

Zeitaufgelöste Untersuchung des Auger-Zerfalls in dissoziierenden HCl-Molekülen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik
und Naturwissenschaften
des Fachbereiches Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Katharina Alica Chirvi geb. Wenig

Hamburg
2021

Gutachter/in:	Prof. Dr. Markus Drescher Prof. Dr. Ulrike Frühling
Zusammensetzung der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Markus Drescher Prof. Dr. Ulrike Frühling Prof. Dr. Tais Gorkhover Prof. Dr. Henning Moritz Prof. Dr. Daniela Pfannkuche
Vorsitzende/r der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Daniela Pfannkuche
Datum der Disputation:	28.06.2021
Vorsitzender des Fach-Promotionsausschusses Physik:	Prof. Dr. Wolfgang Hansen
Leiter des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. Michael Potthoff
Dekan der Fakultät MIN:	Prof. Dr. Heinrich Graener

Kurzfassung

Die elektronische Relaxation von Atomen oder Molekülen durch die Aussendung von Auger-Elektronen erfolgt sehr schnell, gewöhnlich innerhalb von wenigen Femtosekunden. In der vorliegenden Arbeit werden Lebensdauern von Inner-Schalen Lochzuständen in Atomen und Molekülen direkt in der Zeitdomäne gemessen. Die für die Inner-Schalen Anregung benötigten ultrakurzen Pulse mit Photonenenergien des extrem ultravioletten (XUV)-Spektralbereichs liefert der Freie-Elektronen-Laser in Hamburg (FLASH). Die Bestimmung der Lebensdauern erfolgt durch die Messung von relativen Emissionszeitpunkten der Auger-Elektronen, die mittels eines Streak-Experiments aus der Streak-Feld-induzierten Änderung ihrer kinetischen Energie ermittelt werden. Als Streak-Felder werden Terahertz (THz)-Pulse aus verschiedenen THz-Quellen genutzt, deren Perioden die für die untersuchten Prozesse benötigten Zeitauflösungen ermöglichen. Neben dem THz-Undulator von FLASH kommt auch eine Laser-basierte THz-Quelle zum Einsatz, bei der THz-Strahlung durch optische Gleichrichtung in einem Lithiumniobat-Kristall erzeugt wird. Zudem ist im Rahmen der Arbeit auch die Konversionseffizienz in einem organischen Kristall untersucht worden.

Die Verifizierung des Auflösungsvermögens der durchgeführten THz-Streak-Experimente erfolgt jeweils durch die Bestimmung der Lebensdauer der gut bekannten Inner-Schalen Lochzuständen von atomarem Krypton. Bei der Kombination der FEL Pulse mit THz-Pulsen aus einer Laser-basierten THz-Quelle führen die durch das SASE Erzeugungsprinzip verursachten Fluktuationen der FEL-Pulsparameter, insbesondere der zeitliche Jitter, zu einer Verschlechterung der zeitlichen Auflösung des Streak-Experiments. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Auswerteprozeduren durchgeführt, um das Auflösungsvermögen eines Laser-basierten THz-Streak-Experiments zu erhöhen. Anhand einer Pulslängencharakterisierung wird die Funktionalität der Prozeduren überprüft.

In einem zweiten Experiment, bei dem die THz-Strahlung des THz-Undulators als Streak-Feld verwendet wird, wird die elektronische Relaxation von Chlorwasserstoff nach resonanter Anregung untersucht. Dabei führt die Anregung zur Dissoziation des Moleküls, während es gleichzeitig zur Aussendung von Auger-Elektronen kommt. Beide Prozesse spielen sich auf gleichen Zeitskalen im Femtosekunden Bereich ab. Mittels der THz-Streak-Methode wird die Lebensdauer von $\text{Cl } 2p^{-1}$ gemessen. Das Ergebnis wird mit einer Simulation der ultraschnellen Dissoziation von HCl verglichen, die auf einem kinematischen Ansatz basiert.

Abstract

Electronic de-excitation via the emission of an Auger electron is usually very fast and occurs within a few femtoseconds. Within this thesis, lifetimes of core-excited atoms and molecules are measured directly in the time domain. Ultra-short pulses with photon energies in the extreme ultraviolet (XUV) range which are required for core-excitation and are delivered by the free-electron laser in Hamburg (FLASH). The lifetimes are determined by means of a streaking experiment where the relative time of emission of the Auger electrons is encoded in the streaking field-induced change of the electron's kinetic energy. Terahertz (THz) pulses from various THz sources are used as streaking fields in order to enable the time resolution which is required for the processes under investigation. The THz undulator from FLASH as well as a laser-based THz-source where the THz radiation is generated by optical rectification in a lithium niobate crystal are used. Within the scope of this work, the conversion efficiency of THz generation in an organic crystal has also been investigated.

The resolving power of the THz-streaking experiments is verified by determining the lifetime of the well-known M-shell vacancies of atomic krypton. When combining the FEL pulses with THz pulses from a laser-based THz source, the fluctuations of the FEL pulse parameters which originate due to the SASE generation principle are important to consider. In particular, the temporal jitter leads to a deterioration in the temporal resolution of the streaking experiment. Within the scope of this work, different evaluation procedures are performed in order to increase the resolution of a THz-streaking experiment. The functionality of the procedures is confirmed on the basis of a pulse length characterization.

In a second experiment, in which the THz radiation from the THz undulator is used as a streaking field, the electronic relaxation of resonantly excited hydrogen chloride is investigated. The excitation leads to the dissociation of the molecule, while at the same time Auger electrons are emitted. Both processes compete on similar ultrashort femtosecond time scales. Using the THz-streaking method, the lifetime of $\text{Cl } 2p^{-1}$ is measured. For further validation, the result is compared with a simulation of the ultrafast dissociation of HCl based on a kinematic approach.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	5
2.1. Einfache Photoionisation	5
2.1.1. Photoionisation eines Moleküls	6
2.2. Relaxationsprozesse im Atom und Molekül	8
2.2.1. Auger-Zerfall	9
2.2.2. Ultraschnelle Dissoziation	13
2.3. Freie-Elektronen Laser	18
2.3.1. Spontane Undulatorstrahlung	19
2.3.2. Dichtemodulation der Elektronen im Lichtfeld	21
2.3.3. Lichtverstärkung	23
2.3.4. Eigenschaften von SASE FEL-Pulsen	26
2.4. Erzeugung von Terahertz-Strahlung	28
2.4.1. Optische Gleichrichtung in einem nichtlinearen Kristall	29
2.4.2. Nichtlinearer Kristalle für optische Gleichrichtung	32
2.4.3. Undulator-Strahlung	40
2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera	40
2.5.1. Semiklassische Beschreibung	43
2.5.2. Quantenmechanische Beschreibung	45
2.5.3. Rekonstruktion von XUV-Pulseigenschaften	47
2.5.4. Bestimmung einer Auger-Zerfallskonstante	50
3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung	55
3.1. Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg FLASH	55
3.1.1. Eigenschaften der FLASH Pulse	58
3.2. THz-Quellen	62
3.2.1. THz-Undulator bei FLASH	62
3.2.2. LiNbO ₃ -Kristall Quelle	65
3.2.3. BNA-Kristall Quelle	66
3.3. THz-Streak-Kameras	78
3.3.1. Streak-Kamera an PG01	78
3.3.2. Streak-Kamera an BL3	79
3.3.3. Flugzeitspektrometer	81
4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse	83
4.1. Elektronenspektrum von Krypton	83

Inhaltsverzeichnis

4.2.	Analyse der Elektronenspektren im Einzelschuss	85
4.2.1.	Sortierung der Einzelschüsse	90
4.3.	Charakterisierung der THz-Pulse	100
4.3.1.	Streak-Geschwindigkeit	100
4.4.	Bestimmung der XUV-Pulsdauer	102
4.4.1.	Verbreiterung der Photoelektronenlinie	102
4.4.2.	Verbreiterung der MNN-Auger-Elektronenlinien	105
4.5.	Auger-Zerfallskonstante aus Energieverschiebung	107
4.6.	Zusammenfassung	108
5.	Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten	111
5.1.	Charakterisierung der Pulse	111
5.1.1.	THz-Puls	111
5.1.2.	XUV-Puls	116
5.1.3.	Auswahl der XUV-Pulse	118
5.2.	Bestimmung der Lebensdauer der MNN-Auger-Elektronen von Krypton	120
5.2.1.	Bestimmung der zeitlichen Verschiebung	120
5.2.2.	Ergebnis und Diskussion	123
5.3.	Bestimmung der Auger-Lebensdauer von Chlorwasserstoff	124
5.3.1.	Bestimmung der zeitlichen Verschiebung	126
5.3.2.	Ergebnis	131
5.4.	Diskussion	132
5.4.1.	Simulation der ultraschnellen Dissoziation	133
6.	Zusammenfassung und Ausblick	141
	Anhang A. Anhang	149
	Anhang B. Danksagung	151
	Anhang C. Eidesstattliche Versicherung	153
	Literatur	155

1. Einleitung

Die photoinduzierte Dynamik von Molekülen ist der Kern und die treibende Kraft von vielen Prozessen in der Natur. So ermöglicht der Lichtsammelkomplex, ein Zusammenschluss von Proteinen in der photosynthetischen Membran, die Photosynthese, resonant angeregte Methoylchloride in der Atmosphäre stehen im Zusammenhang mit der Ausdünnung der Ozonschicht, die Absorption von ionisierender Strahlung führt zur Schädigung der DNA oder der Mechanismus der Photoprotektion im Molekül kann die Bildung freier Radikale verhindern, um nur einige Beispiele zu nennen.

