

Attoseconde elektron- dynamica in moleculen

Ultrasnelle elektronbewegingen liggen aan de basis van verschillende fysisch chemische processen zoals foto-ionisatie. De typische tijdschaal van deze elektrondynamica ligt in het attoseconde ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) gebied. Op dit moment, 50 jaar na de uitvinding van de laser, maakt de ontwikkeling van attoseconde laserpulsen het mogelijk om de bewegingen van elektronen in moleculen tijdsopgelost te bestuderen. Daarmee verkrijgen we nieuwe inzichten in en controle over deze processen. In dit artikel wordt beschreven hoe het waterstofmolecuul fungeert als een ideaal proefkonijn voor de eerste stap in dit nieuwe onderzoeksveld. Waterstof is het simpelste en best bestudeerde molecuul dat er bestaat – toch leverde het experiment dat wij gedaan hebben interessante verrassingen op in de manier waarop de wisselwerking tussen de twee elektronen in het molecuul plaatsvindt.

Freek Kelkensberg en Marc Vrakking

Snel, sneller, snelst

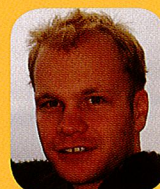
Het eerste filmpje dat ooit gemaakt is, legde de bewegingen van een galopperend paard vast [1]. Sindsdien zijn er vele ontwikkelingen geweest die er op gericht waren alsnog snellere bewegingen te kunnen bestuderen. De snelste camera's die er momenteel bestaan, maken het mogelijk om bewegingen op tijdschalen van een microseconde ($1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$) te filmen. Om nog sneller te kunnen meten zijn andere methodes bedacht. Atoombewegingen in moleculen spelen zich in het femtoseconde domein af ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Daarvoor zijn er zogenaamde *pomp-probe*-technieken ontwikkeld op basis van femtoseconde laserpulsen om processen als de vibraties van een molecuul of het breken van een chemische binding te bestuderen. In zo'n *pomp-probe*-experiment worden twee laserpulsen met een bepaalde tijdsvertraging op het te onderzoeken

molecuul afgeschoten. De eerste puls (*pomp*) start het gewenste proces en met de tweede puls (*probe*) wordt de vordering van het in gang gestelde proces gemeten. Door vervolgens de tijd tussen de twee pulsen te variëren kan hiermee een filmpje worden gemaakt.

Nog sneller dan de nucleaire dynamica zijn de bewegingen van de elektronen in een molecuul. Deze spelen zich af op de attoseconde tijdschaal en staan aan de basis van chemische processen als foto-ionisatie en foto-excitatie. In zo'n proces kan de lading van een molecuul zich binnen een paar femtoseconden of zelfs sneller verplaatsen door het molecuul [3]. Om hier met *pomp-probe*-technieken een filmpje van te maken zijn dus nog kortere laserpulsen nodig. De ontwikkeling hiervan maakte een grote sprong voorwaarts in 2001,

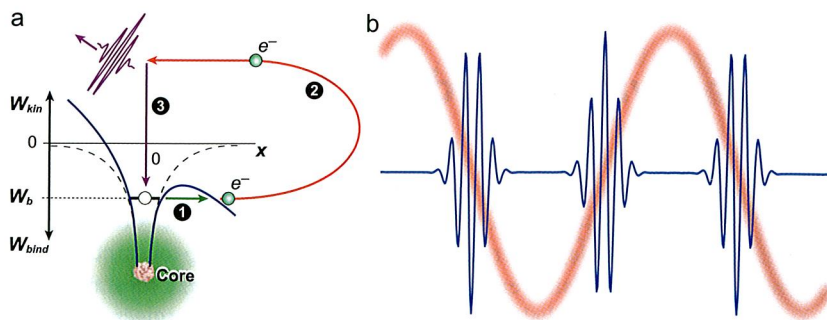
toen voor het eerst werd aangetoond dat pulsen korter dan een femtoseconde kunnen worden gegenereerd door middel van hoge harmonische generatie (HHG). In HHG wordt een femtoseconde laserpuls in een gasmedium gefocuseerd. Door de hoge in-

Freek Kelkensberg (1981) studeerde technische natuurkunde aan de TU Delft waar hij in 2006 zijn afstudeeronderzoek aan het Kavli Instituut voor Nanoscience deed.



