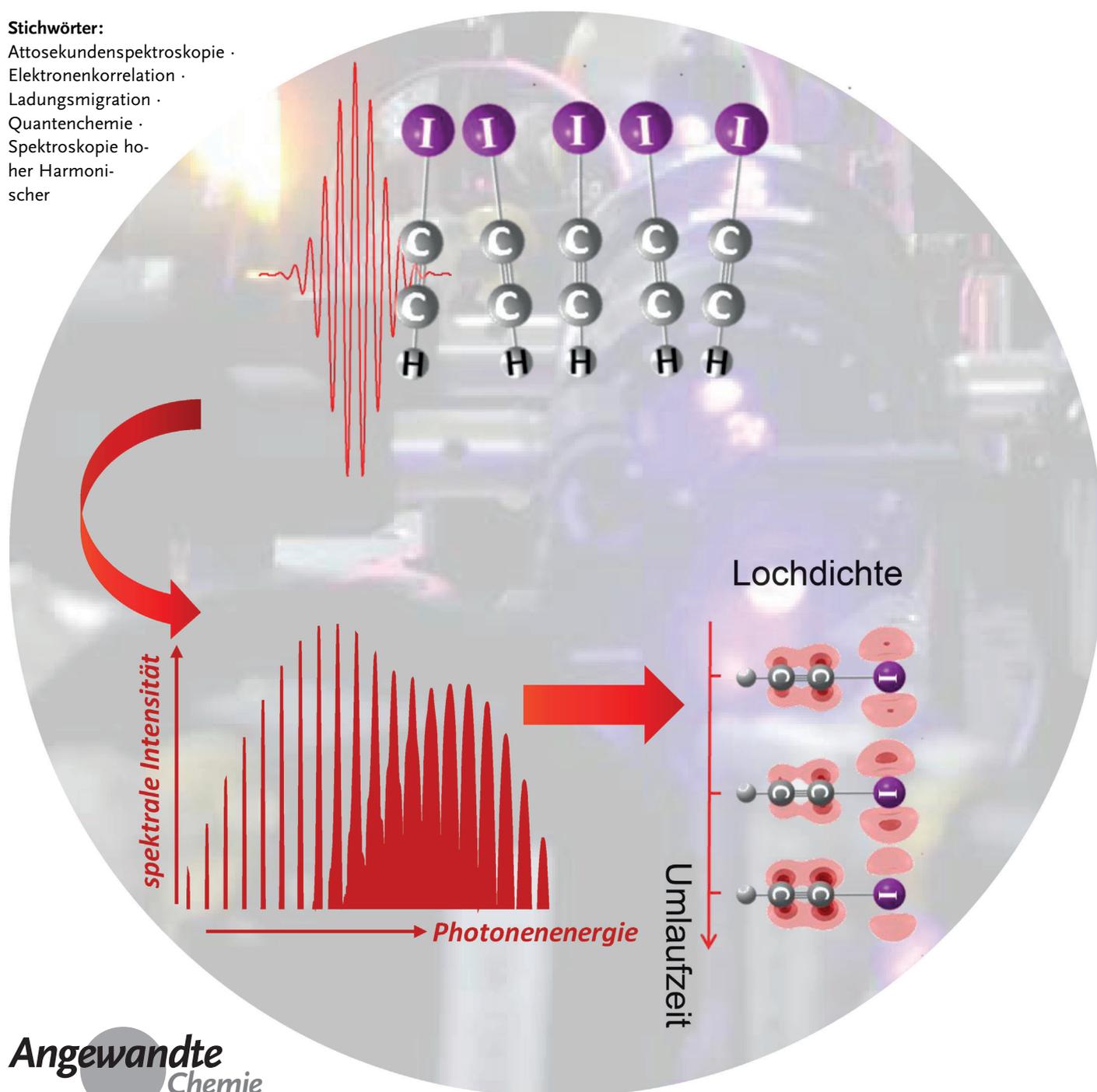


Perspektiven für das Verständnis fundamentaler Elektronenkorrelationen durch Attosekundenspektroskopie

Peter M. Kraus* und Hans Jakob Wörner*

Stichwörter:

Attosekundenspektroskopie ·
Elektronenkorrelation ·
Ladungsmigration ·
Quantenchemie ·
Spektroskopie hoher Harmonischer



Molekülorbitale sind ein sehr erfolgreiches Konzept in der Chemie zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen. Diese Beschreibung ist jedoch unzureichend, wenn die Elektronen in Molekülen stark korreliert sind und nicht als unabhängige Teilchen behandelt werden können. Die Auswirkungen solcher Elektronenkorrelationen sind allgegenwärtig in der Spektroskopie innerer Valenzelektronen durch Ultraviolett- und Röntgenstrahlen, außerdem können Elektronenkorrelationen Ladungswanderungen in Molekülen vorantreiben und sind verantwortlich für viele exotische Eigenschaften stark korrelierter Materialien. Zeitaufgelöste Spektroskopie mit Attosekundenzeitauflösung kann im Allgemeinen Elektronendynamik in Echtzeit verfolgen und dadurch einen experimentellen Zugang zu Phänomenen eröffnen, welche durch Elektronenkorrelation vorangetrieben werden. Die Spektroskopie hoher Harmonischer im Speziellen verwendet die präzise zeitabgestimmte Rekollision von Laserbeschleunigten Elektronen, um die elektronische Struktur und Dynamik des untersuchten Systems auf einer sub-Femtosekunden-Zeitskala zu messen. In diesem Aufsatz diskutieren wir die Möglichkeiten der Spektroskopie hoher Harmonischer, um Elektronendynamik in Molekülen zu verfolgen. Wir besprechen, wie die Spektroskopie hoher Harmonischer auf qualitative und quantitative Weise analysiert werden kann, um die detaillierte Elektronendynamik in Molekülen nach der Ionisierung zu verfolgen. Ein neuer theoretischer Formalismus für die Rekonstruktion von korrelationsgetriebener Ladungsmigration wird eingeführt. Die Bedeutung der Elektronen-Ionen-Verschrankeung und der elektronischen Kohärenz für die Rekonstruktion der Elektronenlochdynamik auf der Attosekundenskala wird diskutiert. Diese Fortschritte machen die Spektroskopie mit hohen Harmonischen zu einer vielversprechenden Methode, um fundamentale Elektronenkorrelationen aufzudecken und experimentelle Daten zu komplexen Elektronendynamiken bereitzustellen.

1. Einleitung

1.1. Zeitaufgelöste elektronische Spektroskopie

Elektronenkorrelation ist eines der zentralen Konzepte der Chemie sowie der Atom-, Molekül- und Festkörperphysik. Die Bezeichnung „Elektronenkorrelation“ beschreibt gesamthaft die Wechselwirkungen von Elektronen in einem physikalischen System (z. B. einem isolierten Atom oder Molekül, einer Flüssigkeit oder einem Festkörper), welche über eine Beschreibung eines einzelnen Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen hinausgehen.^[1] Im Allgemeinen nimmt die gegenseitige Beeinflussung von Elektronen mit steigender elektronischer Zustandsdichte zu. Daher sind korrelationsdominierte Effekte für innere Valenzelektronen und die Interpretation ihrer Messungen fast immer wichtig, wie z. B. in der Photoelektronenspektroskopie mit Ultraviolett- und Röntgenstrahlung.^[2,3] Äußere Valenzelektronen können jedoch auch durch Elektronenkorrelation

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	3
2. Theorie	7
3. Signaturen von Elektronendynamik in Spektren hoher Harmonischer von Atomen und ausgerichteteten Molekülen	9
4. Rekonstruktion der Elektronendynamik aus den Observablen der Spektroskopie hoher Harmonischer	12
5. Perspektiven für die Dekodierung von Elektronenkorrelation durch Spektroskopie hoher Harmonischer	17
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	19

beeinflusst werden.^[4,5] Dies ist das Thema dieses Aufsatzes, da chemische Prozesse im Allgemeinen von den äußersten Valenzelektronen dominiert werden.

Die Dynamik von Valenzelektronen auf Zeitskalen unter 100 fs spielt eine wichtige Rolle in vielen chemischen Systemen. Ladungstransfer nach Photoanregung kann langlebige elektronische Kohärenzen anregen, welche in photosynthetischen Systemen^[6] und Systemen für Photovoltaik^[7] durch mehrdimensionale elektronische Spektroskopie^[8,9] mit sichtbarem Licht beobachtet wurden. Solche Kohärenzen wurden einerseits zur Erklärung der hohen Effizienzen in der Energiekonversion dieser Systeme herangezogen,^[10] andererseits werden diese Interpretationen immer noch diskutiert.^[11] Die Attosekundenspektroskopie steht kurz

[*] Dr. P. M. Kraus
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, California 94720 (USA)
E-Mail: peter.kraus@berkeley.edu
Prof. Dr. H. J. Wörner
Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich
Vladimir-Prelog-Weg 2, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: hwoerner@ethz.ch
Homepage: <http://www.atto.ethz.ch>

Die Identifikationsnummer (ORCID) eines der Autoren ist unter <https://doi.org/10.1002/ange.201702759> zu finden.



davor, einen neuen Zugang zu diesen Problemen mit Attosekundenzeitauflösung und potenziell auch räumlicher Auflösung auf der Ångström-Skala bereitzustellen. Zusätzlich zur Messung von elektronischen Kohärenzen in biologisch relevanten Systemen können Photoanregungen Elektronenzirkulationen in ringförmigen Molekülen erzeugen.^[12–14] Diese gerichteten Ringströme, welche durch zirkular polarisiertes Licht und die Chiralität des Moleküls kontrolliert werden können, könnten die zur Zeit vorherrschenden Technologien zur Erzeugung starker Magnetfelder übertreffen.^[15] Attosekundenspektroskopie trägt so zum Verständnis des Ladungsflusses bei, welcher auf Zeitskalen von Femtosekunden bis Attosekunden stattfindet.

Elektronenkorrelation kann einen starken Einfluss auf Elektronendynamiken haben,^[16] welche durch zeitaufgelöste Spektroskopien beobachtet werden können. Die natürliche Zeitskala von Elektronendynamiken ist der sub-Femtosekunden- bis Attosekunden-Zeitbereich, welcher bis vor kurzem eine große Herausforderung für verfügbare Lasertechnologien darstellte. Die Entdeckung hoher Harmonischer – der Konversion von vielen Infrarotphotonen in ein Photon im Extrem-Ultravioletten (XUV) Spektralbereich durch eine nichtlineare Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit einem Gas – ermöglichte die Erzeugung und Charakterisierung von Attosekunden-Pulszügen^[17] und isolierten Attosekundenpulsen.^[18]

Die Beispiele von Attosekundenexperimenten, welche Attosekundenpulse verwenden, um ultraschnelle Prozesse zu beobachten, sind zahlreich und wurden bereits mehrfach in Übersichtsartikeln diskutiert.^[19–24] Durch isolierte Attosekundenpulse konnten interatomare Zerfallsprozesse wie der Auger-Zerfall in Atomen in Echtzeit durch Photoelektronen^[25] und Photoionenmessungen verfolgt werden.^[26] Elektronendynamik in hochangeregten Zuständen von Atomen und Molekülen konnte durch Kombination von Attosekundenpulsen (zur Photoanregung oder Ionisation) und kurzen sichtbaren/Infrarot-Pulsen von wenigen Femtosekunden Zeitdauer verfolgt werden. Attosekunden-XUV-transiente Absorption wurde eingesetzt, um die Lebensdauer von autoionisierenden Zuständen von Atomen^[27,28] zu messen und um Zweielektronenwellenpakete in angeregten Zuständen von Helium zu rekonstruieren.^[29] Photofragmentierungstechniken konnten die Kurzzeitdynamik von molekularem

Wasserstoff nach XUV-Photoionisierung aufklären.^[30] Ultraschnelle Ladungsmigration im Phenylalanin-Kation^[31–34] konnte durch Attosekunden-XUV-Photoionisation initiiert werden, wobei eine große Zahl von elektronisch angeregten Zuständen im molekularen Kation präpariert und anschließend durch Infrarot-Multiphotonenionisierung abgefragt wurde.

Elektronendynamik in der Valenzschale von Atomen und Molekülen kann durch Ionisierung oder Anregung von angeregten Zuständen neutraler Moleküle initiiert werden. Starkfeldionisierung (SFI) wurde verwendet, um Valenzschalen-Elektronendynamik in den zwei energetisch niedrigsten Spin-Bahn-aufgespaltenen Zuständen des Kryptonkations zu präparieren.^[35,36] Der Zeitverlauf der Lochdichte konnte durch Attosekunden-transiente Absorptionsspektroskopie^[36] verfolgt werden. Eine andere Methode, um SFI-angeregte Dynamik zu verfolgen, ist die Ionisierung zum Dikation, was verwendet wurde, um Spin-Orbit-Wellenpakete in den Kationen von Neon, Argon und HCl zu verfolgen.^[37–39] Alternativ können elektronische Kohärenzen in neutralen Molekülen durch impulsiv stimulierte Raman-Streuung (ISRS) erzeugt und durch einen zweiten zeitverzögerten Puls verfolgt werden, welcher hohe Harmonische aus der kohärenten Superposition der angeregten Zustände generiert,^[41,100,137] oder durch Starkfeldionisierung und Holographie.^[159]

Alle Experimente, welche in diesem Teil der Einleitung beschrieben wurden, verwenden Anregungs-Abfrage-Techniken (pump-probe), um die Elektronendynamik in Atomen und Molekülen zu messen. Diese Messungen waren bis jetzt auf Zeitskalen von wenigen Femtosekunden limitiert, weil einer der zwei Pulse ein kurzer Puls im nah-infraroten bis sichtbaren Spektralbereich war. Ein alternativer Weg, um Attosekundendynamik zu messen, ist, die zeitlich präzise abgestimmten Attosekunden-Elektronenpulse zu verwenden, welche durch die Wechselwirkung von intensiven Laserfeldern mit Atomen oder Molekülen erzeugt werden. Diese Methode verbessert die zeitliche Auflösung auf das Niveau von circa 100 Attosekunden. Beispiele von Experimenten, welche solche Attosekunden-Elektronenpulse verwenden, werden im nächsten Teil der Einleitung diskutiert.



Peter Kraus, geboren 1988 in Marburg, studierte Chemie an der Philipps-Universität Marburg, der Universität Helsinki und der ETH Zürich. Er promovierte 2015 bei Prof. Hans Jakob Wörner an der ETH Zürich über Untersuchungen von Elektronen- und Kern-dynamik in Molekülen mittels der Spektroskopie hoher Harmonischer. Für seine Dissertation wurde er mit der ETH Medaille für hervorragende Dissertationen und dem Justin Jankunas Preis für die beste Dissertation in chemischer Physik der American Physical Society (APS) ausgezeichnet. Seit 2015 forscht er in den Gruppen von Profs. Stephen Leone und Daniel Neumark an der University of California, Berkeley, an neuen Methoden zur Untersuchung der Attosekundendynamik in Festkörpermaterialien.



Hans Jakob Wörner studierte Chemie an der ETH Lausanne und der ETH Zürich. Er promovierte 2007 bei Prof. Frédéric Merkt über hochauflösende Spektroskopie von nicht-Born-Oppenheimer Effekten. Nach Forschungen am Laboratoire Aimé-Cotton des CNRS in Orsay und am National Research Council of Canada (Prof. Paul Corkum) kehrte er 2010 mit einer SNF-Förderprofessur an die ETH Zürich zurück, wo er 2013 eine unbefristete Professur bekam. Für seine Forschung hat er zahlreiche Preise erhalten, darunter den Nernst-Haber-Bodenstein-Preis der Bunsengesellschaft, den Klung-Wilhelmy Wissenschaftspreis der Freien Universität zu Berlin und die Carus Medaille der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina.

1.2. Spektroskopie hoher Harmonischer

Viele der Starkfeldprozesse, welche für die Erzeugung von Attosekundenpulsen wichtig sind, wurden als Techniken untersucht, um Attosekunden-Phänomene zu erforschen. Eine attraktive Eigenschaft dieser Experimente ist die Möglichkeit, Attosekundenzeitauflösung ohne den Einsatz von Attosekundenpulsen zu erreichen.

In etwa zur gleichen Zeit wie die erste Messung isolierter Attosekundenpulse wurde die Korrelation zwischen einem Schwingungswellenpaket in H_2^+ , welches durch SFI erzeugt wurde, und dem damit assoziierten Kontinuumswellenpaket ausgenutzt, um die zeitliche Struktur des zum Atomkern zurückkehrenden Elektronenstroms zu untersuchen, indem die kinetische Energie der durch inelastische Streuung generierten Protonen analysiert wurde.^[43] Die korrelierte Natur der zwei Wellenpakete konnte umgekehrt auch ausgenutzt werden, um die Bewegung des Schwingungswellenpakets in D_2^+ durch Messungen mit unterschiedlichen Wellenlängen zu untersuchen.^[44] Diese Experimente haben den Weg bereitet, um Attosekundenzeitskalen-Experimente mit Attosekunden-Elektronenpulsen statt Attosekunden-Lichtpulsen zu ermöglichen.

Das Potenzial dieser Ideen wurde in zahlreichen Beispielen untersucht, insbesondere im Zusammenhang mit HHG (high-harmonic generation). Im klassischen Dreistufen-Modell von HHG^[45,46] wird ein Elektron durch ein starkes Laserfeld ionisiert, anschließend vom Feld beschleunigt und rekombiniert. Während der Tunnelionisation modifiziert das starke Infrarot-Laserfeld das Coulomb-Bindungspotential des Elektrons, was dem Elektron erlaubt, durch den gebildeten Potentialberg zu tunneln.^[47] Die Tunnelionisation hängt exponentiell von der Amplitude des elektrischen Feldes und dem Ionisationspotential ab. Die Tunnelionisation zu höher liegenden Zuständen des Kations wird daher stark unterdrückt und tritt im Allgemeinen nur in Molekülen mit eng benachbarten elektronisch angeregten Zuständen des Kations auf, was zu komplexer Multielektronendynamik führt, welche in den folgenden Abschnitten diskutiert wird. Die Sub-Laserzyklus-Synchronisation der Elektronentrajektorien in HHG wurde als ein vielversprechender Ansatz zwecks Attosekunden-Zeitauflösung identifiziert. Dieser Ansatz wurde zur Verfolgung von ultraschnellen Kernwellenpaketen, die durch Ionisation erzeugt wurden, verwendet. Entsprechende Experimente wurden kurz nach dem theoretischen Vorschlag durch Messungen der Protonendynamik in H_2^+/D_2^+ und CH_4^+/CD_4^+ nach SFI^[49,50] realisiert.

