

Actively-Stabilized Attosecond Beamline and Its Application to Attosecond Dynamics in Atoms, Molecules, and Liquids

Doctoral Thesis

Author(s):

Huppert, Martin

Publication date:

2016

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010824975>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH No. 23853

Actively-Stabilized Attosecond Beamline and Its Application to Attosecond Dynamics in Atoms, Molecules, and Liquids

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARTIN HUPPERT

MSc ETH Interdisciplinary Sciences
ETH Zurich

born on 01.09.1985

citizen of
Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hans Jakob Wörner, examiner
Prof. Dr. Ursula Keller, co-examiner

2016

ABSTRACT

The motion of electrons in atoms and molecules and in particular the dynamics of ionization predominantly happens on the attosecond (10^{-18} s) timescale. This dissertation describes the design and the application of a new beamline to perform experimental studies on this timescale. A commercial femtosecond laser system provides near-infrared (IR) light pulses with a duration of 30 fs. Different high-order-harmonic-generation geometries to convert the infrared radiation into extreme-ultraviolet (XUV) attosecond pulse trains are presented. Afterwards, IR and XUV are split into two interferometric arms where a path-length difference is introduced between the infrared and XUV pathways. This length difference manifests itself in a delay between the two pulses, which needs to be controllable over many hours with attosecond precision. To achieve this, a combination of a helium-neon-laser interferometer and a white-light interferometer is used as a reference for an active-stabilization system, based on a real-time computer. This beamline is designed to be compatible with a multitude of detectors and a wide range of driving wavelengths. The experiments presented in this thesis were carried out with a magnetic-bottle photoelectron spectrometer, allowing for liquid and gas phase samples to be measured.

Attosecond interference experiments, based on the RABITT-scheme (**R**econstruction of **A**ttosecond **B**eating by **I**nterference of **T**wo-photon **T**ransitions), are performed to investigate the dynamics of photoionization. In the first series of experiments, krypton and xenon are studied. Both noble gases display a spin-orbit splitting in the electronic ground state of the cation. This allows the extraction of a relative time delay for photoionization from the ground state of the neutral into the two different fine-structure components ($^2P_{3/2}$ and $^2P_{1/2}$) of the electronic ground state of the cation. The results are compared to calculations based on two different methods: The time-dependent configuration-interaction singles (TDCIS) theory and the relativistic random-phase approximation (RRPA). Although both theories show quantitative agreement with the experimental findings in krypton, neither of them fully reproduces the experimental results in xenon. The same measurements can be used to test calculations of the continuum-continuum delays, based on several different levels of approximation.

In molecular samples, the delay between ionization into two different electronic states of the cation is of interest. Compared to noble gas atoms, the photoelectron spectra of molecules are more complex. Therefore, an approach to experimentally disentangle the congested photoelectron spectra was developed. Using this method, the energy-dependent attosecond photoionization

delays between the two outermost valence shells of N_2O and H_2O are determined. The results can be rationalized by comparison to molecular photoionization delays, calculated by an *ab-initio* quantum-scattering method. Large delays of up to ~ 160 attoseconds are measured in N_2O , which reflect the population of quasi-bound states in the continuum, corresponding to the presence of molecular shape resonances. The absence of similar structures in the photoelectron continua of H_2O results in much smaller delays for the same photon energies.

The same interferometric technique is extended to determine photoionization delays from liquid water, by introducing a liquid microjet as a sample. Photoelectrons originating from the liquid and the gas phase are detected simultaneously, therefore allowing to measure the relative delay between the ionization from the two phases. This gives access to important properties of the underlying ionization and electron migration dynamics. A delay of several tens of attoseconds is observed. In combination with theoretical models, this delay can be attributed to elastic scattering in the aqueous environment.

In the experiments described above, the observed quantum path interferences are due to continuum-continuum transitions. In a last set of experiments, the interference involving bound states is investigated. Quantum beats and wave-packet interference in helium allow for the reconstruction of the energies of the involved bound states. A scheme to extract relative transition phases between one-photon and multiphoton ionization is described. The scheme is extended to a molecular system (NO_2), where first signatures which could lead to a wave-packet interference are observed.

In conclusion, an experimental technique to record spectrograms with attosecond resolution and exceptional data quality was developed and successfully applied to extract novel information from various atomic and molecular systems. The presented experiments contribute to deepen the understanding of the fundamental process of photoionization from gases and pave the way for attosecond metrology of liquids and solvated systems.

ZUSAMMENFASSUNG

Bewegungen von Elektronen in Atomen und Molekülen, im Besonderen die Ionisierungsdynamik, spielen sich auf der Zeitskala von Attosekunden (10^{-18} s) ab. Diese Dissertation beschreibt den Aufbau und die Anwendung einer neuen Strahllinie, um experimentelle Studien auf dieser Zeitskala durchzuführen. Ein kommerzielles Femtosekunden-Lasersystem stellt Lichtpulse mit einer zeitlichen Dauer von 30 fs im nahen Infrarot (IR) zur Verfügung. Verschiedene Aufbauten, um die infrarote Strahlung in attosekunden Pulszüge im extrem ultravioletten (XUV) Spektralbereich zu konvertieren, werden vorgestellt. Danach werden IR und XUV in zwei interferometrische Arme aufgetrennt, um eine Längendifferenz zwischen den beiden Pfaden einzuführen. Diese Längendifferenz führt zu einer Verzögerung zwischen den beiden Pulsen, die über viele Stunden hinweg mit Attosekundenpräzision kontrollierbar sein muss. Um dies zu erreichen dient eine Kombination aus Helium-Neon Laser- und Weisslichtinterferometer als Referenz für eine aktive Stabilisierung der Pfadlängen. Der Regler basiert auf einem Echtzeit-Computersystem. Die vorgestellte Strahllinie ist auf eine Vielzahl von Detektoren und ein breites Spektrum an treibenden Wellenlängen ausgelegt. Die Experimente in dieser Arbeit wurden mit einem Flugzeit-Photoelektronenspektrometer für flüssige und gasförmige Proben durchgeführt, das auf dem Prinzip einer magnetischen Flasche beruht.

