

■ Zeitversatz im molekularen Photoeffekt

Die Besetzung metastabiler Energiezustände in der komplexen Potentiallandschaft von Molekülen sorgt für eine unerwartete Verzögerung im photoelektrischen Effekt.

Der photoelektrische Effekt, 1905 von Albert Einstein im ersten seiner berühmten Aufsätze beschrieben [1], prägt unser Verständnis der Wechselwirkung von Licht mit Materie bis heute. Die Elektronenemission von einer metallischen Oberfläche findet demnach unter der Voraussetzung statt, dass das absorbierte Photon energiereich genug ist, um die erforderliche Auslösearbeit zu verrichten. In der Atom- und Molekülphysik besitzt dieses Phänomen seine Entsprechung in der Photoionisation durch energiereiche Photonen. Einsteins Behandlung impliziert einen ballistischen Ablauf, und die Befreiung eines Elektrons aus dem anziehenden Potential des Atom- oder Molekülkerns wurde stillschweigend als augenblickliche Wirkung der Absorption eines Photons betrachtet.

In einer aktuellen Arbeit haben Martin Huppert und seine Kollegen an der ETH Zürich nun diese vereinfachende Annahme am Beispiel der Photoionisation von leichten Molekülen wie Wasser und Stickstoffmonoxid auf die Probe gestellt [2]. In der Untersuchung ergibt sich für bestimmte Photonenenergien und molekulare Spezies eine erstaunliche Zeitverzögerung, mit der das Elektron nach dem Herauslösen aus dem molekularen Verbund tatsächlich als freier Ladungsträger erscheint.

Erst jüngere Fortschritte der Attosekundenphysik haben es ermöglicht, Zeitverzögerungen bei der Photoionisation zu entdecken. Erste Experimente mit Röntgenblitzen von wenigen hundert Attosekunden (10^{-18} s) Dauer, haben z. B. eine vom Ausgangsorbital des Elektrons abhängige Verzögerung der Elektronenemission von rund 20 Attosekunden in Neon zutage gefördert [3]. Dies sorgte gemeinsam mit den Erkenntnissen aus Experimenten an Atomen [4] und in Festkörpern [5, 6] für einige Überraschung und löste die Suche

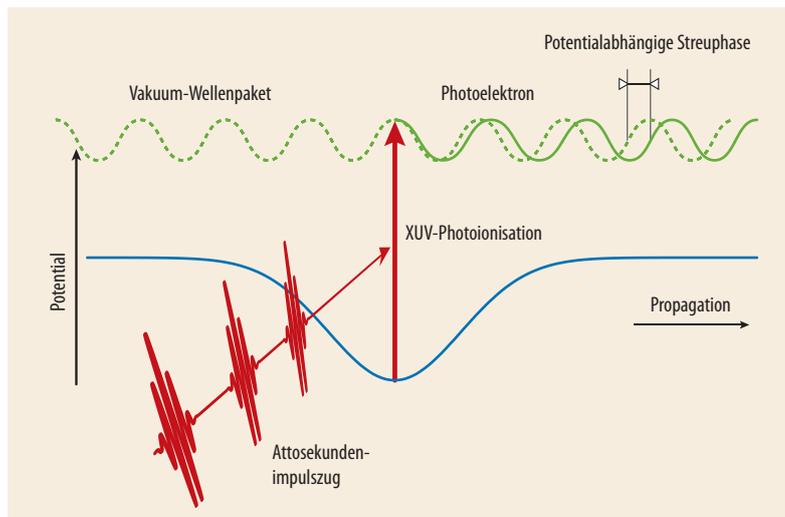


Abb. 1 Die Photoionisation lässt sich als Streuprozess an einer Hälfte des attraktiven Potentials verstehen: Das elektronische Wellenpaket erfährt dabei einen

Phasenschub nach der Absorption des Photons im Zentrum des Potentials. Dieser ist als eine Änderung der Gruppengeschwindigkeit zu interpretieren.

nach einer mikroskopischen Begründung für dieses Verhalten aus.

Ein eleganter Erklärungsansatz leitet sich aus der 60 Jahre alten Diskussion der Streutheorie in der Teilchenphysik ab. Damals war erkannt worden, dass ein elektronisches Wellenpaket gegenüber seiner Ausbreitung im Vakuum einen Phasenschub erfährt, wenn es sich durch ein attraktives Potential bewegt [7]. Bei der Photoionisation wird das elektronische Wellenpaket nach der Absorption des Photons im Zentrum des Potentials erzeugt und propagiert dann in Richtung des Beobachters (Abb. 1). Dabei tritt ein Phasenschub auf, der sich als eine Änderung der Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets interpretieren lässt und in zeitaufgelösten Experimenten zu beobachten ist. Umgekehrt erlaubt eine Messung des Phasenschubs im Zeitbereich Rückschlüsse auf den räumlichen Verlauf des Potentials. Obwohl bereits die theoretischen Arbeiten [7] die Auswirkungen der Streuphase auf ein zeitaufgelöstes Experiment gezeigt hatten, gelang es erst mit Hilfe der Attosekundenphysik, die daraus folgende Zeitverzögerung experimentell zu beobachten.

