

**Fakultät für Physik und Astronomie**  
**Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

**Diplomarbeit**  
**im Studiengang Physik**

vorgelegt von  
**Michel-Alexander Toppin**

aus Heidelberg  
September 2009



# Pump-Probe-Messungen an $\text{N}_2$ -Molekülen am Freie-Elektronen-Laser FLASH in Hamburg

Die Diplomarbeit wurde von Michel-Alexander Toppin ausgeführt am  
Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg  
unter der Betreuung von  
**Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert Moshhammer**



---

## Zusammenfassung

Das in dieser Arbeit vorgestellte Experiment verwendet ein sogenanntes Reaktionsmikroskop in Verbindung mit dem Freien-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH) genutzt, um den Einfluss von hochintensiver UV-Strahlung bei Photonenenergien von 38 eV und 46 eV im Bereich von  $10^{12}$ - $10^{14} \frac{W}{cm^2}$  auf das Stickstoff-Molekül  $N_2$  zu untersuchen. Dabei konnten verschiedene zum Teil hochgeladene Zerfallskanäle aus unterschiedlichen Molekülzuständen nachgewiesen werden und anhand von Intensitätsabhängigkeiten und radialen Winkelverteilungen die Art der Anregung, sowie der Anregungsweg nachvollzogen werden. Um Einblicke in die Dynamik molekularer Prozesse zu gewinnen, wurden darüber hinaus mit Hilfe eines Molybdän-Silizium-Mehrlagenspiegels erstmals Pump-Probe-Untersuchungen von Stickstoff durchgeführt, welche neben starken Intensitätsabhängigkeiten auch bislang nicht beobachtete Effekte aufzeigten.

## Abstract

The experiment introduced in this work used a so called reaction microscopes in connection with the free-electron laser in Hamburg (FLASH) to study the influence of very intense UV-radiation of 46 eV and 38 eV photon energy in the region of  $10^{12}$ - $10^{14} \frac{W}{cm^2}$  on the nitrogen molecule  $N_2$ . Besides the identification of various highly charged fragmentation channels and their intensity dependences radial distributions were measured and allowed a reconstruction of the excitation and ionisation pathways. Furthermore a multilayer mirror composed of molybdenum and silicon was used to perform the first pump-probe measurements with nitrogen. Strong intensity dependences were detected as well as formerly not observed effects of unknown origin.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Motivation</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Ionisation von Atomen und Molekülen in intensiver FEL-Strahlung</b>                | <b>3</b>  |
| 2.1      | Ein- und Zwei-Photonen-Ionisation in Atomen . . . . .                                 | 4         |
| 2.2      | Molekülpotentiale . . . . .   | 7         |
| 2.3      | Ionisation und Fragmentation von Molekülen . . . . .                                  | 11        |
| 2.3.1    | Das Frank-Condon-Prinzip . . . . .  | 11        |
| 2.3.2    | Moleküldissoziation und Coulomb-Explosion . . . . .                                   | 12        |
| 2.4      | Molekülausrichtung in Laserfeldern . . . . .  | 13        |
| 2.4.1    | Herleitung der Rabi-Formel . . . . .  | 14        |
| 2.4.2    | Überlagerung von Rotationsmoden . . . . .   | 15        |
| 2.5      | Pump-Probe Experimente . . . . .  | 16        |
| 2.6      | Autokorrelation . . . . .   | 18        |
| 2.6.1    | Interferometrische Autokorrelation . . . . .  | 19        |
| 2.6.2    | Intensitätsautokorrelation . . . . .  | 20        |
| <b>3</b> | <b>Der experimentelle Aufbau</b>  | <b>23</b> |
| 3.1      | Der FEL und sein Wirkungsprinzip . . . . .  | 23        |
| 3.1.1    | Der Undulator und das SASE-Prinzip . . . . .  | 24        |
| 3.1.2    | Quelle und Linearbeschleuniger des FLASH . . . . .                                    | 27        |
| 3.2      | Das Reaktionsmikroskop . . . . .  | 28        |
| 3.2.1    | Das Gastarget . . . . .   | 28        |
| 3.2.2    | Das Spektrometer . . . . .  | 29        |
| 3.2.3    | Die Detektoren . . . . .  | 30        |
| 3.2.4    | Der Spiegel . . . . .   | 32        |
| 3.3      | Datenaufnahme und Bestimmung der physikalisch relevanten Größen                       | 34        |
| 3.3.1    | Datenaufnahme . . . . .   | 34        |
| 3.3.2    | Impulsberechnung der Ionen . . . . .  | 35        |
| 3.3.3    | Impulsauflösung . . . . .   | 37        |
| <b>4</b> | <b>Messungen und Ergebnisse</b>   | <b>39</b> |
| 4.1      | Intensitätsabhängigkeiten und polare Verteilung der Reaktionsfrag-<br>mente . . . . . | 40        |
| 4.1.1    | Stickstoff bei 46 eV Photonenenergie . . . . .  | 42        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.1.2    | Stickstoff bei 38 eV Photonenenergie . . . . . | 50        |
| 4.2      | Pump-Probe-Messungen . . . . .                 | 55        |
| <b>5</b> | <b>Ausblick</b>                                | <b>61</b> |
| <b>A</b> | <b>Anhang</b>                                  | <b>63</b> |
| A.1      | Naturkonstanten . . . . .                      | 63        |
| A.2      | Umrechnungsfaktoren von SI-Einheiten . . . . . | 63        |



# 1 Einleitung und Motivation

Für Prozesse jeder Art, wie sie im alltäglichen Leben auftreten, stellt die Coulomb-Wechselwirkung von den vier elementaren Grundkräften des Standardmodells die relevanteste dar. Insbesondere elementare Reaktionen, wie sie in der Chemie oder der Biologie auftreten, werden häufig maßgeblich von der Dynamik und Interaktion geladener Teilchen bestimmt. Beispiele hierfür sind Molekülbindungen, Proteinfaltungen oder auch Reaktionsprozesse, wie sie in Plasmen oder der Ionosphäre ablaufen. Alle diese Prozesse verlangen natürlich eine quantenmechanische Beschreibung. Da es sich aber in nahezu allen Fällen um Mehrteilchenprobleme handelt, sind analytische Lösungen nicht mehr möglich und es bedarf oftmals verschiedenster Näherungen, deren Anwendbarkeit durch das Experiment zu bestätigen bleibt. Elektromagnetische Wechselwirkungen laufen folgendermaßen ab: die Elektronen eines Systems, sei es ein Atom oder Molekül, absorbieren ein oder mehrere Photonen und werden dadurch angeregt oder ionisiert. Reicht diese Energie, um die Ionisationsschwelle zu überschreiten, bewegen sich die freigewordenen Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie vom zurückbleibenden Ion weg. Der Ablauf dieser Reaktion wird undurchsichtiger, je mehr Photonen an diesem Prozess beteiligt sind, stellt sich doch die Frage, wie sich die Photonenenergie auf die einzelnen Elektronen verteilt. Das Heliumatom dient mit seiner Ausgewogenheit von Einfachheit und Komplexität meist als erster Schritt zum Verständnis solcher Vielteilchenprozesse. In der Vergangenheit war es so möglich, als Zwischenschritt hin zu einer Theorie der Mehrphotonenabsorption die Zwei- bis Dreiphotonenabsorption zu nutzen, die wegen der geringeren Photonenzahl theoretisch leichter zu beschreiben ist. In Experimenten dieser Art (z.B. [Nab05]) stand vor allem die Messung totaler Wirkungsquerschnitte im Vordergrund. Differentielle Wirkungsquerschnitte ermöglichen dagegen einen sehr viel tieferen Einblick in die Dynamik der ablaufenden Prozesse, verlangen aber eine kinematisch vollständige Erfassung aller am Prozess beteiligter Fragmente und deren Winkelverteilungen. Dazu sind Reaktionsmikroskope, wie sie Mitte der 1990 Jahre entwickelt wurden ([Ull03],[Ull97]), das Werkzeug der Wahl.

Bis vor kurzem standen hauptsächlich zwei Strahlungsquellen für Messungen dieser Art zur Verfügung: Synchrotronquellen mit Energien im Röntgenbereich und Kurzpulslaser im Infrarot- und optischen Wellenlängenbereich. Während erstere die nötige Energie im Bereich niedriger Intensitäten bereitstellen können, was sich zu Einphotonen-Mehrfachionisation übersetzen lässt, zeichnen sich Laser durch hohe Intensitäten bei kleinen Photonenenergien aus und machen so die Multiphotonenionisation mit Photonenzahlen von bis zu 50 zugänglich. Der Fortschritt und der

---

Bau von Freien-Elektronen-Lasern sowie die Weiterentwicklung bei der Erzeugung Hoher Harmonischer Strahlung in jüngster Zeit erweitern den Röntgenbereich nun um bislang nicht erreichte Intensitäten. Damit ist es nun möglich, Mehrfachionisationen durch Absorption von einigen wenigen Photonen zu untersuchen. Mit ihrer Vielzahl an Ionisationsstufen und -zuständen stellen kleinere zweiatomige Moleküle die nächsthöhere Stufe an Komplexität dar, für die es an theoretischen Modellen und Voraussagen jedoch mangelt. Solche Messungen dienen also dem Zweck, die Wechselwirkung dieser Moleküle mit Licht dieser Intensität und Wellenlänge zunächst einmal zu bestimmen und zu vermessen, wozu vor allem auch koinzidente Messungen von Nöten sind. Neben den intensitäts- und winkelaufgelösten Messungen der verschiedenen Zerfallskanäle des Stickstoff Moleküls  $N_2$  wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit auch erstmals zeitaufgelöste Experimente in diesem Intensitätsbereich durchgeführt. Dies geschah nach dem Pump-Probe-Prinzip, einem Konzept zur Untersuchung der Moleküldynamik, für dessen Entwicklung Ahmed Hassan Zewail 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut. Kapitel 2 befasst sich mit den theoretischen Grundlagen des Experiments. Dazu werden zunächst anhand von Atomen die verschiedenen Ionisationsmechanismen und -effekte beschrieben. Um den Schritt von Atomen zu Molekülen vollziehen zu können, wird danach der Aufbau von Molekülen und deren Energiepotentiale diskutiert, bevor wir uns einer Beschreibung der Interaktion eines solchen Moleküls mit einem intensiven Laserfeld zuwenden. Dabei wird besonderes Augenmerk auf Prozesse gerichtet, die in dieser Form bei Atomen nicht auftreten, nämlich die Dissoziation und Ausrichtung von Molekülen. Die letzten Abschnitte des Kapitels befassen sich schließlich mit den Prinzipien von Pump-Probe-Messungen als auch der nahe verwandten Autokorrelation und den damit verbundenen Erwartungen.

Anhand dieser Informationen sollen die verwendeten Geräte bzw. Instrumente motiviert werden, die Kapitel 3 dann besprechen wird. Dazu folgt als erstes eine Vorstellung des Freien Elektronen Lasers FLASH am DESY in Hamburg, wobei sowohl die zugrunde liegenden Wirkungsprinzipien eines FELs allgemein, als auch die speziellen Eigenschaften des FLASH selbst Erwähnung finden. Im zweiten Teil des Kapitels soll dann das eigentliche Messinstrument, das Reaktionsmikroskop, in seinen einzelnen Komponenten behandelt werden, ebenso der für die Pump-Probe-Messungen verwendete Spiegel. Abschließend folgt eine kurze Darstellung des verwendeten Datenaufnahmesystem und dessen Eigenschaften, gefolgt von einer Erörterung der experimentellen Fehlerquellen und des Auflösungsvermögens.

Die Ergebnisse dieses Experiments werden schließlich in Kapitel 4 diskutiert, gefolgt von einem Ausblick auf zukünftige Experimente dieser Art im letzten Kapitel.

## 2 Ionisation von Atomen und Molekülen in intensiver FEL-Strahlung

Bei der Multiphotonenionisation handelt es sich um einen quantendynamischen Effekt höherer Ordnung. Für einen einzelnen Ionisationsschritt werden mehrere Photonen benötigt. Prozesse höherer Ordnung treten erst bei Intensitäten von ungefähr  $10^{12} \frac{W}{cm^2}$  auf. Bis Anfang der 1990er Jahre waren nur optische Laser in der Lage, die notwendigen Intensitäten bereitzustellen, weshalb sich der Großteil der damaligen Experimente dem Infrarotbereich widmete. In diesem Wellenlängenbereich sind an der Multiphotonenionisation allerdings bis zu 50 Photonen beteiligt, was eine theoretische Beschreibung signifikant erschwert. Im Röntgenbereich hingegen ist es möglich, Prozesse zu beobachten, an denen lediglich zwei oder nur wenige Photonen beteiligt sind. Erste Untersuchungen (siehe beispielsweise [Weh91]) fanden an Synchrotronquellen statt, welche aber nur geringe Intensitäten erreichen können.

Mit dem ersten Einsatz von Freien-Elektronen-Lasern und der Generierung von Hohen Harmonischen war es möglich, bislang unerreichte Intensitäten für Experimente zur Verfügung zu stellen. Um die benötigten theoretischen Erwägungen möglichst einfach zu halten, wurden zunächst einfache Atome, vorzugsweise Edelgase wie Helium, Neon oder Argon untersucht. Die weitere Steigerung der Rechnerleistung wiederum ermöglicht es, heutzutage auch komplexere Targets zu betrachten, sowie theoretische Voraussagen für diese zu treffen. Dennoch befindet sich dieses Gebiet noch stark im Wachsen, weshalb es leider an ähnlichen Experimenten mangelt, die eine Basis für Vergleiche liefern könnten.

Dieses Kapitel soll als Grundlage für die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse und Methoden dienen. Im ersten Teil werden zunächst anhand von Atomen die verschiedenen Formen der Ionisation, insbesondere die später besonders relevanten Prozesse der direkten und sequentiellen Multiphotonenionisation, betrachtet. Um den Sprung zu Molekülen zu vollziehen, folgt eine kurze Darstellung der zur Bestimmung von Molekülpotentialen notwendigen Rechenmethoden und Näherungsannahmen, bevor molekülspezifische Prozesse, wie die Fragmentation und die räumliche Ausrichtung betrachtet werden. Die letzten beiden Abschnitte beschäftigen sich schließlich mit den Grundlagen von Pump-Probe-Messungen, sowie der Autokorrelation und den damit verbundenen Prozessen, welche quantitative Aus-

gen über die zugrunde liegenden Pulse liefern.

## 2.1 Ein- und Zwei-Photonen-Ionisation in Atomen

Befindet sich ein Atom oder Molekül innerhalb eines Licht- oder Laserfeldes, so kann es zu Ionisationsprozessen kommen. Den einfachsten Fall stellt dabei die Einphotonen-Einfachionisation dar. Das Atom absorbiert ein Photon und ein Elektron geht vom gebundenen Zustand bei  $E < 0$  in das Kontinuum bei  $E > 0$  über. Dies ist nur möglich, sofern die Energie des absorbierten Photons größer ist als die Ionisationsschwelle des gebundenen Elektrons. Dessen kinetische Energie entspricht dabei der Differenz aus Photonen- und Ionisationsenergie:

$$E_{kin} = \hbar\omega - I_p.$$

Die höchste Ionisationsenergie besitzt Helium mit 24,6 eV, so dass zur Einfachionisation mit einem einzelnen Photon Strahlung im VUV- bis leichten Röntgenbereich notwendig ist. In einem solchen Ionisationsexperiment wird gemessen, wie viele Teilchen ionisiert werden, also die Wahrscheinlichkeit, mit der es zu einer Ionisation kommt. Die physikalische Größe, welche von dieser Wahrscheinlichkeit abgeleitet wird, ist der (totale) Wirkungsquerschnitt. Er stellt quasi die Fläche dar, welche es zu treffen gilt, um eine solche Reaktion hervorzurufen. Zu seiner Berechnung geht man aus von *Fermi's Goldener Regel* [Sch02]. Damit ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  eine Proportionalität zum Quadrat des Matrixelements aus elektronischem Anfangszustand  $\psi_i$  und Endzustand  $\psi_f$  sowie der Zustandsdichte für das Elektron im Endzustand  $\rho(E)$ :

$$\sigma \propto |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \cdot \rho(E).$$

Bei  $H_{int}$  handelt es sich um den Hamiltonoperator. Dieser beschreibt die Wechselwirkung zwischen Photon und Atom, deren Stärke proportional zur Intensität ist. Ebenfalls abhängig von der Intensität ist die Phasenraumdicke, da durch höhere Intensitäten mehr Zustände zugänglich werden. Näheres dazu in [Hak02]. Liegt die Photonenenergie noch höher, kann es zur Ein-Photonen-Doppelionisation kommen. In diesem Fall wird das hochenergetische Photon wieder von einem Elektron absorbiert. Jedoch wird nun ein Teil der Energie über Elektron-Elektron-Wechselwirkung an ein anderes Elektron abgegeben, so dass mehrere Elektronen das Atom oder Molekül verlassen können. Diese Form der Ionisation eignet sich besonders zur Studie der Elektron-Elektron-Korrelation innerhalb eines Atoms oder molekularen Systems. Unter Elektron-Elektron-Korrelation versteht man die in einfacheren Modellen vernachlässigte Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Atoms. Beim Heliumatom entspricht dies in der Hamiltonfunktion dem elektrischen Potential

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

zwischen den beiden Elektronen, die sich bei  $\vec{r}$  und  $\vec{r}$  befinden. Sowohl die Einfach- als auch die Doppelionisation mittels eines Photons sind bereits mehrfach untersucht worden ([Hal92], [Lab87], [Ten93]) und gelten allgemein als verstanden.

Wird nun die Intensität der Strahlung erhöht, gelangt man in Bereiche, in denen Zwei-Photonen-Doppelionisationen möglich wird, also Ionisation durch Absorption von zwei Photonen, deren Energie geringer sein kann als die Ionisationsschwelle. Hierbei handelt es sich bereits um sehr viel komplexere Abläufe, die außerdem auf unterschiedlichste Weise vonstatten gehen können. Man unterscheidet im wesentlichen zwei Mechanismen, die sequentielle und die direkte Zwei-Photonen-Doppelionisation. Die sequentielle Multiphotonenionisation zeichnet sich dadurch aus, dass auf dem Weg zum Endzustand reale Zustände, beispielsweise Niveaus niedrigeren Ionisationsgrades, als Zwischenschritt fungieren. In einem Heliumatom beispielsweise wird also ein Elektron ein Photon absorbieren und das Atom verlassen, welches als einfach geladenes  $\text{He}^+$ -Ion zurückbleibt. Sobald das zweite Photon das Atom trifft, wird dieses ein weiteres Mal ionisiert. Je nach Höhe der Ionisationsschwelle weisen die Elektronen entsprechend unterschiedliche kinetische Energien auf (siehe Abb. 2.1). Die beiden Absorptionsprozesse liegen dabei zeitlich genügend weit auseinander, um der Wellenfunktion des zurückbleibenden Elektrons Zeit zu geben, sich an das veränderte Potential anzupassen.

Neben der sequentiellen wird auch die direkte Zwei-Photonen-Ionisation beobachtet. In diesem Fall erfolgt die Ionisation nicht über einen real beobachtbaren Zustand, sondern über einen sogenannten virtuellen Zwischenzustand. Diese Zustände ergeben sich aus der Photonenenergie und besitzen eine Lebensdauer, welche sich aus der Heisenberg'schen Energie-Zeit-Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

ergibt. Innerhalb dieser Lebensdauer muss der Zustand wieder verlassen, also ein weiteres Photon absorbiert werden. Für Energien, wie sie ein FEL-Strahl aufweist, resultieren daraus Zeitfenster im Attosekundenbereich. Um diesen Prozess also messbar nachweisen zu können, müssen genügend hohe Intensitäten vorliegen, um die nötige Photonendichte zu liefern. Dabei kann die Absorption analog zur Einphotonen-Doppelionisation wieder durch ein einzelnes Elektron erfolgen oder durch mehrere. Um die prinzipiellen Unterschiede dieser beiden Mechanismen experimentell zu erforschen, benötigt man ein System, bei dem die beiden Prozesse klar voneinander zu trennen sind. Ein solches liegt im Helium vor. Die unterschiedlich großen Ionisationsschwellen (Einfachionisation benötigt 24,58 eV, eine weitere Ionisation 54,42 eV) ermöglichen es, die Photonenenergie mit beispielsweise 45 eV derart einzustellen, dass für den direkten Prozess zwei, für den sequentiellen Prozess drei Photonen benötigt werden. Aus der Lowest-Order-Perturbation-Theory (LOPT)[Pro97], welche eine Näherung für die von einem n-Photonen-Prozess erzeugte Ionisationsrate

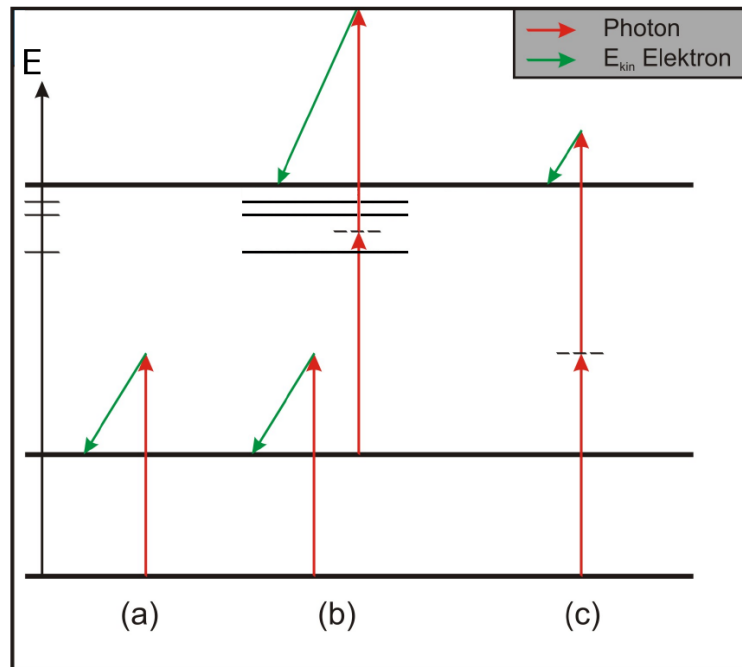


Abbildung 2.1: Darstellung der sequentiellen bzw. direkten Multiphotonenionisation. Die roten Pfeile stehen dabei für Photonen einer gewissen Energie. Die durchgezogenen horizontalen Linien stellen die Grundzustände verschiedener Ladungszustände dar, bei den kürzeren handelt es sich um angeregte Zustände der geladenen Ionen. Die gestrichelten Linien stehen für virtuelle Zwischenzustände. Die grünen Pfeile symbolisieren die kinetische Energie der freiwerdenden Elektronen. Ihre Pfeilspitze deutet auf den Zustand, in dem das Ion nach Entfernung des Elektrons zurückbleibt. (a) Ein-Photonenprozess (b) sequentielle Doppelionisation (c) direkte Doppelionisation

darstellt [Sor07], folgt:

$$Y = N_{target} \cdot \sigma_n \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^n. \quad (2.1)$$

Dabei steht  $Y$  für die Teilchenzahlrate des  $n$ -Photonen-Prozesses, welche proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit ist, bei  $\sigma_n$  handelt es sich um den generalisierten Wirkungsquerschnitt des betrachteten Übergangs, während  $I$  die Intensität der Strahlung, also die Anzahl an Photonen pro Zeit und Fläche, darstellt. Hier muss angemerkt werden, dass es sich bei der Anzahl an Teilchen  $N_{target}$  im Ausgangszustand durchaus nicht um eine Konstante handelt. Insbesondere ab einer bestimmten kritischen Intensität bricht die Intensitätsabhängigkeit aufgrund von Zustandsentvölkerung zusammen. Im Rahmen dieser Arbeit allerdings können diese Effekte vernachlässigt und Gleichung (2.1) als allgemein gültig angesehen werden. Anhand der so ermittelten Intensitätsabhängigkeiten konnte beispiels-

weise bei [Nab05] oder auch [Mos07] gezeigt werden, dass bei kleinen Intensitäten (bis zu  $10^{13} \frac{W}{cm^2}$ ) der direkte Prozess überwiegt. Mit steigender Intensität wird dessen Wirkungsquerschnitt aber von dem des sequentiellen Prozesses überflügelt, so dass für hohe Intensitäten der sequentielle Prozess dominiert. Im Falle von Helium haben jüngste Messungen dazu ([Rud08]) für den direkten Prozess starke Elektron-Elektron-Korrelationen aufgedeckt. Aktuelle theoretische Modelle zur Multiphotonenionisation bei kleinen Atomen und Molekülen wie beispielsweise [Fou08] oder auch [Sha07] weisen selbst in der Berechnung totaler Wirkungsquerschnitte Unterschiede im Bereich einer Größenordnung auf. Diese theoretischen Modelle treffen auch Aussagen über die Zwei-Photonen-Einfachionisation von Helium im VUV-Bereich, welche allerdings experimentell noch nicht beobachtet werden konnte.

Eine Erweiterung dieser theoretischen Modelle, um ebenfalls Multiphotonenprozesse mit einzuschließen, gestaltet sich jedoch schwierig und konnte bislang noch nicht befriedigend umgesetzt werden.

## 2.2 Molekülpotentiale

Im Rahmen der Quantenmechanik lässt sich der Aufbau von Atomen nahezu perfekt verstehen und berechnen. Im vorherigen Abschnitt wurde klargemacht, dass die Wechselwirkung eines Atoms mit dem intensiven Laserfeld eines Freien-Elektronen-Lasers eine Fülle von komplexen Effekten aufweist, die selbst bei genauer Kenntnis des Atomaufbaus nur näherungsweise theoretisch beschrieben werden können. Bei Molekülen gestaltet sich eine Beschreibung ungemein schwieriger, da hier zum einen wesentlich mehr Zustände vorliegen, welche noch dazu größtenteils sogar unbekannt sind, und zum anderen, je nach Größe des Moleküls, mehrere unabhängige Parameter wie beispielsweise weitere Freiheitsgrade oder auch Molekülausrichtungen zu berücksichtigen sind. Da es sich bei der Multiphotonenionisation um Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen handelt, ist eine möglichst genaue Kenntnis dieser Zustände, also der zugrunde liegenden Energiepotentiale eine notwendige Voraussetzung. Ein Ermitteln dieser Potentiale gestaltet sich dabei beliebig schwierig. Das letzte exakt zu berechnende Molekül stellt das  $H_2^+$  Ion dar, und auch dessen Potentialkurven lassen sich nur unter Vernachlässigung jeglicher Kernbewegung bestimmen. Soll diese berücksichtigt oder sogar komplexere Moleküle, angefangen bei  $H_2$  betrachtet werden, kommt man um Näherungsverfahren nicht herum. Die Grundlage der gängigsten soll hier kurz vorgestellt werden.

Für ein beliebiges Molekül aus 2 Kernen der Masse  $M_k$  und Ladung  $Z_k \cdot e$  und  $N$  Elektronen der Masse  $m$  und Ladung  $-e$  setzt sich die Schrödingergleichung

$$H = T + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^2 \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

zusammen aus den kinetischen Energien der Kerne und Elektronen, sowie der potentiellen Energie  $V(\vec{r}, \vec{R})$ . Diese ergibt sich aus der Coulomb-Energie zwischen den verschiedenen Teilchen zu

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{k>k'} \sum_{k=1}^2 \frac{Z_k \cdot Z_{k'}}{R_{k,k'}} - \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{r_{i,k}} + \sum_{i>i'} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,i'}} \right), \quad (2.3)$$

wobei die Abkürzungen

$$R_{k,k'} = |\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|, \quad r_{i,k} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|, \quad r_{i,i'} = |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|$$

bedeuten.

Um diese komplexe Gleichung zu vereinfachen, müssen hier erste Näherungen angreifen, die auf physikalischen Überlegungen basieren. Die grundlegendste dieser Annahmen stellt die sogenannte *Born-Oppenheimer-Näherung* dar. Sie macht sich die Tatsache zu Nutze, dass die Kernmasse um ein Vielfaches größer ist als die Masse der Elektronen, die Kernbewegung also viel langsamer stattfindet als die der Elektronen. Mit anderen Worten können die Elektronen quasi instantan der Kernbewegung folgen [Hak02]. Im Rahmen dieser adiabatischen Näherung existiert also keine Kopplung zwischen Elektronen- und Kernwellenbewegung, die Gesamtwellenfunktion kann also in ein Produkt

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R}) \cdot \Phi_m^{el}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

der Elektronen- bzw. Kernwellenfunktion zerlegt werden.

