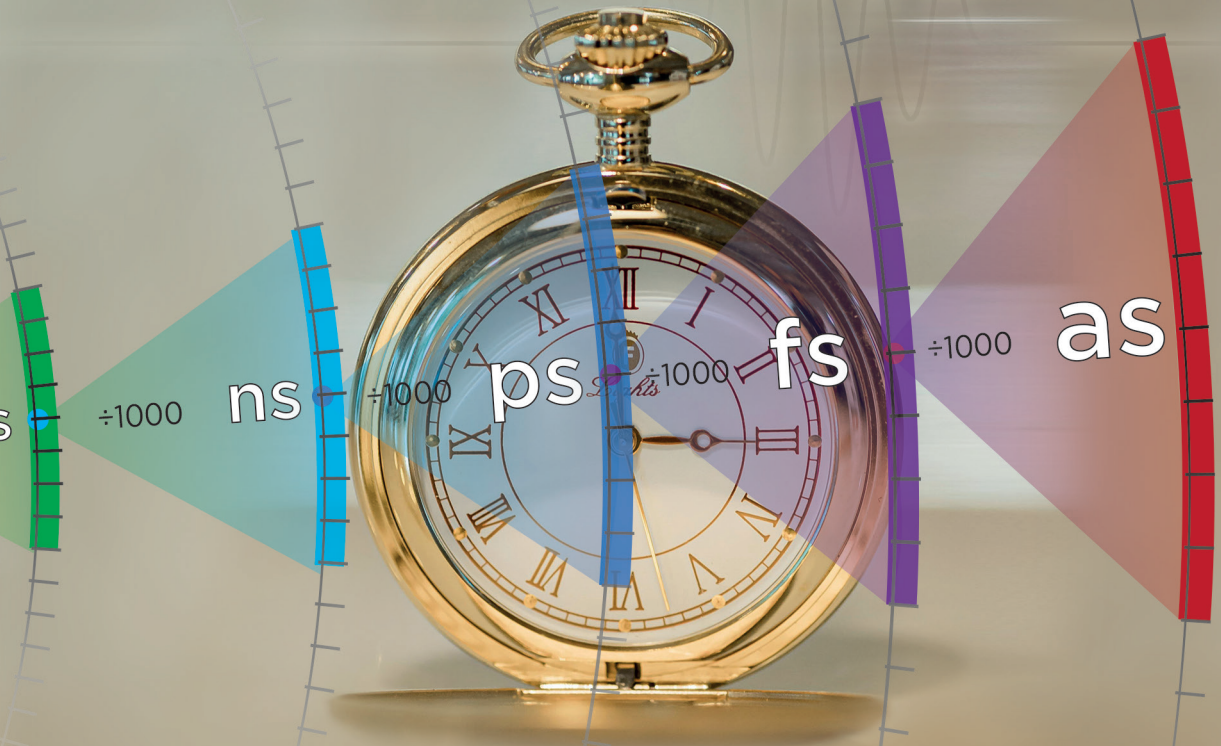


KOSMOS

attofysik

SVENSKA FYSIKERSAMFUNDETS ÅRSBOK 2025



HUR KAN TIDER FÖR JONISATION AV ATOMER STUDERAS?

© JAN MARCUS DAHLSTRÖM OCH EVA LINDROTH



Artikeln publiceras under Creative Commons-lisensen CC BY-NC-SA 4.0
För bildmaterial med källhänvisning gäller samma upphovsrättsliga regler som för källan.

f SVENSKA
FYSIKER
SAMFUNDET

Extremt korta laserpulser öppnar möjligheter att studera extremt snabba fenomen. Då en atom exciteras, eller joniseras, talar man i allmänhet om tillstånden "innan jonisationen" och "efter jonisationen". Jan Marcus Dahlström och Eva Lindroth berättar här om hur vi nu kan studera vad som egentligen försiggår under pågående jonisation.



Eva Lindroth

är professor i fysik vid Stockholms universitet och hedersdoktor vid Lunds tekniska högskola. Hon startade sin akademiska bana vid Göteborgs universitet och har också varit verksam vid University of Oxford. Hennes forskningsområde är teoretisk atomfysik med fokus på mångpartikelberäkningar, ofta i nära anslutning till experiment. Under senare år har hon speciellt intresserat sig för hur elektrondynamik kan studeras med hjälp av korta laserpulser.

Jan Marcus Dahlström

är universitetslektor och Wallenberg Academy Fellow vid Lunds universitet. Han disputerade inom atomfysik med professor Anne L'Huillier som handledare och arbetar nu på avdelningen för matematisk fysik. Han har tidigare varit verksam vid Stockholms universitet och vid centret för fri-elektron-laser-fysik (CFEL) i Hamburg. Han är expert på ultrasnabba processer i gränslandet mellan klassisk och kvantmekanisk fysik, där han på senare år har forskat på hur kvantsammanflätning av elektroner och joner kan kontrolleras med starka laserfält.

Bilden: Då ljus med hög energi träffar en atom kan en eller flera elektroner slungas ut med olika energier, precis som spelkuler som kastas iväg med olika hastigheter.

Hur kan tider för jonisation av atomer studeras?

— *Mät aldrig något annat än frekvenser!*

Enligt Theodor W. Hänsch var detta en uppmaning som Arthur Schawlow gav sina studenter vid Stanford University. Tanken är god av flera anledningar. För det första är det möjligt att enkelt räkna svängningar för en signal över en viss tid och därför är det möjligt att utföra systematiska frekvensmätningar. Sedan upptäckten av *frekvenskammen*, som gav Hänsch Nobelpriset i fysik 2005, har vår förmåga att mäta frekvenser ökat ytterligare med hjälp av korta laserpulser, vilket i sin tur gjort det möjligt att skapa än mer stabila atomklockor. För det andra har frekvensmätningar också fundamentala fördelar. Att mäta en frekvens från ett kvantmekaniskt system, till exempel från en atom eller en molekyl, innebär att man mäter skillnaden i energi mellan två kvanttillstånd. Energi är en observabel inom kvantmekaniken, eftersom dess värde fås som egenvärde till systemets Hamiltonoperator. Även om det inte finns någon absolut energiskala, E , så kan energiskillnader bestämmas och relateras till frekvenser enligt:

$$\Delta E = hf \quad , \quad (1)$$

där Plancks konstant, $h = 2\pi\hbar$, anger övergången mellan klassisk och kvantmekanisk fysik. Det är naturligt att fråga sig *om* och *hur* det kan vara möjligt att utföra noggranna mätningar av kvantmekaniska system på andra sätt som inte relaterar till energiskillnader. En frågeställning som utgör själva grunden för vår artikel och forskning som bedrivs inom ämnet *attosekundsphysik*.

