

Inaugural - Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls Universität Heidelberg

vorgelegt von
Moritz Kurka, Dipl.-Phys.
geboren in Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2011

Zwei-Photonen-Doppelionisation
von Helium und D₂-Molekülen
am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg

Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Robert Moshhammer
Prof. Dr. Andreas Wolf

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Zwei-Photonen-Doppelionisation (TPDI) von Helium und D_2 -Molekülen am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH) untersucht. Hierbei wurden die dreidimensionalen Impulse der bei der Doppelionisation erzeugten Ionen mit einem Reaktionsmikroskop gemessen.

Bei Helium wurde der nichtsequentielle Kanal der TPDI bei einer Photonenenergie von 52 eV untersucht. Aus der ermittelten Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen ließen sich Rückschlüsse auf die korrelierte Elektronendynamik ziehen wodurch es erstmals gelang die sogenannte virtuelle sequentielle Doppelionisation experimentell nachzuweisen. Die gemessenen einfach differentiellen Wirkungsquerschnitte wurden mit den Ergebnissen zweier *time-dependent close-coupling* Rechnungen verglichen, wobei sich signifikante Abweichungen zeigten.

Die TPDI von D_2 -Molekülen wurde bei einer Photonenenergie von 38 eV studiert. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass sowohl der sequentielle als auch der nichtsequentielle Kanal signifikant zur Doppelionisation beitragen. Mit Hilfe eines zweigeteilten Spiegels für die FEL-Strahlung wurde eine XUV-Pump-Probe Messung durchgeführt, bei der die Wellenpaketsdynamik im $1s\sigma_g$ -Zustand des D_2^+ -Molekülions untersucht wurde. Es wurde gezeigt, dass sich bedingt durch die spezielle zeitliche Struktur der Strahlung von Freien-Elektronen-Lasern selbst bei einer mittleren Pulslänge von 30 bis 40 fs noch Strukturen einer Breite < 10 fs auflösen lassen.

Abstract

In the course of this work two-photon double ionization (TPDI) of helium and D_2 molecules was studied at the free-electron-laser in Hamburg (FLASH). Using a reaction microscope the three-dimensional momentum vectors of the ions generated by the double ionization were obtained.

For helium the nonsequential channel of TPDI was studied at a photon energy of 52 eV. From the measured momentum distribution of the He^{2+} -ions information about the correlated electron dynamics could be inferred, providing the first experimental evidence for the so called virtual sequential ionization. The comparison of the observed single differential cross sections with the results of two time-dependent close-coupling calculations showed significant differences.

TPDI of D_2 molecules was studied at a photon energy of 38 eV. It was demonstrated that both the sequential and the nonsequential channel contribute significantly to the double ionization yield. A split-mirror setup was used to perform a XUV-pump-probe

experiment tracing the ultrafast nuclear wave-packet motion in the $1s\sigma_g$ -state of the D_2^+ -ion. It was shown that even with a mean pulse-length in the order of 30 to 40 fs structures with a width < 10 fs can be resolved due to the particular time structure of the free-electron-laser radiation.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Photoionisation von Atomen und Molekülen durch intensive XUV-Strahlung	9
1.1 Theoretische Beschreibung der Photoionisation	10
1.1.1 Störungstheoretische Beschreibung der Photoionisation	10
1.1.2 N-Teilchen-Zustände	14
1.1.3 Photoionisation von Molekülen	15
1.2 Reaktionskanäle	17
1.2.1 Einfachionisation	17
1.2.2 Doppelionisation	21
2 Freie-Elektronen-Laser (FEL)	25
2.1 Funktionsprinzip eines FEL	25
2.1.1 Undulatorstrahlung	25
2.1.2 Energieaustausch zwischen Elektronenpaket und Strahlungsfeld .	26
2.1.3 SASE und Microbunching	28
2.2 Eigenschaften der FEL-Strahlung	31
2.2.1 Intensität und Pulslänge	32
2.2.2 Zeitliche Kohärenz	32
2.2.3 Räumliche Kohärenz	33
3 Experimenteller Aufbau	37
3.1 Reaktionsmikroskop	38
3.1.1 Target	39
3.1.2 Spektrometer	42
3.1.3 Detektoren	44
3.2 Besonderheiten beim Betrieb eines Reaktionsmikroskops an einem FEL .	47
3.2.1 Vakuumherzeugung	48
3.2.2 Strahlführung	48

3.3	Spiegel	50
3.4	Datenaufnahme und Datenanalyse	52
3.5	Impulsbestimmung	55
4	Nichtsequentielle Zwei-Photonen-Doppelionisation von Helium bei 52 eV	59
4.1	Experimentelle Rahmenbedingungen	60
4.2	Ermittlung der He^{2+} -Impulsverteilung	64
4.3	Impulsauflösung	67
4.4	Theoretische Beschreibung der nichtsequestiellen Zwei-Photon Doppelio- nisation	70
4.5	Ergebnisse und Diskussion	73
4.5.1	Impulsverteilung in longitudinaler Richtung	73
4.5.2	Impulsverteilung in transversaler Richtung	76
4.5.3	Diskussion	78
5	XUV-Pump XUV-Probe Messung zur Untersuchung der Zwei-Photonen-Dop- pelionisation von D_2	83
5.1	Fragmentationskanäle des D_2 -Moleküls	84
5.2	Experimentelle Rahmenbedingungen und Trennung der Fragmentations- kanäle	86
5.3	Theoretische Beschreibung der TPDI von D_2	89
5.4	Ergebnisse	91
5.4.1	Einfachionisation	91
5.4.2	Doppelionisation	93
5.4.3	XUV-Pump XUV-Probe Messung	96
5.5	Zusammenfassung und Diskussion	100
	Zusammenfassung und Ausblick	103

Einleitung

Freie-Elektronen-Laser (FEL) sind in der Lage kohärente Strahlung im XUV und Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums mit Pulslängen von weniger als 10 fs zu erzeugen [Emm10]. Die Brillanz ihrer Strahlung übertrifft dabei die der leistungsstärksten Synchrotronquellen in diesem Wellenlängenbereich um bis zu neun Größenordnungen [Sch10]. Diese einzigartigen Eigenschaften der Strahlung ermöglichen es strukturelle Veränderungen der Materie mit einer räumlichen Auflösung im Bereich atomarer Längenskalen bei einer gleichzeitigen Zeitauflösung von Femtosekunden zu untersuchen.

Eine mögliche Anwendung dieser Strahlung, die derzeit intensiv erforscht wird, ist die Strukturbestimmung biologischer Proben wie Viren oder Makromoleküle, mit Hilfe der Beugungsbilder, die bei der Streuung der Strahlung an diesen Objekten entstehen. Solche Untersuchungen werden ebenfalls an Synchrotronquellen durchgeführt, sind hier jedoch auf Proben beschränkt die sich kristallisieren lassen, da andernfalls die im Beugungsbild enthaltene Information nicht ausreichend zur Strukturbestimmung ist. Im Gegensatz dazu ist es durch die hohe Brillanz der Strahlung Freier-Elektronen-Laser möglich bereits bei der einmaligen Bestrahlung einzelner Moleküle oder Viren so viele Photonen zu streuen, dass sich die Struktur der Probe ermitteln lässt [Sei11; Cha11].

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Strahlung Freier-Elektronen-Laser ist die Untersuchung nichtlinearer Prozesse im XUV- und Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines solchen Prozesses, der durch die kombinierte Absorption von mehr als einem Photon angeregt wird, ist in nichtlinearer Weise proportional zur Intensität der Strahlung, wie in Kapitel 1 näher erläutert werden wird. Die erforderlichen Intensitäten zur Beobachtung nichtlinearer Prozesse im XUV-Bereich sind derzeit nur mit Freie-Elektronen-Lasern sowie Höheren-Harmonischen-Quellen (HHG) erzielbar.

Erstmalig wurden nichtlineare Prozesse bei der Wechselwirkung von Licht mit einzelnen Atomen von Göppert-Mayer im Jahr 1931 diskutiert [Göp31]. Während der erste experimentelle Nachweis bei Wellenlängen im Mikrowellenbereich bereits 1950 bei der Absorptionsspektroskopie von RbF gelang [HG50], wurde es erst mit der Einführung gepulster Laser auch im sichtbaren und infraroten Bereich des Spektrums möglich In-

tensitäten zu erzeugen, die ausreichend hoch sind um nichtlineare Prozesse beobachten zu können [VD65]. Ein prominentes Beispiel für einen Prozess der hierbei studiert wurde [DK99] und noch immer studiert wird [Rud04] ist die Multi-Photonen-Einfachionisation. Keldysh führte einfache quantitative Bedingungen ein, mit denen sich entscheiden lässt ob sich, bei nichtlinearen Prozessen, das Strahlungsfeld klassisch oder quantisiert beschreiben lässt [Kel65]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es die Dynamik bei nichtlinearen Prozessen in Abhängigkeit sowohl von der Intensität als auch der Wellenlänge der Strahlung zu untersuchen.

Durch Fortschritte in der Lasertechnologie, wie etwa der Einführung der *chirped-pulse-amplification*, gelang es, Strahlungsintensitäten zu erzeugen, bei denen nichtlineare Prozesse beobachtet werden konnten, die zur Ionisation von mehr als einem Elektron führen. Dabei stellte sich heraus, dass bei Doppel- und Mehrfachionisationen zwei verschiedene Reaktionsmechanismen auftreten [Wal94]. In einem Fall erfolgt die Ionisation der Elektronen unabhängig und zeitlich nacheinander (sequentiell), während im anderen Fall die Elektronen korreliert (nicht-sequentiell) emittiert werden. Für Kombinationen aus Intensität und Wellenlänge für die die klassische Beschreibung des Strahlungsfeldes anwendbar ist, konnte nachgewiesen werden, dass der nichtsequentielle Kanal der Doppelionisation auf einen Rekollisionsprozess zurückzuführen ist [BDM05]. Dieser Rekollisionsprozess, der nicht zwangsläufig zur weiteren Ionisation des Systems führt, bildet die Grundlage zahlreicher Anwendungen die Gegenstand der aktuellen Forschung im Bereich der Atomphysik sind, wie etwa die Erzeugung höherer Harmonischer oder die damit verbundene Generierung von Attosekundenpulsen [KI09].

Die zeitabhängige Schrödingergleichung ist für Prozesse an denen mehr als ein Elektron aktiv beteiligt nicht mehr analytisch lösbar, weswegen Näherungen gemacht werden müssen deren Anwendbarkeit letztlich nur experimentell bestätigt werden kann. Für die Weiterentwicklung der theoretischen Beschreibung und damit einhergehend unseres Verständnisses nichtlinearer Prozesse, ist die Untersuchung einfacher Modellsysteme und -reaktionen unerlässlich. Der einfachste nichtlineare Prozess unter Beteiligung von mehr als einem Elektron ist die Zwei-Photonen-Doppelionisation (TPDI) von Helium. Zahlreiche theoretische Studien haben sich innerhalb der vergangenen Jahre mit diesem Prozess befasst (u.a. [NL01; IK07; Fou08; Fei08; PRM09; FSN10]), vorallem seit mit der Inbetriebnahme des ersten FEL im XUV-Bereich, dem Freien-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH), im Jahr 2005, die experimentelle Beobachtung dieses Prozesses möglich wurde. Zwischen den einzelnen Rechnungen sind dabei zum Teil gravierende Unterschiede festzustellen. Besonders deutlich wird dies bei den Vorhersagen für den absoluten Wirkungsquerschnitt der TPDI, die zum Teil um bis zu eine Größenordnung

auseinander liegen [Ant08].

Erste experimentelle Bestimmungen des Wirkungsquerschnitts an Freien-Elektronen-Lasern [Sor07b] sowie mit HHG-Quellen [Nab05] waren nicht präzise genug um zwischen den verschiedenen Rechnungen unterscheiden zu können. Bei Messungen am FEL ist dabei vor allem die ungenaue Kenntnis der Eigenschaften der Strahlung (Intensität, Pulsprofil, Pulslänge) ein limitierender Faktor für die Genauigkeit der bestimmten Wirkungsquerschnitte. Diese Parameter der Strahlung sind, wie in Kapitel 2 erläutert werden wird, statistischen Schwankungen unterworfen, so dass sie für jeden einzelnen Puls neu bestimmt werden müssen, was jedoch nur in Ausnahmefällen möglich ist [Frü09].

Für die Untersuchung der TPDI von Helium wurde daher im Rahmen dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt. An Stelle des absoluten wurden differentielle Wirkungsquerschnitte bestimmt, in diesem Fall war dies die dreidimensionale Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen. Auf Grund des vernachlässigbaren Impulses der absorbierten Photonen stellt der Ionenimpuls die Summe der Elektronenimpulse dar. Folglich erlaubt der Ionenimpuls, anders als der absolute Wirkungsquerschnitt, einen direkten Einblick in die Dynamik des Doppelionisationsprozesses. Beispielsweise konnte durch die Bestimmung des Ionenimpulses nachgewiesen werden, dass bei der nichtsequentiellen TPDI von Helium bei einer Photonenenergie von 44 eV, beide Elektronen bevorzugt unter einem mittleren Relativwinkel von 180° emittiert werden [Rud08].

Der sequentielle Kanal der TPDI tritt für Helium aus energetischen Gründen erst ab einer Photonenenergie von 54 eV auf. Knapp unterhalb dieser Schwelle sagen mehrere theoretische Studien für den nichtsequentiellen Kanal einen rapiden Anstieg des Wirkungsquerschnitts voraus [Fei08; Hor07]. Gleichzeitig soll mit steigender Photonenenergie die Aufteilung der Energie zwischen den beiden Elektronen zunehmend asymmetrisch werden und sich dem Verhalten bei der sequentiellen TPDI angleichen. In diesem Zusammenhang wird daher auch von virtueller sequentieller Doppelionisation gesprochen [HRM08; HRM10]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine experimentelle Untersuchung des nichtsequentiellen Kanals der TPDI von Helium im entsprechenden Photonenenergiebereich durchgeführt. Hierbei konnte unter anderem der erste Nachweis für die virtuelle sequentielle Doppelionisation erbracht werden.

Die Pulslänge der Strahlung Freier-Elektronen-Laser in der Größenordnung von 10 fs ermöglicht es die Dynamik molekularer Prozesse zeitaufgelöst zu untersuchen. Dies wurde in der zweiten Messung im Rahmen dieser Arbeit ausgenutzt, bei der eine der ersten reinen XUV Pump-Probe-Messungen durchgeführt wurde.

Bei einer Pump-Probe-Messung startet man eine molekulare Reaktion über den Pump-Puls und fragt zu einem späteren Zeitpunkt den Zustand des Systems mit

dem Probe-Puls wieder ab [Zew00]. Die erreichte Zeitauflösung wird dabei vor allem durch die Dauer der Pump- und Probe-Pulse bestimmt. Bei molekularen Reaktionen spielen dabei drei Zeitskalen eine fundamentale Rolle. Zum einen die Periodendauer der Rotationsbewegung, welche im Bereich von Pikosekunden liegt. Molekulare Vibrationsbewegungen dagegen besitzen Periodendauern in der Größenordnung von 10 bis 100 fs. Die Zeitskala auf der sich die Elektronenbewegung abspielt, lässt sich mit Hilfe des Bohrschen Atommodells abschätzen, wobei sich beispielsweise für die Umlaufzeit des Elektrons auf der innersten 1s Bahn des Wasserstoffatoms ein Wert von 150 as ergibt.

Pump-Probe-Messungen wurden bisher überwiegend an Lasern durchgeführt, die bei Wellenlängen im sichtbaren oder infraroten Bereich des Spektrums arbeiten. In diesem Spektralbereich sind die Techniken zur Erzeugung von Femtosekundenpulsen hoch entwickelt [BK00]. Hiermit lassen sich Rotations- und Vibrationsbewegungen der Moleküle studieren, die auf die Anregung von Valenzelektronen zurückgehen.

Erst mit der Einführung Freier-Elektronen-Laser und der Weiterentwicklung von HHG-Quellen sind seit wenigen Jahren auch im XUV-Bereich Pulslängen zugänglich, die die Durchführung von Pump-Probe-Experimenten gestatten. Dabei ergeben sich zwei wesentliche Vorteile aus der Verwendung von XUV-Strahlung für Pump-Probe-Messungen. Zum einen besteht die Möglichkeit auch Prozesse zu untersuchen, die über die Anregung von Innerschalenelektronen erfolgen. Zum anderen stellt die Wechselwirkung der XUV-Strahlung mit dem Molekülsystem eine schwache Störung dar, da idealerweise sowohl im Pump- als auch im Probe-Puls jeweils nur ein Photon absorbiert wird. Während bei Wellenlängen im sichtbaren und infraroten Bereich die Rekonstruktion des Ablaufs molekularer Prozesse nur bei genauer Kenntnis der Auswirkungen der vom Feld induzierten zeitabhängigen Änderung des Systems möglich ist (siehe z.B. [Erg06]), lassen sich die molekulare Dynamik und die Wechselwirkung mit dem Feld bei Messungen mit XUV-Pulsen nahezu getrennt betrachten [All10].

Dies gilt für HHG-Quellen jedoch nur eingeschränkt, da zumeist die Intensität der XUV-Strahlung gering ist, so dass bei Pump-Probe-Experimenten ein XUV-Puls und ein Puls bei Wellenlängen im sichtbaren oder infraroten Bereich kombiniert werden [Gag07; Uib07]. HHG-Quellen bieten dafür die Möglichkeit Pulslängen in der Größenordnung von 100 as zu erzeugen und somit Prozesse auf der Zeitskala der Elektronenbewegung aufzulösen [Gou08]. Freie-Elektronen-Lasern erlauben dagegen erstmals Pump-Probe-Experimente durchzuführen bei denen sowohl Pump- als auch Probe-Puls im XUV-Bereich angesiedelt sind.

Bisherige XUV-Pump-Probe-Messungen an Freien-Elektronen-Lasern wurde durchgeführt mit dem Ziel die Pulslänge der FEL-Strahlung zu vermessen [Mit09; Jia10a].

Desweiteren wurde die Kohärenzzeit der Strahlung bestimmt [Sch10; Mit08]. Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung wird dagegen erstmalig die Dynamik eines molekularen Prozesses mit Hilfe der XUV-Pump-Probe-Technik studiert.

Der untersuchte Prozess war dabei die sequentielle Zwei-Photonen-Doppelionisation von D_2 . Hierbei führt die Absorption des ersten Photons zur Einfachionisation, wobei bevorzugt der $1s\sigma_g$ -Zustand des Molekülions angeregt wird. Dieser Zustand weist mehrere gebundene Vibrationszustände auf, welche kohärent angeregt werden. Hierdurch wird ein Kernwellenpaket erzeugt, dessen Schwerpunkt entlang der internuklearen Achse oszilliert. Der zweite Ionisationsschritt führt zur Doppelionisation und damit zur Coulomb-Explosion des Moleküls. Dabei ist die freiwerdende kinetische Energie der Fragmente abhängig vom Kernabstand zum Zeitpunkt zu dem das zweite Elektron ionisiert wird. Regt man den ersten Ionisationsschritt mit dem Pump-, den zweiten mit dem Probe-Puls an, so lässt sich durch die Variation des Zeitabstands zwischen den beiden Pulsen die Vibrationsbewegung der Kerne abbilden.

Die Wellenpaketsdynamik bei der Doppelionisation von D_2 wurde bereits intensiv in Pump-Probe-Studien mit Femtosekundenpulsen im Infrarotbereich untersucht [Erg06]. Die Untersuchung dieses Modellsystems bei Wellenlängen im XUV-Bereich ermöglicht daher zum einen den direkten Vergleich der beiden Pump-Probe-Techniken, zum anderen lassen sich die Auswirkungen der statistischen Schwankungen des Pulsprofils und anderer Parameter der FEL-Strahlung auf Pump-Probe-Untersuchungen studieren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen: In Kapitel 1 werden zunächst die elementaren Ionisations- und Dissoziationsmechanismen von Atomen und Molekülen durch intensive XUV-Strahlung vorgestellt. Im zweiten Kapitel wird die Funktionsweise von Freie-Elektronen-Lasern sowie die Eigenschaften der erzeugten Strahlung behandelt. Kapitel 3 gibt einen Überblick über den experimentellen Aufbau der zur Durchführung der Messungen verwendet wurde. Außerdem werden die angewendeten Methoden zur Datenaufnahme und -analyse besprochen und eine Abschätzung der erreichten Auflösung der Messungen durchgeführt. In Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung der nichtsequentiellen Doppelionisation von Helium vorgestellt. Die Resultate der durchgeführten XUV Pump-Probe-Messung werden schließlich in Kapitel 5 präsentiert.

1 Photoionisation von Atomen und Molekülen durch intensive XUV-Strahlung

Als extrem-ultraviolette-Strahlung (XUV) bezeichnet man elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 120 und 10 nm¹. Die Strahlung von Freien-Elektronen-Lasern wie dem FLASH erreicht in diesem Wellenlängenbereich Intensitäten von bis zu 10¹⁶ W/cm² [Sor07a]. Die elektrische Feldstärke der Strahlung² ist somit vergleichbar mit der atomaren Feldstärke, i.e. der Feldstärke der das Elektron im Atom ausgesetzt ist (siehe z.B. [HW04]). Dennoch ist die Beschreibung der auftretenden Ionisationsprozesse durch die Absorption einzelner Photonen zweckmäßig. Feldinduzierte Reaktionskanäle wie etwa die Tunnelionisation, die bei hohen Intensitäten (bzw. Feldstärken) im infraroten oder sichtbaren Bereich des Spektrums auftreten, sind nicht beobachtbar, da die Oszillation der Strahlung um Größenordnungen schneller erfolgt als ein mögliches Tunneln durch die Potentialbarriere. Es treten jedoch Multi-Photonen-Ionisationen auf, also Reaktionen bei denen die kombinierte Absorption von mehr als einem Photon zur Ionisation des Atoms bzw. Moleküls führt.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die quantenmechanischen Grundlagen für die Beschreibung der Photoionisation vorgestellt. Anschließend werden die wesentlichen Reaktionskanäle vorgestellt, die bei der Photoionisation von Atomen und Molekülen durch intensive XUV-Strahlung auftreten. Dabei wird zum Einen erörtert wie sich die Ausbeute des jeweiligen Reaktionskanals bestimmen lässt. Zum Anderen wird im Hinblick auf die durchgeführten Messungen erläutert, wovon jeweils die im Experiment bestimmte Kinematik der Fragmentation von Atomen oder Molekülen abhängig ist.

¹Dies entspricht dem Photonenenergiebereich von 10 bis 124 eV.

²Die Intensität ist proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke.

1.1 Theoretische Beschreibung der Photoionisation

Im folgenden Abschnitt wird die störungstheoretische Beschreibung der Photoionisation vorgestellt, da diese ein anschauliches Bild der auftretenden Reaktionsprozesse bietet. Diese wird zunächst am Beispiel der Einfachionisation eines Ein-Elektronen-Atoms illustriert. Anschließend wird die Erweiterung auf N -Elektronen-Systeme behandelt und das Vorgehen zur Beschreibung der Mehrfachionisation erläutert. Schließlich werden die Besonderheiten im Zusammenhang mit der Photoionisation von Molekülen erörtert.

1.1.1 Störungstheoretische Beschreibung der Photoionisation

Ausgangspunkt für die Beschreibung der Wechselwirkung eines Ein-Elektronen-Systems mit dem Strahlungsfeld ist der folgende Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten):

$$H = \frac{1}{2} \left(\vec{p} - \frac{\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{Z}{r}. \quad (1.1)$$

Der erste Term stellt hierbei den kanonischen Impuls des Elektrons, der zweite das anziehende Kernpotential dar. Dabei steht $\vec{A}$ für das Vektorpotential des Feldes und c für die Lichtgeschwindigkeit. Durch ausmultiplizieren ergibt sich:

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2} - \frac{Z}{r}}_{H_0} - \underbrace{\frac{\vec{p} \cdot \vec{A}}{c} + \frac{\vec{A}^2}{c^2}}_{H_{\text{WW}}}. \quad (1.2)$$

H_0 ist der feldfreie Hamiltonoperator des Systems, während in H_{WW} die Terme zusammengefasst sind, die die Wechselwirkung mit dem Feld enthalten. Der zweite Term von H_{WW} , der proportional zum Quadrat des Vektorpotentials des Feldes ist, beschreibt Prozesse wie z.B. die Compton-Streuung, bei denen Absorption und Reemission eines Photons erfolgen und ist für die hier betrachteten Photoionisationsprozesse nicht relevant.

Der übrige Teil von H_{WW} hat, sobald man das Vektorpotential $\vec{A}$ durch eine ebene Welle beschreibt, die Form:

$$H_{\text{WW}} = \vec{p} \cdot \vec{\epsilon} A_0 \left(\exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \text{c.c.} \right), \quad (1.3)$$

mit dem Wellenvektor $\vec{k}$, der Frequenz ω und der Polarisation $\vec{\epsilon}$ der Strahlung.

Da die räumliche Ausdehnung des betrachteten Systems klein gegenüber Wellenlängen

im XUV-Bereich ist, oder anders ausgedrückt $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ gilt, lässt sich der im Wechselwirkungsoperator auftretende Term $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ in folgender Weise approximieren $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$. Dies bezeichnet man als Dipolnäherung.

Die zeitliche Entwicklung des Systems ist durch die zeitabhängige Schrödingergleichung bestimmt:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = (H_0 + H_{\text{ww}}) |\psi\rangle. \quad (1.4)$$

Eine Möglichkeit zur Lösung dieser Gleichung besteht in der zeitabhängigen Störungsrechnung (siehe z.B. [Fri98]). Das ungestörte zeitunabhängige System ist hierbei durch den feldfreien Hamiltonoperator H_0 bestimmt. Der Wechselwirkungsterm H_{ww} stellt entsprechend die Störung des Systems dar.

Der Zustand $|\psi(t)\rangle$ des Systems zum Zeitpunkt t lässt sich nach den Eigenfunktionen des ungestörten Systems entwickeln:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_m c_m(t) e^{-iE_m t} |m\rangle, \quad (1.5)$$

mit zu bestimmenden Entwicklungskoeffizienten $c_m(t)$, einer zeit- und energieabhängigen Phase $e^{-iE_m t}$ und den Eigenfunktionen $|m\rangle$ sowie den Energieeigenwerten E_m des ungestörten Systems. Dabei wird in Gleichung (1.5) über die gebundenen Zustände des Systems ($E_m < 0$) summiert und über das Kontinuum der ungebundenen Zustände ($E_m > 0$) integriert.

Um nun die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, dass ein sich zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ im Zustand $|\psi(t_0)\rangle$ befindliches System zu einem späteren Zeitpunkt im Eigenzustand $|f\rangle$ des ungestörten Systems befindet setzt man Gleichung (1.5) in die zeitabhängige Schrödingergleichung ein und projiziert auf den Endzustand $|f\rangle$.

$$i \frac{\partial}{\partial t} c_f(t) = \sum_m c_m(t) e^{-i(E_f - E_m)t} \langle f | H_{\text{ww}}(t) | m \rangle, \quad (1.6)$$

wobei c_f der zum Zustand $|f\rangle$ gehörige Entwicklungskoeffizient ist.

Die so erhaltene Gleichung löst man durch Integration über die Zeit. Da der Integrand von der gesuchten Funktion selbst abhängt geht man dabei iterativ vor und ersetzt bei jedem Iterationsschritt den im Integral stehenden Entwicklungskoeffizienten $c_m(t)$ durch

das Ergebnis des vorherigen Schrittes.

$$\begin{aligned}
 c_f(t) &= c_f(0) + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \sum_m \langle f | H_{\text{ww}}(t') | m \rangle e^{-i(E_f - E_m)t'} c_m(t') \\
 &= c_f(0) + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \sum_m \langle f | H_{\text{ww}}(t') | m \rangle e^{-i(E_f - E_m)t'} c_m(0) \\
 &\quad + \frac{1}{i^2} \int_0^t dt' \sum_m \langle f | H_{\text{ww}}(t') | m \rangle e^{-i(E_f - E_m)t'} \\
 &\quad \times \int_0^{t'} dt'' \sum_l \langle m | H_{\text{ww}}(t'') | l \rangle e^{-i(E_m - E_l)t''} c_l(t'') \\
 &= \dots
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

Der nächste Iterationsschritt würde dementsprechend in der Ersetzung von $c_l(t'') = c_l(0) + \dots$ bestehen.

Die Glieder, der sich durch diese sukzessive Iteration ergebenden Reihe, unterteilt man nach Anzahl der enthaltenen Übergangsmatrixelemente in Ordnungen. Das Glied n -ter Ordnung enthält dabei die Übergangsamplitude für die n -fache Wechselwirkung der Störung mit dem ungestörten System, d.h. dem Austausch von n Photonen. Setzt man den Ausdruck aus Gleichung (1.3) für H_{ww} in Dipolnäherung ein und betrachtet ein System, welches sich vor der Wechselwirkung mit dem Feld im Ausgangszustand $|i\rangle$ befindet ($c_m(0) = \delta_{im}$), so ergibt sich für die Übergangsamplitude erster Ordnung:

$$c_f^{(1)}(t) = \langle f | d | i \rangle \left(\frac{e^{i(E_f - E_i - \omega)t}}{E_f - E_i - \omega} + \frac{e^{i(E_f - E_i + \omega)t}}{E_f - E_i + \omega} \right), \tag{1.8}$$

mit dem Dipoloperator $d = \vec{p} \cdot \vec{\epsilon} A_0$. Der Nenner des ersten Terms der Summe in Gleichung (1.8) ist dabei deutlich kleiner als der des zweiten Terms, so dass der Beitrag des zweiten Terms zur Übergangsamplitude in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

Für die Übergangsamplitude zweiter Ordnung ergibt sich:

$$c_f^{(2)}(t) \approx \sum_m \frac{\langle f | d | m \rangle \langle m | d | i \rangle}{(E_m - E_i - \omega)(E_f - E_i - 2\omega)} e^{i(E_f - E_i - 2\omega)t}. \tag{1.9}$$

Hierbei ist lediglich der dominante Term aufgeführt.

Im Unterschied zu Ein-Photon-Prozessen treten bei n -Photonen-Prozessen Zwischenzustände auf. In Gleichung (1.9) sind dies die Zustände $|m\rangle$ welche zum Zeitpunkt t' , durch einen Übergang aus dem Ausgangszustand $|i\rangle$ zu einem vorigen Zeitpunkt t'' be-

setzt worden sind.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist gemäß den Regeln der Quantenmechanik gleich dem Betragsquadrat des zugehörigen Entwicklungskoeffizienten $c_f(t)$. Die Übergangswahrscheinlichkeit zu einem Zeitpunkt nach der Wechselwirkung mit dem Feld erhält folglich man durch die Betrachtung von $\left|c_f^{(n)}(t)\right|^2$ im Limes $t \rightarrow \infty$. Für das Glied erster Ordnung ergibt sich hierdurch:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left|c_f^{(1)}(t)\right|^2 = |\langle f | d | i \rangle|^2 \frac{\delta(E_f - E_i - \omega)}{(E_f - E_i - \omega)^2} \cdot t. \quad (1.10)$$

Die Deltafunktion $\delta(E_f - E_i - \omega)$ beschreibt hierbei gerade die quantisierte Aufnahme der Energie ω aus dem Feld³. Analog lässt sich für die Übergangsamplitude zweiter Ordnung verfahren. Hier ergibt sich entsprechend die Deltafunktion $\delta(E_f - E_i - 2\omega)$.

Die Ionisationsrate für einen n -Photonen-Prozess, i.e. die Übergangswahrscheinlichkeit normiert auf die Zeit, ist somit gegeben durch:

$$w_{i \rightarrow f}^{(n)} = \left| \lim_{t \rightarrow \infty} c_f^{(n)}(t) \right|^2 \cdot \frac{1}{t}. \quad (1.11)$$

Alternativ lässt sich die Ionisationsrate in Abhängigkeit des Photonenflusses $I/\hbar\omega$, der die Anzahl der Photonen pro Fläche und Zeit angibt (vgl. Gleichung (1.18)), wie folgt darstellen [PKK97]:

$$w_{i \rightarrow f}^{(n)} = \sigma^{(n)} (I/\hbar\omega)^n. \quad (1.12)$$

Der hierin auftretende Faktor $\sigma^{(n)}$ wird als der generalisierte Wirkungsquerschnitt bezeichnet. Dessen Einheit ist abhängig von der Anzahl n der absorbierten Photonen. Für Ein-Photonen-Prozesse besitzt der (generalisierte) Wirkungsquerschnitt die Einheit einer Fläche wohingegen er für Prozesse höherer Ordnung die Einheit Fläche ^{n} · Zeit ^{$n-1$} besitzt.

Bei der Photoionisation ist der Ausgangszustand typischerweise der Grundzustand des neutralen Atoms oder Moleküls. Der Endzustand ist dagegen Teil des Kontinuums. Für die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit muss daher über die Entwicklungskoeffizienten der Zustände innerhalb eines infinitesimalen Intervalls um E_f integriert werden.

³In atomaren Einheiten ist $\hbar = 1$ und somit die Photonenenergie gleich ω .

1.1.2 N-Teilchen-Zustände

Für ein N-Elektronen-System erfolgt die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit im Rahmen Störungsrechnung analog zum Ein-Elektronen Fall. Jedoch sind die Eigenzustände des Systems die in die Entwicklung in Gleichung (1.7) eingehen N-Teilchen-Zustände. Diese sind Eigenzustände des folgenden Hamiltonoperators für das ungestörte System:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (1.13)$$

Als zusätzlicher Term im Vergleich zum Ein-Elektronen-System tritt hierin die gegenseitige Abstossung der Elektronen auf.

Da sich das Eigenwertproblem für N-Teilchen-Systeme nicht analytisch lösen lässt, müssen die N-Teilchen-Zustände näherungsweise bestimmt werden. In einfachster Näherung verwendet man Slaterdeterminanten, d.h. antisymmetrisierte Produkte aus Ein-Teilchen-Zuständen. Eine Verfeinerung dieses Ansatzes stellt die Hartree-Fock-Methode dar, bei der die Ein-Teilchen-Zustände jeweils für ein effektives Potential bestimmt werden, welches durch die Ladung des Kerns sowie die Wellenfunktionen der restlichen (N-1)-Elektronen bestimmt ist (siehe z.B. [Fri98]). Da in beiden Fällen die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt wird bezeichnet man die so erhaltenen Zustände als unkorreliert.

Korrelierte N-Teilchen-Zustände lassen sich unter anderem mit der *configuration interaction*-Methode ermitteln, bei der Zustände verschiedener Elektronenkonfigurationen miteinander kombiniert werden [LMZ98]. Solche Zustände wurden beispielsweise verwendet um die Multi-Photonen-Anregung [CBZ93] sowie die Zwei-Photonen-Einfachionisation [BLT91] von Helium zu beschreiben.

Bei der Doppelionisation befinden sich im Endzustand zwei Elektronen im Kontinuum. Durch die gegenseitige Coulombabstoßung wechselwirken diese beiden Elektronen miteinander, wobei sowohl Energie als auch Drehimpuls ausgetauscht werden können. Daher ist die Bestimmung korrelierter Endzustände für die Doppelionisation extrem aufwendig (siehe z.B. [NL01]). In Folge dessen wurden zur Beschreibung der Doppelionisation alternativ zur Störungsrechnung eine Reihe weiterer Verfahren entwickelt. Bei diesen wird die zeitliche Entwicklung des Systems ermittelt ohne die exakten korrelierten Endzustände des Systems bestimmen zu müssen. Hierzu zählen unter anderem die convergent-close-coupling Methode [IK06; IK07], *exterior-complex-scaling* [Hor07], *J-Matrix*-Rechnungen [Fou06; Fou08] sowie *time-dependent close-coupling* Rechnungen

[Fei08; PMR07]. Letztere Methode wird im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen zur Zwei-Photonen-Doppelionisation von Helium in Abschnitt 4.4 vorgestellt.

1.1.3 Photoionisation von Molekülen

Ein Molekül stellt ein System aus N gebundenen Elektronen mit mehr als einem Kern dar. Die Wellenfunktion des Systems ist dabei von sämtlichen Freiheitsgraden der Elektronen sowie der Kerne abhängig⁴. Bedingt durch ihre deutlich größere Masse läuft die Bewegung der Kerne wesentlich langsamer ab als die der Elektronen. Die Elektronenhülle kann sich praktisch instantan an Veränderungen der Kernkonfiguration anpassen. In Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt man daher die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung. Hierdurch lässt sich die Gesamtwellenfunktion eines Molekülzustands als Produkt einer elektronischen $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ und einer Kernwellenfunktion $\chi(\vec{R})$ schreiben.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\chi(\vec{R}). \quad (1.14)$$

Dabei seien mit $\vec{r}$ alle Elektronen- und mit $\vec{R}$ alle Kernkoordinaten bezeichnet.

Zu jeder Kernkonfiguration $\vec{R}$ lassen sich somit die elektronischen Eigenfunktionen und -energien bestimmen. Bedingt durch die Konstanz der Gesamtenergie des Moleküls ist mit der Elektronenenergie auch die potentielle Energie der Kerne bestimmt. Für einen bestimmten elektronischen Zustand ψ_n stellt $E_n(\vec{R})$ somit die Potentialfläche für die Kernbewegung dar. Für diatomare Moleküle lässt sich dieses Potential als Funktion einer einzigen Koordinate, des internuklearen Abstands $R = 1/|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ darstellen.

Übergänge zwischen verschiedenen molekularen Zuständen lassen sich wie bei Atomen durch die Absorption eines oder mehrerer Photonen anregen. Dabei geschieht der Übergang zwischen zwei Zuständen so schnell, dass sich weder die Position noch die Geschwindigkeit der Kerne ändern. Im Potentialdiagramm verläuft der Übergang somit vertikal. Dies ist in Abbildung 1.1 illustriert, in der schematisch mehrere Potentialkurven für ein diatomares Molekül aufgetragen sind. Die Zustände A und B stellen dabei gebundene Zustände dar, für die mindestens ein stabiles Vibrationsniveau der Kernwellenfunktion $\chi(R)$ existiert. Der Zustand C ist dagegen nicht-bindend. Seine Anregung führt zur Dissoziation des Moleküls.

Die Photoionisation ist sowohl als Übergang zwischen zwei gebundenen als auch einem gebundenen und einem nicht-gebundenen Zustand möglich. Die kinetische Energie

⁴Bei atomaren Systemen separiert man Kern- und Elektronenbewegung durch die Transformation ins Schwerpunktsystem.

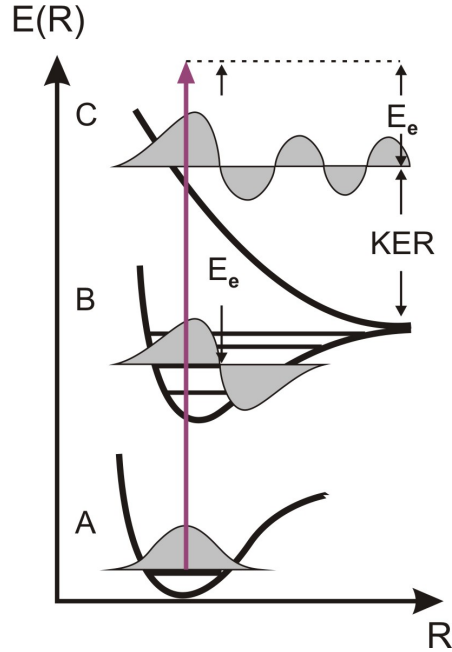


Abbildung 1.1: Schematische Illustration der Photoionisation eines Moleküls exemplarisch für den Übergang zwischen zwei gebundenen ($A \rightarrow B$) und einem gebundenen und einem nicht-gebundenen Molekülzustand ($A \rightarrow C$). Für die verschiedenen Zustände ist dabei jeweils der Kernanteil der Wellenfunktion für ein bestimmtes Vibrationsniveau skizziert. Vibrationsniveaus sind durch horizontale Linien angedeutet. Quelle: [Sch93].

des ionisierten Elektrons ist in beiden Fällen durch die Differenz zwischen der Energie der absorbierten Photonen und den Werten der Potentialkurven in Ausgangs- und Endzustand gegeben. Bei Übergängen zwischen zwei gebundenen Zuständen ($A \rightarrow B$ in Abbildung 1.1) bleibt ein stabiles Molekülion zurück, wohingegen der Übergang in einen nicht-gebundenen Zustand ($A \rightarrow C$) zur Dissoziation des Moleküls führt. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie geht in die kinetische Energie der entstehenden atomaren oder molekularen Fragmente. Eine wesentliche Größe für die Bestimmung der molekularen Fragmentationsdynamik ist daher die Summe der kinetischen Energien der schweren Kernfragmente, das sogenannte *kinetic energy release* (KER).