In erster Näherung soll desweiteren das Kerngerüst als starr angenommen werden, so dass das Potential zwischen den Kernen als Konstante fallen gelassen werden kann. Der weitaus gravierendste Term jedoch ist die starke Wechselwirkung der Elektronen untereinander, dessen Bestimmung ohne großen numerischen Aufwand nicht möglich ist. Eine erste grobe Näherung vernachlässigt diese vollständig und geht von Eielektronen-Operatoren  $H_i$  aus. Der elektronische Teil der Wellenfunktion wird dann als Produkt von Einteilchenfunktionen aller Elektronen  $i = 1 \dots N$  angesetzt:

$$\Phi_m^{el} = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdots \phi_n(N) \quad (2.5)$$

mit

$$H_i(i)\phi_i(i) = \left( -\frac{1}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \right) \cdot \phi_i(i) = \epsilon_i \phi_i \quad E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (2.6)$$

Diese  $\phi_i$  wiederum können als Linearkombination der Atomorbitale zusammengesetzt werden und werden entsprechend als *Molekülorbitale* bezeichnet. Da es sich



bei Elektronen um Fermionen handelt, gilt es nun zwei wichtige Dinge zu beachten. Erstens sind die Elektronen voneinander nicht zu unterscheiden, was bedeutet, dass außer (2.5) auch jede Wellenfunktion, die sich durch Vertauschung zweier oder mehrerer Elektronen ergibt, eine Lösung sein muß. Eine Linearkombination aller  $N!$  einzelnen Lösungen deckt somit alle Möglichkeiten ab. Zweitens greift bei Fermionen das Pauliprinzip. Unter Berücksichtigung des Spinanteils muss also die Gesamtwellenfunktion anti-symmetrisch sein bzw. bei Vertauschen zweier Elektronen das Vorzeichen wechseln. Bezieht man diese Erwägungen mit ein, so lässt sich leicht zeigen, dass die allgemeinste Lösung der Wellenfunktion die sogenannte *Slater-Determinante* ergibt:

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \begin{vmatrix} \phi_1(1)\chi_1(1) & \phi_1(2)\chi_1(2) & \cdots & \phi_1(N)\chi_1(N) \\ \phi_2(1)\chi_2(1) & \phi_2(2)\chi_2(2) & \cdots & \phi_2(N)\chi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1)\chi_N(1) & \phi_N(2)\chi_N(2) & \cdots & \phi_N(N)\chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Die  $\chi_i(k)$  stehen dabei für die einzelnen Spinwellenfunktionen der Elektronen.

Gleichung (2.7) erfüllt alle notwendigen Bedingungen. Unter Vertauschung zweier Spalten wechselt sie das Vorzeichen, sind zwei Spalten gleich, die Teilchen also in allen Quantenzahlen identisch, ist sie gleich Null. Das Pauliprinzip ist also gewahrt. Vergleicht man die so berechneten Energieeigenwerte, also das Molekülpotential, mit experimentellen Daten, wird klar, dass die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung einen großen Fehler mit sich bringt. Eine  $3N$ -dimensionale Lösungsfunktion zu errechnen, ist allerdings bei weitem zu aufwendig.

Eine Möglichkeit, diesen Aufwand bezahlbar zu machen, ist das *Hartree-Fock-Verfahren*. Darin wird ein *effektives Potential*  $V_{eff}$  eingeführt, welches die Wechselwirkung der Elektronen zumindest im Mittel einkalkuliert. Dieses Potential setzt sich für jedes einzelne Elektron zusammen aus dem Potential der Kerne sowie dem gemittelten Coulombpotential aller anderen  $(N-1)$  Elektronen, zu dessen Bestimmung allerdings die  $(N-1)$  Wellenfunktion der anderen Elektronen benötigt werden. Eine möglichst genaue Annäherung an das reale Potential erlangt man nun, indem man iterativ vorgeht: ausgehend von den Elektronenwellenfunktionen  $\phi_i^{(0)}(i)$  der Molekülpotentiale<sup>1</sup> wird nun für alle Elektronen  $i = 1 \dots N$  das effektive Potential errechnet und mit diesem eine verbesserte Wellenfunktion  $\phi_i^{(1)}(i)$  bestimmt. Nachdem dieser Schritt für alle  $N$  Elektronen durchgeführt wurde, erhält man einen Satz von neuen Wellenfunktionen, welche wiederum als Ausgangslage einer abermaligen Berechnung des effektiven Potentials dienen. Auf diese Weise kann das reale Potential Schritt für Schritt approximiert werden, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht wurde. Die hier erlangten Eielektronenfunktionen nennt man auch **self-consistent-field** (SCF) Funktionen, da sie sich in jedem weiteren Schritt konsistent aus sich selbst ergeben.

<sup>1</sup>Die zugehörige Spinwellenfunktion ist natürlich weiterhin gültig, wird hier aber nicht weiter mitgeschrieben.

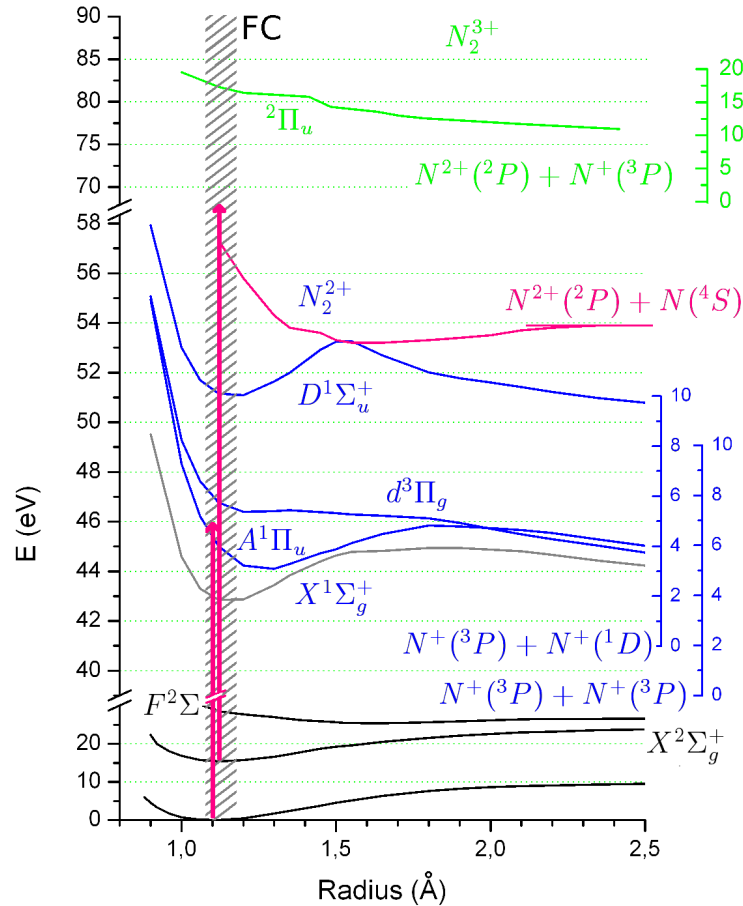


Abbildung 2.2: Einige Zustände des neutralen und ein- bis dreifach geladenen Stickstoffmoleküls. Die Potentialkurven der  $N_2^{2+}$  Zustände sind dabei [Wet85] entnommen. Die pinke Potentialkurve zu  $N_2^+/N$  stammt aus [Fra07], das  $^2\Pi_u$  Niveau von  $N^{3+}$  kann in [Ban99] gefunden werden.

Mit Ihnen lässt sich schließlich mittels der Slater-Determinante die Gesamtwellenfunktion bestimmen.

Aufbauend auf dem Hartree-Fock-Verfahren gibt es weitere Methoden wie die der Konfigurationswechselwirkung und andere, welche die erreichbare Genauigkeit auf Kosten der Rechenleistung weiter erhöhen. Einige der aktuell gängigsten können, angewandt auf das Stickstoffmolekül, unter [Wet85] nachgelesen werden. Die dort errechneten Potentiale sind in Abb. 2.2 grafisch aufgezeigt, ebenso wie die niedrigsten Anregungszustände des ein-, zwei- und dreifach geladenen Moleküls.

## 2.3 Ionisation und Fragmentation von Molekülen

Abschnitt 2.1 behandelte die auftretenden Effekte bei der Wechselwirkung von intensiven Lichtfeldern mit Atomen. Alle diese Effekte finden in gleicher Weise in Molekülen ihre Anwendung, gestalten sich aber aufgrund des komplexeren Aufbaus ungleich schwieriger. Bei der Berechnung der Molekülpotentiale wurden der Einfachheit halber Einflüsse durch Vibration und Rotation des Moleküls vernachlässigt. Für eine Beschreibung der bei der Anregung ablaufenden Prozesse sind diese aber unerlässlich. Deshalb sollen sie an dieser Stelle qualitativ diskutiert werden. Zusätzlich treten weitere molekülspezifische Effekte auf, die in dieser Form bei Atomen nicht zu finden sind. Diese sollen im Folgenden ebenfalls beschrieben werden.

### 2.3.1 Das Frank-Condon-Prinzip

Die in Abschnitt 2.2 errechneten Potentialkurven sind abhängig vom Abstand der beiden Kerne. Im Molekül handelt sich aber nicht um einzelne Zustände, sondern die elektronischen Zustände spalten sich auf in verschiedene Vibrationsmoden<sup>2</sup>. Wird ein Photon nun von einem Elektron absorbiert, so wird dieses in einen höheren elektronischen Zustand angehoben. In den meisten Fällen ist ein solcher Übergang jedoch ebenfalls verbunden mit einem Wechsel des Schwingungszustandes. Die genaue Energie und damit auch die Erwartungswerte des Kernabstandes, wie sie Abb.2.2 entnommen werden können, setzen sich also zusammen aus einem Beitrag des elektronischen Zustandes sowie des Vibrationszustandes:

$$E_{ges} = E_{elek} + E_{vibr}.$$

Das *Frank-Condon-Prinzip* trifft nun, aufbauend auf der Born-Oppenheimer-Näherung, Aussagen darüber, welcher dieser Übergänge mit welcher Wahrscheinlichkeit einhergeht. Es macht in anschaulicher Weise Gebrauch von der Tatsache, dass die Elektronenbewegung im Vergleich mit der Kernbewegung schnell erfolgt. Während eines elektronischen Übergangs werden sich Lage und Geschwindigkeit der Kern-Koordinaten nicht merklich ändern. Deshalb erfolgen elektronische Übergänge im Potentialdiagramm also senkrecht. In den meisten Fällen ist der Gleichgewichtskernabstand im elektronisch höheren Zustand größer, so dass mehrere eng beieinander liegende, höhere Schwingungszustände besetzt werden (siehe Abb.2.3(a)). In Kapitel 2.5 werden wir auf diese Besetzung zurückkommen und uns mit den Auswirkungen beschäftigen.

---

<sup>2</sup>Es treten auch Rotationsmoden auf, welche aber in diesem Zusammenhang nicht weiter berücksichtigt werden.

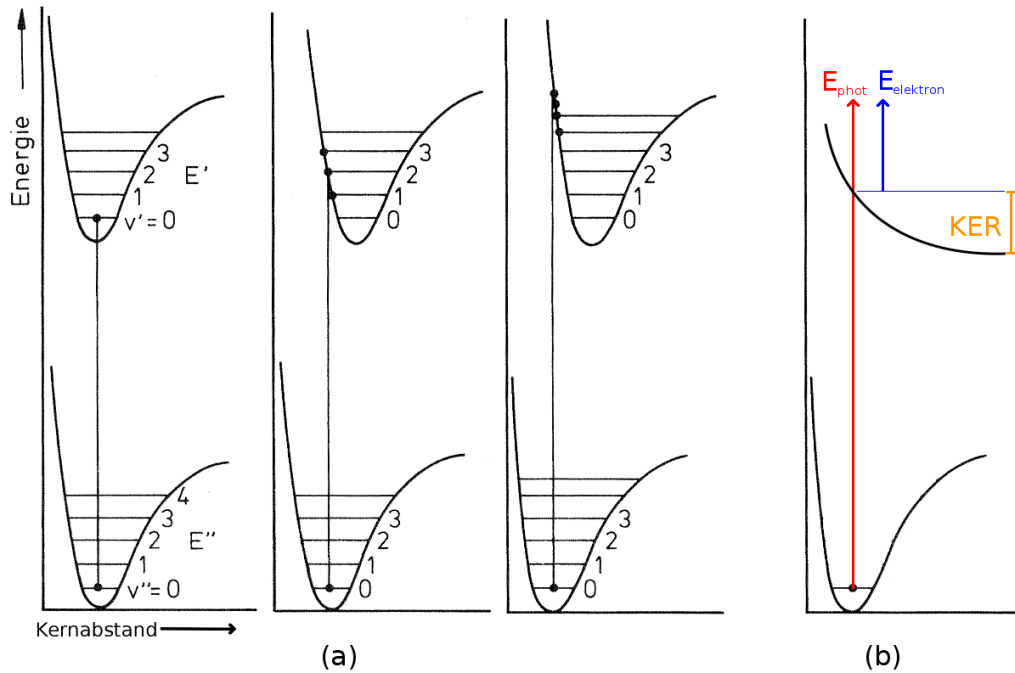


Abbildung 2.3: (a) Illustration des Frank-Condon-Prinzips. Elektronische Anregungen erfolgen im Potentialschema senkrecht, es werden verschiedene Vibrationsmoden besetzt. (b) Energieverteilung auf Elektron und Restionen bei Dissoziation eines Moleküls (Quelle: [Hak02] modifiziert).

### 2.3.2 Moleküldissoziation und Coulomb-Explosion

Während in Atomen lediglich die Elektronen in gebundenen Zuständen vorliegen, kommt in Molekülen noch die Kernbindung hinzu, bei der es sich um ein Resultat der Dichteverteilung der Valenzelektronen handelt. Eine Veränderung dieser Dichteverteilung, wie sie zwangsläufig bei einer Anregung oder gar einer Ionisation auftritt, kann also diese Kernbindung schwächen. Darin besteht ein wesentlicher Unterschied zum Atom, das Molekül kann in seine atomaren Bestandteile auseinander brechen, man sagt, es dissoziiert. Die Absorption eines Photons hebt das Molekül in ein energetisch höheres Niveau an. Es können nun zwei Möglichkeiten auftreten. Das Molekül kann erneut in einem stabilen Zustand landen, in dem es dann gebunden vorliegt. Auf der anderen Seite muss es sich nicht um einen stabilen Zustand handeln. So weist beispielsweise die grüne Potentialkurve des Zustandes ( ${}^2\Pi_u$ ) $N_2^{3+}$  in Abb. 2.2 kein stabiles Minimum auf. Wenn das Molekül diesen Zustand einnimmt, liegt ein gewisser Kernabstand vor, je nach Zustand aus dem heraus die Anregung erfolgte. Ohne ein Minimum des Potentials wird das Molekül nun dem Potentialverlauf folgen; das wiederum bedeutet, dass sich der Kernabstand vergrößert und es kommt zur Dissoziation in die einzelnen Fragmente  $N^{2+}$  und  $N^+$ . Gleiches trifft zu, wenn

der Zustand zwar ein lokales Minimum besitzt, die potentielle Energie nach Erreichen des Zustandes jedoch genügt, um die Potentialbarriere zu überwinden, wie im Falle des  $N_2^{2+}(d^3\Pi_g)$  Zustandes.

In den meisten Fällen wird das Molekül in zwei geladene Atome zerfallen, man spricht dann von der sogenannten *Coulomb-Explosion*: die gleichgeladenen Teilchen werden sich gemäß der Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig abstoßen. Die Stärke dieser Abstoßung ist dabei empfindlich abhängig vom Abstand der beiden Kerne zum Zeitpunkt der Absorption des letzten Photons. Die überschüssige Energie wird vom Elektron übernommen und hinweg getragen. Die Differenz zwischen Endzustandsenergie und Energie beim Besetzen des fragmentierenden Zustandes wird als *Kinetic Energy Release* (KER) bezeichnet. Es stellt ein Maß dar für die kinetische Energie, welche den geladenen Atomen bereit gestellt wird. Umgekehrt lässt sich bei bekanntem Potentialverlauf aus der kinetischen Energie der Teilchen bestimmen, bei welchem Kernabstand die Fragmentation stattgefunden hat. Dies macht man sich insbesondere in Pump-Probe-Messungen zunutze. Abb. 2.3(b) macht die Verteilung der Photonenenergie auf die Reaktionsfragmente grafisch deutlich.

## 2.4 Molekülausrichtung in Laserfeldern

Ein weiterer Punkt, der die Interaktion von Laserfeldern mit Molekülen deutlich von der mit Atomen unterscheidet, ist ihre Fähigkeit, sich räumlich nach dem Feld auszurichten. In Falle von zweiatomigen Molekülen und linear polarisiertem Laserlicht bedeutet dies, dass die Molekülachse einen bestimmten Winkel mit der Polarisationsrichtung einschließt. Dieser Vorgang ist ein Resultat des Umstandes, dass innerhalb des Moleküls verschiedene Rotationszustände angeregt werden, aus deren Überlagerung sich schlussendlich periodisch eine nicht-isotrope Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt. Dieser Umstand ist deshalb so interessant, da der Reaktions- bzw. Ionisationspfad, den ein Molekül nimmt, maßgeblich von der Ausrichtung des Moleküls abhängig ist.

Im Rahmen dieses Experimentes wurden die Moleküle erst durch die Interaktion mit dem FEL-Licht ausgerichtet. Rotationen eines gesamten Moleküls finden auf der Zeitskala von Nanosekunden statt, wohingegen elektronische Anregungen lediglich Atto- bis Femtosekunden benötigen. Die Emissionsrichtung der Fragmente nach dem Zerfall spiegelt damit direkt die Molekülausrichtung im Laserfeld wieder. Später wird es damit möglich sein, Anregungswege nachzuvollziehen.

Eine genaue Auseinandersetzung mit diesen Prozessen kann in [Sei95] und [Sei99] gefunden werden. In diesem Abschnitt soll lediglich die diesem Prozess zugrunde liegende Rabi-Formel am Beispiel eines Zwei-Niveau-Systems hergeleitet werden und dann phänomenologisch auf allgemeine Moleküle ausgeweitet werden.

### 2.4.1 Herleitung der Rabi-Formel

Zu Beginn betrachten wir ein System, bestehend aus zwei Zuständen, dessen Besetzung vollständig im energetisch niedrigeren Zustand 1 vorliegt. Wird dieses System nun einem Laserfeld ausgesetzt, so kann es mittels Absorption zu Anregungen in Zustand 2 kommen und im Weiteren zu stimulierter Emission, welche das System aus Zustand 2 wieder in Zustand 1 überführt<sup>3</sup>. Um nun die zeitliche Entwicklung dieser Zustände zu bestimmen, nutzen wir die zeitabhängige Störungstheorie [Atk05]:

$$H\Psi = i\hbar \frac{\delta\Psi}{\delta t}. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\Psi$  die Wellenfunktion des Systems passend zum Gesamthamiltonoperator  $H$ . Der Idee der Störungstheorie folgend lässt sich dieser als eine Summe aus dem Teilhamilton des ungestörten Systems  $H^{(0)}$  und einen Operator, welcher die zeitabhängige Störung verkörpert, darstellen:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}(t). \quad (2.9)$$

Um nun die zeitabhängige Besetzung der Zustände zu erhalten, müssen die Wellenfunktionen des Gesamthamiltonoperators  $H$  ermittelt werden. Aus

$$H^{(0)}\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)} \quad (2.10)$$

sind die Lösungen des ungestörten Systems mit den zugehörigen Eigenenergien  $E_n^{(0)}$  bereits bekannt. Deren Zeitabhängigkeit ergibt mit dem bekannten Zeitentwicklungsoperator zu

$$\Psi_n^{(0)}(t) = \Psi_n^{(0)} e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar}. \quad (2.11)$$

In Gegenwart der Störung  $H^{(1)}(t)$  kann man die Gesamtwellenfunktion darstellen als eine Superposition dieser Basisfunktionen mit ebenfalls zeitabhängigen Koeffizienten:

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1^{(0)}(t) + a_2(t)\Psi_2^{(0)}(t). \quad (2.12)$$

Damit haben wir quasi das Ziel erreicht, denn die Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$ , bzw. deren Absolutquadrate spiegeln die Wahrscheinlichkeit wieder, das System zu einem bestimmten Zeitpunkt im jeweiligen Zustand anzutreffen. Um diese nun exakt zu bestimmen, setzt man die Gleichungen (2.9), (2.11) und (2.12) in Gleichung (2.8) ein. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} a_1 H^{(1)}(t) e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} |1\rangle + a_2 H^{(1)}(t) e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} |2\rangle \\ = i\hbar \dot{a}_1 |1\rangle e^{-iE_1^{(0)}t/\hbar} + i\hbar \dot{a}_2 |2\rangle e^{-iE_2^{(0)}t/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

---

<sup>3</sup>Der Einfachheit halber wird die spontane Emission an dieser Stelle vernachlässigt. Im Rahmen dieses Experiments stellt sie aufgrund der hohen Intensitäten auch keinen signifikanten Beitrag dar.

Multipliziert man hier von links mit dem Bra-Vektor  $\langle 1|$  bzw.  $\langle 2|$ , so erhält man zwei gekoppelte Differentialgleichungen in Abhängigkeit der Matrixelemente  $H_{ij}^{(1)} = \langle i|H^{(1)}(t)|j\rangle$ . In der Störungstheorie nimmt man gewöhnlich an, dass sich für die diagonalen Elemente Null ergibt. Damit ergibt sich für die Differentialgleichungen

$$\dot{a}_1 = \frac{1}{i\hbar} a_2 H_{12}^{(1)}(t) e^{-i\omega_{21}t} \quad \text{und} \quad \dot{a}_2 = \frac{1}{i\hbar} a_1 H_{21}^{(1)}(t) e^{i\omega_{21}t}, \quad (2.14)$$

wobei  $\omega_{21}$  über  $\hbar\omega_{21} = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$  definiert ist.

Als Beispiel gehen wir von einer konstanten Störung aus, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  eingeschaltet wird. Dann ist

$$H_{12}^{(1)}(t) = \hbar V$$

und  $H_{21}$  sein komplex konjugiertes Gegenstück. Setzt man die beiden Differentialgleichungen nun ineinander ein und nutzt als Startbedingung den Umstand, dass zum Zeitpunkt  $t = 0$  das System sich vollständig in Zustand 1 befand, so folgt für die Besetzungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} a_1(t) &= \left( \cos \Omega t + i \frac{\omega_{21}}{2\Omega} \sin \Omega t \right) e^{-\frac{1}{2}i\omega_{21}t} \\ a_2(t) &= -i \frac{V}{\Omega} \sin \Omega t \cdot e^{\frac{1}{2}i\omega_{21}t} \end{aligned} \quad (2.15)$$

mit der sogenannten Rabi-Frequenz

$$\Omega = \frac{1}{2}(\omega_{21}^2 + 4V^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.16)$$

Der quadrierte Absolutbetrag von  $a_2(t)$  wiederum liefert als bekannte *Rabi-Formel* die Wahrscheinlichkeit, das System nach einer Zeit  $t$  im Zustand 2 zu finden:

$$P_2(t) = \left( \frac{4V^2}{\omega_{21}^2 + 4V^2} \right) \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{21}^2 + 4V^2)^{\frac{1}{2}} t. \quad (2.17)$$

Wie man sieht, werden sowohl die Frequenz, mit der die Wahrscheinlichkeit oszilliert, als auch das erreichbare Maximum derselben bestimmt durch das Verhältnis von Anregungsfrequenz  $\omega_{21}$  zur Stärke der Störung  $V$ .

## 2.4.2 Überlagerung von Rotationsmoden

Um nun die Relevanz des Rabi-Mechanismus für die räumliche Ausrichtung eines Moleküls zu verstehen, betrachten wir noch einmal, was bei der Interaktion mit dem Laserfeld passiert. Durch das eintreffende Photon wird eine elektronische Anregung induziert. Dabei können aber ebenfalls Änderungen in anderen Freiheitsgraden auftreten. Das vom FEL gelieferte Licht ist linear polarisiert. Laut den Dipolauswahlregeln kann es bei elektronischen Übergängen ebenfalls zu einer Änderung der Rotationsquantenzahl  $J_0$  mit  $\Delta J = 0, \pm 1$  kommen.

Da es nun in einem Molekül für jeden elektronischen Zustand eine Vielzahl an möglichen Rotationsmoden gibt, kommt es durch den Rabi-Mechanismus zu einer Überlagerung dieser Moden. Der tatsächliche Zustand lässt sich also, wie im vorangehenden Abschnitt diskutiert, als eine Superposition von Rotationsmoden darstellen, deren Koeffizienten wiederum die Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände liefern.

An dieser Stelle ist wichtig, anzumerken, dass eine solche Besetzung einer Rotationsmode nicht bedeutet, dass das Molekül in einer bestimmten räumlichen Richtung ausgerichtet ist oder sich mit einer bestimmten Frequenz um eine gewisse Rotationsachse dreht. Vielmehr ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit um die Rotationsachse isotrop verteilt. Erst die Superposition von mehreren Rotationsmoden, also die Bildung eines Rotationswellenpaketes ändert dies. Dann nämlich wird es Zeitpunkte geben, zu denen sich die verschiedenen beteiligten Rotationsmoden konstruktiv verstärken und es in einer bestimmten Richtung eine besonders hohe Wahrscheinlichkeit für eine entsprechende Ausrichtung gibt. Ist dieser Zeitpunkt überschritten, zerläuft das Wellenpaket wieder hin zu einer nahezu isotropen Verteilung, bis es erneut zu einem Interferenzmaximum kommt.

Es ist also nicht so, dass man aus einer Menge an Molekülen einige misst, welche zu einem bestimmten Zeitpunkt alle gleich ausgerichtet sind, sondern so, dass man für jedes einzelne Molekül mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine gewisse Ausrichtung misst. Aus der Statistik aller Moleküle lässt sich dann direkt auf das Quadrat der Wellenfunktion aller Mitglieder des Ensembles schließen.

## 2.5 Pump-Probe Experimente

Typischerweise laufen chemische Reaktionen auf einer Zeitskala von Femtosekunden ab. Um den zeitlichen Ablauf eines solchen Prozesses beobachten (und vielleicht sogar optisch kontrollieren) zu können, kommt sehr häufig das erstmals Anfang der 1990 Jahre von Zewail [Zew94] vorgeschlagene Pump-Probe-Prinzip zum Einsatz, das im folgenden erläutert werden soll. In solchen Messungen werden zwei um eine Zeitdifferenz  $\Delta$  voneinander getrennte Lichtpulse auf ein zu untersuchendes Target gelenkt. Der erste, sogenannte Pumpimpuls dient dazu, das Target zu präparieren und in den zu untersuchenden Zustand zu bringen. Dieser Zustand wird dann zeitlich propagieren, bis der zweite Puls eine weitere Anregung initiiert. Der resultierende Endzustand ist dann abhängig vom zeitlichen Verlauf des präparierten Zustandes und damit sensibel gegenüber der zeitlichen Differenz  $\Delta$  der beiden Lichtpulse. Der zweite Lichtpuls ermöglicht also das Abfragen (engl. *Probing*) des momentanen Zustandes. Üblicherweise wird die Zeitdifferenz periodisch durchlaufen, um über mehrere solche Aufnahmen so etwas wie eine "Filmaufnahme" des Prozesses rekonstruieren zu können. Oftmals werden nicht zwei unterschiedliche Lichtquellen eingesetzt, sondern der Lichtstrahl einer einzelnen Quelle wird in zwei Teilpulse zerlegt, von denen



der eine Puls eine um einen einstellbaren Betrag längere Wegstrecke durchlaufen muss, wie dies beispielsweise in einem Michelson-Interferometer der Fall ist. Der im Rahmen dieser Arbeit genutzte Aufbau wird in Kap. 3.2.4 näher erläutert.

