

Schnappschüsse im Atom

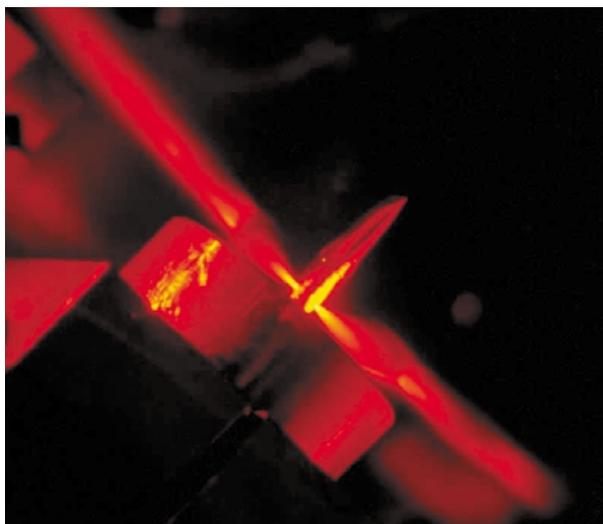
Die Attosekunden-Spektroskopie ermöglicht es, elektronische Prozesse in Atomen zeitaufgelöst zu beobachten.

Markus Drescher und Ferenc Krausz

Naturvorgänge lassen sich mit immer größerer zeitlicher Präzision beobachten. Mittlerweile ist es möglich, auf einer Femtosekundenskala chemische Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen. Doch um inneratomare Vorgänge gleichermaßen beobachten zu können, bedarf es einer Zeitauflösung im Bereich von Attosekunden. Bislang galt die Schwingungsperiode des sichtbaren Lichts von etwa 2 Femtosekunden als ultimative Schranke für die Momentaufnahme physikalischer Prozesse. Seit kurzem ist es jedoch möglich, massiv frequenzvervielfachte einzelne Lichtpulse im extrem ultravioletten oder Röntgenbereich mit weniger als einer Femtosekunde Dauer zu erzeugen. Diese Blitze eröffnen nun den Weg in die Attosekunden-Elektronenspektroskopie: In Kombination mit synchronisierten, nur wenige Feldschwingungen ausführenden sichtbaren Lichtpulsen lässt sich erstmals der Ablauf elektronischer Anregungs- und Relaxationsprozesse in inneren Schalen von Atomen direkt beobachten.

Wer Elektronen in ihrer natürlichen Umgebung beobachten will, muss sich sputen: Während einer einzigen Schwingung des elektromagnetischen Feldes von sichtbarem Licht hat beispielsweise das Elektron des Wasserstoffatoms den Kern bereits ein Dutzend Mal umrundet. Eine räumlich aufgelöste Zeitlupenaufnahme solcher Elektronenbewegung zu erhalten, wäre sicher phantastisch, widerspricht aber den Prinzipien der Quantenmechanik. Prinzipiell erlaubt ist es dagegen, den momentanen Energiezustand der Elektronen mithilfe der Elektronenspektroskopie mit hoher zeitlicher Präzision zu verfolgen.

Überschreitet die Energie $h\nu$ des anregenden Lichts die Bindungsenergie E_{bind} , so wird das Elektron vom H-Atom gelöst. Seine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}}$ lässt sich dabei nachweisen. In den „umfangreichen“ Elektronenhüllen der anderen Elemente des Periodensystems stellt sich dies in der Regel komplizierter dar: Wird ein Elektron aus einer inneren Schale der Atomhülle entfernt, bildet sich durch Wechselwirkung der verbleibenden Elektronen untereinander ein neuer Gleichgewichtszustand. Zwar dauert der komplexe Energieaustausch zwischen den Elektronen in der Regel mehrere klassische Umlaufperioden um den Atomkern, aber dennoch wird der neue ionische Zu-



Nahaufnahme einer Röntgenquelle für Attosekunden-Lichtpulse. Zu sehen ist, wie die Röntgenquelle gerade vom (roten) Laser gepumpt wird.

stand bereits innerhalb von einigen hundert Attosekunden ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) bis wenigen Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) erreicht. Um also verfolgen zu können, wie sich die elektronische Struktur als Folge eines Anregungspulses verhält, ist nicht nur eine hohe Anregungsenergie, sondern auch eine Methode erforderlich, mit der sich extrem schnelle stroboskopische Momentaufnahmen der Elektronen-Energieverteilung machen lassen. Doch derart schnelle elektronische Detektoren sind bislang nicht verfügbar und so genannte Schmierbild- bzw. Streak-Kameras erreichen bestenfalls eine Auflösung von einigen 100 fs. Ein Schnappschuss der Elektronendynamik wäre damit gewissermaßen hoffnungslos verwackelt.

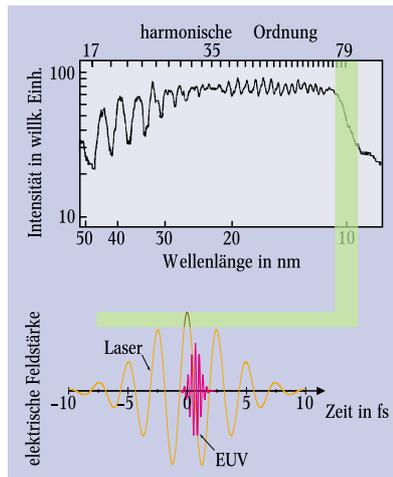
Höchste zeitliche Auflösung verspricht die so genannte Anrege-Abfrage-Technik (pump-probe technique) [1]. Ein Pump-Lichtpuls regt dabei das zu untersuchende System an, dessen Zustand sich dann für eine definierte Zeit dynamisch entwickelt, bis er mit einem zeitlich versetzten Probe-Puls abgefragt wird. Diese Methode in Verbindung mit dem enormen Fortschritt in der Entwicklung von Femtosekunden-Laserquellen in den letzten Jahren – Laserpulse bis ca. 5 fs Dauer sind inzwischen realisierbar – kam insbesondere der Laserchemie („Femtochemie“ [2]) zugute. Hier laufen die typischen, durch die Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung bestimmten molekularen Photoreaktionen wie Schwingungsanregung und Dissoziation auf einer Femto- bis Pikosekundenskala ab. Die Zeit-