Hij begon in 2007 met zijn promotie over attoseconde pulsen voor tijdsopgeloste elektrondynamica experimenten. Dit onderzoek voert hij uit onder begeleiding van Marc Vrakking aan het FOM Instituut AMOLF in Amsterdam.

F.Kelkensberg@amolf.nl



Figuur 1 Met hoge harmonische generatie (HHG) kunnen attoseconde pulsen worden gegenereerd via een 3-staps proces dat schematisch is weergegeven in (a). Dit leidt uiteindelijk tot de emissie van twee attoseconde pulsen per optische periode van het laserveld.

tensiteit van het laserveld kan een efficiënte niet-lineaire interactie in het medium plaatsvinden waardoor de oneven harmonischen van de laserfrequentie worden opgewekt. HHG kan worden begrepen aan de hand van een zogenaamd '3-stappenmodel', dat schematisch is weergegeven in figuur 1a. In de eerste stap wordt een atoom via zogenaamde tunnelionisatie geïoniseerd op het moment dat het elektrische veld van een laserpuls een piek bereikt. In stap 2 wordt het bij het ionisatieproces gevormde elektron vervolgens versneld door het laserveld en weer teruggedreven naar het ion. Het elektron kan in stap 3 recombineren met het geïoniseerde atoom, waarbij de energie die het elektron heeft gekregen door de versnelling in het laserveld wordt uitgezonden in de vorm van een foton. Aangezien de recombinitie maar gedurende een fractie van de optische periode van de femtoseconde laser (2,7 fs voor een golflengte van 800 nm) plaatsvindt hebben de pulsen die worden uitgezonden een pulsduur die korter is dan een femtoseconde. Dit HHG-proces vindt twee keer per oscillatie van het laserveld plaats. Voor iedere oscillatie van het laserveld zijn er dus twee van deze HHG-pulsen zoals weergegeven in figuur 1b. Typisch bevat een laserveld vele periodes waardoor een trein van attoseconde pulsen ontstaat. Echter voor veel experimenten, zoals ook het experiment beschreven in dit artikel, is het noodzakelijk om niet een trein van pulsen maar een geïsoleerde attoseconde puls te genereren. Hiertoe zijn in de afgelopen jaren methodes ontwikkeld om de HHG-emissie te beperken tot een enkele puls [4]. Een nadeel van de (huidige) bronnen van attoseconde pulsen is het lage

aantal fotonen per puls: de conversie-efficiëntie is vaak slechts 10^{-6} voor attoseconde pulstreinen en zelfs nog lager voor bronnen met geïsoleerde attoseconde pulsen. Dit zorgt ervoor dat de ionisatie- of excitatiewaarschijnlijkheid door de attoseconde puls in typische experimentele omstandigheden zeer klein is wat het op dit moment onmogelijk maakt om een attoseconde puls voor zowel de pomp als de probe te gebruiken in een experiment. De kans dat een molecuul dan zowel met de pomp als met de probe wisselwerkt is dan simpelweg te klein om te kunnen meten. Om toch een experiment met attoseconde tijdsresolutie te kunnen doen, is het nodig om gebruik te maken van een truc, die eruit bestaat dat we de 2,7 femtoseconde lange optische periode van de infrarode femtoseconde laser gebruiken als een klok. Eén uur op deze klok komt overeen met slechts 112 attoseconden. Door zo precies mogelijk de wijzers van deze klok af te lezen, is het mogelijk gebleken om experimenten te doen waarin tijdsopgeloste elektronodynamica op de attoseconde tijdschaal kon worden gemeten in atomen en aan metaal oppervlakken [zie [5] voor een overzichtsartikel]. De verwachting is dat attoseconde experimenten ook een belangrijke bijdrage kunnen leveren aan het begrijpen van multi-elektrongedrag en ladingsverplaatsingen in moleculen. Dit artikel beschrijft het eerste experiment waarin met behulp van attoseconde laserpuls tijdsopgeloste elektronodynamica in een molecuul is gemeten op de attoseconde tijdschaal. In het bijzonder hebben we gekeken naar hoe een elektron gelokaliseerd raakt tijdens de dissociatie van een waterstof-

molecuul, oftewel hoe het elektron tijdens de dissociatie van het molecuul uiteindelijk op het linker of het rechter proton belandt.