Was wird nun im Falle eines zweiatomigen Moleküls von einer solchen Pump-Probe-Messung erwartet? Dies soll nun anschaulich am Beispiel des Wasserstoff-Moleküls  $D_2$  diskutiert werden. Zunächst einmal liegt das Molekül im Grundzustand vor. Bei seiner Kern-Wellenfunktion  $\phi$  handelt es sich also um einen Eigenzustand des entsprechenden Potentials  $V$ . Der Pumpstrahl soll den zu untersuchenden Molekülzustand herstellen. In diesem Fall handelt es sich dabei um das einfach ionisierte Molekül  $D_2^+$ . Abb. 2.4 zeigt die Potentialkurven des Moleküls und seiner Ionisationszustände. Daraus geht hervor, dass bei passender Energie der Pumpstrahl das im Grundzustand vorliegende Molekül einfach ionisiert. Im Diagramm entspricht das einem Übergang innerhalb des Frank-Condon Regimes senkrecht nach oben, ohne dass der Kernabstand sich ändert.

Nun wird durch das plötzliche Entfernen eines Elektrons dieses Potential verändert, insbesondere wird sich in den meisten Fällen der Gleichgewichtskernabstand ändern, so dass die Wellenfunktion  $\phi$  nicht mehr länger eine Eigenfunktion dieses neuen Potentials  $V'$  darstellt. Stattdessen lässt sich die Wellenfunktion  $\phi$  als eine Linearkombination der verschiedenen Vibrationsmoden  $\theta_i$  darstellen. Wie schon bei den Rotationsmoden diskutiert, werden diese verschiedenen Moden zusammen ein Wellenpaket bilden, dessen Schwerpunkt nun innerhalb des Potentialtopfes zu oszillieren beginnt. Aus dem Produkt von Wellenfunktion und Vibrationseigenzustand  $\langle J|\Phi\rangle$  lässt sich zu jedem Zeitpunkt die aktuelle Besetzungswahrscheinlichkeit der einzelnen Vibrationszustände bestimmen. Mit fortschreitender Zeit werden die verschiedenen Bestandteile der Wellenfunktion konstruktiv interferieren. Zu diesen Zeitpunkten weist das Wellenpaket kurzzeitig ein Maximum auf, das jedoch nach kurzer Zeit wieder zerläuft. Klassisch kann man sich dies als eine Kugel vorstellen, welche entsprechend dem Frank-Condon-Prinzip an einem erhöhten Punkt des Potentials losgelassen wird und nun beginnt, innerhalb des Potentialtopfes hin und her zu schwingen. Trifft nun ein weiteres Photon auf das bereits angeregte Molekül, wird es dieses weiter anregen oder ionisieren, also in Abb. 2.4 weiter senkrecht nach oben tragen, bis schlussendlich ein instabiler Zustand besetzt wird. Die Teilchenbewegung führt nun aber dazu, dass je nach Zeitpunkt dieser letzten Absorption der Endzustand in unterschiedlichem Kernabstand erreicht wird. Das wiederum beeinflusst das Kinetic Energy Release der zu messenden Molekülfragmente. Man würde also erwarten, in Abhängigkeit des zeitlichen Versatzes von Pump- und Probepuls eine Oszillation der kinetischen Energie der atomaren Wasserstoffionen zu beobachten. Dabei zeichnet sich der Zeitpunkt aus, an dem die ursprüngliche Wellenfunktion wieder hergestellt wurde, bevor sie wieder zerläuft.

All dies geschieht unter der Annahme, dass der erste angeregte bzw. ionisierte Zustand gebunden ist. Nun kann es aber je nach Energie des Pumpimpulses durchaus passieren, dass die Anregung in einen nicht-gebundenen Zustand erfolgt. In diesem

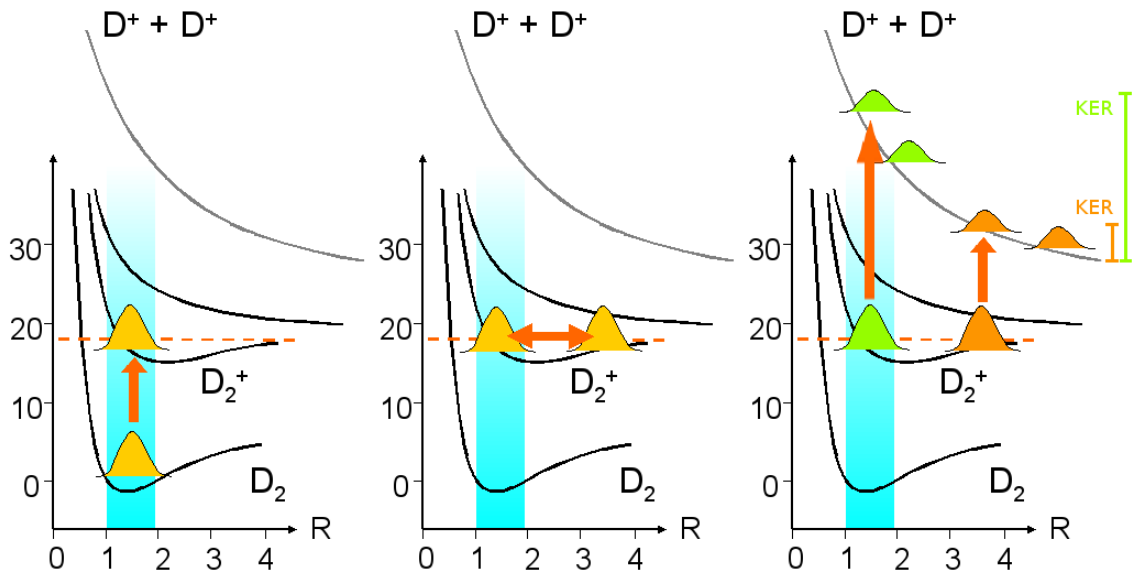


Abbildung 2.4: Pump-Probe-Messungen am  $D_2$  Molekül: (a) das Molekül wird einfach ionisiert. (b) Das Wellenpaket oszilliert innerhalb des neuen Potentialtopfes. (c) Je nach aktuellem Kernabstand - hier durch unterschiedliche Farben angedeutet - führt die zweite Ionisation zu unterschiedlichen KER-Werten. Der blau unterlegte Bereich kennzeichnet das Frank-Condon-Regime. Quelle: [Feu07] modifiziert.

Fall wird zwar keine Oszillation beobachtet, eine Zeitabhängigkeit des Kinetic Energy Releases wird aber natürlich trotzdem beobachtet werden.

## 2.6 Autokorrelation

Die dynamischen Prozesse innerhalb eines Atoms oder Moleküls spielen sich auf einer Zeitskala von Femto- bis Attosekunden ab. Solche Prozesse lassen sich nur dann beobachten, wenn die zum Einsatz kommenden Lichtpulse ebenfalls maximal eine zeitliche Pulsbreite ähnlicher Größenordnung aufweisen. Die Autokorrelation, also die Überlagerung eines Lichtpulses mit sich selbst, stellt eine einfache Methode dar, solche ultrakurzen Lichtimpulse zu vermessen. Der experimentelle Aufbau einer solchen Autokorrelationsmessung gleicht zum Teil dem des Pump-Probe-Prinzips. Deshalb würde man erwarten, bei Pump-Probe-Messungen ähnliche Effekte wie die stark erhöhte Intensität bei Null Delay der Strahlen beobachten zu können. Ein Teil dieser Effekte soll im folgenden beschrieben und hergeleitet werden. Dabei wird vom allgemeinsten Ansatz der interferometrischen Autokorrelation ausgegangen und dann sukzessiv das im Rahmen dieses Experiments relevante Prinzip erarbeitet.

### 2.6.1 Interferometrische Autokorrelation

Eine der einfachsten Formen eines Aufbaus zur Autokorrelationsmessung stellt das Michelson-Interferometer dar. Ein Lichtstrahl wird mittels eines Strahlteilers in zwei Teilstrahlen zerlegt. Bevor diese Teilstrahlen wieder zusammengefügt werden, durchlaufen sie unterschiedlich lange Wegstrecken und es kommt zu einem zeitlichen Versatz der Strahlen. Je nach Größe dieses „Delays“  $\Delta$  kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz. Der resultierende Puls, bei dessen Feld es sich um eine einfache Überlagerung der Teilfelder  $E_1(t) + E_2(t - \Delta)$  handelt, wird nun anhand eines nicht-linearen Prozesses ausgemessen, welcher sich proportional zur n-ten Potenz der Intensität verhält. Der Parameter n wird auch Ordnung genannt. In unserem Fall handelt es sich bei dem Detektor um das Atom oder Molekül, welches durch den FEL-Strahl ionisiert wird. Wie in Kapitel 2.1 behandelt wurde, ist die Ionisationsrate eines Zerfallskanals proportional zur Intensität hoch der Photonenzahl, welche sich also hier als die Ordnung n herausstellt. Man definiert die sogenannte Autokorrelationsfunktion  $I_{IAC}$ , welche proportional zur Zählrate ist. Unter der Annahme, dass die beiden Teilstrahlen die gleiche Intensität besitzen, ergibt sich für diese:

$$I_{IAC}^{(n)}(\Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} [|E(t) + E(t + \Delta)|^2]^n dt. \quad (2.18)$$

Dieses überlagerte Signal ist es nun, welches am Atom als Detektor nachgewiesen wird. Aus ihm werden nun die relevanten Parameter des zugrunde liegenden Lichtpulses extrahiert.

Die Amplitude dieses Signals hat ihr Maximum bei  $I_{IAC}^{(n)}(\Delta = 0)$ . Für sehr große Laufzeitdifferenzen hingegen tragen zwei zeitlich weit auseinander liegende einzelne Pulse zu  $I_{IAC}^{(n)}$  bei, es liegt ein konstantes Untergrundsignal vor. Mit dem Verhältnis  $\frac{I_{IAC}^{(n)}(\Delta=0)}{I_{IAC}^{(n)}(\Delta \rightarrow \infty)}$  haben wir also ein Maß, um den Überlapp der beiden Pulse zu bestimmen und letztendlich daran auch die Halbwertbreite des Autokorrelationssignals zu ermitteln. Um dieses Verhältnis nun zu bestimmen, nutzen wir für das Feld E den allgemeinen Ansatz:

$$E(t) = A(t) \cdot Re(e^{i\omega t}). \quad (2.19)$$

$A(t)$  stellt dabei die eigentliche Pulsform dar, welche mit einer schnell oszillierenden Trägerwelle multipliziert wird. Dieser Ansatz wird nun in Gleichung (2.18) eingesetzt. Einfaches Ausmultiplizieren und sortieren der einzelnen Faktoren liefert für das Verhältnis von Hauptsignal zu Hintergrundsignal

$$\frac{I_{IAC}^{(n)}(\Delta = 0)}{I_{IAC}^{(n)}(\Delta \rightarrow \infty)} = 2^{2n-1}. \quad (2.20)$$

Für einen Prozess zweiter Ordnung erwartet man also ein Verhältnis von 8 zu 1. Zu beachten ist, dass diese Erwägung noch unabhängig von der Pulsform ist, welche bis hier noch nicht einging.

Bei der interferometrischen Autokorrelation handelt es sich um die allgemeinste Korrelationsfunktion, da hier das Maximum an Informationen über den zugrunde liegenden Lichtpuls gewonnen werden kann. Beispielsweise ist nur im interferometrischen Autokorrelationssignal die komplette Phaseninformation enthalten. Im nächsten Abschnitt wird erläutert werden, wie es zum Verlust von Information kommen kann und in welcher Weise sich dieser Verlust auswirkt.

### 2.6.2 Intensitätsautokorrelation

Um die interferometrische Autokorrelation in der oben beschriebenen Form überhaupt ausmessen zu können, muss die Apparatur hohe Ansprüche an die zeitliche Auflösung erfüllen. Die beiden Teilstrahlen müssen bis hinunter zu Gangunterschieden in der Größenordnung einer halben Wellenlänge unterscheidbar bleiben. In Rahmen dieser Arbeit wurden Photonenenergien von 46 und 38 eV genutzt, das entspricht einer benötigten zeitlichen Auflösung von weniger als  $0,1\text{fs}$ . Ist der Detektor bzw. die Messapparatur nicht in der Lage, solche schnell ablaufenden Prozesse voneinander zu trennen, tritt ein Mittelungsprozess ein, der die einzelnen Signale „verschmiert“. Das soll am Beispiel eines Prozesses zweiter Ordnung näher ausgeführt werden. Ausgehend von einem Prozess zweiter Ordnung setzen wir den Ansatz (2.19) in Gleichung (2.18) ein, dann ergibt dies:

$$I_{\text{IAC}}^{(2)}(\Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} [A(t)^2 + A(t)A(t+\Delta)(e^{i\omega t} + e^{i\omega(t-\Delta)}) + A(t+\Delta)^2]^2 dt. \quad (2.21)$$

Einfaches Ausmultiplizieren liefert verschiedene Faktoren, die mit einem Koeffizienten von  $e^{i\omega t}$  oder auch  $e^{2i\omega t}$  versehen sind. An dieser Stelle greift der Mittelungsprozess: diese Faktoren und mit ihnen jegliche Phaseninformation fallen komplett weg. Für einen Prozess zweiter Ordnung erhält man so nach dem Mittelungsprozess statt Gleichung (2.21)

$$\langle I_{\text{IAC}}^{(2)}(\Delta) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)^4 dt + 2 \int_{-\infty}^{\infty} E(t)^2 E(t+\Delta)^2 dt. \quad (2.22)$$

Es ist leicht zu erkennen, dass zusätzlich zum Phaseninformationsverlust auch das Hauptsignal abgeschwächt wird. Setzt man für  $\Delta$  Null bzw. unendlich ein, so ergibt sich ein Verhältnis von 3 zu 1. Abb. 2.5(b) macht dies noch einmal grafisch klar. Für Prozesse höherer Ordnung wird dieses Verhältnis natürlich größer ausfallen. So findet man bei Ausmultiplizieren von Gleichung (2.22) mit der Ordnung 3 ein Verhältnis von 10 zu 1, bei Prozessen vierter Ordnung sogar 35 zu eins. Prozesse dieser Ordnung haben allerdings nur einen sehr geringen Wirkungsquerschnitt und sind bei momentan zugänglichen Intensitäten nicht zu beobachten.

Desweiteren sei an dieser Stelle angemerkt, dass solch ein Verhältnis von 3 zu 1 für einen Zwei-Photonen-Prozess nur dann nachgewiesen werden kann, wenn die beiden

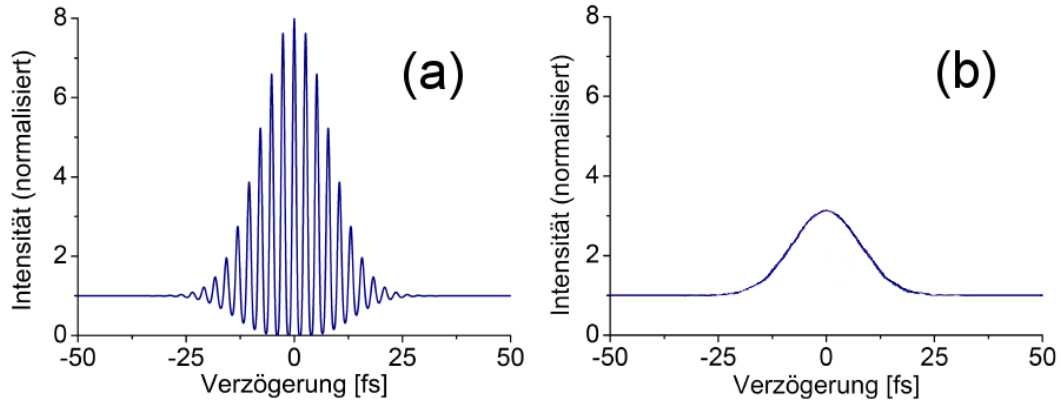


Abbildung 2.5: (a) Autokorrelationsprofil für einen Prozess zweiter Ordnung mit einem Puls von 10 fs Länge. Gemäß Glch. (2.20) besteht ein Verhältnis von 8 zu 1 zwischen Hauptsignal und Untergrund. (b) Intensitätsautokorrelation bei kollinearem Strahlverlauf. Das Verhältnis sinkt auf 3 zu 1.

Teilstrahlen tatsächlich kollineare Wegstrecken durchlaufen. Wie in Kap. 3.2 klar werden wird, wurde im Rahmen dieses Experimentes aber eine Strahlkreuzungsgeometrie genutzt. Die Auswirkungen auf die Signalstärke werden dann in Kap. 4.2 diskutiert werden.

Abschließend soll auf einen für die Impulscharakteristik wichtigen Aspekt hingewiesen werden. Um eine Aussage über die Pulslänge des zugrunde liegenden Lichtpulses treffen zu können, bedarf es einer nicht-linearen Intensitätsabhängigkeit mindestens 2. Ordnung. Anschaulich lässt sich mit Hilfe des Faltungssatzes klar machen. Für einen linearen Prozess gilt:

$$I_{\text{IAC}}^{(1)}(\Delta) = \int_{-\infty}^{\infty} [|E(t) + E(t + \Delta)|^2]^1 dt. \quad (2.23)$$

Nach Anwendung des Faltungssatzes erhält man:

$$\begin{aligned} F(I_{\text{IAC}}) &= F(\text{const}) + [\tilde{E}(-\omega)\tilde{E}^*(-\omega) + \tilde{E}^*(\omega)\tilde{E}(\omega)] \\ &= F(\text{const}) + I(-\omega) + I(\omega) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Im letzten Ausdruck ist  $\Delta$  nicht länger enthalten. Eine lineare Intensitätsabhängigkeit besitzt also keinerlei Informationen über das zeitliche Profil mehr.



## 3 Der experimentelle Aufbau

Um die im vorherigen Kapitel besprochenen nicht-linearen Effekte bei der Ionisation und Fragmentation von Molekülen beobachten zu können, sind Intensitäten notwendig, wie sie heutzutage im Röntgenbereich nur von Hohen-Harmonischen-Quellen [Sek04] sowie von Freien-Elektronen-Lasern bereitgestellt werden können. Der erste Teil dieses Kapitels widmet sich deshalb den zugrunde liegenden Mechanismen eines FELs, wie dem SASE-Prinzip, sowie dem Aufbau des Freie-Elektronen-LASer in Hamburg (FLASH) im speziellen [DTF02]. Der zweite Abschnitt befasst sich dann mit dem Aufbau des eigentlichen Messinstrumentes, eines sogenannten Reaktionsmikroskops, welches eine koinzidente Erfassung aller am Prozess beteiligten Teilchen und damit eine kinematisch vollständige Analyse der Reaktion ermöglicht. Im letzten Abschnitt schließlich werden das Datenaufnahmesystem, die Bestimmung der Impulse sowie die Auflösung der Messapparatur behandelt.

### 3.1 Der FEL und sein Wirkungsprinzip

Beim FLASH handelt es sich um eine Röntgenquelle im XUV-Bereich, die ein Photonenenergiespektrum von 20-200 eV abdeckt. In gewöhnlichen optischen Lasern werden verschiedene Medien als Energiereservoir genutzt, um mittels des Prinzips der stimulierten Emission eine Verstärkung der einlaufenden Lichtwelle hervorzurufen. In FELs wird als verstärkendes Medium ein relativistischer Elektronenstrahl benutzt. In diesem sind die Elektronen frei, so dass der Energieaustausch nicht, wie in gewöhnlichen Lasern, zwischen zwei gebundenen Zuständen erfolgt. Damit kann die emittierte Wellenlänge kontinuierlich variiert werden. Der Aufbau gliedert sich in zwei maßgebliche Komponenten: die Elektronenquelle und der Linearbeschleuniger stellen gemeinsam relativistische Elektronenpakete bereit und legen deren Parameter fest. Sie werden im zweiten Teil dieses Abschnitts behandelt. Der erste Teil widmet sich dem Herzstück eines FELs, dem Undulator. Hier wird das emittierte Licht erzeugt und durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Laserfeld verstärkt. Seine Funktionsweise und die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten werden im folgenden diskutiert.

### 3.1.1 Der Undulator und das SASE-Prinzip

Auf der Suche nach Möglichkeiten, Synchrotronstrahlung intensiver zu machen und stärker zu bündeln, kam schon früh die Überlegung auf, eine periodische Anordnung von Magneten wechselnder Polarität zu nutzen, einen sogenannten Undulator, wie er exemplarisch in Abb. 3.1 dargestellt ist. Ein Elektronenstrahl fliegt entlang der y-Achse und tritt in den Bereich des alternierenden Magnetfeldes ein, wo dann die Lorentzkraft die Ladungen senkrecht zu Feld- und Flugrichtung, also entlang der x-Achse, auslenkt. Die Elektronen werden auf eine sinusförmige Trajektorie gezwungen, deren Periodizität sich aus dem Abstand der Magnete gleicher Polarität  $\lambda_u$  ergibt. Unter Berücksichtigung der relativistischen Effekte sowie der Dopplerverschiebung gilt:

$$x(y) = \lambda_u \cdot K \cdot \cos\left(2\pi \frac{y}{\lambda_u}\right) \quad \text{mit} \quad K = \frac{\lambda_u e B}{2\pi m_e c}. \quad (3.1)$$

Dabei ist  $K$  der sogenannte *Undulatorparameter*, welcher ein dimensionsloses Maß darstellt für die Stärke der Ablenkung, welche ein Teilchen der Masse  $m_e$  und der Ladung  $e$  innerhalb des Magnetfeldes  $B$  erfährt. Für Undulatoren gilt üblicherweise  $K \leq 1$ <sup>1</sup>. Entsprechend den Gesetzen der Elektrodynamik werden die so transversal beschleunigten Elektronen nun beginnen, Photonen abzustrahlen. Mit Gleichung (3.1) ergibt sich die Kohärenzbedingung der Undulatorstrahlung:

$$\lambda = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2}\right). \quad (3.2)$$

Die Wellenlänge hängt also maßgeblich von der Elektronenenergie (enthalten im Faktor  $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ ) und der Undulatorperiode  $\lambda_u$  ab<sup>2</sup>.

In Synchrotrons weisen Undulatoren üblicherweise eine Länge von wenigen Metern auf. Dort dienen sie der Strahlerzeugung und zeichnen sich durch eine Verbesserung der Strahlbündelung sowie der Intensität gegenüber früheren Speicherringmodellen aus. Dagegen soll, wie bereits erwähnt, in FELs das relativistische Elektronenpaket für das Lichtfeld die Funktion eines verstärkenden Mediums erfüllen. In erster Näherung ist diese Verstärkung abhängig von der Dauer der Interaktion zwischen Medium und Lichtfeld. Es bedarf also einer möglichst langen Strecke, auf der das Paket mit dem Lichtfeld wechselwirken kann. Zu diesem Zweck sind Undulatoren in FELs um ein Vielfaches länger. So setzt sich der Undulator am FLASH zum Zeitpunkt dieser Arbeit aus sechs Segmenten a 4,7 m zusammen, deren Magnete mit einer Periode von  $\lambda_u = 27,3 \text{ mm}$  die Polarität wechseln. So kommt es zu einem Energieaustausch zwischen Elektronen und Lichtfeld.

<sup>1</sup>Größere Werte für  $K$  werden den sogenannten Wiggeln zugeschrieben, die sich vom Undulator durch eine größere Ablenkung der Elektronen sowie durch ihre Strahlcharakteristik unterscheiden.

<sup>2</sup>Eine genauere Herleitung der diesbezüglichen Formeln kann in [Leo87] gefunden werden.



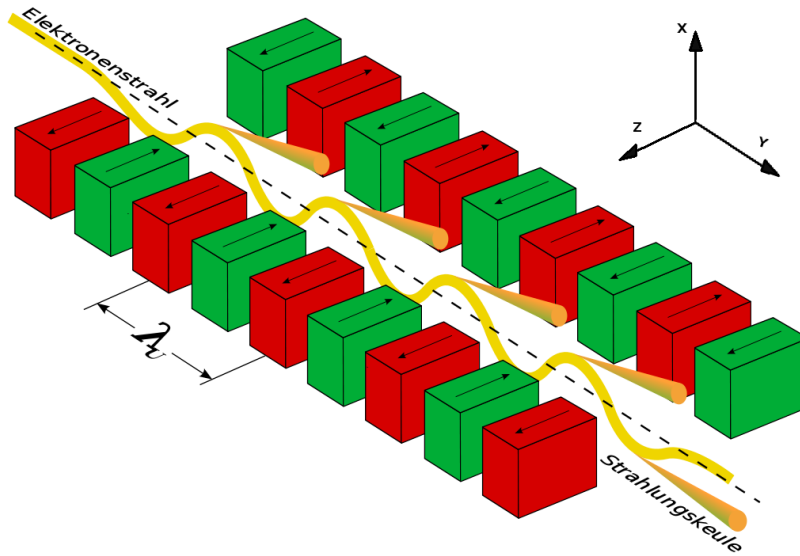


Abbildung 3.1: Undulatoraufbau und resultierende Elektronenauslenkung.

Dem Funktionsprinzip eines Freien-Elektronen-Lasers liegt das Prinzip der selbstverstärkenden stimulierten Emission (engl. **S**elf-**A**mplifying **S**timulated **E**mission) zugrunde, welches auf Arbeiten von J. Madey aus dem Jahre 1971 [Mad71] basiert. Als Strahlungsquelle nutzt der FLASH die beim ersten Eintreten in den Undulator auftretende spontan emittierte Strahlung. Die relativistische Geschwindigkeit der Elektronen sorgt dabei für zwei Effekte: zum einen erfolgt die Abstrahlung unter sehr kleinem Winkel zur Flugrichtung. Somit ist ein möglichst großer räumlicher Überlapp von Elektronenstrahl und Lichtfeld gegeben. Zum anderen ist die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen diesen gering, so dass die Wechselwirkungszeit groß wird, also ein großer zeitlicher Überlapp vorliegt. Für die Wechselwirkung zwischen Elektronen und elektrischem Feld gilt:

$$\Delta W = -e \int \vec{v} \cdot \vec{E} dt. \quad (3.3)$$

Das in x-Richtung polarisierte Strahlungsfeld und die Elektronen koppeln also nur über die transversale Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  aneinander. Es findet ein Energieaustausch statt, dessen Stärke und Vorzeichen durch die Phasenbeziehung zwischen Elektronenschwingung und E-Feld bestimmt wird. Der Einfachheit halber soll dies an einem Elektron beschrieben werden. Dazu nehmen wir an, dass das Elektron zu einem bestimmten Zeitpunkt die  $x = 0$  Position durchläuft. An dieser Stelle ist  $v_x$  maximal. Nimmt das elektrische Feld nun in der gleichen Richtung seinen Maximalwert ein, wird das Elektron durch das Feld maximal abgebremst: Energie wird auf das Feld übertragen. Nach einer halben Undulatorperiode kreuzt

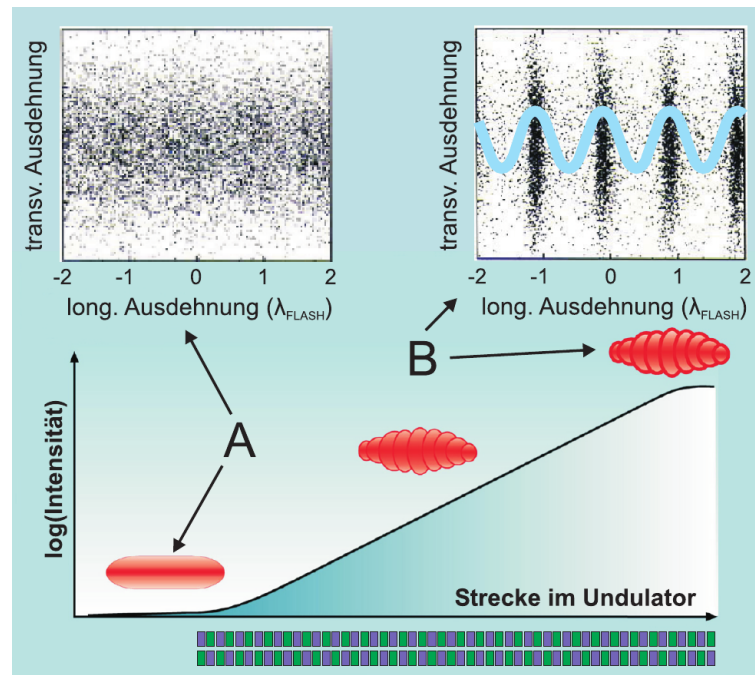


Abbildung 3.2: Verlauf der Dichtemodulation eines Elektronenpakets innerhalb des Undulators. Eine gleichmäßige Verteilung (A) tritt in das Undulatorfeld, eine gesättigte Verteilung (B) verlässt das Feld. In diesem Stadium liegt die Zahl der Dichtemaxima üblicherweise bei mehreren Tausend (Quelle: [Epp07]).

das Elektron wieder den Nulldurchgang. Wenn nun das Feld die passende Phasenlage aufweist, erfolgt auch hier und bei jedem weiteren Nulldurchgang erneut ein Energieübertrag zum Feld hin. Elektronen, welche diesem voraus- bzw. nachlaufen, erfahren ein schwächeres Feld in gleicher Richtung, werden also weniger stark abgebremst. Weiter entfernte Elektronen treffen sogar auf ein entgegengesetztes Feld und werden so beschleunigt, je nach Phasenlage des elektrischen Feldes. Daraus resultiert das sog. *micro-bunching*, eine longitudinale Dichtemodulation des Elektronenpaketes, dessen Struktur durch die Wellenlänge der emittierten Strahlung bestimmt wird. Durch das *micro-bunching* fallen nun an den Stellen größter Geschwindigkeit die Dichtemaxima des Elektronenpakets genau auf die Strahlungsmaxima. So kommt es zu einer konstruktiven Überlagerung und das Feld wird verstärkt. Abb.3.2 zeigt die Entwicklung des Elektronenpakets noch einmal grafisch. Dieser Art der Strahlerzeugung haftet durch den Prozess der spontanen Emission eine inhärente Zufallskomponente an, die unter anderem die Kohärenz des Lichtstrahls beeinflusst. Mittlerweile ist es theoretisch möglich, passende Röntgenfrequenzen mittels hoher Harmonischer von Lasern zu erzeugen, die durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl im Undulator verstärkt werden (das sogenannte *seeding*). So wird eine größere Kontrolle der Strahleigenschaften ermöglicht [Fel97].