Ob es nach der Anregung eines Inner-Schalen Elektrons in einem Molekül zu seiner Fragmentierung und Erzeugung von Ionen kommt, hängt von den Relaxationsprozessen ab, die das Molekül durchläuft. Die elektronische Relaxation kann durch Fluoreszenz, durch strahlungslose Übergänge unter Emission von Auger-Elektronen oder der Änderung der Kernabstände bis hin zur vollständigen Dissoziation des Moleküls erfolgen. Die Zeitskalen auf denen solche Prozesse stattfinden, liegen im Bereich von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) bis hin zu Pikosekunden (10^{-12} s). Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und Ionen-Massenspektroskopie bieten nur indirekt die Möglichkeiten die Dynamik der chemischen Reaktion eines Systems zu verfolgen. Sie erlauben die Bestimmung der Anfangs- und Endzustände, für die Beobachtung der Übergänge dazwischen bedarf es meist zeitaufgelöster Experimente. Denn angesichts der vielen Freiheitsgrade eines Moleküls wird die Dynamik schnell komplex. Die verschiedenen Zerfallskanäle können entweder sequenziell durchlaufen werden oder die Prozesse konkurrieren miteinander. So führt eine resonante Inner-Schalen Anregung im Fall von Verbindungen aus Sauerstoff, Stickstoff oder Halogeniden mit Wasserstoff unter anderem häufig zur ultraschnellen Dissoziation. Dabei spielt sich die Dissoziation auf der selben Zeitskala von wenigen Femtosekunden ab, wie die Lebensdauer des Inner-Schalen Loches. Hier bricht die Born-Oppenheimer Approximation zusammen und die Bewegung der Kerne und der elektronische Zerfall können nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden. Die ultraschnelle Dissoziation ist für eine Vielzahl an Molekülen nachgewiesen worden. Um die Dynamik zu studieren, eignen sich Modell-Moleküle wie zum Beispiel das hier untersuchte Molekül HCl. Dies hat im Vergleich zu anderen Systemen den Vorteil, dass seine resonante Anregungsenergie von 200 eV experimentell gut zugänglich ist und die ultraschnelle Dissoziation ist bereits seit den 1990ern sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden [2, 84, 11, 68, 67, 111]. So sind seine Elektronenspektren bekannt, jedoch sind die spektroskopischen Messungen nicht zeitaufgelöst. Eins der ersten zeitaufgelösten Experimente an HCl ist von Sann et al. [112] durchgeführt worden.

1. Einleitung

Die Lebensdauer des Inner-Schalen Lochs ist bei der Dynamik von zentraler Bedeutung und bestimmt so den Zeitpunkt der Emission der Auger-Elektronen und damit den Ionisationsgrad der Endprodukte mit. Die indirekte Bestimmung der Lebensdauern für Inner-Schalen Löcher basiert auf den Techniken der spektroskopischen Messung, wie der Photoabsorption oder der Photoelektronen Spektroskopie. Die Präzision der Lebensdauern, deren Messung aus der natürlichen Linienbreite meist an Synchrontron-Quellen erfolgt, sind unter anderem abhängig von der experimentellen Auflösung, die in den letzten Jahren immer wieder verbessert werden konnten. Nichtsdestotrotz ist die Methode der Lebensdauerermessung aus der Linienbreite limitiert und kommt bei molekularen Systemen oft an ihre Grenzen. Auch hier können die komplementären Messungen in der Zeitdomäne den Zugang erweitern.

Einen der Grundsteine, um zeitaufgelöste Messung auf den atomaren Längen- und Zeitskalen zu ermöglichen, legte die Entwicklung der CPA-Laserpulse (Chirped-Pulse Amplification) in den 1980ern [129]. Ein weiterer wichtiger Meilenstein war die Einführung der Anregung-Abfrage Experimente durch A. Zewail [145], was ein ganzes Forschungsfeld für zeitaufgelöste Spektroskopie eröffnete. Eine weitere Möglichkeit für die Messung in der Zeitdomäne liefern Streaking-Experimente. Ursprünglich für die zeitliche Charakterisierung von Attosekunden (10^{-18} fs) Pulsen [30, 53] entwickelt, erlauben sie die Bestimmung von Emissionszeitpunkten von Elektronen nach Photoionisation. Dabei erfährt das durch einen Lichtpuls erzeugte Elektronen in einem ablenkenden Lichtfeld, dem Streak-Feld, eine zusätzliche Beschleunigung. Da die Änderung der kinetischen Energie abhängig von der Phase des Streak-Feldes ist, kann so auf den Ionisationszeitpunkt des Elektrons geschlossen werden. Für eine ausreichende Auflösung ist es dabei entscheidend, dass die Periodendauer des Streak-Feldes deutlich größer ist als die Dauer des zu untersuchenden Prozesses. Aus diesem Grunde eignen sich für die Beobachtung von Prozessen auf der Zeitskala von Attosekunden Streak-Lichtpulse im nahen infraroten (NIR) Wellenlängenbereich. Für die Bestimmung von Zeitkonstanten im Femtosekunden-Bereich, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt worden ist, werden Streak-Felder aus dem Terahertz-Frequenzbereich (THz) genutzt.

Der THz-Frequenzbereich war lange Zeit aufgrund von technischen Möglichkeiten nicht zugänglich. Mittlerweile ist die Vielzahl an THz-Quellen groß, wobei die Strahlerzeugung mit unterschiedlichen Konzepten realisiert werden kann. Für die Verwendung der THz-Pulse in einem THz-Streaking Experiment kommt jedoch nur eine geringere Anzahl an THz-Quellen in Frage, die die THz-Pulse mit den notwendigen Pulsparametern zu erzeugen können. Dazu gehören die Laser-basierte Quellen,

die das Prinzip der Differenzfrequenz-Erzeugung in einem nichtlinearem Medium nutzen. Ein gängiger Kristall, der THz-Pulse im niedrigeren THz-Spektralbereich erzeugt, ist z.B. Lithiumniobat. Für eine effiziente Erzeugung wird dieser von einem NIR-Puls mit verkippter Pulsfront gepumpt [46]. Aufgrund ihrer hohen Nichtlinearität, die notwendig für eine effiziente Konversion im Kristall ist, bekamen in den letzten Jahren auch einige organische Kristalle viel Aufmerksamkeit [69, 117, 19]. Ein anderer Typ von THz-Quellen, der das Erzeugungsprinzip der Beschleunigung von geladenen Teilchen nutzt, ist der THz-Undulator [43, 103].