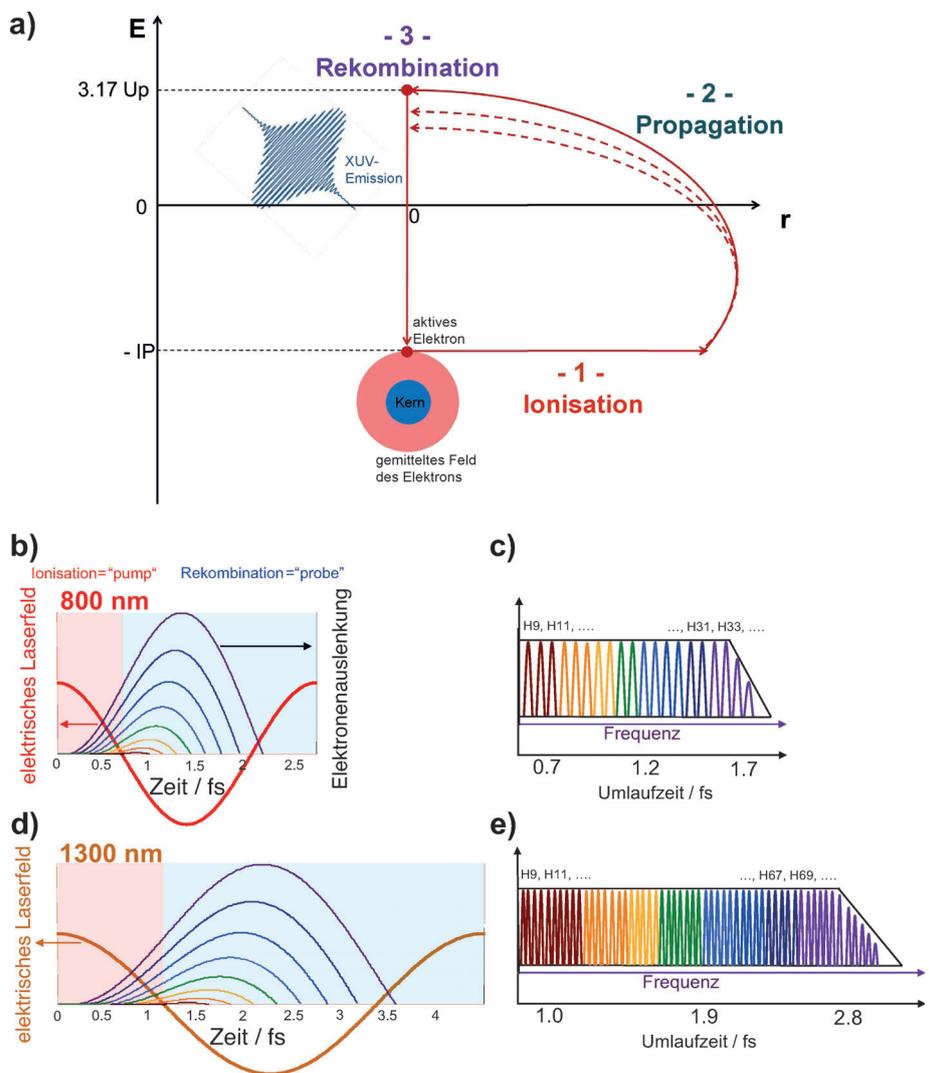


Abbildung 1. a) Darstellung des Dreistufen-Modells. Nach der Tunnelionisierung wird das Kontinuumsselektron durch das Laserfeld beschleunigt und mit dem Kation rekombiniert, wodurch ein Attosekunden-Lichtpuls im extrem-ultravioletten Teil des elektromagnetischen Spektrums emittiert wird. b) Elektronentrajektorien in einem Laserfeld von 800 nm Wellenlänge. Die kurzen Trajektorien, die individuellen harmonischen Ordnungen entsprechen, werden durch eindeutige Zeiten der Ionisierung und Rekombination charakterisiert. c) Zugehöriges HHG-Spektrum zu den Trajektorien in (b). Jede emittierte harmonische Ordnung kann mit einer eindeutigen Umlaufzeit des Kontinuumsselektrons assoziiert werden. d, e) wie b, c) für eine Wellenlänge von 1300 nm.

Im Allgemeinen präpariert SFI keinen Eigenzustand des Systems, sondern ionisiert zu mehreren elektronisch angeregten Zuständen des Kations, d.h. SFI kann sowohl elektronische als auch Schwingungsdynamik auslösen. Aufgrund der Sub-Laserzyklus-Synchronisation der Elektronentrajektorien im Laserfeld (Abbildung 1 a) kann jede harmonische Ordnung mit einer genau definierten Umlaufzeit assoziiert werden, die das Elektron im Kontinuum verbracht hat (Abbildung 1 b), wodurch eine intrinsische Attosekunden-Zeitauflösung verfügbar wird. Die Photorekombination des Kontinuumsselektrons fragt schließlich die Dynamik ab. Das Durchführen solcher Messungen bei Wellenlängen, die sich von der standardmäßigen Titan:Saphir-Wellenlänge von 800 nm unterscheiden, z.B. 1300 nm (Abbildung 1 c,d), er-

öffnet verschiedene Laufzeitfenster, d.h. unterschiedliche Zeitverzögerungen zwischen SFI („pump“) und Photorekombination („probe“).^[54–56] Der eindeutige Zusammenhang zwischen Photonenenergien und Umlaufzeit des Kontinuumslektrons ist nicht nur ein theoretisches Ergebnis (nächster Abschnitt), sondern wurde auch experimentell bei der Rekonstruktion von Attosekundenpulsen durch Interferenz von Zwei-Photonen-Übergängen (RABBIT)^[57] sowie Zweifarben-HHG-Experimente verifiziert.^[58–60]

Gleichzeitig wurde die Spektroskopie hoher Harmonischer (HHS) als eine Methode für Breitbandmessungen der elektronischen Struktur untersucht, die auf der konzeptionellen Ähnlichkeit zwischen Einphotonen-Photoionisation und Photorekombination basiert. Pionierarbeiten offenbarten die Abhängigkeit von HHG von der räumlichen Ausrichtung von Molekülen,^[61–63] was für die tomographische Rekonstruktion von Molekülorbitalen^[62,64–67] mithilfe einer Beschreibung des Kontinuums durch ebene Wellen verwendet wurde. Die Verwendung ebener Wellen wurde jedoch in Frage gestellt, als Signaturen, die aus Photoionisationsquerschnitten bekannt sind, in HHG-Spektren identifiziert wurden,^[68–70] was die Wichtigkeit einer korrekten Beschreibung des Photoionisationskontinuums ohne Verwendung ebener Wellen offenbarte. Beispiele hierfür sind das elektronische Strukturminimum in Argon^[69] und die Riesenresonanz in Xenon,^[71,72] die beide in diesem Aufsatz diskutiert werden, sowie weitere Studien zu Cooper-Minima^[73,74] und Formresonanzen^[73,75–78] in Molekülen.

Die Prinzipien der Attosekunden-Zeitauflösung und der Empfindlichkeit auf die elektronische Struktur wurden schließlich kombiniert, und HHS wurde weiterentwickelt, um Attosekunden-Elektronendynamik zu untersuchen, welche von SFI initiiert wurde. Große Anstrengungen wurden durch die Beobachtung der spektralen Intensitätsminima in ausgerichteten CO₂-Molekülen ausgelöst.^[63,79] Diese Minima wurden der destruktiven Interferenz von Emissionen von zwei Zentren der Moleküle bei einer bestimmten de-Broglie-Wellenlänge des zurückkehrenden Photoelektronenwellenpakets^[80,81] zugeschrieben. Folglich wurde angenommen, dass sie von der statischen elektronischen Struktur der Moleküle herrühren. Die Bedeutung von Mehrelektroneneffekten bei der Interpretation dieser Befunde wurde in Lit. [82] beschrieben. Diese Untersuchungen verwendeten experimentelle Daten über CO₂, um die Theorie zu testen, und identifizierte Mehrelektronendynamik durch Vergleich von Experiment und Theorie. In einem weiteren bahnbrechenden Experiment wurden die der Dynamik in N₂ zugrundeliegenden Orbitale tomographisch rekonstruiert.^[83] Dieser Ansatz beruhte wieder auf der Ebenen-Wellen-Näherung und gab die höchstmögliche zeitliche Auflösung zugunsten einer tomographischen Rekonstruktion preis. Alle diese Experimente ebneten den Weg für Messungen der elektronischen Dynamik in Molekülen durch HHS und werden in diesem Aufsatz diskutiert.

1.3. Elektronenkorrelationseffekte in Molekülen in zeitaufgelösten Experimenten

Ein Großteil der theoretischen Arbeit über die Attosekunden-Ladungsmigration wurde durch die bahnbrechenden Experimente von Weinkauf, Schlag und Mitarbeitern^[84,85] motiviert, die eine selektive Bindungsdissoziation nach der Ionisierung von kleinen Peptiden beobachteten. Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, wie sich eine durch Ionisation erzeugte Ladung über ein Molekül bewegen und schließlich an einer bestimmten Stelle lokalisieren kann. Ein wahrscheinlicher Mechanismus ist, dass die Ladung durch eine rein elektronische Dynamik über das Molekül oszilliert und anschließend durch die Kopplung der Elektronenbewegung an die Freiheitsgrade des Kerns lokalisiert wird.^[86–88] Diese rein elektronische Dynamik wurde „Ladungsmigration“ genannt, um sie von dem durch Kerndynamik gesteuerten Ladungstransfer zu unterscheiden.^[160] Insbesondere zeigten Cederbaum und Mitarbeiter später, dass die Elektronenkorrelation eine Hauptantriebskraft für die Ladungsmigration sein kann.^[3,87]

Die Elektronenkorrelation hat einen bedeutenden Einfluss auf die elektronische Struktur und Dynamik von Molekülen. Die Vernachlässigung großer Teile von Elektronenkorrelationen in der Beschreibung von Molekülen ermöglicht die Beschreibung eines einzelnen Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen, was die zentrale Näherung der Hartree-Fock (HF)-Theorie ist (Elektronenkorrelation aufgrund der Austauschwechselwirkung zweier Elektronen ist bereits in der HF-Theorie enthalten, siehe z. B. Lit. [1]). Somit ist eine stringente und weithin akzeptierte Definition einer Energie, die der Elektronenkorrelation zugeschrieben wird, die Differenz zwischen der exakten Energie eines Systems und der Energie, die durch eine Hartree-Fock-Berechnung im Grenzfall eines vollständigen Basissatzes erhalten wird. Solche Größen sind jedoch prinzipiell nicht messbar, da Experimente nur den Zugang zu Energiedifferenzen ermöglichen.

Die Näherung der Beschreibung eines Elektrons im gemittelten Feld aller anderen Elektronen in der Hartree-Fock-Theorie ist die direkte Konsequenz der Annäherung der wahren Vielelektronenwellenfunktion durch eine einzelne Slater-Determinante, die ein antisymmetrisches Produkt der Einelektronenwellenfunktionen aller Elektronen ist – die sogenannten Molekülorbitale. Molekülorbitale sind eines der am weitesten verbreiteten und erfolgreichsten Konzepte in der Chemie. Sie dienen der Rationalisierung chemischer und physikalischer Eigenschaften von Atomen und Molekülen sowie ihrer Reaktivität. Außerdem ist innerhalb des Koopmans-Theorems die Energie eines einzelnen Orbitals gleich der Ionisierungsenergie. Der resultierende Zustand des Kations wird innerhalb dieser Näherung als eine Ein-Loch-Konfiguration in dem entsprechenden Orbital beschrieben.

Der Zusammenbruch des Molekülorbitalbildes, wie er in Röntgen-Photoelektronenspektroskopien beobachtet wurde, ist daher eine direkte Konsequenz starker Elektronenkorrelation^[2] und kann experimentell durch das Auftreten von Satellitenbanden in den Spektren beobachtet werden. Das Auftreten dieser korrelationsinduzierten Satelliten ist am

auffälligsten für innere Valenzzustände, wo die Zustandsdichte hoch ist und somit die Elektronenkorrelationseffekte stark sind.

In zeitaufgelösten Experimenten, die auf Ionisation basieren, ist die Signatur solch starker Korrelationen eine schnelle Dephasierung und ein quasi-exponentieller Zerfall der kohärent präparierten Lochpopulationen und aller verwandten Observablen aufgrund der Vielzahl der angeregten Zustände.^[3] Etwas subtiler ist die Situation in den äußersten Valenzzuständen, wo die Vermischung verschiedener Konfigurationen weniger ausgeprägt ist. Theoretische Arbeiten^[3,5,87,88,90–92] haben die Frage der Valenzschalen-Ladungsmigration im Detail behandelt. Diese Arbeiten nehmen typischerweise einen plötzlichen Ionisationsprozess an, der eine Ein-Loch-Konfiguration im neutralen Molekül erzeugt. Dieses Loch kann als ein Elektron approximiert werden, das einem Hartree-Fock-Orbital des neutralen Moleküls fehlt, solange die Wellenfunktion des neutralen Moleküls durch eine einzelne Slater-Determinante gut beschrieben ist. Abhängig vom Ausmaß der Elektronenkorrelation im Kation wird diese Ein-Loch-Konfiguration im neutralen Molekül einer Überlagerung mehrerer elektronischer Zustände im Kation entsprechen und kann somit eine oszillierende Ladungsbewegung hervorrufen. Im Gegensatz dazu wird, wenn die Elektronenkorrelation schwach ist, der entsprechende Zustand des Kations durch die Ein-Loch-Konfiguration im neutralen Molekül gut beschrieben, und es findet keine Dynamik statt. Eine solche theoretische Beschreibung ermöglicht die genaue Quantifizierung der Beiträge der Elektronenkorrelation in der Valenzschale von Molekülen. Der experimentelle Zugang zu einer korrelationsgetriebenen Ladungsmigration in der Valenzschale bleibt jedoch schwierig, da Pulse mit Attosekunden-Dauern unvermeidbar eine hohe spektrale Bandbreite aufweisen und daher mehrere elektronische Zustände des Kations besetzen – unabhängig von einer möglichen starken Vermischung dieser Zustände durch Elektronenkorrelation.

Im theoretischen Rahmen der korrelationsgetriebenen Valenzschalen-Ladungsmigration^[3] werden die exakten Populationen der Eigenzustände Informationen über das Ausmaß der Elektronenkorrelation liefern. In einem typischen Photoionisationsexperiment jedoch bestimmen die Ionisationsquerschnitte die Populationen der Eigenzustände des Kations, die die Elektronenkorrelation auf nicht-triviale Weise enthalten. Das Gleiche gilt für transiente Absorptionsmessungen, bei denen das Signal mit den Absorptionsquerschnitten zusammenhängt. Daher sind neue experimentelle Techniken und fortgeschrittene Analyseverfahren erforderlich, um korrelationsgetriebene elektronische Bewegungen direkt aus experimentellen Observablen zu rekonstruieren.

In diesem Aufsatz skizzieren wir kurz die theoretischen Konzepte von HHS und beschreiben die Möglichkeiten von HHS, elektronische Dynamik und Ladungsmigration im Detail zu vermessen. Wir entwickeln schließlich eine Theorie, die die Extraktion von Elektronenkorrelationseffekten aus den Observablen von HHS erlaubt, gepaart mit genauen Berechnungen von Photoionisationsquerschnitten und SFI-Raten. Wir beschreiben auch, wie neue Entwicklungen von

HHS experimentellen Zugang zu stark korrelierten inneren Valenzphänomenen bieten könnten.

2. Theorie

2.1. Das klassische Dreistufen-Modell der Erzeugung hoher Harmonischer

Der Prozess der Erzeugung hoher Harmonischer wird üblicherweise in dem zuvor erwähnten Dreistufen-Modell von HHG interpretiert. Hier diskutieren wir kurz das Dreistufen-Modell sowie sein quantenmechanisches Analogon, das Lewenstein-Modell auf der Grundlage der Starkfeldnäherung (SFA).^[93] Das Lewenstein-Modell liefert Anhaltspunkte für differenziertere Analysen des HHG-Prozesses.