Priv.-Doz. Dr. Markus Drescher, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld

Prof. Dr. Ferenc Krausz, Institut für Photonik, TU Wien, Gußhausstr. 27-29, A-1040 Wien

auflösung dieses Verfahrens war bislang aber durch die Pulsdauer, d. h. das zeitliche Profil der beteiligten (Laser-)Lichtpulse begrenzt. Um die Anrege-Abfrage-Technik auf die zeitaufgelöste Messung von Abläufen innerhalb der atomaren Elektronenhülle zu übertragen, sind sub-fs-Pulse ionisierender Strahlung im extrem-ultravioletten (EUV) oder Röntgen-Spektralbereich erforderlich. Doch derartig kurze Pulse mit solch kurzen Wellenlängen (bzw. hohen Photonenenergien) lassen

Abb. 1: Die Erzeugung isolierter Attosekunden-EUV-Pulse als hohe Harmonische von fs-Laserstrahlung gelingt durch spektrale Filterung an der Abschneidekante (oben). Da nur die stärkste Auslenkung des Laserfeldes zur Strahlungserzeugung in diesem Energiefenster führt (unten), selektiert dieser Prozess Pulse mit kosinusförmigem Verlauf, bei denen die Maxima von Trägerwelle und Einhüllender zusammenfallen. Laserpulse mit einer solchen Feldstabilität können seit kurzem kontrolliert und reproduzierbar erzeugt werden [9].



sich weder direkt von Lasersystemen noch von lasergetriebenen Plasmen, Synchrotron- oder anderen konventionellen Strahlungsquellen erzeugen. Bleiben damit die Elektronenvorgänge in der Atomhülle im Dunklen? Keineswegs. Wir möchten hier zunächst vorstellen, wie sich sub-Femtosekunden-Lichtblitze mithilfe ionisierender Laserpulse erzeugen lassen. Die spektroskopische Analyse der durch einen EUV-Puls ausgelösten und im Feld eines sichtbaren Lasers beschleunigten Photoelektronen erlaubt es dann, diese Strahlung zeitlich zu charakterisieren. Mit der gleichen Methode können dann Schnappschüsse der Elektronen-Energieverteilung gemacht werden. Aneinandergefügt ergeben diese eine (energetische) Zeitlupenaufnahme atomarer Anregungs- und Zerfallsprozesse mit einer Genauigkeit im Attosekundenbereich.

Eine sub-Femtosekunden EUV-Pulsquelle

Schon seit geraumer Zeit wird die Erzeugung hoher Harmonischer von Femtosekunden-Laserstrahlung [3] als Kandidat für sub-Femtosekunden-Lichtpulse angesehen. Bei dieser Technik wird ein Laserstrahl in einem Gasmedium (in der Regel ein Edelgas) fokussiert, bei Feldstärken in der Größenordnung des Coulomb-Feldes, das ein Valenzelektron im Atom verspürt. Dabei werden ungeradzahlige Vielfache $h\nu_{\text{EUV}} = n h\nu_{\text{L}}$ der Laserfrequenz ν_{L} erzeugt. Die hohen Ordnungen n dieser Obertöne des Lichts ($n > 300$ werden erreicht [4]) entsprechen dabei Wellenlängen im EUV- und weichen Röntgenbereich.

Ein einfaches, aber erstaunlich leistungsfähiges semiklassisches Modell [5] beschreibt die Erzeugung hoher Harmonischer als Resultat eines dreistufigen Prozesses [3]: Zunächst wird ein relativ schwach gebundenes (Valenz-)Elektron eines Atoms (in unserem Fall das Edelgas Neon) durch Tunnelionisation¹⁾ im Laserfeld freigesetzt. Das Elektron wird im elektrischen Wechselfeld beschleunigt und kehrt bei geeigneten Startbedingungen zum Mutter-Ion zurück. Im letzten Schritt rekombinieren Elektron und Ion in den

Grundzustand, wobei hochenergetische Strahlung ausgesendet wird. Im Allgemeinen erfolgt dieser Prozess periodisch; entsprechend findet man im Strahlungsspektrum ungerade Harmonische der Laserfrequenz bis zu einem Maximalwert, der durch die maximale im Laserfeld aufgenommene Elektronenenergie bestimmt ist. Zu diesen „cut-off-Harmonischen“ tragen nur die höchsten Feldstärken im Laserpuls bei. Für hinreichend kurze Pulsdauer und eine sorgfältige spektrale Filterung höchster Harmonischer sollte daher nur in einem kleinen zeitlichen Bereich um die stärkste Feldamplitude Strahlung in Form eines isolierten Attosekunden-Blitzes abgegeben werden (Abb. 1) [4].

Setzt man also zunächst Laserpulse mit einer Dauer von einigen 10 fs ein, ergeben sich so über viele Laserperioden erstreckende Pulszüge mit einer Attosekunden-Substruktur [6]. Diverse Schemata wurden vorgeschlagen, um aus solchen Pulszügen einzelne Teilpulse zu selektieren. Der Durchbruch zur Erzeugung isolierter Attosekundenpulse gelang schließlich [7], indem man die generierenden Laserpulse auf wenige (< 4) Schwingungszyklen des elektromagnetischen Lichtfelds verkürzte und die EUV-Strahlung mittels spezieller Multilayer-Spiegel [8] gezielt spektral filterte.