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Molekülzuständen lässt sich mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung als Produkt aus den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den elektronischen und den Kernanteilen der Wellenfunktion schreiben. Für

einen Ein-Photonen-Übergang ergibt sich entsprechend:

$$\begin{aligned} |c_f(t)|^2 &\sim \left| \int \langle \Psi_f(r, R) | H_{\text{ww}} | \Psi_i(r, R) \rangle_r dR \right|^2 \\ &= \left| \int \langle \psi_f(r, R) | H_{\text{ww}} | \psi_i(r, R) \rangle_r \chi_f(R) \chi_i(R) dR \right|^2. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Dieser Ausdruck wird häufig mit Hilfe der Franck-Condon-Näherung vereinfacht. Hierbei wird angenommen, dass der elektronische Übergang bei genau einem internuklearen Abstand stattfindet, der z.B. durch den Gleichgewichtsabstand R_e im Ausgangszustand gegeben ist. Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt dann:

$$|c_f(t)|^2 \sim \left| \langle \psi_f(r, R_e) | H_{\text{ww}} | \psi_i(r, R_e) \rangle_r \right|^2 \left| \int \chi_f(R) \chi_i(R) dR \right|^2. \quad (1.16)$$

Der zweite Faktor wird hierbei als Franck-Condon-Faktor bezeichnet. Er bestimmt bei Übergängen zwischen zwei gebundenen Zuständen die Besetzungsverteilung der Vibrationsniveaus im Endzustand.

1.2 Reaktionskanäle

1.2.1 Einfachionisation

Die Photonenenergien im XUV-Bereich sind typischerweise größer als die Ionisationspotentiale der untersuchten Atome oder Moleküle. In diesem Fall ist die Einfachionisation durch Absorption eines Photons möglich. Beschränkt sich die Ionisation auf ein bestimmtes Volumen innerhalb dessen sich N_0 neutrale Teilchen einer bestimmten Spezies befinden, so lässt sich die Anzahl N_1 der erzeugten Ionen pro Zeit mit Hilfe von Gleichung (1.12) wie folgt berechnen:

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 \sigma^{(1)} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^1. \quad (1.17)$$

Die Ionisation führt zur Verringerung der Population N_0 der neutralen Teilchen führt. Unter Vernachlässigung anderer Prozesse ist die Abnahme der Targetpopulation gerade gleich $-\frac{dN_1}{dt}$.

Für Ein-Photonen-Prozesse gibt der in Gleichung (1.17) eingehende Wirkungsquerschnitt $\sigma^{(1)}$ die Ionisationswahrscheinlichkeit für ein Atom normiert auf den Photonenfluss $I/\hbar\omega$ an (siehe Gleichung (1.12)). I bezeichnet hierin die Intensität pro Puls, die

für ein quantisiertes Strahlungsfeld wie folgt definiert ist [Sor07b]:

$$I = \frac{E_P}{A \cdot \tau}, \quad \text{mit } E_P = N_\gamma \cdot \hbar\omega. \quad (1.18)$$

Hierbei repräsentiert τ die Pulsdauer, A die Querschnittsfläche des Strahls und E_P die Pulsenergie. Die Pulsenergie durch das Produkt aus der Anzahl der Photonen N_γ und deren Energie gegeben.

Um die Anzahl der pro Puls erzeugten Ionen, i.e. die Ausbeute des Ionisationsprozesses zu berechnen, integriert man den Ausdruck in Gleichung (1.18) über die Pulsdauer:

$$Y_1 = \int \frac{dN_1}{dt} \cdot dt = \int N_0 \sigma^{(1)} \frac{N_\gamma}{A\tau} \cdot dt = N_0 \sigma^{(1)} \frac{N_\gamma}{A}. \quad (1.19)$$

Die Indizes der Ausbeute und der Population kennzeichnen hierbei den jeweiligen Ionisationsgrad der verschiedenen Spezies. Im letzten Schritt in (1.19) wurde implizit angenommen, dass sich die Population N_0 der neutralen Teilchen innerhalb des Reaktionsvolumens im Verlauf der Pulsdauer nicht ändert. In diesem Fall ist die Anzahl der erzeugten Ionen für die Ein-Photon-Einfachionisation von der Pulsenergie, jedoch nicht von der Intensität der Strahlung abhängig. Hierzu sei angemerkt, dass bei den durchgeführten Experimenten die Zeitunabhängigkeit von N_0 nur für den unfokussierten Strahl eine gute Näherung darstellt. In der Fokusregion des Strahls nimmt die Population der neutralen Teilchen dagegen im Verlauf des Pulses signifikant ab. Wie sich die Ausbeute in einem solchen Fall berechnen lässt wird in Abschnitt 1.2.2 erläutert.

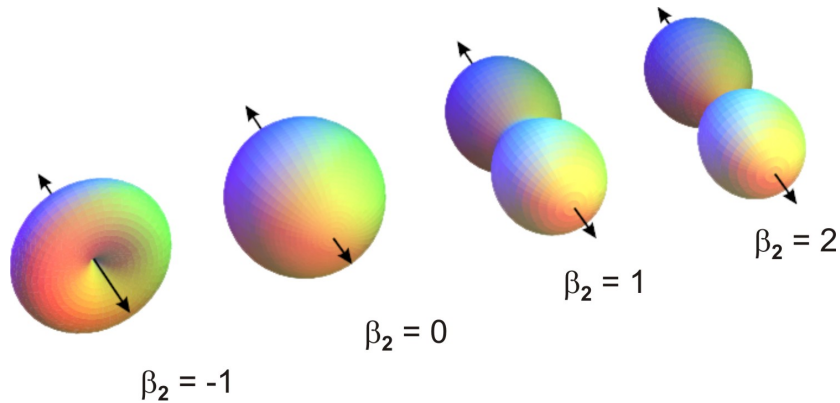


Abbildung 1.2: Winkelverteilung der emittierten Elektronen bei der Ein-Photon-Einfachionisation für verschiedene Werte des Anisotropieparameters β_2 . Der Pfeil kennzeichnet die Polarisationsachse der Strahlung. Quelle: [Jah05].

Die Untersuchung der Ionisationsprozesse erfolgt in dieser Arbeit durch die Bestimmung der dreidimensionalen Impulsvektoren der erzeugten Ionen. Bei der Einfachionisation von atomaren Systemen sowie bei der nicht-dissoziativen Einfachionisation von Molekülen ist der Ionenimpuls durch den Rückstoss des emittierten Elektrons bestimmt ($\vec{P}_{\text{Ion}} = -\vec{P}_e$).

Der Impuls des absorbierten Photons ist in guter Näherung vernachlässigbar, was sich leicht anhand eines Beispiels zeigen lässt. Bei einer Photonenenergie von 52 eV ($\lambda = 23,8$ nm) beträgt die kinetische Energie eines Elektrons bei der Einfachionisation von Helium $E_e = \hbar\omega - I_P = 27,4$ eV was einem Impuls von 1,4 a.u. entspricht. Der Impuls des absorbierten Photons beträgt dahingegen $\approx 0,01$ a.u.

Neben dem Betrag des Ionenimpulses wird im Experiment auch dessen Richtung bestimmt. Für die Ein-Photon-Einfachionisation atomarer Systeme durch linear polarisierte Strahlung lässt sich die Winkelverteilung der emittierten Elektronen in Dipolnäherung wie folgt schreiben [BS96]:

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega}(\hbar\omega, \theta) = \frac{\sigma^{(1)}}{4\pi} [1 + \beta_2(\hbar\omega)P_2(\cos\theta)]. \quad (1.20)$$

P_2 stellt dabei das Legendre-Polynom zweiter Ordnung dar. Die Verteilung ist hierbei nur vom Winkel θ bezüglich der Polarisationsachse der Strahlung abhängig, da in diesem Fall die Polarisationsachse der Strahlung die einzige Vorzugsrichtung für den Ionisationsprozess darstellt. Für die Ionisation molekularer Systeme oder Übergänge höherer Ordnung ist dies nicht mehr erfüllt, da die Winkelverteilung des emittierten Elektrons zusätzlich von der Ausrichtung der Molekülachse bzw. der Propagationsrichtung der Strahlung abhängig ist [Krä95; Rei03].

Der Anisotropie-Parameter β_2 hat einen Wert im Intervall $[-1; 2]$. Die Winkelverteilung der emittierten Elektronen für verschiedene Werte von β_2 ist in Abbildung 1.2 aufgetragen. Um zu erläutern wovon der jeweilige Wert von β_2 abhängig ist, sei als Beispiel die Photoionisation eines Valenzelektrons von Neon betrachtet. Vor der Ionisation befindet sich das gebundene Valenzelektron im 2p-Zustand ($l=1$). Gemäß den Auswahlregeln für Dipolübergänge ist der Endzustand des ionisierten Elektrons eine Superposition aus s- ($l=0$) und d-Zustand ($l=2$). Der Wert von β_2 ergibt sich aus dem relativen Beitrag der beiden Anteile sowie ihrer Phase [SL88]. Beide Faktoren sind von der Photonenenergie abhängig, so dass sich der in Abbildung 1.3 dargestellte Verlauf von β_2 als Funktion der Photonenenergie ergibt.

Allgemein lässt sich sagen, dass der Wirkungsquerschnitt $\sigma^{(1)}$ von den radialen Eigenschaften der beteiligten Wellenfunktionen bestimmt wird, während der Anisotropie-

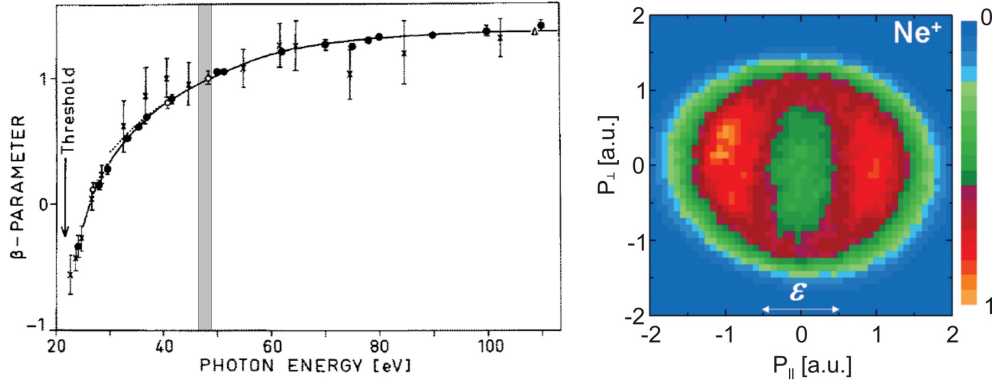


Abbildung 1.3: Links: Energieabhängigkeit des β -Parameters für die 2p Photoionisation von Neon (Quelle: [Sch86]). Rechts: Entsprechende Winkelverteilung der Impulse bei einer Photonenenergie von 44 eV. Hierbei ist in kartesischen Koordinaten die Komponente des Impulses entlang der Polarisationsachse des Feldes $P_{\parallel}$ gegen eine der Komponenten in der Ebene senkrecht dazu $P_{\perp}$ aufgetragen. Über die zweite senkrechte Komponente des Impulses wurde integriert [Rud08].

Parameter β_2 die Drehimpulse der involvierten Zustände widerspiegelt [BS96].

Erfolgt die Einfachionisation durch Absorption mehrerer Photonen spricht man von Multi-Photonen-Einfachionisation. Die bei den einzelnen Absorptionsschritten auftretenden Zwischenzustände sind im allgemeinen keine Eigenzustände des Systems. Solche virtuellen Zwischenzustände besitzen eine Lebensdauer die sich mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \hbar$ abschätzen lässt. ΔE stellt hierbei die Energiedifferenz zum nächstgelegenen stationären Zustand des Systems dar. Für ein ΔE von 5 eV ergibt sich beispielsweise eine Lebensdauer für den angeregten Zwischenzustand von 0,1 fs. Dabei gibt die Lebensdauer der Zwischenzustände die Zeitspanne vor innerhalb der der anschließende Absorptionsschritt zu erfolgen hat. Da die Lebensdauern im Vergleich zur Pulsdauer der anregenden Strahlung typischerweise klein sind, müssen die einzelnen Absorptionsschritte quasi simultan erfolgen. Die Anzahl der pro Puls erzeugten Ionen ist in diesem Fall proportional zur Intensität potenziert mit der Anzahl n der absorbierten Photonen (vgl. Gleichung (1.12):

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 \sigma^{(n)} \left(\frac{I}{\hbar \omega} \right)^n, \quad (1.21)$$

Bestimmt man mit diesem Ausdruck die Ausbeute, wiederum unter der Annahme einer zeitunabhängigen Targetpopulation, so ist im Vergleich zur Ein-Photon-Einfachionisation festzustellen, dass die Ausbeute des Prozesses proportional zur $(n-1)$ -ten Potenz des

Photonenflusses und folglich abhängig von der Intensität der Strahlung ist.

Wird bei der Multi-Photonen-Einfachionisation ein Eigenzustand des Systems als Zwischenzustand angeregt und ist dessen Lebensdauer groß im Vergleich zur Pulsdauer der anregenden Strahlung, so ist Gleichung (1.21) nicht mehr anwendbar. Die Einfachionisation lässt sich in diesem Fall als schrittweisen (sequentiellen) Prozess beschreiben, in dem zunächst der stationäre Zwischenzustand angeregt wird und anschließend die Ionisation erfolgt.

1.2.2 Doppelionisation

Ist die Photonenergie größer als die Summe des ersten und zweiten Ionisationspotentials eines Atoms oder Moleküls ist durch Absorption eines Photons neben der Einfach- auch die Doppelionisation möglich. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde jedoch die Photonenergie stets so gewählt, dass dieser Reaktionskanal energetisch nicht möglich ist.

Vielmehr wurde die Doppelionisation ausgelöst durch die kombinierte Absorption von zwei Photonen studiert. Der dabei auftretende Zwischenzustand kann, analog zur Multi-Photonen-Einfachionisation, sowohl stationär als auch virtuell sein. Trifft letzteres zu bezeichnet man die Doppelionisation als nichtsequentiell, andernfalls als sequentiell. Die sequentielle Doppelionisation lässt sich als Aneinanderreihung der Einfachionisationen des neutralen Atoms bzw. Moleküls und des entsprechenden einfach geladenen Ions auffassen.

Für die Zwei-Photonen-Doppelionisation (TPDI), ergibt sich die Anzahl der pro Zeit erzeugten doppelt geladenen Ionen für den sequentiellen Kanals durch:

$$\begin{aligned} \frac{dN_2^{\text{seq}}}{dt} &= N_1(t) \sigma_{12}^{(1)} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^1 \\ \text{mit } N_1(t) &= \int_{-\infty}^t N_0(t') \sigma_{01}^{(1)} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^1 dt'. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Entsprechend ist die Anzahl der erzeugten doppelt geladenen Ionen für den nichtsequentiellen Kanal gegeben durch:

$$\frac{dN_2^{\text{nonseq}}}{dt} = N_0(t) \sigma_{02}^{(2)} \left(\frac{I}{\hbar\omega} \right)^2. \quad (1.23)$$

Der untere Index der Wirkungsquerschnitte repräsentiert hierbei die Ionisationsgrade in Anfangs- und Endzustand des jeweiligen Prozesses.

Im Intensitätsbereich der mit Freien-Elektronen-Lasern im XUV-Bereich momentan zugänglich ist, sind Ein-Photonen-Prozesse deutlich wahrscheinlicher als Prozesse höherer Ordnung. Bei den durchgeführten Experimenten war die Ausbeute der Einfachionisation im Fokus der Strahlung so groß, dass sich die Population der neutralen Teilchen im Reaktionsvolumen im Verlauf des Pulses merklich änderte. Die getrennte Betrachtung der verschiedenen Reaktionskanäle, die über die zeitabhängigen Populationen miteinander gekoppelt sind, ist in diesem Fall nicht mehr möglich. Die Ausbeuten an einfach und doppelt geladenen Ionen ergeben sich dann aus den gekoppelten Ratengleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{dN_0}{dt} &= -N_0(t)\sigma_{01}^{(1)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^1 - N_0(t)\sigma_{02}^{(2)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^2 \\ \frac{dN_1}{dt} &= N_0(t)\sigma_{01}^{(1)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^1 - N_1(t)\sigma_{12}^{(1)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= N_0(t)\sigma_{02}^{(2)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^2 + N_1(t)\sigma_{12}^{(1)}\left(\frac{I}{\hbar\omega}\right)^1.\end{aligned}\tag{1.24}$$

Die verschiedenen Reaktionskanäle weisen dabei eine unterschiedliche Zeitabhängigkeit auf. Während die Einfachionisation bereits bei niedrigen Intensitäten in der ansteigenden Flanke des Pulses einsetzt, ist das Auftreten der Doppelionisation auf einen schmalen Bereich um das Intensitätsmaximum begrenzt. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der sequentiellen Doppelionisation hängt dabei neben der momentanen Intensität auch von der Anzahl der vorhandenen einfach geladenen Ionen ab. Allgemein lässt sich sagen, dass bei der Doppelionisation mit steigender Pulsdauer der relative Anteil des sequentiellen Prozesses zunimmt [NL06]. Insgesamt ist der Einfluss der Pulsdauer auf das Verhältnis der Ausbeuten von sequentieller und nichtsequentieller Doppelionisation jedoch gering. Hauptsächlich ist dieses durch die eingehenden Wirkungsquerschnitte bestimmt.

Der sequentielle und der nichtsequentielle Kanal der Zwei-Photonen-Doppelionisation (TPDI) besitzen unterschiedliche Schwellenenergien. Um dies zu illustrieren sind in Abbildung 1.4 beispielhaft die relevanten Energieniveaus für die Doppelionisation von Helium aufgetragen. Die Schwelle des sequentiellen Kanals ist durch das zweite Ionisationspotential bestimmt ($\hbar\omega > I_P^{2+}$), welche im Fall von Helium 54,4 eV beträgt. Unterhalb dieser Schwelle sind mindestens zwei Photonen für den zweiten Ionisationsschritt des sequentiellen Prozesses nötig, so dass insgesamt drei Photonen bei der Doppelionisation absorbiert werden.

Der nichtsequentielle Kanal ist dagegen energetisch erlaubt, sobald die Energie zweier Photonen größer ist als die Summe der ersten beiden Ionisationspotentiale ($\hbar\omega > (I_P^+ +$

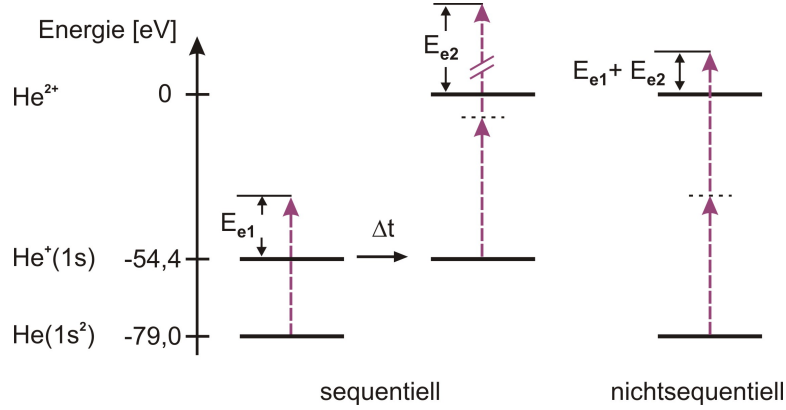


Abbildung 1.4: Schematischer Ablauf der Doppelionisation von Helium im Energiebereich unterhalb der Schwelle für die sequentielle TPDI ($\hbar\omega < 54,4 \text{ eV}$). Die durchgezogenen (gestrichelten) horizontalen Linien repräsentieren stationäre (virtuelle) Zustände. Details siehe Text.

$I_P^{2+})/2$). Bei einer Gesamtbindungsenergie für beide Elektronen bei Helium von 79 eV liegt die Schwellenenergie für die nichtsequentielle TPDI folglich bei $39,5 \text{ eV}$.

Der Photonenenergiebereich zwischen diesen beiden Schwellen ist speziell für die Untersuchung der nichtsequentiellen TPDI von Helium in Kapitel 4 relevant, da bei der Doppelionisation von Helium die Ausbeute des sequentiellen Kanals um mehrere Größenordnungen höher ist als die Ausbeute des nichtsequentiellen Kanals, sofern beide Prozesse unter Absorption von zwei Photonen energetisch möglich sind [KL99]. Im Photonenenergiebereich zwischen den beiden Schwellen ist dagegen für moderate Intensitäten die nichtsequentielle TPDI dominant gegenüber dem sequentiellen Drei-Photonen-Prozess [NL06].

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen sequentiellem und nichtsequentiellen Kanal besteht in der Energieverteilung der emittierten Elektronen. Beim sequentiellen Prozess werden die beiden Elektronen in guter Näherung unabhängig voneinander emittiert⁵. Die kinetische Energie der ionisierten Elektronen wird durch die jeweilige Differenz zwischen der Energie des absorbierten Photons und der Bindungsenergie bei den beiden Ionisationsschritten gegeben. Bei der nichtsequentiellen Doppelionisation hingegen laufen bedingt durch die kurze Lebensdauer des virtuellen Zwischenzustands beide Schritte quasi simultan ab. In diesem Fall wird die Energieverteilung stark von der Elektronenkorrelation beeinflusst und es ist lediglich die Summe der kinetischen Energien

⁵Erst für Pulslängen in der Größenordnung von 500 as sagen Rechnungen eine signifikante Korrelation der beiden emittierten Elektronen für die sequentielle Doppelionisation voraus [Fei09].

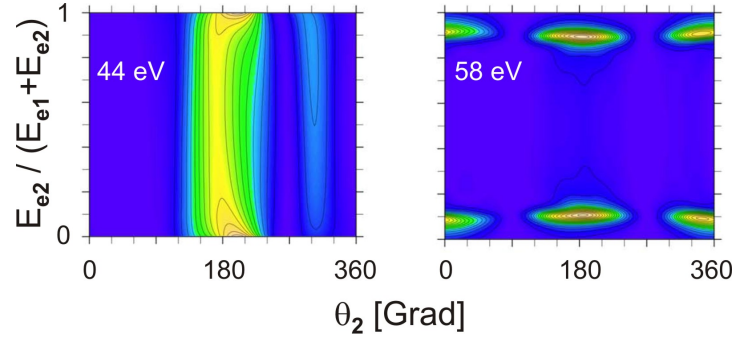


Abbildung 1.5: Berechnete winkelabhängige Energieaufteilung bei der TPDI für verschiedene Werte der Photonenenergie. Entlang der horizontalen Achse ist dabei jeweils der Emissionswinkels des einen ionisierten Elektrons relativ zur Polarisationsache des Strahlungsfeldes aufgetragen. Das andere Elektron wird hierbei entlang der Polarisationsachse emittiert ($\theta = 0^\circ$). In vertikaler Richtung ist das Verhältnis der kinetischen Energien beider Elektronen dargestellt. In der Rechnung wird die beiden Elektronen nicht getrennt behandelt so dass die dargestellten Verteilungen symmetrisch bezüglich der Energieaufteilung sind. Weitere Details siehe Text. Quelle: [HRM08; HRM10].

der beiden Elektronen durch die Photonenenergie bestimmt.

Dies ist in Abbildung 1.5 am Beispiel der TPDI von Helium illustriert. Für die nichtsequentielle TPDI bei einer Photonenenergie von 44 eV ist die Energieverteilung der Elektronen flach, während beim sequentiellen Kanal ($\hbar\omega = 58$ eV) zwei scharfe Maxima zu erkennen sind, die auf die beiden getrennten Ionisationsschritte zurückzuführen sind. Neben der kinetischen Energie der Elektronen ist in Abbildung 1.5 auch der Emissionswinkel eines der beiden Elektronen für eine feste Emissionrichtung des anderen Elektrons aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass für den nichtsequentiellen Kanal bedingt durch den starken Einfluss der Elektronenkorrelation die Emission unter kleinen Relativwinkeln stark unterdrückt ist.

2 Freie-Elektronen-Laser (FEL)

Freie-Elektronen-Laser sind Lichtquellen, bei denen durch Beschleunigung von Elektronen Strahlung erzeugt wird. Im Unterschied zu den eng verwandten Synchrotronquellen bei denen jedes einzelne Elektron unabhängig voneinander Strahlung emittiert, bilden sich bei Freien-Elektronen-Lasern Elektronenpakete, sogenannte Microbunches, deren Elektronen kohärent Strahlung emittieren. Die hieraus resultierende partielle Kohärenz der Strahlung wird durch die Bezeichnung Laser zum Ausdruck gebracht.

Im ersten Abschnitt des folgenden Kapitel werden zunächst Aufbau und Funktionsweise eines FELs dargestellt. Der zweite Abschnitt behandelt die Eigenschaften der Strahlung, wie die räumliche und zeitliche Kohärenz sowie die Pulslänge.

2.1 Funktionsprinzip eines FEL

2.1.1 Undulatorstrahlung

FEL wie der FLASH die Strahlung mit einer Wellenlänge im XUV-Bereich erzeugen, bestehen im wesentlichen aus drei Komponenten: einer gepulsten Elektronenquelle, einem Linearbeschleuniger sowie einer periodischen Anordnung von Dipolmagneten mit alternierender Polarität, dem sogenannten Undulator. Die in der Quelle erzeugten Elektronen werden vom Beschleuniger auf relativistische Geschwindigkeiten gebracht (typischerweise 1 GeV oder mehr) und gelangen anschließend in den Undulator. In dessen periodisch alternierendem Magnetfeld werden die Elektronen senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung ausgelenkt. Durch die Transversalbeschleunigung beginnen die Elektronen spontan Synchrotronstrahlung zu emittieren. Da die Amplitude dieser Auslenkung klein und die Geschwindigkeit der Elektronen hoch ist ($\beta = v/c \approx 1$), erfolgt die Abstrahlung innerhalb eines Kegels mit Öffnungswinkel $1/\gamma$ in Vorwärtsrichtung [Kin77], wobei der Lorentzfaktor $\gamma = 1/\sqrt{1 - \beta^2}$ das Verhältnis aus relativistischer und Ruhe-Masse darstellt. Die Wellenlänge der so emittierten Strahlung ist gegeben durch [Ack07]:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} (1 + K^2/2). \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet λ_U die Undulatorperiode und $K = \frac{eB_0\lambda_U}{2\pi mc}$ den Undulatorparameter, welcher seinerseits von der Magnetfeldstärke B_0 im Undulator, der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c sowie der Ladung e und Masse m des Elektrons abhängig ist. Die Wellenlänge der Strahlung ist somit zum einen von den Eigenschaften des Undulators wie der Stärke und der Periodizität des Magnetfelds abhängig. Zum anderen wird sie von der Energie der Elektronen bestimmt und lässt sich somit über die Einstellungen des Beschleunigers über einen weiten Bereich regeln. Während der erste FEL im Jahre 1975 noch bei einer Wellenlänge von $10,6\mu\text{m}$ arbeitete [Eli76] lassen sich mit heutigen Beschleunigern Wellenlängen von bis zu $1,2\text{\AA}$, also tief im Röntgenbereich erzeugen [Emm10].

Die Herleitung von Gleichung (2.1) soll hier kurz skizziert werden. Die Elektronenstrahlrichtung sei dabei im folgenden mit y , die Auslenkungsrichtung mit x bezeichnet. In erster Näherung bewegen sich die Elektronen in Strahlrichtung mit der Geschwindigkeit $v_y = \beta c$. Im mit v_y mitbewegten Bezugssystem führen die Elektronen in Auslenkungsrichtung eine Oszillation mit der Frequenz $\nu' = c/\lambda'$ aus, wobei $\lambda' = \lambda_U/\gamma$ gerade der Lorentz-kontrahierten Undulatorperiode entspricht. Bei dieser Oszillation emittieren die Elektronen Dipolstrahlung deren Frequenz im Laborsystem Doppler-verschoben erscheint:

$$\nu = \frac{\nu'}{\gamma(1-\beta)} = \frac{c}{\lambda_U(1-\beta)} = \frac{2\gamma^2 c}{\lambda_U}. \quad (2.2)$$

Beachtet man noch, dass die in die Dopplerverschiebung eingehende Geschwindigkeit in Longitudinalrichtung durch die transversale Auslenkung verringert wird ergibt sich der zusätzliche Faktor $1/(1+K^2)$, der für eine Verlängerung der beobachteten Wellenlänge im Laborsystem sorgt.

Auf Grund der endlichen Länge des Undulators ergibt sich für die emittierte Strahlung eine Bandbreite von

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{N_U}, \quad (2.3)$$

wobei N_U die Anzahl der Undulatorperioden bezeichnet.

2.1.2 Energieaustausch zwischen Elektronenpaket und Strahlungsfeld

Auf Grund der geringen Relativgeschwindigkeit wechselwirken die Elektronen und das aus der spontanen Emission hervorgehende Strahlungsfeld entlang der gesamten Undulatorstrecke. Bei Freien-Elektronen-Lasern, die Wellenlängen im XUV-Bereich erzeugen,

wird der Undulator von den Elektronen nur ein einziges Mal durchlaufen. Somit stellt sich die Frage unter welchen Bedingungen die Intensität der Strahlung maximal wird? Hierzu betrachtet man den Energieaustausch zwischen Feld und Elektronenpaket im Undulator für ein System aus einem Elektron und einer sich in derselben Richtung ausbreitenden ebenen elektromagnetische Welle:

$$E_x(y, t) = E_0 \cos(k_l y - \omega t + \psi_0) \quad \text{mit} \quad k_l = 2\pi/\lambda_l. \quad (2.4)$$

Analog zum vorigen Abschnitt bezeichnet y die Elektronenstrahlrichtung. Die x -Richtung entspricht sowohl der Auslenkungsrichtung des Elektrons als auch der Polarisationsrichtung der Welle (siehe Abb.2.1). Die zeitliche Ableitung der Elektronenenergie W_e ist gegeben durch:

$$\frac{dW_e}{dt} = -e\vec{v} \cdot \vec{E} = -ev_x(t)E_x(t). \quad (2.5)$$

Für $\frac{dW_e}{dt} < 0$ wird Energie vom Elektron an die Welle übertragen. In diesem Fall zeigen der Geschwindigkeitsvektor des Elektrons und das elektrische Feld der Welle in dieselbe Richtung. Während sich die Welle jedoch entlang der y -Achse mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegt, ist die Geschwindigkeit der Elektronen in y -Richtung durch die Auslenkung in Transversalrichtung reduziert. Für die mittlere Geschwindigkeit des Elektrons in y -Richtung ergibt sich [SDR08]:

$$\bar{v}_y = c \cdot \left(1 - \frac{1}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right) \right). \quad (2.6)$$

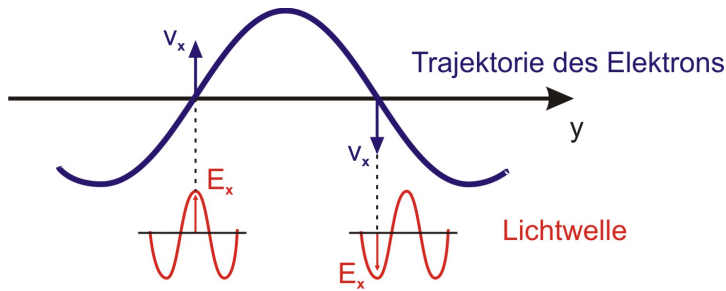


Abbildung 2.1: Illustration der Bedingung für anhaltenden Energieübertrag zwischen Elektron und Strahlungsfeld. Der zurückgelegte Weg muss während einer Halbperiode der Elektronenbewegung für die Welle gerade um $\lambda_l/2$ größer sein als für das Elektron (Quelle: [SDR08]).

Damit der Energieübertrag immer dasselbe Vorzeichen hat muß der zurückgelegte Weg für die Welle während einer Halbperiode der Elektronenbewegung gerade um $\lambda_l/2$ größer sein als für das Elektron. Der Laufzeitunterschied des Elektrons und der Welle innerhalb einer Halbperiode des Undulators ist gegeben durch:

$$\Delta t = t_e - t_l = \left[\frac{1}{\bar{v}_y} - \frac{1}{c} \right] \frac{\lambda_U}{2}. \quad (2.7)$$

Die Bedingung für anhaltenden Energieübertrag ist folglich:

$$c\Delta t = \lambda_l/2 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_l = \frac{\lambda_U}{2\gamma^2} (1 + K^2/2). \quad (2.8)$$

Der Energieaustausch ist also genau für die in Gleichung (2.2) hergeleitete Wellenlänge der Undulatorstrahlung maximal. Diese Tatsache ermöglicht es, dass die von den Elektronen am Anfang des Undulators spontan emittierte Strahlung sich in dessen weiteren Verlauf selbst verstärkt.

Beachtet man zusätzlich die periodische Schwankung der Geschwindigkeit der Elektronen in y-Richtung, die bei der Herleitung von Gleichung (2.8) vernachlässigt wurde, so zeigt sich, dass auch höhere Harmonische der fundamentalen Wellenlänge erzeugt und verstärkt werden. Die Intensität der Strahlung liegt für die zweite und dritte Harmonische bei einigen Promille des Wertes der fundamentalen Mode und fällt für höhere Harmonische rasch ab [Düs06].

2.1.3 SASE und Microbunching

Durch die Ausdehnung des Elektronenpakets in Propagationsrichtung kann die im vorigen Abschnitt eingeführte Bedingung für anhaltenden Energieaustausch bei Eintritt in den Undulator nur für einen Teil der Elektronen erfüllt sein. Die Longitudinalposition eines Elektrons innerhalb des Undulators lässt sich wie folgt angeben [SDR08]:

$$y(t) = \bar{v}_y t + \frac{\psi(t) + \pi/2}{k_l + k_U}. \quad (2.9)$$

Dabei beschreibt der erste Summand die Position des gesamten Elektronenpakets im Undulator, während der zweite Summand die Position innerhalb des Paketes angibt. Zur Charakterisierung der Relativposition wurde hierbei im zweiten Summanden die sogenannte ponderomotive Phase ψ verwendet, die wie folgt definiert ist:

$$\psi = (k_l + k_U) z - \omega_l t + \psi_0. \quad (2.10)$$

ψ_0 ist hierbei der Wert der ponderomotiven Phase zum Zeitpunkt $t = 0$ beim Eintritt des Elektronenpakets in den Undulator. Für den Energieaustausch ergibt sich:

$$\frac{dW_e}{dt} = -\frac{ecKE_0}{2\gamma} \cos(\psi). \quad (2.11)$$

Für $|\psi_0| < \pi/2$ gibt somit das Elektron Energie an das Feld ab, während es für $\pi/2 < |\psi_0| < \pi$ zu einem Energietransfer in die umgekehrte Richtung kommt. Die verschiedenen Extremfälle sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

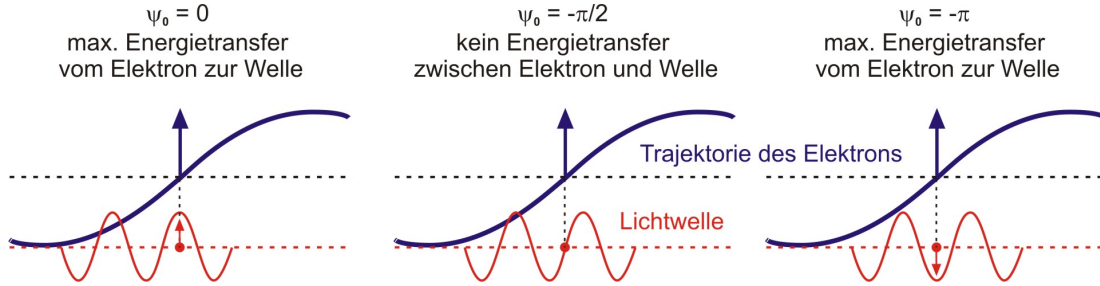


Abbildung 2.2: Energietransfer zwischen Elektron und Strahlungsfeld in Abhängigkeit von der ponderomotiven Phase beim Eintritt in den Undulator (Quelle: [SDR08]).

Die Dichteverteilung und damit die Phasenverteilung des Elektronenpakets ist beim Eintritt in den Undulator näherungsweise homogen. Da jedoch Teilchen, die Energie an das Feld abgeben längere Bahnen beschreiben als Teilchen die Energie aufnehmen (Auslenkung $\sim 1/\gamma$), kommt es zu einer Konzentration der Elektronen in der Nähe der Positionen für die der Energieübertrag maximal ist. Durch die Konzentration der Elektronen wächst die Amplitude der Strahlung, was sich anschaulich dadurch erklären lässt, dass immer mehr Teilchen in einem Raumbereich, der klein ist im Vergleich zur Wellenlänge, zusammenkommen und somit kohärent Strahlung emittieren. Diese Selbstverstärkung hat zur Folge, dass sowohl die Amplitude des Feldes als auch die Elektronendichte beim Durchgang durch den Undulator exponentiell anwachsen. Nach einer gewissen Strecke kompensiert die steigende gegenseitige Abstoßung das weitere Ansteigen der Elektronendichte, so dass Feldamplitude und Elektronendichte ihre Sättigungswerte erreichen (siehe Abbildung 2.3).

Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die sogenannte *gain length*. Sie bezeichnet die im Undulator zurückgelegte Strecke nach der die Amplitude um den Faktor e anwächst. Die *gain length* ist abhängig von einer Vielzahl verschiedener Faktoren unter anderem auch der Breite der Energieverteilung des Elektronenpakets beim Eintritt in den Undulator. Die Sättigungswerte für Feldamplitude und Elektronendichte werden

nach dem ca. 20-fachen der *gain length* erreicht [HK07].

Die im folgenden Abschnitt behandelten statistischen Eigenschaften der FEL-Strahlung verändern sich grundlegend im Verlauf des Undulators. Zur Charakterisierung der experimentellen Gegebenheiten unterscheidet man in diesem Zusammenhang zwischen dem linearem, i.e. dem Bereich in dem Feldamplitude und Elektronendichte exponentiell ansteigen und dem gesättigtem Regime.

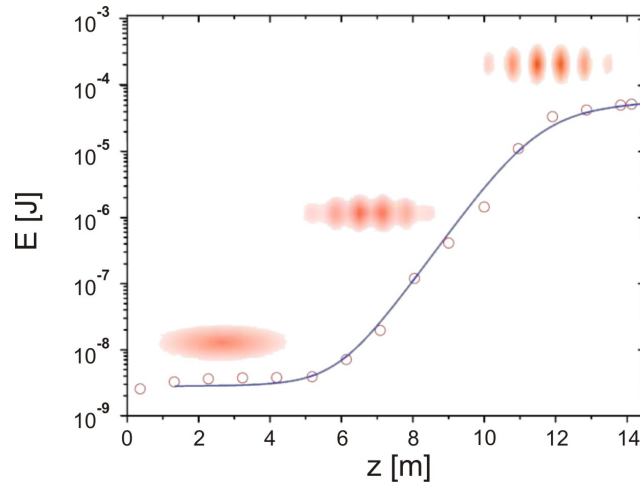


Abbildung 2.3: Pulsenergie in Abhängigkeit der zurückgelegten Strecke im Undulator. Ab $z = 6$ m steigt die Amplitude des Strahlungsfeldes exponentiell bis sie bei $z = 14$ m ihren Sättigungswert erreicht. Oberhalb der experimentellen Daten ist die parallel ablaufende Dichtemodulation des Elektronenpakets skizziert. Die dargestellte Messung wurde am FLASH bei einer Wellenlänge von 98 nm durchgeführt (Quelle: [Ayv02]).

Das exponentielle Wachstum der Feldamplitude sowie der Elektronendichte wird in der FEL-Theorie als self-amplified spontaneous emission (SASE) bezeichnet [Kim86]. SASE stellt einen Spezialfall der allgemeinen Lösung der Bewegungsgleichungen des Systems aus Elektronenpaket und Strahlungsfeld dar, der unter gewissen Voraussetzungen dominant ist. Genauer gesagt ergibt sich auf Grund der Nicht-Linearität der Bewegungsgleichungen unter gewissen Voraussetzungen eine instabile Lösung, bei der eine kleine Störung der stabilen Anfangsbedingungen zu einer exponentiellen Abweichung des Endzustandes führt [BPN84]. Dabei sind die stabilen Anfangsbedingungen durch eine homogene Phasenverteilung des Elektronenpakets und eine verschwindende Amplitude des Feldes gegeben. Die Störung dieser Anfangsbedingungen kann entweder durch die spontane Anfangsemission von Undulatorstrahlung gegeben sein oder aber durch eine Inhomogenität in der Dichteverteilung der Elektronen. In beiden Fällen ist ein sto-

chastischer Prozess der Auslöser der Strahlungsentwicklung. Für den XUV-Bereich ist dieser Spezialfall jedoch essentiell, da er bis dato die einzige Möglichkeit darstellt in diesem Wellenlängenbereich Intensitäten zu erzielen, die deutlich über denen alternativer Strahlungsquellen liegen.