Innerhalb des Dreistufen-Modells von HHG wird die Ausbreitung des Elektrons durch das Kontinuum vollständig klassisch beschrieben.^[46] Unter Vernachlässigung des Coulomb-Potentials des Kations wird das Kontinuumselektron durch die Kraft des auf das Elektron einwirkenden Laserfeldes beschleunigt, welche $d^2x/dt^2 = -F(t)$ beträgt. Alle Gleichungen in diesem Aufsatz sind in atomaren Einheiten (a.u.) angegeben, wenn nicht anders vermerkt. Hierbei ist x die Position des Elektrons und $F(t)$ die Amplitude eines linear polarisierten Laserfeldes. Um diese Differentialgleichung zu lösen, führen wir die Randbedingungen ein, nach denen das Elektron im Kontinuum ohne Anfangsgeschwindigkeit ($dx(t')/dt' = 0$) und ohne Positionsverschiebung vom Kation ($x(t') = 0$) erscheint. Zum Zeitpunkt der Photorekombination muss zusätzlich die Verschiebung des Kontinuumselektrons vom Kation null sein ($x(t) = 0$). Hier ist t' die Zeit der Ionisation. Wir geben das Vektorpotential als zeitliche Ableitung des elektrischen Feldes $F(t) = -\frac{\partial A}{\partial t}$ an und erhalten somit:

$$\begin{aligned} x(t) &= \int_{t'}^t dt' (A(t') - A(t)) \\ &= 0 \quad (\text{Bedingung für Rekombination}). \end{aligned} \quad (1)$$

Die Gleichung (1) definiert die klassisch erlaubten Elektronentrajektorien, die zur HHG beitragen, vollständig. Sie erlaubt ferner klassische Berechnungen der Elektronenverschiebung während HHG. Darüber hinaus kann sie verwendet werden, um die Abbildung zwischen Ionisations- und Rekombinationszeiten zu berechnen, indem die Bedingung $x(t) = 0$ auferlegt und anschließend der Gewinn an kinetischer Energie des Kontinuumselektrons und daraus die emittierte Photonenenergie bei Rekombination berechnet wird. Nach diesen Schritten findet man die Beziehung

$$\Omega_{\max} = I_p + 3.17 U_p \quad (2)$$

für die maximal emittierte Photonenenergie Ω_{\max} , den sogenannten Cutoff des HHG-Spektrums. I_p ist das Ionisationspotential und $U_p = \frac{F_0}{4\omega_0}$ ist die ponderomotorische Energie, welche die zeitlich gemittelte kinetische Energie eines Elektrons im Laserfeld darstellt. F_0 ist die Feldamplitude und ω_0 ist die Kreisfrequenz des Laserfeldes. Die Gleichung (2) zeigt, dass es möglich ist, höhere Photonenenergien durch HHG zu erzeugen, indem langwellige Laser und/oder höhere Intensi-

täten verwendet werden. Die erste Strategie leidet unter der ungünstigen Reduktion der HHG-Effizienz bei Erhöhung der Wellenlänge,^[94] wohingegen letztere inhärent durch Ionisation des Mediums begrenzt ist.

Aus dem Ausdruck für die Elektronenverschiebung $x(t)$ [Gl. (1)] können die exakten Ionisations- und Rekombinationszeiten abgeleitet werden, die zur Emission einer bestimmten Photonenenergie führen. Dieses Verfahren liefert zwei Gruppen von Lösungen, die sogenannten langen und kurzen Trajektorien. Die langen Trajektorien ionisieren früher und rekombinieren später innerhalb des treibenden Laserfeldes, führen jedoch zu den gleichen emittierten Photonenenergien wie die kurzen Trajektorien. Experimentell können die Beiträge der verschiedenen Trajektorien zum HHG-Spektrum durch geeignete makroskopische Phasenanpassungsbedingungen getrennt werden.^[95] Das klassische Modell unterstützt auch noch längere Trajektorien, was einer Beschleunigung und Verlangsamung des Kontinuumselektronenwellenpakets über mehrere Zyklen des Laserfeldes entspricht, bevor das Elektron schließlich rekombiniert. Solche Trajektorien werden jedoch stark unterdrückt, da sich das Kontinuumselektronenwellenpaket über die Zeit räumlich ausbreitet, was die Rekombinationswahrscheinlichkeit stark reduziert.

2.2. Das Lewenstein-Modell der Erzeugung hoher Harmonischer

Eine quantenmechanische Formulierung des Dreistufen-Modells ist das sogenannte Lewenstein-Modell,^[93] das mithilfe der Starkfeldnäherung (SFA) das ionisierte Elektron im Laserfeld beschreibt. Die Hauptnäherung des Lewenstein-Modells im Speziellen und der SFA im Allgemeinen (die SFA ist auch auf andere Starkfeldprozesse wie Starkfeldionisierung oder Laser-induzierte Elektronenbeugung anwendbar) besteht darin, den Einfluss des Coulomb-Potentials des Kations auf das Kontinuumselektron zu vernachlässigen und nur den Einfluss des starken Laserfeldes auf das Elektron zu berücksichtigen. Die Ausbreitung des Kontinuumselektrons durch das Laserfeld wird durch ebene Wellen beschrieben. Das Lewenstein-Modell macht auch Gebrauch von der Ein-Elektronen-Näherung, d. h. es vernachlässigt die Population von mehreren Zuständen des Kations sowie laserinduzierte Modifikationen der elektronischen Struktur des Kations und der neutralen Spezies. Innerhalb der SFA kann ein analytischer Ausdruck für die Wellenfunktion des Kontinuumselektrons abgeleitet werden, der anschließend zur Berechnung der Gesamtemission des induzierten Dipols verwendet werden kann, welcher die HHG beschreibt [Gl. (3)]:

$$\mathbf{D}(t) = i \int_{t_0}^t dt' \int d\mathbf{p} \mathbf{d}_{\text{rec}}(\mathbf{p}, t) e^{-iS(\mathbf{p}, t, t')} \mathbf{d}_{\text{ion}}(\mathbf{p}, t'), \quad (3)$$

wobei $\mathbf{d}_{\text{rec}}(\mathbf{p}, t) = \langle \phi^0 | \mathbf{d}_k | [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] \rangle$ das Photorekombinationsdipolmatrixelement ist (\mathbf{d} ist der Dipoloperator und ϕ^0 ist das Orbital, aus dem das Elektron ionisiert wird), und $\mathbf{d}_{\text{ion}}(\mathbf{p}, t') = \langle [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t')] V_L(t') \phi^0 \rangle$ ist das Starkfeldionisations-Matrixelement ($V_L(t) = \mathbf{d} \cdot \mathbf{F}_L(t)$ ist der Laser-Molekül-Wechselwirkungsterm). Der Ausdruck $S(\mathbf{p}, t, t') = 0.5 \int_{t'}^t dt'' [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'')]^2 + I_p(t - t')$ in Gleichung (3)

kann als die vom Elektron im Kontinuum akkumulierte Phase identifiziert werden. Die Kontinua in der Photorekombination und in den Starkfeldionisationsprozessen werden beide mit ebenen Wellenzuständen $|\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)\rangle$ mit kinematischem Impuls $\mathbf{k} = \mathbf{p} + \mathbf{A}(t)$ beschrieben. Wichtig ist, dass das Lewenstein-Modell die drei Schritte des klassischen Modells wieder aufnimmt: Ionisierung, Propagation und Rekombination. Während Ionisation und Rekombination durch die entsprechenden Matrixelemente beschrieben werden, wird der Ausbreitungsschritt durch den Phasenterm $S(\mathbf{p}, t, t')$ beschrieben, der einer semiklassischen Wirkung entspricht, d. h. dem Zeitintegral der kinetischen Energie der Elektronen und des Ionisationspotentials des kationischen Zustandes. Gleichung (3) enthält ein Integral über eine unendliche Anzahl von Trajektorien, einschließlich aller möglichen Impulse und Ionisations-/Rekombinationszeiten. Jedoch tragen nur wenige davon signifikant zur HHG bei. Als Folge der schnellen Variation der semiklassischen Wirkung als Funktion ihrer Parameter dominieren die Beiträge jener Trajektorien, die eine stationäre semiklassische Wirkung besitzen. Diese Trajektorien können durch die Sattelpunktmethode^[93] bestimmt werden, welche die Existenz langer und kurzer Trajektorien mit Ionisations- und Rekombinationszeiten ergibt, welche ähnlich (aber nicht identisch) mit dem klassischen Modell sind.

Wie oben erwähnt, werden viele Näherungen im Lewenstein-Modell gemacht. Das Modell wird jedoch zu Recht wegen seiner Einfachheit und der korrekten Beschreibung der grundlegenden Physik des HHG-Prozesses gefeiert. Weiterentwicklungen zur Überwindung der Unzulänglichkeiten sind die Einbeziehung der Starkfeldionisierung zu mehreren Zuständen des Kations,^[82,96] die Beschreibung eines dynamischen Populationstransfers zwischen den Zuständen im starken Laserfeld,^[97] das Vorhandensein von Stark-Verschiebungen der elektronischen Energien und der laserinduzierten Modifikationen der elektronischen Struktur sowie der Einschluss von Kerndynamik während HHG.^[48,49,100] Wichtig ist, dass das Lewenstein-Modell ebene Wellen verwendet, um die Kontinuumszustände zu beschreiben, die das Vorhandensein des Coulomb-Potentials vernachlässigen. Die Verwendung von echten Streuwellen zur Beschreibung des Kontinuums verbessert diese Annäherung sehr,^[54,68–70] was im nächsten Abschnitt diskutiert wird. Die anderen Verbesserungen, die erforderlich sind, um das qualitative Lewenstein-Modell in eine quantitative Theorie zur Analyse der HHS komplexerer Moleküle zu verwandeln, werden in diesem Aufsatz diskutiert.

2.3. Streuwellenbeschreibung der Photorekombination in HHG

In diesem Abschnitt betonen wir die Wichtigkeit einer korrekten Beschreibung des Photorekombinationsprozesses in HHG. Diese wichtige Verbesserung gegenüber dem Lewenstein-Modell ist auch in der sehr erfolgreichen „quantitative rescattering theory“ (QRS) enthalten, die das HHG-Spektrum als ein Produkt des zurückkehrenden Photoelektronenwellenpakets und der Photorekombinationsmatrixelemente beschreibt.^[101–105] Wir illustrieren diesen Aspekt mit

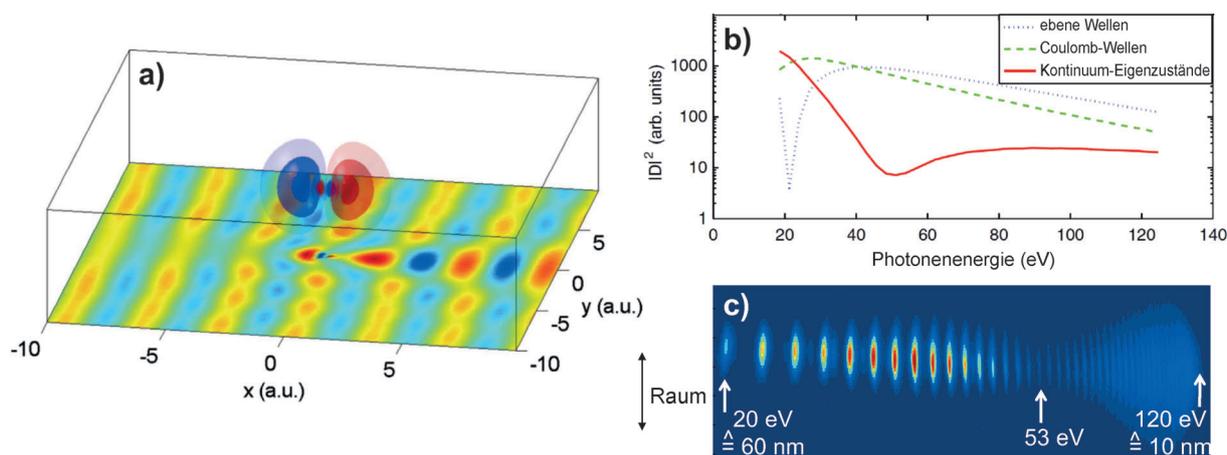


Abbildung 2. a) $3p_x$ ($m_l=0$) Orbitalwellenfunktion von Argon und zweidimensionaler Schnitt durch den Realteil der Kontinuumswellenfunktion mit Partialwellenkomponenten von $\ell=0$ bis $\ell=50$ für $k=1.8$ a.u. b) Quadratischer Betrag der Rekombinationsdipole $|D|^2$ als Funktion der Photonenenergie für Argon. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis, das mit Streufunktionen zur Beschreibung des Kontinuums erhalten wurde, die gestrichelte Linie wurde aus der Verwendung von Coulomb-Wellenfunktionen erhalten und die gepunktete Linie aus ebenen Wellenfunktionen. c) HHG-Spektrum von Argon, erzeugt mit 40 fs, 1300 nm treibenden Lasern. Die Position des spektralen Minimums stimmt gut mit der Vorhersage des Rekombinationsdipols durch exakte Kontinuumsfunktionen überein. (a) und (b) entnommen aus Lit. [69].

HHG-Spektren von Ar, die ein tiefes Minimum um 53 eV^[69] aufweisen. Abbildung 2a zeigt die gebundene Wellenfunktion des äußersten Elektrons von Argon und einen zweidimensionalen Schnitt durch die Kontinuumswellenfunktion, die aus einer quantenmechanischen Streurechnung erhalten wurde. Das Schwingungsmuster der Kontinuumswellenfunktion ist in der Nähe des Ionenkerns aufgrund des Vorhandenseins des Potentials verzerrt, was einen starken Einfluss auf das Photorekombinationsdipolmoment d_{rec} hat (dessen Betragsquadrat ist in Abbildung 2b gezeigt). Da das Kontinuumselektron von einem 3p-Orbital ionisiert wird, haben die dominanten Partialwellen im gesamten Photorekombinationsdipol s- und d-Charakter. Die durch die Streurechnung unter Verwendung eines effektiven Kernpotentials erhaltenen Gesamtdipolmomente weisen ein tiefes Minimum um 51 eV auf, das aus einer Vorzeichenänderung in der Dipolamplitude der d-Wellen resultiert. Das Minimum, das durch reine ebene Wellen vorhergesagt wird, liegt nahe bei 21 eV, wohingegen Coulomb-Wellen im relevanten Energiebereich überhaupt kein Minimum vorhersagen.

Dieses Minimum wird tatsächlich in der HHG-Emission von Ar beobachtet, wie in Abbildung 2c gezeigt, und wurde bei der gleichen Photonenenergie für verschiedene treibende Wellenlängen, Pulsdauern und Intensitäten gefunden.^[69,106] Dies zeigt deutlich, dass das Minimum aus der elektronischen Struktur des Ar-Atoms resultiert und im Photorekombinationsdipol enthalten ist, das unabhängig von Laserparametern wie Intensität und Wellenlänge der Laserpulse ist. In der Tat wurde das spektrale Minimum in Ar im Detail mit Synchrotronlichtquellen untersucht und liegt nahe am Minimum im Photoionisationsspektrum, bekannt als Cooper-Minimum.^[107] Andere Beispiele von Molekülen wie CO_2 , N_2O und ICCH weisen jedoch Minima in ihren HHG-Spektren auf, die sowohl intensitäts- als auch wellenlängenabhängig sind und daher nicht auf die elektronische Struktur alleine zurückgeführt werden können. Die nächsten Abschnitte werden diese Ergebnisse erläutern.

3. Signaturen von Elektronendynamik in Spektren hoher Harmonischer von Atomen und ausgerichteten Molekülen

3.1. Korrelierte Elektronendynamik in der Riesenresonanz von Xenon

Die Ergebnisse in Argon motivieren die Anwendung von HHG auf die Untersuchung elektronischer Strukturphänomene, die zuvor mit Synchrotronlichtquellen untersucht wurden. Das rekollidierende Kontinuumselektron kehrt typischerweise zu dem Orbital zurück, von dem es ursprünglich ionisiert wurde. Das HHG-Spektrum enthält daher Informationen über die elektronische Struktur des Grundzustands des untersuchten Systems, wie in Abbildung 3a für HHG aus Xenon dargestellt.

Da die kinetische Energie des rekollidierenden Elektrons typischerweise größer ist als die Energiedifferenz der elektronischen Niveaus, kann die Rekollision inelastisch erfolgen. Somit kann das Kontinuumselektron zu einem anderen Loch rekombinieren als jenes, das bei der Ionisation erzeugt wurde, während gleichzeitig ein anderes gebundenes Elektron in das ursprünglich geschaffene Loch angeregt wird, was in Abbildung 3b dargestellt ist. Solche Mehrelektronendynamik, die durch das Kontinuumselektron induziert wird, kann in Xenon beobachtet werden. Abbildung 3c zeigt das HHG-Spektrum von Xenon, das mit Laserpulsen mit einer Dauer von zwei Zyklen und einer Zentralwellenlänge von 1800 nm erzeugt wurde. Das auffälligste Merkmal ist ein ausgeprägtes Intensitätsmaximum um 100 eV. Dieses Maximum wurde in Photoionisationsexperimenten eingehend untersucht und auf den Einfluss von 4d-Elektronen auf den Photoionisationsquerschnitt der 5p-Elektronen zurückgeführt, da die 4d-Elektronen aufgrund einer Formresonanz in diesem Energiebereich einen großen Photoionisationsquerschnitt aufweisen.^[108] Dennoch ist es überraschend, dass die 4d-Elektronen, die eine Bindungsenergie von 68 eV und damit eine sehr geringe

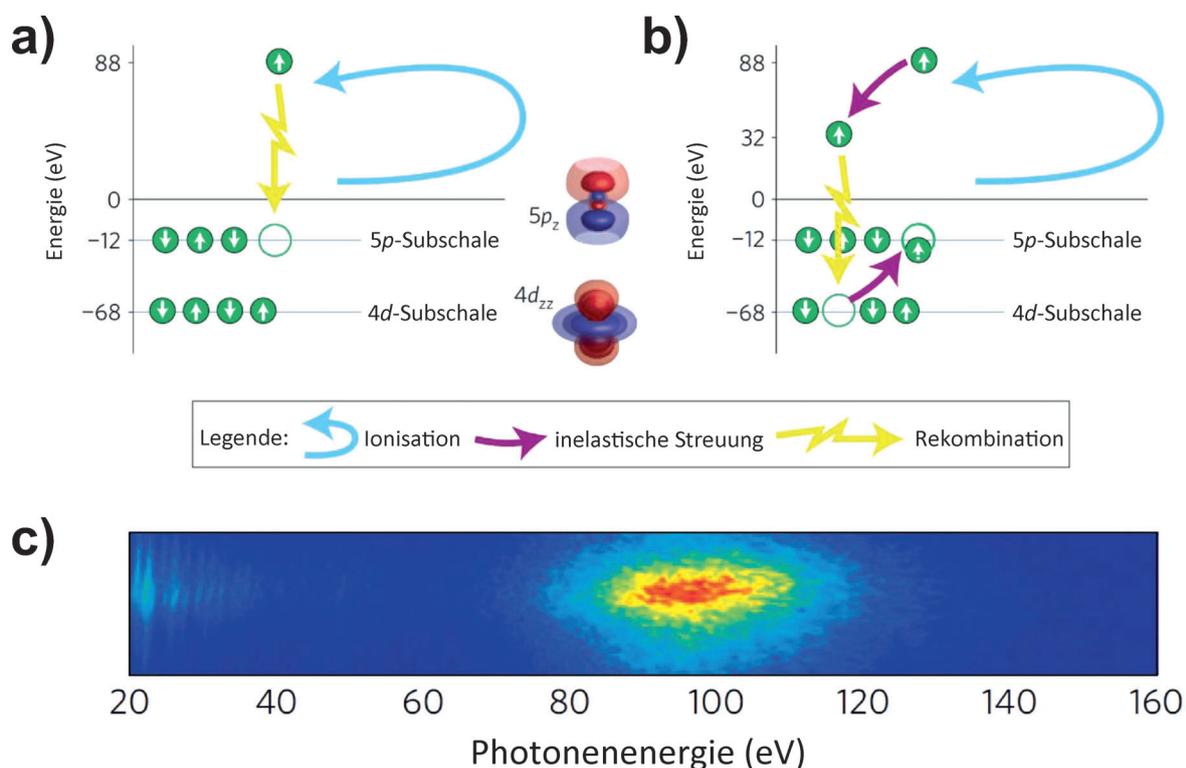


Abbildung 3. HHG-Verstärkung durch die Riesen-Dipolresonanz in Xenon. a) Das Dreistufen-Modell suggeriert Ionisierung von und Rekombination zu den 5p-Orbitalen. b) Aufgrund der inelastischen Streuung kann das zurückkehrende Elektron ein tiefer liegendes Elektron von einem 4d-Orbital in die 5p-Vakanz anregen und anschließend zu einem 4d-Orbital rekombinieren, was zu einer großen Verstärkung des HHG-Signals um 100 eV führt. c) HHG-Spektrum von Xenon, das von Laserpulsen mit einer Dauer von zwei Laserzyklen bei einer Zentralwellenlänge von 1800 nm und einer Intensität von $1.9 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$ erzeugt wurde. Entnommen aus Lit. [71].