Ausgangspunkt eines Anrege-Abfrage-Experiments mit einer Zeitauflösung im Attosekundenbereich ist daher ein Lasersystem, welches intensive, aus nur etwa drei Schwingungsperioden (ca. 7 fs) bestehende Lichtwellenpakete zu liefern imstande ist [9]. In einem Neon-gefüllten Röhrchen (Abb. 2 und Foto S. 45), das sich im Laserfokus befindet, führen Spitzenintensitäten von einigen 10^{14} W/cm^2 (zum Vergleich Sonnenoberfläche: ca. 10^5 W/cm^2) zur Erzeugung hoher Harmonischer mit Photonenenergien von bis zu 100 eV oder sogar darüber. Laser- und EUV-Strahl werden für die zeitauflösende Elektronenspektroskopie in einem zweiten Gasmedium erneut zur Wechselwirkung gebracht. Dem dient ein Doppelspiegel aus zwei konzentrischen Reflektoren: der innere sphärische EUV-Multilayerspiegel filtert ein 3–10 eV breites Band [10] hoher Harmonischer im Bereich von 90–100 eV aus dem EUV-Spektrum, während der äußere ringförmige Spiegel gleicher Brennweite den Laserstrahl refokussiert, sodass beide Strahlen im zweiten Medium räumlich überlappen. Der zeitliche Überlapp bzw. die Verzögerungszeit zwischen Anrege-

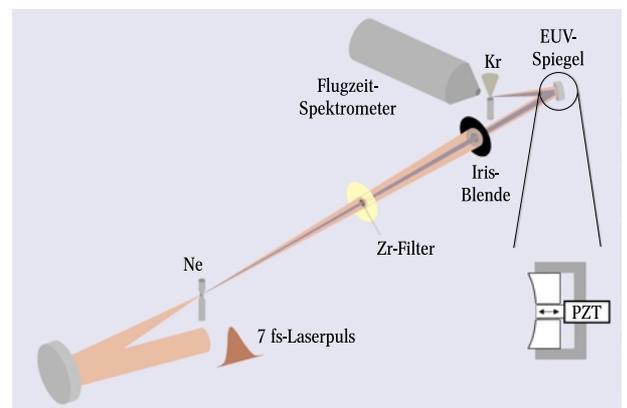


Abb. 2: Experimentelle Anordnung für die Erzeugung von Attosekunden-EUV-Pulsen in Neongas als hohe Harmonische ultrakurzer Laserpulse. Mit Hilfe eines speziellen Multilayerspiegels spektral gefiltert, werden EUV- und definiert verzögerte Laserpulse in ein zweites Gastarget fokussiert und Veränderungen der Elektronenspektren unter dem Einfluss des Laserfeldes mit einem Flugzeitspektrometer aufgenommen.

1) Dabei wird die Potentialbarriere soweit abgesenkt, dass sie von einem Elektron quantenmechanisch durchtunnelt werden kann.

und Abfragepuls lässt sich mithilfe einer piezokeramischen Translation des inneren Spiegels mit einer Präzision und Reproduzierbarkeit im Attosekundenbereich variieren. Damit werden Pump-Probe-Experimente in diesem Zeitbereich möglich.

Elektronenemission im Lichtfeld

Voraussetzung für die Umsetzung des Pump-Probe-Prinzips auf die Attosekunden-Elektronenspektroskopie ist ein entsprechend schneller physikalischer Mechanismus, der beide Lichtpulse und den untersuchten atomaren Ionisationsprozess miteinander korreliert. In konventionellen Pump-Probe-Experimenten ist die zeitliche Auflösung durch die Dauer von Anrege- und Abfragepuls begrenzt. Für den sichtbaren Wellenlängenbereich mit Lichtperioden T_L von ca. 2–3 fs und entsprechend kürzesten Laser-Pulsdauern von ca. 5 fs ist daher eine Attosekunden-Spektroskopie nicht möglich. Diese Beschränkung lässt sich jedoch überwinden, wenn mit Attosekunden-EUV-Pulsen Elektronenwellenpakete geformt werden, deren gemessenes Energiespektrum empfindlich von der momentanen Phase eines synchronisierten Laser-Lichtfeldes zum Zeitpunkt der Ionisation abhängt.

Betrachten wir dazu die Photoionisation eines Atoms im Laserfeld, welches hinreichend schwach ist, um selbst schwach gebundene Valenzelektronen nicht unmittelbar zu beeinflussen: Erst durch die Anregung mit einem Attosekunden-Pump-Puls im EUV-Bereich wird das Elektron mit einem definierten Impuls \vec{p}_i freigesetzt und als geladenes Teilchen im elektromagnetischen Probe-Laserfeld beschleunigt (Abb. 3). Der Endimpuls $\vec{p}_f = \vec{p}_i + \Delta\vec{p}$ nach Verschwinden des Laserpulses hängt insbesondere von Phase und Feldstärke des Lichtfeldes im Moment der Ionisation ab (Abb. 3a und Infokasten). Der Impulsübertrag $\Delta\vec{p}$ verschwindet bei Ionisation im Maximum der Lichtfeldstärke und ist maximal im Nulldurchgang des Feldes, d. h. um nur $T_L/4$ früher oder später (Abb. 3b). Diese enorme Empfindlichkeit des Elektronenimpulses auf die Lichtphase bildet die Grundlage für Zeitmessungen mit einer Auflösung von einem Bruchteil der Laserperiode (ca. $T_L/20$, d. h. weniger als 200 as bei der derzeit verwendeten Laserwellenlänge von 750 nm). Dazu wird die kinetische Elektronenenergie mit einem Flugzeitspektrometer (Abb. 2) in einem gewissen Raumwinkelbereich als Funktion der zeitlichen Pump-Probe-Verzögerung Δt gemessen. Die relative Verzögerung des Laserpulses gegenüber dem EUV-Puls wird – wie oben beschrieben – durch Translation eines Spiegels kontrolliert.