2.2 Eigenschaften der FEL-Strahlung

Bedingt durch die stochastische Natur des SASE-Mechanismus unterliegt die FEL-Strahlung statistischen Schwankungen. Ein Beispiel dafür ist die Fluktuation der spektralen Verteilung, die in Abbildung 2.4 veranschaulicht ist. Die spektralen Verteilungen der einzelnen FEL-Pulse weisen mehrere Maxima auf, deren Amplituden und Positionen zufällig variieren.

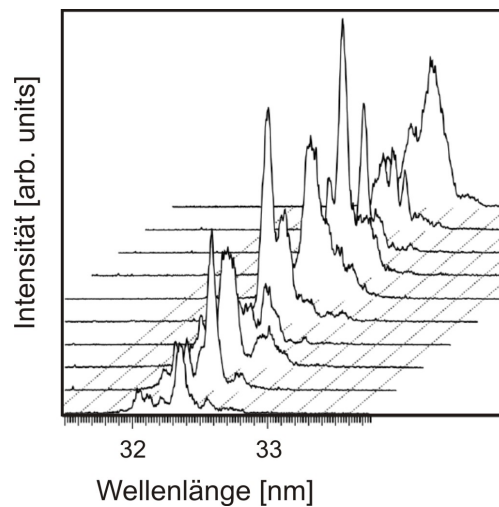


Abbildung 2.4: Wellenlängenverteilung für zehn willkürlich ausgewählte Pulse des FLASH, der bei einer mittleren Wellenlänge von $32,2 \pm 0,4$ nm betrieben wurde (Quelle: [Düs06]).

Während sich die genaue Struktur einzelner Pulse nicht vorhersagen lässt, ist es jedoch möglich Aussagen über die statistischen Eigenschaften der Strahlung zu treffen. Erst durch die Kenntnis dieser Eigenschaften ist die präzise Modellierung und folglich auch die Interpretation der experimentell untersuchten Vorgänge möglich.

2.2.1 Intensität und Pulslänge

Die Intensität der Strahlung ist proportional zum Betragsquadrat des elektrischen Feldes

$$I(\vec{r}, t) \sim |E(\vec{r}, t)|^2. \quad (2.12)$$

Die Zeit t bezieht sich hierbei auf die Ankunftszeit der Strahlung im Target. Ist das Target in der Ebene transversal zur Ausbreitungsrichtung des Strahls klein, so ist die Intensität in guter Näherung ortsunabhängig.

Die Strahlung Freier-Elektronen-Laser ist gepulst, d.h. $I(t)$ ist nur in einem begrenzten Zeitintervall von null verschieden. Die Pulslänge wird dabei üblicherweise als die zeitliche Halbwertsbreite des Intensitätsprofils definiert. Da neben der spektralen Verteilung auch das Intensitätsprofil der einzelnen Pulse statistischen Fluktuationen unterworfen ist, ist die Angabe einer Pulslänge für einzelne Pulse daher im allgemeinen nicht möglich.

Das über viele FEL-Pulse gemittelte Intensitätsprofil:

$$\bar{I}(t) = \langle I(t) \rangle, \quad (2.13)$$

stellt dagegen in guter Näherung eine Gaußverteilung dar [SSY06]. Als Maß für die Pulslänge wird daher die Halbwertsbreite dieser mittleren Intensität verwendet.

2.2.2 Zeitliche Kohärenz

Auf Grund der endlichen Länge des Undulators ist die Strahlung Freier-Elektronen-Laser nicht monochromatisch, sondern enthält Frequenzbeiträge innerhalb einer endlichen Bandbreite (siehe Gleichung (2.3)). Zur Charakterisierung der relativen Phasen der verschiedenen Frequenzbeiträge führt man die zeitliche Korrelationsfunktion ein, die als Korrelation des elektrischen Feldes am gleichen Ort $\vec{r}$ zu unterschiedlichen Zeiten t und $t + \tau$ definiert ist [SSY06]:

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} E^*(t) E(t + \tau) dt. \quad (2.14)$$

$G(0)$ stellt entsprechend für einen einzelnen Puls das über die Pulsdauer gemittelte Intensitätsprofil dar. Zur Quantifizierung der zeitlichen Kohärenz der Strahlung führt man die zeitliche Kohärenzfunktion ein [SSY06]

$$g(\tau) = \frac{G(\tau)}{G(0)}, \quad \text{mit} \quad 0 \leq g(\tau) \leq 1. \quad (2.15)$$

Durch Integration der zeitlichen Kohärenzfunktion über τ ergibt sich die Kohärenzzeit:

$$\tau_c = \int_{-\infty}^{\infty} |g(\tau)|^2 d\tau. \quad (2.16)$$

Pulslänge und Kohärenzzeit der Strahlung lassen sich durch eine Autokorrelationsmessung bestimmen. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Mit Hilfe des in dieser Arbeit beschriebenen Aufbaus wurden hierbei die FEL-Pulse in je zwei identische Teilpulse aufgeteilt und die Dissoziation von N_2 -Molekülen in Abhängigkeit der Laufzeitdifferenz der beiden Teilpulse untersucht. Die N^{2+} -Fragmente deren Zählrate in Abbildung 2.5 als Funktion der Laufzeitdifferenz aufgetragen ist, gehen bei der gewählten Photonenenergie aus der Absorption von vier Photonen hervor; die abgebildete Verteilung stellt folglich eine Autokorrelation vierter Ordnung dar.

In der abgebildeten Verteilung sind deutlich zwei verschiedene Beiträge zu erkennen. Zum einen ein scharfes Maximum, welches auf die Kohärenzzeit der Strahlung zurückgeht und zum anderen eine breite Verteilung, die durch die mittlere Pulslänge bestimmt ist. Aus der Analyse der jeweiligen Verteilungen gehen eine Kohärenzzeit von 4 ± 1 fs sowie eine Pulslänge von 40 ± 10 fs hervor [Jia10a].

Andere Studien bei denen die Pulslänge des FLASH ebenfalls per Autokorrelation bzw. per Streaking ermittelt wurde, ergaben Werte von 29 ± 5 fs [Mit09] bzw. 35 ± 7 fs [Frü09]. Untersuchungen zur Kohärenzzeit der Strahlung des FLASH ergaben Werte von 6 fs [Mit08] bzw. 8 ± 1 fs [Ack07].

2.2.3 Räumliche Kohärenz

Bei der Fokussierung der Strahlung werden die verschiedenen transversalen Anteile der Strahlung im Target überlagert. Neben der zeitlichen Kohärenz ist daher auch die transversale räumliche Kohärenz der Strahlung relevant. Hierzu betrachtet man die folgende Korrelationsfunktion:

$$G(\vec{r}_{\perp,1}, \vec{r}_{\perp,2}) = \int_{-\infty}^{\infty} E^*(\vec{r}_{\perp,1}, t) E(\vec{r}_{\perp,2}, t) dt. \quad (2.17)$$

Der Grad der räumlichen Kohärenz lässt sich über die räumliche Kohärenzfunktion bestimmen [ST07; SSY10]:

$$g(\vec{r}_{\perp,1}, \vec{r}_{\perp,2}) = \frac{G(\vec{r}_{\perp,1}, \vec{r}_{\perp,2})}{\sqrt{I(\vec{r}_{\perp,1}) \cdot I(\vec{r}_{\perp,2})}}, \quad \text{mit} \quad I(\vec{r}_{\perp,i}) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(\vec{r}_{\perp,i}, t)|^2 dt. \quad (2.18)$$

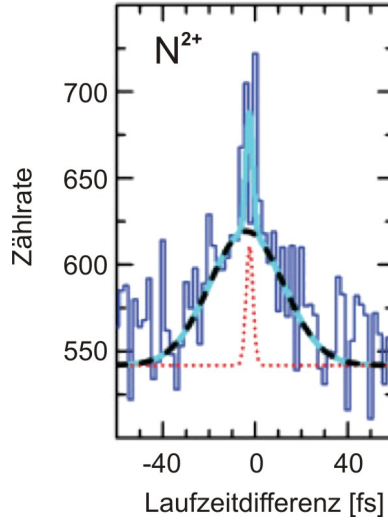


Abbildung 2.5: Autokorrelationsmessung zur Bestimmung der Pulslänge und der zeitlichen Kohärenz der Strahlung. Dargestellt ist die Zählrate der bei der Dissoziation von N₂ entstehenden N²⁺-Fragmente, als Funktion der Laufzeitdifferenz der beiden Teilpulse [Jia10a].

Analog zur zeitlichen Kohärenzfunktion ist $g(\vec{r}_{\perp,1}, \vec{r}_{\perp,2})$ auf das Intervall von null bis eins beschränkt. Für einen bestimmten Punkt $|\vec{r}_{\perp,1}|$ lässt sich die zugehörige Kohärenzlänge in transversaler Ebene als der minimale Abstand $r = |\vec{r}_{\perp,1} - \vec{r}_{\perp,2}|$ definieren für den die räumliche Kohärenzfunktion auf den Wert 0,5 abgefallen ist.

Der Grad der räumlichen Kohärenz wird im wesentlichen durch die Anzahl der schwingenden Transversalmoden des Strahlungsfeldes bestimmt. Auf Grund der unterschiedlichen Divergenz der einzelnen Moden steigt mit sinkender räumlicher Kohärenz der minimal erreichbare Durchmesser des fokussierten Strahls und damit die maximal erreichbare Intensität [Bri75].

Die Besetzungsverteilung der Transversalmoden ist eng mit dem zuvor beschriebenen SASE-Mechanismus verknüpft. Eine Grundvoraussetzung für die Ausbildung von SASE ist, dass die Emittanz des Elektronenstrahls kleiner als ein bestimmter Wert ist. Anschaulich stellt dies eine Bedingung an den räumlichen Überlapp zwischen Elektronenpaket und Strahlungsfeld während des Durchgangs durch den Undulator dar. Wie in Abbildung 2.6(a) gezeigt verändert sich das transversale Profil des Strahlungsfelds im Verlauf des Undulators. Schwingen zu Beginn des Undulators noch mehrere Transversalmoden mit gleicher Intensität, so wächst im linearen Bereich die Amplitude der fundamentalen Mode (TEM₀₀) am schnellsten, da diese die geringste transversale

Ausdehnung besitzt. Dieses Verhalten wird als Modenselektion bezeichnet und führt am Ende des linearen Regimes zu einer nahezu vollständigen räumlichen Kohärenz der FEL-Strahlung [SDR08]. Im gesättigten Regime sinkt der Grad der räumlichen Kohärenz, da sich die Amplitudendifferenz zwischen der Fundamentalmode und den anderen angeregten Transversalmoden wieder verringert.

Experimentell ermittelt man den Grad der räumlichen Kohärenz mit Hilfe der Interferenz an einem Doppelspalt. Ein Beispiel eines solchen Interferenzbildes ist in Abbildung 2.6(b) gezeigt. In einer Messung von Singer et al. bei einer Wellenlänge von 13,7 nm im linearen Regime ergab sich dabei eine transversale Kohärenzlänge zwischen 500 und 600 μm [Sin08]. Für das Verhältnis von zweiter zu fundamentaler transversaler Mode wurde dabei ein Wert von 40% bestimmt.

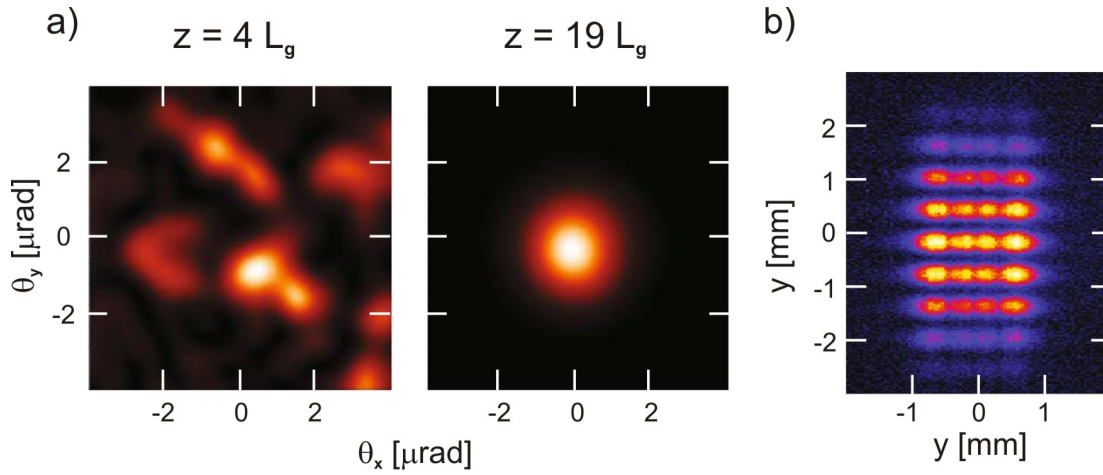


Abbildung 2.6: (a) Simulation der transversalen Winkelverteilung der FEL-Strahlung für zwei verschiedene Longitudinalpositionen im Undulator. Links: kurz nach Beginn des Undulators im linearen Bereich der Verstärkung; rechts: im gesättigten Bereich, in dem die fundamentale Mode des elektromagnetischen Feldes TEM_{00} dominiert. L_g ist hierbei die *gain length*, also diejenige Strecke in der die Amplitude des Feldes um den Faktor e angewachsen ist (Quelle: [SDR08]). (b) Nachweis der räumlichen Kohärenz der FEL-Strahlung mit einer Wellenlänge von 100 nm durch Interferenz am Doppelspalt. Der Abstand der beiden Spalte betrug hierbei 5 mm (Quelle: [Isc03]).

Nebend der räumlichen Kohärenz verändern sich auch die zeitliche Kohärenz sowie die Pulslänge im Verlauf des Undulators. Im linearen Regime wächst die zeitliche Kohärenz. Gleichzeitig nimmt die Pulslänge ab. Mit Erreichen der Sättigungslänge kehrt sich diese Entwicklung um. Die Eigenschaften der im Experiment zur Verfügung stehenden Strahlung hängen daher von dem Verhältnis aus gain length und Undulatorlänge ab.

Dabei ist die Undulatorlänge fest vorgegeben während die gain length von den jeweiligen Einstellungen des FEL abhängig ist.

Um experimentell zu ermitteln in welchem Regime der FEL betrieben wird betrachtet man die Verteilung der Pulsenergie E_P . Im linearen Regime wird deren Fluktuation durch die Gammaverteilung beschrieben [SDR08]:

$$p(u)du = \frac{M^M u^{M-1}}{\Gamma(M)} \exp^{-Mu} du, \quad \text{mit} \quad u = E_P/\bar{E}_P. \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet M die Anzahl der longitudinalen Moden, welche in guter Näherung der durchschnittlichen Anzahl der Maxima in der spektralen Verteilung entspricht und $\Gamma(M)$ den Wert der Gammafunktion an der Stelle M .

Während im linearen Regime die Fluktuation der Pulsenergie im Bereich von 60 bis 70 % liegt, ist sie im gesättigten Regime deutlich geringer und beträgt ca. 20 %. In diesem Fall lässt sich die Verteilung der Pulsenergie nicht mehr durch die Gammaverteilung beschreiben. Stattdessen entspricht sie in guter Näherung einer Gaußverteilung. In Abbildung 2.7 sind beispielhaft zwei Pulsenergieverteilungen im linearen bzw. gesättigten Regime gegenübergestellt.

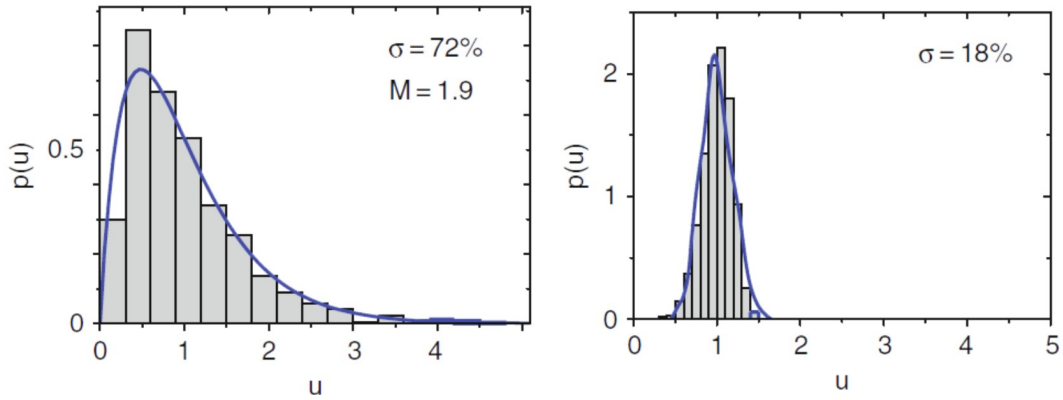


Abbildung 2.7: Experimentell ermittelte Pulsenergieverteilung des FLASH bei einer Wellenlänge von 13,7 nm im linearen (links) bzw. gesättigten Regime (rechts) [Ack07]. σ gibt jeweils die Fluktuation der Pulsenergie an.

3 Experimenteller Aufbau

Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau beschrieben, der zur Durchführung, der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen verwendet wurde. Abbildung 3.1 zeigt ein Schema des Gesamtaufbaus, dessen Herzstück das Reaktionsmikroskop ist. Mit diesem werden die dreidimensionalen Impulsvektoren der erzeugten Ionen bestimmt.

Für die Beobachtung nichtlinearer Ionisationsprozesse wie der Zwei-Photonen-Doppel_ionisation ist die Fokussierung der Strahlung erforderlich. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt wurde hierfür ein rückfokussierender Spiegel verwendet. Die FEL-Strahlung durchquert also zunächst unfokussiert das Spektrometer des Reaktionsmikroskops, wird dann rückreflektiert und fokussiert und durchläuft entlang desselben Strahlwegs das Spektrometer ein zweites Mal. Die Unterteilung des Spiegels in zwei individuell verfahrbare Hälften ermöglicht dabei die Durchführung von XUV-Pump-Probe Experimenten.

Für den Betrieb eines Reaktionsmikroskops an einem FEL ergeben sich durch die Wellenlänge im XUV-Bereich kombiniert mit der hohen Intensität der Strahlung besondere Herausforderungen. Zum einen gilt es die Untergrundrate, die auf die Einfachionisation sowohl des Target- als auch des noch vorhandenen Restgases zurückgeht gering zu halten. Darüberhinaus muss die Streuung der Strahlung vermieden werden, da hierdurch die Funktion der im Reaktionsmikroskop verwendeten Detektoren beeinträchtigt wird. Daher wurde ein ca. sieben Meter langer zusätzlicher Beamline Abschnitt am FLASH installiert, der mehrere differentielle Druckstufen sowie zahlreiche Elemente zur Kollimation des Strahls enthielt.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst der Aufbau und die Funktionsweise des verwendeten Reaktionsmikroskops erläutert. Im zweiten Abschnitt wird auf die Besonderheiten beim Betrieb eines Reaktionsmikroskops an einem FEL eingegangen. Dabei werden die einzelnen Elemente der installierten Beamline vorgestellt. Der dritte Abschnitt behandelt das Spiegelsystem. In den letzten beiden Abschnitte dieses Kapitels werden schließlich die Vorgehensweise bei der Aufnahme und Analyse der Daten erläutert sowie die Formeln zur Bestimmung der Impulse der detektierten Teilchen vorgestellt.

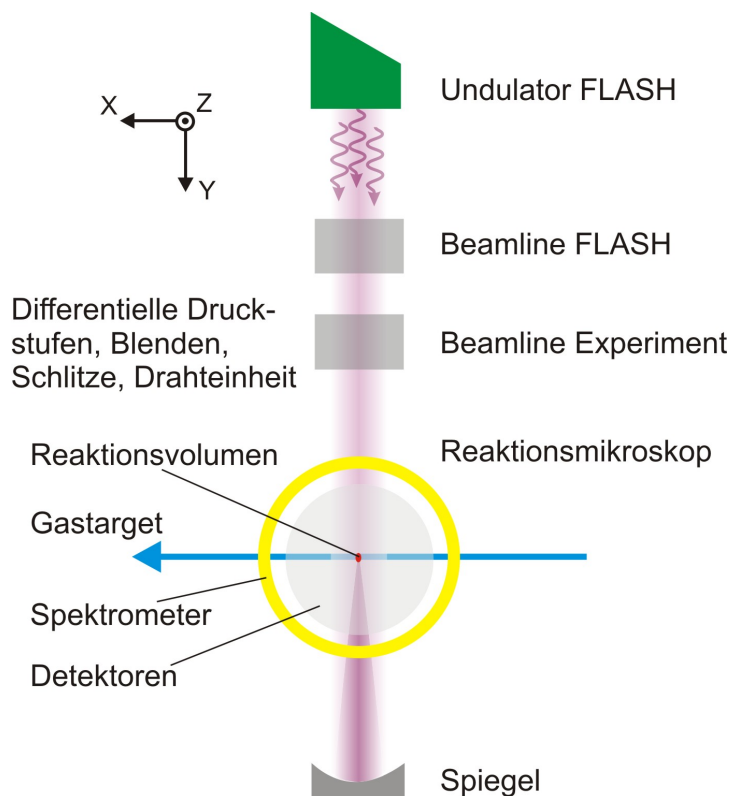


Abbildung 3.1: Schema des experimentellen Aufbaus.

3.1 Reaktionsmikroskop

Ursprünglich für das Studium von Ion-Atom-Stößen entwickelt [Mos96], finden Reaktionsmikroskope heute bei der Untersuchung zahlreicher atomarer und molekularer Prozesse, unter anderem der Photoionisation, Verwendung (siehe z.B. [Ull03]). Kurz gefasst werden in einem Reaktionsmikroskop, die bei einer Ionisationsreaktion entstehenden geladenen Fragmente mit Hilfe eines homogenen elektrischen Felds auf zwei ortsauflösende Detektoren, die sich gegenüberliegend angebracht sind, beschleunigt. Durch die Bestimmung des Auftrefforts sowie der Flugzeit der Teilchen lassen sich die vollständigen Impulsvektoren der Fragmente zum Zeitpunkt der Fragmentation rekonstruieren. Dies entspricht der Bestimmung der Impulse im asymptotischen Endzustand des Ionisationsprozesses, i.e. der Endzustand des Systems zu einem Zeitpunkt an dem die relative Entfernung der Teilchen so groß ist, dass die gegenseitige Coulombwechselwirkung vernachlässigbar ist.

Das zur Beschleunigung der Fragmente benutzte elektrische Feld wird entlang der Ver-

bindungsachse der beiden Detektoren angelegt. Hierdurch werden die erzeugten Ionen in Richtung des einen, die entstehenden Elektronen in Richtung des anderen Detektors beschleunigt.

Mit Reaktionsmikroskopen können kinematisch vollständige Experimente durchgeführt werden, d.h. es ist möglich die Impulskomponenten aller an der Ionisation beteiligten Teilchen im Endzustand zu bestimmen [Ull03]. Für die untersuchten Doppelionisationsprozesse ist dazu jedoch neben der Messung der Ionenimpulse auch die Bestimmung der Elektronenimpulse notwendig. Dies war in beiden durchgeführten Messungen nicht möglich. Die Ursachen hierfür werden am Ende dieser Arbeit, im Ausblick ausführlich diskutiert werden. Die weitere Beschreibung beschränkt sich entsprechend einzig auf die Bestimmung der Ionenimpulse.

In den folgenden Abschnitten werden Aufbau und Funktionsweise der wichtigsten Bestandteile des verwendeten Reaktionsmikroskops vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird dabei zunächst das Target, ein Überschallgasjet, behandelt. Anschließend folgt eine Beschreibung des Spektrometers. Im letzten Abschnitt wird die Funktionsweise der Delay-Line-Detektoren erläutert.

3.1.1 Target

Die Wahl des Targets hat entscheidenden Einfluss auf die erreichte Impulsauflösung eines Reaktionsmikroskops. Zum einen sollte das Target gut lokalisiert sein. Je größer das Reaktionsvolumen ist, d.h. das Volumen, indem es zur Ionisation des Targets kommt, desto ungenauer ist der Startort der erzeugten Ionen bestimmt. Entsprechend sinkt die erreichte Impulsauflösung mit steigendem Reaktionsvolumen.

Zum anderen hängt die Auflösung des Ionenimpulses kritisch von der Temperatur der ionisierten Atome oder Moleküle ab. Wie in Abschnitt erläutert wurde geht der Impuls eines Ions geh Beispielsweise beträgt der Impuls eines He^+ -Ions, das durch Ein-Photon-Einfachionisation von Helium erzeugt wird 1,4 a.u. Für Heliumatome bei Raumtemperatur ergibt sich jedoch bereits ein mittlerer thermischer Impuls von 3,7 a.u. Das Targetgas muss folglich gekühlt werden.

Im hier beschriebenen Reaktionsmikroskop wurde hierzu ein Überschallgasjet verwendet. Bei diesem wird das Targetgas aus einem Reservoir mit einem hohem Vordruck p_0 durch eine Düse in einen Bereich deutlich geringeren Drucks p_1 expandiert. Überschreitet das Verhältnis p_0/p_1 der Drücke vor und hinter der Düse einen Wert von ~ 2 [Mil88], so ist die Geschwindigkeit der Gasteilchen beim Austritt aus der Düse größer als die lokale Schallgeschwindigkeit und die Expansion erfolgt adiabatisch. Dadurch kommt es

im Idealfall zu einer vollständigen Umwandlung der freien Enthalpie des Gases, i.e. die Summe aus der thermischen Energie und die durch den Gasdruck pro Atom gespeicherte Arbeit, in gerichtete Bewegungsenergie. Unter realen Bedingungen vollzieht sich diese Umwandlung jedoch nur teilweise, da sich durch die Expansion des Gases die Dichte und somit auch die Anzahl der Stöße der Gasteilchen untereinander verringert. Durch die fehlende Wechselwirkung der Teilchen ändert sich daher ab einer gewissen Distanz von der Düse die Temperatur des Gases praktisch nicht mehr.

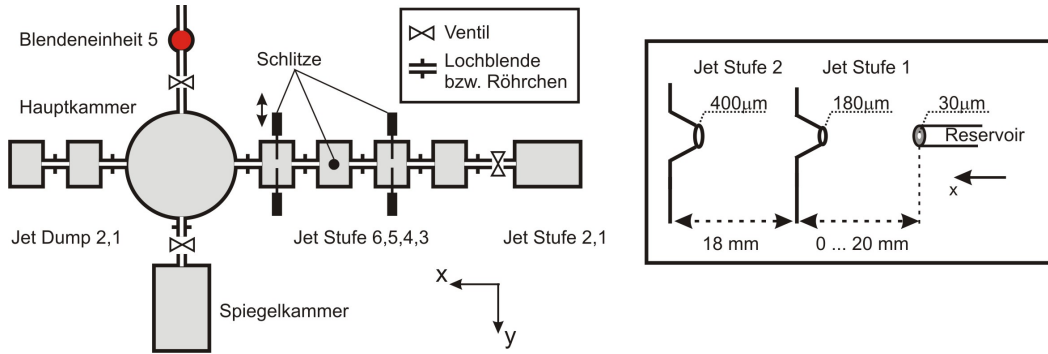


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Jets.

Der Grad der Umwandlung von freier Enthalpie in gerichtete Bewegungsenergie und damit die erreichte Endtemperatur der Gasteilchen hängt von einer Vielzahl verschiedener Parameter ab. Unter anderen gehen hierin das Produkt aus Düsendurchmesser und Vordruck $d_{\text{Düse}} \cdot p_0$ sowie der Wirkungsquerschnitt für den Stoß zweier Gasteilchen ein. In der Literatur ist zumeist das empirische *Speedratio* angegeben, das als Verhältnis zwischen der gerichteten Geschwindigkeit v_{jet} und der thermischen Geschwindigkeit v_{therm} des Gasjets definiert ist

$$S = \frac{v_{\text{jet}}}{v_{\text{therm}}} = \sqrt{\frac{5 T}{2 T_0}}. \quad (3.1)$$

Hiermit ergibt sich für die Halbwertsbreite der Impulsverteilung des Targetgases in Ausbreitungsrichtung des Jets:

$$\Delta P_{\parallel} = \sqrt{m k_B T} = \sqrt{5 \cdot m k_B \frac{T_0}{S^2}}. \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnen m die Masse der Teilchen und k_B die Boltzmannkonstante. T_0 und T geben die Temperatur des Gases vor und nach der Expansion an. Ein wesentlicher Punkt hierbei ist, dass sich durch Vorkühlung des Gases die erreichte Impulsauflösung

deutlich verbessern lässt, da $\Delta P_{\parallel}$ zum einen direkt proportional zu T_0 ist und zum anderen auch das Speedratio mit fallendem T_0 ansteigt [Mil88]. Bei der in Kapitel 4 diskutierten Messung an Helium wurde daher mit einem Kryostaten die Düse sowie der angrenzende Bereich der Expansionskammer auf ca. 50 K gekühlt.

Der schematische Aufbau des verwendeten Jets ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Um eine Beeinträchtigung des Ultrahochvakuums in der Hauptkammer durch den Jet zu verhindern wurden insgesamt acht differentielle Druckstufen verbaut, davon sechs auf der Eintrittsseite und zwei auf der Austrittsseite der Hauptkammer. Die ersten drei Stufen des Jets sind durch die Düse sowie zwei scharfberandete konische Blenden, sogenannte Skimmer, voneinander getrennt. Zwischen den übrigen Druckstufen sind Lochblenden angebracht, deren Durchmesser 2 mm auf der Eintritts- und 5 mm auf der Austrittsseite beträgt. Der Gaseinlass mit der Düse (Durchmesser 30 μm) ist auf einem dreiachsigen Manipulator montiert, so dass der Abstand und die Lateralposition zwischen der Düse und dem ersten Skimmer variabel ist. Zusätzlich sind auf der Eintrittsseite drei Schlitzpaare angebracht, davon zwei in horizontaler (Stufe 4 und 6) und eines in vertikaler Ausrichtung (Stufe 5).

Mit Hilfe des ersten Skimmers wird aus dem expandierten Gas ein kollimierter Strahl herausgeschält. Der zweite Skimmer dient hauptsächlich dazu den Transversalimpuls der Teilchen zu begrenzen. Auf Grund der fehlenden Wechselwirkung der Teilchen bleibt die hierdurch erfolgende Reduktion der Temperatur auf die Transversalrichtung des Gasstrahls beschränkt. Die erreichte Impulsauflösung ist folglich in Ausbreitungsrichtung des Teilchenstrahls und in der Ebene transversal dazu unterschiedlich. Aus rein geometrischen Überlegungen ergibt sich für den Fall, dass keiner der Schlitze den Jet zusätzlich beschneidet:

$$\Delta P_{\perp} \approx \frac{r_{\text{Skimmer2}}}{d_{\text{Düse-Skimmer2}}} P_{\text{Jet}}. \quad (3.3)$$

Hierbei stellt $P_{\text{Jet}} = \sqrt{5mk_B T}$ den Impuls der Teilchen in Ausbreitungsrichtung des Jets dar. r_{Skimmer2} und $d_{\text{Düse-Skimmer2}}$ stehen für den Radius des zweiten Skimmers sowie dessen Abstand zur Düse.

Abhängig vom angelegten Vordruck wird in der ersten Jetstufe ein Druck zwischen 10^{-3} und 10^{-4} mbar, in der zweiten Stufe zwischen 10^{-7} und 10^{-8} mbar, erreicht. In den weiteren differentiellen Druckstufen auf der Eintrittsseite wird der Druck sukzessive weiter reduziert, so dass das Ultrahochvakuum (UHV) in der Hauptkammer ($\sim 1 \times 10^{-11}$ mbar) nicht durch den Gasjet beeinträchtigt wird. Mit den beiden Druckstufen auf der Austrittsseite wird der Gasstrahl aufgefangen.

	p_0 [bar]	T_0 [K]	S	$\Delta P_{\parallel}$ [a.u.]	$\Delta P_{\perp}$ [a.u.]
He	2	50	50	0,1	0,03
D ₂	1	300	11	0,5	0,05

Tabelle 3.1: Werte für den Vordruck, die Temperatur vor der Expansion, sowie das Speedratio und die sich daraus ergebenden Halbwertsbreiten der thermischen Impulsverteilung entlang und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Jets für die jeweiligen Targetgase der beiden durchgeführten Messungen.

Die Targetdichte lässt sich über die Position der Düse relativ zum ersten Skimmer, sowie den Vordruck regulieren. Details hierzu finden sich z.B. in [Fis00]. Für die Messungen mit Helium (Kapitel 4) bzw. Deuterium (Kapitel 5) ergeben sich Werte im Bereich von 10^9 cm^{-3} . Die Werte für den Vordruck, das Speedratio und die sich daraus ergebenden Impulsbreiten für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Speedratios wurden hierfür aus [Mil88] entnommen.

3.1.2 Spektrometer

Das Spektrometer dient der Erzeugung eines homogenen elektrischen Felds mit dem die im Reaktionsvolumen entstehenden geladenen Fragmente auf die beiden ortsauflösenden Detektoren gelenkt werden. Der Aufbau des verwendeten Spektrometers ist in Abbildung 3.3 skizziert. Es besteht aus 51 identischen Spektrometerringen, die jeweils 8 mm hoch sind und mit einem Zwischenabstand von 2 mm entlang der Spektrometerachse angeordnet sind. Die einzelnen Ringe sind über 100 k Ω -Widerstände in Reihe geschaltet und haben einen Innendurchmesser von 120 mm. An beiden Enden wird das Spektrometer durch zwei Gitter abgeschlossen hinter denen jeweils einer der beiden Detektoren sitzt. Dabei beträgt der Abstand zwischen dem letzten Spektrometerring und dem ersten (zweiten) Gitter auf beiden Seiten des Spektrometers 4 (5 mm). Die Detektoren sind jeweils 4 mm hinter dem zweiten Gitter angebracht.

Im verwendeten Aufbau ist das Spektrometer so orientiert, dass Spektrometerachse, Ausbreitungsrichtung des FELs und Propagationsrichtung des Jets jeweils senkrecht zueinander stehen. Die Polarisationsachse der FEL-Strahlung fällt dabei mit der Propagationsrichtung des Jets zusammen. Es bietet sich daher an für die Darstellung der Messgrößen das durch die Geometrie des Aufbaus vorgegebene Koordinatensystem zu benutzen. Hierbei sei die Propagationsrichtung des Jets als X -Achse, die Ausbreitungsrichtung des FEL als Y -Achse und die Spektrometerachse als Z -Achse definiert. Dieses Koordinatensystem wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit durchgängig verwendet.

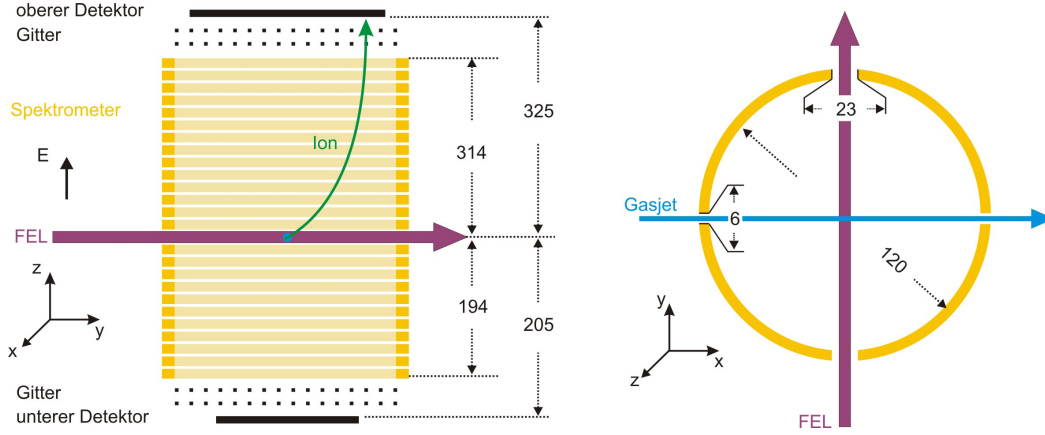


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Spektrometers. Links: Senkrechter Schnitt durch das Spektrometer. Rechts: Draufsicht auf den durchtrennten Spektrometerring (siehe Text). Maße sind in mm angegeben.

Der FEL-Strahl und der Gasjet kreuzen sich in der Mitte des Spektrometers auf Höhe des zwanzigsten Rings. Um den Durchgang des FEL-Strahls durch das Spektrometer zu ermöglichen befinden sich in Y -Richtung zwei kreisförmige Öffnungen im Spektrometer, die einen Durchmesser von 23 mm besitzen. Analog dazu sind in X -Richtung zwei 6 mm große Löcher für den Gasjet vorhanden.

Während aller durchgeführten Messungen war das elektrische Feld in die positive Z -Richtung orientiert. Die in der Überlappregion erzeugten Ionen wurden daher stets auf den oberen Detektor gelenkt. Entsprechend ergibt sich eine Beschleunigungsstrecke von 314 mm für die Ionen.

Die absolute Flugzeit eines Teilchens der Masse m und der Ladung q ergibt sich bei verschwindendem Anfangsimpuls zu

$$t_{\text{ToF}}(P = 0) = 2f \sqrt{\frac{ma}{qE_a}} \quad \text{mit} \quad f = 719,9 \frac{\text{ns}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{\text{eV}}{\text{amu}}}. \quad (3.4)$$

Hierbei stellt E_a die Feldstärke des elektrischen Feldes und a die Beschleunigungsstrecke dar. Der Faktor f ist dabei so gewählt, dass die Feldstärke in V/cm und die Beschleunigungsstrecke in cm einzusetzen ist. Bedingt durch die Abhängigkeit vom Verhältnis aus Masse und Ladung der Teilchen lassen sich die unterschiedlichen ionischen Spezies im Experiment anhand ihrer Flugzeiten voneinander trennen.

Um Feldinhomogenitäten an den beiden Enden des Spektrometers zu vermeiden wird das abschließende Gitter auf die gleiche Spannung wie der letzte Ring gelegt. Mit den

Gittern direkt vor den Detektoren werden die Teilchen auf der kurzen Strecke zwischen Spektrometerende und Detektor nachbeschleunigt. Hierdurch wird die Detektionseffizienz der Teilchen deutlich gesteigert (siehe Abschnitt 3.1.3).

3.1.3 Detektoren

Um die Flugbahn der Fragmente im Spektrometer, und damit gleichbedeutend den Impuls nach der Ionisation rekonstruieren zu können, wird im vorgestellten Aufbau mit Hilfe der Detektoren sowohl die Flugzeit als auch der Auftreffort der einzelnen Teilchen gemessen. Die beiden eingesetzten Detektoren sind nahezu baugleich und unterscheiden sich lediglich in der Größe ihrer aktiven Fläche. Mit einem Durchmesser von 120 mm ist der obere Detektor dabei größer als der untere Detektor, dessen Durchmesser 80 mm beträgt.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die zwei wesentlichen Bestandteile der Detektoren vorgestellt. Dies sind zum einen das Microchannel Plate (MCP), das durch Sekundärelektronenvervielfachung den zeitaufgelösten Nachweis der einzelnen Teilchen ermöglicht und zum anderen die Delay-Line-Anode mit der der Auftreffort der Fragmente bestimmt wird.

Microchannel Plate (MCP)

Ein MCP ist eine dünne Glasplatte durch die parallel angeordnete Kapillaren führen. Vorder- und Rückseite der Glasplatte sind mit einer niederohmigen Substanz beschichtet, so dass zwischen beiden Seiten eine Spannung angelegt werden kann. Ein auftreffendes Primärteilchen löst in den Kapillaren Sekundärelektronen aus, die durch die angelegte Spannung beschleunigt werden und in erneuten Stößen mit der Kapillarwand weitere Elektronen freisetzen (vgl. Abbildung 3.4). Bei einem typischen Wert für die Spannungsdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite eines MCP von 1 kV werden durch die Kaskadierung zwischen 10^3 und 10^4 Sekundärelektronen erzeugt [Leo94]. Zur Erhöhung der Verstärkung werden häufig mehrere MCPs hintereinandergeschaltet.