Tunnelwahrscheinlichkeit haben, an HHG beteiligt sind. Der Grund ist ein inelastischer HHG-Kanal: Bei der Rekollision findet ein Energieaustausch zwischen dem 4d-Elektron und dem rekollidierenden Elektron statt. Somit verliert das Kontinuumselektron 56 eV an kinetischer Energie, um Elektronen von der 4d- in die 5p-Schale anzuregen, und rekombiniert anschließend in die 4d-Schale, wo die harmonische Emission durch das Vorhandensein der 4d-Formresonanz resonant verstärkt wird. Aufgrund der viel höheren Bindungsenergie der 4d-Schale emittiert die Rekombination des verlangsamten Elektrons zur 4d-Schale hohe Harmonische bei der gleichen Photonenenergie wie diejenige des direkten 5p-Kanals. Diese Riesenresonanzverstärkung von HHG in Xe wurde vorhergesagt und in theoretischen Studien bestätigt.^[72,109]

Die Riesenresonanz in Xenon veranschaulicht, wie HHG verwendet werden kann, um dynamische Prozesse zu untersuchen, die durch Elektronenkorrelationen zwischen dem Kontinuum und den gebundenen Elektronen induziert werden. Wir werden nun diskutieren, wie die Signaturen von gebundener Mehrelektronendynamik in HHG-Spektren identifiziert werden können.

3.2. Spektroskopie hoher Harmonischer zur Beobachtung von Mehrelektronendynamik in Molekülen

Im Allgemeinen liegen die elektronischen Zustände von molekularen Kationen näher zusammen als diejenigen von Atomen. Dies ermöglicht die direkte Besetzung von mehr als einem elektronischen Zustand des Kations durch Starkfeldionisation. Ionisation zu mehreren Zuständen des Kations wird ansonsten aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Starkfeldionisation vom Ionisationspotential unterdrückt. In einem Molekülorbitalbild entspricht dies der Ionisation aus verschiedenen Orbitalen (HOMO, HOMO-1, HOMO-2). Diese Darstellung ist ausreichend, solange die elektronischen Eigenzustände als Ein-Loch-Konfigurationen der Mehrelektronenwellenfunktion des neutralen Moleküls beschrieben werden können, was eine gute Näherung für die drei tiefsten elektronischen Zustände von CO_2^+ darstellt.

Der Prozess von HHG aus mehreren Molekülorbitalen ist schematisch in Abbildung 4a für den Fall dargestellt, dass CO_2 parallel zur Polarisation des Laserpulses ausgerichtet ist. Die parallele Ausrichtung des Moleküls erhöht die Ionisationsrate zum zweiten angeregten Zustand $\tilde{\text{B}}^+ \text{ } ^2\Sigma_u$ aufgrund der σ_u -Symmetrie des HOMO-2, sodass das Molekül hauptsächlich in die $\tilde{\text{X}}^+$ - und $\tilde{\text{B}}^+$ -Zustände ionisiert wird. Somit kann HHG als die kohärente Addition der Emissionen von zwei verschiedenen elektronischen Zuständen beschrieben werden. Diese beiden Kanäle tragen elektronische Struktur-

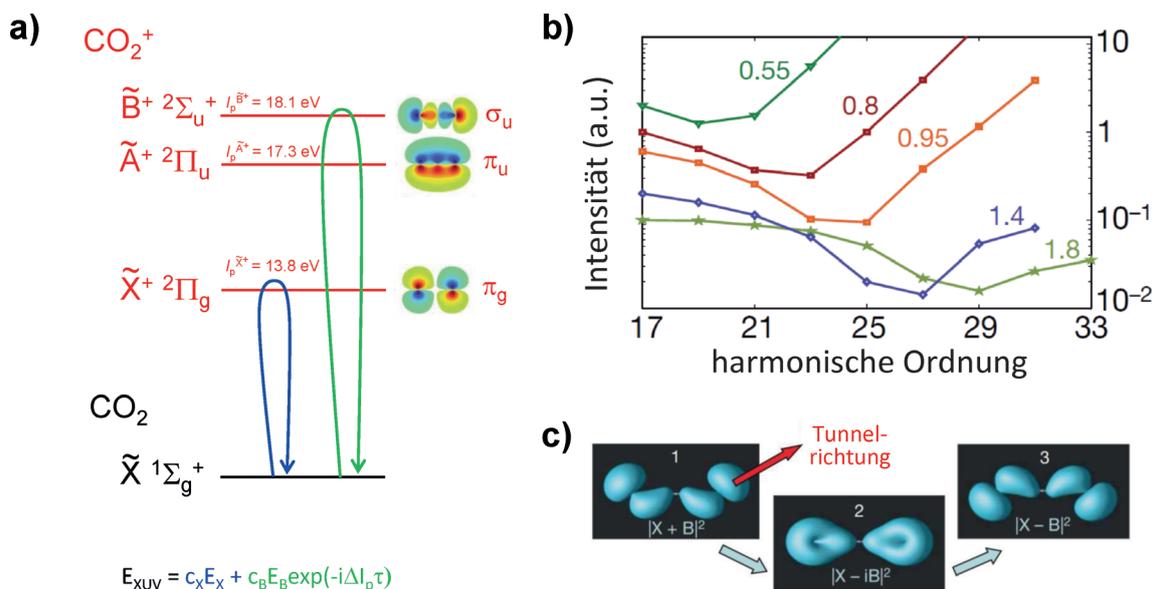


Abbildung 4. a) Mehrelektronen-HHG in CO_2 . Starkfeldionisation von CO_2 -Molekülen, die parallel zur Polarisation des Laserfeldes ausgerichtet sind, kann das Kation im $\tilde{X}^+ 2\Pi_g$ -Grundzustand (Ionisation aus HOMO) und dem zweiten angeregten elektronischen $\tilde{B}^+ 2\Sigma_u^+$ -Zustand (Ionisation aus HOMO-2) präparieren, die zu HHG beitragen. Das emittierte HHG-Signal E_{XUV} kann als Interferenz von HHG-Emissionen aus den $\tilde{X}^+ 2\Pi_g$ - und $\tilde{B}^+ 2\Sigma_u^+$ -Zuständen beschrieben werden. b) HHG-Intensitätsverhältnisse (integriert über jede harmonische Ordnung) zwischen parallel ausgerichteten Molekülen ($\theta = 0^\circ$) und unter $\theta = 50^\circ$ ausgerichteten Molekülen mit Bezug auf die Polarisation des HHG erzeugenden Infrarot-Laserpulses für verschiedene Intensitäten (in Einheiten von 10^{14} Wcm^{-2}). Die Spektren sind zur besseren Erkennung vertikal verschoben. c) Berechnete Elektronenlochdichten (1) beim Zeitpunkt der Ionisation, (2) nach 240 as entsprechend einer Viertelperiode des elektronischen Wellenpakets und (3) nach 480 as entsprechend einer halben Periode des elektronischen Wellenpakets in CO_2 . (b) und (c) entnommen aus Lit. [82].

informationen, die in den Photorekombinationsdipolmomenten und den ausrichtungsabhängigen Ionisationsraten enthalten sind. Die Phase der Emission aus dem zweiten angeregten Zustand \tilde{B}^+ relativ zu \tilde{X}^+ hängt hauptsächlich von der Differenz der Umlaufzeiten des Elektrons im Kontinuum ab. Da die emittierten Photonenenergien direkt den Elektronenumlaufzeiten entsprechen, variiert die relative Phase der beiden Kanäle über die emittierten Photonenenergien und kann destruktive (oder konstruktive) Interferenzen verursachen.

Experimentelle Daten für HHG, erzeugt mit 800-nm-Pulsen und verschiedenen Laserintensitäten für CO_2 -Moleküle, die parallel in Bezug auf die Polarisation des Laserfeldes ausgerichtet sind, sind in Abbildung 4b gezeigt. Ein klares Minimum ist in den Spektren vorhanden, das sich mit zunehmenden Laserintensitäten zu höheren harmonischen Ordnungen verschiebt. Der Ursprung dieses intensitätsabhängigen Minimums ist eine destruktive Interferenz zwischen den \tilde{X}^+ - und den \tilde{B}^+ -HHG-Emissionskanälen. Die mit der elektronischen Wellenpaketentwicklung assoziierte Phase, welche durch Starkfeldionisation ausgelöst wird, beträgt $(2.44 \pm 0.2)\pi$ bei dem spektralen Minimum, das einer Umlaufzeit von ungefähr 1.1 fs entspricht. Die Phasendifferenz in den Photorekombinationsdipolen der beiden Kanäle beträgt 0.5π , was die Gesamtphase auf etwa 3π bringt, wodurch destruktive Interferenz verursacht wird. Durch Variieren der Intensität wird die Zuordnung zwischen harmonischer Ordnung und Umlaufzeit geändert, wodurch sich das Minimum entlang der Energieachse verschiebt. Abbildung 4c zeigt die Wellenpaketbewegung in CO_2^+ , die dem dynamischen Minimum in den HHG-Spektren zu drei verschiedenen Zeiten

zugrundeliegt: dem Zeitpunkt der Ionisierung, der Viertelperiode der Wellenpaketentwicklung (nach 240 as) und der Hälfte der Periode einer Wellenpaketoszillation (480 as). Es ist wichtig zu betonen, dass diese Bilder rein qualitativ sind, weil sie gleiche Populationen der beiden elektronischen Zustände des Kations annehmen, was nicht der Situation im Experiment entspricht. Sie enthalten außerdem keine aus dem Experiment abgeleitete Information, mit Ausnahme der relativen Phase der beiden Zustände bei der Ionisierung. Wie wir im Abschnitt 5.2 argumentieren, unterliegt die Bestimmung dieser relativen Phase einer fundamentalen Grenze, die dem betrachteten Fall von CO_2 inhärent ist.

Die Situation wird komplizierter, wenn diese Effekte in CO_2 mit Lasern mit längerer Wellenlänge untersucht werden, um höhere Photonenenergien zu erzeugen und längere Umlaufzeiten des Kontinuumslektrons zu erreichen. Hohe Harmonische, die in CO_2 mit einer Wellenlänge von 1.45 μm erzeugt wurden, weisen ein intensitätsunabhängiges Minimum auf.^[67] Unterdessen zeigten andere Studien immer noch intensitätsabhängige Minima bei 1.3 μm ^[55] und 1.2 μm .^[54] Systematische Intensitäts- und Wellenlängenskalierungen wurden in Lit. [110,111] durchgeführt, um diese überraschenden Befunde zu erklären, und die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 5 gezeigt. Die experimentellen Spektren bei a) 1.17 μm und b) 1.46 μm zeigen jeweils intensitätsabhängige und -unabhängige Minima.

Dieser Befund eines intensitätsabhängigen Minimums bei kürzeren Wellenlängen und eines intensitätsunabhängigen Minimums bei längeren Wellenlängen kann durch die kombinierten Effekte von HHG aus mehreren Orbitalen und elektronischen Struktureffekten im Photorekombinations-



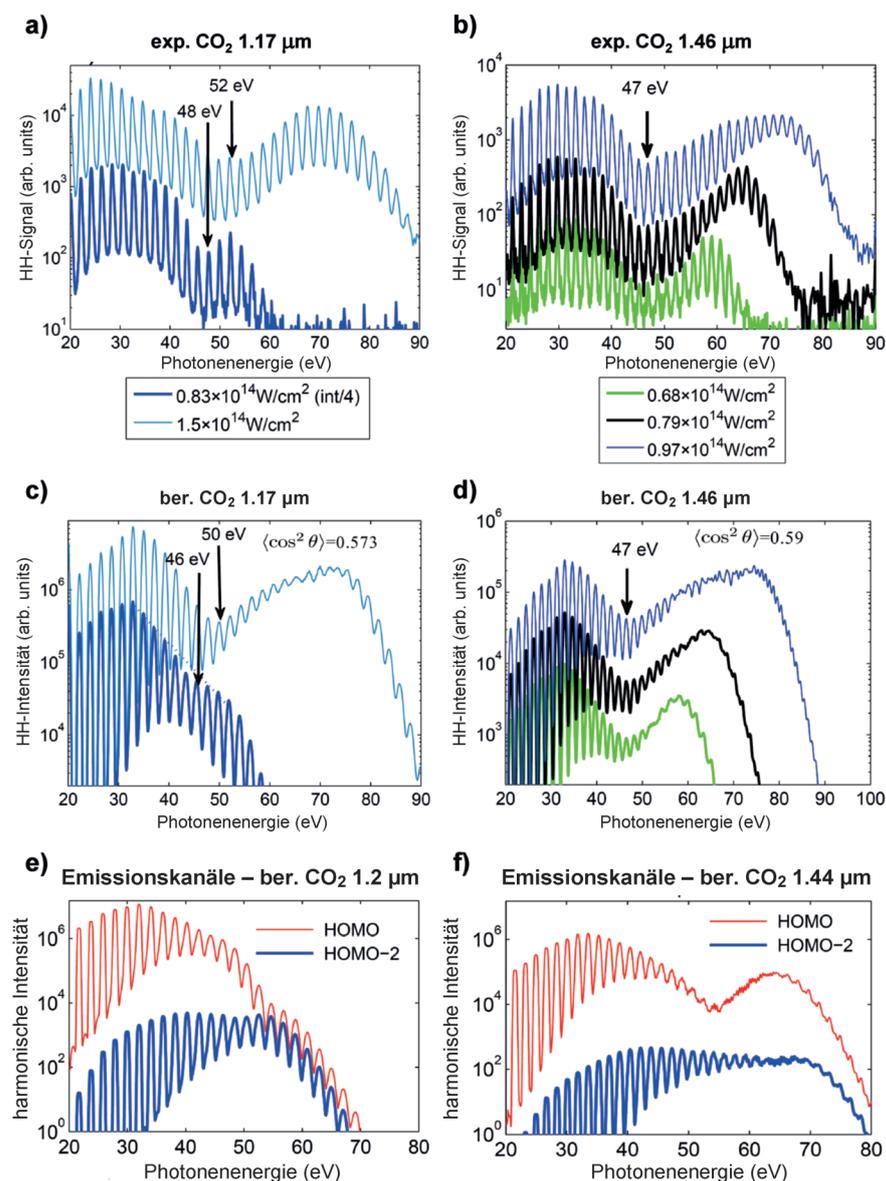


Abbildung 5. Experimentelle HHG-Spektren, die in CO_2 -Molekülen unter Verwendung von 40-fs-Laserpulsen für zwei verschiedene Intensitäten erzeugt wurden, zentriert bei a) 1.17 μm und b) 1.46 μm . c, d) Entsprechende berechnete Spektren der hohen Harmonischen. Der Grad der Ausrichtung wird in den jeweiligen Grafiken angegeben. e, f) Berechnete kanalaufgelöste HHG-Spektren für ausgerichtete CO_2 -Moleküle ($\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.5$) bei einer zentralen Wellenlänge von 1.2 μm und 1.44 μm , mit einer konstanten Pulslänge (40 fs) und Intensität ($0.8 \times 10^{14} \text{ W cm}^{-2}$).

querschnitt erklärt werden. Die elektronischen Struktureffekte sind in den Simulationen in Abbildung 5c,d durch Quantenstreurechnungen mit ePolyscat^[112,113] enthalten und reproduzieren die experimentellen Beobachtungen vollständig. Die Abbildungen 5e,f zeigen die kanalaufgelösten Beiträge des HOMO und HOMO–2 zum HHG-Spektrum, die für Laserpulse mit mittleren Wellenlängen von 1.2 μm und 1.44 μm berechnet wurden.

