

Abschließender Sachstandsbericht
Leibniz-Wettbewerb

Attosecond coherent diffractive imaging of collective electron motion
in isolated gas-phase nanoparticles

Antragsnummer: P87-2016 Zeichen: SAW-2017-MBI-4

Berichtszeitraum: 13.06.2017 – 12.06.2021

Federführendes Leibniz-Institut: Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie im Forschungsverbund Berlin e.V.

Projektleiterin:
Daniela Rupp

Inhalt

1.	Zielerreichung und Umsetzung der Meilensteine	1
2.	Aktivitäten und Hindernisse	2
3.	Ergebnisse und Erfolge.....	4
4.	Chancengleichheit	4
5.	Qualitätssicherung	5
6.	Zusätzliche eigene Ressourcen	5
7.	Strukturen und Kooperation	5
8.	Ausblick	5

1. Zielerreichung und Umsetzung der Meilensteine

Das wissenschaftliche Ziel des Projekts war die direkte Visualisierung von ultraschnellen Elektronendynamiken in einem einzelnen, isolierten Nanoteilchen durch Abbildung mit extrem ultravioletten (XUV) ultrakurzen Pulsen von einer höheren-Harmonischen-Quelle (HHG). Im Vorfeld des Projekts konnte die Projektleiterin gemeinsam mit ihren zukünftigen Kollegen vom Max-Born-Institut erstmalig zeigen, dass die Einzelschuss-Abbildung von freien Nanoteilchen mit einer solchen laserbasierten Quelle überhaupt möglich ist [Rupp et al., Nature Communications 8, 493 (2017)]. Im Rahmen des SAW-Projekts konnte in Zusammenarbeit mit anderen MBI-Gruppen eine der intensivsten laserbasierten XUV-Quellen der Welt aufgebaut werden [Senfftleben et al., J. Phys. Photonics 2, 034001 (2020); Major et al., J. Phys. Photonics 2, 034002 (2020); Kretschmar et al., Opt. Express 28(23), 34574-34585 (2020)].

Die Abbildung von Strukturen und Dynamiken in Nanoteilchen mit XUV-Pulsen konnte vorangebracht werden [Langbehn et al., PRL 121, 255301 (2018); Zimmermann et al., PRE 99, 063309 (2019)], wobei zur Sortierung der Streubilder Methoden des Machine Learning zum Einsatz kamen. Erstmals konnte die Bildung eines Nanoplasmas räumlich aufgelöst werden [Rupp et al., Structural Dynamics 7, 034303 (2020)]. In der finalen Messkampagne am MBI im Frühjahr 2021 konnte schliesslich beobachtet werden, wie ein nicht-ionisierender Laser die Streuantwort eines einzelnen Nanoteilchens in weniger als einer Femtosekunde an- und ausschalten kann. Im Hinblick auf das übergeordnete Ziel des SAW, Nachwuchswissenschaftlerinnen auf dem Weg in Führungspositionen zu fördern, kann das Projekt ebenfalls einen klaren Erfolg verbuchen. Die Projektleiterin wurde nur wenige Monate nach Projektbeginn an die ETH Zürich auf eine Assistenzprofessur mit Tenure Track berufen (<https://nux.ethz.ch/>) und führte die zweite Hälfte des Projekts als externe Projektleiterin durch.

Im Einzelnen wurden die Ziele, Arbeitspakete und Meilensteine weitgehend wie geplant (siehe Tabelle 1: Arbeitspakete und Meilensteine aus dem Projektantrag) erreicht.