Die Emission der Sekundärelektronen führt zu einem kurzzeitigen Spannungsabfall am MCP, der über einen Kondensator ausgekoppelt wird. Das erhaltene Signal gibt den Auftreffzeitpunkt des Fragments wider, und ermöglicht so die Bestimmung der Flugzeit des Teilchens.

Ein unerwünschter Nebeneffekt bei MCPs ist die Stoßionisation von in den Kanälen verbliebenen Restgasatomen durch die beschleunigten Sekundärelektronen. Die dabei entstehenden Ionen werden durch das angelegte Potential in die entgegengesetzte Rich-

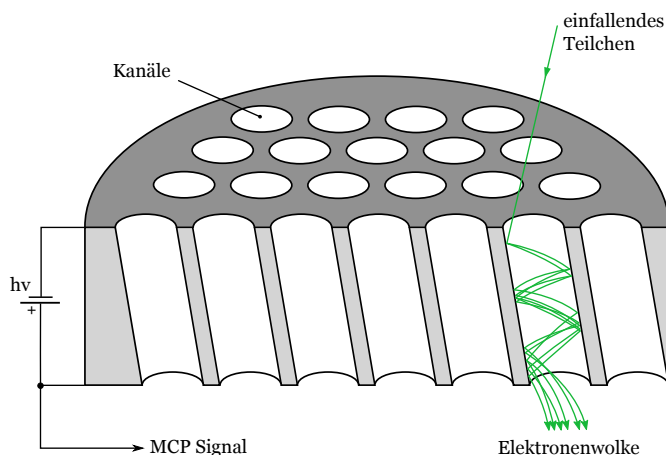


Abbildung 3.4: Illustration des Funktionsprinzips eines MCPs. Entnommen aus: [Pfl08].

tung wie die Elektronen beschleunigt. Dabei können sie wiederum auf die Oberfläche der Kapillare treffen und so weitere Sekundärelektronen auslösen, was zu einer Verbreiterung des erzeugten Spannungssignals bis hin zu Doppelpulsen führt und somit die erreichte Zeitauflösung verschlechtert [Wiz79]. Um diesen Effekt möglichst gering zu halten werden die Kapillaren der MCPs daher relativ zur Oberfläche um einen kleinen Winkel¹ verkippt. Bei der Hintereinanderschaltung mehrerer MCPs werden diese so orientiert, dass die Kanäle aufeinander folgender Platten entgegengesetzt ausgerichtet sind [Col73].

Da Teilchen, die in den Bereichen zwischen den Kapillaren auftreffen, nicht registriert werden ist die Nachweiseffizienz eines MCPs auf den Anteil der Öffnungsfläche der Kapillaren an der Gesamtfläche begrenzt. Bei den verwendeten MCPs betrug dieser Anteil zwischen 50 und 55 % [Cza11]. Ferner wird die Detektionseffizienz der Fragmente durch die beiden vorgelagerten Gitter reduziert. Bei einer Maschenweite von 224 μm und einem Drahtdurchmesser von 30 μm beträgt die Transmission der verwendeten Gitter 78 %. Dadurch ergibt sich insgesamt eine maximale Nachweiseffizienz der Detektoren von 32 %. Um Inhomogenitäten in der Nachweiseffizienz in Abhängigkeit von Masse, Ladung oder Energie der Teilchen ausschließen zu können (siehe z.B. [Kre05]) wurden die Fragmente auf der Strecke zwischen dem ersten Gitter und dem jeweiligen Detektor nachbeschleunigt.

¹Bei den verwendeten MCPs beträgt der Verkipfungswinkel der Kapillaren 8° [Cza11].

Delay-Line-Anode

Um den Auftreffort des Teilchens auf dem MCP zu bestimmen, ermittelt man den Austrittsort der Elektronenwolke an der Rückseite des MCPs. Dies geschieht mit Hilfe der Delay-Line-Anode, einer Anordnung aus mehreren Drähten, die isoliert um eine Stahlplatte gewickelt sind. Die auf der Rückseite des MCPs austretenden Elektronen werden von den Drähten aufgesammelt und erzeugen hierdurch in diesen einen Spannungspuls, welcher sich entlang der Drähte fortpflanzt. Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit dabei konstant ist, lässt sich anhand der Laufzeitdifferenz des Pulses zu den beiden jeweiligen Drahtenden dessen Ausgangsort ermitteln.

$$X \sim (t_1 - t_2). \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnen t_1 und t_2 die beiden Ankunftszeiten des Spannungssignals an den beiden Enden des Drahtes.

In den beiden verwendeten Detektoren wurden quadratische Delay-Line-Anoden der Firma Roentdek verbaut [Roe]. Diese enthalten jeweils zwei zueinander senkrecht orientierte Drahtlagen und ermöglichen so die zweidimensionale Auflösung des Auftrefforts der Teilchen. Jede Lage besteht dabei aus zwei unabhängigen Drähten, die eine sogenannte Lecher-Leitung bilden (siehe z.B. [Dem04]). Hierdurch lässt sich die Dispersion der Spannungssignale bei der Ausbreitung entlang der Drähte verringern.

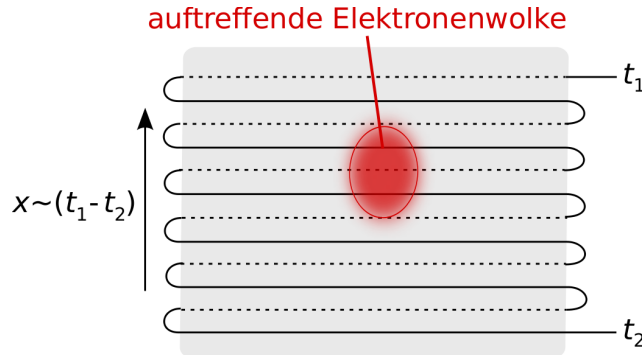


Abbildung 3.5: Illustration des Funktionsprinzips einer Delay-Line-Anode. Entnommen aus: [Sen09].

Die beiden Drähte eines Paares werden bei einer leicht unterschiedlichen Vorspannung betrieben ($\Delta U \approx 50 \text{ V}$), so dass die Ladung vorwiegend von einem der Drähte aufgesammelt wird. Von beiden Drähten aufgefangene externe Rauschsignale können so

durch Bildung des Differenzsignals herausgefiltert werden.

3.2 Besonderheiten beim Betrieb eines Reaktionsmikroskops an einem FEL

Zwei Faktoren erschweren den Betrieb eines Reaktionsmikroskops an einem FEL. Der erste Faktor ist die große Zahl an Untergrundereignissen. Bei Wellenlängen im XUV-Bereich sind die Wirkungsquerschnitte für die Einfachionisation der Atome und Moleküle im verbliebenen Restgas groß². Verbunden mit der hohen Intensität der Strahlung führt dies zu hohen Ionisationsraten auch außerhalb des Fokus.

Alle innerhalb des Spektrometers erzeugten Ionen werden dabei auf den Detektor beschleunigt und führen somit zu Untergrundereignissen in der Messung. Dieser Untergrund beeinträchtigt die Messung zum einen indirekt insofern, dass es zur Sättigung des Detektors kommen kann. Werden bei einem MCP gleichzeitig mehrere Kanäle ausgelöst kann die Spannung über dem gesamten Plate soweit abfallen, dass die Nachweiseffizienz deutlich reduziert ist. Die Ausfallzeit des Detektors kann dabei bis zu mehrere μs andauern. Zum anderen kann es auch zur direkten Beeinträchtigung der Messung kommen, falls das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der Ionen, deren Impulsverteilung bestimmt werden soll, mit dem einer Ionensorte übereinstimmt, die bei der Ionisation des Restgases entsteht (beispielsweise He^{2+} und H_2^+ , siehe Kapitel 4). In diesem Fall lassen sich die Untergrundereignisse nicht mehr anhand der Flugzeit von den eigentlich untersuchten Ionen trennen.

Der zweite Faktor, der den Betrieb eines Reaktionsmikroskops an einem FEL erschwert ist die Tatsache, dass bei Wellenlängen im XUV-Bereich bereits einzelne Photonen die Sekundärelektronenvervielfachung in den Kanälen des MCPs auslösen können. Daher gilt es die unkontrollierte Streuung der Strahlung an Oberflächen so gering wie möglich zu halten, da Streulicht ebenfalls die Sättigung des Detektors hervorrufen kann. Im folgenden Abschnitt wird zunächst erläutert welche Maßnahmen zur Reduktion des Untergrunds getroffen wurden. Anschließend werden die Vorkehrungen zur Unterdrückung von Streulicht behandelt. Außerdem wird beschrieben wie die Intensität der FEL-Strahlung bestimmt wurde und wie das Gastarget für den eingehenden Strahl abgedeckt wurde.

²Bei einer Photonenenergie von 52 eV betragen die Wirkungsquerschnitte von N_2 : 9 Mb, O_2 : 12 Mb und Ar : 1 Mb [Iti].

3.2.1 Vakuumherzeugung

Um die Anzahl der detektierten Untergrundereignisse abzuschätzen betrachtet man das vom Strahl innerhalb des Spektrometers durchlaufene Volumen. Bei einem Strahldurchmesser von 10 mm und einem Spektrometerradius von 60 mm beträgt dieses $9,4 \text{ cm}^3$. Innerhalb dieses Volumens befinden sich bei einem Druck von 10^{-8} mbar, was den Bedingungen in der Beamline des FLASH entspricht, $2,5 \times 10^9$ Teilchen. Der Einfachheit halber sei hier angenommen, dass es sich hierbei ausschließlich um H_2 -Moleküle handelt. Der Wirkungsquerschnitt für die Ein-Photon Einfachionisation von H_2 beträgt bei einer Photonenenergie von 38 eV 1 Mb [Iti] und einer mittleren Pulsenergie von 5 μJ werden innerhalb des Spektrometers mehr als 1900 Ionen pro Schuss erzeugt.

Um bei gleichbleibender Intensität der Strahlung die Anzahl der Untergrundereignisse deutlich zu verringern wurde der Druck im Bereich des Spektrometers auf einen Wert von 1×10^{-11} mbar reduziert. Unter diesen Bedingungen beträgt die Anzahl der Ionen noch ca. zwei pro Schuss. Dabei kamen neben Turbomolekularpumpen auch Volumengetterpumpen zum Einsatz. Zur Aktivierung der Volumengetterpumpen sowie zur Reduktion der Abgasrate der unbeschichteten Oberflächen wurde die Hauptkammer sowie die unmittelbar angrenzenden Vakuumbereiche bei einer Temperatur von 200 °C über einen Zeitraum von mindestens 24 h ausgeheizt.

Um die Druckdifferenz von drei Größenordnungen zwischen der FLASH-Beamline und der Hauptkammer aufrecht zu erhalten wurde der zusätzliche Beamline-Abschnitt in fünf separat gepumpte Druckstufen unterteilt. Die einzelnen Druckstufen wurden durch Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 29 mm und einer Länge von 250 mm miteinander verbunden. An den beiden Enden der Röhrchen wurden zentrische Kreisblenden mit einem Innendurchmesser von 18 mm eingesetzt, die der weiteren Reduktion des Strömungsleitwerts des Röhrchens sowie der Vermeidung von Streustrahlung dienten.

3.2.2 Strahlführung

In Abbildung 3.6 sind die wichtigsten Elemente zur Kontrolle und Manipulation des Strahls zwischen dem Quellpunkt der Strahlung im Endbereich des Undulators und dem Reaktionsvolumen im Zentrum des Spektrometers des Reaktionsmikroskops dargestellt. Die Elemente die zusätzlich zur Strahlmanipulation installiert wurden umfassen dabei den gesamten Abschnitt nach dem Ventil am Ende des Autokorrekturaufbaus der Universität Münster (siehe Abbildung 3.6), sowie die vor diesem Aufbau installierte Blendeneinheit 3.

Insgesamt wurden drei zusätzliche Blendeneinheiten installiert, so dass zusammen mit

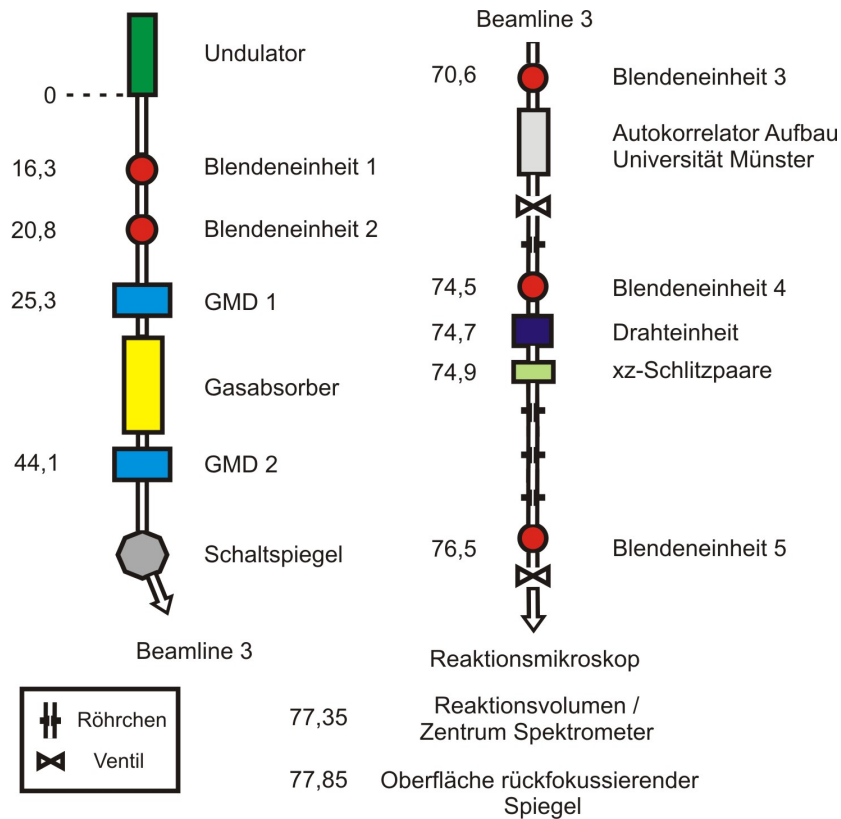


Abbildung 3.6: Wesentliche Elemente zur Kontrolle und Manipulation des FEL-Strahls vom Quellpunkt der Strahlung bis zum Reaktionsvolumen im Zentrum des Spektrometers. Die Zahlenwerte geben den Abstand der jeweiligen Elemente in Metern bezüglich des Endes des letzten Undulators an.

den zwei bereits vorhandenen, fünf Blendeneinheiten zur Manipulation des Strahls zur Verfügung standen. Die zusätzlichen Blendeneinheiten wurden an dreiachsigen Manipulatoren gehalten um den Wechsel der Blendengröße sowie die Positionierung der Blenden in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls zu ermöglichen. Während über die beiden ersten Blenden die Intensität der Strahlung geregelt wurde, dienten die drei zusätzlichen Blenden hauptsächlich dazu den Strahl zu kollimieren und dadurch die Streuung der Strahlung im Bereich des Spektrometers zu unterbinden. Dazu wurde an Blende 3 (siehe Abbildung 3.6) die Strahlgröße reduziert und mit den Blenden 4 und 5 die dabei gestreuten Anteile des Strahls ausgeblendet. Zur Ausrichtung der Blenden wurde im Vorfeld der Messung deren Position relativ zur nominellen Strahlachse des FLASH bestimmt. Ferner wurde die dem Strahl zugewandte Fläche der Blenden mit einem fluoreszierendem Pulver behandelt, so dass der Strahlengang des FLASH während

der Messung optisch kontrolliert werden konnte.

Wie eingangs dieses Kapitels beschrieben durchläuft der FEL-Strahl das Spektrometer zweimal. Bereits der eingehende Strahl kann dabei mit dem Target wechselwirken. Um dies verhindern zu können, wurde im Anschluss an Blendeneinheit 4 eine in Z -Richtung verfahrbare Halterung installiert, die drei Drähte mit Durchmessern von 160, 290 und 520 μm enthielt. Die Orientierung der Drähte entsprach dabei der Ausbreitungsrichtung des Jets, so dass durch Einbringen eines der Drähte in den Strahl das Target für diesen verdeckt werden konnte.

Darüberhinaus wurden zwei in X - bzw. Z -Richtung orientierte Schlitzpaare installiert. Jedes Schlitzpaar bestand aus zwei individuell verfahrbaren rechteckigen Blenden, die die einseitige Beschneidung des Strahls ermöglichten.

Die Intensität der Strahlung wurde während der laufenden Messung mit Hilfe der beiden fest installierten Gas-Monitor-Detektoren (GMD) bestimmt. Aufbau und Funktionsweise eines GMDs ähneln der eines Reaktionsmikroskop. Der FEL-Strahl durchläuft eine Zelle, die mit einem Targetgas bei einem bestimmten Druck gefüllt ist. Die hierin durch Photoionisation entstehenden Ionen und Elektronen werden von einem homogenen elektrischen Feld auf zwei gegenüberliegend angebrachte Elektroden gelenkt. Die Bestimmung der Intensität erfolgt anhand des aufgesammelten Ionen- bzw. Elektronenstroms. Dies kann Schuss für Schuss oder gemittelt über mehrere Schüsse erfolgen³.

Zwischen den beiden GMDs ist ein 15 m langer Gasabsorber verbaut, mit dessen Hilfe die Intensität der Strahlung um mehrere Größenordnungen reduziert werden kann [Tie09].

3.3 Spiegel

Das Spiegelsystem hat im Experiment hauptsächlich zwei Aufgaben: Zum einen die Fokussierung der Strahlung. Nur so sind Intensitäten erreichbar, bei denen Multi-Photon-Prozesse im XUV-Bereich beobachtbar werden. Zum anderen soll die Möglichkeit bestehen die einzelnen FEL-Pulse aufzuteilen, um sogenannte Pump-Probe-Messungen durchzuführen, mit denen die Zeitabhängigkeit atomarer und molekularer Prozesse untersucht werden kann [Zew00].

Die Geometrie des Aufbaus ist dabei so gewählt, dass der eingehende Strahl in sich selbst zurückreflektiert wird. Somit durchläuft die Strahlung bei jedem FEL-Puls das Spektrometer zwei Mal. Für die Maximierung der Intensität der Strahlung ist es notwendig die Fokallänge der eingesetzten Spiegel so gering wie möglich zu halten. Da die

³Für eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise der GMDs siehe [TF08].

verwendeten Spiegel maximal bei Temperaturen von 100 °C ausheizbar sind, musste das Spiegelsystem in einem separaten Vakuumbereich untergebracht werden, der durch eine differentielle Pumpstufe mit der Hauptkammer und dem darin enthaltenen Spektrometer verbunden ist. Bedingt durch die Ausmaße des Spektrometers und der Pumpstufe ergibt sich für den verwendeten Aufbau eine minimale Fokallänge von 50 cm.

Zur Reflexion der XUV-Strahlung unter großen Winkeln werden spezielle Mehrschichtspiegel verwendet, bei denen die einzelnen an den Schichtgrenzen reflektierten Beiträge konstruktiv interferieren. Die Materialien sowie die jeweiligen Dicken der Schichten werden dabei individuell an die zu reflektierende Wellenlänge angepasst, so dass die Spiegel nur in einem schmalen Wellenlängenbereich eine signifikante Reflektivität besitzen. Die Spiegel, die bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen Verwendung fanden, wurden vom Fraunhofer-Institut für Optik und Feinmechanik in Jena gefertigt und besaßen eine maximale Reflektivität von $\sim 40\%$ [Fei09].

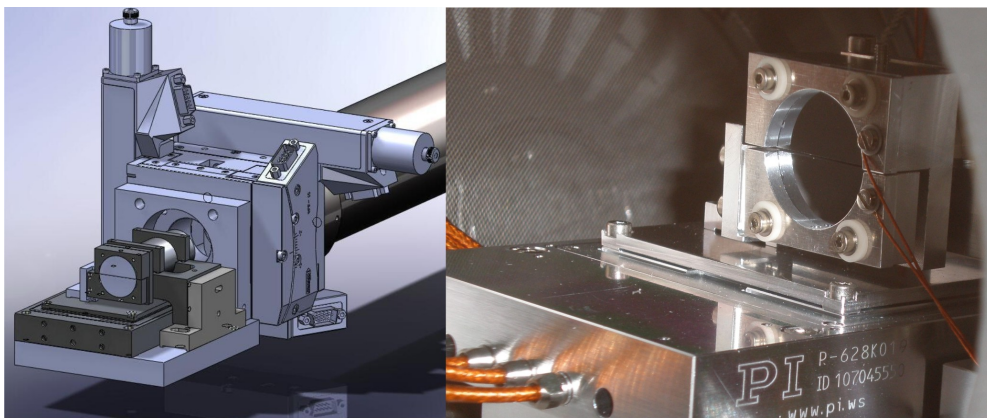


Abbildung 3.7: Links: CAD-Zeichnung des Spiegelsystems. Rechts: Seitenansicht auf die beiden Spiegelhälften in der Vakuumkammer. Quelle: [Her a]

Zur Aufteilung der Pulse wurden die ein Zoll großen sphärischen Spiegel halbiert. Die beiden Hälften wurden separat gehaltert und so ausgerichtet, dass der Spalt zwischen ihnen horizontal orientiert ist und damit parallel zum Jet verläuft. Hierdurch wird der Intensitätsverlust minimiert, der aus der Abdeckung des Strahls im Bereich des Jets hervorgeht (siehe Abschnitt 3.2.2).

Die Halterung des unteren Spiegels sitzt auf einem Piezo-Verschiebetisch, mit dem die Position in Strahlrichtung um $\pm 450\text{ }\mu\text{m}$ variierbar ist. Der hierdurch erzeugte Gangunterschied für die Teilpulse der beiden Spiegelhälften entspricht einer Laufzeitdifferenz von $\pm 1500\text{ fs}$. Die Genauigkeit des Verschiebetischs wird vom Hersteller mit $< 1\text{ fs}$ angegeben [Phy].

Der obere Spiegel ist unabhängig von der unteren Hälfte neig- und kippbar, so dass sich die Fokalposition dieses Halbspiegels individuell anpassen lässt. Dies ermöglicht es die Foki der beiden Spiegelhälften präzise zu überlagern. Die Neig- und Kippbewegungen werden dabei so durchgeführt, dass sich die Position des Fokus in Strahlrichtung nicht ändert.

Die gemeinsame Halterung beider Spiegelhälften ist über ein Goniometer um zwei raumfeste Achsen rotierbar. Beide Rotationsachsen verlaufen hierbei durch die Spiegelebene, wodurch ebenfalls gewährleistet wird, dass sich die Fokalposition der beiden Spiegelhälften in Strahlrichtung bei der Rotation nicht ändert. Zur Variation der Position des Spiegelsystems in Strahlrichtung sowie in der Ebene senkrecht dazu, sitzt der Gesamtaufbau auf einem dreiachsigen Manipulator.

3.4 Datenaufnahme und Datenanalyse

Für die Bestimmung der Impulse werden die Flugzeit sowie der jeweilige Auftreffort der Teilchen auf dem Detektor benötigt. Diese ergeben sich aus den Spannungssignalen, die bei der Detektion der Teilchen am MCP und den beiden Delay-Line-Drähten abfallen. Zur zweidimensionalen Bestimmung des Auftreffortes der Teilchen besitzt jeder Detektor je zwei senkrecht zueinander orientierte Drahtlagen, so dass zusammen mit dem MCP-Signal insgesamt fünf Signale pro detektiertem Teilchen entstehen. Diese Signale werden ausgekoppelt, verstärkt und digitalisiert. Einfache Algorithmen ermöglichen es in den aufgezeichneten digitalisierten Spannungsverläufen die einzelnen Signale zu identifizieren und ihnen Zeitpunkte zuzuordnen [Kur07].

Die Bestimmung der Flugzeit der Teilchen erfolgt über den zeitlichen Abstand zwischen dem Triggersignal des FEL (Startzeitpunkt des Pulszugs) und dem MCP-Signal. Da die Flugzeit der Ionen zum Teil größer ist als der zeitliche Abstand zweier aufeinander folgender Pulse eines FEL-Pulszugs werden bei der Datenaufnahme stets alle Signale eines Pulszugs zusammen erfasst. In der sich ergebenden Flugzeitverteilung (siehe Abbildung 3.8) überlappen die Beiträge der einzelnen FEL-Pulse und die absolute Flugzeit der Teilchen lässt sich nicht direkt angeben.

Um die in der Flugzeitverteilung auftretenden Maxima den einzelnen Ionensorten zuzuordnen verwendet man deren mittlere absolute Flugzeit, die aus Gleichung 3.4 hervorgeht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der besseren statistischen Signifikanz wird hierzu allerdings nicht die einfache Flugzeitverteilung verwendet, sondern die Verteilung

der Flugzeit modulo des Abstands zweier FEL-Pulse

$$t_{\text{ToF}} = \text{mod}(t_{\text{MCP}}, t_{\text{Pulsdist}}). \quad (3.6)$$

Der hierin eingehende Abstand zweier FEL-Pulse t_{Pulsdist} wird dabei anhand der Periodizität der einfachen Flugzeitverteilung bestimmt.

Bedingt durch die hohe Intensität der FEL-Strahlung kommt es häufig zu Situationen, in denen innerhalb eines kurzen Zeitfensters mehrere Teilchen detektiert werden. Für die Bestimmung des jeweiligen Auftrefforts sowie der Flugzeit der Teilchen ist in diesem Fall die Identifikation der zusammengehörigen Signale notwendig. In der Datenanalyse erfolgt dies durch folgende Zeitsummenbedingungen, die sich aus der konstanten Laufzeit der Signale entlang eines Drahtes der Delay-Line ergeben:

$$\begin{aligned} t_{\text{SumX}} &= t_{\text{X1}} + t_{\text{X2}} - 2 \cdot t_{\text{MCP}} = \text{const} \\ t_{\text{SumY}} &= t_{\text{Y1}} + t_{\text{Y2}} - 2 \cdot t_{\text{MCP}} = \text{const.} \end{aligned} \quad (3.7)$$

t_{X1} und t_{X2} bezeichnen hierbei die beiden Signale die an den entgegengesetzten Enden des Delay-Line-Drahtes zur Bestimmung des Auftrefforts in X -Richtung ausgekoppelt werden. Entsprechend sind t_{Y1} und t_{Y2} definiert. t_{MCP} steht für das vom MCP abgegriffene Signal. Um zu verhindern, dass in Fällen bei denen mehrere mögliche Kombinationen zu korrekten Zeitsummen führen, die Anzahl der aus der Sortierung hervorgehenden Teilchen, die der tatsächlich detektierten übersteigt, wird jedes Signal maximal einem Teilchen zugeordnet.

Nachdem alle möglichen Kombinationen der aufgezeichneten Signale auf Zusammengehörigkeit untersucht wurden bleibt ein gewisser Bruchteil der Signale übrig, der keinem Teilchen zugeordnet werden konnte. Hierin enthalten sind zum einen Signale, die nicht auf die Detektion eines Teilchens, sondern z.B. auf das intrinsische Rauschen der elektronischen Bauteile zurückzuführen sind. Zum anderen sind aber auch „echte“ Signale enthalten, bei denen die Zuordnung zu einem Teilchen nicht möglich war, da eines oder mehrere der fünf zusammengehörigen Signale fehlte. Eine mögliche Ursache für solche Signalverluste besteht z.B. in der Überlagerung mehrerer Signale.

Die nicht zuzuordnenden Signale werden in der Datenanalyse ein zweites Mal durchlaufen, wobei versucht wird fehlende Signale zu rekonstruieren. Zunächst wird dabei angenommen, dass das MCP-Signal eines Teilchens fehlt, da dies der weitaus wahrscheinlichste Fall ist. Über die Zeitsummenbedingung lassen sich für jede mögliche Kombination von Delay-Line-Signalen die entsprechenden Zeitpunkte der zugehörigen MCP-

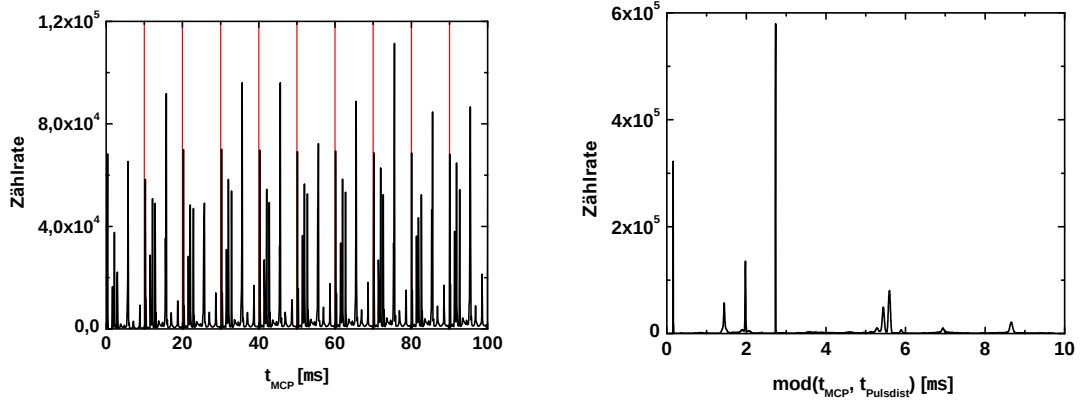


Abbildung 3.8: Verschiedene Darstellungen der Flugzeit der detektierten Ionen. Links: Verteilung der Zeitdifferenz zwischen dem Starttrigger des FEL-Pulszugs und den MCP-Signalen der detektierten Ionen. Die roten Linien markieren hierbei die Zeitpunkte zu denen je ein FEL-Puls des Pulszugs mit dem Target wechselwirkt. Rechts: Die im linken Spektrum aufgetragene Zeitdifferenz modulo des zeitlichen Abstands zweier FEL-Pulse.

Signale berechnen.

$$\begin{aligned} t_{\text{MCPX}} &= \frac{1}{2} (t_{\text{X1}} + t_{\text{X2}} - t_{\text{SumX}}) \\ t_{\text{MCPY}} &= \frac{1}{2} (t_{\text{Y1}} + t_{\text{Y2}} - t_{\text{SumY}}). \end{aligned} \tag{3.8}$$

Stimmen t_{MCPX} und t_{MCPY} überein werden die entsprechenden Signale einem Teilchen zugeordnet. Analog lassen sich die Delay-Line Signale rekonstruieren. Um auszuschließen, dass es zu einer künstlichen Gewichtung bestimmter Detektorbereiche kommt wird die Reihenfolge in der die verschiedenen Signale rekonstruiert werden bei der Datenanalyse jedes FEL-Pulszugs zufällig gewählt.

3.5 Impulsbestimmung

Berechnung der Impulse

Die Komponenten des Impulses in kartesischen Koordinaten ergeben sich durch Umkehrung folgender Gleichungen:

$$\begin{aligned} X &= \frac{P_X + P_{\text{Jet}}}{m} t \\ Y &= \frac{P_Y}{m} t \\ Z &= a = \frac{E_a \cdot q t^2}{2m} + \frac{P_Z}{m} t. \end{aligned} \quad (3.9)$$

X , Y und Z stellen hierbei die jeweilige Komponente des Abstandvektors zwischen dem Erzeugungsort des Ions und dem Detektor dar. t bezeichnet die absolute Flugzeit der Teilchen. In X -Richtung geht neben dem Impuls P_X , der aus der Ionisationsreaktion hervorgeht, auch der anfängliche Impuls der Teilchen in Ausbreitungsrichtung des Jets P_{Jet} ein. Der Abstand zwischen Ursprungs- und Detektionsort ist in Flugzeitrichtung (Z) in guter Näherung durch die Beschleunigungsstrecke a gegeben.

Durch Umkehrung der Gleichungen erhält man:

$$\begin{aligned} P_X &= \frac{X \cdot m}{t} - P_{\text{Jet}} \\ P_Y &= \frac{Y \cdot m}{t} \\ P_Z &= \frac{a \cdot m}{t} - \frac{E_a \cdot q t}{2}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Impulsauflösung und Akzeptanz des Spektrometers

Die erreichte Auflösung bei der Bestimmung des Ionenimpulses wird im wesentlichen durch die Targettemperatur, sowie die Unsicherheit bei der Orts- und Zeitmessung bestimmt. Der jeweilige Beitrag der verschiedenen Einflüsse ist dabei für die einzelnen kartesischen Komponenten des Impulses unterschiedlich.

In X -Richtung haben sowohl die Genauigkeit der Ortsbestimmung als auch die Targettemperatur signifikanten Einfluss auf die Impulsauflösung. Die Bestimmung des Auftrefforts der Ionen auf dem Detektor wird hierbei hauptsächlich durch die Maschenweite der Gitter begrenzt, da diese deutlich größer ist als die Ausbreitung des Reaktionsvolumens entlang dieser Richtung. Die X -Richtung fällt mit der Ausbreitungsrichtung des Jets zusammen, so dass für die Impulsungenauigkeit bedingt durch die Targettempera-

	ΔP_X [a.u.]	ΔP_Y [a.u.]	ΔP_Z [a.u.]
He ²⁺	0,11	0,28	0,06
D ⁺	0,5	0,09	0,17

Tabelle 3.2: Impulsauflösung entlang der verschiedenen Raumrichtungen unter den jeweiligen Bedingungen der durchgeführten Messungen für die relevanten Ionen.

tur Gleichung 3.2 zu verwenden ist. Somit ergibt sich:

$$\Delta P_X = \sqrt{\left(\frac{m}{t}\Delta X\right)^2 + \Delta P_{\text{Jet}\parallel}^2}. \quad (3.11)$$

In Y-Richtung sind ebenfalls die Targettemperatur sowie die Ortsauflösung die bestimmenden Größen für die Impulsauflösung. Die Ortsunsicherheit ist jedoch im wesentlichen durch die Ausdehnung des Reaktionsvolumens bestimmt, welche entlang der Strahlrichtung des FEL ca. 1 mm beträgt. Für den Einfluss der Targettemperatur ist der Wert aus Gleichung 3.3 einzusetzen.

$$\Delta P_Y = \sqrt{\left(\frac{m}{t}\Delta Y\right)^2 + \Delta P_{\text{Jet}\perp}^2}. \quad (3.12)$$

In der Z-Richtung, deren Orientierung mit der Spektrometerachse übereinstimmt, sind die Genauigkeit, mit der die Flugzeit des Ions bestimmt werden kann, sowie die Targettemperatur die entscheidenden Einflüsse auf die erreichbare Impulsauflösung:

$$\Delta P_Z = \sqrt{\left(\frac{ma}{t^2} + \frac{E_a q}{2}\right)^2 \cdot \Delta t^2 + \Delta P_{\text{Jet}\perp}^2}. \quad (3.13)$$

Entlang aller drei Raumrichtungen ist die Impulsauflösung von der Flugzeit der Ionen abhängig. Unter der Annahme, dass der Anteil der Gesamtenergie der Ionen, der aus der Beschleunigung im elektrischen Feld des Spektrometers resultiert, deutlich größer ist als der, der auf den Ionisationsprozess zurückzuführen ist, lässt sich diese Zeitabhängigkeit auf die Impulsauflösung jedoch vernachlässigen. Für beide Messungen, die in dieser Arbeit diskutiert werden ist diese Annahme in guter Näherung erfüllt. Für die relevanten Ionen sind die jeweiligen Werte für die Impulsauflösung, die unter Verwendung der mittleren absoluten Flugzeit aus Gleichung 3.4 berechnet wurden (hierin geht die jeweilige Feldstärke im Spektrometer ein), in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Während für die in Kapitel 4 diskutierte Messung an Helium die Impulsauflösung für die He²⁺-Ionen entlang der verschiedenen Raumrichtungen ähnliche Werte aufweist, ist

die Auflösung bei der Bestimmung der Impulse der D^+ -Ionen stark richtungsabhängig. Die wesentliche Größe die im Zusammenhang mit der Doppelionisation von D_2 in Kapitel 5 untersucht wird, ist die Summe der kinetischen Energien der beiden Ionen (KER), die bei der Coulomb-Explosion von D_2 entstehen. In Abbildung 3.9 ist die Energieauflösung für feste KER-Werte als Funktion des Emissionswinkels der Fragmente relativ zur X -Achse (Polarisationsrichtung der Strahlung) dargestellt. Hierbei wurde vereinfachend angenommen, dass in der YZ -Ebene die Impulsauflösung konstant ist, wobei sich ihr Wert aus dem Mittel der beiden Auflösungen für die Impulskomponenten in Y - und Z -Richtung ergibt. Bedingt durch die jeweiligen Werte für die Impulsauflösung entlang der einzelnen Raumrichtungen ist die Energieauflösung für große Emissionswinkel relativ zur Polarisation deutlich besser als für kleine Relativwinkel.

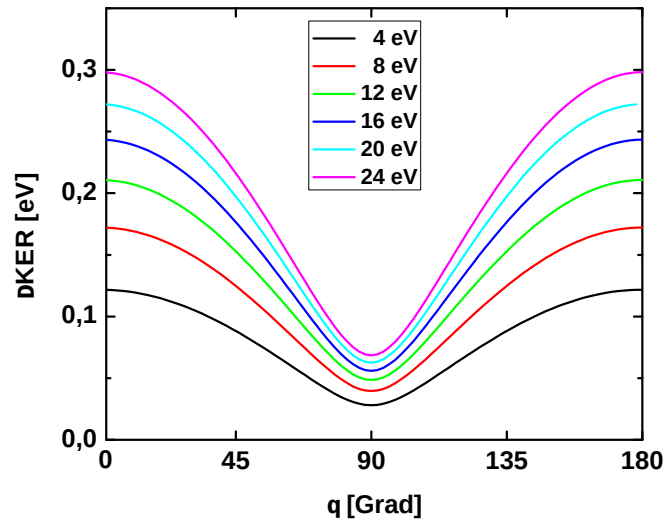


Abbildung 3.9: Auflösung der kinetischen Energie für D^+ -Ionen für feste KER-Werte als Funktion des Emissionswinkels der Fragmente relativ zur Polarisationsrichtung der Strahlung. Die Werte für die Feldstärke im Spektrometer stimmen hierbei mit denen in der Messung in Kapitel 5 überein.

Die Akzeptanz des Spektrometers ist für die Ionen von der Höhe der Extraktionsspannung sowie der Masse und Ladung der Teilchen abhängig. In Z -Richtung geht ein Ion dann verloren, wenn es genügend Anfangsenergie besitzt, um entgegen der anliegenden Spannung den gegenüberliegenden Detektor zu erreichen. Bei beiden durchgeführten Messungen ist dies für die relevanten Ionen auf Grund der jeweiligen Stärke des Feldes innerhalb des Spektrometers ausgeschlossen. In Detektorebene gehen all jene Ionen verloren, für die gilt: $R = \sqrt{(X^2 + Y^2)} > R_{\text{Det}} = 6 \text{ cm}$. Für die Messung in Kapitel 4

ergibt sich für die He^{2+} -Ionen ein maximal detektierbarer Impuls in Detektorebene von 17 a.u., weit oberhalb des maximal physikalisch möglichen Impulses bei der untersuchten Reaktion.

Bei der in Kapitel 5 untersuchten Doppelionisation von D_2 ergeben sich bedingt durch die Coulombexplosion des Moleküls weitaus größere Impulse für die Ionen als bei der Doppelionisation des atomaren Heliums. Entsprechend wurde eine deutlich höhere Feldstärke zur Extraktion der Ionen gewählt, so dass der maximal detektierbare Impuls in Detektorebene 57 a.u. beträgt. Dies entspricht dem Gesamtimpuls eines D^+ -Ions bei einem KER von 24 eV und damit dem maximalen Impuls der D^+ -Ionen im durchgeführten Experiment. In X -Richtung ergibt sich jedoch der Impuls der Ionen aus der Summe des Impulses, der aus dem Ionisationsprozess hervorgeht sowie dem Impuls der durch die Expansion der Teilchen im Jet bedingt ist. Hierdurch ist für Emissionswinkel relativ zur Polarisationsrichtung von weniger als 30° die Akzeptanz eingeschränkt. Dieser Winkelbereich wurde daher bei der Analyse der Daten ausgeblendet.