Für eine Wellenlänge von 1.2 μm ist die Intensität der Emission von HOMO–2 mit der von HOMO bei den höchsten emittierten Energien vergleichbar. Dies ist bei einer Wellenlänge von 1.44 μm nicht mehr der Fall, wobei der Beitrag des HOMO–2 im Vergleich zum Beitrag des HOMO

über den gesamten Spektralbereich klein bleibt. Dadurch ist der Beitrag von HOMO–2 zu klein, um die Emission des HOMO wirksam zu beeinflussen. Aus Abbildung 5f ist es offensichtlich, dass das Minimum in den Spektren, die mit 1.44 μm gemessen wurden, ausschließlich aus dem HOMO-Kanal durch eine Zwei-Zentren-Interferenz entsteht.^[63,79–81,110,111] Intensitätsabhängige Minima entstehen dagegen, wenn die höchsten emittierten Energien im HHG-Spektrum und das elektronische Strukturminimum vom HOMO energetisch nahe zusammenliegen, da das Minimum die relativen Beiträge tiefliegender Orbitale erhöht. Diese Bedingung ist im Allgemeinen für Wellenlängen kürzer als 1.4 μm im Fall von CO_2 erfüllt.

Alle Arbeiten zu CO_2 , die in diesem Abschnitt zusammengefasst sind, haben die elektronische Dynamik im Kation als quasi-feldfrei beschrieben, obwohl ein starkes Laserfeld vorhanden war, das die hohen Harmonischen erzeugte. Diese Näherung ist im speziellen Fall von CO_2 -Molekülen gerechtfertigt, die parallel zur Polarisation des Laserfeldes ausgerichtet sind, weil die elektrische Dipolkopplung zwischen dem $\tilde{X}^+ 2\Pi_g$ -Grundzustand und dem zweiten elektronisch angeregten $\tilde{B}^+ 2\Sigma_u^+$ -Zustand des Kations verschwindet. Eine weitergehende theoretische Modellierung von HHG aus CO_2 , einschließlich aller laserinduzierten Effekte, wurde kürzlich vorgestellt.^[114] Die Möglichkeit der laserinduzierten Dynamik wurde zuerst in Lit. [97] durch Elliptizitätsmessungen in N_2 angesprochen. Starkfeldionisation von N_2 kann das Kation sowohl im $\tilde{X}^+ 2\Sigma_g$ -Grundzustand wie auch im ersten elektronisch angeregten $\tilde{A}^+ 2\Pi_u^+$ -Zustand präparieren, welche je nach Ausrichtungswinkel der Moleküle durch ein Laserfeld stark gekoppelt werden können. Der Ursprung der Polarisatoneigenschaften der HHG-Spektren von Stickstoffmolekülen bleibt jedoch weiterhin umstritten und wurde auch durch rein strukturelle elektronische Effekte erklärt, die im Photorekombinationsquerschnitt des elektronischen Grundzustands des molekularen Stickstoffkations enthalten sind.^[115,75]

4. Rekonstruktion der Elektronendynamik aus den Observablen der Spektroskopie hoher Harmonischer

4.1. Quasi-feldfreie Attosekunden-Ladungsmigration in ionisiertem Iodacetylen

Der vorhergehende Abschnitt lieferte Richtlinien zur Identifizierung der Signaturen elektronischer Dynamik in

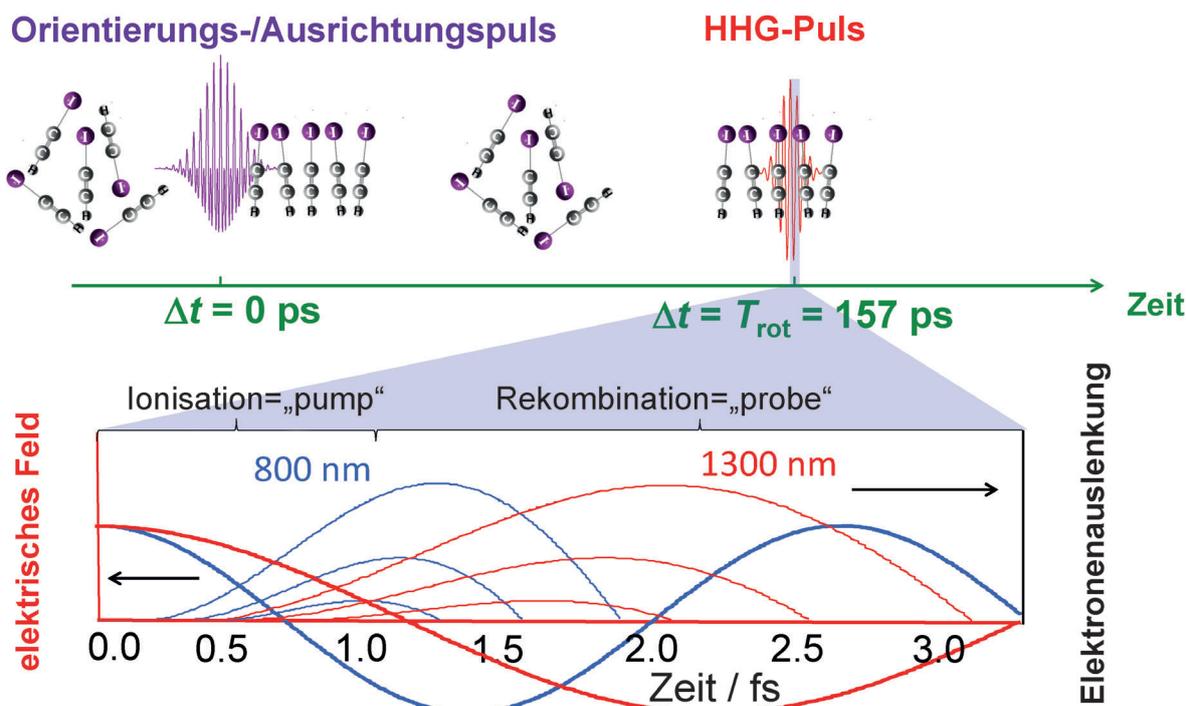


Abbildung 7. Konzept des Experiments: Die Moleküle werden mit einem Zweifarbigen-Laserpuls dynamisch orientiert. Hohe Harmonische werden nach einer Zeitverzögerung einer vollen Rotationsperiode erzeugt (obere Abbildung). Durch die Auswahl der kurzen Trajektorien (dünne Linien, untere Abbildung) wird eine eindeutige Zuordnung zwischen Umlaufzeiten und Photonenenergien im Laserfeld (dicke Linien) erzielt. Die Änderung der Wellenlänge von 800 nm (blau) auf 1300 nm (rot) ist äquivalent mit der Auswahl eines anderen Zeitfensters der Umlaufzeiten für die Kontinuumslektronen.

tensitätsmessungen von orientierten Molekülen bei 800 nm wurden durchgeführt.

Die Ladungsmigration kann numerisch vollständig rekonstruiert werden durch die Anfangs- (wie durch Ionisierung bei t' hergestellt) und Endpopulationen (zum Zeitpunkt der Photorekombination, t) sowie die Phasen der Zustände des Kations in einem numerischen Inversionsproblem unter Verwendung einer verallgemeinerten Theorie von HHG, die alle experimentellen Intensitätsverhältnisse und Phasenunterschiede zwischen den Molekülen beschreibt, die parallel oder senkrecht zum Laserfeld ausgerichtet sind. Nach dem in Abschnitt 2.2 besprochenen Lewenstein-Modell^[93] kann das HHG-Emissionsdipolmoment $\mathbf{D}(\mathbf{p}, t, t', \theta)$ verallgemeinert werden, um alle Effekte einzuschließen, welche relevant für polare Moleküle sind. Das HHG-Emissionsdipolmoment, geschrieben als eine Funktion des Elektronenimpulses \mathbf{p} , der Ionisations- und Rekombinationszeiten t' und t sowie des Orientierungswinkels θ , beträgt dann:

$$\mathbf{D}(\mathbf{p}, t, t', \theta) \propto i \sum_{if} \int_0^t dt' \int d\mathbf{p} \mathbf{d}_{\text{rec},f}(\mathbf{p}, t, \theta) c_{if}(t, t', \theta) \cdot a_{\text{EWP},i}(\mathbf{p}, t, t') C_i(t, t') r_i(t') \mathbf{d}_{\text{ion},i}(\theta). \quad (4)$$

Die Anwendung der Sattelpunktmethode auf Gleichung (4) führt zu einem Ausdruck des Dipolmoments im Frequenzbereich $\mathbf{D}(\Omega, \theta)$. Aufgrund dieser Formulierung können Ausdrücke für die Phasen und Amplituden der emittierten HHG für eine gegebene Achsenverteilung abgeleitet werden. Die

winkelgemittelten Anfangspopulationen $|r_i|^2$ sowie die endgültigen Populationen $|c_{if}|^2$ und die relativen Phasen zwischen diesen Populationen werden in einer globalen nichtlinearen Optimierung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. In Anlehnung an die Fortschritte in HHS, die in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurden, enthält die der Rekonstruktion zugrundeliegende Theorie [Gl. (4)] alle relevanten elektronischen Zustände i, f , die Kontinuumsstruktur durch die Verwendung von Streuwellen in den Matrixelementen $\mathbf{d}_{\text{rec},f}$,^[70] Kernbewegung durch Autokorrelationsfunktionen C_i abgeleitet aus Photoelektronenspektren,^[100] das Kontinuumslektronenwellenpaket $a_{\text{EWP},i}$ und die räumliche Ausrichtung der Moleküle. Die Abbildung von der Photonenergie auf die Umlaufzeit ($\tau = t - t'$) erfolgt mithilfe von Quantenelektronentrajektorien, die mit der Sattelpunktmethode^[59,93,109] erhalten wurden.

Die Rekonstruktion der Ladungsmigration für Moleküle, die senkrecht zum 800-nm-Feld ausgerichtet sind, ist in Abbildung 8a gezeigt. Die rekonstruierten Ausgangspopulationen (Abbildung 8b) stimmen gut mit Berechnungen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie^[56,119] und mit der Schwachfeld-asymptotischen Theorie überein (weak-field asymptotic theory).^[120–124] Kombiniert mit der experimentell bestimmten Anfangsphase $\Delta\varphi = \varphi_{\tilde{\lambda}^+}(\tau=0) - \varphi_{\tilde{\lambda}^-}(\tau=0)$ (Abbildung 8) zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten elektronischen Zustand des Kations wird die Ladungsmigration rekonstruiert, wie in Abbildung 8a gezeigt. Die räumliche Darstellung der Elektronendichten erfordert ferner die Berechnung von Molekülorbitalen und die

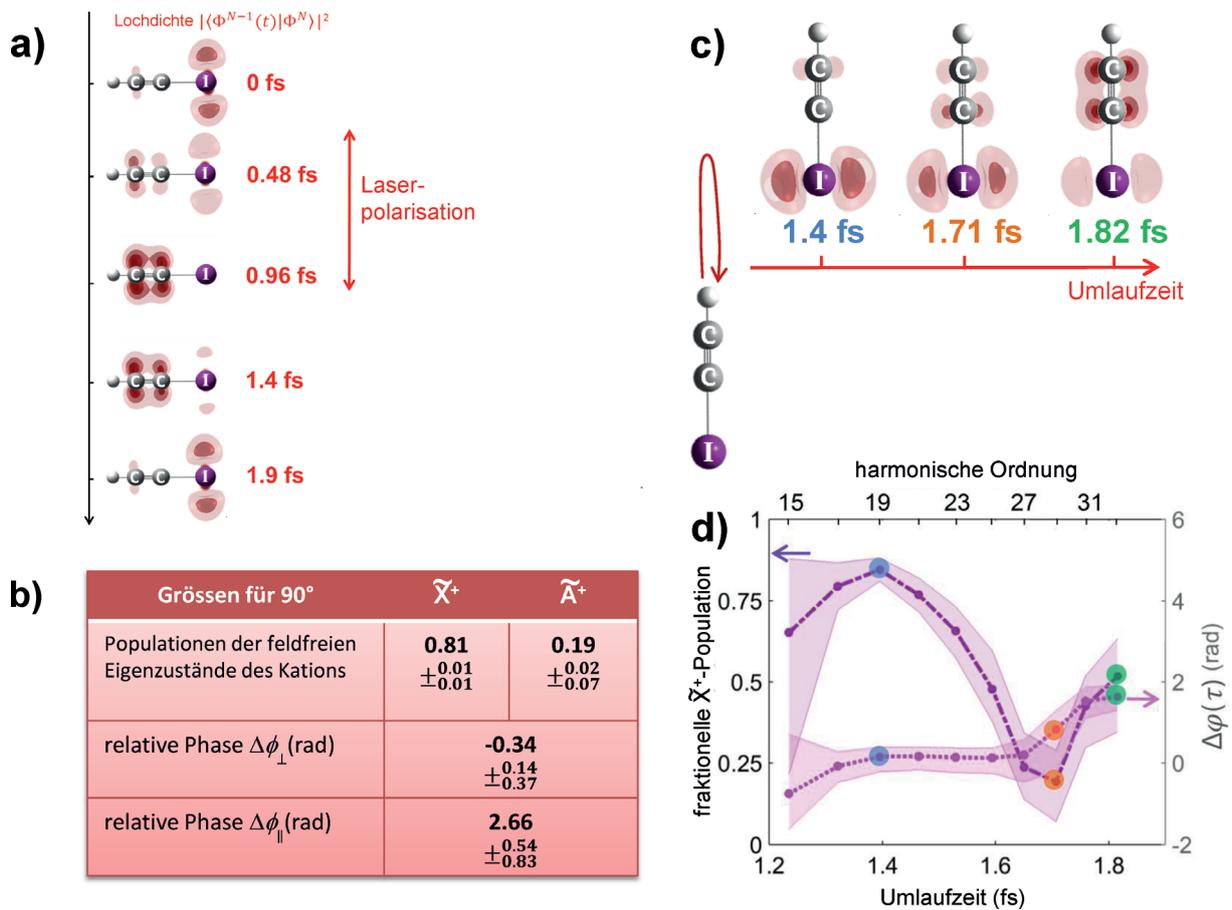


Abbildung 8. a) Die rekonstruierte Elektronendynamik wird als Funktion der Zeit nach der Ionisierung angezeigt. Rekonstruierte Werte sind gegeben für b) die Populationsamplituden $|p_i|$ ($i = \tilde{X}^+, \tilde{A}^+$) für senkrechte Ausrichtung und die relative Anfangsphase $\Delta\phi$. c) Rekonstruierte Lochdichten bei ausgewählten Umlaufzeiten und d) rekonstruierte Population des Zustands \tilde{X}^+ (strichpunktierte violette Linie, die zeitabhängige Population des \tilde{A}^+ -Zustands ist durch Normierung gegeben) und relative Phase zwischen den \tilde{X}^+ - und \tilde{A}^+ -Zuständen (gestrichelte magentafarbene Linie) für eine Wellenlänge von 1300 nm und Tunnelionisation über das Wasserstoffatom.

Kenntnis der Differenz der vertikalen Ionisationspotentiale der feldfreien Eigenzustände, welche die Oszillationsperiode von 1.85 fs bestimmt und aus der Photoelektronenspektroskopie bekannt ist.^[125] Starkfeldionisierung erzeugt ein Ein-Elektronenloch, das auf der Iodseite des Moleküls lokalisiert ist und mit dem niedrigen Ionisierungspotential und der hohen Polarisierbarkeit des Iodatoms kompatibel ist. Anschließend delocalisiert das Loch über das Molekül und lokalisiert sich dann nach 930 as auf der Acetylenseite.

Weiterhin wurde eine Differenz von ungefähr π in der relativen Anfangsphase der \tilde{X}^+ - und \tilde{A}^+ -Zustände für parallele Ausrichtung rekonstruiert (Abbildung 8b), was bedeutet, dass das Loch für parallele Ausrichtung auf der Acetylenseite erzeugt wird. Dies bedeutet, dass das Elektronenloch auf der gegenüberliegenden Seite erzeugt wird, von wo das Elektron getunnelt ist, da die Ionisierung über das Iodatom erfolgt. Das rekonstruierte Loch für parallele Ausrichtung ist konsistent mit der Ionisierung zum niedrigsten Vielelektronen-Eigenzustand des Kations in einem statischen elektrischen Feld, dessen Feldstärke der experimentellen Laserspitzenintensität entspricht.

4.2. Laserkontrolle der Ladungsmigration

Eine starke Lasersteuerung der Ladungsmigration kann durch eine Kopplung zwischen dem Laserfeld und dem Übergangsdipolmoment des Kations ausgeübt werden. Ein Dipolmoment ist im Allgemeinen eine vektorielle Größe. Aus diesem Grund bietet die Orientierung der Moleküle eine Möglichkeit, den Einfluss des Laserfeldes auf die induzierte Dynamik zu kontrollieren. Das Ausmaß der Lasersteuerung der Dynamik wird bestimmt durch die Kopplungsstärke zwischen dem Molekül und dem Laserfeld, welche wiederum durch die Feldstärke, die Energiedifferenz zwischen den Übergangsennergien des Kations und der Photonenenergie des Laserfeldes sowie den Absolutbetrag des Übergangsdipolmoments gegeben ist. Somit ermöglicht eine Änderung der Wellenlänge und der Intensität eine umfassende Lasersteuerung der laserinduzierten Elektronendynamik im Kation.