Attoseconde elektronodynamica in waterstof

Met slechts twee protonen en twee elektronen is waterstof het meest simpele molecuul in de natuur. De eenvoud van waterstof heeft er toe geleid dat menig effect in laser-molecuulinteracties ooit is ontdekt in waterstof. Een belangrijk aspect hierbij is dat experimenten met waterstof vaak goed begrepen kunnen worden door slechts een beperkt aantal moleculaire toestanden mee te nemen.

De combinatie van de attoseconde en de infrarode (IR) puls leidt via verschillende paden tot dissociatieve ionisatie waarbij D^+ -ionen geproduceerd met een groot bereik aan kinetische energieën (zie kader). Zoals gezegd zijn we in dit experiment geïnteresseerd in de lokalisatie van het elektron tijdens de dissociatie, dit kunnen we waarnemen door de richting waarin de ionen vliegen te meten: wanneer het ion zich aan de linkerkant bevindt, is het elektron dus naar rechts gegaan en vice versa. Normaal gesproken heeft het elektron gelijke kansen om naar links dan wel rechts te gaan en is er niets wat die symmetrie breekt. Dit blijkt echter niet meer het geval te zijn zodra we de combinatie van een attoseconde puls en een IR puls gebruiken.

Door de richting van de ionen te meten kan een energieafhankelijke asymmetrieparameter $A(E_k, \tau)$ worden bepaald volgens:

Marc Vrakking voltooid zijn proefschrift aan de University of California at Berkeley in 1992. Vanaf 1997 leidt hij een wetenschappelijke groep op het AMOLF instituut in

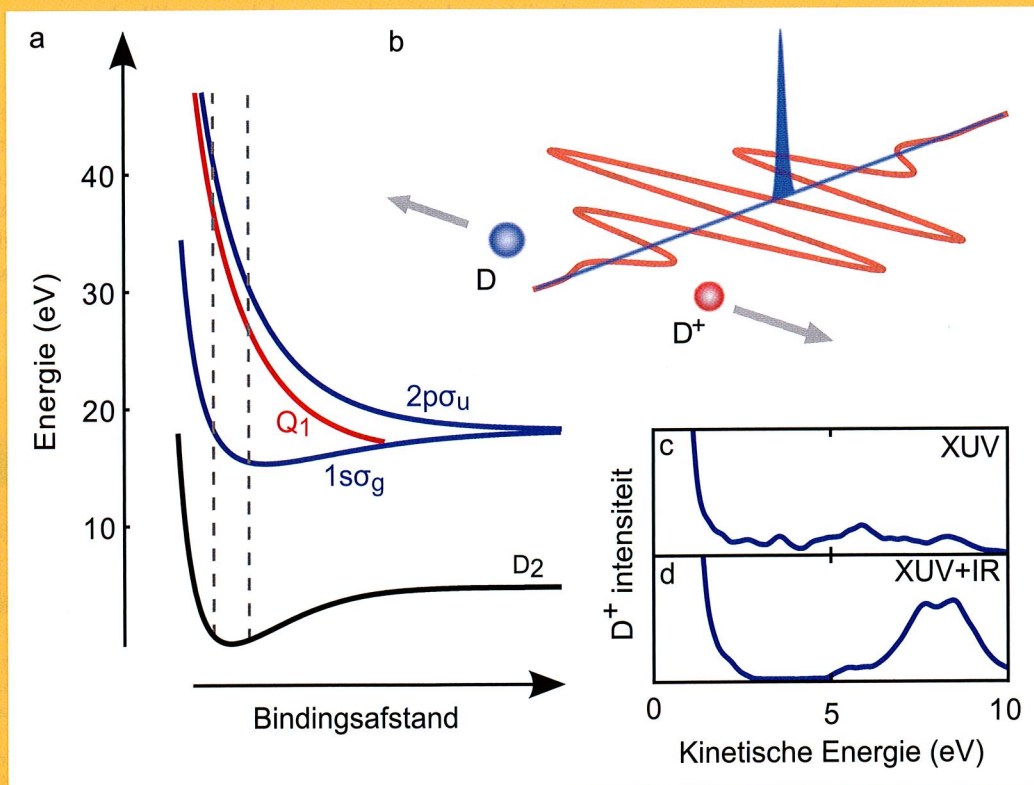


Amsterdam, op het gebied van toepassingen van ultra-korte (femtoseconde en attoseconde) extreem-ultraviolette laserpulsen voor studies van tijdsopgeloste atomaire en moleculaire dynamica. In 2004 werd hij benoemd tot buitengewoon hoogleraar aan de Radboud Universiteit Nijmegen en in maart 2010 tot directeur van het Max-Born Instituut in Berlijn en professor aan de Freie Universität Berlin.