System utan väldefinierade energier

Hur kan man studera kvantmekaniska system som saknar väldefinierade energier? Exciterade kvantmekaniska tillstånd, till exempel en atom i ett Rydbergstillstånd, kan existera en viss tid innan den återgår till grundtillståndet eller sönderfaller. Inversen av livstiden ger en naturlig bredd för den kvantmekaniska övergången och dess frigjorda energi. Ofta är denna bredd mycket mindre än energin för övergången och då är traditionell spektroskopi och frekvensmätningar bra. Om den inversa livstiden istället är större än energin för övergången, eller större än skillnaden i energi mellan olika exciterade tillstånd, behövs andra mätmetoder för att erhålla mer information. Vid partikelkollisioner passerar partiklarna fort förbi varandra. Då används *tvärsnitt* för att beskriva sannolikheten för spridning som funktion av de ingående och utgående partiklarnas rörelsemängder. Teorin bygger på Fermis gyllene regel för kvantövergångar och ger därför information om reaktionernas slutgiltiga produkter, men inte vad som händer under tiden partiklarna, till exempel två elektroner, möts i kollisionen. På detta sätt är tvärsnittsmätningar av kollisioner som att få data dragen ur en svart låda.

— *Är det möjligt att utföra mätningar av kvantmekaniska reaktioner på samma tidsskala som partiklarnas egen rörelse?*

Denna fråga började undersökas efter upptäckten av attosekundspulser i början av 2000-talet. En attosekundspuls, eller *attopuls*, är en elektromagnetisk puls kortare än en femtosekund ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Fysikaliskt innebär detta att dess tidsutsträckning är kortare än svängningstiden för synligt ljus — som exempel har grönt ljus perioden $1,8 \text{ fs}$. Tidsskalan för en elektrons rörelse är inte entydig, eftersom den beror på elektronens egen rörelsemängd och det omgivande systemet. Inom attofysiken syftar denna terminologi på rörelsen för en elektron bunden i en väteatom. En enkel klassisk beräkning visar att det tar 152 as ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) för elektronen att färdas ett varv runt kärnan på en cirkulär bana vid Bohrradien ($1 a_0 = 5,29 \times 10^{-11} \text{ m}$). Det kvantmekaniska medelvärdet, eller *förväntansvärdet*, av rörelsemängden är noll för väteatomens elektron i dess grundtillstånd, men det betyder inte att den inte har rörelseenergi (enligt virialsatsen). Senare i denna artikel kommer vi att diskutera hur elektronrörelse kan definieras som vågpaket, och hur dessa kan fördröjas i tiden, enligt kvantmekaniken.

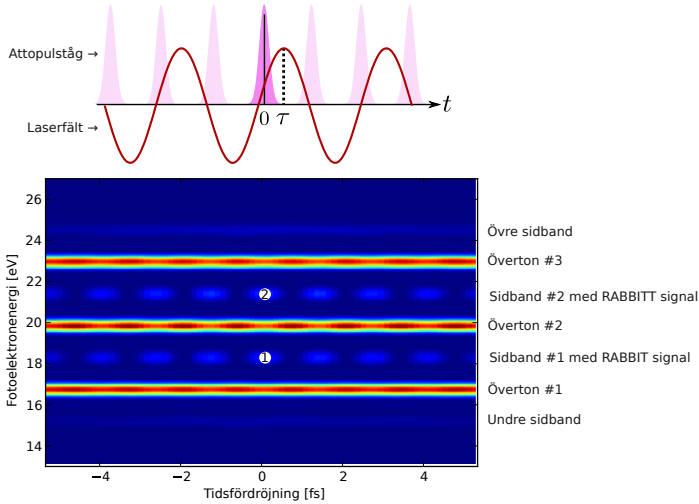
Attopulser har flera unika egenskaper och skapas vid *övertongenerering* då atomer utsätts för intensivt laserljus vid synlig eller infraröd våglängd. Periodtiden för svängningarna i attopulsen måste vara kortare än attopulsen själv. Om detta inte vore fallet skulle attopulsen genast absorberas via acceleration av partiklar i omgivningen. Detta medför att attopulser endast kan innehålla ljus med kort våglängd, som extremt ultraviolett eller röntgenstrålning.

Även om övertongenerering upptäcktes experimentellt av Anne L’Huillier i slutet av 1980-talet, var det då inte alls självklart att dessa övertoner kunde skapa korta attopulser. Det var en forskargrupp ledd av Pierre Agostini som 2001 var först med att detektera tidsstrukturen hos attopulser. Deras mätmetod kallas *RABBITT* och är paradoxalt nog en mätmetod som är definierad i energidomänen. Principen bygger på fotoelektroninterferens, som åstadkoms genom att låta elektroner absorbera eller emittera laserfotoner samtidigt som de frigörs genom fotojonisering med övertonerna. Det handlar om icke-linjära växelverkningar mellan ljus och materia och deras kvantmekaniska interferensfenomen. Akronymen RABBITT står för “*Reconstruction of Attosecond Beating By Two-Photon Transitions*”, det vill säga ett återskapande av attopulsernas faser genom studier av interferensmönster från olika fotoelektronövergångar. Informationen om attopulsernas tidsstruktur finns mellan övertonerna i de så kallade sidbanden, se figur 1.

Mätning av attosekundspulser och dess tolkningar

RABBITT-mätningarna visade att strålningen från övertongenerering var koherent och att den innehöll attopulser som var cirka 250 as långa. Pulserna var dock inte isolerade, utan kom istället i ”tåg” med flera attopulser. Pulstågen innehöll ofta mer än 10 attopulser, eftersom de laserfält som användes vid övertongenerering bestod av pulser längre än 10 fs (laserfältet är cirka 5 perioder långt och det sker två genereringar per period). En naturlig fråga som uppkommer vid RABBITT-mätningar är om dessa ”attotåg” medför nackdelar vid studier av tidupplösta kvantmekaniska reaktioner?