Der Grundzustand und der erste angeregte Zustand von ICCH⁺ sind durch ein großes Übergangsdipolmoment (1.35 atomare Einheiten, das entspricht 3.43 Debye) gekoppelt, das parallel zur Molekülachse liegt. So wird für die parallele

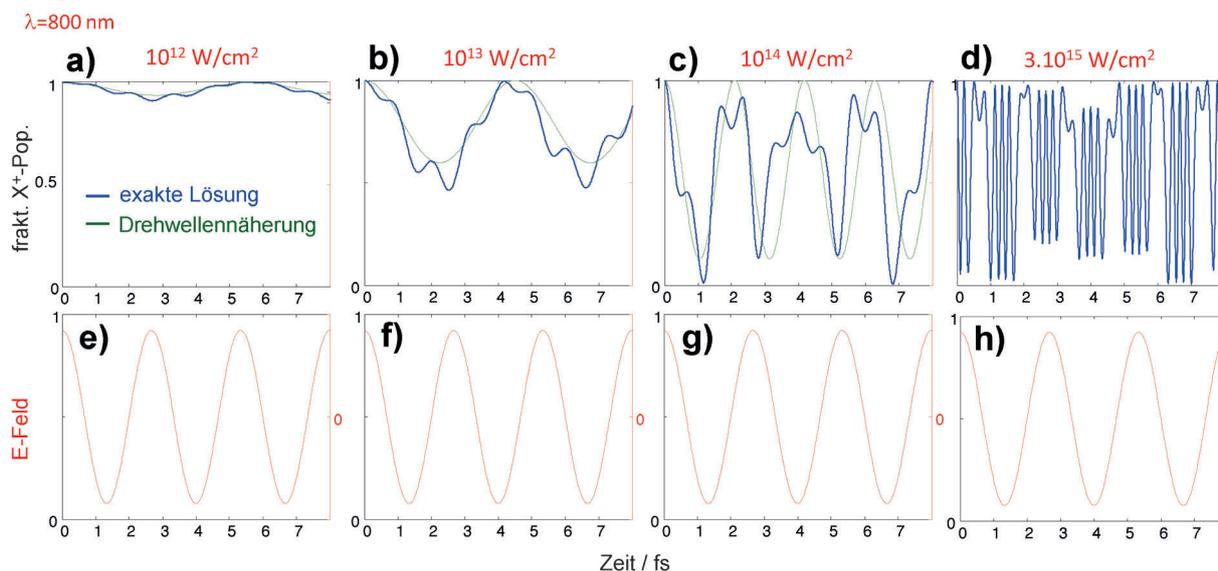


Abbildung 9. a–d) Fraktionelle Population des elektronischen Grundzustands von ICCH^+ in einem starken 800-nm-Laserfeld für parallele Ausrichtung, behandelt als Zwei-Niveau-System für unterschiedliche Intensitäten. Die blaue Linie zeigt die exakte Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, während die grüne Linie die Lösung für die RWA unter Vernachlässigung von Frequenzen höherer Ordnung im Populationstransfer ist. Das entsprechende Laserfeld ist in den Feldern (e)–(h) gezeigt.

Ausrichtung die ionisationsinduzierte Ladungsmigration durch das Laserfeld gesteuert (Abbildung 8c,d) und unterscheidet sich wesentlich von der feldfreien Evolution (Abbildung 8a). In Lit. [56] wurde die orientierungsabhängige Ladungsmigration für Wellenlängen von 800 nm und 1300 nm für Starkfeldionisation von den beiden entgegengesetzten Seiten des Moleküls rekonstruiert. Die Ergebnisse für das Tunneln von der Acetylseite und einer Wellenlänge von 1300 nm sind in Abbildung 8c,d gezeigt. Abbildung 8d zeigt die fraktionelle Population des Grundzustands \tilde{X}^+ (strichpunktierte violette Linie) und die relative Phase $\Delta\varphi(\tau) = \varphi_{\tilde{A}^+}(\tau) - \varphi_{\tilde{X}^+}(\tau)$ zwischen den \tilde{X}^+ - und \tilde{A}^+ -Zuständen (gepunktete magentarote Linie) für alle rekonstruierten Umlaufzeiten. Die Rekonstruktion ergab eine ausgeprägte Populationsübertragung durch das Laserfeld. Die fraktionelle Grundzustandspopulation steigt allmählich bis 1.4 fs an und nimmt dann wieder ab. Die Rekonstruktion zeigt ein zweites Minimum der \tilde{X}^+ -Population bei 1.7 fs und einen nachfolgenden Anstieg für längere Umlaufzeiten. Die aus den Populationen und relativen Phasen rekonstruierten Elektronenlochdichten (Abbildung 8c) demonstrieren die starke Lasersteuerung der Dynamik.

Wir diskutieren nun den Ursprung der Lasersteuerung über die Dynamik für parallele Ausrichtung genauer. Abbildung 9 zeigt die fraktionelle Grundzustandspopulation des Iodacetylens, das als Zwei-Niveau-System für verschiedene Intensitäten in einem starken 800-nm-Laserfeld behandelt wurde. Die Behandlung von ICCH^+ als ein Zwei-Niveau-System wurde in Lit. [56] verifiziert und ergab identische Ergebnisse im Vergleich zu Rechnungen, die die 10 tiefstliegenden elektronischen Zustände berücksichtigten. Für niedrige Intensitäten (10^{12} Wcm⁻², Abbildung 9a) ist die Grundzustandspopulation durch Rabi-Oszillationen gut beschrie-

ben. Die blaue Linie zeigt Ergebnisse, die durch Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (TDSE) für zwei Energieniveaus erhalten wurden. Die grüne Linie stellt das Ergebnis der „rotating-wave approximation“ (RWA) dar und oszilliert daher genau mit der Rabi-Frequenz. Diese Frequenz hängt von der Intensität des Laserfeldes, dem Dipolübergangsmoment und der Energiedifferenz zwischen der Zentralfrequenz der Laserpulse und der Übergangsenergie ab. Für höhere Intensitäten (10^{13} Wcm⁻² und 10^{14} Wcm⁻², Abbildung 9b,c) werden höhere Frequenzen in der exakten Lösung der TDSE (blaue Linie) sichtbar, welche nicht durch die RWA reproduziert werden (grüne Linie). Bei 10^{14} Wcm⁻² ist die Rabi-Frequenz der Frequenz des HHG erzeugenden Laserfeldes sehr ähnlich, was zu einer Dephasierung der Periodizität des Populationstrfers im Vergleich zur Lösung in der RWA für spätere Zeitverzögerungen führt (siehe z. B. 6–7 fs für 10^{14} Wcm⁻², Abbildung 9c). Diese Intensität ist im Wesentlichen die gleiche wie bei den in diesem Abschnitt vorgestellten Experimenten. Die starke Lasersteuerung der Dynamik ist somit eine Konsequenz des sehr intensiven Feldes, kombiniert mit einem großen Übergangsdipolmoment. Die resultierende elektronische Dynamik ist hochgradig nicht-adiabatisch, weil die Rabi-Frequenz der Laserfrequenz sehr ähnlich ist, was zu großen Abweichungen der exakten Lösung von der RWA und dem Auftreten von zusätzlichen Frequenzen in der Populationsdynamik führt. Für noch höhere Intensitäten (3×10^{15} Wcm⁻², Abbildung 9d) ist die Rabi-Frequenz viel schneller als die Oszillation des Laserfeldes und damit verantwortlich für die hochfrequenten Modulationen in der Population des Grundzustandes, welche in Abbildung 9d gezeigt sind – dieses Regime wird als „Carrier-wave Rabi flopping“ bezeichnet.

5. Perspektiven für die Dekodierung von Elektronenkorrelation durch Spektroskopie hoher Harmonischer

5.1. Analyse korrelationsinduzierter Dynamik in HHG-Spektren

Korrelationsgetriebene Ladungsmigration wurde in der Literatur ausführlich diskutiert.^[3,5,87,90,91] Hier diskutieren wir, wie Elektronenkorrelation theoretisch behandelt werden kann und schlagen einen neuen Ansatz vor, wie diese möglicherweise experimentell durch HHS identifiziert werden könnte. Bei konfigurativ gemischten Zuständen ist eine rechnerisch und konzeptionell günstige Basis für die feldfreien Eigenzustände des Kations $|\Phi^{N-1}\rangle$ eine Linearkombination von Lochkonfigurationen des neutralen Moleküls. Wir verwenden nun eine solche Linearkombination sowohl für die elektronischen Zustände des Kations, die anfänglich durch Starkfeldionisation populiert wurden [Gl. (5)]

$$|\Phi_i^{N-1}\rangle = \sum_m \beta_{i,m}^{1h} |\Phi_m^{1h}\rangle + \sum_n \beta_{i,n}^{2h1p} |\Phi_n^{2h1p}\rangle + \dots, \quad (5)$$

wie auch für die Endzustände [Gl. (6)]

$$|\Phi_f^{N-1}\rangle = \sum_k \beta_{f,k}^{1h} |\Phi_k^{1h}\rangle + \sum_l \beta_{f,l}^{2h1p} |\Phi_l^{2h1p}\rangle + \dots \quad (6)$$

Einfügen dieser Expansionen in den verallgemeinerten Ausdruck für HHG-Emission [Gl. (4)] ergibt

$$\mathbf{D}(\Omega, \theta) \propto \sum_{i,f,k,m} \beta_{f,k}^{1h} \beta_{i,m}^{1h} a_{\text{EWP},i}(\Omega) r_{i,m} \mathbf{d}_{\text{ion},m}(\theta) c_{if}(\Omega, \theta) \mathbf{d}_{\text{rec},k}(\Omega, \theta), \quad (7)$$

wo im Vergleich zu Gleichung (4) die Koeffizienten $\beta_{f,k}^{1h}$ und $\beta_{i,m}^{1h}$ auftauchen, die den relativen Anteil aller Ein-Loch-Konfigurationen beschreiben, die in der Beschreibung der Zustände des Kations erscheinen und daher repräsentativ für den Grad der Elektronenkorrelation sind. In Gleichung (7) erscheinen nur die Koeffizienten von Ein-Loch-Konfigurationen, weil alle Anregungen höherer Ordnung (z. B. 2-Loch-1-Teilchen(2h1p)-Konfigurationen) gewöhnlich kleine Ionisations- und Rekombinationsmatrixelemente aufweisen. Allgemeiner ausgedrückt ist jedes Matrixelement eines Ein-Elektronenoperators (wie der Dipoloperator) null, wenn die Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen Slater-Determinanten sind, die sich um mehr als ein Orbital unterscheiden.^[1]

Wir diskutieren nun, wie Gleichung (7) physikalisch interpretiert werden kann. Um die Diskussion transparent zu halten, gehen wir davon aus, dass eine Starkfeldionisation das Kation in einer Überlagerung des Grundzustandes und des ersten angeregten elektronischen Zustands präpariert, die hier beide formal als eine lineare Kombination von Ein-Elektronen-Löchern in HOMO (H0) und HOMO–1 (H1) des neutralen Moleküls beschrieben werden sollen. Diese Situation ähnelt dem Fall der Zwei-Loch-Mischung in der theoretischen Behandlung der Ladungsmigration.^[3,5] Photorekombination kann nun auch zu beiden Ein-Loch-Konfigurationen auftreten. Das Gleiche gilt für die Ionisierung zum Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des Kat-

ions. Dies steht im Gegensatz zu der Situation, die bei den einfacheren Molekülen (CO_2 und N_2) auftritt, die zuvor durch HHS untersucht wurden. Die Konfigurationsinteraktion würde somit zu vier Kanälen führen, welche allesamt interferierende XUV-Strahlung emittieren, wie in Abbildung 10

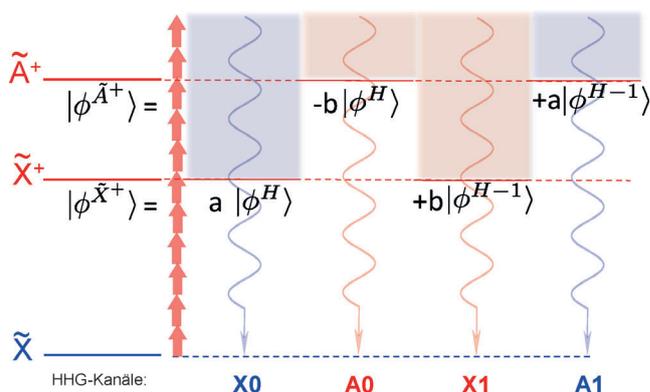


Abbildung 10. Durch Elektronenkorrelation getriebene Ladungsmigration: Konfigurationsinteraktion führt zu Kreuzkanälen im HHG-Prozess, wenn dieser in einer Einteilchenbasis formuliert wird. Ionisierung und Rekombination können daher unterschiedliche Ein-Loch-Konfigurationen miteinander verbinden. Dies führt zu vier Emissionskanälen, wenn zwei Zustände des Kations kohärent durch Starkfeldionisation populiert werden.

dargestellt. Die relativen Gewichte der Kanäle sind dann durch die relativen Starkfeldionisationsamplituden zu den Eigenzuständen sowie durch die Koeffizienten $a = \beta_{\tilde{X}^+,H0}^{1h} = \beta_{A^+,H1}^{1h}$ und $b = \beta_{\tilde{X}^+,H1}^{1h} = -\beta_{A^+,H0}^{1h}$ gegeben. Die Ionisierung zu A^+ , gefolgt von der Rekombination zum HOMO-Loch, wird als Kanal A0 bezeichnet, während Ionisierung zu \tilde{X}^+ und Rekombination zum Loch HOMO–1 Kanal X1 genannt wird. Durch diese korrelationsinduzierten Kreuzkanäle (X1 und A0) sind über den Photorekombinationsschritt unterschiedliche kationische Zustände mit den gleichen Ein-Loch-Konfigurationen verbunden. Ihre experimentelle Identifizierung wäre daher der Schlüssel zur Messung von korrelationsgesteuerter Ladungsmigration.

Eine möglicherweise sehr empfindliche Größe, um die Relevanz dieser korrelationsinduzierten HHG-Kanäle zu identifizieren, ist die Winkelabhängigkeit des harmonischen Emissionsdipols, d. h. die Winkelabhängigkeit der Phase, Amplitude und Polarisation der emittierten Strahlung. Diese Größen können durch Zwei-Quellen-Interferometrie,^[56,82,126] transiente Gitter-Spektroskopie^[75] und Ellipsometrie hoher Harmonischer^[127,128] gemessen werden. Sowohl Photorekombinations- als auch Starkfeldionisations-Matrixelemente sind winkelabhängige Größen, und alle korrelationsinduzierten Kreuzkanäle werden ihre eigene charakteristische Winkelabhängigkeit haben. Ein Vergleich zwischen einer auf Gleichung (7) basierenden Theorie und winkelaufgelösten Messungen der Intensität hoher Harmonischer sowie der Phase und Polarisation kann somit neue Informationen über die Elektronenkorrelation in Molekülen liefern. Weitere Techniken zur kontinuierlichen Weiterentwicklung von HHS werden im Ausblick diskutiert.

5.2. Elektron-Ion-Verschrankung

Sowohl der Grad der Verschrankung zwischen Elektron und Ion als auch die elektronische Kohärenz zwischen den elektronischen Zuständen des Kations sind entscheidende Größen, wenn die Lochdynamik aus HHG-Messungen bestimmt wird. Dennoch wurden diese Aspekte bisher weitgehend vernachlässigt. Wir untersuchen zuerst die Rolle der Elektron-Ion-Verschrankung und wenden uns dann der Rolle der elektronischen Kohärenz zu.

Wir betrachten die N -Elektronen-Wellenfunktion $\Psi^N(t)$ eines Moleküls nach Starkfeldionisation. Das System befindet sich allgemein in einem verschrankten Zustand, in dem z. B. die beiden niedrigsten elektronischen Zustände des Kations

$$\Psi^N(t) = \hat{A}[\Psi_{\tilde{X}^+}^{N-1}(t)\chi_{\tilde{X}^+}(t) + \Psi_{\tilde{A}^+}^{N-1}(t)\chi_{\tilde{A}^+}(t)] \quad (8)$$

betragen, wobei $\Psi_{\tilde{X}^+/\tilde{A}^+}^{N-1}(t)$ den elektronischen Zustand des Kations im Laserfeld darstellt (im Gegensatz zu $\Phi_{\tilde{X}^+/\tilde{A}^+}^{N-1}$, welche die feldfreien Zustände darstellen) und $\chi_{\tilde{X}^+/\tilde{A}^+}(t)$ die zugehörigen Eielektronen-Kontinua. Die Photorekombination von diesem Zustand zurück in den anfänglichen elektronischen Zustand des neutralen Moleküls ist für HHG-Emission verantwortlich. Eine geeignete Basis für die Eielektronen-Kontinua ist eine Partialwellenexpansion, welche beispielsweise in der Vergangenheit verwendet wurde, um den Photorekombinationsschritt in Kohlenmonoxid^[78,77] zu analysieren. Typischerweise tragen nur wenige Partialwellen mit unterschiedlichen Drehimpulsen aufgrund der Symmetrie wesentlich zum Gesamtrekombinationsmatrixelement bei. Zum Beispiel tragen ausschließlich s- und d-Wellen des Kontinuums zur Photorekombination zu einem reinen p-Orbital bei, wie es der Fall bei der HHG-Emission von Argon ist (Lit. [69] und Abschnitt 3 dieses Aufsatzes).