4 Nichtsequentielle Zwei-Photonen-Doppelionisation von Helium bei 52 eV

Der in Kapitel 1 vorgestellte nichtsequentielle Kanal der Zwei-Photonen-Doppelionisation (TPDI) wird erstmals in einem Artikel von Bachau und Lambropoulos im Jahr 1991 diskutiert [BL91]. Seit dieser ersten Veröffentlichung sind eine Vielzahl weiterer Publikationen zu diesem Thema erschienen (siehe z.B. [NL01; IK07; Fou08; Fei08; PRM09]). Das besondere Interesse an diesem Reaktionsmechanismus beruht darauf, dass hierbei zwei Prozesse in einer Reaktion kombiniert werden, die ansonsten zumeist getrennt betrachtet werden können. Zum einen die Ionisation durch die kombinierte Absorption mehrerer Photonen und zum anderen die korrelierte Dynamik der Elektronen bei Mehrfachionisationen.

Multi-Photon-Prozesse spielen immer dann eine Rolle, wenn die Photonendichte der Strahlung extrem hoch ist. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Feld von Kurzpulslasern im Infrarotbereich, bei denen, bei Pulslängen von wenigen Femtosekunden, leicht Irradianzen von $\approx 10^{15} \text{ W/cm}^2$ erreichbar sind. In diesen Feldern ist es ein Leichtes die mindestens 17 Photonen zu absorbieren, die bei einer mittleren Photonenenergie von 1,5 eV zur Einfachionisation von Helium notwendig sind [DK99].

Die korrelierte Dynamik der beteiligten Elektronen tritt dagegen zumeist dann zum Vorschein, wenn ein einzelnes hochenergetisches Photon absorbiert wird und eine Mehrfachionisation auslöst. Ein prominentes Beispiel dafür ist die Ein-Photon-Doppelionisation von Helium, die über Jahrzehnte hinweg intensiv studiert wurde [AH05]. Hierbei ist die Korrelation der beiden Elektronen eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Doppelionisation. Dies ändert sich jedoch bei der TPDI durch die Absorption eines zusätzlichen Photons. Es lässt sich zeigen, dass hierbei prinzipiell die Doppelionisation auch ohne Elektronenkorrelation möglich ist [BL91]. Eine Frage im Zusammenhang mit der TPDI ist daher ob, und wenn ja welchen Einfluss die Korrelation der beiden Elektronen auf den Ionisationsprozess hat.

Erst mit der in den letzten Jahren erfolgten Entwicklung Freier-Elektronen-Laser im XUV-Bereich sowie der Weiterentwicklung von Hohen-Harmonischen Quellen (HHG) wurde die nichtsequentielle Zwei-Photonen-Doppelionisation auch experimentell zugänglich. Erstmals konnten Nabekawa et al. im Jahr 2005 diesen Reaktionskanal anhand der Intensitätsabhängigkeit der Zählrate der He^{2+} -Ionen nachweisen [Nab05]. Wenig später folgten erste differentielle Messungen an Neon und Argon [Mos07] sowie an Helium [Rud08].

Die Messung von Rudenko et al. [Rud08] wurde bei einer Photonenenergie von 44 eV durchgeführt und damit im Bereich knapp oberhalb der energetischen Schwelle für den nichtsequentiellen Kanal der TPDI von Helium. Hierbei konnte in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen nachgewiesen werden, dass in diesem Energiebereich die Emission der beiden Elektronen bevorzugt in entgegengesetzte Hemisphären unter gleichmäßiger Aufteilung der Energie zwischen den beiden Elektronen erfolgt, was auf eine starke Korrelation der beiden emittierten Elektronen hindeutet [Rud08]. Wie und ob sich dieses Verhalten mit steigender Photonenenergie und damit gleichbedeutend mit steigender Überschußenergie der beiden emittierten Elektronen ändert ist eine der noch ungeklärten Fragen im Zusammenhang mit der nichtsequentiellen TPDI. Mehrere, kürzlich zu diesem Thema veröffentlichte, theoretische Untersuchungen sagen übereinstimmend voraus, dass mit steigender Photonenenergie die Aufteilung der Überschußenergie zwischen den beiden Elektronen zunehmend asymmetrisch erfolgt [Fou08; Hor07; HRM08]. Dieses Verhalten gleicht dem beim sequentiellen Prozess, weswegen in diesem Zusammenhang häufig von „virtueller sequentieller Ionisation“ gesprochen wird [HRM08].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine Messung am FLASH bei einer mittleren Photonenenergie von 52 eV, ≈ 2 eV unterhalb der Schwelle für den sequentiellen Kanal durchgeführt. Mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Reaktionsmikroskops, wurde dabei die Impulsverteilung der bei der Doppelionisation erzeugten He^{2+} -Ionen bestimmt. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt werden wird ermöglicht die Impulsverteilung der Rückstossionen einen direkten Einblick in die korrelierte Dynamik der emittierten Elektronen.

4.1 Experimentelle Rahmenbedingungen

Die Messung wurde an der unfokussierten Beamline 3 (BL3) des FLASH durchgeführt, der bei einer effektiven Repetitionsrate von 150 Hz, aufgeteilt auf 5 Pulszüge mit jeweils 30 Einzelschüssen in einem Abstand von 10 μs , arbeitete. Die mittlere Wellenlänge der emittierten Strahlung lag während der Messung bei 23,8 nm, was einer Photonenenergie

von 52,1 eV entspricht. Die über mehrere 100 Einzelschüsse gemittelte Wellenlängenverteilung des FLASH ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Das Spektrum lässt sich näherungsweise durch eine gaußsche Normalverteilung mit einer Halbwertsbreite von 0,6 eV beschreiben, woraus gemäß der Argumentation in Abschnitt 2.2 folgt, dass der FLASH während der Messung im gesättigten Regime arbeitete.

Die mittlere Pulsenergie wurde während der Messung mit Hilfe des zweiten, fest in der Beamline installierten, Gas-Monitor-Detektors (GMD) bestimmt (vgl. Abschnitt 3.2.2). Dabei ergaben sich im Verlauf der mehrtägigen Messung Werte zwischen 20 und 30 μJ . Hieraus lässt sich die mittlere Pulsenergie im Fokus wie folgt abschätzen: Der Durchmesser der letzten Blende vor dem GMD betrug 10 mm. Aus dem Abstand dieser Blende und unter Annahme eines typischen Werts für die Divergenz des Strahls von 90 μrad [Tie09] ergibt sich hieraus der Durchmesser des Strahls an der nachfolgenden Blende vor dem Autokorrelator (Durchmesser 3 mm). Unter Annahme eines gaußschen Strahlprofils erhält man für die Transmission der nachfolgenden Blende einen Wert von 35 %, was zusammen mit der Reflektivität des Spiegels eine mittlere Pulsenergie im Fokus von 3 bis 4 μJ ergibt. Dabei wurde angenommen, dass die Blenden keinen Lateralversatz relativ zueinander besaßen und der Strahlengang absolut stabil war. Außerdem wurde hierbei vernachlässigt, dass ein Teil des Strahls durch den Draht, der der Verdeckung des Targets diente (siehe Abschnitt 3.2.2), zusätzlich ausgeblendet wurde.

Die Fokusgröße des Spiegels wurde indirekt bestimmt. Dazu wurde ausgenutzt, dass der Spiegel aus zwei gegeneinander verfahrbaren Halbspiegeln besteht (siehe Abschnitt 3.3). Die Strahlen der beiden Halbspiegel wurden überlagert und die Rate eines nichtlinearen Ionisationsprozesses in Abhängigkeit von der gegenseitigen Verschiebung der beiden Foki gemessen. Hieraus ergab sich ein Fokusbereich von $\approx 10 \mu\text{m}$. Zur Maximierung der Intensität wurde während der Messung nur einer der beiden Halbspiegel ausgeleuchtet. Unter Verwendung eines Wertes von 30 fs für die Pulsdauer [Mit09] ergibt sich insgesamt für das Feld im Fokus eine Irradianz zwischen 10^{13} und 10^{14} W/cm^2 .

Bei einer Photonenenergie von 52 eV werden zwei Photonen zur nichtsequentiellen Doppelionisation von Helium benötigt. Der sequentielle Kanal der Doppelionisation ist energetisch erst ab der Absorption von insgesamt drei Photonen möglich, wobei ein Photon zur Einfachionisation des neutralen Heliumatoms und zwei für die Ionisation des einfach geladenen Heliumions benötigt werden.

Zur Bestimmung der relativen Beiträge der beiden Reaktionskanäle müssen die Raten-gleichungen der verschiedenen stattfindenden Ionisationsprozesse gelöst werden (siehe Abschnitt 1.2). Darin gehen neben der Intensität und der Pulsdauer auch die generalisierten Wirkungsquerschnitte der einzelnen Ionisationsschritte ein.

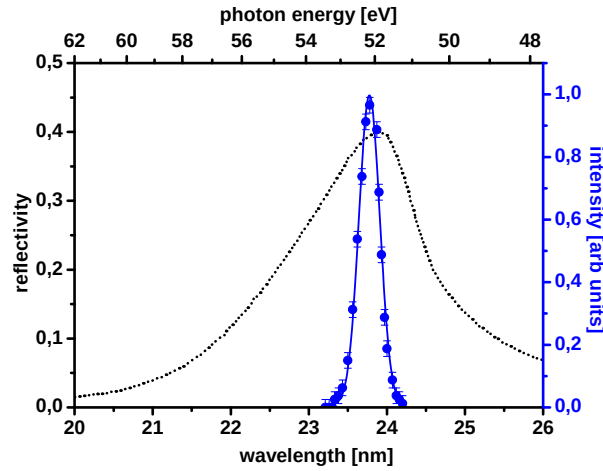


Abbildung 4.1: Wellenlängenverteilung des FLASH während der Messung. Die dargestellte Verteilung ist über mehrere 100 Einzelschüsse gemittelt. Blaue Punkte: gemessenes Spektrum. Durchgezogene blaue Linie: An die Messpunkte angepasste gaußsche Normalverteilung. Zusätzlich ist die Reflektivität des verwendeten Mehrschichtspiegels aufgetragen (Gepunktete schwarze Linie).

Für die nichtsequentielle TPDI wurde für eine Photoenenergie von 52 eV ein Wirkungsquerschnitt von $2 \times 10^{-52} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ berechnet [Fei08]. Die beiden Wirkungsquerschnitte, die in den sequentiellen Prozess eingehen betragen $1,8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ für den ersten [Sam94], sowie $5 \times 10^{-54} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ für den zweiten Ionisationsschritt [NL06].

Die Lösung der gekoppelten Ratengleichungen erfolgt durch numerische Integration. Dabei wurde eine Schrittweite von 500 as sowie ein gaußförmiger Puls verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse wurden auf Konvergenz bezüglich der Schrittweite hin überprüft.

In Abbildung 4.2 ist die sich ergebende zeitliche Entwicklung der Population der einzelnen Ladungszustände bei einer Intensität von 10^{14} W/cm^2 und einer Pulsdauer von 30 fs (FWHM) dargestellt. Es ergibt sich eine Ionisationswahrscheinlichkeit¹ für den nichtsequentiellen Prozess von 4×10^{-4} , sowie von 4×10^{-6} für den sequentiellen Kanal. Der Anteil des sequentiellen Kanals an der Doppelionisation ist somit unter den Bedingungen die während des Experiments vorlagen, um zwei Größenordnungen kleiner als der des nichtsequentiellen Kanals. Folglich lässt sich der sequentielle Prozess bei der Interpretation der Messergebnisse vernachlässigen.

Ab einer Photonenenergie von 54,4 eV ist der sequentielle Prozess bereits durch die Absorption von zwei Photonen möglich. Anhand der ermittelten Wellenlängenvertei-

¹Als Ionisationswahrscheinlichkeit wird hier, die auf ein Teilchen normierte Ausbeute bezeichnet (Zur Definition siehe Kapitel 1).

lung lässt sich der relative Anteil der Strahlung mit einer Photonenenergie von mehr als 54,4 eV zu einem Wert $< 10^{-10}$ abschätzen. Der Wirkungsquerschnitt für die Ein-Photon-Einfachionisation des He^+ -Ions beträgt in diesem Bereich ca. $1,6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [Ver96]. Daraus ergibt sich unter den obigen Bedingungen eine Ionisationswahrscheinlichkeit für den sequentiellen Zwei-Photonen-Prozess von 10^{-11} , so dass dieser Reaktionskanal bei der Interpretation der Daten ebenfalls vernachlässigt werden kann.

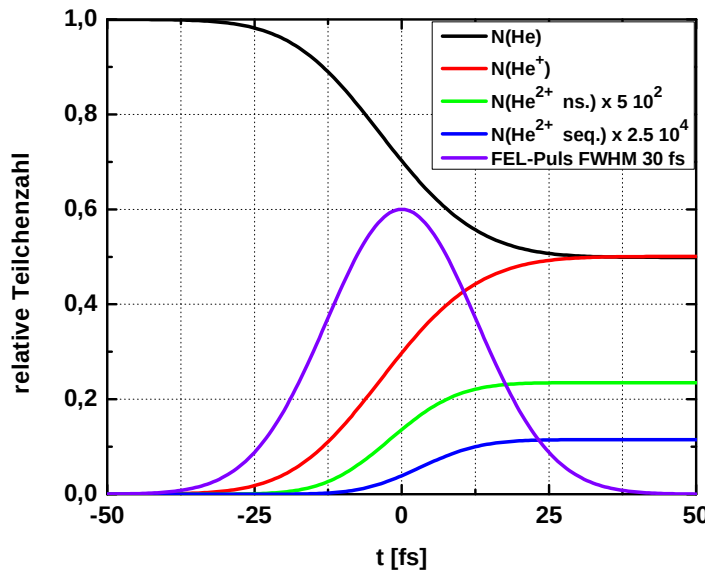


Abbildung 4.2: Zeitliche Entwicklung der Population der einzelnen Ladungszustände bei einer Intensität von 10^{14} W/cm^2 und einer Pulsdauer von 30 fs (FWHM). Details siehe Text.

Neben ihrer fundamentalen Wellenlänge (Gleichung 2.1) enthält die FEL-Strahlung auch Anteile höherer Harmonischer. Bei den entsprechenden Wellenlängen ist die Doppelionisation von Helium durch Absorption eines einzelnen Photons möglich. Um einen Beitrag dieses zusätzlichen Reaktionskanals zu unterbinden, wurde das Target für den eingehenden Strahl mit Hilfe eines Drahts verdeckt (siehe Abschnitt 3.2.2). Im rückreflektierten Strahl ist der Anteil höherer Harmonischer vernachlässigbar, da der verwendete Spiegel für diesen Wellenlängenbereich eine verschwindende Reflektivität besitzt [Fei09].

4.2 Ermittlung der He^{2+} -Impulsverteilung

Neben der Doppelionisation von Helium kommt es im Feld der FEL-Strahlung zu einer Reihe weiterer Reaktionen. Auf Grund des verwendeten Detektionsprinzips können dabei nur solche Reaktionen beobachtet werden, bei denen geladene Teilchen entstehen. Dies sind bei einer Photonenenergie von 52 eV vornehmlich Ein-Photon-Einfachionisationen, sowohl des Targetgases Helium als auch der Atome und Moleküle des verbliebenen Restgases. Die Trennung der verschiedenen Reaktionskanäle erfolgt über die Flugzeit der detektierten Ionen, die gemäß Gleichung (3.4) proportional zum Verhältnis von Masse zu Ladung der Teilchen ist.

Abbildung 4.3 zeigt das während der Messung aufgezeichnete Flugzeitspektrum. Da bei der angelegten Spannung über dem Spektrometer ($\approx 1 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$) die Flugzeit der meisten detektierten Ionen größer ist als der Abstand zweier Einzelpulse eines FEL-Pulszugs, lassen sich die Flugzeitverteilungen verschiedener Einzelpulse eines Pulszugs nicht mehr trennen. An Stelle der absoluten Flugzeit ist daher in Abbildung 4.3 die Flugzeit modulo des Abstands zweier Einzelpulse des FLASH aufgetragen. Dies hat zur Folge, dass die Abfolge der Maxima im Allgemeinen nicht der Reihenfolge entspricht, die sich anhand des jeweiligen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses ergibt.

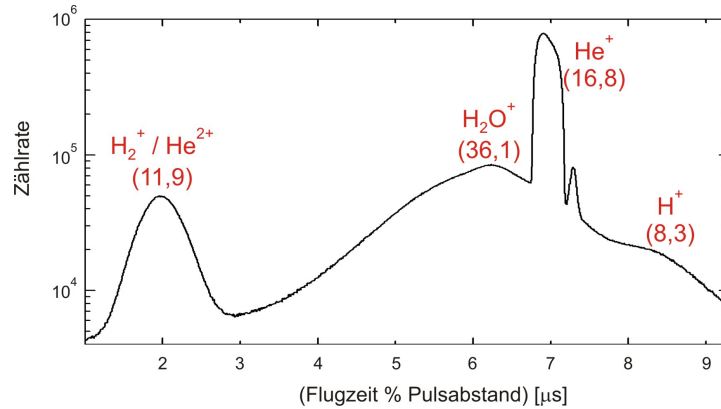


Abbildung 4.3: Anzahl der detektierten Teilchen als Funktion der Flugzeit modulo des Abstands zweier FEL-Pulse. Die neben den Maxima angegebenen Zahlenwerte entsprechen der absoluten Flugzeit der entsprechenden Ionen in μs .

In Abbildung 4.3 ist bei $6,9 \mu\text{s}$ ein dominantes Maximum zu erkennen, welches auf Grund der Flugzeit den einfach geladenen Heliumionen zugeordnet werden kann. Die Verteilung der He^+ -Ionen zeigt dabei eine deutliche Asymmetrie, die jedoch nicht auf den Ionisationsprozess selbst zurückgeht, sondern vielmehr eine Folge des Detektionsprinzips

der Teilchen ist. Die 40 pro FEL Puls im Durchschnitt erzeugten He^+ -Ionen (siehe Abschnitt 4.3) treffen innerhalb eines kurzen Zeitraums auf den Detektor. Hierdurch kann es zur vorübergehenden Sättigung des Detektors kommen, so dass anschließend auftreffende Teilchen nicht mehr registriert werden. Mit der Anzahl der „gleichzeitig“ auftreffenden Teilchen steigt die Wahrscheinlichkeit den Detektor zu sättigen, so dass bevorzugt die Signale derjenigen He^+ -Ionen verloren gehen, die zuletzt den Detektor erreichen. Bei einer Testmessung, in der die Irradianz so weit reduziert wurde, dass pro Schuß ca. ein Ion erzeugt wurde, konnte dementsprechend keine signifikante Asymmetrie der Flugzeitverteilung der He^+ -Ionen festgestellt werden.

Zusätzlich zur Asymmetrie weist die Verteilung der He^+ -Ionen ein Nebenmaximum auf, dass ebenfalls auf die Vielzahl der simultan auftreffenden Teilchen zurückzuführen ist. Durch die Überlagerung der Spannungssignale verschiedener Teilchen kommt es bei der Auskopplung der Signale zu „Überschwingern“. Da die hierdurch erzeugten künstliche Signale einen festen zeitlichen Abstand zu den ursprünglichen Signalen haben, entsteht quasi ein versetztes Abbild des eigentlichen Maximums.

Die weiteren Maxima im Flugzeitspektrum bei 2,0 μs , 6,4 μs und 8,3 μs können anhand ihrer Flugzeiten H_2^+ -, H_2O^+ - sowie H^+ -Ionen zugeordnet werden.

Da H_2^+ - und He^{2+} -Ionen das gleiche Masse-zu-Ladungs-Verhältnis besitzen, ist der Mittelwert ihrer Flugzeitverteilungen identisch. Die Breite der beiden Verteilungen ist jedoch unterschiedlich. Um dies zu veranschaulichen ist in Abbildung 4.4 die Flugzeit der Ionen gegen die y-Koordinate ihres Detektionsorts aufgetragen. Die Verteilung der H_2^+ -Ionen ist sowohl in Flugzeitrichtung als auch entlang der dargestellten Achse des Detektors deutlich breiter als die der He^{2+} -Ionen. Dies ist eine direkte Folge der unterschiedlichen Ionisationsmechanismen die zur Erzeugung der He^{2+} - bzw. H_2^+ -Ionen führen.

Die H_2^+ -Ionen entstehen durch Ein-Photon-Einfachionisation. Die Ausbeute dieses Prozesses ist gemäß der Argumentation in Abschnitt 1.2, nur von der Gesamtzahl der Photonen pro Puls nicht aber von der Intensität abhängig. Entlang des gesamten FEL-Strahls kommt es daher zur Bildung von H_2^+ -Ionen. Daher ist die Ausdehnung des Reaktionsvolumens die bestimmende Größe für die Verteilung der H_2^+ -Ionen.

Die Y-Richtung in Abbildung 4.4 stimmt gemäß der Konvention aus Abschnitt 3.1.2 mit der Ausbreitungsrichtung des FEL überein, so dass die Verteilung der H_2^+ -Ionen entlang dieser Richtung gerade das Abbild des eingehenden und ausgehenden FEL-Strahls darstellt. In Flugzeitrichtung und in der X-Richtung des Detektors wird die Verteilung der H_2^+ -Ionen durch den Durchmesser des eingehenden Strahls bestimmt.

Die Ausbeute der TPDI ist dagegen linear proportional zur Intensität der Strahlung.

He^{2+} -Ionen entstehen daher nur im Bereich maximaler Intensität, i.e. dem Fokus des Strahls. Die Ausdehnung des Reaktionsvolumens wird zusätzlich noch dadurch eingeschränkt, dass das Vorkommen von Helium auf den Jet beschränkt ist, welcher entlang der Ausbreitungsrichtung des FELs durch ein Blendenpaar auf einen Durchmesser von ca. 1 mm reduziert ist. Die Ausdehnung des Reaktionsvolumens spielt daher für die Breite der Verteilung nur eine untergeordnete Rolle. Stattdessen ist die Verteilung des bei der Doppelionisation übertragenen Impulses die bestimmende Größe für die Verteilung der He^{2+} -Ionen.

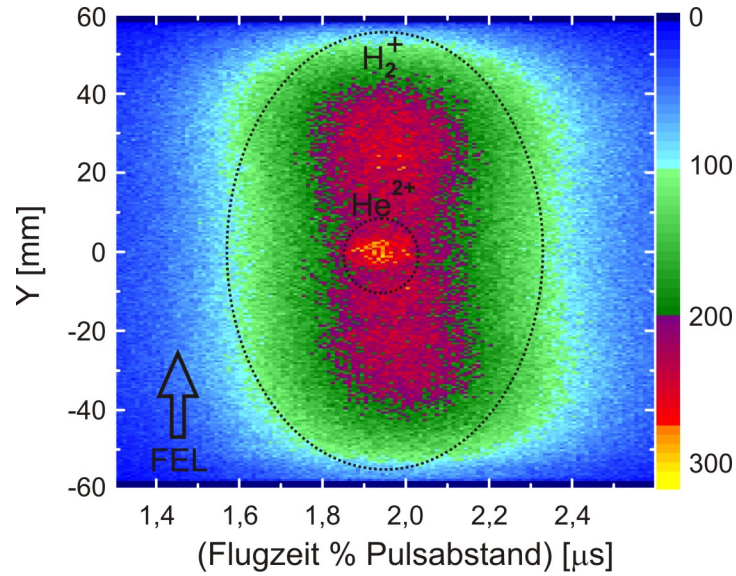


Abbildung 4.4: Flugzeit modulo des Abstands zweier FEL-Pulse aufgetragen gegen eine der beiden Ortskoordinaten des Detektors. Im Vergleich zu Abbildung 4.3 wurde dabei die Flugzeit auf einen Bereich um die Verteilung der H_2^+ -/ He^{2+} -Ionen eingeschränkt.

Die unterschiedlichen Breiten der Verteilungen ermöglichen es einen Großteil der H_2^+ -Ionen durch Setzen geeigneter Fenster in der Flugzeit und den beiden Detektorkoordinaten von den He^{2+} -Ionen zu separieren. Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen detektierten Ionen ist jedoch nicht möglich. Dadurch verbleibt ein Untergrund in der Verteilung der He^{2+} -Ionen. Die Form dieses Untergrunds lässt sich jedoch durch Extrapolation der Verteilung der H_2^+ -Ionen im Bereich außerhalb der Fenster bestimmen. Entlang der Y- und Z-Richtung ist die so bestimmte Verteilung des Untergrunds konstant, während sie in X-Richtung in guter Näherung durch eine lineare Funktion beschrieben wird. Die lineare Form der Verteilung in X-Richtung ist dabei eine Folge des

intrinsischen Impulses des Gasjets, der zu einem unterschiedlichen Schwerpunkt der Verteilungen der He^{2+} - und der H_2^+ -Ionen in dieser Richtung führt. Durch Subtraktion des Untergrunds ergibt sich die untergrundfreie Verteilung der He^{2+} -Ionen.

4.3 Impulsauflösung

Wesentlich für die Interpretation der ermittelten He^{2+} -Impulsverteilung ist eine genaue Kenntnis der in der Messung erreichten Impulsauflösung. Zur Bestimmung der intrinsischen Auflösung des Spektrometers wurde daher eine Testmessung durchgeführt bei der die Intensität des FLASH mit Hilfe verschiedener Blenden sowie eines Gasabsorbers um mehrere Größenordnungen reduziert wurde. Dadurch betrug die Anzahl der erzeugten He^+ -Ionen weniger als eins pro Schuß, so dass Raumladungseffekte oder eine mögliche Sättigung des Detektors keine Rolle spielten.

Da der Gesamtimpuls der He^+ -Ionen durch die, in guter Näherung, konstante Photonenenergie festgelegt ist, lässt sich anhand der Breite der Impulsverteilung die Spektrometerauflösung bestimmen. Auf Grund der Richtungsabhängigkeit der Auflösung wurde dazu jedoch nicht die Verteilung des Gesamtimpulses verwendet, sondern vielmehr die in Abbildung 4.5(a) dargestellte Projektion der dreidimensionalen Verteilung auf die X -Achse. Der Impuls in den anderen beiden Raumrichtungen wurde hierbei auf eine schmale Region um den Ursprung beschränkt. Neben der eindimensionalen Projektion auf die X -Achse ist in Abbildung 4.5(a) die zweidimensionale Verteilung der Ionen in der XZ -Ebene dargestellt, welche in Y -Richtung ebenfalls auf eine schmale Region um den Ursprung beschränkt ist.

Anhand der Halbwertsbreite der Projektion ergibt sich für die Auflösung ein Wert von 0,16 a.u. in guter Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 3.5 berechneten Wert von 0,11 a.u.. Dieser Wert stellt die minimal erreichte Auflösung des Spektrometers dar, da entlang der beiden anderen Raumrichtungen, bedingt durch die geringere Targettemperatur, eine höhere Auflösung zu erwarten ist.

Neben den zwei dominanten Maxima sind in Abbildung 4.5(a) zwei Nebenmaxima entlang der X -Achse zu erkennen, deren Mittelwerte im Vergleich zu den Hauptmaxima jeweils zu kleineren Impulswerten hin verschoben sind und deren relativer Abstand dem der beiden dominanten Maxima entspricht. Diese Substruktur tritt auf, da in der Testmessung der Draht, welcher das Target abdeckt entfernt wurde und es somit bei jedem FEL-Puls zweimal zur Erzeugung von He^+ -Ionen kommt; das erste Mal beim Durchgang des unfokussierten eingehenden Strahls und das zweite Mal wenn der rückreflektierte fokussierte Strahl auf das Target trifft. Da beide Strahlen hierbei an unterschiedlichen

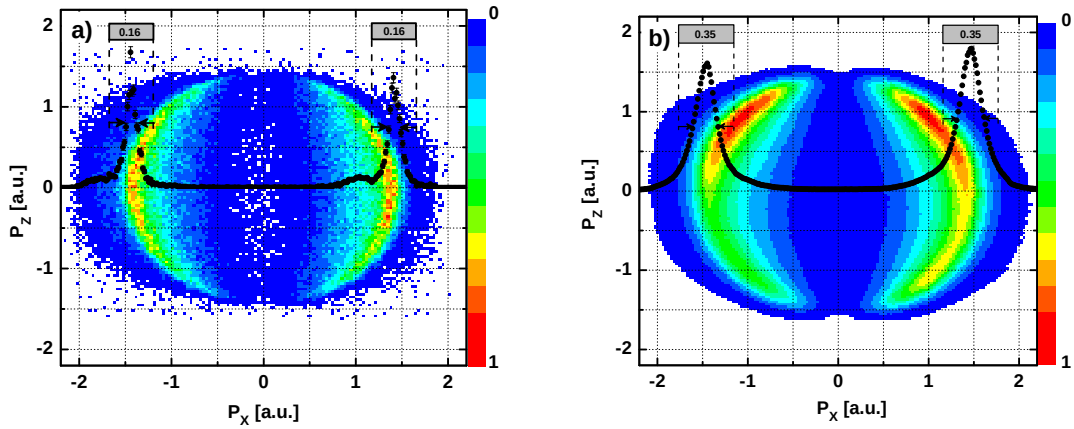


Abbildung 4.5: Impulsverteilung der He⁺-Ionen in der XZ-Ebene bei (a) niedriger und (b) hoher Intensität. Die Integration über die nichtdargestellte Y-Komponente des Impulses wurde hierbei auf einen schmalen Bereich um den Ursprung beschränkt ($|P_Y| < 0,3$ a.u.). Die überlagerte Kurve stellt die eingeschränkte Projektion ($|P_Z| < 0,3$ a.u.) der zweidimensionalen Verteilung auf die X-Achse dar. Details siehe Text.

Positionen in X-Richtung auf das Target treffen, sind die jeweiligen Impulsverteilungen in dieser Richtung relativ zueinander versetzt. Die dominanten Maxima sind dabei auf die Ionisation des Targets durch den rückreflektierten Strahl zurückzuführen während die beiden Nebenmaxima aus der Wechselwirkung mit dem eingehenden Strahl hervorgehen.

Da unter den experimentellen Bedingungen, die während der Testmessung vorlagen, die Ausbeute an He²⁺-Ionen zu gering war um innerhalb der verfügbaren Strahlzeit eine statistisch aussagekräftige Anzahl an Ereignissen zu detektieren wurde bei der eigentlichen Messung sowohl die Targetdichte als auch die Intensität der Strahlung deutlich erhöht. Die Anzahl der registrierten He⁺-Ionen stieg unter diesen Bedingungen im Mittel auf 20 pro Schuss. Dies spiegelt sich in der veränderten Impulsverteilung der He⁺-Ionen wider, welche in Abbildung 4.5(b) dargestellt ist. Zum einen ist die Verteilung deutlich breiter - die Halbwertsbreite der Projektion auf die X-Achse beträgt 0,35 a.u., und zum anderen ist die Position der beiden Maxima in X-Richtung um $\approx 0,05$ a.u. zu betragsmäßig größeren Werten hin verschoben. Zusätzlich ist eine Asymmetrie entlang der Flugzeit-/Z-Richtung zu erkennen, die, wie in Abschnitt 4.2 erläutert wurde, auf die Sättigung des Detektors zurückzuführen ist. Die bei niedrigeren Intensitäten beobachtete Substruktur ist nicht vorhanden, da wie beschrieben der Jet für den eingehenden Strahl mit Hilfe eines Drahts verdeckt wurde.

Die Verbreiterung sowie die Verschiebung der Maxima ist die Folge einer Kombination aus Detektorsättigung sowie der Raumladung, die von den gleichzeitig erzeugten Ionen hervorgerufen wird. Für die Impulsauflösung der He^{2+} -Ionen ist jedoch einzig der von der Raumladung verursachte Anteil relevant. Da sich die beiden Einflüsse auf die Impulsauflösung anhand der Impulsverteilung der He^+ -Ionen nicht getrennt quantifizieren lassen wurde der Einfluß der Raumladung mit Hilfe bekannter Größen abgeschätzt.

Bei einer Pulsenergie zwischen 3 und 4 μJ enthält jeder FEL Schuß $\approx 10^{12}$ Photonen, was bei einer Querschnittsfläche des Fokus (Durchmesser des Fokus $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$) von $8 \times 10^{-7}\text{ cm}^2$ einer Photonendichte von 10^{18} Photonen pro cm^2 entspricht. Der Wirkungsquerschnitt für die Ein-Photon-Einfachionisation von Helium beträgt bei einer Photonenenergie von 52 eV $1,8 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$ [Sam94], so dass im Mittel jedes zweite Heliumatom innerhalb des Fokusvolumens ionisiert wird. Dieses Volumen lässt sich näherungsweise durch einen Zylinder beschreiben bei dem die Querschnittsfläche des Fokus die Grundfläche bildet und dessen Höhe L durch die Ausdehnung des Jets entlang der Ausbreitungsrichtung des Strahls gegeben ist ($L \approx 1000\text{ }\mu\text{m}$). Innerhalb dieses Zylinders finden sich bei einer geschätzten Targetdichte von $10^9\text{ cm}^{-3} \approx 80$ Heliumatome, was, unter Berücksichtigung der Nachweiseffizienz des Detektors von ca. 50 %, in hinreichend guter Übereinstimmung mit der Zahl von 20 pro Schuß nachgewiesenen He^+ -Ionen steht. Zusätzlich werden pro Schuß ca. 2 Ionen nachgewiesen, die durch Ionisation des Restgases entstehen. Da diese sich jedoch auf ein deutlich größeres Volumen verteilen ist ihr Einfluß auf den Impuls der He^{2+} -Ionen in guter Näherung vernachlässigbar.

Unter Annahme einer homogenen Verteilung der Ladung der He^+ -Ionen lässt sich mit Hilfe der Laplacegleichung die potentielle Energie eines geladenen Teilchens innerhalb des Fokuses als Funktion des Zylinderradiuses r bestimmen $E(r) = (Ne^2/L) \cdot (r/R)^2 \cdot \ln(L/r)$. Dabei bezeichnet R den Radius des Fokus, N die Anzahl der Ionen und e die Elementarladung. Für He^+ -Ionen, die am Rand des Fokus erzeugt werden, ergibt sich daraus bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen ($N = 40$, $r = R = 5\text{ }\mu\text{m}$) eine maximale zusätzliche Energie von 0,3 meV oder dementsprechend eine maximale Impulsänderung von 0,4 a.u.. Diese Impulsänderung erfolgt in radialer Richtung, ist also auf die Ebene transversal zur Ausbreitungsrichtung des FEL beschränkt. Die Impulsänderung entlang der Ausbreitungsrichtung des FEL ist dagegen, bedingt durch die größere Ausdehnung des Zylinders in dieser Richtung, deutlich kleiner - im Grenzfall eines unendlich langen Zylinders verschwindet die Impulsänderung.

Für eine homogene Verteilung der He^+ -Ionen innerhalb des Zylinders erhält man mit dieser Abschätzung nach Transformation in kartesische Koordinaten eine Verbreiterung der Impulsverteilung in radialer Richtung von 0,6 a.u. in hinreichend guter Übereinstim-

mung mit dem Wert, der anhand der Impulsverteilung in Longitudinalrichtung ermittelt wurde (siehe Abbildung 4.5).

Die He^{2+} -Ionen, die, bedingt durch die Intensitätsverteilung, bevorzugt im inneren Teil des FEL-Strahls erzeugt werden, lassen sich nun in die Ladungsverteilung der einfach geladenen Ionen setzen. Unter der Annahme, dass die Entstehungsorte der He^{2+} -Ionen in Radialrichtung gaußförmig mit einer Halbwertsbreite von $10/\sqrt{2} \mu\text{m}$ verteilt sind, ergibt sich eine ebenfalls gaußförmige Verbreiterung der He^{2+} -Impulsverteilung mit einer Halbwertsbreite von 0,8 a.u.. Dies zeigt, dass unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen die Impulsverbreiterung auf Grund der Raumladung der He^+ -Ionen der maßgebliche Faktor für die Impulsauflösung in der Ebene transversal zur Ausbreitungsrichtung des FEL ist. In Ausbreitungsrichtung des FEL dagegen bestimmt die intrinsische Auflösung des Spektrometers die Impulsauflösung.

4.4 Theoretische Beschreibung der nichtsequentiellen Zwei-Photon Doppelionisation

Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 4.5 erfolgt durch den Vergleich mit den Resultaten zweier Rechnungen, die von Feist et al. sowie von Palacios et al. durchgeführt wurden und die im folgenden Abschnitt kurz skizziert werden sollen. Beide Rechnungen liegt die sogenannte *time-dependent close-coupling* Methode zugrunde. Dabei wird die zeitabhängige Schrödingergleichung direkt durch zeitliche Propagation der diskretisierten Wellenfunktion gelöst. Eine ausführliche Dokumentation der beiden Rechnungen findet sich in [Fei08; PMR07].

Die Beschreibung der Wechselwirkung eines Heliumatoms mit dem elektromagnetischen Feld erfolgt durch folgenden Hamiltonoperator (in atomaren Einheiten):

$$H = H_0 + H_{\text{ww}}(t) = \frac{\nabla_{\mathbf{r}_1}^2}{2} + \frac{\nabla_{\mathbf{r}_2}^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + H_{\text{ww}}(t). \quad (4.1)$$

$\mathbf{r}_i$ bezeichnet hierbei den Ortsvektor des i -ten Elektrons und r_i dessen Betrag. Die ersten beiden Terme in Gleichung 4.1 stellen dabei die kinetische Energie der beiden Elektronen dar. Die folgenden Terme enthalten die potentielle Energie der Elektronen im Coulombfeld des Kerns sowie die gegenseitige Abstoßung der Elektronen. Sie ergeben zusammen den feldfreien Hamiltonoperator $\hat{H}_0$ des Heliumatoms. Der letzte Term beschreibt die zeitabhängige Wechselwirkung der beiden Elektronen mit dem elektromagnetischen Feld des FEL-Pulses.

Die zeitliche Entwicklung des Systems ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = H \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t). \quad (4.2)$$

Zur Lösung dieser Gleichung wird der Winkelanteil der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, die den korrelierten Grundzustand des neutralen Heliumatoms darstellt, nach Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \sum_{L,M} \sum_{l_1, l_2}^{\infty} \frac{R_{l_1 l_2}^{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)}{r_1 r_2} Y_{l_1 l_2}^{LM}(\Omega_1, \Omega_2). \quad (4.3)$$

Durch Einsetzen in Gleichung 4.2 ergibt sich hieraus ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \frac{R_{l'_1 l'_2}^{L' M'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)}{r_1 r_2} = \sum_{L,M} \sum_{l_1, l_2}^{\infty} \langle l'_1 l'_2 L' M' | H | l_1 l_2 L M \rangle \frac{R_{l_1 l_2}^{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)}{r_1 r_2}. \quad (4.4)$$

Hierbei ist anzumerken, dass die Kopplung der verschiedenen Partialwellen sowohl durch die gegenseitige Abstoßung der beiden Elektronen als auch durch die Wechselwirkung mit dem Feld verursacht wird. Zur Lösung von Gleichung 4.4 wird das Wellenpaket der Partialwellen zeitlich propagiert:

$$R_{l'_1 l'_2}^{L' M'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t + \Delta t) = \exp(-iH\Delta t) \sum_{L,M} \sum_{l_1, l_2}^{\infty} R_{l_1 l_2}^{LM}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad (4.5)$$

Die Propagation erfolgt dabei numerisch auf einem zweidimensionalen Gitter, das durch Diskretisierung des Radialteils der Wellenfunktion erzeugt wird.

Nach Ende des Pulses ist in dem propagierten Wellenpaket die Information aller, bei der Wechselwirkung mit dem Feld möglichen, Prozesse enthalten. Formal lässt es sich mit Hilfe der Eigenzustände des Hamiltonoperators des Heliumatoms wie folgt darstellen:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, T) = \Psi_{\text{bound}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_{\text{single}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_{\text{double}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4.6)$$

Dabei bezeichnen Ψ_{bound} die gebundenen, Ψ_{single} die Ein- und Ψ_{double} die Zwei-Teilchen Kontinuumszustände. $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, T)$ stellt die Summe über alle Partialwellen zu einem Zeitpunkt T nach Abklingen des Pulses dar. Die Extraktion des Doppelionisationsanteils erfolgt entsprechend durch Projektion des Wellenpakets auf die Zwei-Teilchen

Kontinuumszustände. Da die Konstruktion der exakten korrelierten Kontinuumszustände des Heliumatoms analytisch nicht möglich und numerisch extrem aufwendig ist, werden hierzu die Kontinuumszustände des unkorrelierten Hamiltonoperators ($H_0 - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$) verwendet. Um den dadurch induzierten Fehler zu minimieren wird das Wellenpaket über die Pulsdauer hinaus weiter propagiert und ausgenutzt, dass für asymptotische Zeiten der Einfluss des Korrelationsterms durch den zunehmenden Abstand der beiden Teilchen verschwindet.