Kompletterande experimentella mätningar från en annan forskargrupp, ledd av Ferenc Krausz, visade snart att det gick att isolera enstaka attopulser. Detta genombrott uppnåddes med ännu kortare laserpulser och genom att använda spektrala högpas-



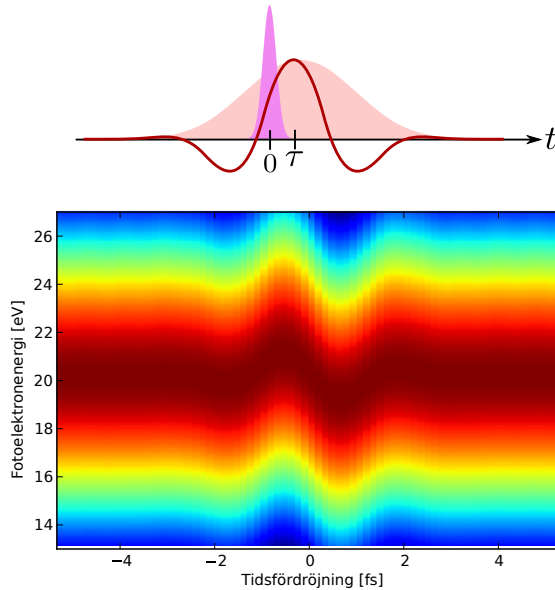
Figur 1: Mätmetoden RABBITT utnyttjar fotoelektroninterferens för att bestämma övertonernas faser. I detta exempel används tre övertoner som genererar tre fotoelektronenergier (se överton 1, 2 och 3). Svaga sidband skapas genom att fotoelektronen absorberar eller emitterar en laserfoton. De sidband som ligger mellan två övertoner (se sidband 1 och 2) oscillerar över fördröjningen mellan övertonerna och laserfältet (x -axeln). Denna svängning ger information om attopulsernas tidsstruktur (se vita prickar med siffrorna 1 och 2 som anger tid för de två olika sidbanden). Det sidband som ligger över eller under övertonerna uppvisar inga svängningar eftersom det bara finns en kvantväg genom absorption eller emission av en laserfoton. Signalen i RABBITT uppstår alltså genom ett kvantmekaniskt interferensfenomen där elektronen kan ta två olika vägar till ett givet sidband [datan i figuren är genererad med hjälp av s.k. Keldysh-Faisal-Reiss (KFR) teori].

filter. Till skillnad från Agostini använde Krausz en typ av mätmetod som kallas en attosekundsspridningskamera. Den grundläggande idén bakom spridningskameran är mycket intuitiv och kan enkelt förstås med Newtons kraftlagar,

$$\Delta v = v(t_f) - v(t_i) = \int_{t_i}^{t_f} F(t) dt = \int_{t_i}^{t_f} qE(t) dt \quad , \quad (2)$$

där Δv är hastighetsändringen orsakad av kraften $F(t)$. För en partikel med laddning q är kraften proportionell mot laserfältets svängande elektriska fält $E(t)$. Hastigheten beror på elektronens

exakta *jonisationstid*, t_i , vilken bestäms av attopulsens synkronisering av laserfältets svängningar, $E(t)$. I detta fall beskrivs inte spridningen av elektronen med absorption av fotoner (som i RABBITT), utan istället av den tidsupplösta kraften från laserfältet. Typisk data från en attosekundsspridningskamera ges i figur 2. Tolkningen av denna typ av experiment som en direkt mätning av ”jonisationstider”, öppnade upp forskningsfältet för vidare studier av tider för kvantmekaniska reaktioner.¹



Figur 2: Attosekundsspridningskameror utnyttjar att fotoelektroner, som skapas vid jonisation av atomer med en attopuls, kan drivas av ett laserfält med det svängande elektriska fältet $E(t)$. Detta innebär att laserfältets oscillationer kan mätas med hjälp av attopulser. Attopulsens egen tidsprofil kan också återskapas genom mer avancerad analys av spektrogrammet, en metod som går under namnet FROG-CRAB (Frequency Resolved Optical Gating Complete Reconstruction of Attosecond Beating) [datan i figuren är genererad med hjälp av Keldysh-Faisal-Reiss (KFR) teori].

Det första stora genombrottet med spridningskameran var när isolerade attopulser kunde användas för att direkt mäta det

¹Detta följer ur Keldysh-Faisal-Reiss (KFR) teori, där växelverknningar mellan elektron och jon ej inkluderas. Elektronen anses då vara fri efter jonisation av atomen via attopulsens och drivs endast vidare av det starka laserfältet.

elektriska fältet från en laserpuls, se figur 2.² Det finns nu många olika idéer kring hur attopulser kan genereras, manipuleras och mätas, och detta har banat vägen för frågor om hur dessa pulser skulle kunna användas för att utföra nya typer av precisionsmätningar av kvantsystem. Bland visionärerna fanns Ahmed M. Zewail, femtokemins fader, som diskuterade deras tillämpningar, bland annat i sin Nobelföreläsning från 2000, långt före attofysikens verkliga genombrott.

Faser för kvantmekaniska övergångar

Sannolikheten för en övergång ges, enligt Fermis gyllene regel, av kvadraten av absolutbeloppet för matriselementet för övergången, $P_{fi} \propto |M_{fi}|^2$. Matriselementet är ett komplext tal som beskriver den kvantmekaniska övergången från ursprungstillståndet i till det slutgiltiga tillståndet f . Sannolikheten för övergången beror inte på matriselementets fas. Även om vågfunktionens absoluta fas inte kan mätas kan utfall av experiment påverkas och kontrolleras av olika *relativa* faser, då partikeln tar olika vägar och interfererar likt en våg.³ Vid RABBITT-mätningar kan elektroner ta olika vägar till samma sluttillstånd och interferensfenomen uppstår. En bra analogi, som inte involverar icke-linjära ljus-materieövergångar, är *Youngs dubbelspalt* för ljus,

$$P = |a+b|^2 = |a|^2 + |b|^2 + 2|a||b| \cos \Delta\phi \quad , \quad (3)$$

där ljuset tar två olika vägar och beskrivas med de komplexa talen a och b . Fasskillnaden mellan b och a kallas $\Delta\phi$ och ger upphov till fysikaliska interferenseffekter, så som konstruktiv eller destruktiv interferens. Det är relativa fasskillnader som är viktiga för resultat av fysikaliska mätningar. Det är tillåtet att fritt välja den absoluta fasen på vågfunktionen för det kvantmekaniska systemet, men alla kvantmekaniska ”vägar” (komplexa amplituder) måste summeras innan kvadreringen, enligt Borns regel inom kvantmekaniken.

Fotojonisation och spektroskopi

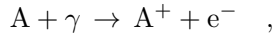
Inom attofysiken studeras ofta *fotojonisation*, eftersom fria elektroner kan manipuleras med hjälp av laserfält då de lämnar jonerna.