Jede Aussage über Eigenschaften der $N-1$ -Elektronen-Wellenfunktion des Kations $\Psi^{N-1}(t)$, oder äquivalent dazu, über das Eielektronenloch definiert als $\phi(t) = \langle \Psi^N | \Psi^{N-1}(t) \rangle$, ist nur möglich, wenn die Wellenfunktion in Gleichung (8) in eine Produktform gebracht werden kann. Dies ist im Allgemeinen nicht der Fall, wie aus Umformen von Gleichung (8) folgt:

$$\Psi^N(t) = \hat{A}[c_{\tilde{X}^+}(t)\Psi_{\tilde{X}^+}^{N-1}(t) + c_{\tilde{A}^+}(t)\Psi_{\tilde{A}^+}^{N-1}(t)]\chi_1(t) + \hat{A}[c_{\tilde{X}^+}(t)\Psi_{\tilde{X}^+}^{N-1}(t) - c_{\tilde{A}^+}(t)\Psi_{\tilde{A}^+}^{N-1}(t)]\chi_2(t) \quad (9)$$

wobei

$$\chi_1(t) = \frac{\chi_{\tilde{X}^+}(t) + \chi_{\tilde{A}^+}(t)}{2} \quad (10)$$

$$\chi_2(t) = \frac{\chi_{\tilde{X}^+}(t) - \chi_{\tilde{A}^+}(t)}{2} \quad (11)$$

Der Grad der Elektron-Loch-Verschrankung ist definiert durch das Ausmaß des Überlapps zwischen den elektronischen Kontinua $\langle \chi_{\tilde{X}^+} | \chi_{\tilde{A}^+} \rangle$, was aus den Normen der Wellenfunktionen aus Gleichung (10) und (11) hergeleitet werden kann:

$$\|\chi_1\|^2 = \frac{1 + \Re\langle \chi_{\tilde{X}^+}(t) | \chi_{\tilde{A}^+}(t) \rangle}{2} \quad (12)$$

$$\|\chi_2\|^2 = \frac{1 - \Re\langle \chi_{\tilde{X}^+}(t) | \chi_{\tilde{A}^+}(t) \rangle}{2} \quad (13)$$

Ein Nullüberlapp der Kontinua führt zu gleichen Normen $\|\chi_1\|^2 = \|\chi_2\|^2 = 0.5$, d. h. maximale Verschrankung aufgrund der Tatsache, dass Gleichung (9) nicht faktorisiert werden kann. Infolgedessen haben die beiden Zustände des Ions innerhalb der eckigen Klammern in Gleichung (9), welche durch Konstruktion orthogonal zueinander sind, die gleiche Wahrscheinlichkeitsamplitude, was bedeutet, dass die Lochdynamik völlig unbestimmt ist.

Frühere Studien zur Elektron-Loch-Dynamik konzentrierten sich auf CO_2 ^[54,82,110,111] und N_2 .^[83] Es zeigt sich, dass in all diesen Studien die Ionisationskontinua eine exakte Orthogonalität aufweisen, die durch ihre Symmetrie bestimmt ist. Die elektronischen Kontinua, welche zum harmonischen Emissionsdipolmoment beitragen, sind von σ_u -, π_u - und δ_u -Symmetrie für den $\tilde{X}^+ \Pi_g$ -Zustand (ein Elektron aus dem HOMO entfernt) von CO_2^+ und von σ_g - und π_g -Symmetrie für den $\tilde{B}^+ \Sigma_u$ -Zustand (ein Elektron aus dem HOMO-2 entfernt). In N_2 sind die Kontinuumssymmetrien σ_u und π_u für HOMO und σ_g , π_g und δ_g für HOMO-1. Folglich sind die entsprechenden Überlappintegrale $\langle \chi_{\tilde{X}^+} | \chi_{\tilde{B}^+} \rangle$ im Fall von CO_2^+ und $\langle \chi_{\tilde{X}^+} | \chi_{\tilde{A}^+} \rangle$ im Fall von N_2^+ null durch Symmetrie. Wir merken an, dass dieses Argument auch für Moleküle gilt, die weder genau parallel noch genau senkrecht zum HHG-erzeugenden Laserfeld ausgerichtet sind. In diesem Fall ist die Projektion λ des Drehimpulses des Kontinuumselektrons auf die Kernachse keine gute Quantenzahl mehr. Die Inversionssymmetrie bleibt jedoch über den gesamten Prozess erhalten, sodass die gerade/ungerade Symmetrie der beteiligten Kontinua einen verschwindenden Überlapp ergibt. Dies führt zu einer kompletten Elektron-Ion-Verschrankung und daher zu keiner Information über das Eielektronenloch im Kation und dessen zeitliche Entwicklung.

Ohne solche Symmetrieeinschränkungen und speziell bei konfigurativ gemischten Zuständen ist die Situation deutlich anders. Selbst ohne laserinduzierte Dynamik zwischen den elektronischen Zuständen überlappen die zu verschiedenen elektronischen Eigenzuständen des Kations gehörenden Kontinua. Dies kann man explizit erkennen, indem man das Dipolmoment in Gleichung (7) in die Frequenzdomäne umwandelt und es für zwei elektronische Zustände unter der Annahme expandiert, dass laserinduzierte Dynamik nicht auftritt.

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_\perp(\Omega, \theta) &\propto \sum_{i=(\tilde{X}^+, \tilde{A}^+); k=(1,2)} \beta_{f,k}^{\text{th}} r_i a_{\text{EWP},i}(\Omega) \mathbf{d}_{\text{ion},i}(\theta) \mathbf{d}_{\text{rec},k}(\Omega, \theta) \\ &= [r_{\tilde{X}^+} \mathbf{d}_{\text{ion},\tilde{X}^+} a_{\text{EWP},\tilde{X}^+}(\Omega) (a \mathbf{d}_{\text{rec,HOMO}}(\Omega, \theta) + b \mathbf{d}_{\text{rec,HOMO}-1}(\Omega, \theta)) \\ &\quad + r_{\tilde{A}^+} \mathbf{d}_{\text{ion},\tilde{A}^+} a_{\text{EWP},\tilde{A}^+}(\Omega) (-b \mathbf{d}_{\text{rec,HOMO}}(\Omega, \theta) + a \mathbf{d}_{\text{rec,HOMO}-1}(\Omega, \theta))] \end{aligned} \quad (14)$$

Dies ist die Gleichung, die Abbildung 10 zugrunde liegt. Die Ionisierung in den Grundzustand des Kations regt Ein-Loch-Konfigurationen im HOMO und HOMO-1 des neutralen Moleküls an, und das gleiche gilt für die Ionisierung in den



ersten angeregten Zustand. Es ist daher auch ersichtlich, dass der Grundzustand und der erste angeregte Zustand des Kations überlappende Kontinua haben, weil sie durch die gleichen Photorekombinationsdipole beschrieben werden ($\mathbf{d}_{\text{rec,HOMO}}(\Omega, \theta)$ und $\mathbf{d}_{\text{rec,HOMO-1}}(\Omega, \theta)$), gewichtet mit verschiedenen Koeffizienten (a und b). Das Überlappintegral $\langle \chi_{\tilde{X}^+} | \chi_{\tilde{A}^+} \rangle$ ist also nicht null, was impliziert, dass eine Aussage über die Wellenfunktion des Elektronenlochs sowie dessen Zeitentwicklung gemacht werden kann. Dieser Überlapp tritt auf, wenn die elektronischen Zustände des Kations die gleiche elektronische Symmetrie teilen und somit die gleichen Lochkonfigurationen zu ihren Wellenfunktionen beitragen. Daher können im Fall von ICCH^+ , obwohl die beiden niedrigsten elektronischen Zustände keine signifikante Lochmischung zeigen, Aussagen über die Elektron-Loch-Wellenfunktion und ihre zeitliche Entwicklung getroffen werden, da die beiden elektronischen Zustände dieselbe Symmetrie haben.

Gleichung (14) geht davon aus, dass die Photorekombinationsdipolmomente $\mathbf{d}_{\text{rec},f}$ zu den Endzuständen f des Kations als lineare Kombinationen von Dipolmomenten ausgedrückt werden können, welche Ein-Loch-Konfigurationen des Kations als Folge der Expansion der Endzustandswellenfunktion Φ_f^{N-1} des Kations in Gleichung (6) darstellen. Dies gilt für Rekombinationsdipole der Form $\mathbf{d}_{\text{rec},f}(\Omega, t) = \langle \Phi^N | \mathbf{D}^N | \Phi_f^{N-1} [\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)] \rangle$ (wobei \mathbf{D}^N der N -Elektronen-Dipoloperator ist), wobei die Kontinuumswellenfunktion durch Volkov-Zustände repräsentiert wird, welche die mathematische Form von ebenen Wellen haben. Wenn die Auswirkung des Coulomb-Potentials auf die Kontinuumszustände explizit berücksichtigt wird, kann die Beschreibung von $\mathbf{d}_{\text{rec},f}$ in Matrixelementen, die Ein-Loch-Konfigurationen entsprechen, komplizierter sein. Dieser Aspekt erfordert weitere Untersuchungen durch Multikonfigurations-Elektron-Molekül-Streurechnungen.

5.3. Elektronische Kohärenz

Der zweite Aspekt, der für die Rekonstruktion der Lochdynamik in Kationen aus den Observablen der HHG-Spektroskopie entscheidend ist, ist die gegenseitige Kohärenz der elektronischen Zustände des Kations. Alle früheren Veröffentlichungen (z.B. Lit. [82,83]) haben implizit eine maximale Kohärenz zwischen den elektronischen Zuständen angenommen. Allerdings haben sowohl Berechnungen^[129] als auch Experimente^[36,130] gezeigt, dass Starkfeldionisation selbst einfacher Atome nicht zu einer maximalen Kohärenz zwischen den elektronischen Zuständen des Kations führt. Ein einfaches allgemeines Modell zur Evaluierung des Grads der Kohärenz von elektronischen Zuständen, welche von SFI populiert wurden, wurde in Lit. [131] eingeführt. Diese Arbeit zeigte, dass die Kohärenz zwischen ionischen Zuständen, die durch SFI präpariert werden, hauptsächlich durch die zeitliche Begrenzung des Ionisationsschritts festgelegt ist. Daher stellt sich die entscheidende Frage: Ist die Spektroskopie hoher Harmonischer empfindlich bezüglich der gegenseitigen elektronischen Kohärenz elektronischer Zustände und in welchem Ausmaß ist dies der Fall?

Im Falle orthogonaler Kontinua ($\langle \chi_{\tilde{X}^+} | \chi_{\tilde{A}^+} \rangle = 0$) ist die relative Phase der kationischen Eigenzustände in Gleichung (8) undefiniert. Dies ist aus Gleichung (9) ersichtlich, wo sowohl die In-Phase- als auch die Außer-Phase-Kombinationen der beiden elektronischen Zustände durch identische Kontinuumsnormen „gewichtet“ werden. Was gilt nun für den Fall von konfigurativ gemischten Zuständen?

Bei konfigurativ gemischten Zuständen entsteht eine neue Situation. Wie in Abbildung 10 und Gleichung (14) gezeigt, führt die Konfigurationsinteraktion zu insgesamt 4 Kanälen innerhalb einer Einteilchenformulierung der Erzeugung hoher Harmonischer. Zwei Kanäle entsprechen der traditionellen Situation, dass Ionisation und Rekombination von und zu demselben Einelektronenorbital auftreten, welches den anfänglichen neutralen Zustand des Moleküls darstellt. Diese Kanäle sind in Abbildung 10 mit X0 und A1 gekennzeichnet, was bedeutet, dass Starkfeldionisation zu dem elektronischen Eigenzustand \tilde{X}^+ erfolgt, gefolgt von einer Rekombination zu HOMO, bzw. dass eine Ionisierung zu \tilde{A}^+ gefolgt von Rekombination zu HOMO-1 erfolgt. Eine Lochmischung zwischen den kationischen Zuständen eröffnet zwei zusätzliche Kanäle, die in Abwesenheit einer Konfigurationsinteraktion inaktiv sind. Diese Kanäle sind mit X1 und A0 gekennzeichnet. Sie ermöglichen, dass auf die Ionisierung in den Grundzustand des Kations die Rekombination in eine HOMO-1-Loch-Konfiguration folgt, bzw. dass die Ionisierung in den ersten angeregten Zustand zur Rekombination zu einer HOMO-1-Loch-Konfiguration führt. Die Anwesenheit dieser Kreuzkanäle ist also ein Hinweis darauf, dass die beiden Zustände überlappende Kontinua aufweisen. Folglich sind diese Kanäle empfindlich auf die gegenseitige Kohärenz zwischen den kationischen Eigenzuständen.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

In den letzten zehn Jahren wurden grundlegende Fortschritte bei der Anwendung von HHG als spektroskopische Technik zur Untersuchung der elektronischen Struktur und Dynamik erzielt. In diesem Aufsatz haben wir die Durchbrüche dieser beiden Aspekte von HHS aufgezeigt, welche neue Möglichkeiten für die Untersuchung der elektronenkorrelationsinduzierten Dynamik in Molekülen bieten. Erstens ist HHS sehr empfindlich gegenüber der elektronischen Struktur des HHG-generierenden Systems durch das Photorekombinationsdipolmoment, wie für das elektronische Strukturminimum in Argon^[69] gezeigt wurde. Ähnliche elektronische Struktureffekte wurden für molekulare Cooper-Minima^[73,74,76] und Formresonanzen^[73,75-78] untersucht und demonstriert. Zweitens bietet die eindeutige Zuordnung zwischen Elektronentrajektorien und emittierten Frequenzen ein Werkzeug zur Untersuchung der molekularen Dynamik. Dieses Konzept wurde erstmals für die Messung der Protonendynamik in H_2^+ ^[48,49] demonstriert und wurde erweitert, um die Interferenz von hohen Harmonischen zu untersuchen, die von verschiedenen kationischen Zuständen in CO_2 ^[82,110,111] und N_2 emittiert werden.^[83,97] Um diese beiden einzigartigen Merkmale von HHS zusammenzuführen – nämlich die Empfindlichkeit sowohl bezüglich der elektro-

nischen Struktur als auch der Dynamik –, war die Entwicklung eines mehrdimensionalen Messansatzes erforderlich.^[56] Der Ansatz beruhte auf der Messung der Amplituden und Phasen von ausgerichteten und orientierten Iodacetylenmolekülen bei mehreren Wellenlängen und Intensitäten. Die experimentellen Daten wurden im Rahmen einer verallgemeinerten Theorie analysiert, die es ermöglichte, die Attosekunden-Dynamik im molekularen Kation anhand der besetzten feldfreien Eigenzustände zu ermitteln. Darüber hinaus übte die Kontrolle über die Ausrichtung des Moleküls im starken Laserfeld eine umfassende Kontrolle über die Attosekunden-Elektronenladungsmigration aus. Dieses mehrdimensionale Messschema, das sich auf die Messung von Amplituden und Phasen in Lit. [56] stützte, kann auf zusätzliche Observablen erweitert werden. Dies würde die Rekonstruktion einer noch komplexeren Dynamik zulassen als die, welche in Lit. [56] vorgestellt wurde, und könnte insbesondere die Rekonstruktion von korrelationsgetriebener Elektronendynamik ermöglichen, was in der theoretischen Analyse in diesem Aufsatz skizziert wurde.

Einige Möglichkeiten für neue mehrdimensionale Messungen sollen hier diskutiert werden. Polarisationsmessungen, wie Ellipsometrie, können subtile Merkmale der laser-gesteuerten Elektronendynamik sowie ausgeprägte senkrechte Komponenten von Emissionsdipolmomenten aufdecken^[115] und dienen daher im Allgemeinen als weitere Observable in einem mehrdimensionalen Messansatz. Attosekunden-Lighthouse-Experimente^[132–138] mit orientierten Molekülen könnten direkten Zugang zu Amplituden- und Phasenasymmetrien für die verschiedenen Rekollisionsseiten orientierter Moleküle liefern. Zweifarbengetriebene HHG-Experimente^[58–60, 139–142] in Kombination mit molekularer Orientierung^[77, 78, 99, 116–118] können eine neue Observable für die Rekonstruktion liefern. Die Polarisation der zweiten Farbe kann so gewählt werden, dass sie senkrecht zu derjenigen der ersten Farbe steht, um ausschließlich Elektronentrajektorien^[59, 140] und nicht den Tunnelprozess zu modifizieren. In Kombination mit Orientierung könnten solche Experimente die seitenspezifischen Amplituden- und Phasenasymmetrien der HHG-Emission aufdecken. Eine weitere Möglichkeit, um die Elektronentrajektorien gezielt zu beeinflussen und für die Untersuchung der zeitabhängigen elektronischen Struktur zu verwenden, ist die Verwendung gegenläufig zirkular polarisierter Zweifarbenfelder. Bisher wurden solche Felder hauptsächlich dazu verwendet, um zirkular polarisierte Harmonische zu erzeugen.^[143, 144] In jüngster Zeit wurde die HHG-Spektroskopie auf der Basis von bizirkularen Laserfeldern^[145] als leistungsfähiges Messverfahren zur Abbildung von statischen und dynamischen elektronischen Symmetrien von Atomen und Molekülen eingeführt.^[161]

Schließlich verwendeten die Phasenmessungen in Lit. [56] die Interferenz von zwei getrennten Quellen hoher Harmonischer. Andere Phasenmessungen, die eher die spektralen Phasen als die winkelabhängigen Phasen charakterisieren, sind RABBIT-Messungen,^[17, 83, 146, 147] Photoelektronen-Streaking^[118, 148–152] und HHG-Experimente mit gemischten Gasen,^[153] die vor kurzem mit Zwei-Quellen-Messungen

kombiniert wurden, um die Phase als Funktion des Ausrichtungswinkels und der Photonenenergie aufzulösen.^[154]

Eine vielversprechende Erweiterung von HHS zur Untersuchung der Attosekunden-korrelationsgetriebenen Elektronendynamik ist die XUV-initiierte Erzeugung von hohen Harmonischen,^[155, 156] bei der ein XUV-Puls mit einem IR-Feld überlagert wird. Der XUV-Impuls initiiert HHG durch Einzelphotonenionisierung, und der überlappte IR-Impuls beschleunigt das Elektron und treibt es zur Rekombination mit dem Kation an. Diese Technik hat den Vorteil, dass innere Valenzzustände ionisiert werden können, die typischerweise eine starke Elektronenkorrelation aufweisen. Die in diesem Aufsatz beschriebenen Methoden können direkt auf XUV-initiierte HHG verallgemeinert werden, sodass die stark korrelierte Dynamik nach XUV-Ionisation aus den Spektren rekonstruiert werden kann. Die XUV-initiierte Erzeugung hoher Harmonischer kann aufgrund der kurzen Pulsdauern und großen Bandbreiten von Attosekunden-XUV-Pulsen auf einen sehr breiten energetischen Bereich von Zuständen zugreifen. Dies könnte die Untersuchung der schnellsten kollektiven elektronischen Dynamiken innerhalb der ersten zehn Attosekunden nach der Ionisation ermöglichen. Die einzige andere Technik, die gegenwärtig die notwendige Zeitauflösung für ein solches Experiment liefert, ist Attosekunden-Streaking, was in der Tat vor kurzem auf die Messung der energieabhängigen Phasen bei der atomaren Photoionisation und den damit verbundenen Attosekundenverzögerungen zwischen den einzelnen „shake-up“-Zuständen in Helium angewendet wurde.^[158]

Die Beobachtung von Elektronendynamik durch HHS ist eine fortgeschrittene Form der Spektroskopie, die ein gründliches theoretisches Verständnis des HHG-Prozesses und ein auf fortgeschrittener Theorie basierendes Rekonstruktionsschema erfordert. Es hat jedoch einige einzigartige Merkmale im Vergleich zu anderen Techniken. Photofragmentierungstechniken sind gut geeignet, um die Dynamik von Molekülen zu verfolgen, aber die Interpretation der Fragmentausbeuten erfordert eine detaillierte Kenntnis aller Potentialenergieflächen.^[31] Die transiente Absorptionsspektroskopie kann im Prinzip sowohl Amplituden als auch Phasen der beteiligten Eigenzustände messen,^[36] aber die beobachteten experimentellen Größen können nicht leicht auf die charakteristischen Konfigurationsmischungskoeffizienten in stark korrelierten Systemen zurückgeführt werden. Somit bietet mehrdimensionale HHS, welche eine Vielzahl von experimentellen Observablen umfasst, einen vielversprechenden Ansatz, um die komplexen und faszinierenden Phänomene korrelationsgetriebener Elektronendynamik zu erfassen.