Die beiden Rechnungen von Feist et al. und Palacios et al. unterscheiden sich sowohl in der numerischen Implementierung der Zeitpropagation als auch in der Dauer der verwendeten Pulse. Bei Feist et al. erfolgt die Propagation mit Hilfe des Arnoldi-Lanczos Verfahrens, bei dem die Schrittweite Δt adaptiv angepasst wird [Fei08]. Für das elektrische Feld wird ein 11 fs $\sin^2$ -Puls mit einer mittleren Photonenenergie von 52 eV und einer spektralen Halbwertsbreite von 0,4 eV verwendet. Palacios et al. verwenden zur Propagation den Crank-Nicholson Propagator mit fester Schrittweite Δt [PMR07] sowie einen 2 fs $\sin^2$ -Puls (mittlere Photonenenergie 52 eV, spektrale Halbwertsbreite 2,1 eV).

Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht jedoch in der Methode, wie das Wellenpaket in dem Zeitraum nach Abklingen des Pulses, in dem die Elektronen und der Kern durch die Coulombkräfte weiter miteinander wechselwirken, propagiert wird. Bei Palacios et al. wird hierzu eine als *exterior complex scaling* bezeichnete Transformation von reellen in komplexe Koordinaten durchgeführt. Das so transformierte Wellenpaket zum Endzeitpunkt der Propagation $\Psi(T)$ wird mit dem Zeitentwicklungsoperator des feldfreien Hamiltonoperators $\hat{H}_0$ multipliziert und eine Fouriertransformation durchgeführt:

$$\Psi(E) = -i \int_0^\infty \exp(i(E + i\epsilon - H_0)t) \Psi(T) dt. \quad (4.7)$$

Als Energie E des Endzustands wird hierbei die Differenz aus dem zweifachen der mittleren Photonenenergie und der Bindungsenergie der beiden Elektronen eingesetzt ($2 \cdot 52 \text{ eV} - 79 \text{ eV}$). Die Endzustandsenergie entspricht physikalisch der Summenenergie der beiden Elektronen, so dass die Festlegung dieser Energie zu einer Auswahl bestimmter Elektronenpaare entsprechender Summenenergie führt.

Bei Feist et al. wird die Zeitpropagation des Wellenpakets auf dem Gitter nach dem Ende des Pulses für einige Femtosekunden unter Einfluß des feldfreien Hamiltonoperators H_0 fortgeführt. In die Projektion auf die unkorrelierten Kontinuumszustände gehen daher im Unterschied zu der Rechnung von Palacios et al. alle erzeugten Elektronenpaare

ein.

4.5 Ergebnisse und Diskussion

Um einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Theorie durchführen zu können werden die Projektionen der dreidimensionalen Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen auf die Raumachsen betrachtet. Dabei entspricht die X -Achse der Polarisationsrichtung der FEL-Strahlung. Die Impulsverteilung entlang dieser Achse wird im folgenden als longitudinale Impulsverteilung bezeichnet. Dementsprechend werden die Verteilungen entlang der Y - und Z -Richtung als transversale Impulsverteilungen bezeichnet.

Da absolute Wirkungsquerschnitte nicht präzise bestimmt werden konnten sind sowohl die hier dargestellten experimentellen als auch die theoretischen Impulsverteilungen so normiert, dass das jeweilige Integral über die longitudinale Impulsverteilung, welches dem absoluten Wirkungsquerschnitt entspricht, eins ergibt. Durch die Verwendung desselben Normierungsfaktors ist dabei sichergestellt, dass longitudinale und transversale Verteilungen auch relativ zueinander normiert sind.

Wie in Abschnitt 4.3 erläutert kommt es, bedingt durch die Raumladung der simultan erzeugten einfach geladenen Ionen, in X - und Z -Richtung zu einer Verbreiterung der Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen. Dieser Effekt ist jedoch auf die experimentellen Verteilungen beschränkt. Um Experiment und Theorie direkt vergleichen zu können wird in allen folgenden Abbildungen, neben den ursprünglichen Rechnungen, auch deren Faltung mit einer Gaußverteilung einer Halbwertsbreite von 0,8 a.u. dargestellt.

4.5.1 Impulsverteilung in longitudinaler Richtung

Abbildung 4.6(a) zeigt die Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen in longitudinaler Richtung integriert über alle Ereignisse in der transversalen Ebene. Die Verteilung weist zwei Maxima entlang der Polarisation bei $\approx \pm 0,9$ a.u. auf. Zusätzlich ist eine leichte Asymmetrie der Verteilung zu erkennen, so dass das Maximum bei $+0,9$ a.u. deutlich ausgeprägter als jenes bei $-0,9$ a.u. ist. Die beiden berechneten Verteilungen stimmen nahezu vollständig miteinander überein und sind in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Messergebnissen.

Eine geringfügige Abweichung zwischen Experiment und Theorie ist bei großen Impulsbeträgen in den Flanken der Verteilung zu erkennen, wo die experimentellen Werte sukzessive oberhalb der berechneten Werte liegen. Dieses Verhalten hat auch in der in Abbildung 4.6(b) dargestellten Verteilung in longitudinaler Richtung Bestand, bei

der die Impulse in transversaler Richtung auf einen kleinen Bereich um den Ursprung beschränkt wurden ($|P_Y|, |P_Z| < 0,3 \text{ a.u.}$). Durch die Einschränkung der Transversalimpulse verschieben sich die Maxima der Verteilung hin zu größeren Impulsbeträgen. Dabei ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Positionen der Maxima in der experimentell ermittelten und den berechneten Verteilungen zu erkennen. Zusätzlich ist in den Rechnungen eine Aufteilung der Maxima in ein Haupt- und ein Nebenmaximum sichtbar, wobei sich das Hauptmaximum bei kleineren Impulsbeträgen befindet. Diese Doppelstruktur verschwindet jedoch bei der Faltung mit der experimentellen Auflösung.

Die Form der longitudinalen Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen lässt sich mit Hilfe der zu Grunde liegenden Dynamik der emittierten Elektronen wie folgt verstehen: Die Emissionswahrscheinlichkeit beider Elektronen ist für kleine Winkel entlang der Polarisationsmaximal. Durch die „simultane“ Ionisation der Elektronen beim nichtsequentiellen Prozess bestimmt im wesentlichen die gegenseitige Coulombabstoßung den Relativwinkel der Elektronen, so dass deren Emission bevorzugt in entgegengesetzte Hemisphären erfolgt. Gleichzeitig verteilt sich die Überschussenergie, d.h. die Differenz zwischen der absorbierten Photonenenergie und dem Doppelionisationspotential, stark asymmetrisch auf die beiden Elektronen. Da bei der Absorption der Photonen in guter Näherung kein Impuls übertragen wird, ist dies gleichbedeutend mit stark unterschiedlichen Gesamtimpulsen der Elektronen. Der Impuls der He^{2+} -Ionen, der äquivalent zum Summenimpuls der beiden Elektronen ist, wird daher im wesentlichen durch den Impuls des „schnellen“ Elektrons bestimmt. Im Extremfall - ein Elektron trägt die vollständige Überschussenergie - ergibt sich ein Impuls von $P_{||}^{\max} = \sqrt{2(2\hbar\omega - I_P^+ - I_P^{2+})} \approx 1,35 \text{ a.u.}$ (für $\hbar\omega = 52 \text{ eV}$).

Die beobachtete Struktur der longitudinalen Impulsverteilung mit zwei Maxima entlang der Polarisations und einem lokalen Minimum bei 0 a.u. spiegelt daher die asymmetrische Aufteilung der Überschussenergie zwischen den beiden Elektronen wider und ist folglich der erste experimentelle Nachweis für dieses als virtuelle sequentielle Ionisation bezeichnete Verhalten.

Für eine genauere Untersuchung der Abweichungen zwischen Experiment und Theorie, nutzt man die Spiegelsymmetrie der longitudinalen Impulsverteilung bezüglich $P_X = 0 \text{ a.u.}$ und reduziert den relativen Fehler durch Summation der Anteile bei positiven und negativen Impulsen. Die dadurch generierten Impulsverteilungen als Funktion von $|P_X|$ sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

In der Verteilung über alle Transversalimpulse (Abbildung 4.7(a)) ist festzustellen, dass das Maximum in beiden Rechnungen deutlich stärker ausgeprägt ist als in den Messergebnissen. Darüberhinaus ist der Anteil großer Impulsbeträge ($|P_x| > 1,4 \text{ a.u.}$)

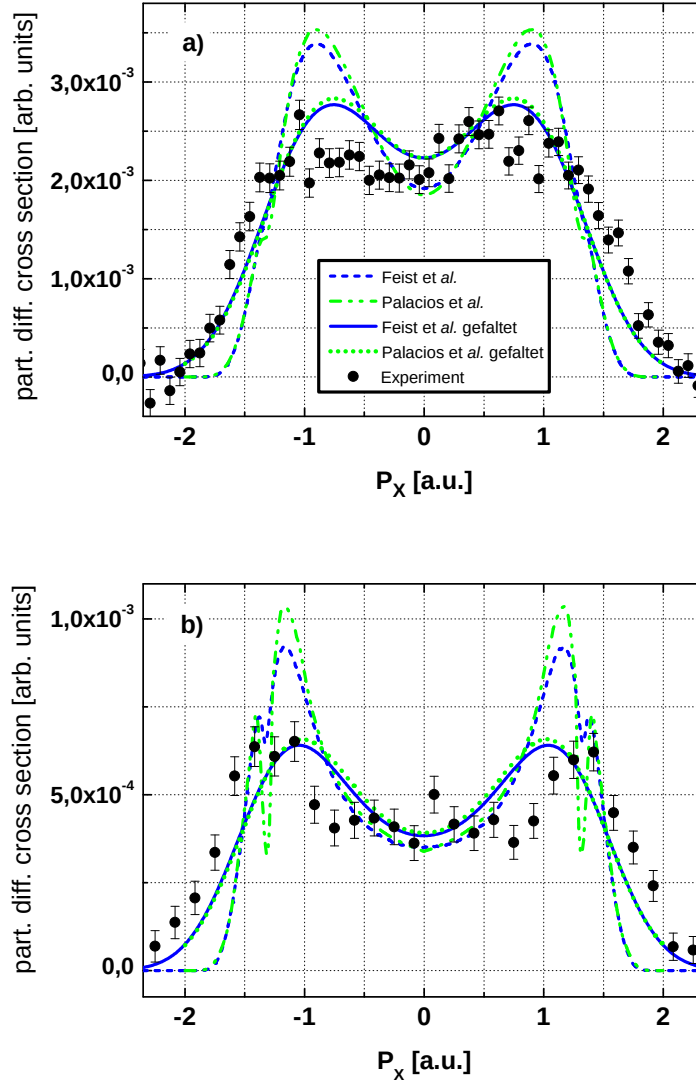


Abbildung 4.6: (a) Longitudinale Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen integriert über die beiden transversalen Impulskomponenten. Schwarze Punkte: experimentelle Daten. Linien: *time-dependent close-coupling* Rechnungen von Feist et al., sowie Palacios et al. vor und nach der Faltung mit der experimentellen Auflösung (FWHM = 0,8 a.u., Details siehe Text). (b) Selbe Verteilung wie in (a), jedoch mit eingeschränktem Integrationsbereich in den transversalen Impulskomponenten ($|P_Y|, |P_Z| < 0,3$ a.u.).

im Experiment höher als in der Theorie.

In der in transversaler Richtung eingeschränkten Verteilung (Abbildung 4.7(b)) ist diese Abweichung bei großen Longitudinalimpulsen ebenfalls sichtbar. Darüberhinaus liegt hier, im Bereich zwischen ca. 0,6 a.u. und 1,0 a.u., die Messung signifikant unterhalb der berechneten Verteilungen. Das Maximum der Verteilung befindet sich in beiden Rechnungen bei ca. 1,1 a.u.; im Experiment bei $\approx 1,35$ a.u..

Eine Verschiebung des Maximums hin zu größeren Impulsen wurde bereits bei der Einfachionisation beim Übergang von niedrigen zu hohen Intensitäten beobachtet (siehe Abschnitt 4.3). Als Ursache hierfür wurde der durch die Raumladung der simultan erzeugten Ionen bedingte Energiegewinn identifiziert. Dabei wurde unter gleichen Bedingungen bezüglich der Beschränkung des Transversalimpulses wie in Abbildung 4.7(b), eine Verschiebung von 0,05 a.u. für die einfach geladenen Ionen beobachtet. Unter Annahme einer identischen räumlichen Verteilung ergibt sich für die doppelt geladenen He^{2+} -Ionen eine entsprechende Verschiebung von 0,07 a.u.. Die ermittelte Differenz von $\approx 0,25$ a.u. ist jedoch signifikant größer als dieser Wert, so dass der Einfluß der Raumladung nicht die alleinige Ursache für die beobachtete Abweichung sein kann.

4.5.2 Impulsverteilung in transversaler Richtung

Bei einer Wellenlänge von 23,8 nm lässt sich die Wechselwirkung der Strahlung mit Helium in Dipolnäherung beschreiben. Hierbei stellt die Polarisationsrichtung der Strahlung die einzige Vorzugsrichtung dar, so dass die Winkelverteilung in transversaler Ebene rotationssymmetrisch ist. Durch den richtungsabhängigen Impulsübertrag, der von der Raumladung induziert wird, ist diese Symmetrie in der Messung jedoch gebrochen. Im folgenden wird daher der Impuls in der Transversalebene unterteilt in die Komponenten entlang und senkrecht zur Ausbreitungsrichtungsrichtung des FEL (P_Y bzw. P_Z). Die entsprechenden Verteilungen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern wurde hierbei nur die Rechnung von Feist et al. abgebildet. Die Ergebnisse von Palacios et al. sind jedoch für diese Verteilung praktisch identisch.

Es ist festzustellen, dass die experimentelle Verteilung in Y -Richtung sowohl qualitativ als auch quantitativ gut mit der ungefalteten Rechnung übereinstimmt. Die Verteilung in Z -Richtung, ist dagegen deutlich breiter, und ihrerseits in sehr guter Übereinstimmung mit den gefalteten theoretischen Ergebnissen. Dies ist konsistent mit der in Abschnitt 4.3 geführten Argumentation, gemäß der in Z -Richtung dieselbe Verbreiterung der Impulsverteilung wie in Longitudinalrichtung zu erwarten ist, während der Einfluß der Raumladung in Y -Richtung vernachlässigbar sein sollte. Mit Hilfe der

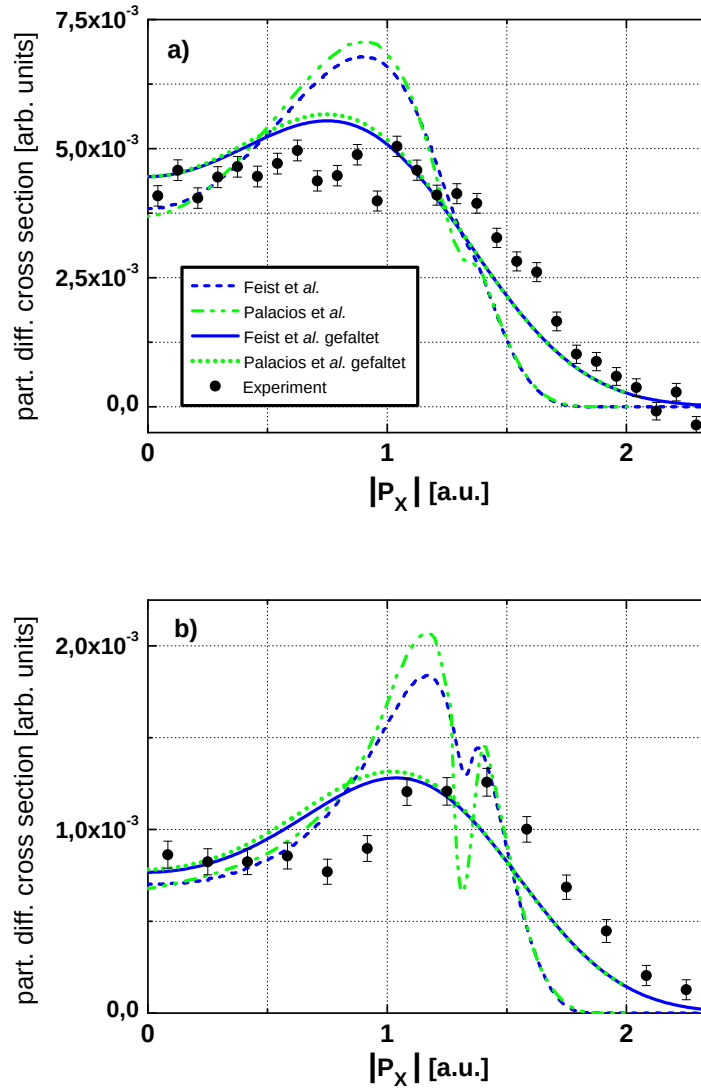


Abbildung 4.7: Gleiche Verteilung wie in Abbildung 4.6, wobei jedoch die Anteile bei positiven und negativem P_X aufaddiert wurden, um dem statistischen Fehler zu reduzieren.

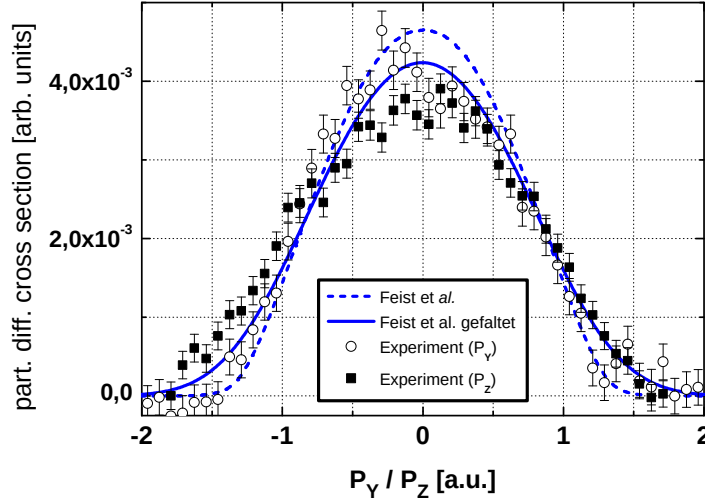


Abbildung 4.8: Transversale Impulsverteilung entlang der Z - bzw. Y -Achse im Vergleich mit der berechneten Verteilung von Feist et al..

Verteilung in Z -Richtung lässt sich eine Obergrenze für die durch die Raumladung bedingte, Verbreiterung der Impulsverteilung angeben. Die Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der berechneten Verteilung nimmt dabei ab einer Halbwertsbreite der Gaußverteilung von 0,9 a.u. merklich ab. Überträgt man dies auf die longitudinale Impulsverteilung so reduziert sich zwar die Abweichung bei großen Impulsen, gleichzeitig vergrößert sich aber die Differenz in der Position der Maxima, so dass sich die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht wesentlich ändert.

4.5.3 Diskussion

Es bleibt zu konstatieren, dass sich beide Rechnungen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen befinden. Abweichungen finden sich jedoch im Bereich großer Impulse zwischen 1,25 und 1,75 a.u. in longitudinaler Richtung sowohl für die vollständige als auch die in transversaler Richtung eingeschränkte Verteilung. Hier liegen die Messwerte signifikant oberhalb der theoretischen Vorhersagen. Ferner ist ein deutlicher Unterschied beim Verhältnis zwischen Maximum und lokalem Minimum in der Verteilung in Abbildung 4.7(a) sichtbar, sowie bei der Position des Maximums in Abbildung 4.7(b).

Auf experimenteller Seite wurde an möglichen Ursachen für diese Abweichungen be-

reits ausführlich über den Einfluss der Raumladung diskutiert und festgestellt, dass sich hiermit lediglich ein Teil der beobachteten Diskrepanz erklären lässt. Beiträge anderer Doppelionisationsprozesse wie etwa der Ein-Photon Doppelionisation durch höhere Harmonische der FEL-Strahlung oder die sequentielle Doppelionisation durch Absorption von zwei bzw. drei Photonen konnten ebenfalls bereits ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 4.1).

Eine weitere mögliche systematische Fehlerquelle ist durch einen nichtlinearen Anteil am subtrahierten Untergrund gegeben. Dieser könnte zudem die leichte Asymmetrie der Verteilungen in Abbildung 4.6(a) und (b) erklären. Die Auswirkungen eines solchen Untergrundanteils lassen sich jedoch nur schwer abschätzen. Da die beobachteten Abweichungen in den Flanken der Verteilung sowie in der Position des Maximums sowohl für positive als auch für negative Werte des Longitudinalimpulses gleichermaßen signifikant sind - auch unter Einbeziehung des Einflusses der Raumladung - erscheint auch dies als Erklärung nicht ausreichend.

Um mögliche Ursachen auf theoretischer Seite für diese Abweichungen zu erläutern, sind in Abbildung 4.9 die berechneten Erwartungswerte verschiedener Größen für die emittierten Elektronen als Funktion des Longitudinalimpulses des He^{2+} -Ions dargestellt. Neben dem Relativwinkel der Impulsvektoren der beiden Elektronen (θ_{12}) sind dies: der Winkel bezüglich der Polarisationsachse für das schnelle beziehungsweise das langsame Elektron ($\theta_>$, $\theta_<$), sowie das Verhältnis des Gesamtimpulses der beiden Elektronen ($k_<$, $k_>$).

Im Bereich des Maximums der longitudinalen Impulsverteilung, bei ca. 1,1 a.u., ist die Aufteilung der Überschussenergie zwischen den beiden Elektronen deutlich asymmetrisch. Gleichzeitig beträgt der Relativwinkel zwischen den Emissionsrichtungen der beiden Elektronen im Mittel 135° . Mit steigendem Longitudinalimpuls bleibt zunächst die Energieaufteilung nahezu konstant und es verändert sich vor allem der Relativwinkel der Elektronenemission. Bei 1,3 a.u. hat der partielle Wirkungsquerschnitt ein lokales Minimum, dessen Ursache sich mit Hilfe eines einfachen Modells für den Ablauf der nichtsequentiellen Doppelionisationsmechanismus verstehen lässt, dass von Forre et al. aufgestellt wurde [FSN10]. Hierbei wird die Doppelionisation in zwei Schritte unterteilt - die Einfachionisation des ersten Elektrons, gefolgt von einer Kombination aus Photoionisation und Elektronenstoß die zur Emission des zweiten Elektrons führt. Beide Elektronen absorbieren hierbei also jeweils ein Photon. Das lokale Minimum des partiellen Wirkungsquerschnitts des Gesamtprozesses ergibt sich hierbei aus der Emissionscharakteristik des Elektrons bei der Photoionisation im zweiten Schritt, die ein Minimum für Emissionswinkel von 90° relativ zur Polarisationsachse aufweist. Ab einem Impulsbe-

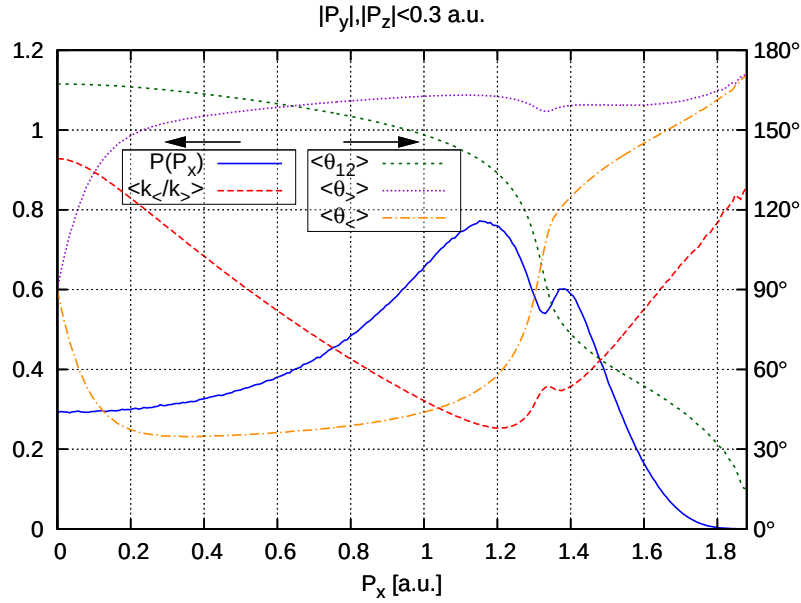


Abbildung 4.9: Berechnung von Feist et al. für die Impulsverteilung in longitudinaler Richtung bei eingeschränktem Transversalimpuls ($|P_Y|, |P_Z| < 0,3$ a.u.). Zusätzlich sind hierin die Erwartungswerte für die folgenden Größen in Abhängigkeit des Longitudinalimpulses aufgetragen: der Relativwinkel der Impulsvektoren der beiden Elektronen (θ_{12}), der Winkel bezüglich der Polarisationsachse für das schnelle beziehungsweise das langsame Elektron ($\theta_{>}/\theta_{<}$), sowie das Verhältnis des Gesamtimpulses der beiden Elektronen ($k_{<}/k_{>}$). Wie von den Pfeilen angedeutet ist hierbei auf der linken Ordinatenachse die longitudinale Impulsverteilung (in willkürlichen Einheiten) sowie das Impulsverhältnis aufgetragen. Die rechte Achse bezieht sich auf die verschiedenen Winkel (in Grad).

trag von $\approx 1,4$ a.u. findet die Emission der Elektronen bevorzugt in dieselbe Hemisphäre statt.

Die beobachteten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie ließen sich dementsprechend durch einen zu geringen Beitrag kleiner Relativwinkel in den beiden Rechnungen erklären. Bei gleichem absoluten Wirkungsquerschnitt würde sich ein größerer Beitrag kleinerer Relativwinkel in einer Erhöhung des Nebenmaximums bei großen Impulsen äußern. Dies hätte in den mit der experimentellen Auflösung gefalteten Verteilungen sowohl eine Verschiebung des Maximums hin zu größeren Impulsen als auch einen Anstieg in den Flanken der Verteilung und damit eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zur Folge.

Ansatzweise findet sich ein solches Verhalten in den Rechnungen von Fomouo et al.

[Fou06; Fou08; Fou10]. In Abbildung 4.10 sind die ermittelten zweidimensionalen Impulsverteilungen der He^{2+} -Ionen von Fomouuo et al. sowie Feist et al. gegenübergestellt. Bei Fomouuo et al. ist dabei eine deutlich stärkere Ausprägung der Nebenmaxima in longitudinaler Richtung zu erkennen. Da die beiden Verteilungen für unterschiedliche Photonenenergien berechnet wurden lassen sie sich zwar nicht direkt vergleichen, jedoch sinkt der Einfluss der Elektronenkorrelation bei der nichtsequentiellen Doppelionisation mit steigender Photonenenergie (siehe [Fou08]), so dass der Anteil kleiner Relativwinkel bei höherer Photonenenergie eher steigen als fallen sollte.

Bei Fomouuo et al. wird ebenfalls die zeitabhängige Schrödingergleichung direkt durch zeitliche Propagation der Wellenfunktion gelöst. Dabei kommt jedoch eine andere Basis zur Darstellung des räumlichen Anteils der Wellenfunktion, sowie ein unterschiedlicher Algorithmus zur zeitlichen Propagation zum Einsatz. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass zur Extraktion der Ionisationswahrscheinlichkeiten aus dem propagierten Wellenpaket korrelierte Zwei-Teilchen Zustände verwendet werden. Dies sollte jedoch, gemäß der obigen Argumentation eher zu einem geringeren Anteil kleiner Relativwinkel führen.

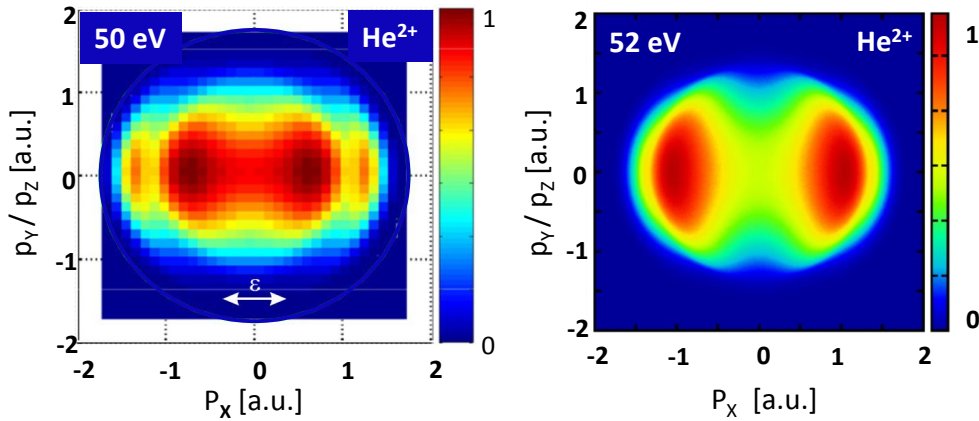


Abbildung 4.10: Berechnete zweidimensionale Impulsverteilungen der He^{2+} -Ionen. Dabei wurde jeweils über eine der beiden transversalen Impulskomponenten integriert. Links: Ergebnisse von Fomouuo et al. bei einer Photonenenergie von 50 eV [Fou08]. Rechts: Ergebnisse von Feist et al. bei 52 eV [Fei10].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein systematischer Messfehler, etwa durch verbliebene Untergrundanteile, nicht vollständig auszuschließen ist. Die Gesamtheit der Abweichungen zwischen Experiment und Theorie legt jedoch nahe, dass in den Rechnungen von Feist et al. und Palacios et al. die Wahrscheinlichkeit der Emission beider

Elektronen in die selbe Hemisphäre unterschätzt wird.

5 XUV-Pump XUV-Probe Messung zur Untersuchung der Zwei-Photonen-Doppelionisation von D_2

Pump-Probe Messungen ermöglichen es den Ablauf molekularer Prozesse in Echtzeit zu verfolgen [Zew00]. Kurz gefasst wird hierbei der zu untersuchende Prozess zunächst über den Pump-Puls angeregt. Anschließend wird der jeweilige Zustand des Systems mit Hilfe des Probe-Pulses abgefragt, wobei der zeitliche Abstand zwischen Pump- und Probe-Puls variiert wird.

Die erreichte Zeitauflösung einer Pump-Probe Messung wird hauptsächlich durch die Dauer der verwendeten Pulse bestimmt. Die Zeitskala molekularer Schwingungen liegt in der Größenordnung von 10 bis 100 fs, so dass Pulslängen von wenigen Femtosekunden zur Auflösung des Ablaufs dieser Prozesse erforderlich sind. Für den Nachweis des dynamischen Verhaltens ist speziell bei Messungen mit Reaktionsmikroskopen, mit dem geladene Fragmente nachgewiesen werden können, darüberhinaus die Ionisation des Moleküls erforderlich.

Als Quelle für Pump- und Probe-Pulse werden häufig Titan:Saphir-Laser verwendet, deren zentrale Wellenlänge im infraroten (IR) Bereich liegt und mit denen Pulslängen von wenigen fs erzielbar sind. Durch die Aufspaltung der einzelnen Pulse in zwei Teilpulse lässt sich das Pump-Probe-Schema dabei einfach realisieren.

Ein wesentlicher Nachteil solcher IR-IR Pump-Probe Messungen ist, dass auf Grund der geringen Photonenenergie sehr hohe Intensitäten zur Ionisation des Moleküls erforderlich sind. Die Rekonstruktion des Ablaufs molekularer Prozesse ist daher nur bei genauer Kenntnis der Auswirkungen, der vom Feld induzierten zeitabhängigen Änderung des Systems möglich [Erg06].

Dies ändert sich durch die Verwendung von Pulsen im XUV-Bereich. Die Wechselwirkung des Moleküls mit der XUV-Strahlung lässt sich als schwache Störung des Systems beschreiben, da idealerweise sowohl im Pump- als auch im Probe-Puls jeweils nur ein Photon absorbiert wird. Die Dynamik des induzierten molekularen Prozesses und die

Wechselwirkung mit dem Feld lassen sich somit nahezu getrennt betrachten [All10].

Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Femtosekundenpulsen im XUV-Bereich besteht in sogenannten high-order-harmonic Quellen [BK00]. Bei Pump-Probe-Messungen mit solchen Quellen wird, auf Grund der geringen Intensität der erzeugten XUV-Strahlung jedoch stets ein XUV-Puls mit einem IR-Puls kombiniert [Gag07; Uib07]. Die im XUV-Bereich einzigartige Kombination aus hoher Intensität bei gleichzeitig ultra-kurzer Pulsdauer der Strahlung Freier-Elektronen-Laser bietet erstmals die Möglichkeit Pump-Probe Messungen durchzuführen, bei denen sowohl der Pump- als auch der Probe-Puls im XUV-Bereich angesiedelt sind.

Eine der ersten XUV Pump-Probe Messungen an einzelnen Molekülen wurde im Rahmen dieser Arbeit am FLASH mit Hilfe des in Abschnitt 3.3 vorgestellten zweigeteilten Spiegels durchgeführt. Dabei wurden sowohl der sequentielle als auch der nichtsequentielle Kanal der TPDI von D_2 untersucht. Für den sequentiellen Kanal konnte hierbei die Wellenpaketsdynamik im $1\sigma_g$ -Grundzustand des D_2^+ -Ions abgebildet werden.

5.1 Fragmentationskanäle des D_2 -Moleküls

Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 38 eV durchgeführt, bei der, ausgehend vom Vibrationsgrundzustand des neutralen Moleküls, die Absorption eines Photons zur Einfachionisation des Moleküls führt, wohingegen für die Doppelionisation mindestens zwei Photonen notwendig sind.

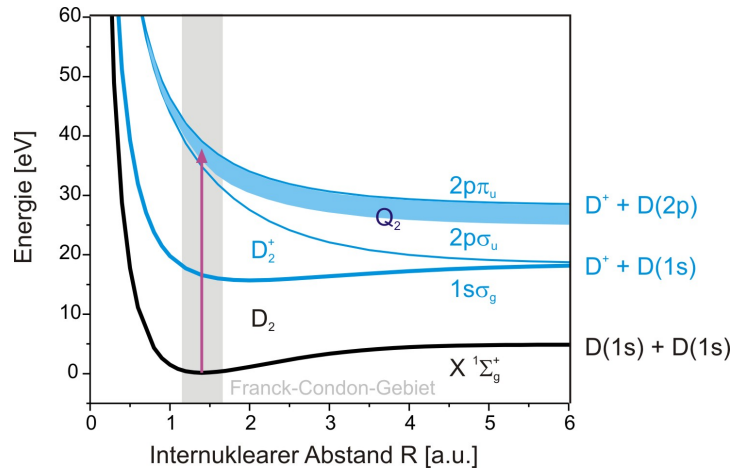


Abbildung 5.1: Relevante Potentialkurven für die Einfachionisation des D_2 -Moleküls bei einer Photonenenergie von 38 eV.

Die relevanten Potentialkurven für die Einfachionisation des D_2 -Moleküls sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Ausgehend vom elektronischen Grundzustand des neutralen Moleküls müssen in der Franck-Condon-Region mindestens 15,4 eV zum Erreichen des $1s\sigma_g$ -Grundzustands des einfach geladenen D_2^+ -Moleküls aufgebracht werden. Dieser Zustand weist ein Potentialminimum auf, so dass die Bildung eines stabilen D_2^+ -Moleküls meist in Verbindung mit einer Anregung gebundener Vibrationszustände erfolgt. Neben dieser nicht-dissoziativen Einfachionisation kann es durch Anregung von Zuständen im Vibrationskontinuum auch zur sogenannten Grundzustandsdissoziation kommen, bei der das Molekül in einen Deuteriumkern und ein Deuteriumatom im Grundzustand zerfällt.

Die Potentialkurven der beiden energetisch höher gelegenen Zustände $2p\sigma_u$ und $2p\pi_u$ sind rein repulsiv; ihre Anregung führt direkt zur Dissoziation des Moleküls in $D^+ + D$, wobei sich das Deuteriumatom in asymptotischer Entfernung entweder im Grundzustand ($1s$) oder in einem angeregten Zustand ($2p$) befindet. Die doppelt angeregten Zustände des Q_2 -Bandes, zerfallen via Autoionisation in den $1s\sigma_g$ bzw. den $2p\sigma_u$ -Zustand [Mar07].

Bei der Doppelionisation von Molekülen unterscheidet man wie bei atomaren Systemen zwischen dem sequentiellen und dem nichtsequentiellen Kanal. Der Ablauf der beiden Ionisationsmechanismen ist in Abbildung 5.2 illustriert. Bei der nichtsequentiellen Doppelionisation werden beide Photonen simultan absorbiert. Über einen virtuellen Zwischenzustand erfolgt der Übergang aus dem Grundzustand des neutralen Moleküls direkt in den dissoziativen Endzustand ($D^+ + D^+$).

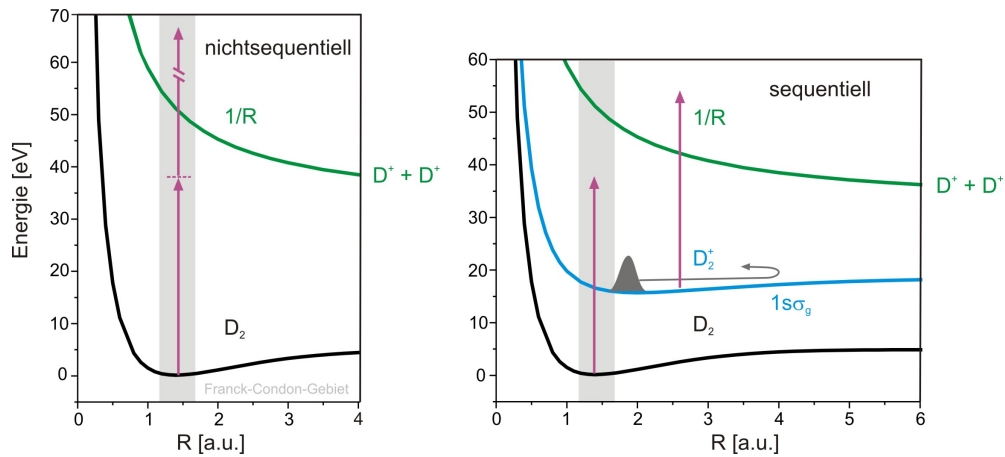


Abbildung 5.2: Illustration der beiden Kanäle, die zur Doppelionisation von D_2 führen.

Dahingegen wird die sequentielle Doppelionisation in zwei zeitlich getrennten Einzelschritten vollzogen. In jedem der beiden Schritte wird ein Photon absorbiert und es kommt zur Einfachionisation des neutralen Moleküls beziehungsweise des einfach ge-

denen Molekülions. Dabei wird im ersten Schritt mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 95 % der $1s\sigma_g$ -Grundzustand des D_2^+ -Molekülions angeregt [Chu93]. Die kohärente Besetzung verschiedener Vibrationszustände im $1s\sigma_g$ -Zustand des D_2^+ -Molekülions führt zur Erzeugung eines Kernwellenpakets, dessen Schwerpunkt entlang des internuklearen Abstands oszilliert. Diese Oszillationsbewegung soll mit Hilfe der Pump-Probe Messung abgebildet werden. Dazu ist die Doppelionisation des Moleküls notwendig. Durch das Entfernen beider Elektronen bei der Doppelionisation kommt es zur Coulomb-Explosion des Moleküls. Die beiden positiv geladenen Kerne stoßen sich gegenseitig ab, wobei die freiwerdende kinetische Energie, das KER (vgl. Abschnitt 1.1.3, gemäß dem Coulomb-Gesetz umgekehrt proportional ist zum Abstand der Kerne zum Zeitpunkt der Ionisation. Gemäß dem Reflektionsprinzip¹ ist es folglich möglich durch Bestimmung der kinetischen Energie der Fragmente die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets zu rekonstruieren. Diese Technik wird auch als *Coulomb-Explosion-Imaging* bezeichnet [VNK89].

5.2 Experimentelle Rahmenbedingungen und Trennung der Fragmentationskanäle

Die experimentellen Rahmenbedingungen der in diesem Kapitel diskutierten Messung stimmen in weiten Teilen mit denen bei der Untersuchung der TPDI von Helium im vorigen Kapitel überein. Im folgenden werden daher lediglich die wesentlichen Größen sowie die Änderungen im Vergleich zu Abschnitt 4.1 aufgezählt.