In welcher Weise sich die Wechselwirkung mit dem Lichtfeld im Elektronenspektrum niederschlägt, hängt von der Beobachtungsrichtung (θ_f) und der Dauer des Elektronen-Wellenpakets τ_e ab. Es sei zunächst der Fall einer sehr kurzen Elektronenemission $\tau_e \ll T_L$ betrachtet, wie bei der quasi-instantanen Photoionisation mit einem wenige 100 Attosekunden dauernden EUV-Puls. Das Wellenpaket des Elektrons ist dann kürzer als die Dauer einer Lichtperiode, und die beobachteten Spektren lassen sich zuverlässig durch ein *klassisches* Modell beschreiben: Die Analyse der Elektronentrajektorien im Rahmen der klassischen Elektrodynamik (siehe Infokasten) zeigt, dass für $\vec{p}_f \parallel \vec{\varepsilon}_L$ ($\theta_f \sim 0^\circ$) eine verzögerungsabhängige Verschiebung der Photolinien mit einer Auslenkung proportional zur Laserfeldstärke zu erwarten ist (Abb. 4a). Ein anderes Bild bietet sich im Falle einer Beobachtung senkrecht zur Laserpolarisation $\vec{p}_f \perp$

$\vec{\varepsilon}_L$ ($\theta_f \sim 90^\circ$): Die hier beobachtete Linienverbreiterung und -asymmetrie (Abb. 4b) lässt sich am einfachsten im Impulsraum (Abb. 3c) verstehen, wo der Impulsübertrag einer Verschiebung der Impulskugel in y -Richtung der Laserpolarisation entspricht. Im ausgedehnten Sichtwinkel des Spektrometers von etwa $\pm 20^\circ$ ergibt sich hier eine Verschmierung und Schwerpunktsverschiebung der detektierten Elektronenenergien.

Sobald jedoch die Dauer der Elektronenemission etwa eine Laserperiode überschreitet ($\tau_e \geq T_L$), muss eine quantenmechanische Beschreibung herangezogen werden. Die periodische Wechselwirkung mit dem Wechselfeld offenbart sich hier in der Ausbildung von Seitenbändern [11] durch quantisierten Energieaustausch (Absorption oder Emission) von Vielfachen der Laser-Photonenenergie $h\nu_L$ (Abb. 4c). Im Gegensatz zu einem vollkommen freien Elektron sind solche Übergänge erlaubt, weil die Impulsbilanz durch das nahe Ion ausgeglichen wird. Dieser Energieaustausch ist besonders effizient bei Elektronen mit einem Impuls parallel zur Laserpolarisation $\vec{p}_f \parallel \vec{\varepsilon}_L$. Wir halten fest, dass ein Elektron durch Anregung und Beobachtung auf einer sub-Lichtzyklen-Skala dazu gezwungen werden kann, sich wie ein klassisches Teilchen unter Einwirkung eines elektromagnetischen Wechselfeldes zu verhalten [12].

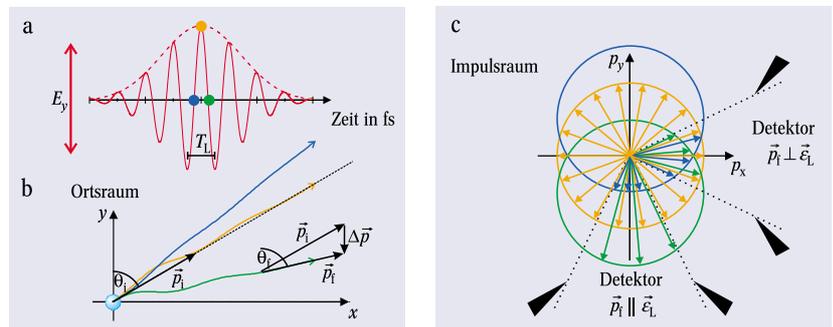


Abb. 3: Die Trajektorien (b) der durch den Anrege-EUV-Puls freigesetzten Elektronen hängen empfindlich von der Phase und Stärke des Abfrage-Laserfeldes zum Zeitpunkt der Emission (a) ab. Der Impuls-austausch (c) mit dem Lichtfeld führt je nach Beobachtungsrichtung zu einer bipolaren Verschiebung im Rhythmus der Lichtoszillation oder zu einer asymmetri-

schen Peakverbreiterung und -verschiebung zu kleineren Energien bei der doppelten Laserfrequenz. Dargestellt sind in a), b) und c) jeweils die Situationen für eine Ionisation im Maximum des Laserfeldes (orange) sowie in dessen Nulldurchgängen eine viertel Periode früher (blau) und später (grün).

Ein klassisches Modell für Elektronenenergie-Variationen im Laserfeld

Der klassische Impulsübertrag $\Delta\vec{p}(\Delta t)$ auf ein zum Zeitpunkt Δt in ein räumlich homogenes elektrisches Wechselfeld

$$E_L(t) = E_a(t)\cos(\omega_L t) \quad (1)$$

eingebrautes geladenes Teilchen kann durch Integration der Bewegungsgleichung gefunden werden. Die im Spektrometer gemessene kinetische Elektronenenergie W_f lässt sich als Funktion von Anfangsenergie W_i ausdrücken und das generelle Verhalten bei Beobachtung senkrecht bzw. parallel zur Laserpolarisationsrichtung vorher-sagen:

► Für $\vec{p}_f \perp \vec{\varepsilon}_L$ ($\theta_f \sim 90^\circ$):

$$W_f(\Delta t) = W_i - kE_a^2(\Delta t)[1 - \cos(2\omega_L \Delta t)] \quad (2)$$

mit $k = e^2/4m_e\omega_L^2$. Die kinetische Ener-

gie kann hier also als Funktion der Zeitverzögerung Δt nur vermindert werden und ist moduliert mit der doppelten Laserfrequenz $2\omega_L$.

► Für $\vec{p}_f \parallel \vec{\varepsilon}_L$ ($\theta_f \sim 0^\circ$):

$$W_f(\Delta t) = W_i + \sqrt{8W_i k E_a^2(\Delta t)} \sin(\omega_L \Delta t) \quad (3)$$

Diese Modulation ist bipolar und kann für große kinetische Anfangsenergien W_i sehr groß werden. Bei relativ langen EUV-Pulsen $\tau_{EUV} > T_L/2$ wird über viele Δt gemittelt, sodass an Stelle einer Verschiebung eine Verbreiterung des Linienprofils beobachtet wird. Bereits für eine Intensität $I \sim E_a^2(t=0)$ von 10^{15} W/cm^2 und $W_i = 80 \text{ eV}$ entspricht dies einer Verbreiterung von ca. 40 eV!