Für die Untersuchung von elektronischen Relaxationsdynamiken nach Inner-Schalen Anregung im Molekül werden Lichtpulse mit Photonenenergien aus dem extrem ultravioletten Spektralbereich (XUV) benötigt. Um die Prozesse auflösen zu können, müssen zudem die Pulsdauern auf ähnlichen Zeitskalen, wie der zu untersuchende Prozess selbst, liegen. Neben den Hohen Harmonischen Quellen (HHG) liefern Freielektronen-Laser (FEL) Pulse mit den nötigen Anforderungen. Obwohl das Prinzip bereits in den 1970ern publiziert wurde, spielten FELs im Vergleich zu konventionellen Lasern zunächst nur eine untergeordnete Rolle. Ihre große Bedeutung und ihr Potential im Bereich des Röntgen-Bereichs zeigte sich erst in der ersten Dekade des einundzwanzigsten Jahrhunderts. Aktuell existieren keine anderen Röntgen-Quellen, die mit der hohen Brillanz eines FELs konkurrieren können und Lichtpulse im kurzen Wellenlängenbereich mit vergleichbaren Pulsenergien und ultrakurzen Pulsdauern erzeugen. In Kombination mit den zeitauflösenden Techniken, die in der modernen Femtochemie mit optischen Lasern etabliert sind, ermöglicht die ultrakurze Pulsdauern der FELs die Untersuchung der Dynamik von elektronischen Prozessen in Atomen und Molekülen. Die Lichterzeugung vieler FELs im XUV- und Röntgen- Bereich basiert allerdings auf dem Erzeugungsprinzips der selbst verstärkenden spontanen Emission (SASE). Aufgrund der stochastischen Natur der FEL-Strahlung unterliegen die Pulsparameter Schuss-zu-Schuss Schwankungen. So verschlechtert die Fluktuation der Ankunftszeit der FEL-Pulse, die als zeitlicher Jitter bezeichnet wird, in Kombination mit einem optischen Laser bei zeitaufgelösten Messungen die Auflösung des Experimentes.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei THz-Streak-Experimente vorgestellt, die das Ziel haben, die Auger-Lebensdauer von Atomen und Molekülen in der Zeitdomäne zu bestimmen. Dazu werden die XUV-Pulse des FELs FLASH in Hamburg, die für Inner-Schalen Anregung genutzt werden, mit unterschiedlichen THz-Quellen, einer Lithiumniobat-Kristall THz-Quelle und dem FLASH THz-Undulator, kombiniert. Für den Nachweis der grundsätzlichen Machbarkeit und der notwendigen Auflösung im Femtosekunden Bereich werden in den Experimenten zunächst die gut be-

1. Einleitung

kannten Auger-Zerfallskonstanten von Krypton bestimmt. Die Wahl der THz-Quelle hat einen großen Einfluss auf die zeitliche Auflösung des Streak-Experimentes. Bei der Kombination von der Laser gepumpten Lithiumniobat THz-Quelle und den FEL-Pulsen ist die größte Herausforderung der zeitliche Jitter des FELs. Im ersten Experiment, wo die FEL-Puls mit einer Lithiumniobat-Kristall THz-Quelle überlagert werden, anhand einer Pulslängenbestimmung, die ebenfalls mit einem Streak-Experiment durchgeführt werden kann, gezeigt, welches Potential eine Streak-Kamera hat, mit den FEL Puls Fluktuationen umzugehen. So konzentriert sich die Auswertung auf verschiedene Methoden, um trotz des zeitlichen Jitters des FELs die zeitliche Auflösung zu erhöhen und aussagekräftige gemittelte Elektronenspektren zu erhalten, die für eine Messung einer Pulsdauer und einer Auger-Lebensdauer notwendig sind. Für die Messung der Auger-Lebensdauer des resonant angeregtem Moleküls HCl wird im zweiten Experiment die Laser-basierte THz-Quelle durch den THz-Undulator ersetzt, wodurch beide Pulse intrinsisch synchronisiert sind. Die experimentell ermittelten Lebensdauern werden mit Simulationen, die auf einem kinematischen Ansatz für die Beschreibung der ultraschnellen Dissoziation von HCl basieren, verglichen und diskutiert.

So ist die vorliegende Arbeit wie folgt gegliedert: Im Kapitel 2 werden die wesentlichen physikalischen Grundlagen vorgestellt, deren Zusammenhänge hilfreich für das Verständnis dieser Arbeit sind. Hier wird zunächst sowohl auf die einfache Photoionisation eines Atoms als auch auf die Photoionisation im Molekül eingegangen. Anschließend werden die verschiedenen Relaxationsprozesse von Atomen und Molekülen vorgestellt. Es folgen die Erklärungen zum Funktionsprinzips eines Freie-Elektronen-Lasers, dessen XUV-Pulse für die hier vorgestellten Experimente zur Anregung genutzt werden und es werden die verschiedenen Erzeugungsmechanismen für THz-Strahlung vorgestellt. Abschließend wird das Prinzip einer Lichtfeld getriebenen Streak-Kamera vorgestellt, mit der sowohl die Pulsdauer als auch die Auger-Zerfallskonstanten in dieser Arbeit bestimmt worden sind.

Kapitel 3 stellt sowohl den Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg als auch die verschiedenen genutzten THz-Quellen und die experimentellen Aufbauten der verwendeten Streak-Kameras vor. Zudem beinhaltet es die Charakterisierung einer N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (BNA) Kristall THz-Quelle.

Kapitel 4 und 5 stellen die verwendeten Auswertemethoden und die daraus gewonnenen Ergebnisse der Experimente mit ihrer anschließenden Diskussion vor. So präsentiert Kapitel 4 die Ergebnisse einer Pulsdauermessung der FLASH1 XUV-Pulse, die anhand der Verbreitung der MNN-Krypton Auger-Elektronenlinien durchgeführt worden ist. Kapitel 5 präsentiert die Ergebnisse der Messung von der Auger-Lebensdauer von resonant angeregtem HCl.

2. Physikalische Grundlagen

Das vorliegende Kapitel befasst sich mit den physikalischen Grundlagen, deren Verständnis notwendig ist, um die physikalischen Zusammenhänge der vorliegende Arbeit zu verstehen. Der erste Abschnitt 2.1 beschäftigt sich mit dem Prozess der Photoionisation, dabei wird insbesondere auch auf die Photoionisation eines Moleküls eingegangen. Es folgen die hier relevanten Relaxationsprozesse eines angeregten Atoms oder Moleküls, zu denen der Auger-Prozess oder die *ultra-schnelle* Dissoziation gehören. In Abschnitt 2.3 werden die Grundlagen der Funktionsweise eines Freie-Elektronen Lasers erklärt. Dabei wird das SASE-Prinzip erläutert und es wird auf die daraus resultierenden Strahleigenschaften eines SASE betriebenen FELs eingegangen. Abschnitt 2.4 befasst sich mit den verschiedenen Erzeugungsmechanismen für THz-Strahlung. Im Anschluss folgt die Erläuterung für die hier verwendete Messmethode des THz-Streakings, womit sowohl die Pulslänge eines ionisierenden Lichtpulses als auch Lebenszeiten von Inner-Schalen bestimmt werden können.

2.1. Einfache Photoionisation

Bei der Wechselwirkung eines Atoms oder Molekül mit Licht, können Elektronen aus ihrer Bindung gelöst werden und das System verlassen. Die Photoemission ist eines der elementarsten quantenmechanischen Phänomene und ist auch als Photoelektrischer Effekt bekannt. Hierbei wird zunächst ein Photon¹ mit der Energie $E_{ph} = \hbar\omega$ von dem Atom oder Molekül absorbiert. Wenn die Photonenenergie der Bindungsenergie E_B des entsprechenden Zustandes E_1 entspricht oder diese übersteigt, kann das Elektron seinen gebundenen Zustand verlassen. Das emittierte Elektron wird als Photoelektron bezeichnet und für seine kinetische Energie gilt

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B(E_1). \quad (2.1)$$

Die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen Elektrons ist als Ionisationspotential IP des Atoms oder Moleküls definiert und liegt für alle Atome und Moleküle im Größenbereich von < 25 eV [75]. Für das Herauslösen der am wenigsten gebundenen Valenzelektronen reichen Photonen mit Wellenlängen aus dem sichtbaren (VIS) bis hin zum vakuumultravioletten (VUV) Spektralbereich. Für die Anregungen von Elektronen aus tiefer gebundenen Zuständen werden höhere Photonenergien benötigt. Hier können die Bindungsenergien Werte von $1 \cdot 10^5$ eV überschreiten [89]. Unter der Voraussetzung, dass die Photonenergie bekannt ist,

¹Auch die Multiphotonenionisation ist möglich, sie soll hier jedoch nicht weiter betrachtet werden.

2. Physikalische Grundlagen

ermöglichen die kinetischen Energien der emittierten Elektronen eine Einsicht in die elektronische Struktur des Systems.