Interferenzexperimente, die auf dem RABITT-Schema (**R**econstruction of **A**ttosecond **B**eating by **I**nterference of **T**wo-photon **T**ransitions) basieren werden durchgeführt, um Photoionisierungsdynamik zu erforschen. In einer ersten Messreihe werden Krypton und Xenon untersucht. Beide Edelgase weisen eine Spin-Bahn Aufspaltung im Grundzustand des Kations auf. Dies erlaubt die Bestimmung von relativen Verzögerungen zwischen der Ionisierung aus dem Grundzustand des Neutralen in die beiden Feinstrukturkomponenten ($^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$) des elektronischen Grundzustands des Kations. Die Ergebnisse werden mit Rechnungen zweier verschiedener Theorien verglichen. Eine beruht auf einem zeitabhängigen configuration-interaction singles (TDCIS)-Ansatz, die andere auf der relativistischen Näherung zufälliger Phase (RRPA). Beide Theorien sind in quantitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in Krypton, aber keine der beiden reproduziert die Messdaten in Xenon. Die gleichen Messungen können verwendet werden, um verschiedene Näherungen in der Berechnung von Kontinuum-Kontinuum Verzögerungen zu testen.

In molekularen Proben ist die Verzögerung zwischen der Ionisierung in verschiedene elektronische Zustände des Kations von Interesse. Im Vergleich

zu Edelgasatomen ist das Photoelektronenspektrum von Molekülen komplizierter. Daher wurde ein Vorgehen entwickelt, das es erlaubt, überlappende Photoelektronenspektren experimentell zu separieren. Diese Methode wurde eingesetzt, um die energieabhängigen attosekunden Photoionisierungsverzögerungen zwischen den beiden äussersten Valenzschalen von N_2O und H_2O zu bestimmen. Die gemessenen Verzögerungen können durch den Vergleich mit *ab-initio* Quantenstreurechnungen interpretiert werden. In N_2O werden grosse Verzögerungen von bis zu ~ 160 Attosekunden gemessen, welche durch die Population von quasi-gebundenen Zuständen im Kontinuum, beziehungsweise durch eine Formresonanz erklärt werden können. Die Abwesenheit ähnlicher Strukturen im Photoelektronenkontinuum von H_2O resultiert in viel kleineren Verzögerungen für dieselben Photonenenergien.

Die gleiche interferometrische Methode wurde erweitert, um Photoionisierungsverzögerungen in flüssigem Wasser zu bestimmen. Dazu wird ein Mikroflüssigstrahl als Probe verwendet. Photoelektronen werden gleichzeitig aus der Flüssig- und Gasphase emittiert und erlauben damit die Bestimmung einer relativen Verzögerung zwischen den Ionisierungsvorgängen aus den verschiedenen Phasen. Wichtige Eigenschaften der zugrunde liegenden Dynamik, Ionisierung und Elektronentransport, sind damit experimentell zugänglich. Eine Verzögerung von mehreren zehn Attosekunden wird beobachtet. In Kombination mit theoretischen Modellen kann diese Verzögerung auf elastische Streuung in der wässrigen Umgebung zurückgeführt werden.

In den oben beschriebenen Experimenten werden Quantenpfadinterferenzen beschrieben, die ihren Ursprung in Kontinuum-Kontinuum Übergängen haben. In einer letzten Messreihe werden Interferenzen untersucht, deren Quantenpfade über gebundene Zustände führen. Aus Quantenschwebungen und Wellenpaketinterferenzen in Helium lassen sich die Energien der gebundenen Zustände rekonstruieren. Es wird eine Methode beschrieben, um relative Übergangsphasen zwischen Einphotonen- und Mehrphotonen-Ionisierungsphasen zu extrahieren. Das Messprinzip wird erweitert und auf ein molekulares System (NO_2) angewandt. Erste Anzeichen, die zu einer Wellenpaketinterferenz führen können, wurden beobachtet.

Abschliessend lässt sich sagen, dass eine experimentelle Methode entwickelt wurde, die es erlaubt Messungen mit Attosekundenzeitauflösung und aussergewöhnlicher Datenqualität aufzunehmen. Die Methode wurde erfolgreich angewandt, um neuartige Informationen über verschiedene atomare und molekulare Systeme zu gewinnen. Die Experimente leisten einen Beitrag zur Vertiefung des fundamentalen Verständnisses der Photoionisierung von Gasen und ebnen den Weg für Messungen auf der attosekunden Zeitskala an Flüssigkeiten und solvatisierten Systemen.