Seine Welleneigenschaften können sich in Form von Interferenzen – die zum modulierten Spektrum wie in Abb. 4c führen – erst manifestieren, wenn seine zeitliche Ausdehnung die Lichtperiode erreicht. Anschaulich muss das Elektron Gelegenheit bekommen, über mindestens eine Periode mit dem Lichtfeld zu wechselwirken, um zu „fühlen“, welche Photonenenergie das Licht eigentlich besitzt.

Charakterisierung von sub-Femtosekunden EUV-Pulsen

Selbstverständlich wird eine neuartige gepulste Lichtquelle erst durch die Messung der tatsächlichen Pulslänge für zeitauflösende Anwendungen nutzbar. Im sichtbaren Bereich verwendet man dafür die so genannte Autokorrelationstechnik. Dabei wird der zu untersuchende Puls in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die relativ zueinander zeitlich verzögert werden können. Bei der räumlichen Wiedervereinigung in einem nicht-

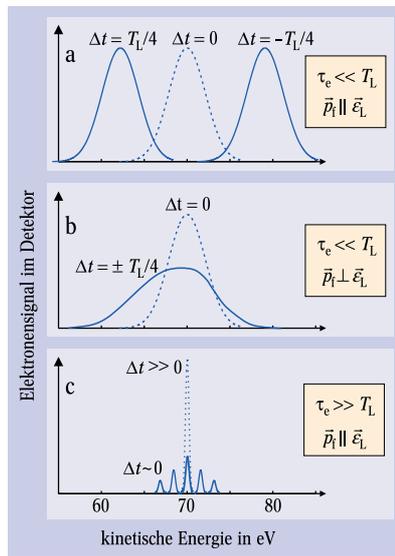


Abb. 4: Für beide Beobachtungsrichtungen lassen sich die (schematisch skizzierten) Elektronenspektren a) und b) mit einem klassischen Modell der Elektronenbewegung im elektrischen Wechselfeld beschreiben, wenn das Elektronenwellenpaket deutlich kürzer ist als eine Lichtperiode T_L . Für länger andauernde Elektronenemission wird die Verteilung durch Seitenbänder moduliert (c), die einen quantisierten Energieaustausch zwischen Elektronen und Lichtfeld in Vielfachen der Laser-Photonenenergie widerspiegeln.

linearen Kristall entsteht die Harmonische zweiter Ordnung, aus deren Signal als Funktion der Verzögerung dann das gesuchte Pulsprofil abgeleitet werden kann. Eine Autokorrelation lässt sich aber für den EUV-Bereich bislang nicht realisieren, weil das Signal bereits für den einfachsten nichtlinearen Prozess, die Zweiphotonen-Ionisation, etwa mit $h\nu^{-6}$ skaliert und bei den hohen EUV-Frequenzen zu schwach ist.

Die oben vorgestellte Photoionisation im Lichtfeld stellt dagegen eine Kreuzkorrelation zwischen EUV-Intensität und Laser-Feldstärke dar; hier wird die geringe EUV-Energie im pJ- bis nJ-Bereich durch die viel höhere Laserenergie ausgeglichen, so dass umfangreiche Messreihen mit angemessener Statistik möglich sind.

Eine besonders hohe zeitliche Auflösung ergibt sich für die Geometrie mit $\vec{p}_f \perp \vec{e}_L$ ($\theta_f \sim 90^\circ$). Aus Abb. 3c

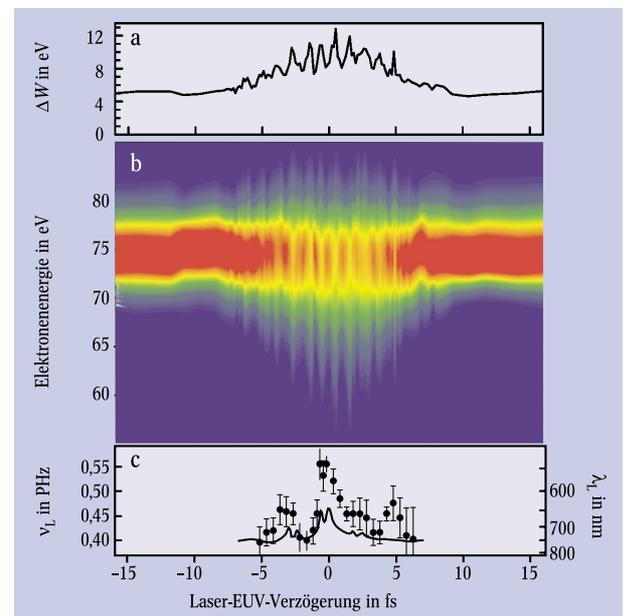
Abb. 5: Gemessene Abhängigkeit von Kr-4p Photoelektronenspektren von der EUV-Laser Verzögerungszeit (b, nach Anregung mit EUV-Pulsen bei ca. 93 eV); rot bedeutet hohes, blau niedriges Elektronensignal. Der Energietransfer zwischen Photoelektronen und Laserfeld führt zu einer Modulation der Linienbreite ΔW (a), aus deren Ausprägung auf eine EUV-Pulsdauer von 650 ± 150 as geschlossen werden kann. Mit diesem kurzen Puls wird also das Laserfeld abgetastet, und die Auswertung der lokalen Modulationsperiode (c) erlaubt die Bestimmung einer ausgeprägten Blauverschiebung des Laserpulses, die innerhalb von etwa 1 fs auftritt.

geht hervor, dass die Fälle $\Delta t = T_L/4$ und $-T_L/4$ im Impulsraum antisymmetrisch bezüglich der x -Achse sind, die vom Spektrometer über den Detektorwinkel gemittelte kinetische Elektronenenergie ist aber für diese beiden Fälle ununterscheidbar. Dies bedeutet, dass bei einer Variation der Phase durch Scannen der Verzögerungszeit Δt eine Modulation von Elektronenpeak-Breite und -Schwerpunkt mit der halben Laserperiode, d. h. besonders schneller zeitlicher Änderung gemessen wird. Abb. 5 zeigt eine entsprechende Messung der Krypton-4p-Valenz-Photolinie, die viele Spektren bei verschiedenen Δt umfasst. Wie für sehr kurze EUV-Pulse erwartet, zeigt sich eine ausgeprägte Modulation der Linienbreite und des Linienschwerpunkts.