<p>WP1 Tailoring HHG to the requirements of single-shot CDI experiments:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Set-up of high-flux HHG beamline 2. Development of micro-focusing optics 3. Development of IR-APT pump-probe setup
<p>WP2 Single-harmonic CDI of the spatial formation of a nanoplasma:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Ultrafast bleaching and plasma formation in helium nanodroplets 2. Image distorted nanoplasma and signatures from plasma waves in plasmonic oscillation
<p>WP3 Attosecond CDI of collective electron dynamics:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Set up new experimental chamber 2. Characterize beamline, attosecond stroboscope setup 3. Attosecond stroboscopic CDI of plasmonic oscillation

Im Arbeitspaket 1, dem Bereich technischer Entwicklungen, konnten alle drei Meilensteine erfolgreich umgesetzt werden. Ein am MBI entwickeltes Hochleistungslasersystem wurde bereitgestellt (siehe Begründung im nächsten Abschnitt) um eine Beamline für intensive XUV-Pulse zu realisieren. Weiterhin wurde ein erstes zeitaufgelöstes Streuexperiment mit einer zunächst begrenzten zeitlichen Genauigkeit entwickelt. Die beiden Meilensteine des Arbeitspakets 2 wurden ebenfalls umgesetzt, wobei die physikalischen Ergebnisse einige Überraschungen bereithielten. Die Details sind im nächsten Abschnitt beschrieben, die spannenden Ergebnisse des Helium-Experiments (Meilenstein 1) und die Probleme in den Experimenten an Metallclustern (Meilenstein 2) führten dazu, dass sich das Projektteam auf die Untersuchung der lasergetriebenen Elektronendynamik in Helium konzentrierte. Die Meilensteine in Arbeitspaket 3 wurden mit leicht veränderter Zielsetzung vollständig und erfolgreich umgesetzt. Eine Kammer zur Charakterisierung und Optimierung der XUV Pulse und zum Trennen und Formen des Infrarot-XUV-Pulspaars wurde entwickelt und in Betrieb genommen (Meilenstein 1). Weiterhin wurde ein neues Streuexperiment mit Rückfokussierspiegel entwickelt und aufgebaut mit einer Zeitauflösung der Strahlverzögerungseinheit von 300 Attosekunden, wie in zeitaufgelösten Elektronenspektroskopiemessungen nachgewiesen wurde (Meilenstein 2). Mit diesem Aufbau konnte das Projektteam erfolgreich **die elektronische Struktur einzelner Nanoteilchen periodisch verändern und dies mit Attosekundenauflösung filmen** (Meilenstein 3).

2. Aktivitäten und Hindernisse

Der Erfolg des Projekts basiert zu einem erheblichen Teil auf der Flexibilität aller Beteiligten angesichts der Hindernisse auf physikalischer und organisatorischer Seite. Im Projektantrag war vorgeschlagen, die intensiven XUV-Pulse, welche für die Einzelschussabbildung einzelner Nanoteilchen gebraucht werden, mittels Erzeugung höherer Harmonischer aus intensiven UV-Pulsen zu erzielen. In einer von Projektpartner Matthias Schnürer und seiner Kollegin Andrea Lübcke durchgeführten Vorstudie zeigte sich jedoch, dass die benötigten nichtlinearen Kristalle für die Generierung der UV-Pulse entweder nicht in zwei Zoll Durchmesser zur Verfügung standen oder nicht die nötige Qualität hatten. Damit war der Ansatz für das Projekt nicht skalierbar. Darum entschieden sich die Projektpartner gemeinsam mit den MBI-Direktoren Vrakking und Eisebitt, einen anderen Weg einzuschlagen. Ein am MBI von Ingo