2.1.1. Photoionisation eines Moleküls

Bevor der Prozess der Photoionisation in einem Molekül beschrieben wird, erfolgt zunächst eine kurze Einführung zur Beschreibung des Moleküls und seiner Zustände selbst. Bis zu einem gewissen Grad kann ein Molekül als ein System bestehend aus mehreren Atomen verstanden werden. In erster Näherung können daher die Energieorbitale eines Moleküls als die Summe der Elektronen-, der Vibrations- und der Rotationsenergien der einzelnen Atome angenommen werden [73]. Dieser Ansatz ist auch als LCAO-Methode² bekannt. Aufgrund der Kernbewegungen der Atome besitzt ein molekulares System im Vergleich zu einem atomaren System jedoch mehr Freiheitsgrade, wodurch seine Beschreibung komplexer wird. Für die Berechnung der Gesamtenergie des Moleküls muss die allgemeine Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

gelöst werden. Dabei gilt für den Hamilton-Operator eines Moleküls mit N Kernen mit der Masse M und n Elektronen der Masse m nach [88] folgendes

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{M_i} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^n \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.3)$$

Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Kernen werden in der potentiellen Energie $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ zusammengefasst. Dazu gehören die Coulomb-Abstoßung der Kerne, die Abstoßung der Elektronen untereinander sowie die Anziehung der Elektronen durch die Kerne. Hierbei beschreibt \mathbf{r} die räumliche Koordinate für die Elektronen und \mathbf{R} die für die Kerne. Schon für das einfache zweiatomige Molekül H_2 kann keine analytische Lösung der Gleichung 2.2 berechnet werden und es wird auf eine numerische Lösung zurückgegriffen [59]. Für viele molekulare Systeme kann durch die Born-Oppenheimer Näherung die Kopplung zwischen der Kern- und der Elektronenbewegung vereinfacht werden [14]. Diese Näherung besagt, dass aufgrund des Masseunterschiedes zwischen den Kernen und den Elektronen angenommen werden kann, dass die Elektronen instantan auf die Änderung der Kernabstände reagieren. Die Bewegungen der Elektronen und Kerne können somit getrennt voneinander betrachtet werden. Als Konsequenz kann die Wellenfunktion eines Moleküls als Kombination aus der Wellenfunktion der Elektronen $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ und der Kerne $\chi(\mathbf{R})$ geschrieben werden

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

²LCAO: linear combination of atomic orbitals englisch für: lineare Kombination von Atomorbitalen

Die elektronische Wellenfunktion wird so für die eingefrorenen Kernabstände \mathbf{R} angegeben. Die Eigenenergien $V(\mathbf{R})$ und Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ werden in Abhängigkeit der Kernkoordinate \mathbf{R} berechnet. Die Potentialenergiekurven eines Moleküls ergeben sich aus den Eigenenergien der elektronischen Wellenfunktion und die Molekülorbitale werden aus den elektronischen Eigenfunktionen bestimmt.

Die elektronischen Zustände eines Moleküls können analog zur Notation für die Beschreibung von Atomzuständen durch charakteristische Quantenzahlen bezeichnet werden. Für ein zweiatomiges Molekül wird die Klassifizierung wie folgt angegeben

$$X_{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-} \quad (2.5)$$

Dabei beschreibt X den Grundzustand des Moleküls. Energetisch höhere Zustände werden mit den Buchstaben (A,B,C,...) deklariert. Λ beschreibt die Komponente des Gesamtdrehimpulses entlang der Molekülachse, gemäß $\Lambda = |M_L|$. Sie wird analog zu den Drehimpulszuständen im Atom ($l = 0, 1, 2, \dots \rightarrow s, p, d, \dots$) als $\Lambda = 0, 1, 2, \dots \rightarrow \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ -Zustand angegeben. Ebenfalls ist die Multiplizität $2S + 1$ mit dem Gesamtspin S benannt. Die Parität gibt Auskunft über die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion. Wird bei einem zweiatomigen Molekül die Wellenfunktion an einer Ebene durch die Kerne gespiegelt und ändert sich dabei das Vorzeichen der elektronische Eigenfunktion wird dieser als Λ^+ -Zustand gekennzeichnet. Hat die Spiegelung keine Auswirkung auf das Vorzeichen, wird er als Λ^- -Zustand bezeichnet. Für homonukleare Moleküle kann eine Inversion aller Koordinaten am Schwerpunkt durchgeführt werden. Kommt es durch diese Symmetrieoperation zu einem Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion, werden die Zustände als ungerade u bezeichnet. Bei Beibehalten des Vorzeichen spricht man von einem geraden g Zustand [87].

Der Übergang zwischen den Molekülorbitalen kann, genau wie bei Atomen, durch die Absorption eines oder mehrerer Photonen erfolgen. Unter der Annahme der Born-Oppenheimer Näherung erfolgt der photoinduzierte Übergang zwischen den Potentialkurven bei einem festen Kernabstand. In diesem Fall spricht man von einem vertikalen oder Frank-Condon-Übergang [25]. Bei dem Frank-Conden Prinzip können durch die Anwendung der Born-Oppenheimer Näherung Wahrscheinlichkeiten für den Dipolübergang bestimmt werden. Dabei wird der Frank-Condon Faktor

$$FC = |\langle \Psi_{\nu''}(R) | \Psi_{\nu'}(R) \rangle|^2 \quad (2.6)$$

eingeführt. Der FC-Faktor beschreibt die Überlagerung der Kernwellenfunktionen des Ausgangszustandes $\Psi_{\nu''}$ und Endzustandes $\Psi_{\nu'}$ mit den Schwingungsquantenzahlen ν' und ν'' . Daraus wird ersichtlich, dass Übergänge zwischen Zuständen am wahrscheinlichsten sind, bei denen sich die Kernwellenfunktionen kaum unterschei-

2. Physikalische Grundlagen

den. Wie auch bei Atomen kann ein Übergang nicht zwischen beliebigen Zuständen erfolgen. Neben den Frank-Condon-Faktoren, gelten für den Ein-Photon Prozess auch im Molekül weitere strikte Auswahlregeln, die aus der Dipol-Näherung abgeleitet werden können:

- der Gesamtspin der Elektronen bzw. die Multiplizität bleibt erhalten ($2S+1=0$).
- Die Änderung der Parität von $g \rightarrow u$ oder $u \rightarrow g$ ist erforderlich.
- In Abhängigkeit der Orientierung des Übergangsdipol in Bezug auf die Molekülachse ist die Änderung von Λ möglich. Bei senkrechter oder paralleler Ausrichtung von Dipolmoment und Molekülachse gilt für die Projektion des Gesamtdrehimpulses $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$

Sind die Auswahlkriterien erfüllt, kann das Molekül durch die Photoanregung aus dem Grundzustand in einen Zustand mit höherer Energie gehoben werden.

2.2. Relaxationsprozesse im Atom und Molekül

Bei der Photoionisation mit hohen Photonenenergien werden Elektronen aus den Inner-Schalen des Atoms oder Moleküls gelöst und das System befindet sich in einem angeregten³ Zustand. Aufgrund von Korrelationseffekten der Elektronen wird die Relaxation von Systemen mit mehreren Elektronen schnell komplex und mehrere Prozesse sind möglich. Im Atom füllt zunächst ein Elektron aus einem niedriger gebundenen Energieniveau das durch die Photoionisation entstandene Elektronen-Loch. Seine überschüssige Energie wird entweder als Photon ausgesendet oder in einem strahlungslosen Prozess auf ein zweites Elektron übertragen. Die Emission eines Röntgenphotons als Zerfallskanal wird allerdings eher bei schweren Elementen (Kernladungszahl $Z > 30$) präferiert [79] und soll hier nicht näher betrachtet werden. Bei leichteren Elementen dominiert die Relaxation des Systems über die Emission eines weiteren Elektrons. Der Prozess wird als Auger- oder Auger-Meitner Effekt bezeichnet [82, 5]. Auf den Prozess und die Dynamik des Auger-Zerfalls wird im Abschnitt 2.2.1 genauer eingegangen.

In einem Molekül kann die Photoionisation eines Inner-Schalen Elektrons, neben den bereits genannten Zerfallskanälen der Fluoreszenz und des Auger-Zerfalls, auch zur Brechung der chemischen Bindung zwischen den Atomen führen. Die Endprodukte der Dissoziation können sowohl neutral als auch geladene Fragmente des Moleküls sein.

