

DISS. ETH NO. 30217

Wavelength and Repetition-Rate Scaling for High-Sensitivity Attosecond Spectroscopy

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
Daniel Hammerland

MSc in Physics, University of Denver
born on 25.06.1993

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Hans Jakob Wörner, examiner
Prof. Dr. Kiyoshi Ueda, co-examiner

2024

Abstract

The time domain effects of the photoionization process occur on the scale of attoseconds. A half a century passed between the prediction of these ultrafast phenomena [1] and their first experimental verification [2]. Since then, attoscience has seen substantial growth, [3–10], but it has also struggled to explore beyond many simple atomic and molecular systems. Expansion has been hindered by poor signal-to-noise ratios and the difficulty of disentangling spectrally-overlapped oscillations in the data. This dissertation addresses these problems through two technical developments.

Historically, attosecond measurements were bottlenecked to few-kHz repetition rate. The HR-1 laser at the Extreme-Light Infrastructure Attosecond Light Pulse Source (ELI-ALPS) scales the repetition rate of experiments up to 100 kHz [11], improving signal-to-noise ratios with statistical force. Increasing the repetition rate, however, comes with high-average powers and high data flow, which are fatal to most experiments not designed with these effects in mind. The challenges of adapting an experiment to these next generation laser systems are covered, resulting in the first 100 kHz attosecond results.

To date, all ionization delay experiments have been measured using infrared sources. This thesis introduces a visible-light sourced quantum interferometer. Compared to the traditional infrared variant, the visible-light method boasts improved temporal sensitivity, dramatically improved XUV flux, and, most importantly, decreased spectral overlap. The first demonstration of visible light attosecond

interferometry uncovers the complex ionization dynamics in molecular oxygen - a system that has previously avoided measurement due to spectral overlap. The exceptional precision of these overlap-free measurements stand out in the field as they find quantitative agreement with *ab-initio* calculations.

Next, visible light attosecond interferometry is applied to CF_4 . The delays of the three valence orbitals are visible by eye in the raw data. Looking closer, the delays vary dramatically inside each of the three peaks, an effect that has never been reported in attoscience. High level calculations show that these delays have their origins in channel coupling, bond-length sensitivity, and the radial wave function dependence of the states.

With the sensitivity clearly demonstrated, the spectral resolution of the technique is demonstrated with measurements in argon. These show another new effect; the sideband peaks that encode the delay in their oscillation amplitudes also experience oscillations in their center position. A basic interpretation of these shift's origin sets the stage for future exploration of this effect. Additionally, these measurements in argon explore the effects of how Rydberg states affect the dressing process in attosecond interferometry.

The final results introduce a method for measuring ionization delays between different samples without the need for electron-ion coincidence techniques. This method is applied to allene, ethylene, and propene. These results are supported by intuitive calculations of ionization delays from 1D, 2D, and 3D boxes. The interpretation of the measured delays between ethylene and allene supports the hypothesis that ionization delays are sensitive to their original orbital's delocalization.

The thesis concludes by discussing some of the shortcomings and unsolved challenges of scaling-up repetition rates and scaling-down the source wavelength in attosecond interferometry. It suggests paths for mitigating these issues to further expand the range of samples and effects that can be understood on the attosecond time scale in the future.

Zusammenfassung

Die zeitdomänenbasierten Effekte des Photoionisationsprozesses treten auf einer Zeitskala von Attosekunden auf. Ein halbes Jahrhundert verging zwischen der Vorhersage dieser ultraschnellen Phänomene [1] und ihrer ersten experimentellen Bestätigung [2]. Seitdem hat die Attosekundenwissenschaft ein erhebliches Wachstum erlebt, [3–10], kämpfte jedoch damit, über einfache atomare und molekulare Systeme hinaus zu erforschen. Die Expansion wurde durch schlechte Signal-Rausch-Verhältnisse und die Schwierigkeit, spektral überlagerte Oszillationen in den Daten zu entwirren, behindert. Diese Dissertation adressiert diese Probleme durch zwei technische Entwicklungen.