Will und seinem Team entwickelter Hochleistungslaser im Nahinfrarotbereich (NIR), ein sogenannter "Thin-disk" Laser mit mehrstufiger optisch-parametrischer Verstärkung (OPCPA), wurde als Herzstück der neuen Beamline bereitgestellt und von Tamas Nagy und seinem Team in Betrieb genommen und auf extreme Werte optimiert [Kretschmar et al., Opt. Express 28(23), 34574-34585 (2020)]. Phasenstabile NIR-Pulse mit einer Pulsdauer von weniger als 8 Femtosekunden und bis 40 Millijoule Pulsenergie bildeten eine ideale Basis für die Entwicklung von intensiven XUV-Pulsen mit höchster Zeitauflösung in Zusammenarbeit mit den Teams von Bernd Schütte und Tamas Nagy. Für Laser und Beamline wurde eine Hälfte einer Laborhalle geräumt und saniert und weitere Umbauten (inklusive einer Kernbohrung durch 80cm Stahlbeton) durchgeführt, um schliesslich eine XUV-Beamline mit einer Gesamtlänge von 18 Metern zu realisieren. Die mehr als 2 Jahre bis zur Fertigstellung der Beamline waren von Erfolg gekrönt, im Experiment können nun XUV-Intensitäten von mehr als 10^{14} W/cm im Fokus erreicht werden – Zahlen, die man sonst nur von kilometerlangen Grossgeräten kennt, den sogenannten Röntgen-Freie-Elektronen-Lasern (FEL). Diese hohen Intensitäten wurden unter anderem erzielt durch eine optimierte Geometrie der ganzen Beamline und durch Rückfokussierung in einen wenige Micrometer grossen Fokuspunkt, wodurch die Erzeugung von fünffach geladenen Argon-Ionen aus atomarem Gas gelang [Senfftleben et al., J. Phys. Photonics 2, 034001 (2020); Major et al., J. Phys. Photonics 2, 034002 (2020)].

Die Abbildung der Entstehung eines Plasmas in einem Heliumtröpfchen durch Laserionisation (Meilenstein 1 aus WP2) wurde gemeinsam mit Projektpartner Arnaud Rouzee an der in [Rupp et al., Nature Communications 8, 493 (2017)] verwendeten Beamline versucht. Dazu wurde der Aufbau um eine Möglichkeit erweitert, einen etwa 50 Femtosekunden langen Infrarotpuls zusammen mit dem XUV-Puls in die Wechselwirkungszone einzukoppeln. Die Abbildung des entstehenden Nanoplasmas gelang zwar nicht, da die Streubilder von massiver Fluoreszenz überlagert wurden, die in einem als "Avalanching" [siehe Schütte et al., PRL 116, 033001 (2016)] bekannten Heizprozess entsteht. Dafür konnten bei sehr niedrigen Laserintensitäten, bei denen die Tröpfchen nicht mehr ionisiert wurden, überraschende Effekte abgebildet werden. Der nicht-ionisierende Laser "schaltete", wenn er gleichzeitig mit dem abbildenden XUV Puls den Nanopartikel bestrahlte, das Streubild dunkel (eine Reduktion von etwa 30% wurde beobachtet). Dies wurde in Arnaud Rouzees Labor mit einer oben erwähnten zeitlichen Auflösung von etwa 10 Femtosekunden untersucht, was uns zunächst nicht erlaubte, die Periode des infraroten Lasers abzutasten.

Um den zweiten Meilenstein aus WP2 wie geplant zu erreichen, also Plasmawellen in Metallnanopartikeln zu erzeugen und abzubilden, wäre eine Quelle für Metallnanoteilchen benötigt worden. Hierzu wurde eine Zusammenarbeit mit den Gruppen Meiwes-Broer in Rostock und von Issendorff in Freiburg durchgeführt. In einer gemeinsamen Messzeit bei FLASH in Hamburg wurden Silbercluster mit einem auf die Plasmonfrequenz abgestimmten optischen Laser angeregt. Auf langen Zeitskalen (im Piko- und Nanosekundenbereich) konnten das Schmelzen und Sieden der Silbercluster beobachtet werden [Dold et al., in Vorbereitung] aber für das SAW-Projekt waren die Resultate eher ernüchternd. Es konnten keine Erzeugungsbedingungen für Clustergrössen von mindesten 200 nm Radius (nötig für die langen HHG Wellenlängen) gefunden werden und die erzeugten kleineren Cluster wiesen extrem niedrige Partikeldichten und damit eine ebenso niedrige "Hitrate" auf (gemeint sind Streubilder, auf denen ein Teilchen zu sehen ist, im Verhältnis zu eingestrahlt Lichtblitzen). Hinweise auf Plasmawellen konnten in diesem ersten Anlauf nicht gefunden werden.