Dissociatieve ionisatie van waterstof door XUV+IR licht

Figuur 2a toont een energiediagram waarin de toestanden zijn weergegeven die een belangrijke rol spelen in dit experiment. De extreem-ultraviolette (XUV) attoseconde puls in dit experiment heeft een foton spectrum dat zich uitstrekt van 20 eV tot 40 eV en kan het waterstof ioniseren door het in de grondtoestand ($1s\sigma_g$) en de eerste aangeslagen toestand ($2p\sigma_u$) van het ion te brengen. Daarnaast kan een dubbel aangeslagen toestand (Q_1) worden bereikt die, doordat deze zich boven de ionisatiedrempel bevindt, uit zichzelf kan ioniseren naar de $1s\sigma_g$ -toestand, via zogenoemde auto-ionisatie. De attoseconde laserpuls ioniseert een gedeelte van de D_2 -waterstofmoleculen, waarna weer een deel hiervan dissocieert. Hierbij worden dan een D-atoom en een D^+ -ion gevormd. In ons experiment lag de nadruk op het bestuderen van deze dissociatieve ionisatie en daarom meten we door middel van een *velocity map imaging detector* een hoekopgelost D^+ -spectrum. Het is hiermee mogelijk om alleen die ionen te selecteren die langs de polarisatie-as van de laser vliegen. Doordat we de aanname kunnen maken dat het molecuul niet roteert tijdens de snelle dissociatie selecteren we hierdoor moleculen waarvan de moleculaire as bij het begin van het experiment parallel staat aan de polarisatie-richting van het laserlicht. Het ionenspectrum dat volgt na de interactie met de attoseconde puls is weergegeven in figuur 2c. Hierin kunnen we drie

bijdragen herkennen. Directe ionisatie naar de $1s\sigma_g$ -toestand leidt voornamelijk tot gebonden vibratoire toestanden, en voor een klein gedeelte tot de vorming van lage energie (<1 eV) D^+ -ionen. De $2p\sigma_u$ -toestand is repulsief, en tijdens de dissociatie van deze toestand ontwikkelen de fragmenten kinetische energieën van gemiddeld 8 eV. De derde mogelijkheid om D^+ -ionen te produceren loopt via de Q_1 -toestand. Voordat auto-ionisatie naar de $1s\sigma_g$ -toestand plaatsvindt, kan er voldoende kinetische energie ontwikkeld worden op de repulsieve Q_1 -toestand dat uiteindelijk dissociatie plaatsvindt van de $1s\sigma_g$ -toestand waarbij de fragmenten een kinetische energie van 2 eV tot 5 eV hebben. Als we naast de attoseconde puls ook een infrarode (IR) laserpuls toevoegen, creëren we extra mogelijkheden voor dissociatieve ionisatie. In figuur 3a is het D^+ -spectrum als functie van de vertraging tussen de twee pulsen weergegeven. Hierin zien we een aantal extra bijdragen ten opzichte van het spectrum in figuur 2c. Deze extra bijdragen zijn het gevolg van processen waarbij de twee laserpulsen samen tot dissociatieve ionisatie leiden. Een voorbeeld hiervan is ionisatie door de IR laserpuls van een hoog aangeslagen neutrale toestand die eerder door de attoseconde puls is geëxciteerd. Maar het is ook mogelijk dat de IR puls een moleculair ion verder exciteert, dat door de attoseconde puls is geproduceerd.