In Infrarot-FELs befindet sich der Undulator innerhalb eines optischen Resonators, um damit eine zusätzliche Verstärkung der Strahlung zu erreichen ([Leh04]). Da es im Röntgenbereich an Spiegeln ausreichender Reflektivität mangelt, muss am FLASH sichergestellt werden, dass ein einziger Durchlauf des Undulators genügt, um die erwünschte Verstärkung zu erreichen (*single-pass* FEL).

Für die abgestrahlte Leistung  $P_\gamma$  der transversal mit  $v_t$  schwingenden Elektronen ergibt sich im Laborsystem:

$$P_\gamma \propto e^2 \gamma^4 \dot{v}_t^2 \quad \text{bzw. für } N_e \text{ Elektronen: } P_\gamma \propto N_e \cdot e^2 \gamma^4 \dot{v}_t^2, \quad (3.4)$$

wobei  $\gamma$  hier wieder für den Lorentzfaktor steht. Ist das micro-bunching soweit fortgeschritten, dass die Ausdehnung der einzelnen Pakete unter die Wellenlänge  $\lambda$  des Strahlungsfeldes fällt, so können die einzelnen Mikropakete als ein Teilchen erhöhter Ladungszahl angesehen werden [Epp07]. Statt einer linearen Abhängigkeit von  $N_e$  für die angestrahlte Leistung wie in Gleichung (3.4) erhält man so eine quadratische:

$$P_\gamma \propto (N_e e)^2 \gamma^4 \dot{v}_t^2 \quad (3.5)$$

Bei typischen Werten für  $N_e$  bedeutet dies eine Leistungssteigerung um einen Faktor von  $10^6$ - $10^8$ . Dieser Prozess des micro-bunching setzt sich nicht unendlich fort. Je nach Elektronenenergie kommt es nach einer gewissen durchlaufenen Undulatorstrecke zur Sättigung der Verstärkung, da eine weitere Optimierung der Paketstruktur nicht möglich ist<sup>3</sup>. Um diese Sättigung aber innerhalb der Undulatorlänge erreichen zu können, ist eine Energiebreite des Teilchenstrahls von wenigen keV notwendig [DTF02]. Gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass der Überlapp von Teilchenstrahl und Strahlungsfeld den Energieaustausch ausreichend begünstigt. Diese Forderung ist gleichzusetzen mit einem geringen Phasenvolumen des Teilchenstrahls, einer geringen „Emmitanz“. Der folgende Abschnitt legt dar, wie diese beiden Anforderungen vom Linearbeschleuniger erfüllt werden.

### 3.1.2 Quelle und Linearbeschleuniger des FLASH

Zur Erzeugung des Elektronenstrahls wird am FLASH eine  $Cs_2Te$  Photokathode mit einem gepulsten Laser von 262nm Wellenlänge beschossen. Dies findet innerhalb eines supraleitenden Radiofrequenz-Hohlraumresonators (engl. RF-cavity) statt. Bei einer Laserleistung von  $1\mu\text{J}$  wird ein Elektronenstrahl von 1nC erzeugt. Durch das starke elektrische Feld (am FLASH typischerweise bis zu 40MV/m) wird das Elektronenpaket schnell auf relativistische Energien beschleunigt; bei diesen relativistischen Geschwindigkeiten treten Magnetkräfte auf, welche der gegenseitigen Abstoßung der Elektronen entgegen wirken und somit das Paket zusammenhalten.

<sup>3</sup>Tatsächlich lässt die Emissionsleistung nach diesem Punkt aufgrund von Phaseneffekten wieder nach.

Um im Undulator den SASE-Prozess zu ermöglichen, darf der Teilchenstrahl also eine gewisse Emittanz nicht überschreiten. In transversaler Richtung wird diese hauptsächlich durch die Pulslänge des erzeugenden Laserpulses bestimmt und ist bereits gering genug. Die longitudinale Emittanz dagegen muss vor Eintritt in den Undulator noch um einen Faktor 40 verringert werden. Dazu wird das Paket mittels der sogenannten magnetischen Kompression verdichtet. Dabei handelt es sich um eine komplexe Anordnung bestehend aus Linearbeschleunigungsstrecken und Magnetdipolen. Während das Paket stufenweise auf bis zu 1 GeV beschleunigt wird, kann über eine Anpassung der Beschleunigungsspannung, der RF-Phase und der Dipolfelder die räumliche Ausdehnung des Teilchenbündels von 2,2 mm auf ca. 0,05 mm verringert werden.

Sämtliche Zahlenwerte sowie detailliertere Angaben zu allen FLASH-Bauteilen können in [DTF02] nachgelesen werden.

## 3.2 Das Reaktionsmikroskop

Seit ihrer Entwicklung Mitte der 90er Jahre (siehe dazu [Ull03] und [Ull97]) haben Reaktionsmikroskope wesentliche Einblicke in die Abläufe verschiedenster atomarer und molekularer Reaktionen ermöglicht. Sie basieren auf der Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIM), rekonstruieren also den Reaktionsablauf aus den Impulsen der einzelnen Rückstoßfragmente. Was sie dabei gegenüber anderen Apparaturen auszeichnet, ist ihre Fähigkeit, den gesamten  $4\pi$  Raumwinkelbereich abzudecken und so die gesamte Reaktion kinematisch zu erfassen und voll differentielle Wirkungsquerschnitte zu bestimmen. Während ihr modularer Aufbau es ermöglicht, komplexere Targets wie beispielsweise eine Magneto-Optische-Falle ([Ste07]) zu nutzen, wurde in diesem Experiment ein Gasjet benutzt, wie er im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben wird. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit den weiteren Bestandteilen des Reaktionsmikroskops, dem Spektrometer, sowie den Detektoren. Abschließend wird der zur Pump-Probe-Messung benutzte Spiegel beschrieben.

### 3.2.1 Das Gastarget

Gasteilchen unter Raumtemperatur haben eine kinetische Energie von ca. 1/40 eV. Bei der Photoionisation hingegen werden auf die nuklearen Fragmente Energien von typischerweise einigen meV übertragen. Dementsprechend ist für eine sinnvolle Auflösung ein kaltes Target unerlässlich. Eine Methode das Targetgas zu kühlen, stellt ein Überschall-Gasjet dar, welcher das Prinzip der Überschallexpansion nutzt. Ein unter starkem Druck (bis zu 20 bar) stehendes Gas wird durch eine kleine Düse von wenigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser in eine Vakuumkammer entlassen. Hinter der Düse expandiert es adiabatisch, d.h. seine ungerichtete thermische Energie wird

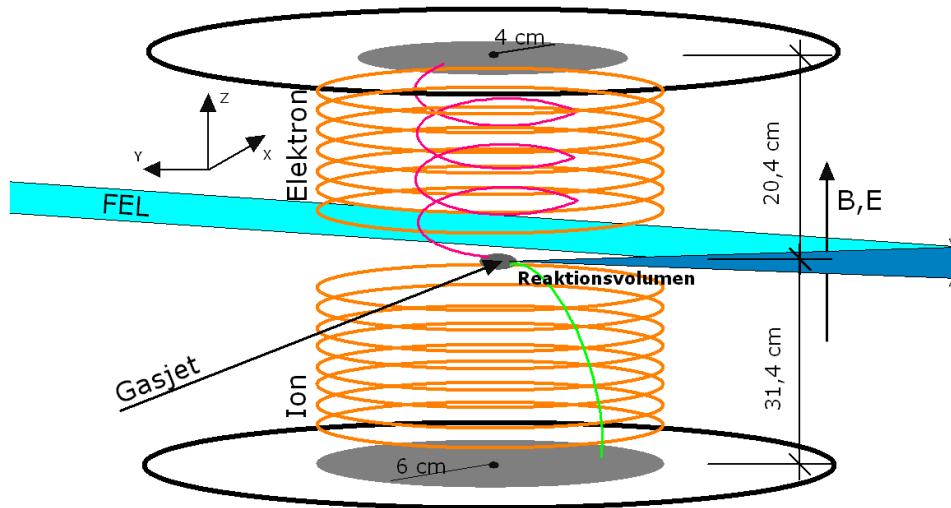


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus des experimentellen Aufbaus, bestehend aus Detektoren, Spektrometer und Röntgenspiegel.

nahezu vollständig in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Ausgehend von Raumtemperatur des Gases können sich so für den Teilchenstrahl Temperaturen von wenigen Kelvin und darunter ergeben.

Um die Impulsauflösung weiter zu steigern, wird der Gasjet transversal zu seiner Ausbreitungsrichtung durch mehrere Skimmer beschnitten und somit die Breite der Impulsverteilung in dieser Ebene weiter reduziert. Der Weg durch diese Skimmeranordnung ist darüber hinaus mit mehreren differentiellen Pumpstufen ausgestattet, die es trotz des hohen Vordrucks ermöglichen, in der Hauptkammer ein Vakuum von bis zu  $10^{-12}$  mbar zu erreichen. Für eine ausführlichere Darstellung, insbesondere von Gasjets, sei auf Spezialliteratur verwiesen (z.B. [Mil88]).

### 3.2.2 Das Spektrometer

In der Mitte der Hauptkammer treffen FEL und Targetstrahl im Wechselwirkungspunkt aufeinander. Dieser Wechselwirkungspunkt befindet sich im Zentrum des Spektrometers, welches aus einer Reihe von Metallringen besteht, die über Widerstände miteinander verbunden sind (siehe Abb. 3.3). Eine an diesen Ringen angelegte

Spannung erzeugt ein homogenes elektrisches Feld, welches die entstandenen Teilchen je nach ihrer Ladung zum entsprechenden Detektor leitet. Die dort gemessenen Flugzeiten und Auftrefforte ermöglichen die Rekonstruktion der Impulse aller entstandenen Fragmente. Da es sich bei der Flugzeit um eine Differenzmessung handelt, ist noch ein Triggersignal notwendig, welches den genauen Zeitpunkt der eigentlichen Reaktion festlegt und in diesem Fall vom FEL selbst geliefert wird.

Für die Ionen ist die im elektrischen Feld gewonnene Energie um ein Vielfaches größer als die in der Reaktion gewonnene kinetische Energie. Das wirkt sich in zweierlei Hinsicht aus: zum einen kann kein Ion gegen das Feld anlaufen, sondern jedes Ion wird unabhängig von seinem z-Impuls (Koordinaten siehe Abb.3.3) in Richtung Detektor gelenkt. In dieser Richtung gehen also keine Ionen verloren. Zum anderen können so die einzelnen Ionensorten aufgrund ihrer Flugzeit im elektrischen Feld unterschieden werden, da diese lediglich durch das Verhältnis aus Ladung und Masse festgelegt wird. In der x-y-Ebene ist die Detektorfläche die einschränkende Größe. Teilchen, deren transversaler Impuls zu groß ist, fliegen am Detektor vorbei. Jedoch kann durch ein genügend starkes elektrisches Feld sichergestellt werden, dass sämtliche Teilchen den Detektor treffen, bevor sie dessen Messbereich verlassen.

Im Gegensatz dazu haben emittierte Elektronen wesentlich höhere kinetische Energie. Um ihre Raumwinkelakzeptanz in ähnliche Größenbereiche zu bringen, wäre ein enorm starkes elektrisches Feld von Nöten, welches aber im Gegenzug die Impulsauflösung der Ionen stark einschränken würde. Deshalb wird das elektrische Feld zusätzlich mit einem schwachen homogenen Magnetfeld überlagert, das durch zwei große Helmholtz-Spulen erzeugt wird. Die Stärke dieses Magnetfeldes ( $\sim 10$  Gauss) bestimmt dabei den Radius der Elektronenspiralbahn und ermöglicht es, alle Elektronen auf den Detektor zu lenken. Die Ionen hingegen werden aufgrund ihrer vielfach größeren Masse nur vernachlässigbar vom Magnetfeld beeinflusst.

#### 3.2.3 Die Detektoren

Die Teilchendetektoren bestehen aus zwei Teilen, den **MicroChannelPlates (MCP)** und der **Delay-Line-Anode**. Die Reaktionsfragmente treffen zunächst auf das MCP. Bei diesen handelt es sich um ca. 1mm dicke Glasplatten, die von parallelen Kapillaren von 10-100  $\mu\text{m}$  Durchmesser durchzogen wird. Trifft ein Primärteilchen auf eine Kapillarwand, so löst es aus dieser Sekundärelektronen aus und startet so eine Kaskade, d.h. Verstärkung des eigentlichen Signals. Zwischen den beiden Oberflächen der Glasplatte, die mit einer niederohmigen Schicht bedampft sind, wird ein Potential von 1-2 kV angelegt, welches die Sekundärelektronen von der Reaktionskammer weg Richtung Ortsdetektor beschleunigt. Neben den Sekundärelektronen kann aber auch Restgas ionisiert werden. Wie Abb.3.4 klarmacht, sind die Kapillaren zusätzlich gekippt. So kann sichergestellt werden, dass diese Restgasionen schon früh eine Kapillarwand treffen und nicht in Richtung Spektrometer entkommen können.

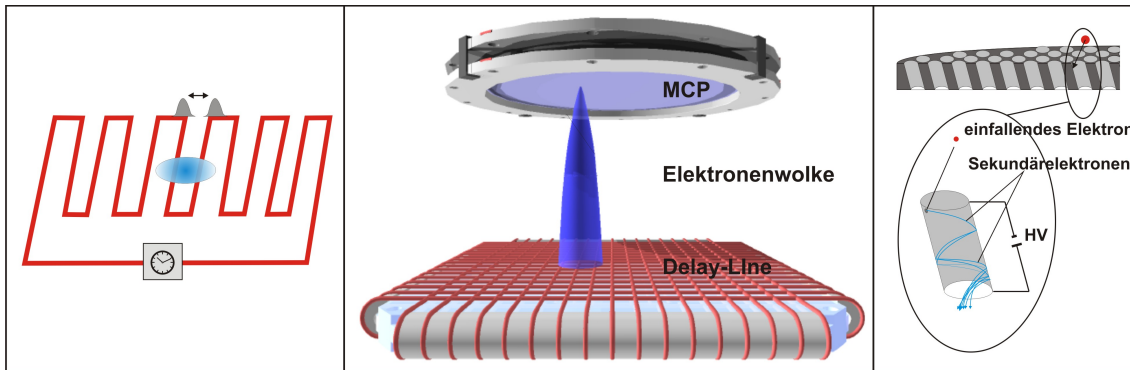


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung zum Detektoraufbau (Quelle: [Kur07]).

Zusammen mit einem Triggersignal lässt sich über

$$t_{tof} = t_{MCP} - t_{trigger}$$

die Flugzeit der Reaktionsfragmente feststellen. Die zeitliche Auflösung liegt bei 0,1-1 ns.

Nach Verlassen des MCP trifft die um den Faktor  $10^4$ - $10^6$  verstärkte Elektronenwolke auf den ortsauflösenden Teil des Detektors. Jeweils in x- und in y-Richtung sind zwei lange Drähte parallel aufgewickelt, so dass sie den gesamten Detektor abdecken. Zwischen den Drähten liegt eine geringe Spannung, die sicherstellt, dass sämtliche Elektronen von einem Draht aufgesammelt werden; der zweite Draht liefert lediglich ein Referenzsignal zur Unterdrückung des intrinsischen Rauschens. Das so erzeugte Signal läuft nun in beide Richtungen den Draht entlang und wird an den Enden jeweils registriert. Aus der Laufzeit und dem MCP-Signal lässt sich so die Position auf dem Detektor bestimmen:

$$x = sfx \cdot ((t_{x1} - t_{MCP}) - (t_{x2} - t_{MCP})).$$

Dabei ist  $sfx$  ein konstanter Faktor, der der Umrechnung von Zeit- in Längeneinheiten dient. Ist der zeitliche Abstand von zwei Teilchen größer als die Drahtlaufzeit, sind sie eindeutig zu trennen. Wird dieser Abstand jedoch unterschritten, lassen sich die verschiedenen Signale nicht ohne weiteres den jeweiligen Teilchen zuordnen. An dieser Stelle nutzt man die Tatsache, dass die Summe der beiden gemessenen Laufzeiten die Gesamtlaufzeit des Drahtes ergeben muss:

$$t_{ges} = (t_{x1} - t_{MCP}) + (t_{x2} - t_{MCP})$$

Alle gemessenen Laufzeiten werden auf diese Bedingung geprüft.

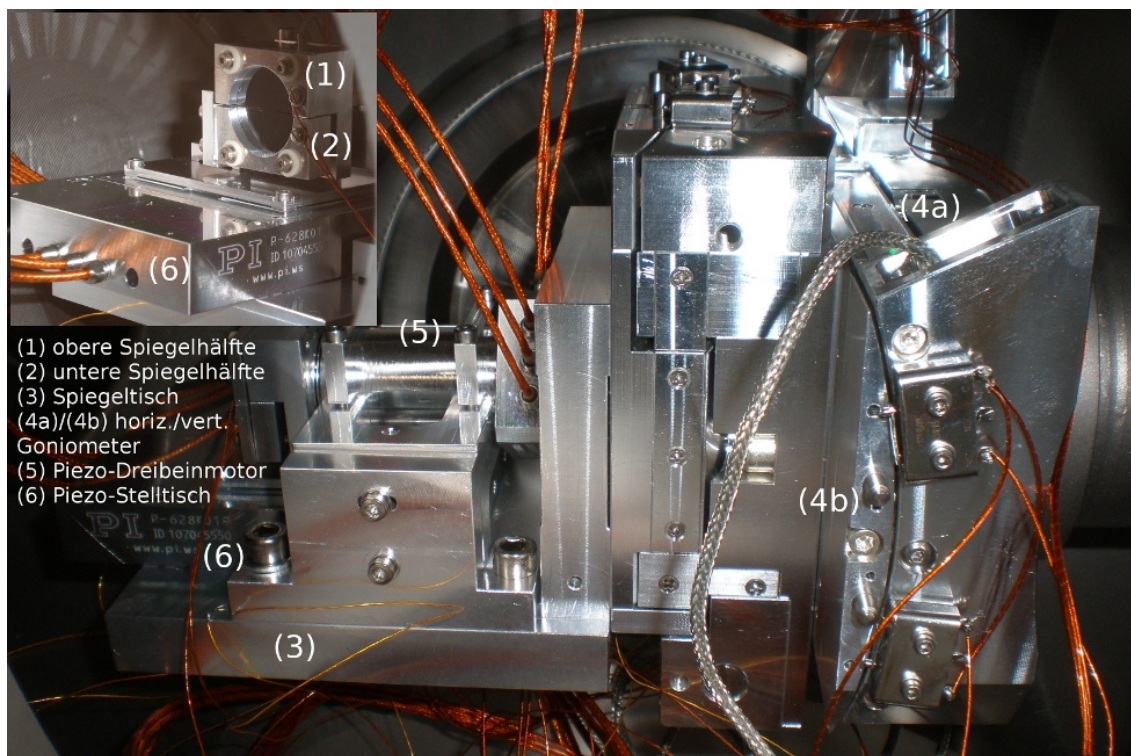


Abbildung 3.5: Blick ins Innere der Spiegelkammer; es ist der Spiegeltisch mit den verschiedenen Goniometern zu sehen; das Inlay zeigt ein Frontalbild des Spiegels.

### 3.2.4 Der Spiegel

Um den zeitlichen Ablauf, z.B. einer molekularen Reaktion zu beobachten, werden sog. Pump-Probe-Experimente durchgeführt (siehe Kapitel 2.5). Dazu benötigt man zwei zeitlich voneinander getrennte, vorzugsweise kohärente Strahlen.

Um diese zu erzeugen, benutzt man einen sphärischen Hohlspiegel, der horizontal in zwei Hälften geteilt ist. Anhand von Abb. 3.5, welche ein Photo der Anordnung zeigt, soll der Aufbau beschrieben werden. Die beiden Spiegelhälften (1) und (2) sind auf einem kleinen Tisch (3) angebracht, dessen Gesamtausrichtung sich über zwei Goniometer ((4a) und (4b)) der Firma Micos<sup>4</sup> horizontal und vertikal über Schrittmotoren verstellen lässt und so die Überlagerung von reflektiertem FEL-Strahl und Gastarget gewährleistet. Aus der Genauigkeit der Goniometer und der Fokusslänge des Spiegels von 50 cm ergibt sich für den Fokus eine Verstellbarkeit von  $5\mu\text{m}$  [Her].

Zusätzlich zu den Goniometern kann die obere Spiegelhälfte gegenüber der unteren verkippt werden. Dies geschieht über einen Piezo-Dreibeinmotor (5) der Firma PI<sup>5</sup>, welcher es erlaubt, die beiden Foki der Spiegelhälften mit einer Genauigkeit

<sup>4</sup>Es handelt sich um die Modelle WT-85 und WT-100, nachzulesen unter [www.micos.ws](http://www.micos.ws).

<sup>5</sup>Unter [www.pi.ws](http://www.pi.ws) findet man den Piezo-Dreibeinmotor - S-325 - und den Piezo-Stelltisch - P-628.



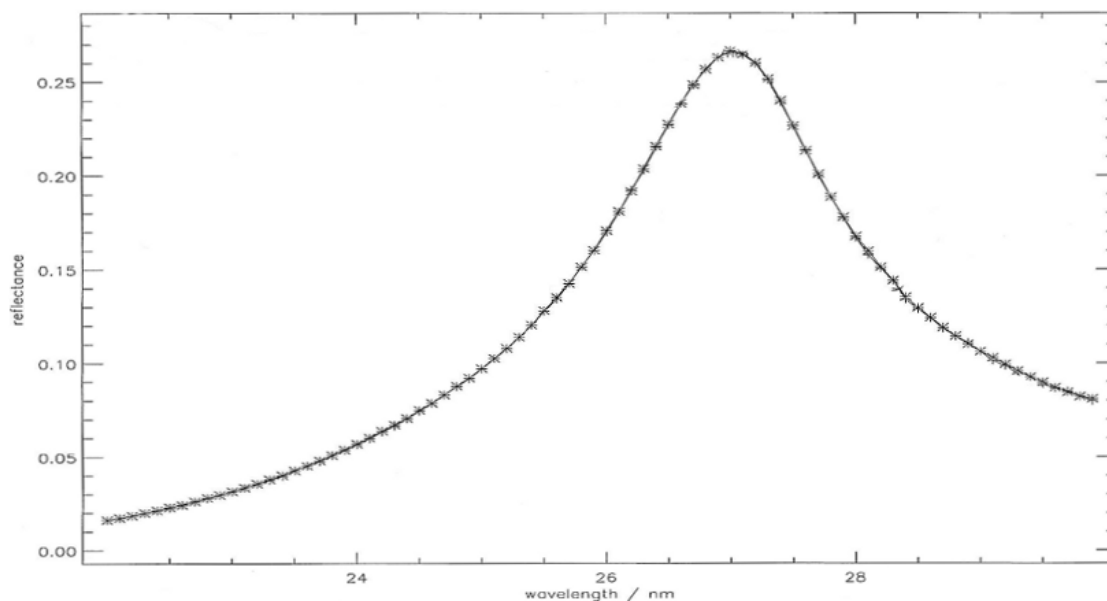


Abbildung 3.6: Reflektivität eines für 46 eV Photonenenergie gefertigten Multilayerspiegels, wie sie vom Hersteller<sup>6</sup> angegeben wurde.

von  $0,05 \mu\text{m}$  zu überlagern. Zusätzlich zeichnet sich dieser über seine hohe Positionsreproduzierbarkeit aus. Die untere Spiegelhälfte wiederum ist auf einem Piezostelltisch (6) angebracht, welcher für die zeitliche Verstimmung der beiden Lichtpulse sorgt<sup>5</sup>. Entlang der Strahlrichtung kann dieser um  $\pm 400 \mu\text{m}$  verfahren werden, in diesem Experiment wurde er allerdings nur bis zu einer Verstimmung von  $\pm 300 \text{fs}$  eingesetzt, das entspricht einem Fahrweg von  $180 \mu\text{m}$ . Die erreichte Auflösung des Verstellweges beträgt laut Hersteller  $3,5 \text{nm}$ . Allerdings wird in diesem Experiment die zeitliche Auflösung durch nicht vermeidbare Vibrationen von den verschiedenen Vakuumpumpen sowie Spiegelunebenheiten reduziert, so dass die Auflösung effektiv im Bereich von ca.  $1 \text{fs}$  liegt.

Beim Spiegel selbst handelt es sich um einen Mehrschichtspiegel, wie er in der Röntgenlithographie verwendet wird. In einer Ultrahochvakuumkammer werden abwechselnd Molybdän und Silizium mit ca.  $1 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  auf eine Unterlage aufgedampft<sup>7</sup>. Nach jeder Aufdampfphase wird die neue Schicht mit Ionenstrahlen bombardiert, das dient dem Zweck, die Oberflächen weiter zu glätten ([Won06], [Soy99]). Röntgenspiegel weisen im Allgemeinen sehr schmale Reflektionsfenster auf. Abb. 3.6 zeigt exemplarisch die Reflektionskurve eines in diesem Experiment genutzten Spiegels, dessen Reflektionsmaximum bei einer Wellenlänge von  $27 \text{nm}$  knapp  $27\%$  aufweist.

<sup>6</sup>Der in dieser Messung genutzte Spiegel wurde am *AMOLF-Institut* ([www.amolf.nl](http://www.amolf.nl)) in Amsterdam hergestellt.

<sup>7</sup>Natürlich gibt es auch Spiegel aus anderen Materialien wie Al/LiF oder auch Borverbindungen, je nachdem, welche Wellenlänge benötigt wird.