Die mittlere Wellenlänge der Strahlung des FLASH betrug während der Messung 32,6 nm (38 eV), bei einer Halbwertsbreite der spektralen Verteilung von $\approx 0,4$ nm (0,5 eV). Zur Fokussierung der Strahlung wurde ein Mehrschichtspiegel verwendet, der bei einer Wellenlänge von 32,6 nm seine maximale Reflektivität von 40 % besitzt [Fei09]. Der Strahldurchmesser im Fokus wurde analog zur Vorgehensweise in Abschnitt 4.1 bestimmt, wobei sich ebenfalls ein Wert von $\approx 10 \mu\text{m}$ ergab. Bei einer Pulsenergie im Target von wenigen μJ und einer Pulsdauer von 30 fs resultierte eine Intensität von 10^{13} bis 10^{14} W/cm^2 .

In Abbildung 5.3 ist die Flugzeitverteilung der detektierten Ionen dargestellt. Bei $2,8 \mu\text{s}$ ist hierin die Verteilung der D_2^+ -Molekülionen zu erkennen, die durch nicht-

¹Das Reflektionsprinzip ist für sogenannte direkte Dissoziationsprozesse, d.h. Prozesse bei denen das Molekül unmittelbar nach der Anregung dissoziiert anwendbar. Bedingt durch den direkten Zerfall spiegelt dabei die Endzustandsverteilung die Verteilung im Ausgangszustand wider [Sch93]. Der Anteil der kinetischen Energie, der auf die Vibrationsbewegung der Kerne zurückgeht wird dabei vernachlässigt.

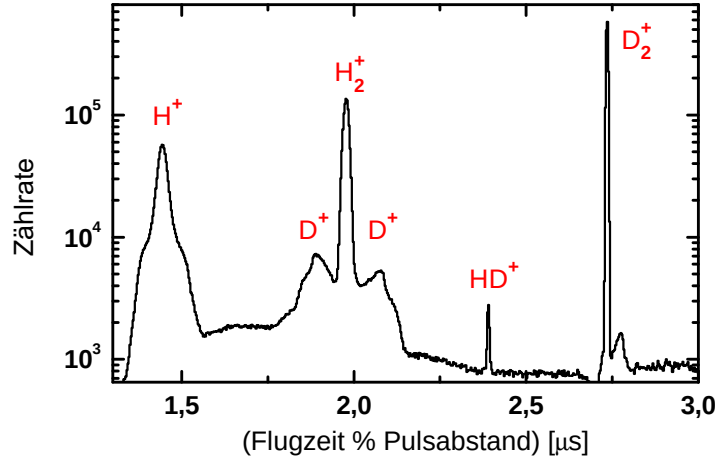


Abbildung 5.3: Flugzeitverteilung der detektierten Ionen.

dissoziative Einfachionisation entstehen. Diese stellt bei einer Photonenenergie von 38 eV mit einem Wirkungsquerschnitt von 10^{-18} cm^2 [Chu93] den dominanten Ionisationskanal dar. Bei einer Targetdichte von 10^9 cm^{-3} werden im Fokus des Strahls ca. 20 D_2^+ -Ionen pro FEL-Puls erzeugt. Da alle diese Teilchen nahezu gleichzeitig auftreffen kommt es wie bei den He^+ -Ionen im vorigen Kapitel teilweise zur Sättigung des Detektors sowie zur Erzeugung künstlicher Signale, was sich unter anderem in dem Nebenmaximum der Verteilung bei Flugzeiten $> 2,8 \mu\text{s}$ äußert.

Die D^+ -Ionen, die bei der dissoziativen Ionisation entstehen, sind in Abbildung 5.3 im Bereich von Flugzeiten zwischen $1,8$ und $2,2 \mu\text{s}$ zu finden. In den selben Flugzeitbereich fällt auch die Verteilung der H_2^+ -Molekülionen, die aus Ionisation des Restgases hervorgehen und dasselbe Masse-zu-Ladungs-Verhältnis wie die D^+ -Ionen aufweisen.

Die unterschiedliche Flugzeitverteilung der beiden Ionensorten, die in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, erklärt sich dabei wie folgt. Der Impuls eines H_2^+ -Molekülions ist im wesentlichen durch den thermischen Anfangsimpuls ($P = \sqrt{2mk_B T}$) der H_2 -Moleküle bestimmt, wohingegen der Impuls eines D^+ -Ions sich hauptsächlich aus dem molekularen Fragmentationsprozess ergibt. Die Gesamtimpulse der D^+ -Ionen sind daher im Vergleich zu denen der H_2^+ -Ionen deutlich größer. Bei einer Photonenenergie von 38 eV erfolgt die dissoziative Einfachionisation bevorzugt unter Anregung des $2p\sigma_u$ -Zustands des D_2^+ -Molekülions [Hav06]. Die Ionisationswahrscheinlichkeit für diesen Übergang ist dabei wesentlich höher sofern die Molekülachse senkrecht zur Polarisation ausgerichtet ist [Dun62; DD78]. Unter der Annahme, dass der Dissoziationsprozess auf einer deutlich

schnelleren Zeitskala abläuft als die Rotationsbewegung des Moleküls², gibt die gemessene Emissionsrichtung der Ionen in guter Näherung die Ausrichtung der Molekülachse zum Zeitpunkt der Ionisation wider. Somit ergibt sich in Flugzeitrichtung eine schmale Verteilung der H_2^+ -Ionen, die von der Verteilung der D^+ -Fragmente umgeben ist.

Die weiteren Fragmente, die sich in der Flugzeitverteilung in Abbildung 5.3 zuordnen lassen, sind zum einen die H^+ -Ionen, die bei der dissoziativen Ionisation des im Restgas verbliebenen Wasserstoffs entstehen und zum anderen die molekularen Ionen von in geringen Mengen im Targetgas vorhandenem HD.

Die Feldstärke im Spektrometer betrug während der Messung 40 V/cm. Die Flugzeiten, der Teilchen in Abbildung 5.3 sind unter diesen Bedingungen kleiner als der Abstand zweier FEL-Pulse, so dass die aufgetragenen Werte der Flugzeit modulo des Pulsabstands (siehe Abschnitt 4.2) gleichzeitig auch die absolute Flugzeit darstellen. Einzig der breite Untergrundbeitrag zwischen 1,6 und 2,4 μs der keinem spezifischen Teilchen zugeordnet werden konnte, stammt wahrscheinlich von einem schweren Fragment aus dem Restgas dessen Flugzeit größer als der Pulsabstand ist.

Die Trennung der verschiedenen Fragmentationskanäle erfolgt im Experiment zunächst über die Flugzeit der Teilchen. Die so ausgewählten D^+ -Ionen gehen dabei sowohl aus der dissoziativen Einfach- als auch der Doppelionisation hervor. Für die getrennte Untersuchung der Doppelionisation ist folglich der koinzidente Nachweis beider bei der Fragmentation des Moleküls entstehenden D^+ -Ionen notwendig. Zur Bestimmung der Koinzidenz der beiden Fragmente wird dabei die Summe der Impulse der beiden D^+ -Ionen verwendet, die im Koinzidenzfall auf Grund der Impulserhaltung näherungsweise³ verschwindet. Dies ist in Abbildung 5.4 illustriert, in der die Flugzeiten⁴ zweier vom gleichen FEL-Puls erzeugten Ionen paarweise gegeneinander aufgetragen sind. Die „echten“ Koinzidenzen sind in dieser Darstellung entlang der Diagonalen angeordnet, während die zufälligen Koinzidenzen die vertikale und die horizontale Linie ergeben.

²Diese Annahme wird häufig als axiale Rückstossnäherung (engl. axial recoil approximation) bezeichnet und ist im vorliegenden Fall für die direkten Dissoziationsprozesse in guter Näherung erfüllt [IHU96].

³Die erhaltene Größe ist eigentlich die Summe aus den Impulsen der beiden Ionen und den beiden ionisierten Elektronen. Da der Betrag der Elektronenimpulse jedoch klein (≈ 1 a.u.) im Vergleich zu den Impulsen der D^+ -Ionen ($KER = 12 \text{ eV} \rightarrow P_{D^+} \approx 40$ a.u.) ist, ist die Summe der Impulse der Ionen in guter Näherung gleich null.

⁴In einfachster Näherung ist der Ionenimpuls in Flugzeitrichtung proportional zur Flugzeitdifferenz Δt , relativ zu einem Ion der selben Sorte mit einem verschwindenden Impuls in Flugzeitrichtung [Fis03].

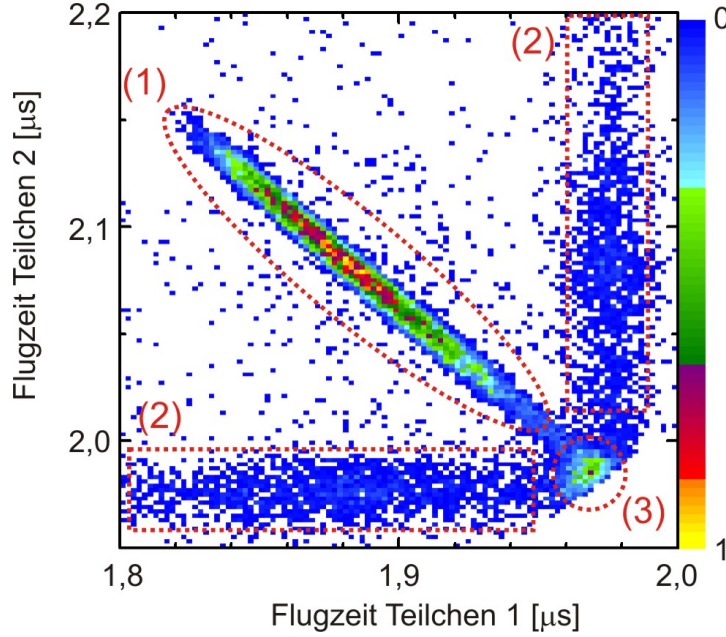


Abbildung 5.4: Korrelationsdiagramm der Flugzeiten zweier Ionen, die vom selben FEL-Puls erzeugt wurden. (1): „Echte“ $D^+ + D^+$ Koinzidenzen. (2) und (3): Zufällige Koinzidenzen von $D^+ + H_2^+$ (2) bzw. $H_2^+ + H_2^+$ (3). Zur Reduktion der zufälligen Koinzidenzen sind nur Ereignisse dargestellt bei denen die Summe der Impulse beider Teilchen in der Detektorebene verschwindet.

5.3 Theoretische Beschreibung der TPDI von D_2

Ein wesentlicher Teil der Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 5.4 ist an den Vergleich mit den Rechnungen von Perrez-Torres et *al.* geknüpft, welche im folgenden Abschnitt daher kurz skizziert werden sollen. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf [Per09] verwiesen.

Sequentieller Kanal

Der Beschreibung des sequentiellen Kanals der TPDI liegt die Annahme zugrunde, dass die beiden auftretenden Ionisationsschritte

- 1.) $D_2(v=0) + \hbar\omega \rightarrow D_2^+(v) + e^-$
- 2.) $D_2^+(v) + \hbar\omega \rightarrow D^+ + D^+ + e^-$

unabhängig voneinander behandelt werden können. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Doppelionisation lässt sich somit als Produkt der Wahrscheinlichkeiten für die beiden Einzelschritte schreiben:

$$P_{\text{Seq}}^{\text{v,KER}} = P_1^{\text{v}} \cdot P_2^{\text{KER}}. \quad (5.1)$$

In Born-Oppenheimer Näherung ist hierbei:

$$\begin{aligned} P_1^{\text{v}} &\sim \left| \int \left\langle \psi_{\text{el}}^{\text{D}_2^+}(r, R) | H_{\text{ww}} | \psi_i^{\text{D}_2}(r, R) \right\rangle_r \chi_{\text{v}}^{\text{D}_2^+}(R) \chi_{\text{v}=0}^{\text{D}_2}(R) dR \right|^2 \\ P_2^{\text{KER}} &\sim \left| \int \left\langle \psi_{\text{el}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}(r, R) | H_{\text{ww}} | \psi_{\text{el}}^{\text{D}_2^+}(r, R) \right\rangle_r \chi_{\text{KER}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}(R) \chi_{\text{v}}^{\text{D}_2^+}(R) dR \right|^2. \end{aligned} \quad (5.2)$$

H_{ww} stellt dabei den Dipoloperator dar. $\psi_i^{\text{D}_2}$, $\psi_{\text{el}}^{\text{D}_2^+}$ und $\psi_{\text{el}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}$ repräsentieren den elektronischen Teil der Wellenfunktion des jeweiligen Systems, wobei $\psi_i^{\text{D}_2}$ und $\psi_{\text{el}}^{\text{D}_2^+}$ korrelierte Zweielektronenzustände mit zwei bzw. einem gebundenen Elektron darstellen. Im zweiten Ionisationsschritt wird das im ersten Schritt emittierte Elektron vernachlässigt, so dass der elektronische Endzustand $\psi_{\text{el}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}$ nur aus dem Kontinuumszustand des zweiten Elektrons besteht. $\chi_{\text{v}=0}^{\text{D}_2}$, $\chi_{\text{v}}^{\text{D}_2^+}$ und $\chi_{\text{KER}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}$ sind die zugehörigen Vibrationszustände des jeweiligen Systems. Mit r werden sämtliche Elektronenkoordinaten zusammengefasst, R bezeichnet den internuklearen Abstand.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Ionisationswahrscheinlichkeiten P_1^{v} und P_2^{KER} besteht in der direkten Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (siehe [SBM06]). Dabei werden die beiden Ionisationsschritte getrennt behandelt und das angeregte System zwischen den beiden Photonabsorptionen unter Einfluss des feldfreien Hamiltonoperators zeitlich propagiert. In diesem Fall geht in die Ionisationswahrscheinlichkeit die R-Abhängigkeit des elektronischen Teils der Wellenfunktion ein.

Im Gegensatz dazu wird bei der Berechnung in Franck-Condon-Näherung angenommen, dass die Dipolmatrixelemente sich nur geringfügig mit dem internuklearen Abstand ändern. Gleichung (5.3) lässt sich in diesem Fall wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} P_1^{\text{v}} &\sim \left| \left\langle \psi_{\text{el}}^{\text{D}_2^+}(r, R_e) | H_{\text{ww}} | \psi_i^{\text{D}_2}(r, R_e) \right\rangle_r \right|^2 \cdot \left| \int \chi_{\text{v}}^{\text{D}_2^+}(R) \chi_{\text{v}=0}^{\text{D}_2}(R) dR \right|^2 \\ P_2^{\text{KER}} &\sim \left| \left\langle \psi_{\text{el}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}(r, R_{e'}) | H_{\text{ww}} | \psi_{\text{el}}^{\text{D}_2^+}(r, R_{e'}) \right\rangle_r \right|^2 \cdot \left| \int \chi_{\text{KER}}^{\text{D}^++\text{D}^++e}(R) \chi_{\text{v}}^{\text{D}_2^+}(R) dR \right|^2. \end{aligned} \quad (5.3)$$

R_e bzw. $R_{e'}$ bezeichnen hierbei den Gleichgewichtsabstand im D_2 - bzw. D_2^+ -Grundzustand.

Die Gesamtionisationswahrscheinlichkeit für den sequentiellen Kanal für ein festes KER ergibt sich in beiden Fällen durch Summation über die Beiträge sämtlicher Vibrationszustände v , des D_2^+ -Ions

$$P_{\text{Seq}}^{\text{KER}} = \sum_v P_{\text{Seq}}^{v,\text{KER}}. \quad (5.4)$$

Nichtsequentieller Kanal

Beim nichtsequentiellen Kanal erfolgt die Doppelionisation in einem Schritt:



Die zugehörige Ionisationswahrscheinlichkeit wird bei der Rechnung von Perrez-Torres *et al.* über folgenden Franck-Condon-Faktor abgeschätzt:

$$P_{\text{NonSeq}}^{\text{KER}} \sim \left| \chi_{v=0}^{D_2}(R) \cdot \chi_{\text{KER}}^{D^++D^++e}(R) \right|^2. \quad (5.6)$$

Der Einfluss des elektronischen Teils der Wellenfunktionen auf die Übergangswahrscheinlichkeit wird dabei vernachlässigt.

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Einfachionisation

In Abbildung 5.5 ist das KER-Spektrum, der über die Flugzeit selektierten D^+ -Ionen aufgetragen. Das Verhältnis zwischen dissoziativer Doppel- und Einfachionisation liegt unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen im Bereich von 1 bis 2 % [FB08]. Folglich repräsentiert die dargestellte nicht-koinzidente Verteilung der D^+ -Ionen in guter Näherung die verschiedenen Kanäle der dissoziativen Einfachionisation.

Da bei der Messung die Akzeptanz für D^+ -Ionen, die entlang der Polarisationsrichtung der Strahlung emittiert wurden ($\theta < 30^\circ$) eingeschränkt war, wird im folgenden die dissoziative Einfachionisation nur für Fälle betrachtet, bei denen die Molekülachse senkrecht zur Polarisationsachse stand. In Abbildung 5.5 sind entsprechend nur D^+ -Ionen für $\theta = 90^\circ \pm 5^\circ$ aufgetragen.

Für die senkrechte Orientierung der Molekülachse relativ zur Polarisationsrichtung des Strahlungsfelds, transformiert der Dipoloperator wie Π_u . Bei bekannter Symmetrie des Ausgangszustands (D_2 -Grundzustand Σ_g^+) ergibt sich hieraus für den Endzustand

des Ionisationsprozesses eine Symmetrie von Π_u (siehe z.B. [Eng96]). Der Endzustand des Ionisationsprozesses ist dabei entweder durch einen der doppelt angeregten Zustände des Q_2 -Bandes, oder bei den direkten Dissoziationskanälen durch das Produkt der Wellenfunktionen des ionisierten Elektrons und des D_2^+ -Molekülions gegeben.

Die beiden dominanten Maxima der KER-Verteilung in Abbildung 5.5 sind auf die Grundzustandsdissoziation ($KER \approx 0$ eV) sowie auf die direkte Dissoziation durch Anregung des $2p\pi_u$ -Zustands ($KER \approx 9$ eV) zurückzuführen. Ein Beitrag des $2p\sigma_u$ -Zustands ist dagegen nicht zu erkennen, da gemäß der vorigen Argumentation dessen direkte Anregung bei senkrechter Ausrichtung der Molekülachse relativ zur Polarisierung unterdrückt ist.

In den Bereichen zwischen einem KER von 2 und 6 eV sowie zwischen 12 und 21 eV sind Beiträge zu finden, die auf die Dissoziation des Moleküls in Folge der Autoionisation der doppelt angeregten Zustände des Q_2 -Bands zurückgehen. Bei der Autoionisation dieser Zustände werden sowohl der $1s\sigma_g$ - als auch der $2p\sigma_u$ -Zustand des D_2^+ -Molekülions besetzt. Wie Martin et al. kürzlich zeigen konnten interferieren dabei die Beiträge der beiden Zerfallskanäle mit entgegengesetzter Inversionssymmetrie, was eine asymmetrische Emission des ionisierten Elektrons bezüglich der Molekülachse zur Folge hat [Mar07].

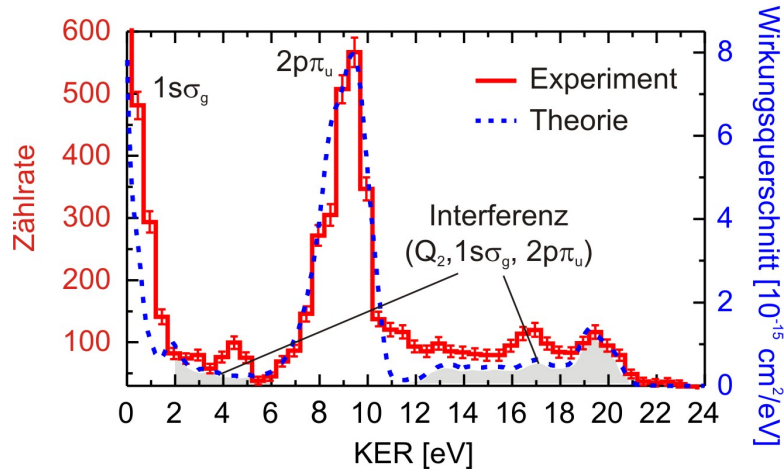


Abbildung 5.5: KER-Verteilung der nicht-koinzidenten D_2^+ -Ionen. Dabei sind nur Ionen dargestellt, deren Emission senkrecht ($90^\circ \pm 5^\circ$) zur Polarisationsrichtung der Strahlung erfolgt.

In Abbildung 5.5 ist neben der experimentell ermittelten Verteilung auch das Ergebnis der Rechnung von Perrez-Torres et al. dargestellt (siehe Abschnitt 5.3). Rechnung und Experiment wurden dabei anhand des Maximums bei $E_{KER} \approx 9$ eV relativ zueinander

skaliert.

Der Vergleich offenbart die sehr gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Die wesentlichen Fragmentationskanäle sowie ihre relativen Beiträge stimmen überein. Der Wert der experimentellen Verteilung bei $\text{KER} = 0 \text{ eV}$ ist in Abbildung 5.5 nicht dargestellt, da in die experimentelle Verteilung in diesem Bereich zusätzlich H_2^+ -Ionen eingehen, die bei der nicht-dissoziativen Einfachionisation des im Restgas vorhandenen Wasserstoffs entstehen und somit für $\text{KER} = 0 \text{ eV}$ kein direkter Vergleich zwischen Experiment und Theorie möglich ist.

5.4.2 Doppelionisation

Abbildung 5.6 zeigt die KER-Verteilung der in Koinzidenz detektierten D^+ -Fragmente. Darin sind zwei ausgeprägte Maxima zu erkennen, das eine bei großen KER-Werten zwischen 16 und 24 eV und das andere im Bereich kleiner KER zwischen 5 und 15 eV. Bedingt durch die Abstandsabhängigkeit des KER bei der Coulombexplosion ($\text{KER} \sim 1/R$) lässt sich jedem KER ein internuklearer Abstand zum Zeitpunkt der Ionisation zuordnen. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 5.6 oberhalb der Verteilung aufgetragen. Dabei wird die Annahme gemacht, dass die kinetische Energie der Fragmente ausschließlich auf die Coulombexplosion des Moleküls zurückzuführen ist, was in guter Näherung erfüllt ist, sofern die beteiligten Anfangs- und Zwischenzustände bei der Doppelionisation gebunden sind. Dies trifft sowohl auf den sequentiellen Kanal, sofern dieser über Anregung des $1s\sigma_g$ -Zustand des D_2^+ -Molekülions abläuft, als auch für den nichtsequentiellen Kanal zu. Der Anteil von weniger als 5 % der Fälle (siehe [Chu93]) in denen die Absorption des Photons im ersten Schritt des sequentiellen Kanals zur Anregung eines dissoziierenden Zustands führt wird im folgenden vernachlässigt.

Die KER-Verteilung in Abbildung 5.6 entspricht internuklearen Abständen zwischen 1,3 a.u., dem minimalen Abstand der beiden Kerne in der Franck-Condon-Region, und 6 a.u.. Letzterer Abstand ist nur über vibronisch hochangeregte Zustände des D_2^+ -Ions zu erreichen.

Für die weitere Interpretation der Daten ist in Abbildung 5.6 neben der experimentellen Verteilung wiederum das Ergebnis der Rechnung von Perrez-Torres et al. aufgetragen (siehe Abschnitt 5.3). Da bei dieser Rechnung der sequentielle und der nichtsequentielle Kanal der Doppelionisation getrennt behandelt werden, lassen sich deren individuelle Beiträge zur KER-Verteilung separat darstellen. Für den sequentiellen Kanal ist hierbei sowohl die sich in Franck-Condon-Näherung ergebende Verteilung, als auch das Ergebnis unter Einbeziehung der R-Abhängigkeit der beiden Übergangsmatrixelemente gezeigt.

Im folgenden werden diese beiden Verteilungen als Franck-Condon (FCA) bzw. nicht-Franck-Condon-Rechnung (NFCA) Rechnung bezeichnet.

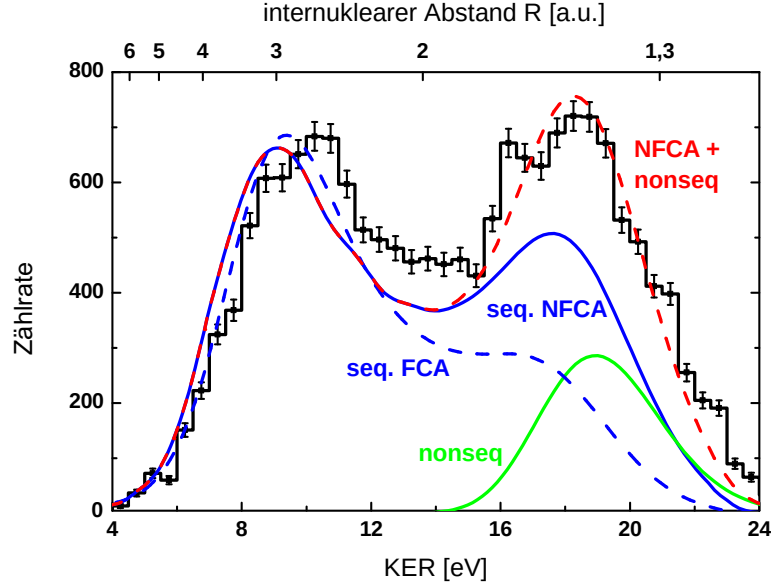


Abbildung 5.6: KER-Verteilung, der bei der Doppelionisation erzeugten D^+ -Fragmente. Schwarz: Messergebnisse. Blau (gestrichelt): mit der NFCA- (FCA-)Methode berechneter Anteil des sequentiellen Kanals. Grün: berechneter Anteil des nichtsequentiellen Kanals. Rot gestrichelt: Summe der berechneten Beiträge, wobei die NFCA-Rechnung für den sequentiellen Anteil verwendet wurde.

Da aus der Rechnung keine Information über das relative Verhältnis von sequentiell zu nicht-sequentiell Reaktionskanal hervorgeht, wurde für die Darstellung in Abbildung 5.6 die Summe $a \cdot P_{\text{NonSeq}}^{\text{KER}} + b \cdot P_{\text{Seq}}^{\text{KER}}$ der individuellen Verteilungen an das gemessene KER-Spektrum mit a/b als freiem Fitparameter angepasst. Für den sequentiellen Kanal wurde hierbei die NFCA-Verteilung verwendet. Durch die inkohärente Addition der beiden Kanäle wird hierbei implizit angenommen, dass keine Interferenz zwischen sequentiell und nichtsequentiell Reaktionskanal auftritt.

Anhand der jeweiligen Form der berechneten Verteilungen lässt sich bereits erkennen, dass weder der sequentielle noch der nichtsequentielle Kanal alleine die experimentelle Verteilung reproduzieren können. Die korrekten relativen Verhältnisse der beiden Maxima ergeben sich nur unter Einbeziehung des nichtsequentiellen Kanals, der ausschließlich zu Ereignissen mit großen KER-Werten im Bereich des zweiten Maximums führt. Sowohl die FCA- als auch die NFCA-Verteilung des sequentiellen Kanals haben ihren Hauptanteil im Bereich kleiner KER-Werte, in dem beide Verteilungen ein deutliches Maximum

aufweisen, dessen Position und Breite sich in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem entsprechenden Maximum der experimentellen Verteilung befindet.

Mit Hilfe der FCA-Rechnung lässt sich eine anschauliche Erklärung für die Form der KER-Verteilung sowie das Auftreten der beiden Maxima beim sequentiellen Prozess geben. Hierzu sind in Abbildung 5.7 die Beiträge der einzelnen Summanden aus Gleichung (5.4) aufgetragen. Diese spiegeln im wesentlichen das Betragsquadrat der jeweiligen Vibrationswellenfunktion wider, die im ersten Schritt angeregt wird. In Franck-Condon-Näherung ist hierbei die Population des $v=2$ -Vibrationszustands am größten, gefolgt von den Niveaus mit $v=1$ und $v=3$.

Die Positionen der Maxima der KER-Verteilung gehen folglich auf die dominante Anregung des $v=2$ Vibrationszustands zurück. Die Breite der Maxima spiegelt die Besetzungsverteilung der Vibrationszustände wider. Das kleinere relative Gewicht des Maximums bei großen KER-Werten ist dabei eine Folge des nichtlinearen Zusammenhangs zwischen internuklearem Abstand und KER. Für niedrige KER-Werte ist der R-Bereich der pro KER-Intervall zusammengefasst wird größer als im Bereich hoher KER-Werte. Durch die Einbeziehung der R-Abhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den elektronischen Zuständen in der NFCA-Rechnung reduziert sich dieses Ungleichgewicht der beiden Maxima wieder.

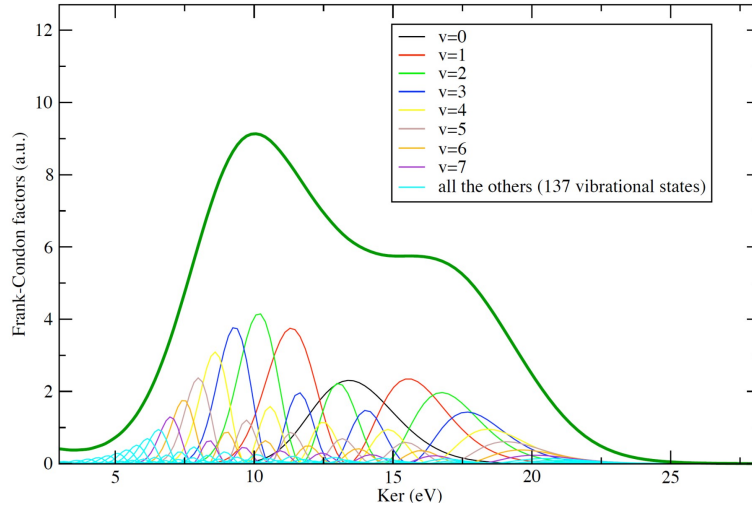


Abbildung 5.7: Berechneter Beitrag des sequentiellen Kanals (FCA-Rechnung) aus Abbildung 5.6. Neben der summierten Verteilung sind hierin die Beiträge, die sich durch Anregung der verschiedenen Vibrationsniveaus des $1s\sigma_g$ -Zustand des D_2^+ ergeben einzeln aufgeführt. Quelle: [Mar09].

Im Experiment wurde neben der Energie der Fragmente auch deren Emissionsrichtung

bestimmt. Die sich ergebende Winkelverteilung bezüglich der Polarisationsrichtung des Feldes ist in Abbildung 5.8(a) dargestellt. Für kleine Winkel ist diese Verteilung durch Akzeptanz- und Totzeiteffekte der Detektors beeinflusst, weswegen der entsprechende Winkelbereich nicht in die Analyse der Daten eingeht.

Durch eine Multipolentwicklung lässt sich die Winkelverteilung folgendermaßen parameterisieren (vgl. Abschnitt 1.2):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_0}{4\pi} \left[1 + \sum_{i=1}^n \beta_{2i} P_{2i}(\cos \theta) \right], \quad (5.7)$$

mit der Anzahl der absorbierten Photonen $n = 2$ und dem Winkel bezüglich der Polarisationsrichtung des Feldes θ . P_{2i} stellt das Legendre-Polynom der Ordnung $2i$ dar und β_{2i} den zugehörigen Anisotropieparameter.

Für einen quantitativen Vergleich zwischen Experiment und Theorie wurde die Winkelverteilung über Bereiche einer Breite von jeweils $\Delta\text{KER} = 3 \text{ eV}$ integriert, in denen die Werte von β_2 und β_4 per Fit ermittelt wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.8(b) zusammen mit den entsprechenden Resultaten der Rechnung von Perrez-Torres et al. dargestellt. Sowohl in der Rechnung als auch in der Messung war dabei der β_4 -Parameter für alle KER-Bereiche im Rahmen der Messgenauigkeit gleich null, so dass in Abbildung 5.8 nur die Werte für β_2 aufgetragen wurden.

Bei der Berechnung der Anisotropieparameter wurde zur Beschreibung des sequentiellen Kanals die NFCA-Methode verwendet, wobei das im ersten Schritt erzeugte D_2^+ -Molekülion als zufällig im Raum orientiert angenommen wurde. Der nichtsequentielle Kanal wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt.

Dennoch zeigt der Vergleich in Abbildung 5.8(b) eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten für β_2 . Dies ist vorallem im Bereich großer KER-Werte überraschend, da hier der nichtsequentielle Kanal gemäß der bisherigen Ausführungen signifikant beiträgt. Dies ist ein Indiz dafür, dass sequentieller und nichtsequentieller Kanal der Doppelionisation bei dieser Photonenenergie eine ähnliche Winkelverteilung aufweisen. Ein β_2 -Wert im Bereich von -1 entspricht einer Winkelverteilung mit einem Maximum in der Ebene senkrecht zur Polarisationsachse der Strahlung.

5.4.3 XUV-Pump XUV-Probe Messung

Bei der Analyse der KER-Verteilung konnte gezeigt werden, dass beim sequentiellen Prozess im ersten Schritt mehrere Vibrationszustände im $1s\sigma_g$ -Grundzustand des D_2^+ -

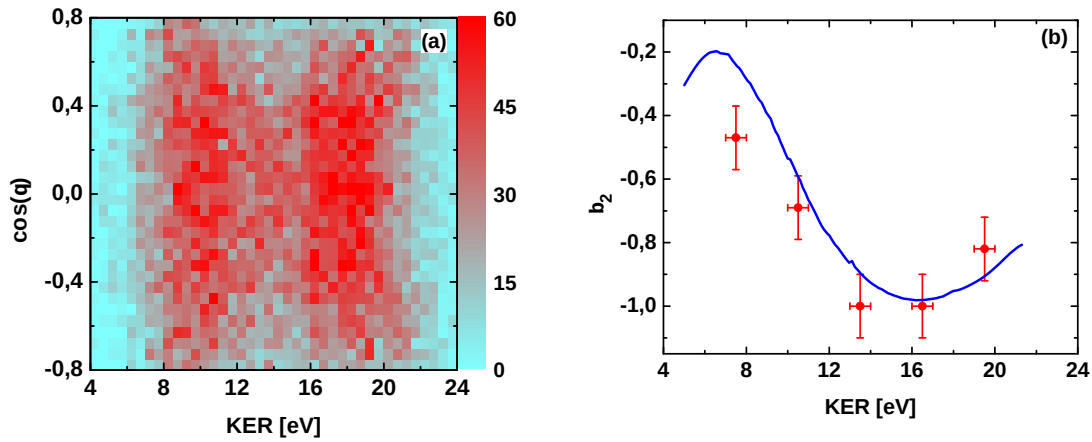


Abbildung 5.8: (a) Winkelverteilung der bei der Doppelionisation erzeugten Fragmente bezüglich der Polarisationsrichtung der FEL-Strahlung als Funktion des KER. (b) Rot: anhand von (a) bestimmte Werte des Asymmetrieparameters β_2 . Blau: Rechnung von Perrez-Torres et al..

Molekülonen besetzt werden. Der Zeitraum, in dem die Anregung der Vibrationszustände erfolgt, ist in guter Näherung durch die Länge des FEL-Pulses gegeben. Für Pulsdauern in der Größenordnung der Vibrationsdauer des D_2^+ -Moleküls sind die quantenmechanischen Phasen der angeregten Vibrationszustände korreliert. Durch die kohärente Superposition der zeitunabhängigen Zustände entsteht ein zeitabhängiges Wellenpaket, dessen Schwerpunkt entlang des internuklearen Abstands oszilliert. Die Lokalisierung dieses Wellenpakets bzw. die Amplitude der Oszillation sind dabei abhängig vom Verhältnis zwischen der Dauer des anregenden Pulses und der Periode der Vibrationsbewegung [YU00].

Die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets lässt sich als klassische Bewegung eines Teilchens im $1s\sigma_g$ -Potential des D_2^+ -Molekülonen interpretieren. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Teilchens ist an den Umkehrpunkten der Oszillationsbewegung am größten. Gemäß der Analogie zwischen der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens und dem Betragsquadrat der Wellenfunktion lassen sich die beiden Maxima in der KER-Verteilung für den sequentiellen Prozess als Signatur der Umkehrpunkte des Wellenpakets verstehen (siehe Abbildung 5.7).

Ein direkter Nachweis der Oszillation des Wellenpakets ist mittels der Eingangs des Kapitels diskutierten Pump-Probe-Technik möglich. Hierzu wurden die FEL-Pulse mit Hilfe des in Abschnitt 3.3 vorgestellten zweigeteilten Spiegels in jeweils zwei identische Pulse aufgeteilt und ihre relative Laufzeit zum Reaktionsvolumen durch Veränderung

der Position eines der beiden Halbspiegel entlang der Strahlachse über einen Bereich von ± 80 fs variiert.

Die sich ergebende KER-Verteilung als Funktion der Laufzeitdifferenz der beiden Pulse ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Die beiden zuvor beobachteten Maxima entlang des KER sind hierin als horizontale Bänder zu erkennen. Neben den Messergebnissen ist in Abbildung 5.9 zusätzlich die von Perrez-Torres et *al.* berechnete KER-Verteilung als Funktion der Laufzeitdifferenz aufgetragen. Zur Beschreibung des sequentiellen Kanals wurde hierbei die NFCA-Methode verwendet. Die Anregung des Wellenpakets durch den Pump-Puls wurde hierbei als instantan angenommen. Als Probe-Puls wurde ein $\sin^2$ -Puls mit einer Halbwertsbreite von 10 fs verwendet. Im Zeitraum zwischen Anregung und Abfrage wurde das Wellenpaket unter Einfluss des feldfreien Hamiltonoperators zeitlich propagiert. Der nichtsequentielle Kanal ist in der Rechnung nicht enthalten.

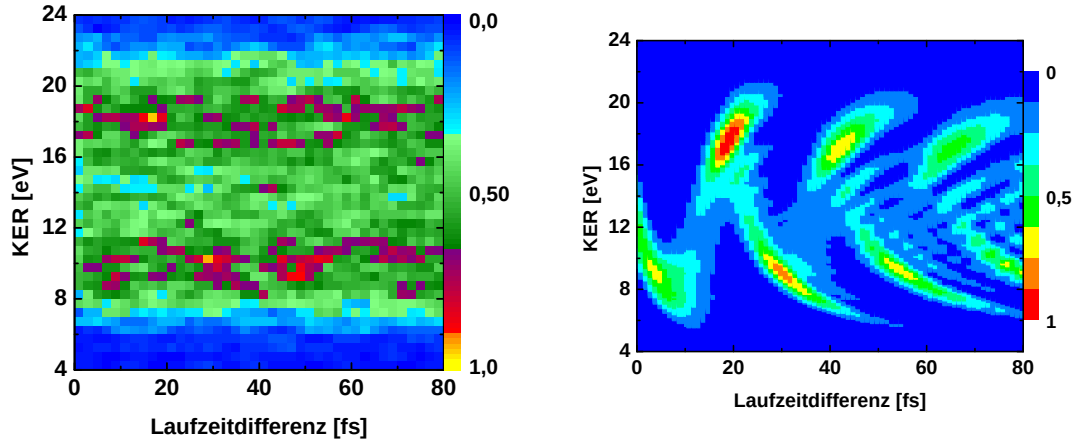


Abbildung 5.9: KER-Verteilung als Funktion der Laufzeitdifferenz zwischen Pump- und Probe-Puls. Links: Messergebnis. Rechts: Berechnete Verteilung (Perrez-Torres et *al.*)

Für einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie sind in Abbildung 5.10 die jeweiligen Projektionen der KER-Verteilungen auf die Zeitachse im Bereich niedriger und hoher KER-Werte dargestellt. Für das Band bei kleinen KER-Werten zwischen 6 und 12 eV ist im Experiment eine deutliche Oszillation der Ionisationswahrscheinlichkeit zu erkennen. Dabei treten die periodischen Maxima immer dann auf, wenn das Wellenpaket sich am äußeren Umkehrpunkt der Oszillationsbewegung befindet. Dieses Verhalten findet sich ebenfalls in der berechneten Verteilung, die sich in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Messergebnissen befindet. Aus der Fourieranalyse der experimentellen Verteilung ergibt sich für die Wellenpaketsoszillation eine Schwingungs-

periode von 22 ± 4 fs in hervorragender Übereinstimmung mit dem Wert von 23,8 fs der aus der Rechnung von Perrez-Torres et al. hervorgeht.

Für das Band bei großen KER-Werten zwischen 15 und 21 eV lässt sich im Experiment keine signifikante zeitliche Änderung der Ionisationswahrscheinlichkeit feststellen. Im Gegensatz dazu sind in der Rechnung deutliche Maxima zu erkennen, die zu Zeitpunkten auftreten an denen das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt lokalisiert ist.