Die verschiedenen Relaxationsprozesse wie Auger-Zerfall, Fluoreszenz und Dissoziation, können sowohl sequentiell als auch simultan auftreten. Liegt die Photonenenergie nahe der Absorptionskante überschreitet diese jedoch nicht, wird das

³Im Englischen *core-excited* genannt

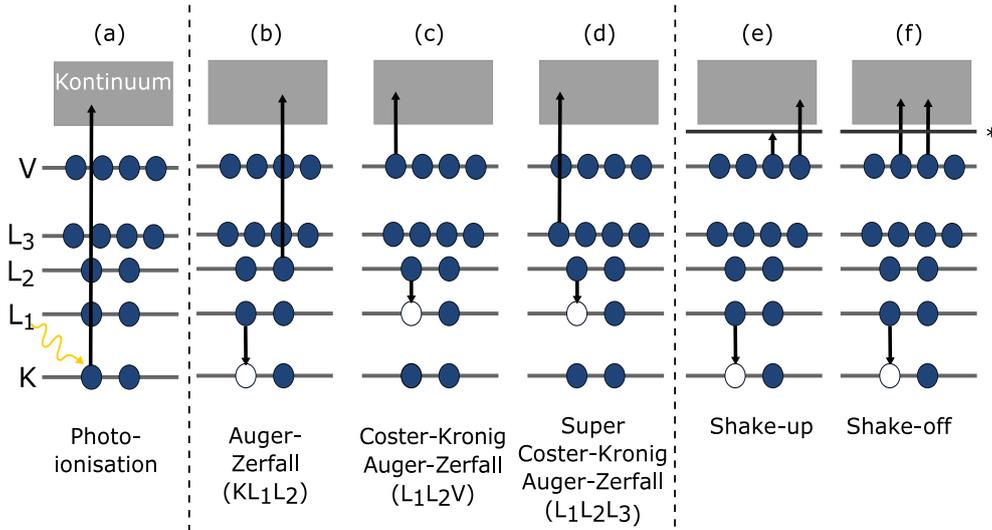


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Photoionisation (links) und der unterschiedlichen Relaxationsprozesse des Systems. Adaptiert von [34].

Elektron nicht in das Kontinuum gehoben, sondern zu einem Übergang in einen Valenz- oder Rydberg-Zustand angeregt. Das Molekül wird als *core-excited* bezeichnet. Im Gegensatz zu einem *core-ionized* Molekül erfolgt hier eine Änderung der Molekülgeometrie zeitlich vor der Autoionisation des Moleküls durch einen oder mehrere Auger-Prozesse. Die Annahme, dass der elektronische Übergang zu einem festen Kernabstand erfolgt, trifft dann nicht mehr zu. Die Born-Oppenheimer Näherung und damit das Frank-Condon Prinzip gelten nicht mehr [14, 146]. Finden die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen und den Kernbewegungen auf den gleichen Zeitskalen, im Bereich von einigen Femtosekunden, statt, spricht man von einer *ultraschnellen* Dissoziation. Diese wird in Abschnitt 2.2.2 vertieft.

2.2.1. Auger-Zerfall

Der Auger-Zerfall ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Ist durch die Photoionisation mit ausreichender Photonenergie ein unbesetzter Energiezustand (Loch) der inneren Schale E_1 entstanden, kann dieser von einem Elektron aus einem niedriger gebundenen Zustand E_2 gefüllt werden. Die nun zur Verfügung stehende Energie $\Delta E = E_B(E_1) - E_B(E_2)$ kann in einem strahlungslosen Prozess auf ein zweites Elektron übertragen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Bindungsenergie $E_B(E_3)$ des Elektrons kleiner ist als die transferierte Energie ΔE , kann das Elektron das Atom oder Molekül ebenfalls verlassen und wird als Auger-Elektron bezeichnet (siehe Abbildung 2.1 (b)). Für die kinetische Energie des Auger-Elektron gilt nach [89]

$$E_{kin}(E_1 E_2 E_3) \approx [E_B(E_1) - E_B(E_2)] - E_B(E_3). \quad (2.7)$$

2. Physikalische Grundlagen

Allgemein kann gesagt werden, dass, im Gegensatz zu der kinetischen Energie des Photoelektrons (vgl. Gleichung 2.1), die kinetische Energie des Auger-Elektrons unabhängig von der Wellenlänge des anregenden Photons ist [7]. Es kann jedoch auftreten, dass die Auger- und Photoelektronen nach der Ionisation miteinander wechselwirken. Bei dem PCI-Effekt⁴, der insbesondere bei langsamen Photoelektronen auftritt, tauschen das Auger- und Photoelektronen nach der Ionisation Energien aus. [126, 124].

Eine genaue Deklaration der Auger-Elektronen kann mit Hilfe der beteiligten Schalen, beispielsweise in der Form KLM , vorgenommen werden. Dabei steht der erste Buchstabe für die Schale des erzeugten Loches (K), der zweite bezieht sich auf die Schale, aus der das rekombinierende Elektron stammt (L) und der letzte gibt die Schale an, aus der das Auger Elektron emittiert wird (M). Eine weitere Möglichkeit für die genauere Bezeichnung des Auger-Elektrons erfolgt durch den Bezug auf die Orbitale. Durch einen Exponenten -1 werden die Lochzustände in dem Ausgangs- und Endzustand markiert.

Das Auger- und das rekombinierende Elektronen können aus der gleichen oder aus unterschiedlichen Schalen stammen. Moddeman et al. [86] gibt eine Auflistung von Kategorien wieder, in die, in Abhängigkeit der beteiligten Schalen, verschiedene Übergänge aufgeteilt sind. Bei Zerfällen, wo das Photoelektron und eines der anderen (oder beide) am Prozess beteiligten Elektronen aus der gleichen Schale kommen, werden als (Super) Coster-Kronig-Übergang bezeichnet [26]. Beispiele für beide Zerfälle sind in Abbildung 2.1 (c) und (d) zu finden.

Wird gleichzeitig zur Emission des Auger-Elektrons ein weiteres Elektron im System in einen höher angeregten Zustand versetzt, bezeichnet man diesen Prozess als *shake-up* (vgl. Abbildung 2.1(e)) [66]. Dadurch sinkt die kinetische Energie des Auger-Elektrons, um den Betrag es angeregten Elektrons, wodurch die Auger-Elektronenlinien im Energiespektrum zu niedrigeren Energien im Vergleich zu den ursprünglichen Linien verschoben sind.

Wie in Abbildung 2.1(f)) dargestellt, kann das zusätzlich beteiligte Elektron neben der Anregung in einen höheren angeregten Zustand auch ins Kontinuum übergehen. Hier spricht man von einem *shake-off* Prozess. Die kinetische Energie des emittierten Auger-Elektrons nimmt hier Werte bis unterhalb der Auger-Hauptlinie an. Im Elektronenspektrum wird dies durch eine Verbreiterung bei niedrigeren Energien deutlich.

In all den bisher beschriebenen Auger-Zerfällen, ist das ursprüngliche angeregte Elektron entweder durch seine Emission oder durch Besetzung des Loch-Zustandes aktiv an dem Prozess beteiligt. In diesem Fall spricht man von einem *participa-*

⁴PCI: Post collision interaction

tor^5 -Zerfall. Im Gegensatz dazu existiert der sogenannte *Spectator*⁶-Zerfall. Hier ist das ursprünglich angeregte Elektron nicht aktiv in den Prozess involviert, sondern verbleibt in seinem angeregten Zustand als "Beobachter" des Zerfalls [85].

Auger-Zerfälle finden in einem Mehrelektronen System statt. Ihre theoretische Beschreibung stellt somit ein Dreikörperproblem dar, was analytisch nicht exakt lösbar ist. Die theoretische Beschreibung erfolgte zunächst im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie nach dem Wenzel-Ansatz [139]. Dieser nimmt an, dass der Auger-Prozess ein Zwei-Stufen Prozess ist. Die Photoionisation (Stufe I) und der Auger-Zerfall (Stufe II) werden als unabhängig betrachtet und die Bewegungen des Kerns wird vernachlässigt. Eine Konsequenz davon ist, dass das Auger-Elektron unabhängig von den Polarisationsseigenschaften des Photons ist [85]. Die Übergangsraten für einen Auger-Zerfall sind dann proportional zur Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beteiligten Elektronen. Sie werden aus dem Matrixelement der Coulomb-Wechselwirkung $\langle \psi_f | \frac{e^2}{r_1 - r_2} | \psi_i \rangle$ für den Übergang zwischen dem initialen und finalen Zustand [81]

$$P_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \frac{e^2}{r_1 - r_2} | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f), \quad (2.8)$$

berechnet. Hierbei sind ψ_i und ψ_f die elektronischen Wellenfunktionen für den initialen und finalen Zustand und $\rho(E_f)$ beschreibt die Dichte des finalen Zustandes. Aus der Formel 2.8 wird ersichtlich, dass hauptsächlich die Überlagerung der beteiligten Wellenfunktionen die Wahrscheinlichkeit eines Überganges beeinflusst. So wird auch deutlich, dass ein (Super) Coster-Kronig-Zerfall (siehe Abbildung 2.1 (c), (d)) anderen Auger-Zerfallskanälen gegenüber bevorzugt wird, wenn dieser energetisch möglich ist. Die partielle Auger-Zerfallsrate hängt stark von der Valenzelektronendichte in der Umgebung des Inner-Schalen Loches ab. Für Moleküle wird daher die *one-center approximation* für die Berechnung von Auger-Übergangsraten genutzt. Denn aufgrund der Lokalität des Inner-Schalen Orbitals im Molekül, tragen nur die Anteile der Wellenfunktion der Valenzelektronen zum Coulomb-Matrixelement bei, die nah am angeregten Zentrum sind [97]. Jedoch zeigen experimentelle Daten, dass für einige Moleküle die *one-center approximation* nicht gilt [132]. Zudem werden bei der Annahme des Zwei-Stufen Prozesses viele Effekte, wie die Wechselwirkungen der Anfangszustände oder dem Kontinuum, oder auch Interferenzeffekte vernachlässigt, wodurch die Näherung oft zu ungenau wird. Um diese Effekte zu berücksichtigen, wurde der Wenzel-Ansatz erweitert [81]. So wurden wechselwirkende Kontinuumskanäle [49] oder die Berechnung von Vielkörper-Wellenfunktionen für Anfangs- und Endzustand [78] integriert. Des Weiteren wird die Vielkörper-Störungstheorie [61] oder die Berechnung der Polstärke der Zwei-Teilchen-Greensfunktion [76] genutzt,