Aufgrund dieser beiden Teilergebnisse, einerseits dem spannenden Verhalten der Heliumtröpfchen und der andererseits problematischen Eigenschaften der Metallteilchen, konzentrierten wir uns im restlichen Projektverlauf auf die Untersuchung der ultraschnellen Elektronendynamiken in Heliumtröpfchen. In diesem Zusammenhang wurden auch ergänzende Messungen im selben Spektralbereich am FERMI FEL in Trieste in Zusammenarbeit mit der Gruppe Möller von der TU Berlin durchgeführt [Langbehn et al., PRL 121, 255301 (2018); Zimmermann et al., PRE 99, 063309 (2019)]. Ausserdem wurden gemeinsame Anstrengungen unternommen, die Heliumtröpfchenquelle weiter zu entwickeln hin zu hohen Hitraten und gleichförmige Tröpfchen für die signalschwachen Attosekundenpulse [Kolatzki et al., akzeptiert bei Physics of Fluids]. Der Aufbau des

zeitaufgelösten Streuexperimenten mit Attosekundengenauigkeit konnte direkt (durch die Übernahme von Komponenten) und durch die gewonnene Erfahrung von einem FEL Projekt zum Aufbau einer XUV-Strahlteilungs- und Verzögerungseinheit profitieren [Sauppe et al., *Journal of Synchrotron Radiation* 25, 1517-1528 (2018)]. Schliesslich gelang es in der letzten Phase des SAW-Projekts, die elektronische Struktur einzelner Heliumtröpfchen mit einem nicht-ionisierenden Laser in weniger als einer Femtosekunde dramatisch zu verändern und dies mit Streuung abzubilden.

Aufgrund des Wechsels der Projektleiterin nach Zürich nach der Hälfte des Projekts, der Elternzeit eines Doktoranden und nicht zuletzt durch den recht dramatischen Einfluss der Coronapandemie sind mehrere Publikationen, insbesondere zwei mit zentralen Ergebnissen des Projekts, zum Abschluss des Projekts noch nicht erschienen. Die Manuskripte sind jedoch in Vorbereitung und über Anschlussverträge in Zürich bzw. fortgesetzte Kollaborationen ist sichergestellt, dass auch diese Arbeiten zeitnah und erfolgreich publiziert werden.

3. Ergebnisse und Erfolge

Bislang flossen die Ergebnisse des Projekts in acht Veröffentlichungen in Peer-Review-Journalen ein [Senfftleben et al., *J. Phys. Photonics* 2, 034001 (2020); Major et al., *J. Phys. Photonics* 2, 034002 (2020); Kretschmar et al., *Opt. Express* 28(23), 34574-34585 (2020); Sauppe et al., *Journal of Synchrotron Radiation* 25, 1517-1528 (2018); Langbehn et al., *PRL* 121, 255301 (2018); Zimmermann et al., *PRE* 99, 063309 (2019); Rupp et al., *Structural Dynamics* 7, 034303 (2020); Kuster et al., *Journal of Synchrotron Radiation* 28, 2 (2021)], weitere Manuskripte sind zur Veröffentlichung akzeptiert [Kolatzki et al., akzeptiert bei *Physics of Fluids*] oder in Vorbereitung. Darüber hinaus wurden ein Übersichtsartikel im *Physikjournal* [Atomare Cluster im Fokus: Intensive Röntgenpulse enthüllen die Struktur und ultraschnelle Entwicklung einzelner Nanoteilchen, D. Rupp et al., *Physik Journal*, S. 33 (2017)], ein Konferenzartikel [Monserud et al., *Proceedings of HILAS, OSA* (2018)] und ein Buchkapitel [Bostedt et al., *Clusters and Nanocrystals, in Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers: Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications, Springer* (2019)] publiziert, sowie zwei Outreach-Artikel im Rahmen von Festschriften beigetragen.