²Mer precis är det integralen av det elektriska fältet som mäts, enligt ekvation (2), vilket ofta benämns som dess vektorpotential: $A(t) = - \int^t E(t') dt'$.

³Se till exempel Feynmans vägintegralformulering av kvantmekaniken.

Om jonens tillstånd, eller elektronens riktning, ej upplöses i experimentet adderas alla dessa möjligheter inkoherent (de komplexa amplituderna kvadreras före addition).

I traditionell fotoelektronspektroskopi absorberas en foton, γ , och en fotoelektron, e^- , genereras enligt:



där energiprincipen medför att

$$E_f - E_i = hf \quad ,$$

enligt den elektriska dipolapproximationen (då rörelsemängden för en fotonen kan anses försumbar). I detta fall representerar nedsänkt "i" atomens grundtillstånd och nedsänkt "f" ett kombinerat sluttillstånd för fotoelektronens kontinuum och jonens interna tillstånd. Till skillnad från energiövergångarna mellan diskreta tillstånd, se ekvation (1), är fotoelektronen fri och E_f linjärt beroende av fältets frekvens, f . Fotoelektronspektroskopi handlar i grunden om att mäta elektronens kinetiska energi med hög noggrannhet, vilket kan ge information om atomens bindningsenergi. Utnyttjandet av energiprincipen kräver att frekvensen på det elektromagnetiska fältet, f , är välbestämd på förhand. Övriga frihetsgrader, så som fotoelektronens rörelsemängdsmoment, är också avgörande för en kvantitativ beskrivning av fotojonisation, men detta diskuteras ej vidare i denna text.

Mätning av tider för fotojonisation

De två kvantvägarna till sidbanden som förekommer i Agostinis RABBITT-experiment är absorption eller emission av en laserfoton från två olika udda övertoner: $(2n - 1)$ och $(2n + 1)$. Energiprincipen ger då en gemensam sidbandsenergi,

$$E_f - E_i = (2n - 1)hf \underbrace{+ hf}_{\text{absorption}} = (2n + 1)hf \underbrace{- hf}_{\text{emission}} = 2nhf \quad .$$

Elektronen kan antingen absorbera en udda överton med lägre fotonenergi och sedan absorbera en laserfoton, eller först absorbera en mer energetisk udda överton och därefter emittera en laserfoton. Dessa två vägar till samma sluttillstånd resulterar i ett interferensfenomen, likt Youngs dubbelspalt. Olika sidband kan uppvisa olika fördröjningar vilket antyder att de olika övertonerna

kommer med ett individuellt ”kvitter” (eng: *chirp*).⁴ Denna modulation kan observeras genom att medvetet kontrollera laserfältets oscillationer med fasen $\varphi = \omega\tau$, där τ är motsvarande tidsfördröjning av laserfältet. I experiment med laserpulser är detta (nästan) ekvivalent med att fördröja hela laserpulsen med en skjutbar spegel eller annat optiskt element som genererar en kontrollerbar väglängd för ljuset som ändras mindre än en synlig väglängd (se faktaruta 1).

Faktaruta 1

Modulation av sidbanden i RABBITT ger information om spektrala fasskillnader mellan två intilliggande udda övertoner, $\Delta\phi = \phi_{2n+1} - \phi_{2n-1}$. Denna fasskillnad är relaterad till en ”gruppfördröjning” (eng. *group delay*, GD) som anger attopulsens ankomsttid,

$$\tau_{GD} = \frac{d\phi}{d\omega} \approx \frac{\Delta\phi}{2\omega} ,$$

där det sista ledet är den finita differensapproximationen för attopulståget, och där vinkelfrekvensen definieras som $\omega = 2\pi f$. Grupp-hastighet diskuteras vidare i nästa avsnitt. Vi kan sedan använda Eulers formel för att enkelt se de olika inducerade fasändringarna för emission- och absorptionsprocesserna för ett tidsfördröjt laserfält,

$$E_{\omega}(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi) = \frac{E_0}{2} \left[\underbrace{e^{+i(\omega t + \varphi)}}_{\text{emission}} + \underbrace{e^{-i(\omega t + \varphi)}}_{\text{absorption}} \right] .$$

Anledningen till att fasen på laserfältet spelar en så viktig roll i RABBITT är att absorption och emission ger olika fasförändrade vägar, $ae^{-i\varphi}$ och $be^{+i\varphi}$ i ekvation (3), för respektive absorption- och emissionsprocesser, i analogi med Youngs dubbelspalt. Oscillationerna för sidbanden i RABBITT som visades i figur 1 följer alltså av att fasen på laserfältet ändras enligt:

$$P_{SB}(\varphi) = \alpha + \beta \cos(2\varphi - \Delta\phi_{XUV} - \Delta\phi_{atom}) , \quad (4)$$

där $\Delta\phi_{XUV}$ är fasskillnaden mellan de två övertonerna och $\Delta\phi_{atom}$ är en fasändring som uppstår på grund av atomens inverkan. Notera att ekvation (4) för RABBITT och ekvation (3) för Youngs dubbelspalt är matematiskt ekvivalenta med $\Delta\phi = 2\varphi - \Delta\phi_{XUV} - \Delta\phi_{atom}$.

⁴Övertongenerering leder till attopulser som kvittrar åt olika håll för korta och långa elektronbanor. I vanliga experimentella konfigurationer kan de korta banorna väljas och attopulserna tenderar då att kvittra från låg till hög frekvens.

Interferensmönstren i RABBITT kan förstås med hjälp av andra ordningens störningsteori, och det är därför möjligt att utnyttja Fermis gyllene regel. Det faktum att störningsteori kan användas förenklar problemet och gör det möjligt att utföra kvantitativa beräkningar som inte bygger på grova antagande angående växelverkan mellan fotoelektronen och jonens kvarvarande elektroner.

Vågpaket och fasförändringar

Om övertonerna inte är monokromatiska, utan i form av en isolerad attopuls, innehåller de en bred fördelning av frekvenser. Enligt Fourieranalys gäller då att produkten av frekvens- och tidsbredderna inte kan vara hur liten som helst:

$$\Delta f \Delta t > C \quad , \quad (5)$$

där C är en konstant som beror på fältets spektrala fördelning. Därför måste energifördelningen hos dessa korta laserpulser vara bred, $\Delta E_\gamma = \hbar \Delta f$, enligt ekvation (1). Via den fotoelektriska effekten överförs energin till fotoelektronerna, vars kinetiska energi därmed också får en stor spridning, $\Delta E_f = \hbar \Delta f$. Eftersom elektroner med olika energier rör sig med olika hastigheter innebär detta att ett elektronvågpaket utbreder sig med tiden och tar allt större plats.