⁵Participator: Teilnehmer

⁶spectator: Zuschauer

2. Physikalische Grundlagen

um präzisere Auger-Spektren zu berechnen. Nichtsdestotrotz reichen die Verbesserungen besonders bei molekularen System mit vielen Elektronen jedoch oft nicht aus. Die berechneten Auger-Spektren weichen sowohl in der Intensitätsmodulation als auch in den berechneten Übergangsenergien von den experimentell gemessenen Spektren ab [136].

Dynamik des Auger-Zerfalls Um die Dynamik des Auger-Zerfalls zu beschreiben, eignet sich der Verlauf eines exponentiellen Zerfalls. Quantifiziert wird die Dynamik mit einer Lebensdauer τ_L . Hierbei ist zu beachten, dass sich das Konzept einer Lebensdauer immer auf ein Ensemble von Systemen bezieht. Befinden sich N_i Systeme zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem Zustand, sind es zum Zeitpunkt $t > 0$ noch $N(t) = N_i \cdot e^{-t/\tau_L}$. Die Lebensdauer τ_L gibt die Zeit an, zu der sich noch $1/eN_i$ Systeme im Anfangszustand befinden. Der Übergang des rekombinierenden Elektrons, welches das entstandene Loch der Inner-Schale füllt, erfolgt spontan dem exponentiellen Gesetz folgend. Die Aussendung des Auger-Elektrons geht damit einher und erbt gewissermaßen den exponentiellen Zerfall [40]. Für die Auger-Elektronen kann der Zerfall wie folgt beschrieben werden:

$$AE(t) = \begin{cases} A_1 e^{-(t-t_0)/\tau_{AE}} & , t \geq t_0 \\ 0 & , t < t_0 \end{cases} \quad (2.9)$$

Der Parameter A_1 entspricht der Anzahl der Anfangslochzustände, t_0 der Verzögerung des Startzeitpunktes des Zerfalls und τ_{AE} ist die Auger-Zerfallskonstante oder auch Auger-Lebensdauer. Typische Lebensdauern der K- und L-Schalen von leichten Elementen liegen im Bereich von wenigen Atto- bis hin zu Femtosekunden [100]. Die Lebensdauer eines Inner-Schalen Loches ist proportional zur inversen Summe über alle partiellen Übergangsraten⁷ in die verschiedenen Endzustände. Eine hohe Anzahl an möglichen Endzuständen führt also zu einer Reduzierung der Lebensdauer. Dieser Zusammenhang führt dazu, dass die Lebensdauer eines Inner-Schalen Zustands in einem freien Atom meist größer ist, als die Lebensdauer des Inner-Schalen Zustands, wenn sich das gleiche Atom in einem Molekül befindet. Allerdings ist anzumerken, dass dies nur eine Tendenz ist und Ausnahmen möglich sind. Wie bereits erwähnt, hängt die partielle Auger-Zerfallsrate von der Valenzelektronendichte in der Umgebung des Inner-Schalen Loches ab. Befindet sich im Molekül ein elektronegativer Ligand, welcher die Elektronendichte nahe des Loches reduziert, führt die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Valenzelektronendichte dazu, dass die Auger-Übergangsrate so reduziert und damit die Lebensdauer erhöht wird [97].

⁷Hier erfolgt der Übergang durch einen Auger-Zerfall. Grundsätzlich können die Übergänge auch durch Fluoreszenz erfolgen.

Die Möglichkeit die Lebensdauern von angeregten Inner-Schalen Zuständen im Atom oder Molekül experimentell durch ihre Lorentzlinienbreite $\Gamma = \hbar \cdot \tau_L$ in den Auger- oder Photoelektronen Spektren zu bestimmen, ist eine direkte Konsequenz der Heisenberg'schen Unschärfe Relation. Durch die heutzutage mögliche hohe Energieauflösung der Detektoren von $\Delta E/E = 0,03\%$ und die zur Verfügung stehenden Synchronen XUV-Quellen, die in Kombination mit Monochromatoren Anregungspulse mit sehr schmaler Bandbreite erzeugen können, sind die Linienbreiten von vielen Atomen und Molekülen bestimmt worden [7]. Nichtsdestotrotz ist es anspruchsvoll die Breite der Lorentzlinie, die für leichte Elemente in der Größenordnung von wenigen 10 bis 100 meV liegen, aus den Photolinien zu extrahieren. Da Effekte wie Bandbreite der Anregungsenergie, der Doppler-Effekt bei Raumtemperatur, und nicht zuletzt die Instrumentenfunktion des Detektors zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Elektronenlinie beitragen. Für sehr hohe Anregungsenergien, die es dem Photoelektron erlauben, höhere kinetische Energien als das Auger-Elektron zu besitzen, muss zudem der PCI-Effekt berücksichtigt werden, der einen weiteren Einfluss auf die Linienbreite hat. So unterscheiden sich die experimentell ermittelten Linienbreiten für einen Zustand in einem Atom oder Molekül oft um mehr als ihre angegebene Messunsicherheit [97]. Die indirekte Messung von Lebensdauern über die Linienbreite in Molekülen erschwert außerdem die hohe Dichte an Zuständen eines Moleküls, wodurch sich die Elektronenlinien überlagern. Zudem sind Energielinien durch die verschiedenen Rotations- und Vibrationszuständen zusätzlich verbreitet. Als Alternative bieten Streaking-Experimente die Möglichkeit die Lebensdauer direkt in der Zeitdomäne zu bestimmen. Ihr Prinzip wird in Abschnitt 2.5 vertieft. Die prinzipielle Machbarkeit des Experiments wurde zuerst in [31] demonstriert, wo die Zerfallskonstante der Auger-Elektronen der M-Schale von Krypton $7,9_{-0,9}^{+1,0}$ fs bestimmt worden ist. In [130] wurde die Lebensdauer der Loch-Zustände in atomaren Magnesium gemessen. Mithilfe des THz-Streaking- Experiments wird hier eine Messung vorgestellt, bei der die Lebensdauer des Cl $(2p)^{-1}$ - Zustands des Moleküls HCl in der Zeit-Domäne bestimmt wird.

2.2.2. Ultraschnelle Dissoziation

Die Photoionisation eines Moleküls geht meist mit einer Dissoziation des Moleküls einher. Dies ist erst recht der Fall, wenn im Molekül ein Inner-Schalen Loch erzeugt wird. Für Moleküle mit leichten Atomen relaxiert das System durch die Aussendung von Auger-Elektronen. Bei der Emission und Rekonfiguration der Elektronen verliert das Molekül oft seine Valenzelektronen, die für die Stabilität der chemischen Bindung verantwortlich sind - das Molekül dissoziiert. Es können sowohl einfach oder mehrfach geladene Fragmente entstehen.