## 3.3 Datenaufnahme und Bestimmung der physikalisch relevanten Größen

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Reaktionen haben, gemessen an der Einphotonen-Einfachionisation, alle sehr geringe Wirkungsquerschnitte. Um trotzdem genügend relevante Statistik zu erhalten, muss die Zählrate erhöht werden, was wiederum andere Schwierigkeiten mit sich bringt. Eine Erhöhung der Targetdichte beispielsweise kann zu einer Sättigung des Detektors führen, während hohe Strahlrepetitionraten einen hohen Datendurchsatz verlangen. Die tatsächlich vom Reaktionsmikroskop bereitgestellten Daten liegen in Form von Spannungssignalen der Detektordrähte und der MicroChannelPlates vor. Dieser Abschnitt befasst sich mit der Art und Weise der Datenaufzeichnung und der anschließenden Umwandlung dieser Signale in Zeit- und Ortsinformationen, aus denen sich schließlich die Impulse der Teilchen berechnen lassen, sowie mit der erreichten Auflösung der Messapparatur. Außer den gemessenen Daten benötigt man zur Umrechnung noch die Maße des Spektrometers, sowie die angelegte Absaugspannung<sup>8</sup>.

### 3.3.1 Datenaufnahme

Dieser Abschnitt soll den Signalweg vom Detektor bis zur Auswertung im Rechner behandeln. Der Detektor misst auftreffende Teilchen und stellt deren Orts- und Zeitinformation in Form von fünf Spannungssignalen bereit: x1, x2, y1, y2 und MCP-Signal. Diese Signale werden auf separaten Leitungen dann an sogenannte Digitalisierungskarten übergeben, die dem Zweck dienen, aus diesem kontinuierlichen Spannungssignal zu diskreten Zeitpunkten die Spannungshöhe zu extrahieren und so das Signal zu digitalisieren. Sobald das Signal einen einzustellenden Schwellenwert überschreitet, speichert die Digitalisierungskarte den gesamten Spannungsverlauf in einem vorgegebenen Zeitfenster um die Schwellenwertüberschreitung ab. In regelmäßigen Intervallen, welche durch die Größe des Speichers vorgegeben werden, wird der interne Speicher der Digitalisierungskarten entleert und die Daten über eine PCI-Datenverbindung von einem Rechner ausgelesen und lokal gespeichert. Im Rechner werden dann aus dem aufgenommenen diskreten Spannungsverlauf die einzelnen Signale identifiziert und ihnen Zeitpunkte zugeordnet. Aus diesen erhält man dann die Orts- und Zeitinformationen und schlussendlich die notwendigen Teilchenimpulse.

Bei den Digitalisierungskarten handelt es sich um Modelle des Typs DC282 der Firma Acqiris<sup>9</sup>. Dieses Modell verfügt über vier Eingangskanäle, die eine angelegte Spannung mit bis zu 2 GHz abtasten, das entspricht einem ausgelesenen Span-

---

<sup>8</sup>Für eine Berechnung der Elektronenimpulse ist außerdem die Stärke des angelegten Magnetfeldes wichtig. Da in diesem Experiment lediglich die Ionen vermessen wurden, sei für eine Bestimmung der Elektronenimpulse auf [Fis03] verwiesen.

<sup>9</sup>Weitere Informationen findet man unter [www.acqiris.com](http://www.acqiris.com).

nungswert alle 0,5 ns. Die Auflösung des Spannungswertes richtet sich dabei nach dem eingestellten Messbereich, für den generell 10 Bit zur Verfügung stehen, es wird also eine Unterteilung in  $2^{10} = 1024$  Bereiche vorgenommen. Für einen Messbereich von 10 V bedeutet dies eine Auflösung von etwa 0,01 V. Die maximal mögliche Aufzeichnungsdauer wird nach oben begrenzt durch den internen Speicher der Digitalisierungskarten und kann mit dieser und der Abtastrate abgeschätzt werden. Eine Digitalisierungskarte kann  $128 \cdot 10^6$  Spannungspunkte a 2 Byte zwischenspeichern. Bei Besetzung aller vier Kanäle und maximaler Ausleserate ergibt dies eine Auslesedauer von ca. 16 ms pro Kanal, nach der der komplette Speicher von ca. 240 MB ausgelagert werden muss. Auf der anderen Seite wird die letztendliche Datendurchsatzrate maßgeblich durch die tatsächliche Datenrate des PCI-Buses von ca. 200 MB/s bestimmt. Im Rahmen dieses Experimentes wurden vom FEL pro Sekunde fünf Pulszüge bestehend aus 30 Einzelpulsen bereitgestellt. Pro Pulszug stehen damit bereits nur ca. 40 MB/s zur Verfügung, verteilt auf 4 Kanäle. Schlussendlich betrug die maximale Auslesedauer bei diesem Experiment ungefähr 300  $\mu$ s.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Form der Datenaufzeichnung ist der Umstand, dass angepasste Algorithmen genutzt werden können, um die Signale als solche zu identifizieren bzw. zeitlich sehr nah benachbarte Signale als solche zu erkennen. Da Costa *et al.* konnten zeigen, dass durch diese Art der Datenaufnahme die zeitliche Auflösung, je nach verwendeter Methode, beträchtlich gesteigert werden kann [DaC05]. In diesem Experiment wurde der *Center of Mass* (CoM) Algorithmus verwendet. Dabei wird der aufgezeichnete Spannungsverlauf mit einem neuen Schwellenwert verglichen. Wird dieser überschritten, wird um diesen Zeitpunkt herum nach einer steigenden Flanke gesucht. Eine steigende Flanke ist dadurch definiert, dass  $n$  (üblicherweise 3 oder 4) aufeinander folgende Spannungssignale jeweils größer sind als ihr Vorgänger. Wird eine solche Flanke gefunden, so wird ein Zeitfenster gesetzt, begrenzt durch den ersten Wert über der Schwelle bzw. dem letzten Punkt vor einem Absinken unter die Schwelle. Innerhalb dieses zeitlichen Intervalls wird der Schwerpunkt über

$$t_{\text{CoM}} = \frac{\sum t \cdot U(t)}{\sum U(t)}$$

dem Signalzeitpunkt zugewiesen. Simulationen haben ergeben [Kur07], dass für den CoM-Algorithmus die so erreichbare Auflösung eines einzigen Signals im Bereich von 0,1-0,5 ns liegt. Diese im Vergleich zu anderen Peakfindungsalgorithmen hohe Auflösung erkauft man sich allerdings mit verringerter Statistik, denn die CoM-Methode geht mit einer größeren Totzeit (ca. 10 ns) einher.

### 3.3.2 Impulsberechnung der Ionen

Prinzipiell liegen bei diesem Aufbau für jedes Teilchen drei Messgrößen vor: die beiden Ortskoordinaten des Detektors, sowie das MCP-Signal, welches uns über das

Triggersignal die Flugzeit  $t_{tof}$  liefert. Anhand dieser wird der in der Detektorebene (in diesem Fall die x-y-Ebene) liegende Transversalimpuls und der senkrecht dazu stehende Longitudinalimpuls (hier die z-Richtung) berechnet.

#### Longitudinalimpuls

Alle geladenen Teilchen einer bestimmten Masse  $m$  erfahren innerhalb des Spektrometers aufgrund des elektrischen Feldes eine Beschleunigung in z-Richtung, wie sie in Abb. 3.3 festgelegt wurde. Für diese gilt:

$$\ddot{z} = \frac{qU}{md} \quad (3.6)$$

mit der angelegten Feldspannung  $U$  und der Beschleunigungsstrecke  $d$ . Aus der eigentlichen Reaktion hat das Ion in z-Richtung (entsprechend der Koordinaten aus Abb. 3.3 eine kinetische Energie von  $E_{\parallel} = \frac{p_{\parallel}^2}{2m}$  gewonnen. Zweimalige Integration liefert für die Flugzeit:

$$t_{\pm}(E_{\parallel}) = f \cdot \sqrt{M} \cdot \frac{2d}{\sqrt{E_{\parallel} + qU} \pm \sqrt{E_{\parallel}}}, \quad \text{mit } f = 719,9 \frac{\text{ns}}{\text{cm}} \sqrt{\frac{\text{eV}}{\text{amu}}}. \quad (3.7)$$

$t_{\pm}$  steht dabei für die in der Reaktion jeweils in positiver bzw. negativer Richtung beschleunigten Teilchen. Bei  $f$  handelt es sich um einen Umrechnungsfaktor<sup>10</sup>, die Energien  $E_{\parallel}$  und  $qU$  sind in eV anzugeben, die Masse  $M$  in amu, die Länge  $d$  in cm, die Flugzeit schließlich in ns.

Nun ließe sich diese absolute Flugzeit sehr simpel in den Longitudinalimpuls umrechnen, allerdings hängt deren Messwert stark von Signallaufzeiten innerhalb der Apparatur ab. Außerdem können die zur Berechnung notwendigen Parameter wie zum Beispiel der Absolutwert des elektrischen Feldes im Spektrometer nicht mit der nötigen Genauigkeit bestimmt werden. Deshalb soll hier ein anderer Weg beschrieben werden.

Wie bereits erwähnt, ist für Ionen die Energie aus der Photoionisation deutlich geringer als die im Feld aufgenommene Energie. Das erlaubt es, für Gleichung (3.7) eine Taylorentwicklung um  $E_{\parallel} = 0$  auszuführen und so die Zeitdifferenz zu Ionen ohne Longitudinalimpuls auf

$$\Delta t = t(E_{\parallel}) - t(E_{\parallel} = 0) \approx \left[ \frac{dt(E_{\parallel})}{dE_{\parallel}} \cdot \frac{dE_{\parallel}}{dp_{\parallel}} \right]_{p_{\parallel}=0} \cdot p_{\parallel}. \quad (3.8)$$

festzulegen. Setzt man Gleichung (3.7) ein, so erhält man für den Longitudinalimpuls der Ionen<sup>10</sup>:

$$p_{\parallel} = \left( 8,04 \cdot 10^{-3} \frac{\text{a.u.} \cdot \text{cm}}{\text{eV} \cdot \text{ns}} \right) \cdot \frac{qU}{d} \cdot \Delta t. \quad (3.9)$$

---

<sup>10</sup>Zur Herleitung der Umrechnungsfaktoren siehe Anhang A.1

Zur eindeutigen Bestimmung des Impulses eines Ions genügt also die einfache Bestimmung der Flugzeitdifferenz  $\Delta t$  zu Ionen mit  $p_{\parallel} = 0$ . Absolute Flugzeitmessungen werden nicht benötigt.

### Transversalimpuls

Unter Vernachlässigung der aus dem Targetjet stammenden Impulsbreite resultiert der Transversalimpuls der Ionen allein aus dem Photoionisationsprozess. Betrachtet man die Verteilung der Ionen auf dem Detektor, so ist aus Gründen der Symmetrie ersichtlich, dass Wechselwirkungspunkt und Schwerpunkt der Verteilung aufeinander fallen müssen. Der radiale Abstand vom Ursprung ist somit über die Wurzel der transversalen kinetischen Energie  $E_{\perp}$  direkt proportional zu  $p_{\perp}$ :

$$R = \frac{1}{f} \cdot \frac{\sqrt{E_{\perp}}}{M} \cdot t_{tof}. \quad (3.10)$$

Da auch hier die Annahme  $E_{kin} \ll E_{qU}$  weiterhin Gültigkeit besitzt, kann man hier wieder Gleichung (3.7) einsetzen. Nach der Transversalenergie aufgelöst folgt für den Transversalimpuls:

$$p_{\perp} = \left( 11,6 \frac{\text{a.u.}}{\sqrt{\text{amu eV}}} \right) \cdot \frac{R}{2d} \cdot \sqrt{qU \cdot M}. \quad (3.11)$$

### 3.3.3 Impulsauflösung

Die mit dieser Apparatur erreichbare Auflösung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, welche je nach Teilchensorte mehr oder weniger Einfluss auf die Messung haben. Zusätzlich sind für alle Teilchen Reaktionsvolumen, Ortsauflösung des Detektors sowie die aus der Datenaufnahme bestimmte Zeitauflösung (siehe Kapitel 3.3.1) maßgeblich. Da aber beispielsweise Elektronen nahezu ihre gesamte kinetische Energie aus der Reaktion selbst erhalten, ist für sie die Targettemperatur als belanglos anzusehen, während sie für die Ionenimpulse die beschränkende Größe darstellt. Weitere Faktoren, wie z.B. Inhomogenitäten des elektrischen Feldes, werden hier vernachlässigt.

Ausgehend von den Gleichungen (3.9) und (3.11) liefert das Fehlerfortpflanzungsgesetz (siehe z.B. [Bro97]) für die theoretischen Impulsbreiten der einzelnen Komponenten:

$$\Delta p_{\parallel}^2 = \left( \left( 8,04 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm a.u.}}{\text{eV ns}} \right) \frac{qU}{d} \right)^2 \Delta t^2 + \Delta p_{therm}^2, \quad (3.12)$$

$$\Delta p_{\perp}^2 = \left( \left( 11,6 \frac{\text{a.u.}}{\sqrt{\text{amu eV}}} \right) \frac{\sqrt{qU \cdot M}}{2d} \right)^2 \Delta R^2 + \Delta p_{therm}^2, \quad (3.13)$$

mit der Ortsauflösung  $\Delta R$ , der Zeitauflösung  $\Delta t$  und der thermischen Impulsbreite  $\Delta p_{therm}$ . Die Zeitauflösung wurde bereits in Kapitel 3.3.1 behandelt und soll hier exemplarisch mit 1 ns eingehen, die Ortsauflösung mit  $\Delta R = 0,5$  mm.  $\Delta p_{therm}^2$  ist der durch die endliche Temperatur des Targetgases hervorgerufene Fehler.

Wie bereits erläutert wurde, hängt die Endtemperatur des Gases vom Verhältnis der Gasdrücke vor bzw. nach der adiabatischen Expansion ab und beträgt ca.  $T \approx 2K$  [Mos07]. Über die mittlere kinetische Energie  $\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  mit der Boltzmannkonstanten  $k_B$  lässt sich für ein Stickstoffatom der Masse  $M = 28 u$  der mittlere thermische Impuls zu  $p_{therm} = 0,98$  a.u. bestimmen. Dieser Wert gilt so lediglich in der Ausbreitungsrichtung des Jets, also der x-Achse, wie sie in Abb. 3.3 definiert ist. Senkrecht zur Ausbreitungsrichtung wird die thermische Impulsbreite durch die Anordnung von Blenden und Skimmern beschnitten. Hier lässt sich anhand der Jetgeschwindigkeit über einfache geometrische Abschätzungen die Breite bestimmen. Unter Annahme eines idealen Gases findet man für die Jetgeschwindigkeit [Fis03]:

$$p_{Jet} = \sqrt{5k_B T_0 M}.$$

Beachtet man nur die ersten beiden Skimmer, deren Öffnungen nicht variabel sind, so beträgt die thermische Impulsbreite in dieser Ebene  $p_{therm}^{y,z} = 0,13$  a.u.. Mit den Annahmen des idealen Gases als auch der Vernachlässigung der Gaskühlung vor der Expansion sollten diese Werte jedoch nur als oberste Grenze angesehen werden.

Mit diesen Größen ergeben sich dann folgende Werte für die Impulsbreiten der einzelnen Dimensionen:

$$\Delta p_x = 1,04 \text{ a.u.} \quad \Delta p_{y,z} = 0,13 \text{ a.u..}$$

Abschließend noch ein Wort zur Akzeptanz des Spektrometers: in longitudinaler Richtung ist diese nicht beschränkt, da  $qU \gg E_{\perp}$  allgemein Gültigkeit besitzt. Je nach Extraktionsspannung variiert allerdings die Akzeptanz in der Detektorebene. Für die im Experiment angelegten Spannungen ergibt sich, dass ein Ion, dessen Impuls  $p_{\perp} > 213$  a.u. ist, außerhalb des Detektors auftritt. Für alle in dieser Messung relevanten Ionen ist dies jedoch nicht von Bedeutung, da ihre Impulse alle weitaus geringer sind.

## 4 Messungen und Ergebnisse

Die Mehr-Photonen-Ionisation mit einigen wenigen Photonen ist für die Entwicklung einer konsistenten Theorie der Multiphotonenionisation von grundlegender Bedeutung. Die ersten Messungen auf diesem Gebiet konzentrierten sich auf einfache Systeme wie Edelgase (siehe z.B. [Sor07], [Mos07]) oder einfache Moleküle. Dabei wurde vor allem die Intensitätsabhängigkeit der Ein- und Mehrfachionisation bei unterschiedlichen Photonenenergien untersucht. Ein nächster Schritt ist die Anwendung der so gewonnenen Erfahrungen auf komplexere Systeme wie zweiatomige Moleküle, beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei erneut auf der Bestimmung der Intensitätsabhängigkeit der einzelnen Zerfallskanäle. Über das sogenannte Kinetic Energy Release (KER), welches bereits in Kapitel 2 behandelt wurde, ist es zumindest in manchen Fällen möglich, bei bekannten Potentialkurven die einzelnen Zerfallskanäle zu identifizieren. Darüber hinaus erlaubt es die winkel aufgelöste Messung, anhand der Emissionsrichtung der einzelnen Fragmente gegenüber der Polarisierung, den Anregungsweg zu diesen Zuständen hin nachzuvollziehen. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Experiment war es nun erstmals möglich, zusätzlich Pump-Probe-Messungen durchzuführen, welche es erlauben, zeitaufgelöst Aussagen über die zugrunde liegende Reaktionsdynamik zu gewinnen.

In zwei Strahlzeiten wurde die Fragmentation von  $N_2$  bei einer Photonenenergie von 46 eV bzw. 38 eV untersucht. Aus ähnlichen Experimenten [Kur09] ist die Dominanz des sequentiellen Anregungsweges bei hohen Intensitäten bekannt. Frühere Messungen [Jia09] zeigten darüber hinaus, dass beispielsweise für den Zerfallskanal  $N_2^{3+} \rightarrow N^{2+} + N^+$  bevorzugt 5 Photonen absorbiert werden, auch wenn der direkte Prozess energetisch bereits mit 2 Photonen auskommen sollte. Inwiefern dieser Überschuss von der Photonenenergie abhängt, ist dabei noch zu klären. Der erste Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit den gemessenen Zerfallskanälen an sich, die für die Messungen bei 46 eV bzw. 38 eV jeweils anhand der KER-Spektren die verschiedenen Kanäle bestimmt werden. Aus der Intensitätsabhängigkeiten wird dann die absorbierte Anzahl an Photonen bestimmt. Die gemessenen Winkelverteilungen der ionischen Molekülfragmente relativ zur Polarisationsrichtung ermöglichen schließlich eine teilweise Rekonstruktion des Anregungsweges. Der zweite Teil wird dann erste zeitaufgelöste Ergebnisse präsentieren.

## 4.1 Intensitätsabhängigkeiten und polare Verteilung der Reaktionsfragmente

Entgegen Messungen an Atomen kommt bei Molekülen als zusätzliche Schwierigkeit hinzu, dass sie meist nach ihrer Ionisation zerfallen. Eine direkte Bestimmung der Molekülzustände ist in diesem Fall nicht möglich, sondern muss über die von den Fragmenten getragene Information erfolgen. Dabei bestimmen sowohl der Weg der Anregung über die verschiedenen möglichen Zwischenzustände als auch der Ionisationsgrad des Moleküls die Zusammensetzung und die Energieverteilung der messbaren Fragmente. Diese müssen also erst identifiziert werden. Danach kann ihr Impuls bestimmt werden, was wiederum ein Zusammensetzen der einzelnen Zerfallskanäle erlaubt. Schließlich kann in einigen Fällen der Weg der Anregung ermittelt werden. In Tabelle 4.1 sind zur Referenz einige der wichtigsten Zerfallskanäle aufgezählt, welche im Folgenden erörtert werden. Zusätzlich werden bei der Behandlung der einzelnen Kanäle die gerade relevanten Potentialkurven erneut abgebildet.

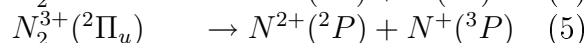
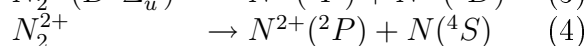
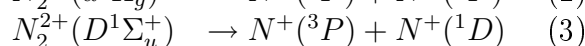
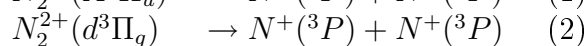
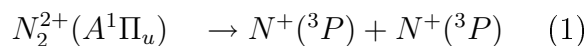


Tabelle 4.1: Mögliche Zerfallskanäle von doppelt und dreifach geladenen  $N_2$ -Molekülionen.

Der erste Schritt auf diesem Weg, die Identifizierung der einzelnen Teilchen, wird allein aufgrund des Flugzeitspektrums getroffen. Gemäß Gleichung (3.7) erfolgt die Trennung nach dem Verhältnis aus Ladung und Masse der Teilchen. Abb. 4.1 zeigt exemplarisch ein solches Flugzeitspektrum für eine Stickstoffmessung mit den entsprechenden Zuordnungen. Gelten für unterschiedliche Teilchen gleiche Quotienten, wie beispielsweise bei  $N^+$  und  $N_2^{2+}$ , müssen zusätzliche Informationen einfließen, in diesem Fall die Tatsache, dass die einfach geladenen Atome zum Großteil aus Coulomb-Explosionen stammen und somit eine breite Impulsverteilung aufweisen, wohingegen die doppelt geladenen Moleküle in Flugzeitrichtung nur eine sehr geringe Impulsbreite besitzen.

Um den Weg, den das Molekül über Anregung und Zerfall genommen hat, bestimmen zu können, ebenso wie eine Unterscheidung zwischen stufenweiser und direkter Multiphotonenionisation treffen zu können, ist die Kenntnis der Ordnung des Prozesses, also die Anzahl der beteiligten Photonen, unerlässlich. Dazu wurde für die einzelnen Prozesse die Intensitätsabhängigkeit der Ionisationsraten untersucht. Am FLASH wird das Intensitätssignal über Gasmonitor Detektoren (GMD) ausgelesen, welche sich an ausgewählten Stellen des Strahlgangs befinden. In diesen Monitoren



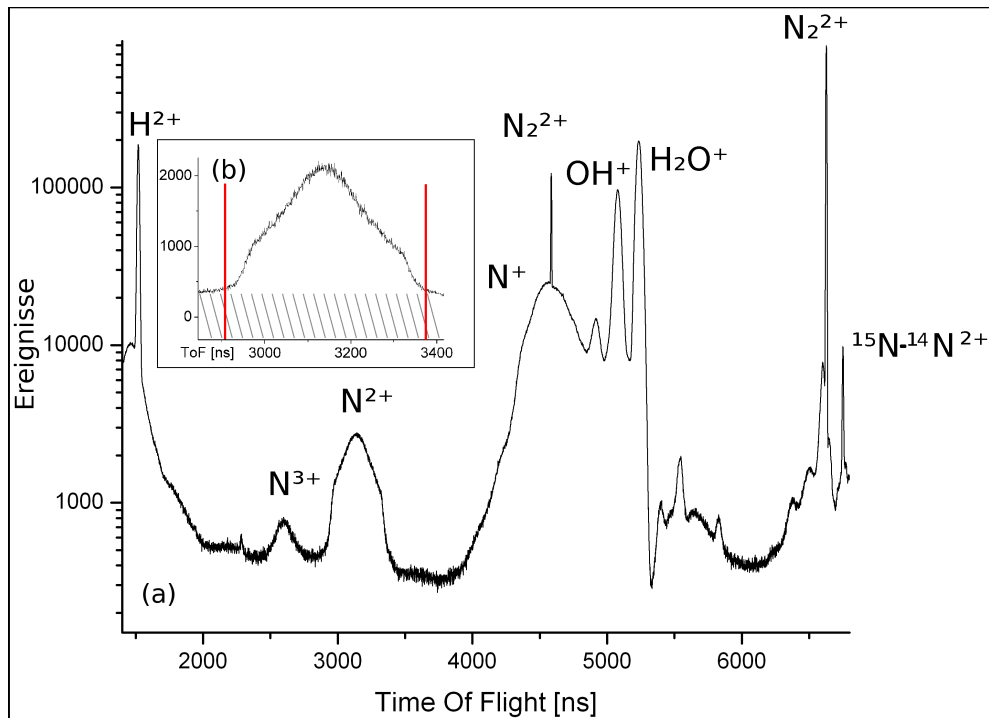


Abbildung 4.1: (a) Flugzeitspektrum für  $N_2$  mit logarithmisch aufgetragener Y-Achse für die Zahl der Ereignisse. Einige Linien stammen aus dem Restgas ( $OH^+$ ,  $H_2O^+$ , ...). (b) Vergrößerte Darstellung der  $N^{2+}$ -Flugzeitsignalspitze. Der schraffierte Bereich markiert Hintergrundereignisse, die roten Linien markieren den relevanten ToF-Bereich.

durchquert der FEL-Strahl eine unter konstantem Druck stehende Kammer gefüllt mit Xenon. Die dabei ionisierten Teilchen werden über eine Absaugspannung extrahiert und dienen als Referenz zur Bestimmung der Intensität<sup>1</sup>. Das so erhaltene Signal selbst ist natürlich abhängig von der Intensität, dies aber auf nichtlineare Weise und ohne festgelegte Einheit. Um dies zu korrigieren, muss eine Eichung der Skala vorgenommen werden. Dazu nutzt man normalerweise die Ionisationsrate eines Prozesses, der linear mit der Intensität wächst. Bei der Auswahl dieses Prozesses ist desweiteren darauf zu achten, dass keine Sättigung des Detektors auftritt und so die Eichung verfälscht. Dies lässt sich aber mit einer Abschätzung leicht überprüfen. Bei der 46 eV Messung wurde zu diesem Zweck das einfach geladene Molekül  $[^{15}N-^{14}N]^+$  gewählt. In der zu einem späteren Zeitpunkt erfolgten Messung bei 38 eV wurde der FEL-Strahl weniger stark beschnitten, was zu stärkerem Hintergrund und insbesondere zur Sättigung des Detektors bei Ein-Photonenprozessen führte. Aus diesem Grund wurde hier auf  $N^+/N^+$  ausgewichen. Um einen absoluten Wert für die Intensität zu erhalten, müssen wir eine Abschätzung vornehmen. Kennt man die Fläche

<sup>1</sup>Genauerer zu den GMDs findet man unter [Tie08].

des FEL-Fokus, die zeitliche Länge eines Pulses sowie die mittlere Energie, die ein Lichtpuls enthält, kann über

$$I = \frac{N_{\text{photon}}}{A_{\text{Fokus}}} \cdot \frac{\hbar\omega}{\Delta t_{\text{puls}}}$$

die mittlere Intensität abgeschätzt werden. Mit FEL typischen Werten (Pulsdauer 30 fs, Fokusfläche 10  $\mu\text{m}$  und eine Pulsenergie von 20  $\mu\text{J}$ ) ergibt sich eine durchschnittliche Intensität von  $2 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ .

##### 4.1.1 Stickstoff bei 46 eV Photonenenergie

Die Berechnung der Teilchenimpulse erfolgt gemäß den Gleichungen aus Kap. 3.3.2. Abb. 4.2 zeigt das damit bestimmte Kinetic Energy Release. Abgebildet ist die Zahl der Ereignisse für alle gemessenen einfach geladenen (schwarze Kurve) und doppelt geladenen Stickstoffatome (blaue Kurve). Allein aufgrund der KER-Verteilung lässt sich nicht bestimmen, aus welchem spezifischen Zerfall die Teilchen stammen. Eine erste Identifikation ermöglichen Koinzidenzmessungen. Innerhalb eines FEL-Pulses werden unter den Teilchen Paare gesucht, deren Impulse sich zu Null aufaddieren. In diesen Fällen geht man davon aus, dass sie aus der selben Reaktion stammen. Für alle diese Paare kann dann separat das Kinetic Energy Release aufgetragen werden (in Abb. 4.2 der rote, pinke und türkisfarbene Verlauf). Maxima, die keinem koinzident gemessenen Kanal entsprechen, können dann Zerfällen zugeordnet werden, in denen neben dem Ion ein neutrales Atom emittiert wird.

Zur leichteren Übersicht und Lesbarkeit wurden die Amplituden einiger Spektren angepasst, die hier hervorgehenden Verhältnisse der verschiedenen Kanäle entsprechen also nicht realen Bedingungen.