Denna utbredning (dispersion) kan förstås som en kvantmekanisk superposition av elektronvågor: ett så kallat *vågpaket*. Vågpaketet breder ut sig i rum och tid efter laserpulsens växelverkan med atomerna. Sannolikheten att finna en elektron på en viss plats i rummet måste beräknas genom att summera alla komplexa amplituder (från alla energier) som bidrar i denna position. Till exempel kan vi addera vågor som går i x -riktningen,

$$P(x) = \left| \int a(p) e^{ipx/\hbar} dp \right|^2 \quad , \quad (6)$$

där $a(p)$ är den komplexa amplituden för en viss rörelsemängd p . Eftersom egentillstånden för rörelsemängd är helt delokaliserade måste integralen beräknas över alla möjliga rörelsemängder och formellt inkludera alla värden⁵. Sannolikheten för position x kan alltså ses som en vidare utveckling av Youngs dubbelspalt, där

⁵Ett delokaliserat tillstånd innebär att elektronen kan finnas sig var som helst i rummet samtidigt (se nästa stycke för en vidare diskussion om Heisenbergs osäkerhetsrelation).

det nu finns oändligt många möjliga vågar med olika amplituder och faser som anges av $a(p) = r(p) e^{i\phi(p)}$. Egenskaperna hos denna typ av vågpaket kan kvantitativt analyseras genom att beräkna de *stationära faserna* för vågpaketet. I nästa avsnitt ska vi visa hur vågpaketet kan fördröjas beroende på fasen hos de komplexa amplituderna.

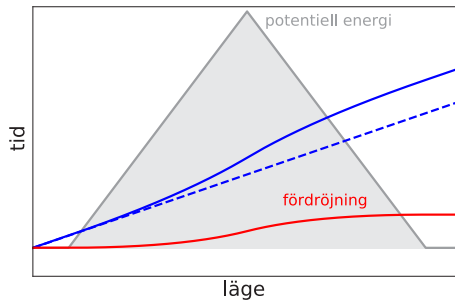
Tidsfördröjningar av vågpaket

En mätbar storhet, en observabel, representeras i kvantmekaniken av en operator, som t.ex. systemets Hamiltonian \hat{H} för dess mätbara energi, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ för dess rörelsemängd, eller $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ för dess läge. Just rörelsemängd och läge har dessutom en speciell relation: Det går inte att bestämma dem båda med godtycklig precision. Heisenbergs osäkerhetsrelation säger att för en given riktning i rummet gäller att $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$, där Δ står för osäkerheten i bestämningen. Bakgrunden till detta är att operatorerna inte kommuterar, vilket är det matematiska sättet att uttrycka att resultatet av en mätning av både rörelsemängd och läge inte är oberoende av i vilken ordning mätningarna görs, $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$. Det här kallas att operatorerna är kanoniskt konjugerade.

Eftersom också tid och energi omfattas av en osäkerhetsrelation: $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, som fås genom att kombinera ekvationerna (1) och (5), förväntar man sig kanske att de skall representeras av operatorer som har en liknande relation. Ett systems energi ges av \hat{H} , men hur ser då tidsoperatoren ut? Redan 1933 drog Wolfgang Pauli slutsatsen att en sådan inte finns. Det går nämligen inte att konstruera en operator som är kanoniskt konjugerad till Hamiltonoperatoren och samtidigt är hermitsk (ett matematiskt krav för att en operator ska kunna representera en mätbar storhet). Den avgörande skillnaden är att medan rörelsemängd och läge kan anta godtyckliga värden så har ett fysikaliskt system ett lägsta möjliga energitillstånd, ett grundtillstånd. Paulis slutsats var att idén om en generell tidsoperator därför måste överges och att tiden bara är att betrakta som en parameter. Den här frågan är fortfarande omdebatterad och genererar årligen nya artiklar där den diskuteras från nya och gamla infallsvinklar. Här skall vi dock inte fördjupa oss i den stora frågan utan bara visa att frånvaron av en generell tidsoperator inte hindrar oss från att mäta tidsfördröjningar i kvantmekaniska system. För att förstå hur detta kan göras skall vi följa i Eugene Wigners fotspår. På 1940-talet studerade han och dok-

toranden Leonard Eisenbud spridning av partiklar mot en potential och utredde sambandet mellan en fasändring av en partikels vågfunktionen och partikelns fördröjning. Trots att fotonprocesser inte omfattades av deras överväganden så har deras idéer visat sig ha stor relevans också för dagens studier av fotojonisationsfördröjning.

Vi börjar med att betrakta en klassisk punktpartikel. Om den passerar över en repulsiv potential kommer den att ta längre tid på sig än om potentialen inte fanns där, medan den kommer att vara snabbare om potentialen är attraktiv. Ett exempel på det förra visas i figur 3. Partikeln bromsas när potentialen växer, och accelereras när potentialen återigen minskar. När potentialen har passerats har den ursprungliga hastigheten återfåtts, men eftersom partikeln under hela passagen haft en lägre hastighet har det tagit längre tid.



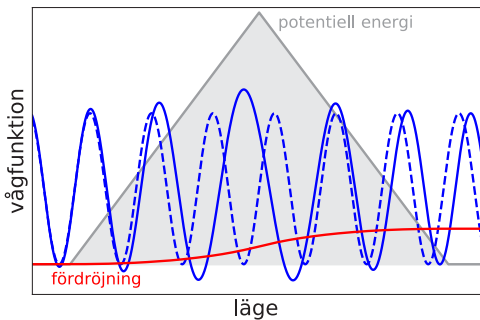
Figur 3: En klassisk partikel kommer in från vänster och passerar över en repulsiv potential (skuggade området). Den heldragna blå linjen visar vid vilken tid den befinner sig vid olika lägen i rummet. När potentialen ökar bromsar partikeln in (lutningen — som här ges av $1/v$ — ökar) och den behöver då mer och mer tid för att färdas en viss sträcka. När potentialen sedan minskar accelererar partikeln igen, och återfår till slut sin ursprungliga hastighet (lutning). Den streckade linjen visar sambandet mellan position och tid utan potential. Fördröjningen är skillnaden mellan de två blå kurvorna, och ges av den röda kurvan.