Wird ein Inner-Schalen Elektron in ein antibindendes Molekülorbital gehoben, hat

2. Physikalische Grundlagen

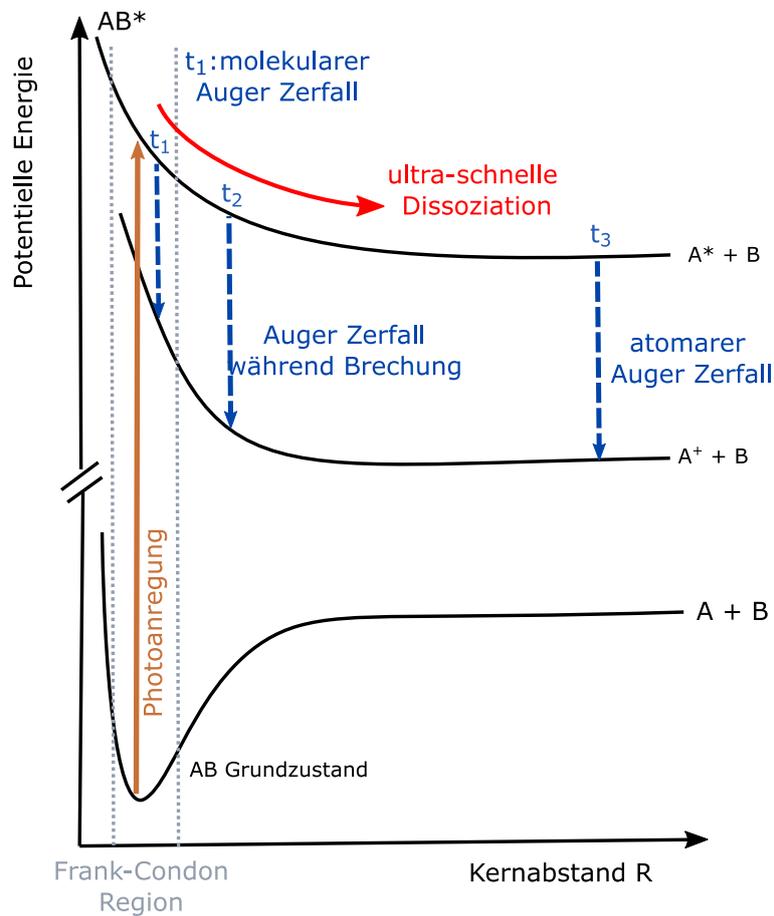


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der ultraschnellen Dissoziation eines diatomigen Moleküls AB . Durch die resonante Photonenanregung in ein anitbindendes Orbital erfolgt die Dissoziation. In Abhängigkeit von der Masse der Kerne, der Lebensdauer des Inner-Schalen Loches und der Eigenschaft des dissoziierenden Orbitals findet die elektronische Relaxation über einen Auge-Zerfall zu verschiedenen Zeitpunkten statt. Durch den gemessenen Anteil der molekularen und atomaren Auger-Elektronen im Elektronenspektrum kann auf die Dynamik geschlossen werden (adaptiert von [112]).

2.2. Relaxationsprozesse im Atom und Molekül

das die Dissoziation des Moleküls zur Folge [90]. Dass die Spaltung des Moleküls sehr schnell, auf ähnlichen Zeitskalen wie der Auger-Prozess, erfolgen kann, konnte als erstes von Cêrmák nachgewiesen werden [23]. Hier wurde die Autoionisation von photoangeregten Sauerstoffmolekülen nach der Dissoziation beobachtet. Morin und Nenner [91] zeigten ein paar Jahre später, dass der elektronischer Zerfall von kernangeregten HBr Molekülen nach der Dissoziation auftritt. Bei der resonanten Anregung von Elektronen der 3d Schale in das antibindende σ^* Orbital wurde erwartet, dass die Auger-Elektronenlinien des Moleküls im Energiespektrum verbreitert sind. Ihre Breite sollte die lokale Steigung der Potentialkurve widerspiegeln. Stattdessen wiesen die gemessenen Spektren scharfe Auger-Elektronenlinien auf, was darauf schließen lässt, dass die elektronische Relaxation im isolierten Bromatom nach der Abspaltung des H-Atoms stattfindet. Die Betrachtung der kinetischen Energien der Fragmente und der Lebensdauer des Inner-Schalen Loches bestätigte, dass der Auger-Zerfall erst bei großen Kernabständen nach der Dissoziation auftritt. Damals ging man zunächst noch von einem zwei-Schritt Prozess [90] aus, wobei das Molekül zuerst dissoziiert und dann die elektronische Relaxation folgt. Weitere Studien untersuchten den Einfluss der verschiedenen Parameter, wie die Masse der Kerne, die Lebensdauer des Inner-Schalen Loches und die Stärke des antibindendes Orbitals auf die Dynamik [92]. So wurde bei dem Molekül HBr durch den Austausch des H-Atoms mit einer CH_3 Gruppe die Masse erhöht und dadurch die Dissoziationsgeschwindigkeit verlangsamt. Die Spektren von CH_3Br zeigten zwar atomare Auger-Elektronenlinien, jedoch von weit weniger Intensität. Durch den Nachweis der erzeugten Ionen bestätigte sich, dass der Rückgang an atomaren Auger-Elektronen auf molekulare Zerfallskanäle wie $\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Br}^+$ zurückzuführen ist. Experimente mit HI, wo die $3d_{3/2}$ und die $4d_{3/2}$ Loch-Zustände in Jod unterschiedliche Lebensdauer besitzen, zeigten, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Lebensdauer des Inner-Schalen Loches und der Intensität der atomaren Jod Auger-Elektronenlinien besteht.

Diese experimentellen Studien bestätigten, dass die Dissoziation und der elektronische Zerfall auf gleichen Zeitskalen von wenigen Femtosekunden stattfinden. Das Bild von einem zwei-Schritt Prozess ist hier nicht stimmig, vielmehr kommt es zur Aussendung von Auger-Elektronen, während das Molekül dissoziiert, wie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist. Bei kleinen Kernabständen, zum Zeitpunkt t_1 , erfolgt die elektronische Relaxation als molekulares System. Das Molekül beginnt zu dissoziieren, wobei ebenfalls Auger-Zerfälle stattfinden (t_2). Später bei großen Kernabständen (t_3) werden die Auger-Elektronen vom isolierten Atom emittiert oder anders ausgedrückt: Der molekulare Auger-Zerfallskanal konkurriert mit dem Auger-Zerfall im isolierten Atom. In diesem Fall spricht man von einer *ultraschnellen* Dissoziation. Sie ist eine der schnellsten chemischen Reaktionen, die bekannt

2. Physikalische Grundlagen

ist.

Mittlerweile wurde die *ultraschnelle* Dissoziation für eine Vielzahl von Molekülen nachgewiesen. Dazu gehört neben HBr, HF [101], H₂S [94, 95], O₂ [113], N₂ [96], H₂O [47] auch das hier untersuchte Molekül HCl. Verallgemeinert kann gesagt werden, dass bei der Inner-Schalen Anregung von Sauerstoff, Stickstoff oder Halogeniden in Verbindung zu Wasserstoff sich die Dissoziation häufig auf ähnlichen Zeitskalen wie der elektronische Zerfall abspielt [90]. 1990 untersuchten als erstes Aksela et al. [2] Elektronenspektren von Chlorwasserstoff nach der resonanten Photoanregung von $(2p_{Cl})^{-1} \rightarrow \sigma^*$. Neben den schmalen atomaren Auger-Elektronenlinien von Cl identifizierten sie einen signifikanten verbreiterten Untergrund, der 40 % der Gesamtintensität ausmachte. Dieser ist auf einen molekularen Auger-Zerfallskanal in der Frank-Condon Region zurückzuführen. Menzel et al. [84] nutzten ein *quasi-klassisches* Model, um das Verhältnis zwischen den molekularen und atomaren Auger Elektronen der HCl Elektronenspektren zu quantifizieren. Ihre Untersuchungen der resonanten Anregung von DCl und Cl₂ zeigten zudem auch noch einmal deutlich den Einfluss der Massen auf die Kerndynamik und damit auf das Verhältnis der atomaren und molekularen Auger-Elektronen. Dass neben der Masse der Kerne auch die Photonenenergie die Dissoziationsgeschwindigkeit und somit das Verhältnis zwischen atomaren und molekularen Auger-Elektronen prägt, zeigten Björneholm et al. [11] mit Experimenten an HCl. Sie untersuchten die Wirkung der Energieverstimmung gegenüber der resonanten Anregung auf die Auger-Elektronenspektren. Bildlich gesprochen kann durch die Wahl der Photonenenergie der Startpunkt des Wellenpakets auf der Potentialenergiekurve kontrolliert und damit die Verweilzeit des Wellenpaketes im angeregten Zustand beeinflusst werden. Es wurde der Begriff der *effective duration time* oder der *scattering time*⁸ des resonanten Streuprozesses eingeführt [42]. Je größer die Verstimmung der Anregungsenergie desto kürzer ist die *effective duration time* und der molekulare Auger-Elektronen Anteil dominiert.