Im Falle unendlich kurzer EUV-Pulse sollte im Bereich der Laserfeld-Maxima das Spektrum keinerlei Verbreiterung oder Verschiebung zeigen, die Modulationstiefe also 100 % betragen. Die tatsächlich gemessene Modulationstiefe < 100 % (Abb. 5a) ist eine Folge der endlichen Pulsdauer $\tau_{\text{EUV}} > 0$. Aus dem Vergleich im klassischen Modell simulierter Spektren (mit unterschiedlichem angenommenen τ_{EUV}) mit dem Messergebnis lässt sich die Dauer des EUV-Pulses zu 650 ± 150 as bestimmen [7]. Da die Photoelektronenspektren in Abb. 5 aus einer Vielzahl von unter nominell denselben Bedingungen durchgeführten Einzelmessungen resultieren, reduziert eine Schwankung der Ankunftszeit vom EUV-Puls gegenüber dem Laserpuls genauso die Modulation von Elektronenpeak-Breite und -Schwerpunkt wie eine endliche EUV-Pulsdauer. Damit ist gezeigt, dass der EUV-Puls tatsächlich eine Attosekunden-Dauer hat und ebenso präzise mit der generierenden Lichtwelle synchronisiert ist.

Nachweis der Einzelpulse

Doch um die Anwendbarkeit für Pump-Probe-Experimente nachzuweisen, muss nun gezeigt werden, dass die Lichtquelle nicht einen Zug äquidistanter Lichtblitze, sondern wirklich isolierte Einzelpulse liefert. Nur dann ist im Allgemeinen sichergestellt, dass der photoangeregte Prozess abgeschlossen ist, bevor ein weiterer Anregungspuls das untersuchte Target erreicht. Den deutlichsten Nachweis für isolierte EUV-Pulse liefert die parallele Beobachtungsgeometrie $\vec{p}_f \parallel \vec{e}_L$ ($\theta_f = 0^\circ$).



Hier wird bei einer auf kürzeste Pulsdauern optimierten Lichtquelle für eine Neon-2p-Photolinie bei Ionisation in einem fixierten Nulldurchgang des Laserfeldes eine deutliche Verschiebung um mehrere zehn Elektronenvolt beobachtet [12], die linear von der Laserfeldstärke abhängt (Abb. 6a). Dagegen zeigt die Linienbreite – wie für isolierte Einzelpulse erwartet – keine ausgeprägte Feldstärke-Abhängigkeit.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich, wenn die Intensität des fundamentalen Laserpulses bei der Erzeugung der hohen Harmonischen so erhöht wird, dass nicht nur die zentrale (und daher intensivste) Halbschwingungsperiode, sondern auch benachbarte schwächere Auslenkungen des Laserfeldes zu Strahlung im festgelegten Bandpass-Fenster um 90 eV beitragen. In Abb. 6b ist jetzt eine ausgeprägte intensitätsabhängige Verbreiterung der Photolinie zu beobachten, die auf einen EUV-Pulszug hinweist, der zu Ionisation an verschiedenen Feld-Nulldurchgängen mit entsprechend unterschiedlicher Feldamplitude führt. Wieder ergibt der Vergleich mit numerischen Simulationen, dass die optimal eingestellte Lichtquelle Einzelpulse von weniger als 500 as Dauer liefert, die mit einer Genauigkeit von besser als 200 as mit dem Laserfeld synchronisiert sind. Die Erzeugung eines sub-Femtosekunden-Einzelpulses setzt einen nahezu cosinusförmigen Feldverlauf, d. h. $E_L(t) = E_a(t) \cos(\omega_L t + \phi)$ mit $\phi \sim 0$ voraus. Die bisherigen Attosekunden-Experimente wurden durch eine unkontrollierte Verschiebung von ϕ erschwert. Seit Kurzem stehen intensive 5-fs-Laserpulse mit einem reproduzierbaren ϕ zur Verfügung [9]. Diese phasenkontrollierten Lichtpulse eröffnen erstmals den Weg zur Erzeugung von Attosekunden EUV-Pulsen mit kontrollierter Amplitude und Zeitstruktur.

Studium ultraschneller atomarer Dynamik

Die Attosekunden-EUV-Lichtquelle in Kombination mit der Messung der Laserpuls-beeinflussten Elektronenenergie liefert ein universelles Werkzeug für zeit aufgelöste Untersuchungen extrem schneller elektronischer Dynamik. So lässt sich aus Abbildung 5 ebenfalls Information über den Zeitverlauf der Plasmabildung bei der Wechselwirkung von intensiver Laserstrahlung mit neutralem Neongas gewinnen. Die genaue Analyse der Periode der beobachteten Modulation (Abb. 5c) offenbart eine ausgeprägte Variation über den Pulsverlauf mit einer Blauverschiebung um mehr als 200 nm. Wir haben hier also ein Instrument zur Hand, mit dem sich unmittelbar im Zeitbereich die lokale Frequenz einer sichtbaren Lichtwelle messen lässt!

Die Frequenzverschiebung lässt sich wie folgt deuten: Im harmonischen Konversionsmedium nimmt die Dichte freier Elektronen schlagartig zu – infolge von Tunnelionisation im Intensitätsmaximum des Pulses. Nachfolgende Wellenzüge werden durch die dabei erhöhte Laser-Phasengeschwindigkeit beschleunigt, was mit einer Kompression der Welle an der steigenden Flanke einhergeht. Die Messung zeigt, dass dieser Prozess zu einem dynamischen Anstieg der Trägerfrequenz innerhalb einer Femtosekunde führt. Die Tatsache, dass diese kurze Anstiegszeit in unserer Messung sichtbar ist, liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass der dominante Anteil der Energie der gefilterten EUV-Strahlung in einem einzigen sub-Femtosekunden-Puls konzentriert ist.