Om vi nu vänder blicken mot kvantmekaniken så representeras en partikel där istället av ett vågpaket. Hur påverkas detta vågpaket av en potential? Här är det våglängden som ändras. Över den repulsiva potentialen blir våglängden längre, och över den attraktiva blir den kortare. Om vi jämför vågpaketet för partikeln som passerat potentialen med en som inte gjort det kommer de att vara ur fas. Det är denna fasskillnad som är det kvantmekaniska tecknet

på fördröjning. Figur 4 visar vågfunktionen för en fri partikel som färdas över samma repulsiva potential som i figur 3. När potentialen växer och partikelns kinetiska energi blir lägre ökar våglängden och amplituden växer. I det senare fallet ökar också sannolikhetstätheten i det område där partikeln färdas långsammare. Det är precis som vi förväntar oss: en partikel måste spendera mer tid i ett område där den har låg hastighet. När potentialen minskar återgår våglängden till den ursprungliga. Jämförelsen med vågfunktionen för en partikel som inte passerat potentialen visar dock att under färden över potentialen ackumuleras en fasskillnad. Hur kan vi tolka denna fasändring? Eisenbuds and Wigners idé var att derivatan av fasändringen η med avseende på energi E , dvs.

$$\tau = \frac{d\eta}{d\omega} = \hbar \frac{d\eta}{dE} \quad ,$$

kan tolkas som den kvantmekaniska motsvarigheten till den klassiska fördröjningen.



Figur 4: Partikeln i figur 3 representeras här av ett kvantmekaniskt vågpaket, som funktion av läge, vid en given tid. Den heldragna blå linjen visar hur vågpaketet förändras när det passerar över potentialen (från vänster till höger), medan den streckade linjen visar hur det ser ut utan potential. När potentialen växer och den kinetiska energin minskar blir våglängden längre och längre, och när potentialen sedan minskar återgår våglängden till sin ursprungliga längd. Jämförelsen med den streckade linjen visar tydligt hur en fasskillnad ackumuleras över potentialen. Den fördröjning vi förväntar oss klassiskt på grund av lokala hastighetsförändringar kan beräknas från just den fasskillnaden, se huvudtexten, ekvationer (7) till (9).

Enligt klassisk mekanik tar det en viss tid $d\tau$ att färdas en given sträcka dx , beroende på partikelns momentana hastighet

$v = \frac{dx}{d\tau}$. I en potential varierar hastigheten kontinuerligt så tiden måste integreras fram, enligt:

$$\tau = \int_0^x \frac{1}{v(x')} dx' \quad . \quad (7)$$

Om vi tar fasta på Eisenbuds och Wigners idé så bör vi alltså få fördröjningen, τ , som energiderivatan av fasändringen, $\eta(x)$, multiplicerad med \hbar för att uttrycket skall ha dimensionen tid. Med hjälp av kedjeregeln kan vi uttrycka detta som

$$\tau = \hbar \frac{d\eta}{dE} = \frac{d\eta}{dk} \left(\hbar \frac{dk}{dE} \right) = \frac{d\eta}{dk} \frac{1}{v_0} \quad ,$$

där vi använder $\hbar k = p$ för att identifiera hastigheten för en fri partikel, $v_0 = \frac{dE}{dp}$. Frågan som kvarstår är hur η ska beräknas? För en fri partikel är fasan $\eta = kx$, och det är då enkelt att visa att derivatan över k ger sträckan x , så precis som klassiskt ges tiden av den relevanta sträckan dividerad med hastigheten, $\tau = x/v_0$.

I fallet med en potential, $V(x)$, är det kvantmekaniska problemet svårare, men vi kan uppskatta fasan med hjälp av en semiklassisk approximation. Denna fungerar väl då elektronen har mer energi än potentialen, eftersom den då beter sig som en nästan fri partikel. Enligt Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB) approximationen ges fasan av

$$\eta(x) = \frac{1}{\hbar} \int_0^x p(x') dx' \quad , \quad (8)$$

där rörelsemängden $p(x)$ beräknas på samma sätt som för klassiska partiklar, se faktaruta 2. Fasskillnaden jämfört med en fri partikel blir negativ vid en repulsiv potential som syns i figur 4, men ju snabbare den inkommande partikeln är desto mindre negativ blir fasskillnaden, så derivatan med avseende på energin blir positiv. Derivering av ekvation (8) med avseende på energi ger

$$\begin{aligned} \hbar \frac{d\eta}{dE} &= \frac{d}{dE} \int_0^x \sqrt{2m [E - V(x')]} dx' \\ &= \int_0^x \frac{1}{2} \frac{2m}{\sqrt{2m [E - V(x')]} } dx' = \int_0^x \frac{m}{p(x')} dx' \quad , \quad (9) \end{aligned}$$

vilket är ekvivalent med tidsfördröjningen τ i klassisk mekanik, se ekvation (7) med $v(x) = p(x)/m$.

Faktaruta 2

I en sinusvåg, $\sin(kx - \omega t)$, rör sig svängningarna med fashastigheten, $v_{\text{fas}} = \omega/k$, där k är det så kallade vågtalet. Utbredning av partiklar i kvantmekaniken beskrivs med vågpaket, dvs. som en superposition av flera sinusvågor, eller komplexa vågor, se ekvation (6). Då två närliggande vågor adderas blir resultatet en våg där amplituden är periodiskt modulerad. Dessa modulationer kommer också att utbreda sig genom rummet, men med en annan hastighet, kallad grupp-hastighet. Det är grupp-hastigheten som beskriver partikelns rörelse i rummet och den kan beräknas som $v_{\text{grupp}} = d\omega/dk$. För en fri partikel gäller att utbredningen sker dubbelt så fort som fashastigheten: $v_{\text{grupp}} = 2v_{\text{fas}}$. Rörelsemängden för partikeln ges av $p = \hbar k$ och den beror på partikelns total energi E och dess massa m , men också på vilken potential som partikeln färdas genom, $V(x)$, enligt $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$.