Diese Abweichung dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass der nichtsequentielle Kanal der Doppelionisation bei der Berechnung der Verteilung in Abbildung 5.9 vernachlässigt wurde. Wie zuvor gezeigt wurde haben die hierbei entstehenden Fragmente ausschließlich hohe KER-Werte. Da die Absorption der beiden Photonen quasi simultan erfolgt, ist das KER bei diesem Kanal zeitunabhängig. Die Einbeziehung dieses Kanals in die Rechnung sollte dementsprechend zu einer verringerten Amplitude der Oszillation bei großen KER-Werten führen.

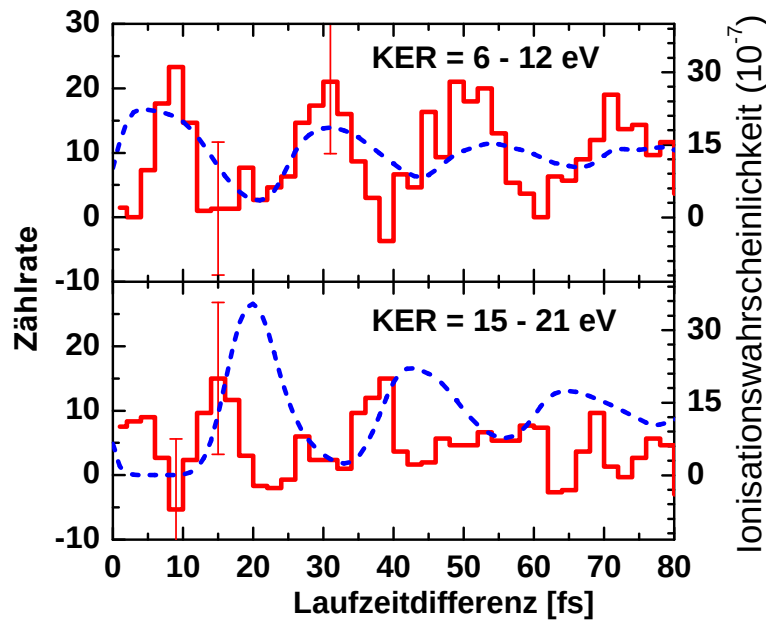


Abbildung 5.10: Integration der Verteilungen aus Abbildung 5.9 über die jeweils angegebenen KER-Bereiche. Bei den experimentellen Verteilungen wurde der Beitrag des zeitunabhängigen Untergrunds subtrahiert.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass sowohl im Bereich kleiner als auch großer KER-Werte die Modulation der KER-Verteilung im Experiment deutlich schwächer ausfällt als in der Theorie. Im Bereich kleiner KER-Werte beträgt die Variation der Zählrate in der Messung ca. 20 %, während in der Theorie die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung

kleiner KER-Werte zu Zeiten an denen sich das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt befindet vollständig verschwindet. Daraus lässt sich schließen, dass die Messdaten einen signifikanten zeitunabhängigen Untergrundbeitrag enthalten. Dieser Untergrundbeitrag setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen. Neben dem bereits erläuterten Beitrag, der auf den nichtsequentiellen Kanal zurückzuführen ist, sind dies außerdem sequentielle Doppelionisationsereignisse bei denen die beiden absorbierten Photonen aus dem selben Puls stammen. Durch Integration der KER-Verteilung über Zeitfenster in denen sich das Wellenpaket am inneren (äußeren) Umkehrpunkt befindet lässt sich der Untergrundbeitrag für kleine (große) KER-Werte bestimmen. In den in Abbildung 5.10 dargestellten Projektionen wurde der so bestimmte Untergrund bereits subtrahiert.

Bis dato durchgeführte Messungen zur Pulslänge am FLASH ergaben Werte zwischen 30 und 40 fs [Mit09; Jia10a]. Bei einer Periodendauer der Wellenpaketsoszillation im Grundzustand des D_2^+ -Moleküls von 22 fs [LTM06] ist für den sequentiellen Kanal auch bei Absorption beider Photonen aus dem selben Puls die Ionisation des Wellenpakets am äußeren Umkehrpunkt der Bewegung und somit die Erzeugung von Fragmenten mit kleinem KER möglich.

Angesichts einer mittleren Pulsdauer die länger als die Schwingungsperiode der beobachteten Bewegung ist, wäre eigentlich zu erwarten, dass das angeregte Wellenpaket delokalisiert ist und der inkohärenten Überlagerung der angeregten Vibrationszustände entspricht [YU00]. Nimmt man als Maß für die Zeitauflösung die Halbwertsbreite der Maxima in Abbildung 5.10, so ergibt sich hieraus ein Wert von ≈ 7 fs. Diese Diskrepanz lässt sich mit Hilfe der speziellen Zeitstruktur der FEL-Strahlung erklären. Mehrere Studien bei denen die Kohärenzlänge der Strahlung sowie die Eigenschaften der einzelnen FEL-Pulse untersucht wurden kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, dass die aus dem stochastischen SASE-Prozess hervorgehenden Pulse Substrukturen (Intensitätsmaxima) mit einer Breite von weniger als 7 fs enthalten [Frü09; Mit08]. Ist ein einzelner dieser Subpulse dominant, so erfolgen Anregung und Abfrage des Wellenpakets auf einer Zeitskala die im wesentlichen der Breite dieses Subpulses entspricht. Der beobachtete zeitabhängige Anteil der KER-Verteilung sollte dementsprechend auf Ereignisse zurückzuführen sein, die von FEL-Pulsen mit dominanten Subpuls ausgelöst wurden. Der restliche Teil der Ereignisse trägt zusätzlich zum zeitunabhängigen Untergrund bei.

5.5 Zusammenfassung und Diskussion

In der hier vorgestellten Messung wurde erstmals die Zwei-Photon-Doppelionisation von D_2 experimentell untersucht. Dabei wurde sowohl die kinetische Energie der entstehen-

den Fragmente (KER), als auch deren Winkelverteilung relativ zur Polarisationsachse des Strahlungsfeldes studiert. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der sequentielle als auch der nichtsequentielle Kanal unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen signifikant zur Doppelionisation beitragen. Außerdem ließen sich Rückschlüsse über die Ionisationswahrscheinlichkeit der beiden Reaktionskanäle in Abhängigkeit von der Orientierung der Molekülachse ziehen.

In einer reinen XUV-Pump-Probe Messung wurde die Wellenpaketsbewegung im $1s\sigma_g$ -Grundzustand des D_2^+ -Molekülions abgebildet. Es wurde demonstriert, dass auf Grund der speziellen Zeitstruktur der FEL-Pulse, trotz einer mittleren Pulslänge von 30 bis 40 fs noch zeitliche Strukturen in der Größenordnung von ≈ 7 fs aufgelöst werden können.

Der Vergleich der experimentellen Verteilungen mit den Ergebnissen der Rechnung von Perrez-Torres et al. zeigte insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung. Vorhandene Abweichungen für die KER-Verteilung als Funktion der Laufzeitdifferenz zwischen Pump- und Probe-Puls wurden zum einen auf Reaktionsabläufe zurückgeführt, die unter Beteiligung nur eines der beiden Pulse ablaufen. Zum anderen wurde erläutert, dass mit einer mittleren Pulslänge von 30 bis 40 fs bei einer Periodendauer der Vibrationsbewegung von 22 fs die Beobachtung eines lokalisierten Wellenpakets nur in speziellen Fällen möglich ist.

Eines der Ziele der vor kurzem fertiggestellten Erweiterung des FLASH ist die Reduktion der Pulslänge auf einen Wert im Bereich von 10 fs [Hon10]. Solche Pulslängen ermöglichen es in zukünftigen Messungen die feinen Strukturen, die in der berechneten Verteilung in Abbildung 5.9 zu erkennen sind, die auf die individuellen Beiträge der angeregten Vibrationsniveaus zurückgehen, aufzulösen. Darüberhinaus bietet sich die Möglichkeit mit Hilfe der Pump-Probe-Technik die Beiträge des sequentiellen und nichtsequentiellen Kanals der Zwei-Photon-Doppelionisation von D_2 vollständig zu trennen und detaillierte Untersuchungen der beiden Reaktionskanäle durchzuführen.

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Zwei-Photonen-Doppelionisation von Helium und D_2 -Molekülen untersucht. Hierbei wurden die dreidimensionalen Impulse der bei der Doppelionisation erzeugten Ionen mit einem Reaktionsmikroskop gemessen. Als Strahlungsquelle diente in beiden Fällen der Freie-Elektronen-Laser in Hamburg.

Bei Helium wurde der nichtsequentielle Kanal der Doppelionisation bei einer Photonenenergie von 52 eV studiert. Die ermittelte Impulsverteilung der He^{2+} -Ionen, die den Summenimpuls der beiden ionisierten Elektronen widerspiegelt, zeigte dabei zwei ausgeprägte Maxima entlang der Polarisationsrichtung der linear polarisierten FEL-Strahlung. Dies weicht deutlich von dem Verhalten ab, welches für den nichtsequentiellen Kanal in einer früheren Untersuchung mit dem gleichen experimentellen Aufbau bei einer Photonenenergie von 44 eV ermittelt wurde (siehe Abbildung 5.11). Die Impulsverteilung wies in diesem Fall ein Maximum im Ursprung auf [Rud08]. Der Unterschied zwischen beiden Messungen wurde darauf zurückgeführt, dass die Energieaufteilung zwischen den beiden ionisierten Elektronen mit steigender Überschussenergie zunehmend asymmetrisch wird. Dieses von mehreren theoretischen Studien vorhergesagte Verhalten [HRM08; PRM09], das als virtuelle sequentielle Doppelionisation bezeichnet wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell nachgewiesen werden.

Die ermittelten einfach differentiellen Wirkungsquerschnitte wurden mit den Ergebnissen zweier *time-dependent close-coupling* Rechnungen verglichen, wobei sich insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zeigte. Eine Ausnahme hiervon stellt der Bereich großer Impulsbeträge für die Ionen entlang der Polarisationsrichtung der Strahlung dar. Hier traten signifikante Abweichungen zwischen der Messung und den theoretischen Resultaten auf. Dieser Ionenimpulsbereich geht auf Ionisationsereignisse zurück bei denen beide Elektronen unter kleinen Relativwinkeln entlang der Polarisation emittiert werden. Die Messergebnisse deuten auf eine Unterschätzung des Beitrags kleiner Relativwinkel in den Modellen hin.

In einer weiteren Messung wurde die Zwei-Photonen-Doppelionisation des molekularen Zwei-Elektronen-Systems D_2 untersucht. Die Photonenenergie von 38 eV wurde dabei so gewählt, dass sowohl der sequentielle als auch der nichtsequentielle Kanal der

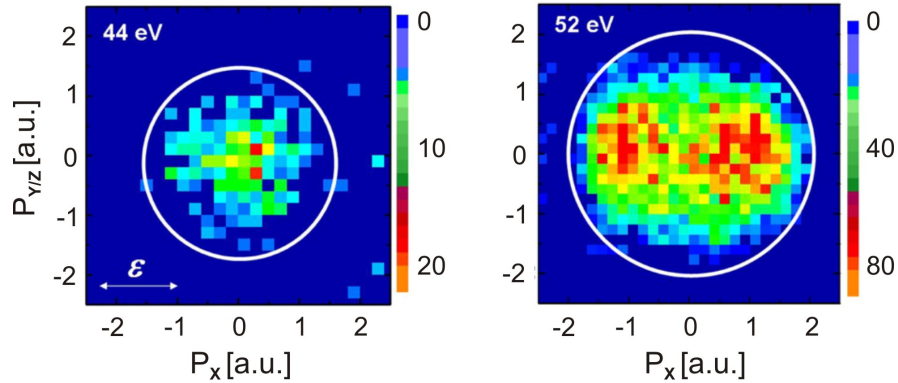


Abbildung 5.11: Zweidimensionale Verteilung des Impulses der He^{2+} -Ionen bei der nichtsequentiellen Doppelionisation bei einer Photonenergie von 44 eV (links, [Rud08]) und 52 eV (rechts, diese Arbeit). Die eingezeichneten Kreise stellen jeweils den maximalen physikalisch möglichen Impuls dar.

Doppelionisation unter Absorption von zwei Photonen energetisch möglich ist. Dabei läuft der sequentielle Kanal vorwiegend über den gebundenen $1s\sigma_g$ -Zustand des D_2^+ -Moleküls als Zwischenzustand ab, wobei die Anregung mehrerer Vibrationsniveaus zur Ausbildung eines Kernwellenpakets führt. Durch die Entfernung beider Elektronen des Systems kommt es zur Coulomb-Explosion des Moleküls, wobei die freiwerdende kinetische Energie, das *kinetic energy release* (KER), umgekehrt proportional zum Abstand der Kerne zum Zeitpunkt der Ionisation ist.

Innerer und äußerer Umkehrpunkt der Wellenpaketsoszillation treten in der KER-Verteilung der beiden in Koinzidenz detektierten D^+ -Ionen als Maxima auf, da hier die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpakets am größten ist. Durch den Vergleich der Messergebnisse mit den Resultaten einer quantenmechanischen ab-initio Rechnung [PBM06; Per09] zeigte sich, dass sowohl der sequentielle als auch der nichtsequentielle Kanal signifikant zur Doppelionisation beitragen. Dies ist von daher erstaunlich, dass beide Reaktionskanäle durch die Absorption der gleichen Anzahl an Photonen energetisch möglich sind. Bisherige Messungen bei Photonenergien im XUV-Bereich zeigten in diesem Fall stets eine klare Dominanz des sequentiellen Kanals [Sor07b; Kur09; Jia09].

Zur direkten Abbildung der zeitlichen Entwicklung des Wellenpakets wurden erste XUV-Pump-Probe Messungen durchgeführt. Ein Ergebnis dieses *proof-of-principle* Experiments war, dass trotz einer mittleren Pulslänge der FEL-Strahlung von 30 bis 40 fs noch zeitliche Strukturen in der Größenordnung von ≈ 7 fs aufgelöst werden. Dies wurde in Anlehnung an mehrere kürzlich veröffentlichte Studien ([Frü09; Mit08]) dadurch erklärt, dass die einzelnen FEL-Pulse Substrukturen enthalten, die eine Breite von weniger

als 7 fs aufweisen.

Der Vergleich der experimentellen Verteilungen mit den Ergebnissen der quantenmechanischen ab-initio Rechnung zeigte insgesamt eine gute qualitative Übereinstimmung. Für die Schwingungsperiode der Wellenpaketsoszillation wurde ein Wert von 22 ± 4 fs ermittelt in hervorragender Übereinstimmung mit dem theoretischen Resultat von 23,8 fs. Vorhandene Abweichungen zwischen Experiment und Theorie für die KER-Verteilung als Funktion der Laufzeitdifferenz zwischen Pump- und Probe-Puls wurden auf einen zeitunabhängigen Untergrundbeitrag zurückgeführt, der zum Einen aus Reaktionen hervorgeht, bei denen beide Photonen aus dem selben Puls absorbiert wurden. Zum Anderen wurde gezeigt, dass bei einer Periodendauer der Vibrationsbewegung im $1\sigma_g$ -Zustand des D_2^+ -Molekülions von 22 fs die Beobachtung eines lokalisierten Wellenpakets mit einer mittleren Pulslänge von 30 bis 40 fs nur für bestimmte Pulsstrukturen möglich ist.

Die hier vorgestellte XUV-Pump-Probe Technik besitzt neben der Möglichkeit die Vibrationsbewegung der Kerne abzubilden eine Reihe weiterer Anwendungsmöglichkeiten. So lies sich beispielsweise kürzlich mit dem experimentellen Aufbau der auch in dieser Arbeit verwendet wurde die Isomerisation des Kations von Acetylen zeitaufgelöst abbilden [Jia10b]. Mögliche weitere Anwendungen beinhalten unter anderem die Untersuchung der Dynamik im Zusammenhang mit *conical intersections* [Yar96] oder hochangeregten metastabilen Zuständen [Jia09].

Wesentlich für zukünftige XUV-Pump-Probe Messungen wird dabei eine genaue Kenntnis der Eigenschaften der FEL-Strahlung sein, da nur hierdurch ein präziser quantitativer Vergleich zwischen Experiment und Theorie möglich wird. Bisher beruht die Strahlungserzeugung Freier-Elektronen-Laser im XUV-Bereich auf dem SASE-Mechanismus, dessen Ausgangspunkt die spontane Emission von Photonen im Anfangsbereich des Undulators ist. Bedingt durch die stochastische Natur dieses Prozesses weisen Pulslänge, spektrale Verteilung sowie weitere wesentliche Parameter der FEL-Pulse starke Fluktuationen auf. Momentan wird daher das sogenannte *seeding* intensiv erforscht [Lam08; Sch10]. Hierbei wird die Strahlung einer Hohen-Harmonischen-Quelle als Keim für die Strahlungsemission des Elektronenpakets im Undulator verwendet. Durch die Kohärenz der Hohen-Harmonischen-Strahlung werden dabei die Schwankungen der Pulseigenschaften deutlich reduziert. Bislang ist jedoch, bedingt durch die geringe Ausgangsintensität der HHG-Strahlung die Intensität der erzeugten FEL-Strahlung, noch um Größenordnungen niedriger als beim Betrieb eines FELs über den SASE-Mechanismus [Lam08].

Eines der großen Ziele bei der Untersuchung von Ionisationsprozessen an Freien-Elektronen-Lasern stellt die Aufnahme kinematisch vollständiger Daten dar. Die hierbei erfolgende vollständige Bestimmung des Endzustands des Systems gibt einen weitrei-

chenden Einblick in die Dynamik der ablaufenden Prozesse. Speziell für den hier untersuchten nichtsequentiellen Kanal der Doppelionisation von Helium wäre eine solche Messung wünschenswert, da im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten einfach differentiellen Wirkungsquerschnitten höher differentielle Querschnitte einen rigoroseren Test der verschiedenen theoretischen Modelle ermöglichen.

Die Durchführung eines solchen Experiments ist jedoch in vielerlei Hinsicht anspruchsvoll. Der generalisierte Wirkungsquerschnitt für den nichtsequentiellen Kanal liegt in der Größenordnung von $10^{-52} \text{ cm}^4 \text{ s}^{-1}$ [Ant08], so dass bei einer Intensität von $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ wie sie im Experiment vorlag, die Doppelionsationswahrscheinlichkeit pro Heliumatom ca. 4×10^{-4} beträgt (siehe Abschnitt 4.1). Gleichzeitig ist jedoch die Ionisationswahrscheinlichkeit für die ebenfalls auftretende Einfachionisation um einen Faktor > 1000 höher. Die Erhöhung der Targetdichte, die notwendig ist um innerhalb der zur Verfügung stehenden Strahlzeit eine aussagekräftige Anzahl an Doppelionisationsereignissen zu detektieren hat daher zur Folge, dass bei jedem FEL-Puls mehr als ein Ionisationsereignis stattfindet. Die Zuordnung der zusammengehörigen Elektronen und Ionen ist in diesem Fall nur über die Erhaltung des Gesamtimpulses möglich, so dass alle bei der Ionisation entstehenden Teilchen in Koinzidenz detektiert werden müssen. Allein durch die Effizienz der verwendeten Detektoren ist die Zählrate für die Aufnahme von Drei-Teilchen-Koinzidenzen im Vergleich zur Detektion eines Teilchens um einen Faktor von ca. 10 niedriger. Zusätzlich auftretende Totzeiteffekte bei der gleichzeitigen Detektion mehrerer Teilchen sowie die Tatsache, dass die eindeutige Trennung der He^{2+} -Ionen und der bei der Ionisation des Restgases auftretenden H_2^+ -Ionen nicht vollständig möglich ist, führen zu einer weiteren Reduktion der effektiven Zählrate.

Die Steigerung der Zählrate durch eine Erhöhung der Intensität, wie sie in zukünftigen Messungen z.B. durch den kürzlich erfolgten Ausbau des FLASH möglich wird [Sch10], ist dabei jedoch nur in engen Grenzen möglich, da mit zunehmender Intensität der relative Anteil des sequentiellen Kanals (unter Absorption von drei Photonen) der Doppelionisation rasch zunimmt. Die kinematisch vollständige Untersuchung der nichtsequentiellen Zwei-Photonen-Doppelionisation von Helium wird daher nur durch längere Aufnahmezeiten bzw. eine Erhöhung der Repetitionsrate Freier-Elektronen-Laser möglich werden.

Literatur

- [Ack07] W. Ackermann et al.: „Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window“. *Nature Photonics* **1**, 336–342 (2007).
- [AH05] L. Avaldi und A. Huetz: „Photodouble ionization and the dynamics of electron pairs in the continuum“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **38**, S861 (2005).
- [All10] T. K. Allison et al.: „Femtosecond spectroscopy with vacuum ultraviolet pulse pairs“. *Optics Letters* **35**, 3664–3666 (2010).
- [Ant08] P. Antoine et al.: „Two-photon double ionization of helium: An experimental lower bound of the total cross section“. *Physical Review A* **78**, 023415 (2008).
- [Ayv02] V. Ayvazyan et al.: „Generation of GW Radiation Pulses from a VUV Free-Electron Laser Operating in the Femtosecond Regime“. *Physical Review Letters* **88**, 104802 (2002).
- [BDM05] A. Becker, R. Dörner und R. Moshhammer: „Multiple fragmentation of atoms in femtosecond laser pulses“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **38**, S753–S772 (2005).
- [BK00] T. Brabec und F. Krausz: „Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics“. *Reviews of Modern Physics* **72**, 545 (2000).
- [BL91] H. Bachau und P. Lambropoulos: „Theory of the photoelectron spectrum in double ionization through two-photon absorption from $\text{He}(2s^2)$ “. *Physical Review A* **44**, R9 (1991).
- [BLT91] H. Bachau, P. Lambropoulos und X. Tang: „Discretization techniques applied to the study of two-photon ionization in systems with two active electrons“. *Physical Review A* **44**, 4516 (1991).
- [BPN84] R. Bonifacio, C. Pellegrini und L. M. Narducci: „Collective instabilities and high-gain regime in a free electron laser“. *Optics Communications* **50**, 373–378 (1984).

- [Bri75] W. B. Bridges: „Divergence of high order Gaussian modes“. *Applied Optics* **14**, 2346–2347 (1975).
- [BS96] U. Becker und D. A. Shirley: „VUV Photoionization and Soft X-Ray Photoionization“. Plenum Press (1996).
- [CBZ93] E. Cormier, H. Bachau und J. Zhang: „Discretization techniques applied to the study of multiphoton excitation of resonances in helium“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **26**, 4449 (1993).
- [Cha11] H. N. Chapman et al.: „Femtosecond X-ray protein nanocrystallography“. *Nature* **470**, 73–77 (2011).
- [Chu93] Y. M. Chung et al.: „Dissociative photoionization of H₂ from 18 to 124 eV“. *The Journal of Chemical Physics* **99**, 885 (1993).
- [Col73] W. B. Colson: „High-gain imaging electron multiplier“. *Review of Scientific Instruments* **44**, 1694 (1973).
- [Cza11] A. Czasch: Roentdek Handels GmbH, Kelkheim (Taunus). Private Kommunikation (2011).
- [DD78] J. L. Dehmer und D. Dill: „Photoion angular distributions in dissociative photoionization of H₂ at 304 Å“. *Physical Review A* **18**, 164 (1978).
- [Dem04] W. Demtröder: „Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik“. Springer-Verlag (2004).
- [DK99] N. B. Delone und V. P. Krainov: „Multiphoton Processes in Atoms“. Springer-Verlag (1999).
- [Düs06] S. Düsterer et al.: „Spectroscopic characterization of vacuum ultraviolet free electron laser pulses“. *Optics Letters* **31**, 1750–1752 (2006).
- [Dun62] G. H. Dunn: „Anisotropies in Angular Distributions of Molecular Dissociation Products“. *Physical Review Letters* **8**, 62 (1962).
- [Eli76] L. R. Elias et al.: „Observation of Stimulated Emission of Radiation by Relativistic Electrons in a Spatially Periodic Transverse Magnetic Field“. *Physical Review Letters* **36**, 717 (1976).
- [Emm10] P. Emma et al.: „First lasing and operation of an angstrom-wavelength free-electron laser“. *Nature Photonics* **4**, 641–647 (2010).
- [Eng96] F. Engelke: „Aufbau der Moleküle“. Teubner Studienbücher Chemie (1996).

-
- [Erg06] Th. Ergler: „Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Fragmentationsdynamik von H₂ (D₂) in ultra-kurzen Laserpulsen“. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2006).
- [FB08] M. Forre und H. Bachau: „Orientation effects in the Coulomb-explosion ionization of an H₂⁺ wave packet by short xuv pulses: Applicability of the fixed-nuclei approximation“. *Physical Review A* **77**, 053415 (2008).
- [Fei08] J. Feist et al.: „Nonsequential two-photon double ionization of helium“. *Physical Review A* **77**, 043420 (2008).
- [Fei09] T. Feigl: Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik IOF, Jena. Private Kommunikation (2009).
- [Fei09] J. Feist et al.: „Probing Electron Correlation via Attosecond xuv Pulses in the Two-Photon Double Ionization of Helium“. *Physical Review Letters* **103**, 063002 (2009).
- [Fei10] J. Feist: Institut für theoretische Physik, Technische Universität Wien. Private Kommunikation (2010).
- [Fis00] D. Fischer: „Aufbau eines Reaktionsmikroskops zur Untersuchung von Ion-Atom-Stößen“. Diplomarbeit. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (2000).
- [Fis03] D. Fischer: „Mehr-Teilchen-Dynamik in der Einfach- und Doppelionisation von Helium durch geladene Projektile“. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2003).
- [Fou06] E. Fomouo et al.: „Theory of multiphoton single and double ionization of two-electron atomic systems driven by short-wavelength electric fields: An ab initio treatment“. *Physical Review A* **74**, 063409 (2006).
- [Fou08] E. Fomouo et al.: „Evidence for highly correlated electron dynamics in two-photon double ionization of helium“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **41**, 051001 (2008).
- [Fou10] E. Fomouo et al.: „Time-dependent analysis of the mechanism for two-photon double escape in helium: from very long to attosecond time scales“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **43**, 091001 (2010).
- [Frü09] U. Fröhling et al.: „Single-shot terahertz-field-driven X-ray streak camera“. *Nature Photonics* **3**, 523–528 (2009).

- [Fri98] H. Friedrich: „Theoretical Atomic Physics“. Springer-Verlag (1998).
- [FSN10] M. Forre, S. Selsto und R. Nepstad: „Nonsequential Two-Photon Double Ionization of Atoms: Identifying the Mechanism“. *Physical Review Letters* **105**, 163001 (2010).
- [Gag07] E. Gagnon et al.: „Soft X-ray-Driven Femtosecond Molecular Dynamics“. *Science* **317**, 1374–1378 (2007).
- [Gou08] E. Goulielmakis et al.: „Single-Cycle Nonlinear Optics“. *Science* **320**, 1614–1617 (2008).
- [Göp31] M. Göppert-Mayer: „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen“. *Annalen der Physik* **401**, 273–294 (1931).
- [Hav06] T. Havermeier: „Photoionisation und doppelt angeregte Zustände in Wasserstoff- und Deuterium-Molekülen“. matthesis. Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main (2006).
- [Her a] O. Herrwerth: „Atomic and molecular ionization dynamics in strong IR and XUV fields probed by time-resolved coincidence spectroscopy“. Dissertation. Ludwig-Maximilians-Universität München (in Arbeit).
- [HG50] V. Hughes und L. Grabner: „The Radiofrequency Spectrum of Rb^{85}F and Rb^{87}F by the Electric Resonance Method“. *Physical Review* **79**, 314 (1950).
- [HK07] Z. Huang und K.-J. Kim: „Review of x-ray free-electron laser theory“. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams* **10**, 034801 (2007).
- [Hon10] K. Honkavaara: DESY, Hamburg. Proceedings IPAC (2010).
- [Hor07] D. A. Horner et al.: „Two-photon double ionization of helium above and below the threshold for sequential ionization“. *Physical Review A* **76**, 030701 (2007).
- [HRM08] D. A. Horner, T. N. Rescigno und C. W. McCurdy: „Decoding sequential versus nonsequential two-photon double ionization of helium using nuclear recoil“. *Physical Review A* **77**, 030703 (2008).
- [HRM10] D. A. Horner, T. N. Rescigno und C. W. McCurdy: „Nuclear recoil cross sections from time-dependent studies of two-photon double ionization of helium“. *Physical Review A* **81**, 023410 (2010).
- [HW04] H. Haken und H. C. Wolf: „Atom und Quantenphysik“. Springer-Verlag (2004).

- [IHU96] K. Ito, R. I. Hall und M. Ukai: „Dissociative photoionization of H₂ and D₂ in the energy region of 25 to 45 eV“. *The Journal of Chemical Physics* **104**, 8449 (1996).
- [IK06] I. A. Ivanov und A. S. Kheifets: „Single-photon double ionization of helium in the presence of dc electric field“. *Physical Review A* **74**, 042710 (2006).
- [IK07] I. A. Ivanov und A. S. Kheifets: „Two-photon double ionization of helium in the region of photon energies 42 to 50 electronvolt“. *Physical Review A* **75**, 033411 (2007).
- [Is03] R. Ischebeck et al.: „Study of the transverse coherence at the TTF free electron laser“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **507**, 175–180 (2003).
- [Iti] Y. Itikawa: *The Landolt-Börnstein Database*. URL: <http://www.springermaterials.com>.
- [Jah05] T. Jahnke: „Interatomic Coulombic Decay: Experimentelle Untersuchung eines neuartigen, interatomaren Abregungsmechanismus“. Dissertation. Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main (2005).
- [Jia09] Y. H. Jiang et al.: „Few-Photon Multiple Ionization of N₂ by Extreme Ultraviolet Free-Electron Laser Radiation“. *Physical Review Letters* **102**, 123002 (2009).
- [Jia10a] Y. H. Jiang et al.: „Temporal coherence effects in multiple ionization of N₂ via XUV pump-probe autocorrelation“. *Physical Review A* **82**, 041403 (2010).
- [Jia10b] Y. H. Jiang et al.: „Ultrafast Extreme Ultraviolet Induced Isomerization of Acetylene Cations“. *Physical Review Letters* **105**, 263002 (2010).
- [Kel65] L. V. Keldysh: „Ionization in the field of a strong electromagnetic wave“. *Soviet Physics JETP* **20**, 1307 (1965).
- [KI09] F. Krausz und M. Ivanov: „Attosecond physics“. *Reviews of Modern Physics* **81**, 163 (2009).
- [Kim86] K. J. Kim: „An analysis of self-amplified spontaneous emission“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **250**, 396–403 (1986).

- [Kin77] B. M. Kincaid: „A short-period helical wiggler as an improved source of synchrotron radiation“. *Journal of Applied Physics* **48**, 2684 (1977).
- [KL99] M. A. Kornberg und P. Lambropoulos: „Photoelectron energy spectrum in direct two-photon double ionization of helium“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **32**, L603 (1999).
- [Krä95] B. Krässig et al.: „Nondipolar Asymmetries of Photoelectron Angular Distributions“. *Physical Review Letters* **75**, 4736 (1995).
- [Kre05] M. Krems et al.: „Channel electron multiplier and channelplate efficiencies for detecting positive ions“. *Review of Scientific Instruments* **76**, 093305 (2005).
- [Kur07] M. Kurka: „Zwei- und Drei-Photonen Doppelionisation von Helium und Neon am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg“. Diplomarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2007).
- [Kur09] M. Kurka et al.: „Two-photon double ionization of Ne by free-electron laser radiation: a kinematically complete experiment“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **42**, 141002 (2009).
- [Lam08] G. Lambert et al.: „Injection of harmonics generated in gas in a free-electron laser providing intense and coherent extreme-ultraviolet light“. *Nat Phys* **4**, 296–300 (2008).
- [Leo94] W. R. Leo: „Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments“. Springer-Verlag (1994).
- [LMZ98] P. Lambropoulos, P. Maragakis und J. Zhang: „Two-electron atoms in strong fields“. *Physics Reports* **305**, 203–293 (1998).
- [LTM06] C. D. Lin, X. M. Tong und T. Morishita: „Direct experimental visualization of atomic and electron dynamics with attosecond pulses“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**, S419–S426 (2006).
- [Mar07] F. Martin et al.: „Single Photon-Induced Symmetry Breaking of H₂ Dissociation“. *Science* **315**, 629–633 (2007).
- [Mar09] F. Martin: Universidad Autonoma de Madrid, Madrid. Private Kommunikation (2009).
- [Mil88] D. R. Miller: „Free jet sources“. In: *Atomic and Molecular Beam Methods Volume 1*. Hrsg. von G. Scoles. Oxford University Press (1988).

-
- [Mit08] R. Mitzner et al.: „Spatio-temporal coherence of free electron laser pulses in the soft x-ray regime“. *Optics Express* **16**, 19909 (2008).
- [Mit09] R. Mitzner et al.: „Direct autocorrelation of soft-x-ray free-electron-laser pulses by time-resolved two-photon double ionization of He“. *Physical Review A* **80**, 025402 (2009).
- [Mos07] R. Moshhammer et al.: „Few-Photon Multiple Ionization of Ne and Ar by Strong Free-Electron-Laser Pulses“. *Physical Review Letters* **98**, 203001 (2007).
- [Mos96] R. Moshhammer et al.: „A 4π recoil-ion electron momentum analyzer: a high-resolution „microscope“ for the investigation of the dynamics of atomic, molecular and nuclear reactions“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **108**, 425 (1996).
- [Nab05] Y. Nabekawa et al.: „Production of Doubly Charged Helium Ions by Two-Photon Absorption of an Intense Sub-10-fs Soft X-Ray Pulse at 42 eV Photon Energy“. *Physical Review Letters* **94**, 043001 (2005).
- [NL01] L. A. A. Nikolopoulos und P. Lambropoulos: „Multichannel theory of two-photon single and double ionization of helium“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **34**, 545 (2001).
- [NL06] L. A. A. Nikolopoulos und P. Lambropoulos: „Helium double ionization signals under soft-x-ray coherent radiation“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **39**, 883–893 (2006).
- [PBM06] A. Palacios, H. Bachau und F. Martin: „Enhancement and Control of H₂ Dissociative Ionization by Femtosecond VUV Laser Pulses“. *Physical Review Letters* **96**, 143001 (2006).
- [Per09] J. F. Perez-Torres et al.: „Asymmetric electron angular distributions in resonant dissociative photoionization of H₂ with ultrashort xuv pulses“. *Physical Review A* **80**, 011402 (2009).
- [Pfl08] T. Pflüger: „Electron impact single ionization of small argon clusters“. Diplomarbeit. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2008).
- [Phy] URL: <http://www.physikinstrumente.de>.
- [PKK97] M. Protopapas, C. H. Keitel und P. L. Knight: „Atomic physics with super-high intensity lasers“. *Reports on Progress in Physics* **60**, 389 (1997).

- [PMR07] A. Palacios, C. W. McCurdy und T. N. Rescigno: „Extracting amplitudes for single and double ionization from a time-dependent wave packet“. *Physical Review A* **76**, 043420 (2007).
- [PRM09] A. Palacios, T. N. Rescigno und C. W. McCurdy: „Time-dependent treatment of two-photon resonant single and double ionization of helium by ultrashort laser pulses“. *Physical Review A* **79**, 033402 (2009).
- [Rei03] K. L. Reid: „Photoelectron Angular Distributions“. *Annual Review of Physical Chemistry* **54**, 397–424 (2003).
- [Roe] URL: <http://www.roentdek.com>.
- [Rud04] A. Rudenko et al.: „Resonant structures in the low-energy electron continuum for single ionization of atoms in the tunnelling regime“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **37**, L407–L413 (2004).
- [Rud08] A. Rudenko et al.: „Recoil-Ion Momentum Distributions for Two-Photon Double Ionization of He and Ne by 44 eV Free-Electron Laser Radiation“. *Physical Review Letters* **101**, 073003 (2008).
- [Sam94] J. A. R. Samson et al.: „Precision measurements of the absolute photoionization cross sections of He“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **27**, 887 (1994).
- [SBM06] J. L. Sanz-Vicario, Henri Bachau und F. Martin: „Time-dependent theoretical description of molecular autoionization produced by femtosecond xuv laser pulses“. *Physical Review A* **73**, 033410 (2006).
- [Sch10] W. F. Schlotter et al.: „Longitudinal coherence measurements of an extreme-ultraviolet free-electron laser“. *Optics Letters* **35**, 372–374 (2010).
- [Sch10] J. R. Schneider: „FLASH—from accelerator test facility to the first single-pass soft x-ray free-electron laser“. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **43**, 194001 (2010).
- [Sch86] V. Schmidt: „Photoionization in rare gases with synchrotron radiation: Some basic aspects for critical tests with theory“. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **2**, 275–283 (1986).
- [Sch93] R. Schinke: „Photodissociation Dynamics“. Cambridge University Press (1993).
- [SDR08] P. Schmüser, M. Dohlus und J. Rossbach: „Ultraviolet and Soft X-Ray Free-Electron Lasers“. Springer-Verlag (2008).

-
- [Sei11] M. M. Seibert et al.: „Single mimivirus particles intercepted and imaged with an X-ray laser“. *Nature* **470**, 78–81 (2011).
- [Sen09] A. Senftleben: „Kinematically complete study on electron impact ionisation of aligned hydrogen molecules“. Dissertation. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2009).
- [Sin08] A. Singer et al.: „Transverse-Coherence Properties of the Free-Electron-Laser FLASH at DESY“. *Physical Review Letters* **101**, 254801 (2008).
- [SL88] S. J. Smith und G. Leuchs: „Angular Correlation in Multiphoton Ionization of Atoms“. *Advances in Atomic and Molecular Physics* **24**, 157–221 (1988).
- [Sor07a] A. A. Sorokin et al.: „Photoelectric Effect at Ultrahigh Intensities“. *Physical Review Letters* **99**, 213002 (2007).
- [Sor07b] A. A. Sorokin et al.: „X-ray-laser interaction with matter and the role of multiphoton ionization: Free-electron-laser studies on neon and helium“. *Physical Review A* **75**, 051402 (2007).
- [SSY06] E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller und M. V. Yurkov: „Statistical properties of the radiation from VUV FEL at DESY operating at 30 nm wavelength in the femtosecond regime“. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **562**, 472–486 (2006).
- [SSY10] E. L. Saldin, E. A. Schneidmiller und M. V. Yurkov: „Statistical and coherence properties of radiation from x-ray free-electron lasers“. *New Journal of Physics* **12**, 035010 (2010).
- [ST07] B. E. A. Saleh und M. C. Teich: „Photonics“. Wiley-Interscience (2007).
- [TF08] K. Tiedtke und J. Feldhaus: „Gas detectors for x-ray lasers“. *Journal of Applied Physics* **103**, 094511–094511–7 (2008).
- [Tie09] K. Tiedtke et al.: „The soft x-ray free-electron laser FLASH at DESY: beamlines, diagnostics and end-stations“. *New Journal of Physics* **11**, 023029 (2009).
- [Uib07] M. Uiberacker et al.: „Attosecond real-time observation of electron tunnelling in atoms“. *Nature* **446**, 627–632 (2007).
- [Ull03] J. Ullrich et al.: „Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes“. *Reports on Progress in Physics* **66**, 1463 (2003).

- [VD65] G. S. Voronov und N. B. Delone: „Ionization of the xenon atom by the electric field of ruby laser emission“. *JETP Letters* **1**, 66 (1965).
- [Ver96] D. A. Verner et al.: „Atomic Data for Astrophysics II. New Analytic Fits for Photoionization Cross Section for Atoms and Ions“. *Astrophysical Journal* **465**, 487 (1996).
- [VNK89] Z. Vager, R. Naaman und E. P. Kanter: „Coulomb Explosion Imaging of Small Molecules“. *Science* **244**, 426 –431 (1989).
- [Wal94] B. Walker et al.: „Precision Measurement of Strong Field Double Ionization of Helium“. *Physical Review Letters* **73**, 1227 (1994).
- [Wiz79] J. L. Wiza: „Microchannel Plate Detectors“. *Nuclear Instruments and Methods* **162**, 587 (1979).
- [Yar96] D. R. Yarkony: „Diabolical conical intersections“. *Reviews of Modern Physics* **68**, 985 (1996).
- [YU00] J. A. Yeazell und T. Uzer: „The Physics and Chemistry of Wave Packets“. Wiley-Interscience (2000).
- [Zew00] A. H. Zewail: „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond“. *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 5660–5694 (2000).