Um die Anzahl an benötigten Photonen für einen einzelnen Prozess zu ermitteln, wird für diesen die normierte Zahl der Ereignisse über die geeichte Intensität aufgetragen, wie dies in den Abb. 4.4 und 4.5 zu sehen ist. Normiert bedeutet hier die Anzahl an Ereignissen pro Lichtpuls<sup>2</sup>.

Die beiden Abbildungen unterscheiden sich durch die verwendete Fitfunktion. Gemäß Gleichung (2.1) wurde im ersten Fall eine Potenzfunktion  $Y(I) = a \cdot I^n$  mit zwei variablen Fitparametern  $a$  und  $n$  genutzt. Dabei stellt  $a$  im Wesentlichen den Wirkungsquerschnitt dar, während  $n$  die Ordnung des Prozesses, also die Zahl an absorbierten Photonen angibt.

In Abb. 4.5 wurde ein leicht erweitertes Modell benutzt. Abb. 4.1(b) zeigt exemplarisch die Flugzeitpitze aller gemessenen  $N^{2+}$ -Teilchen. Wie bereits erwähnt, findet die erste Auswahl nur anhand einer Flugzeitbedingung, im Bild durch rote Balken dargestellt, statt. Nun ist klar zu sehen, dass das eigentliche Signal auf einem

---

<sup>2</sup>Es sei hier angemerkt, dass der FLASH keine gleichmäßige oder regelmäßige Verteilung der Intensität aufweist. Vielmehr schwankt auch die Intensitätsverteilung von Messung zu Messung.

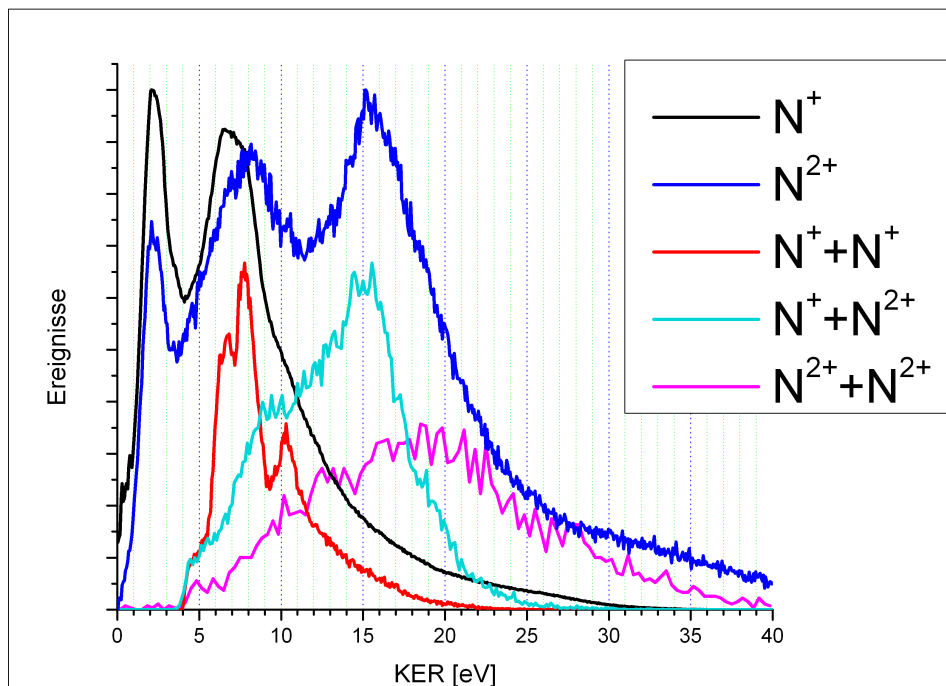


Abbildung 4.2: Kinetic-Energy-Release der verschiedenen Teilchen, gemessen bei einer Photonenenergie von 46eV. Die Signalhöhen sind der Lesbarkeit wegen angepasst.

breiten Hintergrundteppich (schraffierter Bereich) liegt, der sich aus Restgasionisationen und Reflektionen des FEL-Strahls innerhalb der Hauptkammer ergibt. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, kann ein zusätzlicher Fit-Parameter eingeführt werden. In der Funktion  $Y(I) = a \cdot I^n + c$  dient dazu der y-Achsenabschnitt  $c$ . Für beide Funktionen ergeben sich ähnlich gute Fits<sup>3</sup>. Das Modell mit Hintergrund liefert für den Parameter  $c$  Werte in der Größenordnung von  $8 \cdot 10^{-5}$  bis maximal  $7 \cdot 10^{-4}$ . Aus den Zahlenwerten geht hervor, dass der zusätzliche Parameter großen Einfluss auf die ermittelte Zahl an Photonen hat. Bereits kleine Änderungen können sich stark auswirken, was vor allem bei höheren Ionisationsgraden und niedrigen Ereignisraten zum Tragen kommt. Aller Voraussicht nach werden die Werte aus dem Modell ohne zusätzlichen Parameter wohl plausibler erscheinen, doch darauf wird im einzelnen noch näher eingegangen.

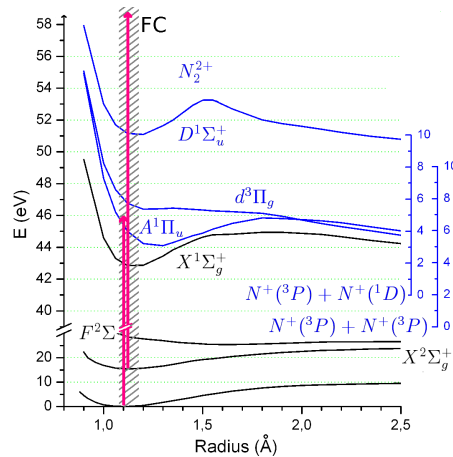


Abbildung 4.3: Die Zustände des  $N_2^+$ -Moleküls, welche nachgewiesen wurden, sind blau dargestellt. Nähere Angaben zu den Potentialkurven auf S. 10.

### Zerfälle mit einfach geladenen $N^+$ -Atomen

Das nicht-koinzidente KER-Spektrum einfach ionisierter Stickstoffatome (in Abb.4.2 schwarz gezeichnet) besitzt zwei Maxima, jeweils bei 2,4 eV und bei 7,2 eV. Diese  $N^+$ -Atome entstammen hauptsächlich aus Ein-Photonenabsorptionsprozessen. Daten aus [Ela98] erlauben es, das erste Maximum dem F-Band, das zweite dem H-Band von  $N_2^+$  zuzuordnen. Ebenfalls in den Bereich des zweiten Maximums fallen die verschiedenen niederen Anregungszustände des  $N_2^+$  Moleküls, die im einzelnen bei 6,6 eV, 7,8 eV und 10,6 eV liegen und mit Hilfe des Potentialdiagramms in Abb. 2.2 den Kanälen (1), (2) und (3) zugeordnet werden können. Dies geht aus der Messung der koinzidenten  $N^+$  Teilchen hervor (in Abb.4.2 rot gezeichnet).

Laut Termschema (4.3) würde hier ein Photon genügen, um zwei der drei relevanten Zustände zu besetzen. Doch aus beiden Fits geht hervor, dass hier zwei Photonen genutzt werden, was wiederum bedeutet, dass der Wirkungsquerschnitt des sequentiellen Prozesses signifikant höher liegt als der des direkten Prozesses. Selbst bei niedrigeren Intensitäten kann keine lineare Intensitätsabhängigkeit gefunden werden. Der Wirkungsquerschnitt des direkten Prozesses scheint bei dieser Photonenenergie also verschwindend gering zu sein. Kanal (3) liegt in seiner gemessenen Ereignisrate merklich unter den beiden anderen, so dass ebenso ausgeschlossen werden kann, dass die ersten beiden Kanäle zwar lediglich ein Photon benötigen, aber vom dritten überschattet werden. Unter diesen Gesichtspunkten scheint es plausibel, dass höhere Ionisationsgrade nahezu alle über diese Zwischenschritte erfolgen.

Die Abbildungen 4.7(a) und (b) zeigen die zugehörigen Verteilungen in Abhängigkeit des Kinetic Energy Release und des Winkels Theta zwischen Polarisations- und

<sup>3</sup>Ähnlich gut heißt in diesem Fall, dass sich die beiden Fits im Quadrat ihrer Abweichungen nicht wesentlich von einander unterscheiden.

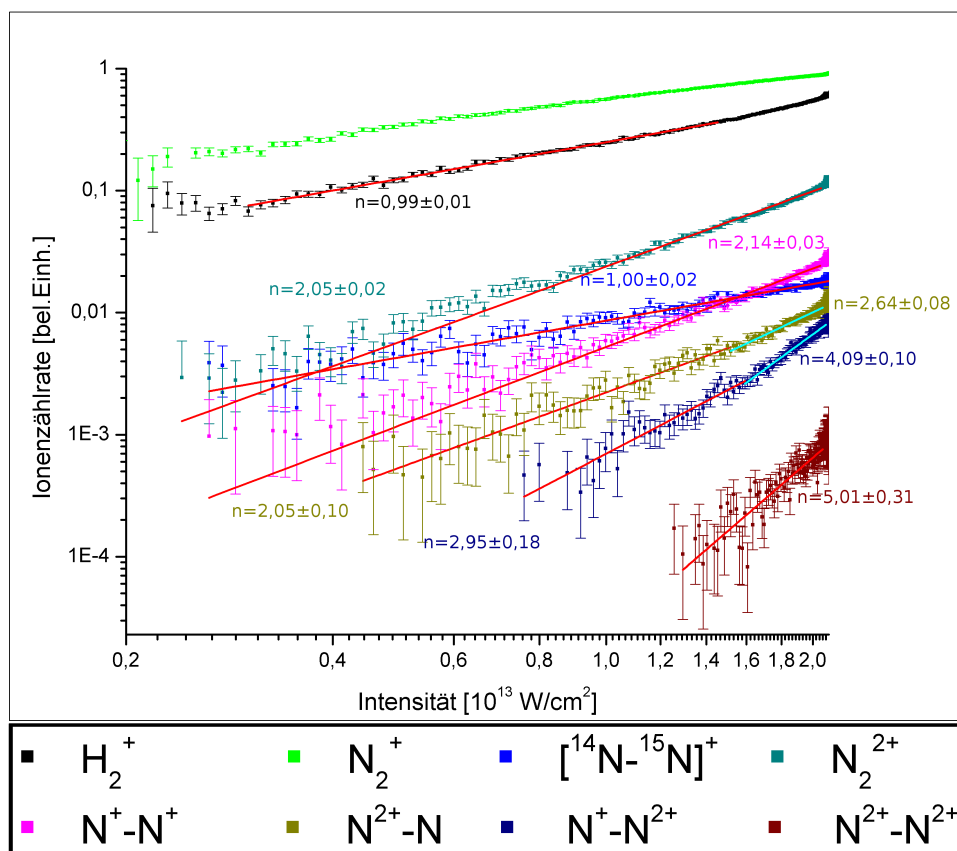


Abbildung 4.4: Ionenzählraten der gemessenen Zerfallskanäle in Abhängigkeit der Intensität bei einer Photonenenergie von 46 eV. An die Daten ist die Funktion  $Y(I) = a \cdot I^n$  angefitzt.

Emissionsrichtung der  $N^+$ -Fragmente auf. Daraus geht hervor, dass die Molekülzustände, welche durch Einphotonenprozesse bevölkert werden, bevorzugt in Polarisationsrichtung fragmentieren, ebenso die  $N^+$ -Atome aus dem  $N_2^{2+}(D^1\Sigma_u^+)$ -Niveau. Die Kanäle (1) und (2) weisen eine dominant senkrecht zur Polarisationsrichtung ausgerichtete Fragmentverteilung auf. Diese Winkelverteilung wird bestimmt durch die räumliche Ausrichtung zum Zeitpunkt der Absorption der Photonen. Die Absorption von Photonen findet auf einer Zeitskala von  $\sim 25$  fs statt, Rotationsprozesse innerhalb eines Moleküls dagegen benötigen einige Pikosekunden. Dem Molekül fehlt also die Zeit, innerhalb eines FEL-Pulses seine räumliche Ausrichtung zu ändern. Wenn sich diese Ausrichtung aber nicht ändert, muss man nur niedrigere Ionisationszustände nach gleicher Winkelverteilung durchsuchen und kann so gewisse Anregungs- bzw. Ionisationszustände des Moleküls als Zwischenschritte des sequentiellen Prozesses ausschließen. Das erlaubt es uns, von der Zerfallsrichtung der Fragmente bzw. der Ausrichtung des zugrunde liegenden Molekülzustandes auf den

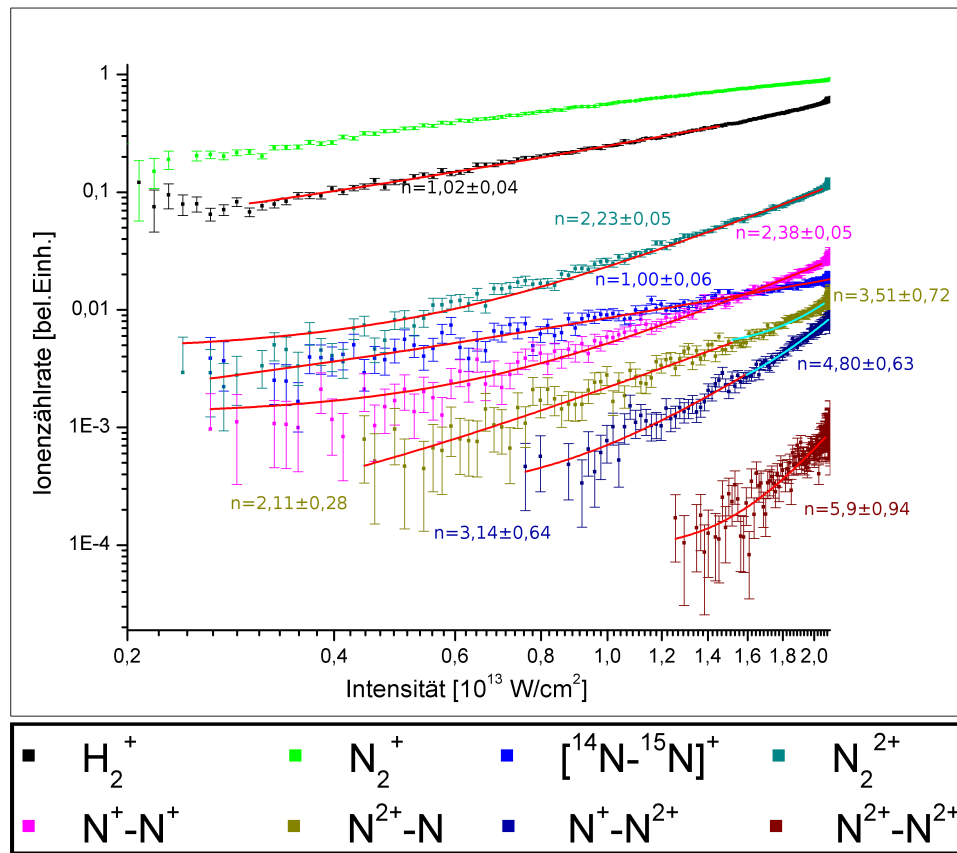


Abbildung 4.5: Ionen-zählraten der gemessenen Zerfallskanäle in Abhängigkeit der Intensität bei einer Photonenenergie von 46 eV. An die Daten ist die Funktion  $Y(I) = a \cdot I^n + c$  angefitet.

Anregungsweg zu schließen. In diesem Fall legt die radiale Verteilung den Schluss nahe, dass die Kanäle (1) und (2) weder Zustände des F- noch des H-Bandes als Zwischenschritt der sequentiellen Ionisation nutzen.

### Zerfälle in doppelt geladene Atome $N^{2+}$

Für die KER-Verläufe der doppelt ionisierten Stickstoffatome gestaltet sich die Interpretation bereits schwieriger, da es hier nur sehr wenige bekannte Potentialkurven zu den einzelnen Zustände gibt und deren mögliche Zerfallsendprodukte noch nicht ausreichend untersucht wurden.

Im nicht-koinzidenten Spektrum (in Abb.4.2 blau dargestellt) sind drei Maxima zu sehen, von denen sich die ersten beiden bei 2,2 eV bzw. 8,5 eV befinden. Der Vergleich mit dem koinzidenten Spektrum macht klar, dass das erste Maximum vollständig, das zweite hauptsächlich Kanal (3) zugeordnet werden kann. Aus einer genaueren Untersuchung des Stickstoffdiktations durch Franceschi *et al.* [Fra07] sind

die minimalen Energien bekannt, die zur Anregung der entsprechenden Zustände nötig sind. Beispielsweise liegt der niedrigst mögliche Zustand  $N^{2+}(^2P) + N(^4S)$  bei einer Energie von 53,9 eV. Darüber liegen Zustände unterschiedlicher Anregungen der Fragmente wie  $N^{2+}(^2P) + N(^2D)$  und weitere. Desweiteren konnte in der gleichen Messung auch der Kanal  $N^{+*}(^4P3d) + N(^24S)$  eines hoch angeregten Monokations zusammen mit einem neutralen Atom nachgewiesen werden, in dem das Kation nach einer kurzen Zeit autoionisiert. Bei allen diesen Zuständen handelt es sich um mögliche Kandidaten für das gemessene KER. Eine Identifikation der einzelnen Endzustände und Anregungswege ohne die entsprechenden koinzidenten Elektronenspektren allerdings ist nur bedingt möglich. Es bleibt anzumerken, dass erneut zwei Photonen genug Energie aufbringen könnten, um diesen Molekülzustand zu erreichen.

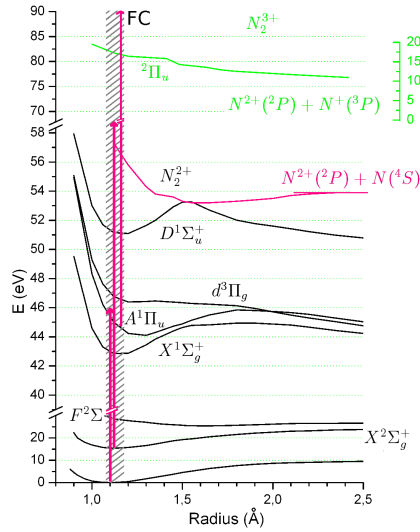


Abbildung 4.6: Zustände, die zu  $N^{2+}$ -Atomen zerfallen sind farbig dargestellt, mögliche Zwischenzustände schwarz. Nähere Angaben zu den Potentialkurven auf S. 10.

Bei diesem Kanal trifft man zum ersten Mal auf merkliche Unterschiede in den durch die beiden Fitmodelle ermittelten Photonenzahlen. Bis ungefähr  $1,5 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$  stimmen sie noch überein, dort bedarf es - entsprechend den energetischen Überlegungen - 2 Photonen. Mit steigender Intensität wird ein 3-Photonen-Prozess wohl immer wahrscheinlicher, denn beide Modelle zeigen einen Anstieg des Exponenten auf, auch wenn sie sich in der Stärke dieses Anstiegs unterscheiden.

Franceschi *et al.* haben für die Ein-Photon-Doppelionisation zwei Schwellenwerte bei jeweils 55 eV und 60 eV nachgewiesen [Fra07]. Dieser Messung zufolge steigt der sehr kleine Wirkungsquerschnitt nach Überschreiten des ersten Wertes linear mit der überschüssigen Energie des Photons, nach Überschreiten der zweiten Schwelle sogar quadratisch. In einer früheren Messung bei einer Photonenenergie von 44 eV

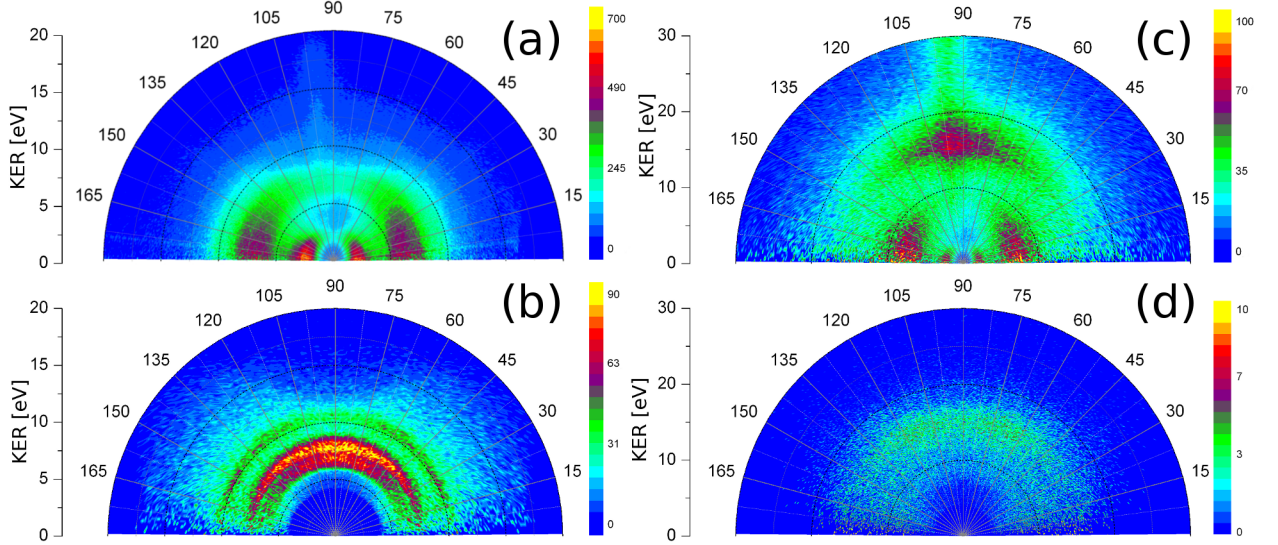


Abbildung 4.7: Ionenzählraten in Polardarstellung des Emissionswinkels relativ zur Polarisationsrichtung für (a) alle  $N^+$ -Atome (b) koinzidente  $N^+/N^+$ -Ereignisse (c) alle  $N^{2+}$ -Atome (d) koinzidente  $N^{2+}/N^+$ -Ereignisse. Die Polarisationsrichtung liegt bei  $0^\circ$ . Die Messung erfolgte bei 46 eV Photonenenergie.

[Jia09] wurden für diesen Kanal 3 Photonen ermittelt. Das erscheint plausibel, wenn man beispielsweise den Grundzustand des einfach geladenen Moleküls als Zwischenschritt betrachtet. Von dort aus ist dieser Kanal mit einem zweiten Photon gerade zu erreichen, es bleibt eine Überschussenergie von ca. 5 eV, dort liegt der Wirkungsquerschnitt aber lediglich bei ca.  $0,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Bei einer Photonenenergie von 46 eV hingegen ist er bereits um den Faktor 2 gestiegen, so dass es gut möglich ist, im Bereich niedriger Intensitäten mit 2 Photonen auszukommen.

Abb.4.7(c) zeigt die Winkelverteilung aller  $N^{2+}$ -Atome. Deutlich ist zu erkennen, dass beide  $N^{2+} + N$ -Kanäle entlang der Polarisationsrichtung zerfallen. Der gleichen Argumentation folgend wie für die  $N^+$ -Atome, schließt man, dass der Anregungsweg dieses Kanals nicht über senkrecht zur Polarisationsrichtung zerfallende Zustände erfolgt. F- und H-Band und weitere entlang der Polarisationsrichtung fragmentierende Zustände von  $N_2^+$  hingegen kommen in Frage.

Wie man den Potentialdiagrammen entnimmt, sind die Abstände zwischen den einzelnen Molekülzuständen bei niedrigen Ionisationsgraden sehr viel kleiner als die Photonenenergie. Bei einem solchen Ionisationsprozess wird die überschüssige Energie von den freiwerdenden Elektronen davon getragen. Soll das Molekül auf gleichem Ionisationsgrad nur angeregt werden, muss die Photonenenergie dem gewünschten Übergang entsprechen, da kein weiteres Teilchen die Restenergie aufnehmen kann. Ein solcher  $(2e, 3\gamma)$ -Prozess, wie er hier beobachtet wird, muss also einen direkten Multiphotonenionisationsprozess enthalten: ein Photon wird genutzt, um das



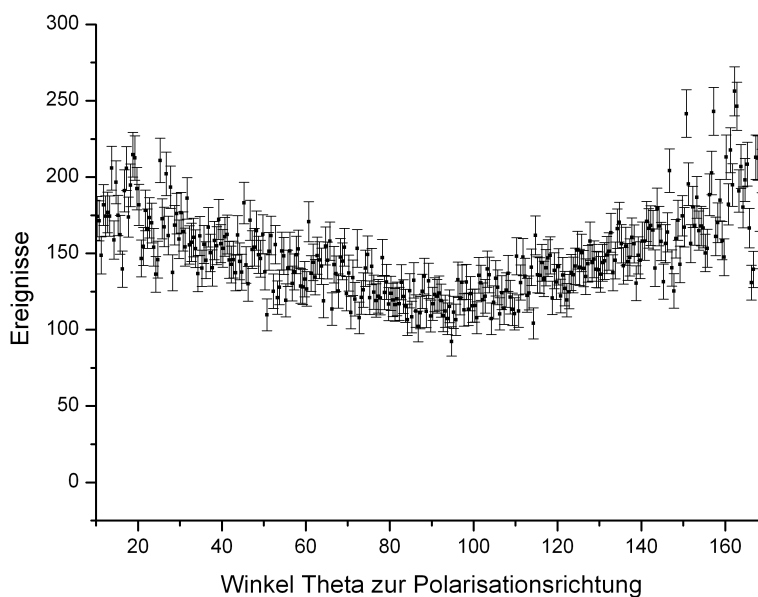


Abbildung 4.8: Projektion von Abb. 4.7(d) auf den Winkel Theta im KER-Bereich von 4-12 eV.

Molekül einfach zu ionisieren. Danach werden quasi zeitgleich zwei Photonen absorbiert, die über Besetzung eines virtuellen Zustandes das Molekül weiter ionisieren. In diesem Fall würde man eine sehr hohe Überschussenergie erwarten, die den Wirkungsquerschnitt entsprechend den Überlegungen von Franceschi *et al.* sprunghaft ansteigen lassen würden. Hin zu größeren Intensitäten wird dann, wie auch bei 44 eV, der Wirkungsquerschnitt des Drei-Photonen-Prozesses überwiegen. Über den exakten Anregungsweg allerdings können nur die entsprechende Elektronenenergieverteilungen Klarheit verschaffen.

Den KER-Verläufen der Koinzidenzmessungen lässt sich auch entnehmen, dass sich das dritte Maximum bei 15,5 eV ebenfalls aus mehreren Kanälen zusammensetzt: schwach geht hier der Kanal  $N^{2+} + N^{2+}$  ein, welcher später noch näher behandelt werden wird. Ein Großteil der Ereignisse aber rührt aus  $N^{2+} + N^{+}$ -Ereignissen. Der KER-Verlauf dieses Kanals (in Abb.4.2 türkis gezeichnet) zeigt ein klar sichtbares Maximum bei 14,9 eV, das auch schon bei einer Messung mit 44 eV Photonen gefunden und dort dem Zerfall (5) zugeschrieben wurde.