Figuur 2 Een energiediagram voor waterstof met de belangrijkste toestanden in dit experiment. De stippellijnen geven aan waar de ionisatie plaatsvindt. In dissociatieve ionisatie valt het molecuul uiteen in een D-atoom en een D^+ -ion (b). In c) en d) zijn D^+ -spectra weergegeven geproduceerd door alleen de attoseconde puls (c) en door de combinatie van de attoseconde en de IR puls (d).

$$A(E_k, \tau) = \frac{I_{links}(E_k, \tau) - I_{rechts}(E_k, \tau)}{I_{links}(E_k, \tau) + I_{rechts}(E_k, \tau)}$$

waar $I_{links}(E_k, \tau)$ en $I_{rechts}(E_k, \tau)$ het aantal ionen is dat naar links, respectievelijk rechts vliegt langs de polarisatie-richting van het laserlicht. In figuur 3b is de experimenteel bepaalde asymmetrie weergegeven als functie van kinetische energie E_k en de vertraging tussen de twee laserpulsen τ . De asymmetrie oscilleert als functie van de vertraging tussen de twee pulsen met een periode gelijk aan die van de IR laserpuls: een directe observatie van attoseconde elektronodynamica in het dissociërende molecuul. Om meer te leren over de processen die achter deze observaties zitten, zijn uitgebreide simulaties uitgevoerd.

Quantumsimulaties

Een groot voordeel van waterstof is dat er met state-of-the-art computerfaciliteiten in principe nog net een volledige quantum-mechanische simulatie waarin alle interacties en correlaties worden meegenomen uitgevoerd kan worden. In deze simulaties wordt de tijdsafhankelijke Schrödinger vergelijking numeriek opgelost waarbij het molecuul wordt beschreven in een basis van honderdduizenden eigen-toestanden en de koppelingen daartussen. Op deze manier kunnen alle vrijheidsgraden van zowel de protonen als de elektronen worden weergegeven. Figuur 4 laat de resultaten van deze simulaties zien met in a) het tijdsafhankelijke ionenspectrum en in b) de asymmetrie. Lokalisatie van het elektron, en dus een asymmetrie, volgt uit een superpositie tussen de $1s\sigma_g$ en de $2p\sigma_u$ toestand in het ion. Dit kan worden ingezien door je te realiseren dat deze twee toestanden de bonding en anti-bonding combinaties van de $1s$ atomaire elektron golf functies zijn:

$$\varphi_{1s\sigma_g, 2p\sigma_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1s, links} \pm \varphi_{1s, rechts})$$

Hieruit volgt dat gelocaliseerde golf functies ontstaan uit een combinatie van de $\varphi_{1s\sigma_g}$ en $\varphi_{2p\sigma_u}$ golf functies:

$$\varphi_{links, rechts} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{1s\sigma_g} \pm \varphi_{2p\sigma_u}$$

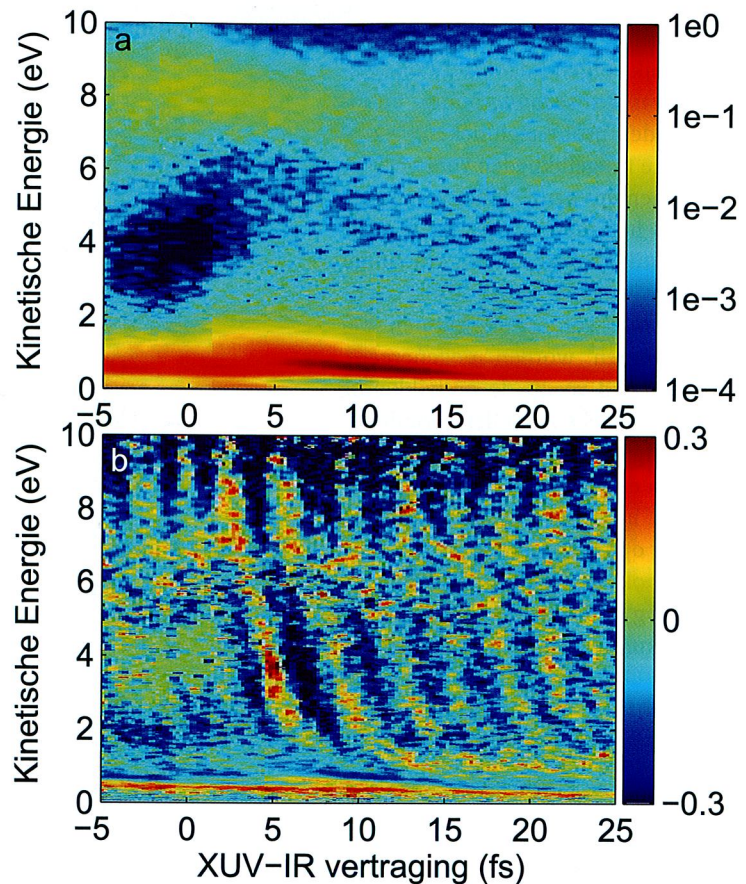
Hoewel het vrije elektron buiten beschouwing is gelaten, is de toestand van dit electron in de praktijk een