Die besonderen Eigenschaften und Vorteile der neuen Technik kommen voll bei der zeitauflösenden Spektroskopie von inneren atomaren Elektronenniveaus zur

Geltung. Die elektronischen Vielteilchen-Wechselwirkungen nach Erzeugung eines Innerschalen-Lochzustands werden von komplexen Relaxationsprozessen gefolgt – z. B. Dipolübergängen (Fluoreszenz) oder Coulomb-Wechselwirkungen (Auger-Zerfall), die spektroskopisch (d. h. energieauflösend) für viele Systeme bereits intensiv untersucht worden sind. Mit zeitauflösender Elektronenspektroskopie sind wir nun in der

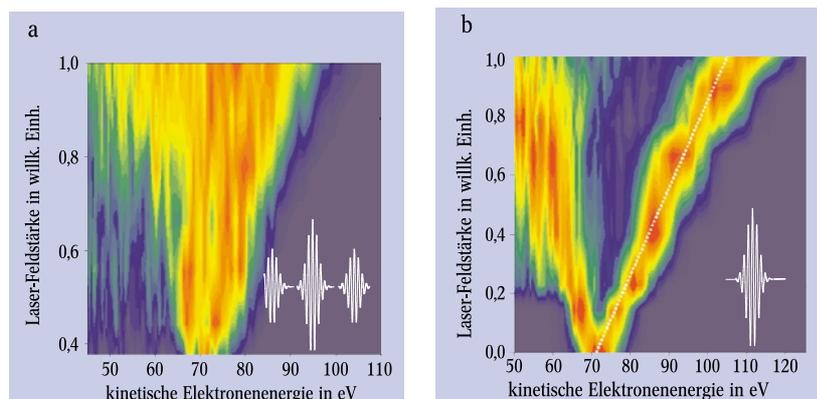


Abb. 6: Gemessene Abhängigkeit der Ne-2p-Photoelektronenspektren von der Laserfeldstärke nach Anregung mit EUV-Pulsen bei ca. 90 eV und konstanter EUV-Laser Verzögerungszeit; rot: hohes, blau: niedriges Elektronensignal. ▶ a) Die Laserfeld-induzierte Verschiebung bei konstanter Linienbreite belegt,

dass die Anregung in Form von isolierten Attosekundenpulsen (schematisch: weiße Kurve) passiert. ▶ b) Gezielt hervorgerufene Attosekunden-Mehrfachpulse liefern stattdessen eine spektrale Verbreiterung, weil die Ionisation bei verschiedenen Feldstärken stattfindet.

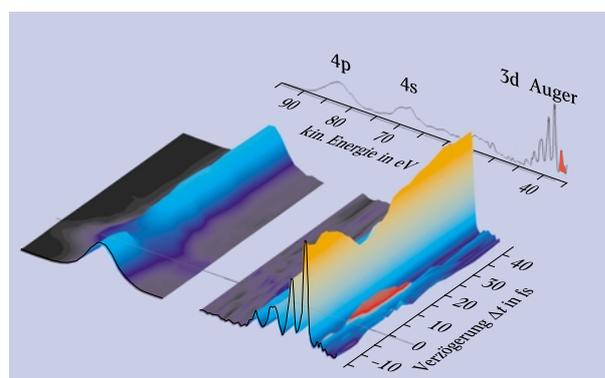


Abb. 7: Einzelspektrum (hinten) und verzögerungsabhängige Messung (vorn) der spektralen Verbreiterung von Kr-4p Photolinien sowie der Seitenbandintensität von Kr Auger-Linien nach Anregung mit EUV-Pulsen bei ca. 96 eV. Das Seitenbandsignal (rot hervorgehoben) ist vom zeitlichen Überlapp zwischen der exponentiell abklingenden Auger-Zerfallskurve und dem Feldverlauf des Laserpulses bestimmt, welcher unmittelbar durch die simultan gemessene Breite der 4p-Photolinie abgebildet wird. Entfaltung von Seitenband- und Laserfeld-Verlauf ergibt eine exponentielle Zeitkonstante von $7,9 \pm 1$ fs [13].

Lage, den Ablauf von außerordentlich schnellen Prozessen, die mit der Emission eines oder mehrerer Elektronen einhergehen, direkt im Zeitbereich mit Attosekunden-Präzision zu studieren.

Als Pilotexperiment wurde der Auger-Zerfall von Krypton nach Anregung der Kr-3d-Schale bei ca. 97 eV untersucht [13]. Bei diesem Prozess entsteht zunächst ein Loch in der 3d-Schale, das von einem 4s-Elektron aufgefüllt wird – die dabei freiwerdende Bindungsenergie wird schließlich auf ein drittes Elektron (Auger-Elektron) übertragen, welches dadurch ebenfalls das Atom mit einer definierten kinetischen Energie verlässt. Abb. 7 zeigt in der Parallelgeometrie gemessene Kryp-

tonspektren bei verschiedenen Verzögerungen Δt . Wichtig für die korrekte Analyse ist der Umstand, dass simultan zu den Auger-Linien auch die 4p-Valenz-Photolinie aufgenommen wurde. Deren Verbreiterung bildet nach Gl. (3) im Infokasten unmittelbar die Einhüllende der Laserfeldstärke ab, wobei die größte Verbreiterung den Zeitnullpunkt für die Ionisation festlegt; beide Größen müssen für die nachfolgende Bestimmung des Zeitverlaufs des Auger-Zerfalls exakt bekannt sein. Gemäß dem in Abb. 4c diskutierten Fall ist bei einer Länge des emittierten Elektronenwellenpakets von einigen Femtosekunden mit der Ausbildung von Seitenbändern zu rechnen. Tatsächlich wird die niederenergetischste Auger-Linie von einem Seitenband begleitet, dessen Überdauern zu späteren (positiven) Zeiten bereits auf eine verzögerte Elektronenemission hinweist. Nur dieses Seitenband wird für die Analyse herangezogen, weil die Seitenbänder der anderen Mitglieder der Gruppe mit benachbarten Auger-Linien energetisch überlappen. Da die Seitenbandfläche durch die Überlagerung (mathematisch: Faltung) von Laser-Feldverlauf (bekannt aus der 4p-Linienverbreiterung) und exponentieller Auger-Zerfallsfunktion $\exp(-t/\tau_{\text{Auger}})$ definiert ist, kann Letztere durch numerische Anpassung an die gemessene Δt -Abhängigkeit bestimmt werden. Der so erhaltene Wert von $\tau_{\text{Auger}} = 7,9 (+1,0/-0,9)$ fs entspricht im Energieraum einer natürlichen Breite des Lorentz-Profiles $\Gamma = \hbar/\tau_{\text{Auger}}$ von 84 ± 10 meV, was den Literaturwert von 88 ± 4 meV [14] bestätigt.

