

DISS. ETH NO. 27909

# **Attosecond Coincidence Spectroscopy of Molecules and Clusters**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

**Saijoscha Heck**

M.Sc. Physics, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

born on 07.03.1993

citizen of  
Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hans Jakob Wörner, examiner

Prof. Dr. Gunnar Jeschke, co-examiner

2021

# Abstract

Electron dynamics in atomic and molecular systems happen on an attosecond ( $10^{-18}$  s) timescale. The photoionization dynamics can be measured with an interferometric approach using attosecond XUV pump and femtosecond IR probe pulses, known as Reconstruction of Attosecond Beating By Interference of two-photon Transitions (RABBIT). RABBIT is a well-established technique in which the kinetic energy of the photoelectron is measured as a function of the XUV-IR time delay. In this thesis, an extension of this method, which combines RABBIT with an electron-ion coincidence 3D momentum imaging technique, is utilized to measure photoionization delays of molecules and clusters. The results consist of fundamental discoveries that offer novel perspectives on our understanding of attosecond dynamics in molecules.

First, a direct measurement of recoil-frame angle resolved photoionization delays in the vicinity of several shape resonances of  $\text{CF}_4$  is presented in combination with full electronic-state resolution. Through this technique, new fundamental insights into the spatio-temporal photoionization dynamics of molecular shape resonances are obtained. Referencing the ionization delays of  $\text{CF}_4$  to argon, which has a similar ionization potential and is simultaneously measured, leads to almost complete cancellation of any laser-induced effects. Large delays are found in the vicinity of the shape resonance energies and can be attributed to the temporary trapping of

the electron. Further, the dependence of the ionization delays on the electron's angular emission direction in the molecular-frame of reference is studied and the asymmetries observed can be explained by the interference of partial-waves contributing to the resonance.

Next, the coincidence technique is leveraged to investigate the photoionization delays in clusters and in particular how these delays depend on the cluster size. For this, the novel methodology of attosecond size-resolved cluster spectroscopy is introduced and applied to small water clusters as well as argon clusters. In water clusters, a linear increase in ionization delays is found for cluster sizes up to 4-5 molecules. Little change towards larger clusters is observed. It is shown that these delays are proportional to the spatial extension of the created electron hole upon ionization. At first the spatial extension increases with cluster size and then partially localizes through the onset of structural disorder in larger clusters. Results presented for argon clusters indicate that the correlation between orbital delocalization and ionization time delays might be applicable more broadly.

Furthermore, the method of electron-ion coincidence enables the examination of the photoionization delays in several rare gas dimers of varying internuclear distances. Comparing the ionization delays of these dimers to their respective monomers gives rise to a signature of two-center interference. Two-center interference of the photoelectron wavepacket in homonuclear diatomics is a well studied phenomenon, but its effect on the ionization delay has so far only been investigated theoretically. Finally, the angle-resolved ionization delays in the molecular-frame of  $\text{Ne}_2$  are examined, yielding a surprising asymmetry of the delays along the molecular axis, which can only be explained through (partial) localization of the electron hole.

# Zusammenfassung

Elektronendynamiken in Atomen und Molekülen finden auf einer Zeitskala von Attosekunden ( $10^{-18}$  s) statt. Die Photoionisationsdynamik kann mit einem interferometrischen Ansatz unter Verwendung eines Attosekunden-XUV Pump-Pulses und eines Femtosekunden-IR Probe-Pulses gemessen werden. Diese Technik ist bekannt als Rekonstruktion von Attosekunden-Beating durch (By) Interferenz von Zweiphotonenübergängen (Two-photon transitions) (RABBIT). RABBIT ist eine etablierte Technik, bei der die kinetische Energie des Photoelektrons als Funktion der XUV-IR-Zeitverzögerung gemessen wird. In dieser Arbeit wird eine Erweiterung dieser Methode verwendet, die RABBIT mit einer Elektron-Ion-koinzidenten 3D-Impuls-Bildgebungstechnik kombiniert, um Photoionisations-Zeitverzögerungen von Molekülen und Clustern zu messen. Dadurch sind grundlegende Entdeckungen möglich, die neue Perspektiven für unser Verständnis der Attosekundendynamik in Molekülen bieten.

Zunächst wird eine direkte Messung von winkelaufgelösten Photoionisationszeitverzögerungen im Rückstosskoordinatensystem in der Nähe mehrerer Form-Resonanzen von  $\text{CF}_4$ , in Kombination mit voller elektronischer Zustandsauflösung präsentiert. Durch diese Technik werden grundlegende neue Einblicke in die räumlich-zeitliche Photoionisationsdynamik molekularer Form-Resonanzen gewonnen. Die Referenzierung der Ionisationszeitverzögerung

von  $\text{CF}_4$  mit Argon, welches ein ähnliches Ionisationspotential hat und gleichzeitig gemessen wurde, führt zu einer fast vollständigen Aufhebung jeglicher laserinduzierter Effekte. Grosse Zeitverzögerungen finden sich in der Nähe der Resonanzenergien und sind auf das vorübergehende Einfangen des Elektrons zurückzuführen. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Ionisationszeitverzögerungen von der Winkelemissionsrichtung der Elektronen im molekularen System untersucht und die gefundenen Asymmetrien können durch die Interferenz von Partialwellen erklärt werden, die zur Resonanz beitragen.

Als nächstes wird die Koinzidenztechnik genutzt, um die Photoionisationszeitverzögerungen in Clustern zu untersuchen und insbesondere wird untersucht, wie die Zeitverzögerungen von der Größe des Clusters abhängen. Dazu wird die neue Methodik der größen aufgelösten Attosekunden-Clusterspektroskopie vorgestellt und auf kleine Wassercluster sowie Argoncluster angewendet. In Wasserclustern findet sich eine lineare Zunahme der Ionisationszeitverzögerungen bis zu einer Grösse von 4-5 Molekülen in einem Cluster, gefolgt von einer geringen Änderung hin zu größeren Clustern. Es wird gezeigt, dass diese Verzögerungen proportional zur räumlichen Ausdehnung des erzeugten Elektronenlochs sind, die zuerst mit der Clustergröße zunimmt und dann teilweise, durch das Einsetzen struktureller Unordnung in größeren Clustern, lokalisiert wird. Die für Argoncluster präsentierten Ergebnisse zeigen, dass die Korrelation zwischen Orbitaldelokalisierung und Ionisationszeitverzögerungen möglicherweise allgemeiner anwendbar ist.

Darüber hinaus ermöglicht die Elektron-Ion-Koinzidenz die Untersuchung der Photoionisationszeitverzögerungen mehrerer Edelgasdimere mit unterschiedlichen Kernabständen. In den Ionisationszeitverzögerungen der Dimere, verglichen mit ihren jeweiligen Monomeren, findet man eine Signatur der Zwei-Zentren-Interferenz. Die Zwei-Zentren-Interferenz des Photoelektronen-Wellenpakets in homonuklearen zweiatomigen Molekülen ist ein gut untersuchtes Phänomen, aber ihr Einfluss auf die Ionisation-

szeitverzögerung wurde bisher nur theoretisch untersucht. Schliesslich werden die winkelaufgelösten Ionisationsverzögerungen im molekularen System von  $\text{Ne}_2$  untersucht, was zu einer überraschenden Asymmetrie entlang der Molekülachse führt, die nur durch eine (partielle) Lokalisierung des Elektronenlochs erklärt werden kann.