Aus dem Projekt entstand eine ganze Reihe von Abschlussarbeiten. Eine Doktorarbeit wurde im März 2021 verteidigt (Zimmermann), eine weitere Doktorarbeit befindet sich in der letzten Phase (Senfftleben, Verteidigung 04/22), insgesamt wurden vier Masterarbeiten und 4 Bachelorarbeiten im Verlauf des Projekts erfolgreich abgeschlossen.

Die Resultate wurden sowohl in der Laser- als auch der FEL-Community mit grossem Interesse aufgenommen und führten zu einer grossen Zahl von eingeladenen Vorträgen der Projektleiterin und auch im Team, sowie zu zwei Preisen, dem Karl-Scheel-Preis 2018 und dem Berliner Wissenschaftspreis (Nachwuchspreis) 2018.

4. Chancengleichheit

Die Projektleiterin verfolgte das Ziel, ein diverses Team aufzubauen und alle Teammitglieder erfolgreich weiterzubringen. Dazu lebte sie eine Atmosphäre der Offenheit, Familienfreundlichkeit und Gleichberechtigung und stellte die Entwicklung der Gruppenmitglieder vor den Erfolg. Hier einige Beispiele: Die Masterstudentin K. Kolatzki konnte ihre tollen Ergebnisse auf verschiedenen Konferenzen präsentieren und wurde auch unterstützt, als sie ein Praktikum im Bereich Wissenschaftsjournalistik machen wollte. Schliesslich konnte sie doch für ein Doktorat begeistert werden und wechselte 2019 mit einem Teil der Gruppe nach Zürich, wo sie heute an ihrer Promotion arbeitet und Präsidentin der Vereinigung des Akademischen Mittelbaus an der ETH ist (AVETH). Ein Teammitglied mit einer chronischen Krankheit wurde stets von der Gruppe mitgetragen, ohne dass dies ein Thema war. Rico Mayro Tanyag, gebürtiger Philippino, kam als Postdoc in die Gruppe, um die Entwicklung einer repetitiven Heliumquelle zu betreiben. Er brachte die Gruppe durch seine Erfahrung und vielfältige Einflüsse voran und konnte sich durch einen eigenen Messzeitantrag bei European XFEL als eigenständiger Forscher etablieren und als nächsten Karriereschritt eine interessante Stelle als PostDoc in Aarhus antreten. Einer der beiden Doktoranden im Projekt, Julian Zimmermann, wurde während seiner Promotionsphase Vater und konnte nach seiner Elternzeit in Teilzeit und im

Home-Office arbeiten (noch vor dies mit Corona zur neuen Normalität wurde), während seine Partnerin eine Doktorarbeit begann. Zudem wurden drei weibliche studentische Hilfskräfte im Labor beschäftigt und aktiv für eine wissenschaftliche Laufbahn begeistert.

5. Qualitätssicherung

Am Max-Born-Institut werden hohe Standards der Qualitätssicherung und Einhaltung guter wissenschaftlicher Praxis durch die zentrale Archivierung von Laborbüchern und Messdaten sowie die Überprüfung von Manuskripten und Abschlussarbeiten durch eine kommerzielle Plagiatsoftware sichergestellt. Die Projektleiterin widmete zudem zwei Veranstaltungen im Gruppenseminar den Themen wissenschaftliche Integrität und gute wissenschaftliche Praxis. Alle Peer-review Publikationen erschienen Open Access. Darüber hinaus wurden Originaldatensätze in einer Datenbank für CDI-Daten publiziert und Analysecode öffentlich gemacht.