Perspektiven der Methode

Zwar liefert beispielsweise bereits die Messung der natürlichen energetischen Linienbreite einer elektronischen Resonanz ein Maß für die Lebensdauer des Zustands, aber bestimmte zeitabhängige Phänomene wie Oszillationen von Populationen bei kohärenter Anregung mehrerer Zustände (*quantum beats*) sind nur direkt im Zeitbereich erfassbar. Die Attosekunden-Elektronenspektroskopie durch Anregen atomarer Systeme mit isolierten sub-fs-EUV-Pulsen und Abfragen des Laserfeld-abhängigen Impulsübertrags macht den Verlauf ultraschneller Prozesse, die mit der Emission von Elektronen verbunden sind, unmittelbar im Zeitbereich zugänglich. Für die dabei angewandte neue Methode werden keine speziellen resonanten Übergänge benötigt, vielmehr ist allein der Zeitpunkt des „Erscheinens“ eines Elektrons im Kontinuum maßgeblich; es können also sowohl die direkte Photoionisation als auch indirekte Prozesse wie der Auger-Zerfall studiert werden.

Erste atomphysikalische Studien zur Plasmabildung im Laserfeld oder zur zeitlichen Beobachtung des Auger-Zerfalls definieren bereits eine neue Klasse von Experimenten, die eine Anregung bei hohen Photonenenergien mit hoher zeitlicher Auflösung kombinieren. Die geplante Ausdehnung des Energiebereichs auf mehrere hundert Elektronenvolt wird die Innerschalenanregung auch leichter Elemente ermöglichen und die Palette an Untersuchungsobjekten drastisch erhöhen.

Bei den bisherigen Untersuchungen wurde eine möglichst geringe Laserintensität gewählt, um eine Störung des untersuchten elektronischen Prozesses auszuschließen. Es ist aber auch denkbar, mithilfe des Laserfeldes den Vorgang bewusst zu beeinflussen. Vielleicht werden wir so – analog zur derzeit intensiv bearbeiteten Kontrolle molekularer Reaktionspfade in der Femtochemie [15] – zu einer Quantenkontrolle atomarer Photoreaktionen gelangen.

Danksagung

Wir danken unseren Mitstreitern im Labor, M. Hentschel, R. Kienberger und M. Uiberacker sowie den an Auswertung und theoretischer Interpretation der Resultate beteiligten Kollegen T. Brabec, M. Kitzler, N. Milosevic, G. Reider, A. Scrinzi, Ch. Spielmann, G. Tempea und V. Yakovlev vom Institut für Photonik der TU Wien. Wichtige Anregungen zur Deutung der Messungen erhielten wir von P. Corkum vom National Research Council of Canada in Ottawa. Unverzichtbar für Führung und Manipulation der EUV-Strahlung waren die von U. Heinzmann, U. Kleineberg und Th. Westerwalbesloh an der Universität Bielefeld entwickelten Multilayeroptiken. Bei der spektralen Strahlungscharakterisierung half M. Wieland von der Fachhochschule Remagen. Wir bedanken uns beim Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung in Österreich, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Europäischen Union für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] A. Töpler, Ann. Physik und Chemie **128**, 126 (1866)
- [2] A. Zewail, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000); vgl. T. Brixner und G. Gerber, Phys. Blätter, April 2001, S. 35
- [3] M. Schnürer, Ch. Spielmann, M. Lenzner, F. Krausz, Phys. Bl. **54**, 345 (1998)
- [4] T. Brabec, F. Krausz, Rev. Mod. Phys. **72**, 545 (2000)
- [6] P. Paul et al., Science **292**, 1689 (2001)
- [7] M. Hentschel et al., Nature **414**, 509 (2001)
- [8] E. Spiller, Soft X-Ray Optics, SPIE, Bellingham, Washington (1994)
- [5] P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1995 (1993)
- [9] A. Baltuska et al., Nature **421**, 611 (2003)
- [10] Y.C. Lim et al., Appl. Phys. A **72**, 121 (2001)
- [11] A. Bouhal et al., J. Opt. Soc. Am. B **14**, 950 (1997)
- [12] R. Kienberger et al., Science **297**, 144 (2002)
- [13] M. Drescher et al., Nature **419**, 803 (2002)
- [14] M. Jurvansuu, A. Kivimäki, S. Aksela, Phys. Rev. A **64**, 012502 (2001)
- [15] T. Brixner et al., Nature **414**, 57 (2001)

Die Autoren



Markus Drescher (links) hat in Bielefeld promoviert und sich dort 2001 in Experimentalphysik habilitiert. Sein Interesse gilt der Dynamik der Elektronenemission nach Anregung von Atomen, Molekülen und Oberflächen mit EUV- und Röntgenstrahlung. Die findet er an Elektronen-Speicherringen wie z.B. BESSY oder stellt sie im Labor selbst her durch Frequenzkonversion intensiver Laserpulse.

Ferenc Krausz studierte Elektrotechnik und Physik in Budapest. Anschließend promovierte und habilitierte er sich an der TU Wien, wo er seit 1998 Professor für Photonik ist. Die innovativen Femtosekunden-Laser seiner Arbeitsgruppe werden mittlerweile für unzählige Anwendungen eingesetzt und von dem Spin-off Femtolasers GmbH vermarktet. Seine knapp bemessene Freizeit widmet er am liebsten seiner Familie und sportlichen Aktivitäten.