verstrengelde toestand met het ion (entanglement). Met andere woorden, een superpositie van de $1s\sigma_g$ en de $2p\sigma_u$ toestanden leidt alleen tot lokalisatie wanneer het vrije elektron dat bij beide toestanden hoort identiek is. Immers, anders zullen de twee paden niet interfereren. De 2-elektron golf functie kunnen we weergeven zoals in het kader hieronder, waar de φ 's het gebonden elektron beschrijven en de e 's het vrije elektron. Elektronlokalisatie treedt op wanneer $c_1 \neq 0$ en $c_3 \neq 0$ en/of wanneer $c_2 \neq 0$ en $c_4 \neq 0$. Foto-ionisatie met behulp van de attoseconde puls leidt tot $c_2, c_3 \neq 0$ en $c_1, c_4 = 0$ en dus treedt dan nog geen elektronlokalisatie op. Met behulp van de simulaties hebben we twee mechanismen die tot een asymmetrie leiden geïdentificeerd, met andere woorden, de wisselwerking met de IR laserpuls leidt op twee manieren tot amplitudes in de tweede en vierde term in de 2-elektron golf functie. In het eerste mecha-

nisme vindt wisselwerking plaats met het vrije elektron waardoor de pariteit van het elektron verandert, oftewel $c_2 \rightarrow c_1$ en $c_4 \rightarrow c_3$. In het tweede mechanisme vindt de interactie plaats in het ion waardoor uit een initieel op de $2p\sigma_u$ gestarte populatie een superpositie ontstaat tussen de $1s\sigma_g$ en $2p\sigma_u$, zodat $c_2 \neq 0$ en $c_4 \neq 0$. Het feit dat het vrijgemaakte elektron nog een invloed heeft op de uitkomst van de lokalisatie in het eerste mechanisme was een grote verrassing aangezien het vrije elektron het molecuul verlaat en men dus geneigd zou zijn om aan te nemen dat het geen rol meer speelt in verdere interactieprocessen van het ion. De ontwikkeling van moleculaire attoseconde fysica is essentieel om dit soort correlaties tussen elektronen in een molecuul te kunnen onderzoeken.

Vooruitzicht

Het hierboven beschreven experiment vormt een belangrijke stap op weg



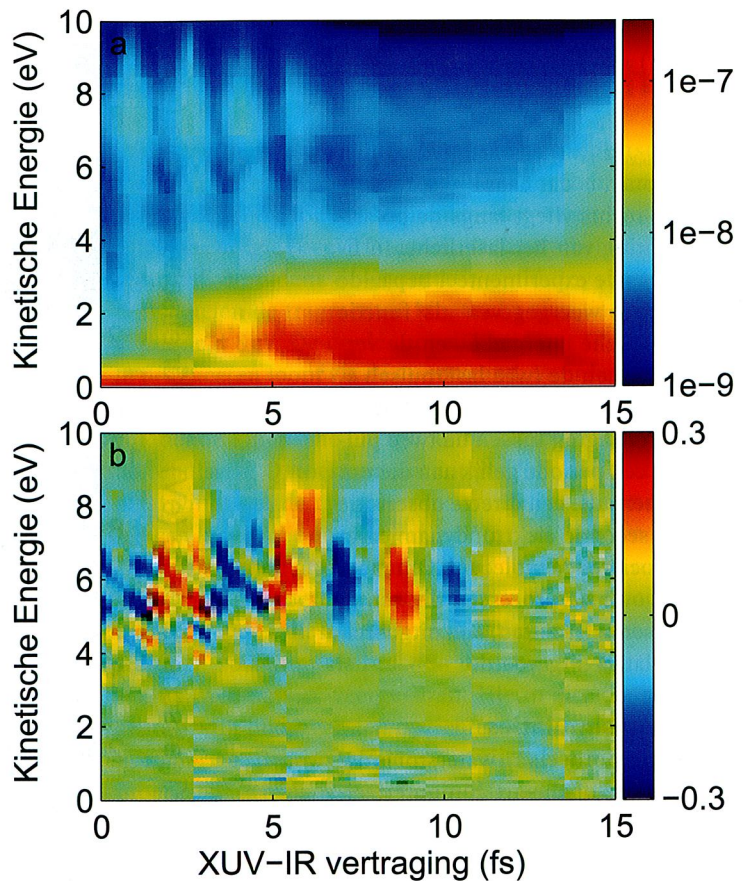
Figuur 3 Experimentele resultaten, in a) is het D^+ -spectrum weergegeven als functie van de vertraging tussen de XUV attoseconde puls en de IR puls en in b) de asymmetrie in de ionen.