Huppert und Kollegen nutzen dazu aus, dass der Photoionisations-Zeitversatz von der räumlichen Form des Potentials abhängt. Damit ziehen sie Rückschlüsse auf die elektronische Struktur von Molekülen, die mit anderen experimentellen Methoden nicht vollständig zugänglich ist. In Molekülen beeinflusst die Potentiallandschaft maßgeblich die Bindungsdynamik. Diese zu bestimmen ist daher ein zentrales Ziel der physikalischen Chemie. Gleichzeitig ist aber der exakte Potentialverlauf das Ergebnis eines multidimensionalen, dynamischen Kräftegleichgewichts zwischen Elektronen und Atomkernen mit einer von der Theorie nicht zu beherrschenden Vielzahl an Freiheitsgraden. Für experimentelle Studien resultieren daraus meist hochkomplexe Absorptionsspektren, die gemeinsam mit der für eine Attosekundenzeitauflösung notwendigen großen Anregungsbandbreite zu schwierig interpretierbaren spektralen Signaturen führen. In Molekülen kann die Photoionisation zudem je nach Raumrichtung eine stark modulierte Winkelverteilung aufweisen und von der Orientierung des Moleküls relativ zur Polarisierung

tionsebene des ionisierenden Lichts abhängen.

In einem anspruchsvollen Experiment haben die Forscher aus Zürich diese Schwierigkeiten, die den Einsatz der Attosekunden-technologie zur Untersuchung von Molekülen bisher verhinderten, erstmals überwinden können. Sie analysierten die Photoionisationsdynamik von H_2O und N_2O mit Hilfe von Attosekundenimpulsen, die sie mit einem Kurzpuls-Laser erzeugt haben und deren Spektrum aus mehreren hohen Harmonischen der Trägerfrequenz des Lasers zusammengesetzt war. Die Attosekundenimpulse ionisieren die Moleküle und führen zu einer charakteristischen Verteilung der kinetischen Energien der ausgelösten Photoelektronen. Für das Anrege-/Abfrage-Experiment wird das elektrische Feld eines Laserpulses benutzt, der mit kontrolliertem Zeitversatz auf das Probenvolumen eingestrahlt wird und der die kinetischen Energien der Photoelektronenwellenpakete modifiziert. Die Beobachtung von Interferenzeffekten in den Elektrenspektren, die vom Zeitversatz der beiden Pulse abhängen, ermöglicht eine Zeitauflösung von weniger als hundert Attosekunden [4, 6].

Eine Besonderheit der Studie bestand in der bemerkenswerten spektralen Auflösung in verschiedenen Photonenenergiebereichen. Außerdem war der Rauschuntergrund im Vergleich zu bisherigen Experimenten erheblich reduziert, sodass es die Messung ermöglichte, die Beiträge einzelner, energetisch benachbarter molekularer Zustände zu isolieren und eindeutig zu identifizieren. Damit fanden Huppert und Kollegen bei der Untersuchung von Wassermolekülen die erwarteten kleinen Werte von etwa 50 Attosekunden zwischen der Photoemission ausgehend von verschiedenen Molekülzuständen und die weitere Abnahme dieser Differenz mit steigender Photonenenergie.

Dieselbe Messung, durchgeführt an N_2O , ergab jedoch ein überraschendes Ergebnis: Die relative Verzögerung nahm für bestimmte Anregungsenergien drastisch um

bis zu 160 Attosekunden zu! Diese Zeitspanne ist etwa dreimal länger als die kürzesten bisher experimentell demonstrierten Attosekundenimpulse. In einem hypothetischen Experiment mit solchen Impulsen wäre das Molekül also erst ionisiert, wenn die Wechselwirkung zwischen Röntgenblitz und Molekül schon längst beendet ist.

Die Autoren interpretierten ihre Beobachtungen mittels aufwändiger Streutheorie und führten sie auf die Wirkung einer „Shape-Resonance“ zurück. Dabei sorgt das Zusammenspiel der Anregungsenergie und des Drehimpulses des elektronischen Wellenpakets einerseits und die spezifische Form des molekularen Potentials andererseits für die Besetzung eines metastabilen Zustands oberhalb der eigentlichen Ionisierungsenergie und führt damit zu einem längeren Verbleib des auslaufenden Elektrons. Diese Zustände existieren immer dann, wenn die geometrische Verteilung des auslaufenden Wellenpakets eine Form hat, die sich an den Verlauf der molekularen Potentialverteilung anschmiegt. Sie führen zu einem erheblich verzögerten Photoionisationszeitpunkt, der jetzt erstmals beobachtet wurde.

Damit verspricht die Studie einen neuartigen experimentellen Zugang zu bisher verborgenen molekularen Eigenschaften. Im Wechselspiel mit modernen theoretischen Methoden zur Modellierung der elektronischen Struktur molekularer Systeme werden künftige Experimente unser Wissen über elektronische Korrelationen und die Wahrscheinlichkeitsverteilung elektronischer Wellenpakete in Molekülen zu erweitern helfen.

Martin Schultze

- [1] A. Einstein, Ann. Phys. **322**, 132 (1905)
- [2] M. Huppert et al., Phys. Rev. Lett. **117**, 93001 (2016)
- [3] M. Schultze et al., Science **328**, 1658 (2010)
- [4] K. Klünder et al., Phys. Rev. Lett. **106**, 143002 (2011)
- [5] A. L. Cavalieri et al., Nature **449**, 1029 (2007)
- [6] R. Locher et al., Optica **2**, 405 (2015)
- [7] L. Eisenbud, The Formal Properties of Nuclear Collisions, Princeton University (1948)