Danksagung

Wir danken allen Mitarbeitern und Kollaborationspartnern, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danken wir F. Remacle und B. Mignolet für ihre Berechnungen der feldgetriebenen Elektronendynamik in ICCH⁺, A. Bandrauk und E. Penka-Fowe für zeitabhängige DFT-Rechnungen, O. Tolstikhin, L. Madsen und T. Morishita für ihre Berechnungen der Starkfeldionisationsraten, A. Rupenyan und J.

Schneider für ihre Beiträge zur experimentellen Arbeit, D. Baykusheva für Berechnungen der impulsiven Ausrichtungs- und Orientierungsdynamik, L. Horny für umfangreiche elektronische Strukturrechnungen und G. Grassi für die Synthese von Iodacetylen. Wir danken Sandra Jörmann für ihre sorgfältige Korrektur dieser Übersetzung. Diese Arbeit wurde durch einen ERC Starting Grant (Projekt Nr. 307270-ATTOSCOPE) und den Schweizerischen Nationalfonds (SNF) über das Nationale Kompetenzzentrum National Center of Competence in Research Molecular Ultrafast Science and Technology finanziell unterstützt. P.M.K. bedankt sich für die Unterstützung des SNF im Rahmen des Projekts P2EZP2_165252.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

-
- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, New York, **1996**.
- [2] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, *Adv. Chem. Phys.* **1986**, *65*, 115.
- [3] J. Breidbach, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3983.
- [4] W. Von Niessen, G. Bieri, J. Schirmer, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 157.
- [5] S. Lünemann, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104305.
- [6] G. S. Engel, et al., *Nature* **2007**, *446*, 782.
- [7] S. M. Falke, et al., *Science* **2014**, *344*, 1001.
- [8] T. Brixner, et al., *Nature* **2005**, *434*, 625.
- [9] P. Nuernberger, S. Ruetzel, T. Brixner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11368; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11526.
- [10] E. Romero, et al., *Nat. Phys.* **2014**, *10*, 676.
- [11] H.-G. Duan, et al., **2016**, arxiv.1610.08425.
- [12] I. Barth, J. Manz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2962; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3028.
- [13] M. Kanno, H. Kono, Y. Fujimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7995; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8163.
- [14] T. Bredtmann, J. Manz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12652; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12863.
- [15] I. Barth, J. Manz, Y. Shigeta, K. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7043.
- [16] G. Sansone, T. Pfeifer, K. Simeonidis, A. I. Kuleff, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 661.
- [17] P. M. Paul, et al., *Science* **2001**, *292*, 1689.
- [18] M. Hentschel, et al., *Nature* **2001**, *414*, 509.
- [19] P. B. Corkum, F. Krausz, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 381.
- [20] F. Krausz, M. Ivanov, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 163.
- [21] „Attosecond Spectroscopy“: H. J. Wörner, P. B. Corkum in *Handbook of High-Resolution Spectroscopy* (Hrsg.: M. Quack, F. Merkt), Wiley, New York, **2011**.
- [22] S. R. Leone, et al., *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 162.
- [23] K. Ramasesha, S. R. Leone, D. M. Neumark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *67*, 41.
- [24] S. R. Leone, D. M. Neumark, *Faraday Discuss.* **2016**, *194*, 15.
- [25] M. Drescher, et al., *Nature* **2002**, *419*, 803.
- [26] M. Uiberacker, et al., *Nature* **2007**, *446*, 627.
- [27] H. Wang, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 143002.
- [28] B. Bernhardt, et al., *Phys. Rev. A* **2014**, *89*, 023408.
- [29] C. Ott, et al., *Nature* **2014**, *516*, 374.
- [30] G. Sansone, et al., *Nature* **2010**, *465*, 763.
- [31] F. Calegari, et al., *Science* **2014**, *346*, 336.
- [32] L. Belshaw, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3751.
- [33] F. Calegari, et al., *J. Phys. B* **2016**, *49*, 142001.
- [34] F. Calegari, G. Sansone, S. Stagira, C. Vozzi, M. Nisoli, *J. Phys. B* **2016**, *49*, 062001.
- [35] Z. H. Loh, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 143601.
- [36] E. Goulielmakis, et al., *Nature* **2010**, *466*, 739.
- [37] A. Fleischer, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 113003.
- [38] H. J. Wörner, P. B. Corkum, *J. Phys. B* **2011**, *44*, 041001.
- [39] L. Fechner, N. Camus, J. Ullrich, T. Pfeifer, R. Moshhammer, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 213001.
- [40] P. M. Kraus, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 243005.
- [41] D. Baykusheva, P. M. Kraus, S. B. Zhang, N. Rohringer, H. J. Wörner, *Faraday Discuss.* **2014**, *171*, 113.
- [42] S. B. Zhang, D. Baykusheva, P. M. Kraus, H. J. Wörner, N. Rohringer, *Phys. Rev. A* **2015**, *91*, 023421.
- [43] H. Niikura, et al., *Nature* **2002**, *417*, 917.
- [44] H. Niikura, et al., *Nature* **2003**, *421*, 826.
- [45] J. L. Krause, K. J. Schafer, K. C. Kulander, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 3535.
- [46] P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 1994.
- [47] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **1965**, *20*, 1307.
- [48] M. Lein, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 053004.
- [49] S. Baker, et al., *Science* **2006**, *312*, 424.
- [50] S. Baker, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 053901.
- [51] G. N. Gibson, R. R. Freeman, T. J. McIlrath, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1230.
- [52] H. Akagi, et al., *Laser Phys.* **2009**, *19*, 1697.
- [53] X. Urbain, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 163004.
- [54] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, P. Hockett, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 233904.
- [55] R. Torres, et al., *Phys. Rev. A* **2010**, *81*, 051802.
- [56] P. M. Kraus, et al., *Science* **2015**, *350*, 790.
- [57] Y. Mairesse, et al., *Science* **2003**, *302*, 1540.
- [58] N. Dudovich, et al., *Nature Physics* **2006**, *2*, 781.
- [59] D. Shafir, et al., *Nature* **2012**, *485*, 343.
- [60] J. Zhao, M. Lein, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 043901.
- [61] M. Lein, P. P. Corso, J. P. Marangos, P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **2003**, *67*, 023819.
- [62] J. Itatani, et al., *Nature* **2004**, *432*, 867.
- [63] T. Kanai, S. Minemoto, H. Sakai, *Nature* **2005**, *435*, 470.
- [64] S. Patchkovskii, Z. Zhao, T. Brabec, D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 123003.
- [65] S. Patchkovskii, Z. Zhao, T. Brabec, D. M. Villeneuve, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 114306.
- [66] R. Santra, A. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 073906.
- [67] C. Vozzi, et al., *Nat. Phys.* **2011**, *7*, 822.
- [68] T. Morishita, A.-T. Le, Z. Chen, C. D. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 013903.
- [69] H. J. Wörner, H. Niikura, J. B. Bertrand, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 103901.
- [70] A.-T. Le, R. R. Lucchese, S. Tonzani, T. Morishita, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **2009**, *80*, 013401.
- [71] A. D. Shiner, et al., *Nat. Phys.* **2011**, *7*, 464.
- [72] S. Pabst, R. Santra, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 233005.
- [73] J. B. Bertrand, H. J. Wörner, P. Hockett, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 143001.
- [74] M. C. H. Wong, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 033006.
- [75] A. Rupenyan, J. B. Bertrand, D. M. Villeneuve, H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 033903.
- [76] X. Ren, et al., *Phys. Rev. A* **2013**, *88*, 043421.
- [77] P. M. Kraus, D. Baykusheva, H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 023001.
- [78] P. M. Kraus, D. Baykusheva, H. J. Wörner, *J. Phys. B* **2014**, *47*, 124030.



- [79] C. Vozzi, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 153902.
- [80] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J. P. Marangos, P. L. Knight, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 183903.
- [81] M. Lein, N. Hay, R. Velotta, J. P. Marangos, P. L. Knight, *Phys. Rev. A* **2002**, *66*, 023805.
- [82] O. Smirnova, et al., *Nature* **2009**, *460*, 972.
- [83] S. Haessler, et al., *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 200.
- [84] R. Weinkauff, P. Schanen, D. Yang, S. Soukara, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11255.
- [85] R. Weinkauff, et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18567.
- [86] R. Weinkauff, E. W. Schlag, T. J. Martinez, R. D. Levine, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7702.
- [87] L. Cederbaum, J. Zobeley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 205.
- [88] F. Remacle, R. D. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 6793.
- [89] I. Fleming, *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Hoboken, **2010**.
- [90] H. Hennig, J. Breidbach, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 409.
- [91] A. I. Kuleff, S. Lünemann, L. S. Cederbaum, *Chem. Phys.* **2013**, *414*, 100.
- [92] A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, *J. Phys. B* **2014**, *47*, 124002.
- [93] M. Lewenstein, P. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, P. Corkum, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2117.
- [94] A. D. Shiner, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 073902.
- [95] P. Salières, et al., *Science* **2001**, *292*, 902.
- [96] „Multielectron high harmonic generation: Simple man on a complex plane“: O. Smirnova, M. Ivanov in *Attosecond and XUV Physics*, Wiley-VCH, Weinheim **2014**, S. 201–256.
- [97] Y. Mairesse, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 213601.
- [98] A. Etches, L. B. Madsen, *J. Phys. B* **2010**, *43*, 155602.
- [99] P. M. Kraus, et al., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7039.
- [100] P. M. Kraus, H. J. Wörner, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 1445.
- [101] A.-T. Le, R. R. Lucchese, M. T. Lee, C. D. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 203001.
- [102] A.-T. Le, R. R. Lucchese, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **2010**, *82*, 023814.
- [103] C. Jin, et al., *J. Phys. B* **2011**, *44*, 095601.
- [104] C. Jin, et al., *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 013405.
- [105] A.-T. Le, R. R. Lucchese, C. D. Lin, *Phys. Rev. A* **2013**, *87*, 063406.
- [106] P. Colosimo, et al., *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 386.
- [107] J. W. Cooper, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 681.
- [108] *VUV and Soft X-Ray Photoionization* (Hrsg.: U. Becker, D. A. Shirley), Plenum, New York, **1996**.
- [109] M. V. Frolov, N. L. Manakov, T. S. Sarantseva, A. F. Starace, *J. Phys. B* **2009**, *42*, 035601.
- [110] A. Rupenyan, P. M. Kraus, J. Schneider, H. J. Wörner, *Phys. Rev. A* **2013**, *87*, 033409.
- [111] A. Rupenyan, P. M. Kraus, J. Schneider, H. J. Wörner, *Phys. Rev. A* **2013**, *87*, 031401.
- [112] F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, N. Sanna, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6464.
- [113] A. P. P. Natalense, R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5344.
- [114] B. D. Bruner, et al., *Faraday Discuss.* **2016**, *194*, 369.
- [115] A.-T. Le, C. Lin, *J. Mod. Opt.* **2011**, *58*, 1158.
- [116] S. De et al., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 153002.
- [117] E. Frumker, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 113901.
- [118] P. M. Kraus, A. Rupenyan, H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 233903.
- [119] E. F. Penka, E. Couture-Bienvenue, A. D. Bandrauk, *Phys. Rev. A* **2014**, *89*, 023414.
- [120] O. I. Tolstikhin, T. Morishita, L. B. Madsen, *Phys. Rev. A* **2011**, *84*, 053423.
- [121] O. I. Tolstikhin, T. Morishita, *Phys. Rev. A* **2012**, *86*, 043417.
- [122] L. B. Madsen, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 053404.
- [123] L. B. Madsen, F. Jensen, O. I. Tolstikhin, T. Morishita, *Phys. Rev. A* **2013**, *87*, 013406.
- [124] O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, T. Morishita, *Phys. Rev. A* **2014**, *89*, 013421.
- [125] M. Allan, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1977**, *73*, 1406.
- [126] X. Zhou, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 073902.
- [127] J. Levesque, D. Zeidler, J. P. Marangos, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 183903.
- [128] X. Zhou, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073902.
- [129] N. Rohringer, R. Santra, *Phys. Rev. A* **2009**, *79*, 053402.
- [130] A. Wirth, et al., *Science* **2011**, *334*, 195.
- [131] S. Pabst, M. Lein, H. J. Wörner, *Phys. Rev. A* **2016**, *93*, 023412.
- [132] H. Vincenti, F. Quéré, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 113904.
- [133] J. A. Wheeler, et al., *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 829.
- [134] K. T. Kim, et al., *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 651.
- [135] F. Quéré, et al., *J. Phys. B* **2014**, *47*, 124004.
- [136] F. Silva, S. M. Teichmann, S. L. Cousin, M. Hemmer, J. Biegert, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6611.
- [137] C. Zhang, G. Vampa, D. Villeneuve, P. Corkum, *J. Phys. B* **2015**, *48*, 061001.
- [138] T. Hammond, K. T. Kim, C. Zhang, D. Villeneuve, P. Corkum, *Opt. Lett.* **2015**, *40*, 1768.
- [139] D. Shafir, Y. Mairesse, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, N. Dudovich, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 412.
- [140] J. M. Dahlström, A. L'Huillier, J. Mauritsson, *J. Phys. B* **2011**, *44*, 095602.
- [141] H. Yun, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 153901.
- [142] G. Vampa, et al., *Nature* **2015**, *522*, 462.
- [143] A. Fleischer, O. Kfir, T. Diskin, P. Sidorenko, O. Cohen, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 543.
- [144] O. Kfir, et al., *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 99.
- [145] D. Baykusheva, M. S. Ahsan, N. Lin, H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 123001.
- [146] W. Boutu, et al., *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 545.
- [147] M. Huppert, I. Jordan, D. Baykusheva, A. von Conta, H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *117*, 093001.
- [148] R. Kienberger, et al., *Nature* **2004**, *427*, 817.
- [149] E. Goulielmakis, et al., *Science* **2004**, *305*, 1267.
- [150] E. Goulielmakis, et al., *Science* **2008**, *320*, 1614.
- [151] M. Schultze, et al., *Science* **2010**, *328*, 1658.
- [152] M. Sabbar, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 133001.
- [153] T. Kanai, E. J. Takahashi, Y. Nabekawa, K. Midorikawa, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 153904.
- [154] J. B. Bertrand, H. J. Wörner, P. Salières, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *Nat. Phys.* **2013**, *9*, 174.
- [155] G. Gademann, et al., *New J. Phys.* **2011**, *13*, 033002.
- [156] J. Leeuwenburgh, B. Cooper, V. Averbukh, J. P. Marangos, M. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 123002; D. Azoury et al., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1453.
- [157] J. Breidbach, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 033901.
- [158] M. Ossiander, et al., *Nat. Phys.* **2017**, *13*, 280.
- [159] S. G. Walt, N. B. Ram, N. Atala, N. Shvetsov-Shilovski, A. von Conta, D. Baykusheva, M. Lein, H. J. Wörner, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15651.
- [160] Für eine aktuelle Übersicht, siehe: H. J. Wörner et al., *Struct. Dynamics* **2017**, *4*, 061508.
- [161] D. Baykusheva, S. Brennecke, M. Lein, H. J. Wörner, *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119*, 203201.

Manuskript erhalten: 16. März 2017

Veränderte Fassung erhalten: 29. Mai 2017

Akzeptierte Fassung online: 5. Juli 2017

Endgültige Fassung online: ■■ ■■■ ■■■■

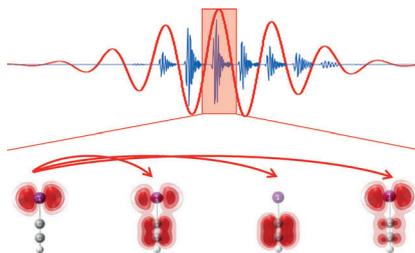
Aufsätze

Spektroskopische Methoden

P. M. Kraus,*

H. J. Wörner* ————— ■■■■-■■■■

Perspektiven für das Verständnis
fundamentaler Elektronenkorrelationen
durch Attosekundenspektroskopie



Molekülorbitale sind eines der bedeutendsten Konzepte der Chemie, das jedoch an seine Grenzen stößt, wenn starke Elektronenkorrelationen eintreten. Der Aufsatz beschreibt, wie die Erzeugung hoher Harmonischer – der Prozess zur Erzeugung von Attosekundenpulsen – verwendet werden kann, um Elektrodynamik nach Ionisation von Molekülen zu verfolgen, und wie diese Methode weiterentwickelt werden kann, um die Auswirkungen von Elektronenkorrelation auf die Dynamik zu identifizieren.