Fördröjningen i figur 4 har beräknats kvantmekaniskt med hjälp av Schrödingerekvationen. När skillnaden i den ackumulerade fasskillnaden gentemot den fria partikeln, för två närliggande frekvenser av den inkommande vågen, divideras med motsvarande energiskillnad återfås den klassiska fördröjningen mycket precist. Vi låter alltså $\Delta\eta/\Delta E \approx d\eta/dE$. Detta visar att Wignerfördröjningar av kvantmekaniska vågpaket har stora likheter med klassiska partiklar som passerar över potentialer då fysiken beskrivs av semiklassiska approximationer

Eisenbud och Wigner studerade spridning, t.ex. en elektron eller en proton som sprids mot en jon. Precis som i figur 4 beräknar man då fasändringen mellan en inkommande och en utgående våg, och jämför med situationen utan potential. Fotojonisation är dock en annorlunda process där fotoelektronen frigörs mitt i jonen när atomen absorberar en foton. Här återfinns förstås den avslutande delen av spridningsprocessen — den med den utgående vågen — men det inledande skedet med en inkommande våg saknas. Fotojonisation beskrivs därför ibland som halvvägs-spridning. Trots detta har Eisenbuds och Wigners idé visat sig mycket fruktbar för att förstå och tolka de experiment som det senaste dryga decenniet lyckats mäta fasskillnader mellan fotoelektroner från olika atomskal, atomer, eller andra kvantmekaniska system.

En oväntad tidsfördröjning

RABBITT-metoden och spridningskameran har såväl likheter som skillnader. Båda metoderna använder attopulser för att fotojonisera atomer och ett synkroniserat laserfält för att assistera fotoelektronerna. Den grundläggande fysik som beskriver metoderna kan därför tyckas vara ekvivalent, men de elektromagnetiska fälten skiljer sig åt i sin utformning, vilket leder till olika fysikaliska bilder och spektra (jämför figurerna 1 och 2).

I fallet med RABBITT kommer attopulserna i form av ett ”tåg” i tiden av pulser, medan de är ”isolerade” i spridningskamerametoden. I frekvensdomänen innebär detta att RABBITT har diskreta udda övertoner, medan spridningskameran har en bred spektral-fördelning. Tolkningen av fysiken skiljer sig också åt: I RABBITT absorberas och emitteras fotoner från det assisterande laserfältet och skapar interferensmönster, medan fotoelektronerna i spridningskameran drivs till högre eller lägre rörelsemängd av det momentana elektriska fältet. Ytterligare en skillnad mellan metoderna är att RABBITT kan beskrivas med lägsta ordningens störningsteori, medan spridningskameran använder starkare laserfält där störningsteori inte längre är tillämplig.

Ett decennium efter genombrotten med mätningar av attopulser fanns ännu ingen konsensus kring om det var möjligt att mäta Wignerfördröjningar vid fotojonisation. Skulle visionerna om tidsupplöst elektrondynamik infrias? Det första experimentet utfördes 2010 på neonatomer av en grupp ledd av Krausz. De utnyttjade spridningskamerametoden och tolkade resultaten som en direkt mätning av fotoelektronernas Wignerfördröjning. Detta motiverades av modeller där det antogs att laserfälten var så ”starka” att bindingskrafterna mellan elektronen och jonen kunde försummas efter fotojonisationssteget, så som alltid görs i Keldysh, Faisal och Reiss analytiska (KFR) teorier med tidsberoende Volkovtillstånd. Å andra sidan hade Agostinis grupp funnit att det var nödvändigt att korrigera RABBITT-mätningar av attopulser för fotoövergångar som drevs av laserfältet, men ingen tolkning av dessa korrekationer hade presenterats.

En första fysikalisk tolkning av fördröjningarna i RABBITT-metoden kom från Anne L’Huilliers grupp i Lund 2011, och nästan samtidigt för spridningskameran från en teorigrupp ledd av Joakim Burgdörfer i Wien. I båda fallen visades att fördröjningarna

som uppkommer i mätningarna består av två huvudsakliga delar:

$$\tau \approx \tau_{\text{Wigner}} + \tau_{\text{CC}} \quad , \quad (10)$$

där den första termen är fotoelektronens Wignerfördröjning och den andra termen uppkommer vid övergångar mellan olika fria tillstånd (*Continuum-Continuum* för RABBITT eller *Coulomb-laser-Coupling* för spridningskameran). Med hjälp av störningsteori, och den semiklassiska WKB-ansatsen i ekvation (8), var det möjligt att förklara varför RABBITT och spridningskameran gav samma universella fördröjning trots deras, spektras olika utseende. Denna tolkning presenterades först av Jan Marcus Dahlström, med medarbetare från Lunds universitet och Pierre och Marie Curies universitet i Paris, men har sedan dess vidareutvecklats och förfinats av många forskare fram till idag, bland annat Eva Lindroth vid Stockholms universitet. Teorin förutsåg hur attopulser skulle kunna användas för att göra noggranna mätningar av kvantmekaniska egenskaper som tidigare inte varit möjliga, men den visade också att det inte handlade om direkta mätningar av Wignerfördröjningar. De experimentella mätningarna skulle behöva genomgå en teoretisk analys för att på ett adekvat vis extrahera Wignerfördröjningar, enligt ekvation (10). Detta gav vid handen att det inte går att direkt mäta jonisationstider på ett enkelt sätt med attopulser, men det betydde inte att allt var förlorat.

Attopulser för studier av mångpartikelsystem

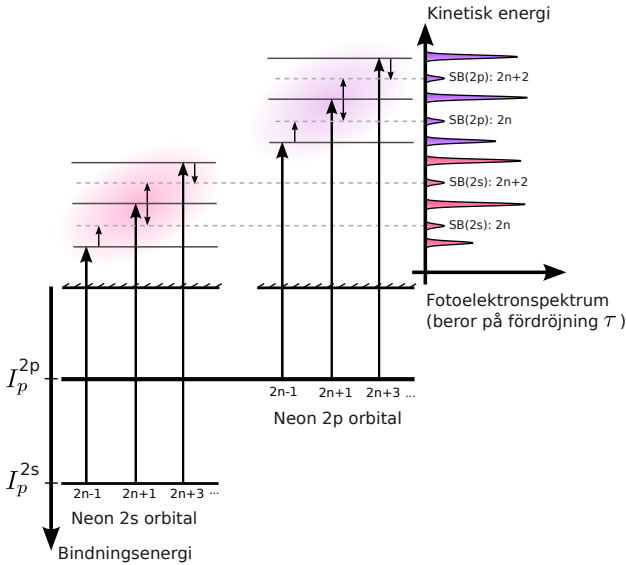
Förekomsten av det extra bidraget τ_{CC} i ekvation (10) var först en besvikelse. Det introduceras ju av själva mätmetoden och ansågs därför vara ett tekniskt problem. Experimentalister skulle behöva hjälp av teoretiker för att kunna tolka sina experiment. Numeriska studier indikerade dock snart att det var ett förvånansvärt universellt fenomen. Som redan påpekats uppstod det för både RABBITT och spridningskameran. Till en god approximation berodde det enbart på potentialens asymptotiska utseende, laserfältets våglängd, och fotoelektronens energi.