Historisch waren Attosekundenmessungen auf eine Wiederholrate von wenigen kHz begrenzt. Der HR-1-Laser an der Extreme-Light Infrastructure Attosecond Light Pulse Source (ELI-ALPS) skaliert die Wiederholrate der Experimente auf bis zu 100 kHz [11], was die Signal-Rausch-Verhältnisse durch grössere Datenmengen verbessert. Die Erhöhung der Wiederholrate geht jedoch mit hohen Durchschnittsleistungen und hohem Datenfluss einher, was für die meisten Experimente, die nicht für diese Effekte konzipiert wurden, fatal ist. Die Herausforderungen bei der Anpassung eines Experiments an diese Lasersysteme der nächsten Generation werden behandelt, was zu den ersten 100 kHz Attosekunden-Ergebnissen führt.

Bisher wurden alle Ionisationsverzögerungsexperimente mit Infrarotquellen durchgeführt. Diese Arbeit führt ein Quanteninterferometer mit sichtbarem Licht ein. Im Vergleich zur traditionellen Infrarotvariante bietet die Methode mit sichtbarem Licht eine verbesserte zeitliche Empfindlichkeit, deutlich erhöhten XUV-Fluss und vor allem eine verringerte spektrale Überlappung. Die erste Demonstration von Attosekunden-Interferometrie mit sichtbarem Licht deckt die komplexen Ionisationsdynamiken in molekularem Sauerstoff auf – einem System, das bisher aufgrund spektraler Überlappungen nicht gemessen wurde. Die außergewöhnliche Präzision dieser überlappungsfreien Messungen sticht im Feld hervor, da sie quantitative Übereinstimmungen mit *ab-initio* Berechnungen finden.

Anschließend wird die Attosekunden-Interferometrie mit sichtbarem Licht auf CF_4 angewendet. Die Verzögerungen der drei Valenzorbitale sind mit bloßem Auge in den Rohdaten sichtbar. Bei näherer Betrachtung variieren die Verzögerungen dramatisch innerhalb der einzelnen Peaks, ein Effekt, der in der Attowissenschaft noch nie berichtet wurde. Berechnungen von höchstem Niveau zeigen, dass diese Verzögerungen ihre Ursprünge in Kanalkopplungen, Bindungslängenempfindlichkeit und der radialen Wellenfunktionsabhängigkeit der Zustände haben.

Mit der deutlich demonstrierten Empfindlichkeit wird die spektrale Auflösung der Technik durch Messungen in Argon demonstriert. Diese zeigen einen weiteren neuen Effekt; die Seitenbandpeaks, die die Verzögerung in ihren Schwingungsamplituden kodieren, erfahren auch Schwingungen in ihrer Mittelposition. Eine grundlegende Interpretation der Ursprünge dieser Verschiebungen ebnet den Weg für zukünftige Untersuchungen dieses Effekts. Zusätzlich erforschen diese Messungen in Argon die Auswirkungen, wie Rydberg-Zustände den Dressing-Prozess in der Attosekunden-Interferometrie beeinflussen.

Die abschließenden Ergebnisse führen eine Methode zur Messung von Ionisationsverzögerungen zwischen verschiedenen Proben ein, ohne dass Techniken der Elektron-Ion-Koinzidenz benötigt wer-

den. Diese Methode wird auf Allene und Ethylen angewandt. Diese Ergebnisse werden durch intuitive Berechnungen der Ionisationsverzögerungen aus 1D-, 2D- und 3D-Boxen unterstützt. Die Interpretation der gemessenen Verzögerungen unterstützt die Hypothese, dass Ionisationsverzögerungen empfindlich auf die Delokalisierung ihrer ursprünglichen Orbitale reagieren.

Die Arbeit schließt mit einer Diskussion einiger Unzulänglichkeiten und ungelöster Herausforderungen bei der Skalierung der Wiederholraten und der Reduzierung der Wellenlänge der Quelle in der Attosekunden-Interferometrie. Es werden Wege vorgeschlagen, diese Probleme zu mildern, um das Verständnis einer größeren Bandbreite von Proben und Effekten auf der Attosekunden-Zeitskala in der Zukunft zu erweitern.