6. Zusätzliche eigene Ressourcen

Die Stellen der Projektleiterin und der Mitarbeitenden waren nicht kofinanziert durch das MBI. Die „In-kind“ Leistungen, die am Max-Born-Institut erbracht wurden, um das SAW-Projekt zum Erfolg zu führen, sind umfangreich aber schwer abzuschätzen. Ein vergleichbares System zum MBI-intern entwickelten Laser, welcher dem Projekt zur Verfügung gestellt wurde, kann heute kommerziell für etwa 1.5 Millionen Euro erworben werden. Zudem konnte die gesamte Infrastruktur, wie z.B. die Werkstätten und Anlagen genutzt werden. Viel Zeit und Geld floss in die Sanierung und Bereitstellung der Laborhalle. Die Arbeitszeit der beteiligten Teams kann nicht beziffert werden. Selbstverständlich waren alle Aktivitäten der Nachwuchsgruppe mit anderen MBI-Gruppen auch synergistisch aber das SAW-Projekt hat stark profitiert und hätte nach Einschätzung der Projektleiterin an keinem anderen Institut erfolgreich durchgeführt werden können. Im gesamten Projekt konnte das TRIC-Experiment genutzt werden, welches von der Projektleiterin während ihrer Promotions- und Postdocphase in der Gruppe von Thomas Möller, TU Berlin mit BMBF-Mitteln aufgebaut wurde.

7. Strukturen und Kooperation

Neben den oben beschriebenen MBI-Kooperationen mit den Teams Rouzée, Schütte, Nagy, Schnürer und Will wurden MBI-intern für die Fokuscharakterisierung Mikrostrukturmembrane bereitgestellt [Schneider et al., Nature Communications 9, 1(2018)]. Im Bereich XUV-Optiken und Strahlteilungs- und Verzögerungseinheit wurde mit dem FLASH-Team bei DESY und für die Charakterisierung von Beschichtungen und XUV Dioden mit Frank Siewert am HZB zusammengearbeitet. Für die Entwicklung der Heliumquelle wurde mit der Gruppe Möller (TU Berlin) sowie der Gruppe Vilesov (Los Angeles) kooperiert und für eine mögliche Nutzung einer Metallclusterquelle mit den Teams Meiwes-Broer (Rostock) und von Issendorff (Freiburg). Theoretische Arbeiten und Modellierungen zum Projekt wurde von den Teams Fennel (Rostock), MBI intern (Vrakking, Husakou) sowie der Varju Gruppe (ELI Ungarn) erbracht.

8. Ausblick

Mit den zentralen Ergebnissen des SAW-Projekts, dass sich elektronische Änderungen wie Plasmabildung und sogar der Einfluss eines nicht-ionisierenden Lasers mit XUV-Streuung abbilden und mit Sub-Femtosekundauflösung "filmen" lassen, haben wir eine neue Tür zur Erforschung von ultraschnellen Dynamiken in Materie aufgestossen. Heute bieten sich weitere Perspektiven für die Attosekunden-aufgelöste Abbildung von Elektronendynamiken in Nanostrukturen durch die Erzeugung von Attopulsen am Röntgen-FEL LCLS in Stanford mit mehreren Hundert Microjoule Pulsenergie und durch theoretische Arbeiten zu AttoCDI [Rana et al., PRL 125, 086101 (2020)] und der quantenkohärenten Abbildung von Elektronendynamiken [Kruse et al 2020 J. Phys. Photonics 2, 024007 (2020)]. Zusammen mit der Gruppe Gorkhover (Hamburg) hat das Team der Projektleiterin eine Messzeit bei LCLS zur Erforschung kohärenter nichtlinearer Prozesse wie Rabi-Oszillationen bewilligt bekommen. Ein Forschungsantrag beim ERC wurde gestellt, um die Experimente des SAW Projekts fortzusetzen und weiteres Neuland zu betreten.