$$\Psi = c_1\varphi_{1s\sigma_g}(1)\epsilon_g(2) + c_2\varphi_{1s\sigma_g}(1)\epsilon_u(2) + c_3\varphi_{2p\sigma_u}(1)\epsilon_g(2) + c_4\varphi_{2p\sigma_u}(1)\epsilon_u(2)$$

naar het realiseren van tijdsopgeloste moleculaire elektrodynamica. Een belangrijk volgend doel is de ontwikkeling van attoseconde pomp- en attoseconde probe-technieken. Deze zullen de mogelijkheden voor verdere experimenten aanzienlijk vergroten. Voordat het echter zover is, moeten de gebruikte laserbronnen krachtiger worden gemaakt zodat attoseconde pulsen met voldoende fotonen per puls kunnen worden gegenereerd. Tegelijkertijd vormt de ontwikkeling van theoretische modellen voor de beschrijving van attoseconde moleculaire fysica een grote uitdaging. Op vele plekken in de wereld wordt er hard gewerkt op beide fronten en alles lijkt er dan ook op dat we in de komende jaren nog veel ontwikkelingen op dit terrein kunnen verwachten.

Referenties

- 1 www.youtube.com/watch?v=UrRUDS1xbNs.
- 2 F. Remacle en R.D. Levine *PNAS* **103** 6793 (2006).
- 3 G. Sansone *et al.*, *Science* **314**, 443 (2006).
- 4 P.B. Corkum en F. Krausz, *Nature Physics* **3**, 381 (2007).
- 5 G. Sansone *et al.*, *Nature* **465**, 763 (2010).



Figuur 4 Resultaten van de simulaties met in a) het H^+ -spectrum als functie van de vertraging tussen de twee pulsen en in b) de asymmetrie in de ionen. De discrepanties tussen de simulaties en de experimentele resultaten zijn te wijten aan het feit dat het onmogelijk was om de exacte condities van het experiment te simuleren.



Twee-vloeistoffenmodel van supergeleiding

C.J. Gorter en H. Casimir, *On Superconductivity I*, *Physica* **1** (1934) 306-320.

Ideale elektrische geleiding

Op 10 juli 1908 werd op het Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit te Leiden onder leiding van Heike Kamerlingh Onnes helium bij een temperatuur van 4,2 K voor het eerst vloeibaar gemaakt. Daarmee was Leiden gemaakt tot 'de koudste plek op aarde' en bezorgde dit Kamerlingh Onnes de titel *gentleman du*

zéro absolu en in 1913 de Nobelprijs. Met het vloeibare helium had hij een nieuw cryogeen onderzoeksgebied ontsloten, met temperaturen tussen 14 K (de laagste temperatuur waarmee met vloeibaar waterstof kon worden afgekoeld) en 1 K. Was tevoren het onderzoek van Kamerlingh Onnes vooral gericht op de theorie van Van der Waals over de overeenstemmende toe-

standen en op cryogene onderwerpen ter voorbereiding van het vloeibaar maken van helium, nu dat laatste doel was bereikt startte hij een veel breder onderzoeksprogramma. Zo koelde hij radioactieve materialen af om te zien of de straling afnam, en plantaardige sporen om te kijken of ze dat overleefden. Een ander onderwerp was de meting van de temperatuurafhanke-