Zusätzlich dazu aber weist der Verlauf des Kinetic Energy Release eine Schulter im Bereich von 7-11 eV auf, die auf einen weiteren Zerfallskanal schließen lässt. Die direkte Ansicht der Winkelverteilung der Fragmente dieses Kanals in Abb. 4.7(d) macht dies nicht deutlich, eine Projektion des relevanten KER-Bereichs auf den Winkel Theta dagegen zeigt, dass in der Tat entlang der Polarisationsrichtung ver-

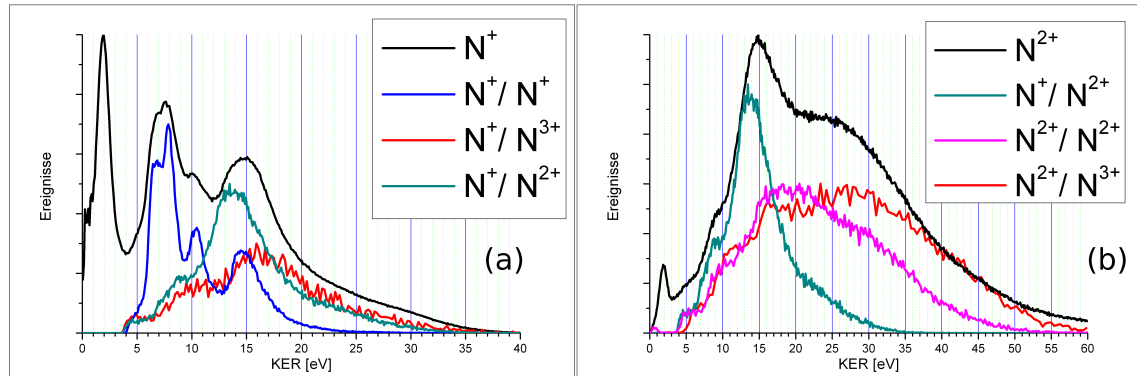


Abbildung 4.9: Kinetic-Energy-Release der verschiedenen Teilchen bei einer Photonenenergie von 38 eV für (a) Zerfallskanäle mit  $N^+$ -Teilchen und (b) Zerfallskanäle mit  $N^{2+}$ -Teilchen.

stärkt Ereignisse gemessen werden. Es handelt sich also wirklich um einen eigenen Endzustand.

Die Winkelverteilung dieser beiden Kanäle legt nahe, dass sie als Zwischenschritte der sequentiellen Ionisation die Zustände ( $A^1\Pi_u$ ) oder ( $d^3\Pi_g$ ) respektive  $D^1\Sigma_u^+$  nutzen. Damit wäre energetisch ein Drei-Photonen-Prozess möglich und tatsächlich wird dies in niedrigen Intensitätsbereichen durch Abb. 4.4 bestätigt. Auch der Sprung hin zu größeren Photonenzahlen bei höheren Intensitäten überrascht nicht und ist konform mit allen bisherigen Beobachtungen. Dass bei 44 eV sogar 5 Photonen als notwendig ermittelt wurden, wirft jedoch Fragen auf, zu denen es ohne eine Bestimmung der Restenergien, welche von den freiwerdenden Elektronen davon getragen werden, keine Antwort gibt.

#### 4.1.2 Stickstoff bei 38 eV Photonenenergie

Die zweite Messung, welche bei einer Photonenenergie von 38 eV erfolgte, ergänzt bzw. erweitert zum Teil die Ergebnisse aus der ersten Messung. Zusätzlich zu den bereits besprochenen Kanälen konnten noch höhere Ionisationsgrade nachgewiesen werden. Das ist dem Umstand zu verdanken, dass bei dieser Messung ein anderer Spiegel eingesetzt wurde, der eine höhere Reflektivität und eine stärkere Fokussierung aufweist. Das wiederum zieht eine erhöhte Intensität mit sich. Zunächst erfolgt aber ein Vergleich mit den Werten der 46 eV Messung. Zur Bestimmung der Ordnung wird im weiteren nur noch das Fitmodell ohne Parameter  $c$  zur Berücksichtigung des Hintergrundes genutzt.

Dazu betrachten wir als erstes die ermittelten KER-Spektren. Abb. 4.9 zeigt die Kinetic Energy Releases für die gemessenen  $N^+$ -Teilchen (a) und  $N^{2+}$ -Teilchen (b), erneut koinzident und allgemein, zur leichteren Lesbarkeit in separaten Diagrammen dargestellt. Es sei erneut darauf hingewiesen, dass die dargestellten Relationen

der einzelnen Kurven zueinander nicht realen Verhältnissen entsprechen, sondern lediglich der Illustration dienen.

Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass die verringerte Photonenenergie und die höhere Intensität deutliche Auswirkungen haben. Das nicht-koinzidente KER-Spektrum der  $N^+$ -Ionen, in Abb. 4.9(a) schwarz dargestellt, weist hier drei Maxima auf. Die ersten beiden entsprechen den Maxima aus der Messung bei 46 eV Photonenenergie. Hinzu kommt ein weiteres Maximum bei ca. 15 eV. Ein Blick auf die Koinzidenz-Messungen macht klar, aus welchen Zerfallsprodukten sich dieses Maximum zusammensetzt und zu welchen Anteilen. Im Bereich von 12-20 eV lassen sich so aus den Koinzidenzmessungen folgende Prozentsätze an der Gesamtsumme aller koinzident gemessenen  $N^+$ -Ereignisse<sup>4</sup>:

- $N^+/N^+$ : 44,27%
- $N^+/N^{2+}$ : 52,27%
- $N^+/N^{3+}$ : 3,57%

Abbildung 4.10(c) zeigt, dass dieser unbekannte Molekülzustand bei 15 eV KER ebenfalls eine Ausrichtung senkrecht zur Polarisationsrichtung aufweist<sup>5</sup>. Nun gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen könnte es sich bei den  $N^+$ -Teilchen des Endzustandes natürlich um Zustände höherer Drehimpulsquantenzahl, beispielsweise  $N^+(^1D) + N^+(^1D)$ , handeln. Mit der räumlichen Ausrichtung ist es allerdings auch möglich, dass es sich erneut um  $N^+(^3P) + N^+(^3P)$  handelt. In diesem Fall müsste der gesuchte Molekülzustand bei Kernabständen im Bereich von 1,0-1,2 Å eine Energie von ungefähr 54 eV aufweisen. Laut Potentialkurven aus [Wet85] könnte es sich dann um den  $b^3\Sigma_u^-$  Zustand handeln, aber erneut macht das Fehlen der Elektronenspektren eine zweifelsfreie Identifikation unmöglich.

Die restlichen  $N^+/N^+$ -Maxima aus den Zerfällen (1), (2) und (3) wurden bereits diskutiert und sollen an dieser Stelle keine weitere Erwähnung finden.

Bevor wir uns den  $N^{2+}$  Ereignissen zuwenden, noch ein Vergleich der nicht-koinzidenten Fragmentverteilungen jeweils bei 46 bzw. 38 eV. In der ersten Messung wurde das breite Maximum der Verteilung zwischen 5-8 eV vor allem dem Zerfall von einfach geladenen Molekülen aus dem H-Band zugeschrieben. Mit 38 eV Photonenenergie kann dieser Zustand nicht ganz erreicht werden [Aot06], was der direkte Vergleich von Abb. 4.7(a) und Abb. 4.10(a) deutlich macht, wird der Zustand doch bei dieser Photonenenergie gar nicht besetzt. Bei 46 eV dienten diese Zustände als Zwischenschritte, um Kanal (4) zu erreichen, für welchen man im Gegenzug eine weitaus geringere Besetzung erwarten würde. Und in der Tat: Abb. 4.10(c) fehlt das

<sup>4</sup>Abweichungen von 100% ergeben sich aus Rundungsfehlern.

<sup>5</sup>Bei dem Maximum, welches in Abb. 4.10(a) bei ca. 15eV und 100° zu finden ist, handelt es sich um Sauerstoffatome aus der Dissoziation von Wasser aus dem Restgas, welche nicht entfernt werden können, ohne gleichzeitig höher energetische  $N^+$ -Teilchen zu verlieren.

#### 4.1 Intensitätsabhängigkeiten und polare Verteilung der Reaktionsfragmente

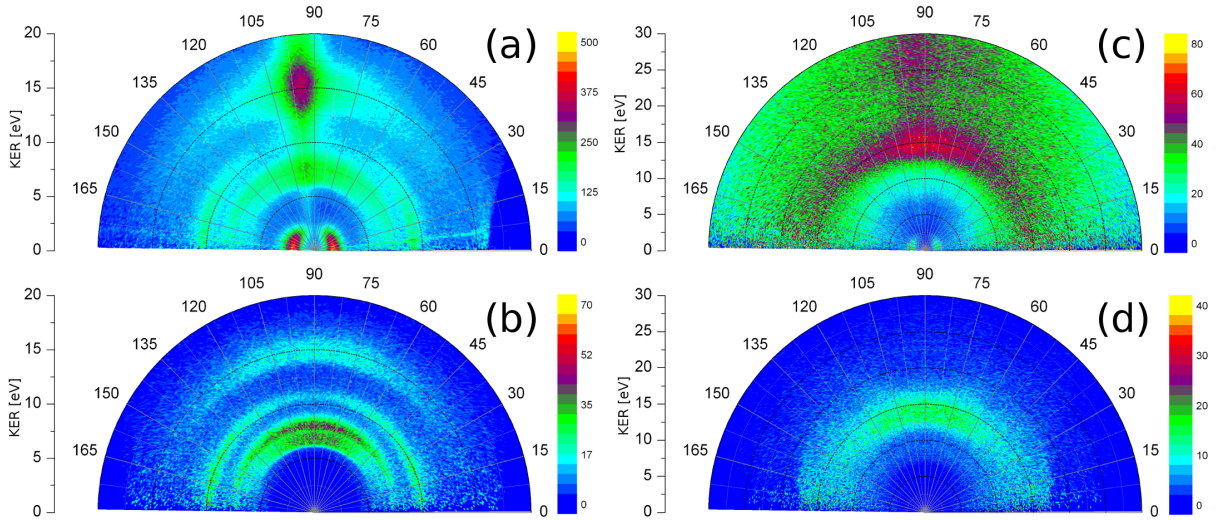


Abbildung 4.10: Ionenzählraten in Radialdarstellung des Abstrahlwinkels relativ zur Polarisationsrichtung für (a) alle  $N^+$ -Atome, (b) koinzidente einfach geladene Stickstoffatome aus  $N^+/N^+$ , (c) alle  $N^{2+}$ -Atome und (d) koinzidente  $N^{2+}/N^+$ -Ereignisse. Gemessen wurde bei 38 eV Photonenenergie.

zuvor gemessene Maximum im Bereich von 5-10 eV, ausgerichtet entlang der Polarisationsachse. Damit bleibt als Anregungsweg lediglich das zuvor diskutierte F-Band übrig.

Betrachten wir nun Kanal (4). Die Ergebnisse der 46 eV Messung erscheinen plausibel, insbesondere in Ergänzung zur 44 eV Messungen. Von diesem Standpunkt aus würde man erwarten, bei noch geringerer Photonenenergie für diesen Kanal über weite Intensitätsbereiche nur 3-Photonen-Prozesse nachzuweisen. Betrachtet man allerdings die Intensitätsabhängigkeiten in Abb. 4.11, so findet man - ähnlich wie bei 46 eV - bei ungefähr  $1,7 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$  einen Sprung von 2 hin zu sogar 4 Photonen. Ein 2-Photonen-Prozess würde voraussetzen, dass als Zwischenschritt ein Zustand eingenommen wird, der mindestens bei 20 eV liegt. Es kommen also nur höhere Anregungszustände des einfach geladenen Moleküls in Frage, so beispielsweise das F-Band. Trifft dies jedoch zu, dann sollte das F-Band auch bei höheren Photonenenergien diesen Anregungsweg ermöglichen. Dann stellt sich die Frage, warum dies in der 44 eV Messung nicht nachgewiesen wurde. Hier besteht also noch Klärungsbedarf.

Auch bei Kanal (b) stellt sich die Frage, ob die verringerte Photonenenergie die Ordnung dieses Zustandes beeinflusst. In Bereichen von  $0,8-1,7 \frac{W}{cm^2}$  weist die Intensität einen Anstieg proportional zur Ordnung 3 auf, der dann bei  $1,7-2,1 \frac{W}{cm^2}$  auf 4 wächst und sich somit genauso verhält, wie bei 46 eV auch. Bereits den Übergang zu vier Photonen zu erklären, gestaltet sich schwierig. Eine Möglichkeit besteht in einem Anregungsschritt über einen direkten Multiphotonenprozess, diese Vermutung

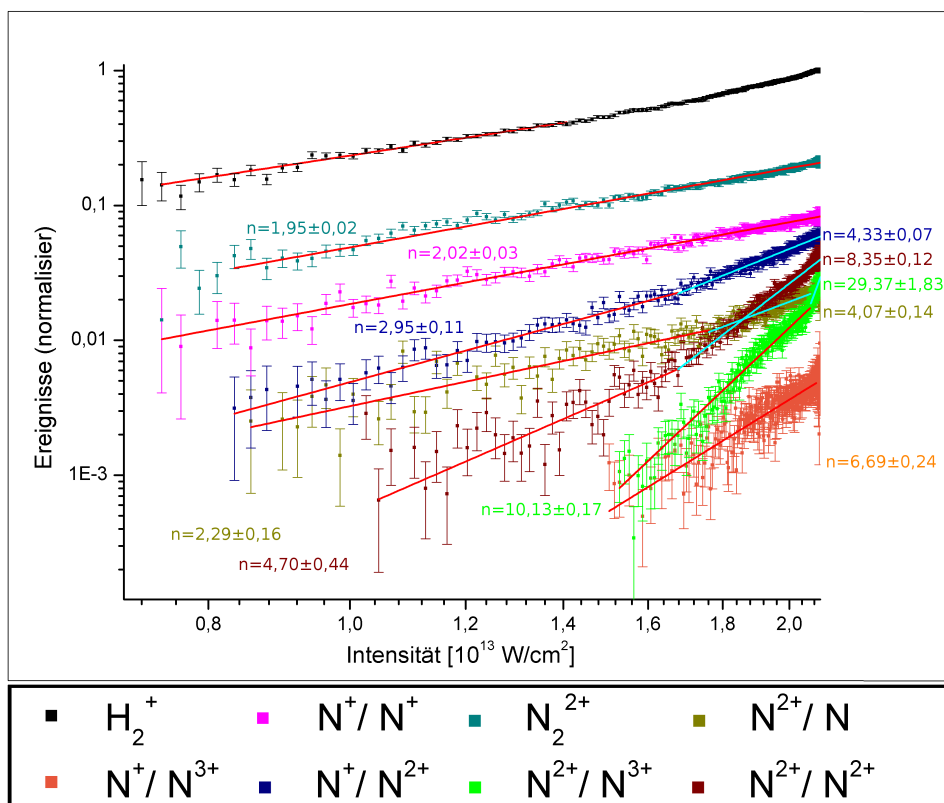


Abbildung 4.11: Ionisationsraten in Abhängigkeit der Intensität für eine Photonenenergie von 38 eV. An die Daten ist die Funktion  $Y(i) = a \cdot I^n$  angefitet.

lässt sich allerdings ohne zugehörige Elektronenspektren nicht bestätigen oder widerlegen. Die Tatsache jedoch, dass die 38 eV und 46 eV Messung in der Ordnung übereinstimmen, lässt Fragen an der Gültigkeit der 44 eV Messung dieses Kanals aufkommen.

### Ionisationsgrade höher als $N_2^{3+}$

Im Gegensatz zur ersten Messung war es hier möglich, auch noch höhere Ionisationsgrade bzw. deren Zerfallsprodukte zu identifizieren, welche weitere Fragen aufwerfen. So entnimmt man Abb. 4.11, dass der Kanal  $N^{2+}/N^{2+}$  ebenfalls bei  $1,7 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$  einen Sprung der Photonenzahl vollzieht. Bis zu 8 Photonen ergibt die Intensitätsabhängigkeit. Der ladungsunsymmetrische Zustand  $N^{3+}/N^+$  dagegen, welcher zuvor gar nicht nachgewiesen werden konnte, ist in diesen Bereichen bereits mit 7 Photonen zu erreichen. Dennoch bestätigen die Ionisationsraten die Tendenz kleiner Moleküle, wahrscheinlicher in ladungssymmetrische Endzustände zu zerfallen. Es bleibt aber die Frage offen, welche Zustände diesen Zerfällen zugrunde liegen und welche Anregungswege zu diesen beiden Endzuständen führen.

Der höchste Ionisationsgrad, der in dieser Messung nachgewiesen werden konnte, war das fünffach geladene Stickstoffmolekül, welches in ein doppelt geladenes  $N^{2+}$  und ein  $N^{3+}$ -Teilchen zerfällt. Laut Intensitätsabhängigkeit sind im Intensitätsbereich bis  $2,0 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$  10 Photonen notwendig, um diesen Zustand zu besetzen. Für höhere Intensitäten zeigen die Messdaten aber einen deutlichen Sprung der Photonenzahl auf. Abb. 4.11 entnimmt man einen Anstieg auf bis zu 30 Photonen. Zwar fielen nur wenige FEL-Pulse in diesen Intensitätsbereich, so dass der statistische Fehler hier größer ausfällt. Doch selbst dann ist dieser Anstieg überraschend, insbesondere weil sich um einen solch sprunghaften Anstieg handelt. Bislang gibt es keinerlei theoretische Ansätze, um solch ein extrem nicht-lineares Verhalten erklären zu können.

#### **Anmerkungen zu den Unterschieden zwischen Ionisationsgrad und Photonenzahl**

Bei verschiedensten Molekülzuständen bzw. deren Zerfallskanälen konnte eine Differenz zwischen Ionisationsgrad und Zahl der Photonen, die absorbiert werden, um diesen Zustand zu erreichen, festgestellt werden. Soll ein Molekül über Absorption eines Photons ionisiert werden, muss das Photon mindestens eine Energie besitzen, die der Differenz der entsprechenden Molekülzustände entspricht. Ist sie sogar größer, wird die Überschussenergie vom frei werdenden Elektron als kinetische Energie übernommen. Bei Anregungen innerhalb desselben Ionisationsgrades, also ohne Emission eines Elektrons, ist dies nicht möglich. In diesem Fall muss die Photonenergie dem Übergang entsprechen. Das legt den Schluss nahe, dass Übergänge, bei denen die Zahl der absorbierten Photonen den Ionisationsgrad übertrifft, wie dies beispielsweise beim  $N^{2+}/N$  oder auch  $N^{2+}/N^+$  Kanal der Fall ist, mit Hilfe des direkten Multiphotonenprozesses über die Besetzung virtueller Zustände ablaufen. Dann sollten in diesen Fällen Elektronen mit sehr großen kinetischen Energien nachgewiesen werden können. Es bleibt abzuwarten, ob in weiteren Messungen dieser Verdacht bestätigt wird.

Auch wurde beobachtet, dass diese Differenz zwischen Anzahl der Photonen und emittierter Elektronen mit steigendem Ionisationsgrad immer weiter wächst. Zunächst erscheint dies plausibel, denn je mehr Elektronen aus dem Molekül entfernt werden, desto weiter liegen die Molekülpotentiale energetisch auseinander. Trotzdem muss der starke Anstieg überraschen und Fragen aufwerfen. Wenn wirklich bis zu 30 Photonen benötigt werden, um das Stickstoffmolekül aus seinem Grundzustand heraus fünffach zu ionisieren, stellt sich die Frage, wie und worauf diese Energie verteilt wird.

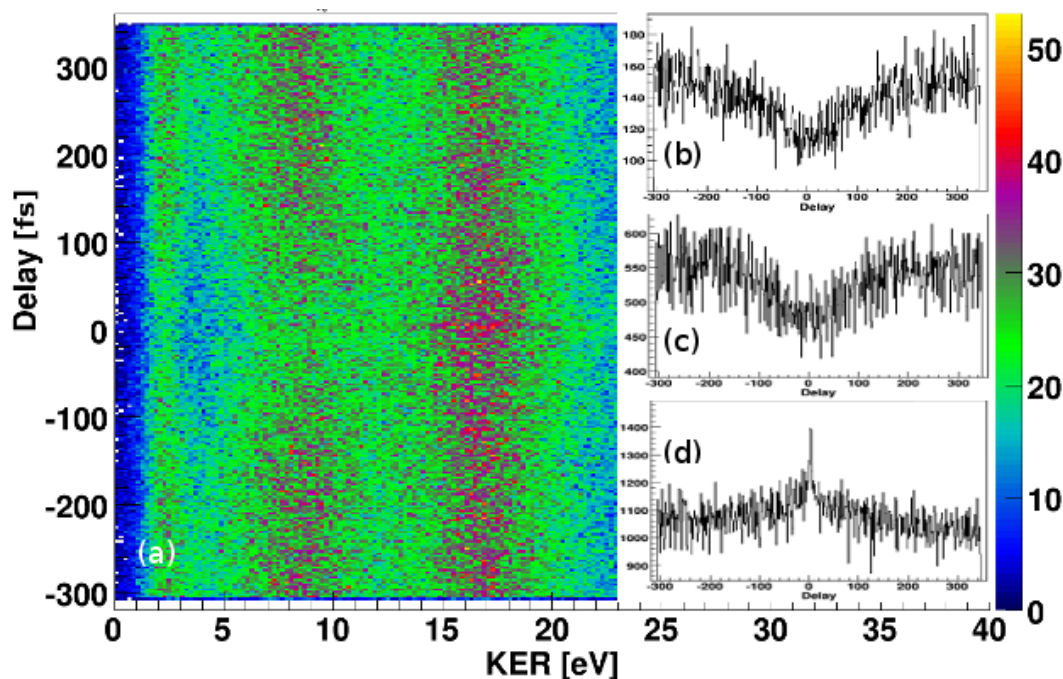


Abbildung 4.12: (a) Aufgetragen ist die Anzahl der  $N^{2+}$  Ereignisse über die Zeitdifferenz der beiden Teilstrahlen und das Kinetic Energy Release. Bei den Inlays handelt es sich um Projektionen auf die y-Achse jeweils für einen KER-Bereich von (b) 0–3,8 eV (c) 3,8–12,6 eV (d) 12,6–40 eV.

## 4.2 Pump-Probe-Messungen

Pump-Probe-Messungen dienen in erster Linie dem Zweck, Aussagen über den zeitlichen Verlauf von Anregungszuständen in Atomen oder Molekülen treffen zu können. Da der Aufbau, wie in Kap. 2.6 bereits beschrieben wurde, dem einer Autokorrelationsmessung ähnelt, würde man erwarten, auch ähnliche Effekte beobachten zu können, wenn auch mehr oder weniger stark verzerrt. Dazu betrachten wir die Ergebnisse der Messung zu 46 eV Photonenenergie.

Abb. 4.12(a) zeigt für alle  $N^{2+}$ -Fragmente die Anzahl der Ereignisse, aufgetragen über KER und das Delay  $\Delta$  der beiden FEL-Teilstrahlen. Deutlich ist zu sehen, dass im Bereich von  $\pm 50$  fs das erste KER-Maximum, welches wir bereits dem Zerfallskanal  $N^{2+} + N$  zugeordnet haben, stark einbricht. Auch im zweiten Maximum kann dies beobachtet werden, wenn auch nicht so stark (siehe Abb. 4.12(b) und (c)). Dieser Einbruch ist auch nicht auf die Kanäle mit neutralem Stickstoffatom beschränkt. In Abb. 4.13 sind in den Inlays die Projektionen der koinzident bestimmten  $N^{2+} + N^+$ -Kanäle dargestellt. Wie man unschwer erkennt, weist auch der energetisch niedrigere der beiden einen Einbruch um  $\Delta = 0$  auf.

Das dritte Maximum im KER-Spektrum aller zweifach geladenen Stickstoffatome

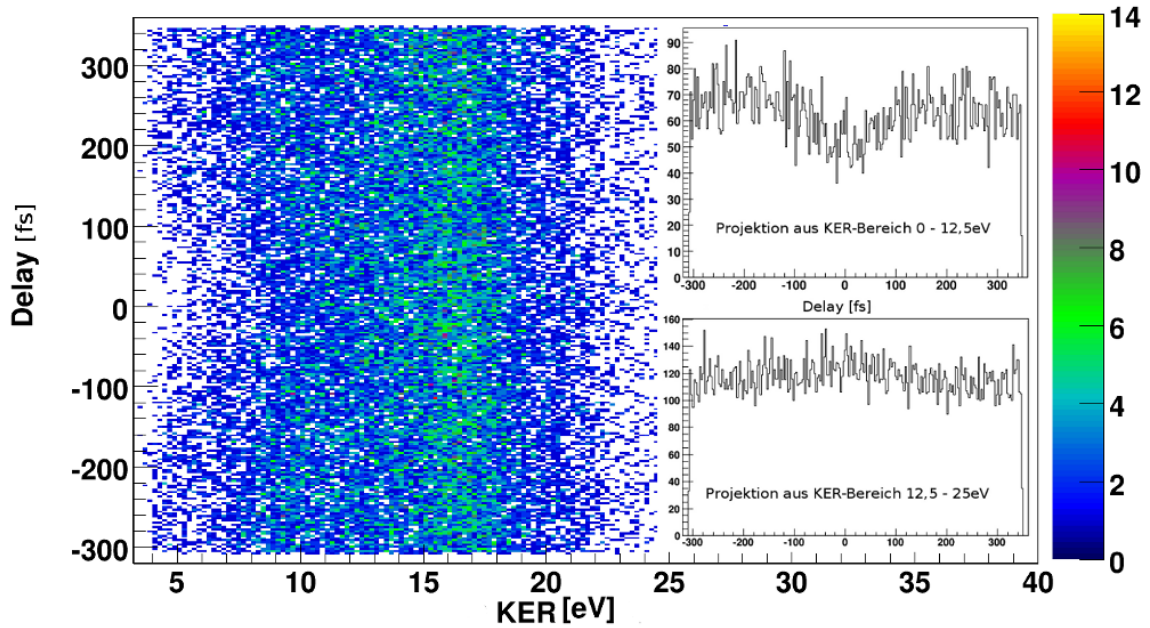


Abbildung 4.13: Zahl der koinzidenten  $N^+/N^{2+}$  Ereignisse, aufgetragen über das Kinetic Energy Release und die Zeitverstimmung  $\Delta$ . Das obere Inlay zeigt die Projektion auf die Y-Achse für den ersten Kanal von 0-12,5 eV, das untere Inlay dagegen die Projektion des zweiten Kanals für 12,5-25 eV.

dagegen zeigt eine ausgeprägte Spitze. Noch einmal deutlicher zu sehen ist dies in den Abb. 4.12(d). Nun kommen aufgrund der Koinzidenzspektren für das dritte KER-Maximum zwei Zerfallskanäle in Frage:  $N^{2+} + N^+$  sowie  $N^{2+} + N^{2+}$ . Teilchen eines Ionisationsgrades größer als zwei konnten in dieser Messung nicht nachgewiesen werden. Gemäß Abb. 4.4 benötigt dieser 5 Photonen und kann damit empfindlich auf eine Zunahme der Intensität, wie sie für kleine Delays auftritt, reagieren.

Man könnte zu dem Schluss kommen, dass lediglich Entvölkerungsprozesse für die Signaleinbrüche verantwortlich sind. Sobald die beiden Teilstrahlen beginnen, sich zu überlagern, würde die erhöhte Intensität dafür sorgen, dass plötzlich sehr viel mehr Teilchen höher ionisiert werden. Dieses Argument ist sicher nicht falsch, genügt jedoch nicht, den beobachteten Prozess zu erklären. Abb. 4.12 zeigt deutlich, dass die niedrigeren Ladungszustände bereits bei einem Delay von von  $\pm 100$  fs beginnen, einzubrechen. Ein Zuwachs im  $N^{2+} + N^{2+}$ -Kanal dagegen wird erst bei einem Delay von 10-20 fs beobachtet. Dass es sich dabei um eine reine Delay-Abhängigkeit handelt, wie sie in Kapitel 2.5 diskutiert wurde, scheint unplausibel, da keine Verlagerung des Signals zu höheren KERs beobachtet wird, sondern eine Verringerung der Anzahl an Ereignissen.

Ein Ansatzpunkt, diesen Einbruch zu erklären, könnte in der Struktur des FLASH-Strahl liegen, welche noch nahezu unbekannt ist. Erste Untersuchungen zu diesem



Thema wurden von Mitzner *et al.* [Mit08] 2008 durchgeführt. Sie legen den Schluss nahe, dass es sich bei den FLASH-Pulsen nicht um einzelne Lichtpulse handelt, sondern vielmehr um eine Kombination von Pulsen unterschiedlicher Länge und Intensität, die zeitlich bis zu 40 fs getrennt sein können, so dass es bereits wesentlich früher zu ersten Überlagerungen der beiden Pulse kommen kann. Allerdings reichen auch diese Ergebnisse nicht aus, um die hiesigen Effekte ausreichend zu erklären. Es bleibt abzuwarten, was weitere Untersuchungen der FEL-Pulsstruktur ergeben.