När den första mätningen av jonisationsfördröjning presenterades av Krausz och medarbetare visade det sig svårt att reproducera resultaten i en beräkning. Detta trots att flera olika forskargrupper gjorde stora ansträngningar. Orsaken till problemen spekulerades det om. Egenskaperna för en atom med flera elektroner, som neon med sina tio elektroner, bestäms till en viss grad av

det vi kallar korrelationseffekter. Elektronerna påverkar varandra i ett intrikat samspel som endast kan behandlas approximativt med numeriska metoder. En misstanke var att detta inte gjorts tillräckligt bra. En annan idé rörde just bidraget som låg bortom den rena Wignerfördröjningen (jfr ekvation 10). Kunde det vara mer känsligt för det specifika mångpartikelsystemet än man dittills trott? Svaret kom till slut från den experimentella sidan.

Det som Krausz och medarbetare studerat var den relativa fördröjningen mellan elektroner som joniserats från de två yttersta skalerna i neon (2s och 2p). När en elektron rycks bort från det allra yttersta skalet påverkas inte de andra elektronerna särskilt mycket, men om joniseringen sker från inre skal är situationen annorlunda. De elektroner som finns i skalerna utanför befinner sig i plötsligt i en förändrad miljö och flera olika sluttillstånd är möjliga. I nya experiment från L' Huilliers labb lyckades man till slut att entydigt mäta bidragen från 2s- och 2p- skalerna, se figur 5. En meningsfull jämförelse med beräkningar kunde nu göras och god överensstämmelse mellan teori och experiment etableras för skillnaden i fördröjning mellan 2s och 2p i neon. Detta visade dels att τ_{CC} -bidraget verkligen var så universellt som de första beräkningarna indikerat och dels att bidragen från mätprocessen, $\tau_{CC} \approx -30$ as, faktiskt var viktigare än Wignerfördröjningarna för 2s elektronerna, $\tau_W^{(2s)} \approx -4$ as.

Det stod nu klart att attopulser kunde användas för att göra noggranna mätningar av kvantmekaniska egenskaper som tidigare inte varit möjliga att studera. För neon visade det sig att experiment och teori överensstämde. Man kan då fråga sig om experimenten bidrog till någon ökad kunskap bortom de tekniska mätmetoderna? För att tolka dessa mätmetoder har ny kunskap krävts för att beskriva övergångar mellan fria elektrontillstånd (kontinuum-kontinuum övergångar). Även om experimenten visade att korrelationsmodellerna som tillämpats var tillräckliga för neon, står nya utmaningen att finnas hos mer komplicerade system. Där kan attopulserna användas för att mäta tidsfördröjningar som är svårare för teoretiker att förutsäga, och ny kunskap om mångpartikeleffekter kan erövrats. Det visade sig snart att redan argon, med sina 18 elektroner, uppvisade tecken på vår otillräckliga teoretiska beskrivning av dess korrelationer. Små fasändringar har visat sig kunna skapa stora skillnader i Wignerfördröjning.



Figur 5: Mätmetoden RABBITT utnyttjas för att undersöka de relativa ”fotojonisationstiderna” från neons elektronskal 2s och 2p. I denna schematiska bild används tre udda övertoner, vilket genererar två modulerade sidband från 2p och två från 2s. Signalerna kan särskiljas tack vare de olika bindningsenergierna för skalerna. Denna typ av relativa RABBITT-mätningar för argon 3p–3s utfördes först 2011 av Klünder och medarbetare i Lund, och långt senare (2017) för neon 2p–2s av Isinger och medarbetare, med förbättrad spektral upplösning.

Avslutning

Idag studeras fotojonisationsfördröjning i många olika atomer, molekyler, fasta material och nanostrukturer. Attopulser av allt kortare våglängd kan produceras, såväl genom övertongenerering som med frielektronlasrar, i det senare fallet ner till röntgenområdet, och jonisation från allt djupare liggande skal kan undersökas. En intressant observation som gjorts under senare år är att fotojonisationsfördröjningen är mycket känslig för detaljer i elektronstrukturen. Detta har iakttagits i atomer, där approximationer som räcker väl för att förklara tvärsnitt (dvs. sannolikheten för jonisation) helt misslyckas med att beskriva fördröjningen, men också i molekyler där betydande kemiska skift har uppmätts.

Kemiska skift i bindningsenergin är ett välkänt fenomen som

fått stor användning inom materialforskningen. Genom att mäta bindningsenergin av en given innerskals-elektron i en viss atom kan den närmaste kemiska omgivningen avläsas. Tekniken som kallas ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) gav Kai Siegbahn Nobelpriset 1981. Nu rapporteras att fotojonisationsfördröjningen i flera fall uppvisar en än högre känslighet för den omedelbara kemiska omgivningen. Kanske kan det leda till nya och ännu känsligare mätmetoder?

Sammanfattningsvis står det klart att mätningar av kvantsystem med fördel görs på flera kompletterande sätt, och att frekvensmätningar (eller spektroskopi) inte är det enda sättet att öka vår förståelse av naturen. Det står också klart att nya mätmetoder måste testas och utvärderas noga då det kan uppkomma oanade effekter som kan förvränga tolkningen av experimenten. Här är tätt samarbete mellan experiment och teori avgörande och författarna till denna artikeln menar att detta förklarar till stor del mycket av framgångarna för attofysik både i Sverige och i världen. ❖

Vidare läsning

- Dahlström, J. M., L'Huillier, A. & Maquet, A. (2012). Introduction to Attosecond Delays in Photoionization, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 45, 183001.
- Hänsch, T. W. (2006). Nobel Lecture: Passion for Precision, *Rev. Mod. Phys.*, 96, 030503.
- Krausz, F. & Ivanov, M. (2009). Attosecond Physics, *Rev. Mod. Phys.* 81, 163–234.
- L'Huillier, A. (2024). Nobel Lecture: The route to attosecond pulses, *Rev. Mod. Phys.*, 96, 030503.
- Pazourek, R., Nagele, S. & Burgdörfer J. (2015). Attosecond Chronoscopy of Photoemission, *Rev. Mod. Phys.* 87, 765–802.
- Zewail, A. H. (2000). Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond, *J. Phys. Chem. A*, 104, 5660–5694.