F. Kling, U. Kleineberg, and F. Krausz, Attosecond Nanoplasmonic-Field Microscope, *Nat. Photonics* **1**, 539 (2007).
- [16] A. Mikkelsen et al., Photoemission Electron Microscopy Using Extreme Ultraviolet Attosecond Pulse Trains, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 123703 (2009).

Dr. Jan Vogelsang



Jan Vogelsang studierte Physik an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und der Ludwig-Maximilians-Universität München, wo er 2012 seinen Masterabschluss machte. Seine Masterarbeit fertigte er am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in der Gruppe von Theodor Hänsch in Garching an, worin er sich mit der Spektroskopie von myonischem Wasserstoff beschäftigte. Für seine Promotion kehrte er nach Oldenburg zurück, die er 2017 bei Christoph Lienau mit der Entwicklung einer neuartigen ultraschnellen Elektronenquelle und der Demonstration eines ultraschnellen Elektronenmikroskops mit bisher unerreichter raumzeitlicher Auflösung abschloss. Für seine Dissertation erhielt er unter anderem den Friedrich-Hirzebruch-Preis der Studienstiftung des Deutschen Volkes. Unterstützt durch ein Marie Curie Fellowship der EU ging er anschließend für drei Jahre nach Schweden, wo er an der Universität Lund zusammen mit Anne L'Huillier und Anders Mikkelsen an der Kombination von den kürzesten verfügbaren optischen Pulsen mit der Photoemissions-Elektronenmikroskopie arbeitete. Beflügelt von ersten positiven Ergebnissen kehrte er während der Pandemie wieder nach Oldenburg zurück, wo er seit 2022 eine Emmy Noether Nachwuchsgruppe der DFG leitet. Seine Forschungsgruppe beschäftigt sich mit der Untersuchung von ultraschnellen Ladungsträgerdynamiken an heterogenen Grenzflächen, insbesondere von Nanostrukturen und 2D-Materialien.