Bei dem im dritten KER-Maximum auftretenden Peak dagegen handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um das Korrelationssignal, welches zu erwarten war. In Kapitel 2.6 wurde erläutert, dass es eines nichtlinearen Prozess mindestens zweiter Ordnung bedarf, um Autokorrelation betreiben zu können. In diesem Fall bedeutet 2. Ordnung allerdings nicht einfach nur eine Absorption von zwei Photonen. Vielmehr ist die Art dieser Absorption entscheidend. Die sequentielle Multiphotonenionisation zeichnet sich dadurch aus, dass als Zwischenschritte reale Zustände dienen. Dabei kann zwischen den einzelnen Absorptionsprozessen soviel Zeit vergehen, dass sich die Wellenfunktion des Moleküls an das veränderte Potential anpassen kann. Für den zweiten Ionisationsprozess spielt es keine Rolle, dass zuvor bereits eine Ionisation stattgefunden hat. Anders beim direkten Prozess, bei dem die Ionisation über virtuelle Zustände verläuft. Für die Absorption des zweiten Photons ist es notwendig, dass zuvor in genügend kleinem zeitlichen Abstand das erste Photon absorbiert wurde, sonst kann keine weitere Anregung stattfinden. Um also ein Korrelationssignal beobachten zu können, muss mindestens ein direkter Prozess vorliegen, der das Molekül ionisiert.

Geht man von der in Abb. 4.4 abgebildeten Intensitätsabhängigkeit aus, so benötigt man 5 Photonen, um diesen vierfach geladenen Molekülzustand zu besetzen. Den Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitten folgend, weist dies auf drei sequentielle Absorptionen hin, bei denen ebenso viele Elektronen freigesetzt werden, gefolgt von einem direkten Zwei-Photonenprozess, der die Autokorrelation überhaupt erst ermöglicht.

Desweiteren wurde im Abschnitt zur Intensitätsautokorrelation in Kap. 2.6.2 hergeleitet, dass sich für das Verhältnis von Signal bei maximalem Überlapp der Teilstrahlen und Signal bei sehr großem zeitliche Abstand der Teilstrahlen (im folgenden Hintergrundsignal genannt) ein Wert von 3 zu 1 ergibt. Bereits dort wurde erwähnt, dass dieses Verhältnis nur für echt kollinear verlaufende Teilstrahlen gilt. Im Rahmen einer ähnlichen Autokorrelationsmessung [Mit09] konnten Mitzner *et al.* anhand von Simulationen bestimmen, dass für eine Anordnung, in der sich die Teilstrahlen kreuzen, nur ein Verhältnis von maximal 2 zu 1 zu erwarten ist. Berücksichtigt man weiter die natürlichen Schwankungen sowohl in der Intensität als auch der Form der FEL-Pulse, hervorgerufen durch die Art der Strahlungsgenerierung, ist eine weitere Abschwächung zu erwarten.

Im vorliegenden Fall werden die relevanten Ereignisse lediglich aufgrund ihres KER ausgewählt. Damit einher geht ein Hintergrundsignal, welches nicht nur aus

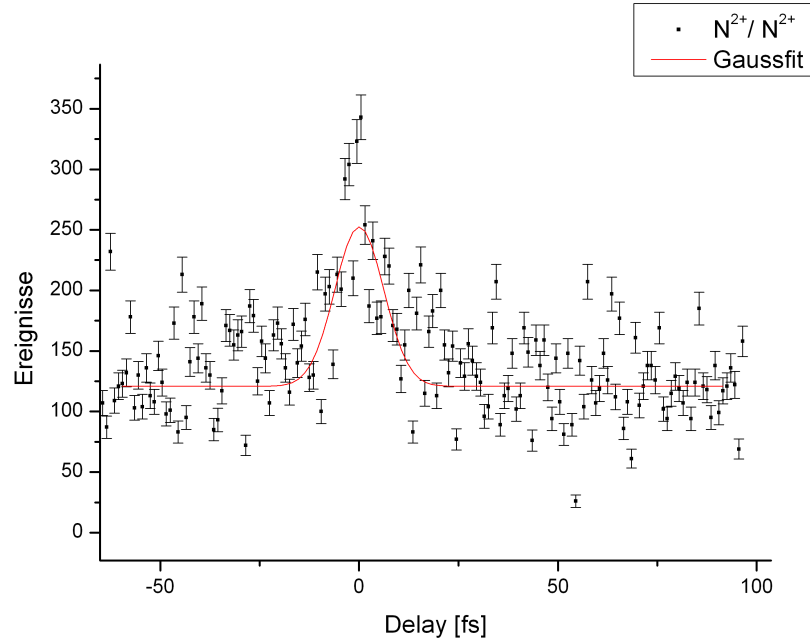


Abbildung 4.14: Mit Gaussfit versehenes Korrelationssignal im Kanal  $N^{2+}/N^{2+}$ . Aus der Halbwertsbreite des Signals von  $14,5 \pm 2,1$  fs ergibt sich eine Pulsbreite von  $10,8 \pm 1,6$  fs.

dem entscheidenden  $N^{2+} + N^{2+}$ -Kanal stammt, sondern durch  $N^{2+} + N^{+}$ -Ereignisse noch erhöht wird. Um das aus dem relevanten Kanal stammende Hintergrundsignal zumindest abschätzen zu können, betrachtet man das Verhältnis der Kanalbeiträge zu diesem Maximum. So ergeben sich für den Kanal  $N^{2+} + N^{+}$  74,7% und für  $N^{2+} + N^{2+}$  25,3%. Abb. 4.13 zeigt für  $N^{2+} + N^{+}$  keine Delay-Abhängigkeit auf, so dass der Beitrag dieses Kanals als konstant angenommen werden kann. Dieser Hintergrund wird nun abgezogen, so dass das Restsignal ausschließlich aus  $N^{2+} + N^{2+}$ -Signalhintergrundes bestehen sollte. Damit wiederum ist es möglich, an das Korrelationssignal bei  $\Delta = 0$  einen Gaussfit anzulegen (Abb. 4.14). Ziel ist es, aus dessen Halbwertsbreite die Pulsbreite des zugrunde liegenden Lichtpulses zu ermitteln. Bei einer Halbwertsbreite des Gaussfits von  $14,5 \pm 2,1$  fs ergibt sich somit eine Pulsdauer des FLASH-Pulses von  $10,8 \pm 1,6$  fs. Dieser Wert ist um den Faktor 3 kleiner, als der über Helium bestimmte Wert, der von Mitzner *et al.* in [Mit09] bestimmt wurde. Dies kann auf die noch größtenteils unbekannt Pulsstruktur zurückgehen. Es kann aber auch einfach sein, dass der FEL große Schwankungen des Strahlprofils durchläuft. Es kann also sein, dass zum hier gemessenen Signal lediglich einer dieser Pulse beiträgt, vielleicht weil nur dieser die notwendige Intensität erreicht. Wie man Abb. 4.14 entnehmen kann, ist das Verhältnis von Hauptsignal zu Untergrund hier sogar etwas größer als 2 zu 1. Allerdings weisen alle diese Werte eine sehr breite

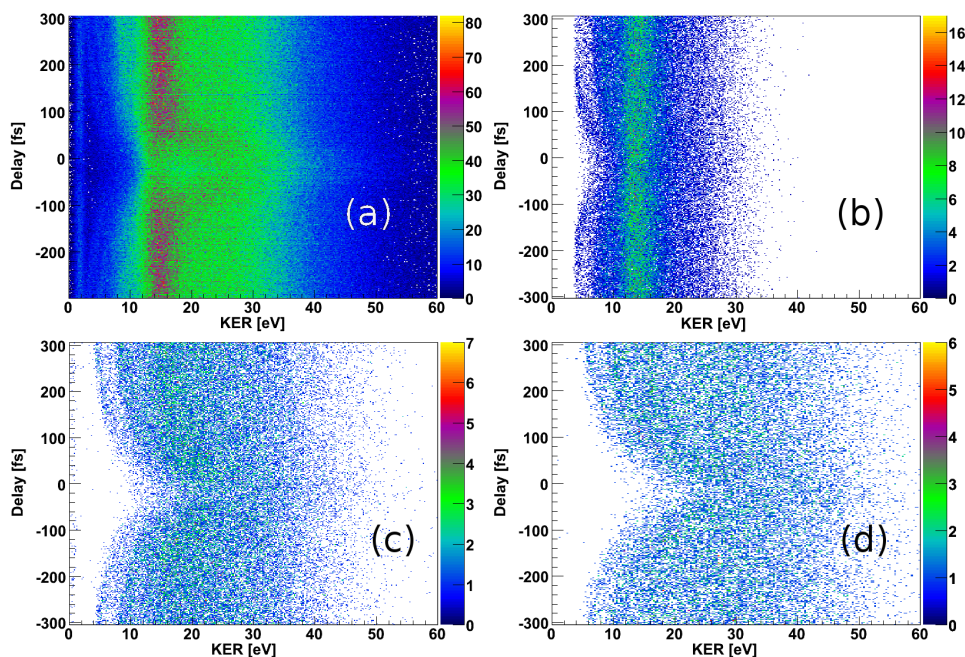


Abbildung 4.15: Von links nach rechts sind aufgetragen die KERs gegenüber dem zeitlichen Versatz der Teilpulse für (a) alle  $N^{2+}$ -Teilchen (nichtkoinzident), (b) den Kanal  $N^{2+}+N^+$ , (c) den Kanal  $N^{2+}+N^{2+}$  und (d) den Kanal  $N^{2+}+N^{3+}$ .

Streuung auf, so dass diese Werte nur als erste Richtlinie dienen können.

Abschließend zeigt Abb. 4.15(a) die Ereignisverteilung aller  $N^{2+}$ -Teilchen, aufgetragen über Kinetic Energy Release und Pump-Probe-Delay, für die Messung bei 38 eV Photonenenergie. Ein klares Autokorrelationssignal, wie zuvor in der Messung bei 46 eV, konnte nicht nachgewiesen werden. Betrachtet man die KER-Spektren in Abb. 4.9, so wird klar, dass im KER-Bereich von 15-25 eV zu viel Hintergrund durch die anderen Kanäle erzeugt wird. Bereits bei 46 eV war das Verhältnis von Spitze zu Gesamthintergrund aus allen Kanälen nur gering, hier wird das Hauptsignal bei vollständigem Überlapp der beiden Strahlen wohl komplett überschattet.

Allerdings lässt sich eine andere Struktur finden. Die Abbildungen 4.15(b) bis (d) zeigen die verschiedenen Koinzidenzmessungen für  $N^2$  mit einem weiteren Ion auf. In allen diesen Kanälen beobachtet man einen Anstieg des Kinetic Energy Release hin zu kleineren zeitlichen Abständen zwischen Pump- und Probepuls. Einzig der Hauptbeitrag des  $N^{2+} + N^+$  bei 12-14 eV scheint weiterhin stabil zu bleiben. In diesem Fall handelt es sich klar um eine Delay-Abhängigkeit, da hier tatsächlich eine Änderung des KER gemessen werden kann. Es bedarf weiterer Messungen, um die hier erhaltenen Ergebnisse zu interpretieren.



## 5 Ausblick

Die in dieser Arbeit behandelten Messungen zählen zu den ersten Untersuchungen der Multiphotonenionisation von zweiatomigen Molekülen durch Strahlung im Röntgenbereich. Ziel dieser Experimente ist es, ein tieferes Verständnis der Prozesse zu erlangen, die bei hohen Intensitäten zur Ionisation von Molekülen beitragen. Bereits in früheren Arbeiten konnten zwei grundsätzliche Absorptionsprozesse, sequentiell bzw. direkt, identifiziert werden. Die aktuellen Messungen zeigen auf, dass bei Molekülen die sequentielle Anregung der dominante Prozess ist, was auf die große Vielfalt realer Zwischenzustände zurückgeführt wird. Kapitel 2 dieser Arbeit hat deshalb zur Verdeutlichung die Komplexität der molekularen Energiespektren und die ausschließlich numerische Berechnung derselben behandelt. Um Untersuchungen dieser Art überhaupt durchführen zu können, ist eine Strahlungsquelle notwendig, welche die benötigten  $10^{12} - 10^{14} \frac{W}{cm^2}$  liefern kann. Hier wurde der Freie-Elektronen-Laser in Hamburg FLASH genutzt. Das Experiment selbst bediente sich zur Vermessung der Molekülfragmente eines Reaktionsmikroskops, welches speziell für Messungen dieser Art entwickelt wurde. Die Möglichkeit, sämtliche Molekülfragmente als auch die freiwerdenden Elektronen nachweisen und energetisch vollständig erfassen zu können, machen es zum Gerät der Wahl. Sein modularer Aufbau ermöglicht darüber hinaus weitere Ausbauten, um beispielsweise Pump-Probe-Untersuchen durchführen zu können. Die verschiedenen Komponenten des experimentellen Aufbaus wurden in Kapitel 3 beschrieben, ebenso wie die Extraktion der physikalisch relevanten Größen aus den tatsächlichen Messdaten.

Es wurden zwei Messungen am Stickstoffmolekül  $N_2$ , jeweils bei 46 eV und 38 eV Photonenenergie, durchgeführt. Mit Hilfe der Intensitätsabhängigkeiten konnte die Ordnung der auftretenden Zerfallskanäle, also die Zahl der benötigten Photonen, bestimmt werden. Dabei wurde festgestellt, dass die sequentielle Multiphotonenionisation mit steigender Intensität oftmals einen großen Überschuss an Photonen nutzt, selbst wenn dies energetisch nicht zwingend notwendig ist. Desweiteren zeigen die gemessenen Daten Anregungszustände im Stickstoffmolekül auf, die bislang noch nicht identifiziert wurden. In Ermangelung der Elektronenspektren war es leider nicht möglich, diese eindeutig zuzuordnen zu können.

Zukünftige Experimente werden deshalb die Messung von Elektronen, bzw. deren kinetischer Energie miteinschließen müssen, um damit vollständig kinetische Untersuchungen zu ermöglichen. Nicht nur wird damit eine eindeutige Identifikation der Fragmentationskanäle möglich. Auch die Frage, warum in manchen Fällen die Zahl der tatsächlich absorbierten Photonen die aus energetischen Überlegungen folgende

---

so stark übersteigt wie beispielsweise im  $N_2^{2+} \rightarrow N^{2+} + N^+$  Kanal, rückt damit näher.

Anhand der gemessenen radialen Winkelverteilungen relativ zur Polarisationsrichtung des FEL-Strahls konnte für manche Zustände die Anzahl der möglichen Ionisationswege stark eingeschränkt werden. Grundlage dieser Überlegung war die Tatsache, dass die Absorption von Photonen sich sehr viel schneller ereignet, als das Molekül sich räumlich neu ausrichten kann. Hochenergetische Zustände, die entlang der Polarisationsrichtung zerfallen, stammen also aus weniger stark angeregten Molekülen gleicher Orientierung.

Erstmals wurden auch Pump-Probe-Messungen durchgeführt. Zumindest für die erste Messung bei 46 eV konnte damit eine starke Empfindlichkeit des sequentiellen Prozesses auf hohe Intensitäten nachgewiesen werden: im Brennpunkt des durch einen Molybdän-Silikon-Mehrschichtspiegels gebündelten FEL-Strahls stieg die Ionenzählrate von Prozessen höherer Ordnung sprunghaft an, während Prozesse niedrigerer Ordnung einbrachen, teilweise sogar nahezu zum Erliegen kamen. Das damit einhergehende Autokorrelationssignal machte darüber hinaus eine grobe Abschätzung der zeitlichen Breite des FEL-Strahles möglich. Die dabei erhaltenen Ergebnisse befinden sich unterhalb der Werte, die in einer früheren Messung erhalten wurden. Allerdings gestalten sich Interpretationen von Pump-Probe- bzw. Autokorrelationsmessungen allgemein schwierig, da bislang noch zu wenig Kenntnis über die Form und Breite der FLASH-Pulse vorliegt. Auf diesem Gebiet wird bereits intensiv geforscht. Damit wird es möglich sein, weitaus detailliertere Aussagen über beobachtete Prozesse treffen zu können. Weitere Pump-Probe-Untersuchungen werden es darüber hinaus ermöglichen, den zeitlichen Verlauf des Ionisationsprozesses im Molekül besser zu verstehen.

Ein weiterer Schritt wird sein, auch bei Pump-Probe-Messungen die kinetischen Energien von Elektronen zu vermessen. Anhand dieser kinematisch vollständig erfassten Reaktionen kann dann die genaue zeitliche Entwicklung einer solchen molekularen Reaktion verfolgt werden.

Neben Stickstoff wurden ebenfalls Messungen an Sauerstoffmolekülen  $O_2$ , sowie an Argonclustern durchgeführt. Die dabei gewonnenen Daten werden momentan noch ausgewertet.

# A Anhang

## A.1 Naturkonstanten

|       |                      |                          |                  |
|-------|----------------------|--------------------------|------------------|
| $m_e$ | Elektronenmasse      | $9,10938 \cdot 10^{-31}$ | kg               |
| $e$   | Elementarladung      | $1,60218 \cdot 10^{-19}$ | C = As           |
| $c$   | Lichtgeschwindigkeit | 299792458                | ms <sup>-1</sup> |

## A.2 Umrechnungsfaktoren von SI-Einheiten

| Größe   | Atomare Einheit (a.u.)  | SI-Einheiten   |
|---------|---|--|
| Masse   | $1 \text{ a.u.} = m_e = 9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$                      | $1 \text{ kg} = 1/9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ a.u.}$                       |
|         | $1 \text{ u} = 1,660538782 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$                           | $1 \text{ kg} = 6,022 \cdot 10^{26} \text{ u}$                               |
| Länge   | $1 \text{ a.u.} = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$                            | $1 \text{ m} = 1,8897 \cdot 10^{10} \text{ a.u.}$                            |
| Zeit    | $1 \text{ a.u.} = 2,4189 \cdot 10^{-17} \text{ s}$                              | $1 \text{ s} = 4,1341 \cdot 10^{16} \text{ a.u.}$                            |
| Energie | $1 \text{ a.u.} = 27,212 \text{ eV} = 4,3598 \cdot 10^{-18} \text{ J}$          | $1 \text{ eV} = 0,0367 \text{ a.u.}$   |
|         |   | $1 \text{ J} = 6,242 \cdot 10^{18} \text{ eV}$                               |
| Impuls  | $1 \text{ a.u.} = 1,992798 \cdot 10^{-24} \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ | $1 \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}} = 5,0181 \cdot 10^{23} \text{ a.u.}$ |

### abgeleitete Umrechnungsfaktoren

Für die in Kapitel 3.3.2 errechnete Flugzeit gilt in SI-Einheiten folgende Gleichung:

$$t_{\pm}(E_{\parallel}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{M} \cdot \frac{2d}{\sqrt{E_{\parallel} + qU} \pm \sqrt{E_{\parallel}}}$$

Mit den Einheiten eV für die Energie, cm für die Länge, amu für die Masse und ns für die Zeit folgt für den Umrechnungsfaktor f:

$$\begin{aligned} 1 \text{ ns} &= 10^{-9} \text{ s} \propto 10^{-9} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{6,022 \cdot 10^{26} \text{ u}}{6,242 \cdot 10^{18} \text{ eV}}} \cdot 10^2 \text{ cm} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 9,82 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\text{amu}}{\text{eV}}} \cdot \text{cm} = 719,9 \sqrt{\frac{\text{amu}}{\text{eV}}} \cdot \text{cm} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

## A.2 Umrechnungsfaktoren von SI-Einheiten

---

Für den Transversalimpuls in Gleichung (3.11) gilt in SI-Einheiten:

$$p_{\perp} = \sqrt{2} \cdot \frac{R}{2d} \cdot \sqrt{qU \cdot M}.$$

Es gelten die oben genannten Einheiten. Explizit ist darauf zu achten, dass für die Längen die gleiche Einheit benutzt wird. Dann folgt:

$$1 \text{ a.u.} = \frac{\sqrt{1836 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \text{u} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{eV}} \cdot \sqrt{2}}{1,99 \cdot 10^{-24} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}}} \quad (\text{A.2})$$

$$= 11,6 \frac{\text{a.u.}}{\sqrt{\text{amu eV}}} \quad (\text{A.3})$$



# Literaturverzeichnis

- [Aot06] T. Aoto, K. Ito, Y. Hikosaka, A. Shibasaki, R. Hirayama, N. Yamamoto, E. Miyoshi, *Inner-valence states of  $N_2^+$  and the dissociation dynamics studied by threshold photoelectron spectroscopy and configuration interaction calculation*, The Journal of Chemical Physics **124**(23), 234306 (2006).
- [Atk05] P. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 2005), 4th Edn.
- [Ban99] A. D. Bandrauk, *Electronic states of the triply charged molecular ion  $N_2^{3+}$  and laser-induced Coulomb explosion*, Phys.Rev.A **59**(6) (1999).
- [Bro97] I. N. Bronstein, *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harri Deutsch, 1997), 3rd Edn.
- [DaC05] G. DaCosta, *Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance*, Rev.Sci.Instr. **76**(013304) (2005).
- [Dem05] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome Moleküle und Festkörper* (Springer-Verlag, 2005), 3rd Edn.
- [DTF02] DESY-TESLA-FEL-2002-01, *SASE FEL at the TESLA Facility, Phase2*, Technischer Bericht DESY (2002).
- [Ela98] J. H. D. Eland, *Dissociation and electron-ion angular distributions in inner-valence photoionisation of CO and  $N_2$* , Chem.Physics **229**, 13–19 (1998).
- [Epp07] S. Epp, *Röntgen-Laserspektroskopie hochgeladener Ionen in einer EBIT am Freie-Elektronen-Laser FLASH*, Dissertation, Universität Heidelberg (2007).
- [Fel97] J. Feldhaus, *et al.*, *Possible application of X-ray optical elements for reducing the spectral bandwidth of an X-ray SASE FEL*, Opt. Commun. **140**, 341–352 (1997).
- [Feu07] B. Feuerstein, *et al.*, *Complete Characterization of Molecular Dynamics in Ultrashort Laser Fields*, Phys. Rev. Lett. **99**(153002) (2007).

- [Fis03] D. Fischer, *Mehr-Teilchen-Dynamik in der Einfach- und Doppelionisation von Helium durch geladene Projektile*, Dissertation, 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 (Atomic, Molecular, and Optical Physics) **74**(6), 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**(5), 051001 (9pp) (2008).
- [Fra07] P. Franceschi, *et al.*, *Dissociative double photoionization of N<sub>2</sub> using synchrotron radiation: Appearance energy of the N<sup>2+</sup> dication*, J.Chem.Phys **126**(134319) (2007).
- [Hak02] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, 2002), 4th Edn.
- [Hal92] R. I. Hall, *Near-threshold single photon ionization of neon, argon, krypton and xenon observed by electron-electron coincidence spectroscopy*, J.Phys.B **25**(4), 799–810 (1992).
- [Her] O. Herrwerth, *Private Korrespondenz*.
- [Jia09] Y. H. Jiang, *Few-Photon Multiple Ionization of N<sub>2</sub> by Extreme Ultraviolet Free-Electron Laser Radiation*, Phys.Rev.Lett. **102**(123002) (2009).
- [Kel02] U. Keller, *Ultrakurzzeit-Laserphysik* (Vorlesungsskript Quantenelektronik ETH Zürich, 2002).
- [Kur07] M. Kurka, *Zwei- und Drei-Photonen Doppelionisation von Helium und Neon am Freie-Elektronen-Laser in Hamburg*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2007).
- [Kur09] M. Kurka, *Two-Photon double ionization of Ne by free-electron laser radiation: a kinematically complete experiment*, J.Phys.B **42**(141002) (2009).
- [Lab87] P. Lablanquie, *Threshold behavior in single-photon double ionization of argon*, Phys.Rev.Lett **58**(992) (1987).
- [Leh04] U. Lehnert, *Annual Report 2003/04 - Radiation Source ELBE*, Wissenschaftlich-Technische Berichte / Forschungszentrum Rossendorf (2004).

- 
- [Leo87] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments* (Springer Verlag, 1987), 1st Edn.
- [Mad71] J. M. J. Madey, *Stimulated Emission of Bremsstrahlung in a Periodic Magnetic Field*, Journal of Applied Physics **13**, 1906 (1971).
- [Mil88] D. R. Miller, *Free Jet Sources in: Atomic and Molecular Beam Methods Volume 1* (Oxford University Press, 1988).
- [Mit08] R. Mitzner, *Spatio-temporal coherence of free electron laser pulses in the soft x-ray regime*, Optics Express **16**(24) (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 (Atomic, Molecular, and Optical Physics) **80**(2), 025402 (2009).
- [Mos07] R. Moshhammer, *Few-Photon Multiple Ionization of Ne and Ar by Strong Free-Electron-Laser Pulses*, Phys. Rev. Lett. **98**(203001) (2007).
- [Nab05] Y. Nabekawa, *Production of Doubly Charged Helium Ions by Two Photon Absorption of an Intense Sub-10fs Soft X-Ray Pulse at 42eV Photon Energy*, Phys.Rev.Lett. **94**(043001) (2005).
- [Pro97] M. Protopapas, *Atomic physics with super-high intensity lasers*, Rep.Prog.Phys. **60**(389) (1997).
- [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*, Phys. Rev. Lett. **101**(073003) (2008).
- [Sal80] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, *Autocorrelation Measurements of Picosecond Laser Pulses*, Journal of Quantum Electronics **16** (1980).
- [Sal91] B. E. A. Saleh, M. V. Teich, *Fundamentals of Photonics* (Wiley Interscience, 1991), 3rd Edn.
- [Sch02] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer Verlag, 2002), 6th Edn.
- [Sei95] T. Seideman, *Rotational excitation and molecular alignment in intense laser fields*, The Journal of Chemical Physics **103**(18), 7887–7896 (1995).
- [Sei99] T. Seideman, *Revival Structure of Aligned Rotational Wave Packets*, Phys. Rev. Lett. **83**(24), 4971–4974 (Dec 1999).
- [Sek04] T. Sekikawa, *et al.*, *Nonlinear optics in the extreme ultraviolet*, Nature **432**(605) (2004).

- [Sha07] R. Shakeshaft, *Two-photon single and double ionization of helium*, Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics) **76**(6), 063405 (2007).
- [Sor07] 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 (Atomic, Molecular, and Optical Physics) **75**(5), 051402 (2007).
- [Soy99] K. Soyama, W. Ishiyama, K. Murakami, *Enhancement of reflectivity of multilayer neutron mirrors by ion polishing: optimization of the ion beam parameters*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **60**(8-9), 1587 – 1590 (1999).
- [Ste07] J. Steinmann, *Multiphoton Ionization of Laser cooled Lithium*, Dissertation, Universität Heidelberg (2007).
- [Ten93] Z.-J. Teng, *Double ionization of helium by a single high-energy photon*, Phys.Rev.A **47**(R3487) (1993).
- [Tie08] K. Tiedke, *Gas detectors for x-ray lasers*, Journal of Applied Physics **103**(094511) (2008).
- [Ull97] J. Ullrich, *Recoil-ion momentum spectroscopy*, J. Phys. B 2917–2974 (1997).
- [Ull03] J. Ullrich, *Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: reaction-microscopes*, Rep.Prog.Phys. **66**, 1463–1545 (2003).
- [Weh91] R. Wehlitz, *et al.*, *Electron-energy and -angular distributions in the double photoionization of helium*, Phys. Rev. Lett. **67**(27), 3764–3767 (Dec 1991).
- [Wet85] R. W. Wetmore, R. K. Boyd, *Theoretical Investigation of the Dication of Molecular Nitrogen*, J. Phys. Chem **90**(5540-5551) (1985).
- [Wil92] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen* (Stuttgart, Teubner, 1992), 1st Edn.
- [Won06] A. Wonisch, *Design, fabrication and analysis of chirped multilayer mirrors for reflection of extreme-ultraviolet attosecond pulses*, Applied Optics **45**(17) (2006).
- [Zew94] A. H. Zewail, *Femtochemistry, Vols.1,2* (World Scientific, 1994).

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle Stellen, die dem Wortlaut oder Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnungen kenntlich gemacht habe.

Heidelberg, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Michel Toppin