Ereignen sich die Dissoziation und der Auger-Zerfall auf gleichen Zeitskalen, spielen auch Interferenzphänomene zwischen den Zerfallskanälen eine Rolle [67]. Salek et al. [111] wendeten die RXS-Theorie⁹ an, um die Dynamik der Wellenpakete von HCl zu berechnen. Für eine schmalbandige Anregungsenergie wurde für eine große Verstimmung gegenüber der resonanten Anregung die Erscheinung von destruktiver Interferenz in den Spektren zwischen den Beiträgen des molekularen Hintergrunds und atomaren Auger-Elektronenlinien vorausgesagt, was experimentell auch bestätigt worden ist [36]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Pahl et al. [101]. Sie berechneten mit einem zeitabhängigen Ansatz die Wellenpaket Dynamik in HF

⁸ effective duration time: Englisch für effektive Dauer, scattering time: Englisch für Streudauer

⁹ RXS: Resonant x-ray scattering Englisch für resonante Röntgenstreuung

2.2. Relaxationsprozesse im Atom und Molekül

nach $F\ 1s \rightarrow \sigma^*$ Anregung. Auch Sie konnten durch eine Verstimmung der Anregungsenergie das Auftreten von Interferenzen demonstrieren. Zudem zeigten Ihre Berechnungen, wie sich das Auger-Elektronenspektrum zeitlich aufbaut und die atomaren Auger-Linien erst nach 15 fs erscheinen.

Dass das Phänomen der ultraschnellen Dissoziation nicht nur für kleine Modell-Moleküle, wie HCl oder HBr eine Rolle spielt, sondern auch eine Bedeutung für größere Moleküle oder Molekülen auf Oberflächen hat, zeigen eine Vielzahl weitere Studien. Eine detaillierte Zusammenfassung dieser kann der Quelle [90] entnommen werden. Um ein Beispiel für die Bedeutung der ultraschnellen Dissoziation und seinen Einfluss auf die entstehende Fragmente zu nennen, soll die experimentelle Untersuchung von [65] erwähnt werden. Sie zeigt, dass sich die Fragmentierungskanäle nach resonanter Anregung der vier Methylchloride CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 stark voneinander unterscheiden, obwohl alle Moleküle ähnliche Endzustände besitzen. So wiesen CHCl_3 und CCl_4 mehr Chlorid Kationen auf als CH_3Cl und CH_2Cl_2 . Die wird auf den Effekt der ultraschnellen Dissoziation in CH_3Cl und CH_2Cl_2 zurückgeführt. Die Methylchloride kommen durch natürliche Prozesse in der Atmosphäre vor. Hier hat die Entstehung von atomarem Chlor eine zentrale Bedeutung für die Ausdünnung der Ozonschicht. Das Chlor dient als Katalysator für die Zersetzung von Ozonmolekülen O_3 . So führt die Kollision von Ozon mit atomarem Chlor effizient zu Bildung von molekularem Sauerstoff und Chlormonoxid. Chlormonoxid wiederum reagiert mit einfachem Sauerstoff, wodurch das atomare Chlor wieder freigesetzt wird [52].

In diesem Abschnitt wurden die verschiedenen Relaxationsprozesse nach Photoionisation in Atomen oder Molekülen zusammengefasst. Dabei wurde insbesondere auch auf die Dynamik der Prozesse eingegangen. Der folgende Abschnitt befasst sich nun mit der Theorie des Freie-Elektronen-Lasers - einer Strahlquelle, die Lichtpulse mit Wellenlängen im XUV-Bereich erzeugen kann.

2.3. Freie-Elektronen Laser

Wird ein geladenes Teilchen beschleunigt, strahlt dieses Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Auf diesem Prinzip basieren viele nützliche Strahlungsquellen unter anderem auch ein Freie-Elektronen-Laser (FEL) [80]. Im Vergleich zu anderen Quellen, wie zum Beispiel der Erzeugung von hohen Harmonischen (HHG), zeichnen sich FELs durch ihre hohe Brillanz, räumliche Kohärenz und ultrakurze Pulsdauern, die im Bereich von Femtosekunden liegen können, aus. Die Brillanz ist ein Maß der Güte für Strahlung, welche wie folgt definiert ist

$$B = \frac{\text{Photonen/s}}{\text{Quellfläche [mm}^2\text{] Raumbwinkel [mrad] 0,1\%Bandbreite}}. \quad (2.10)$$

Das Prinzip des Freie-Elektronen-Lasers wurde im Jahr 1971 von John Madey publiziert [77]. Einige Jahre später wurde die erste Verstärkung und das erste Lasing eines FEL mit einer Wellenlänge von $12 \mu\text{m}$ an der Stanford Universität demonstriert [33, 29]. Im Vergleich zu den konventionellen Lasern spielten FELs in den ersten Jahren jedoch nur eine untergeordnete Rolle - mit Ausnahme im Bereich der Mikro- und Infrarot Wellen [116]. Erst in den vergangenen Jahren zeigte sich, dass die FELs im Röntgen-Bereich großes Potential aufweisen und aufgrund ihrer Eigenschaften ganz neue Forschungsfelder eröffnen. Zur Zeit gibt es im kurzen Wellenlängenbereich keine anderen Quellen, die Pulse mit solch hohen Pulsenergien und ultrakurzen Pulsdauern liefern können [80].

Weltweit existieren aktuell mehrere FEL-Einrichtungen, die Photonenpulse für Anwender zur Verfügung stellen. Dazu gehören FERMI (Italien), FLASH und European XFEL (Deutschland), LCLS und LCLS-II (USA), SPring-8 Compact SASE Source (SCSS) und SACLA am SPring-8 (Japan), SwissFEL am Paul Scherrer Institut (Schweiz) und PAL-XFEL (Korea). Die erzeugten Wellenlängen reichen von EUV and weicher Röntgenstrahlung (FERMI, FLASH) bis zu harter Röntgenstrahlung (LCLS, SACLA).

Ein FEL besteht im Wesentlichen aus einer Elektronenquelle mit den zugehörigen Beschleunigungsmodulen für die Elektronen und dem Undulatorsystem, in denen die FEL-Strahlung durch die Elektronen erzeugt wird. Die Entstehung der spontanen Strahlung im Undulator wird in Abschnitt 2.3.1 genauer erläutert. Durch die rückkoppelnde Wechselwirkungen zwischen dem erzeugten Lichtfeld und den Elektronen kommt es zu einer Dichtemodulation der Elektronen, was als *micro bunching*¹⁰ bezeichnet wird, und letztendlich zu der Lichtverstärkung. Während in Abschnitt 2.3.2 auf die Dichtemodulation genauer eingegangen wird, erklärt Abschnitt 2.3.3

¹⁰bunch englisch für Bündel

die Verstärkung des Lichtfeldes, die durch das Prinzip der selbstverstärkten spontanen Emission verursacht wird. Dabei folgen die Erläuterungen den Erklärungen aus [80]. Zudem soll angemerkt werden, dass hier nur die Funktionsweise der sogenannten *high-gain* FELs betrachtet wird. Im Gegensatz zu einem *low-gain* FEL, wo sich die Strahlintensität erst über mehrere Durchläufe durch einen kurzen Undulator aufbaut und Spiegel für einen Resonator notwendig sind, wird in einem *high-gain* FEL die kohärente Strahlung durch sehr starkes Elektronen *bunching* in einem sehr langen Undulator erzeugt.

2.3.1. Spontane Undulatorstrahlung

Ein Undulator besteht aus mehreren Dipolmagneten, welche in Reihe mit entgegengesetzter Ausrichtung angeordnet sind. Aufgrund der Lorentzkraft werden die Elektronen, die sich durch das Magnetfeld des Undulators bewegen, auf periodische, meist sinusförmige, Trajektorien gezwungen. Dabei strahlen die Elektronen Synchrotronstrahlung ab. Die Flugbahn des Elektrons und sein emittiertes Strahlungsfeld können mithilfe des klassischen Elektromagnetismus beschrieben werden [24]. Allerdings lässt sich die Wellenlänge der Synchrotronstrahlung über einen einfachen Ansatz berechnen, der die Flugzeiten von Elektron und Lichtpuls in Betracht zieht [80]. Um die Strecke einer Undulatorperiode λ_u entlang der Undulatorachse z zurückzulegen, benötigt ein Elektron mit einer Geschwindigkeit \bar{v}_z eine Zeit von $t' = \lambda_u/\bar{v}_z$. Die ko-propagierende Wellenfront bewegt sich vor den Elektronen mit. Jedoch können nur die Wellen konstruktiv interferieren, deren Wellenlänge vielfache von der Undulatorperiode sind (vgl. dazu Abbildung 2.3 a)). Des Weiteren werden über die Länge des Undulators nur die Wellenlängen $\lambda_{l,n} = \lambda_1/n$ konstruktiv interferieren, die nach einer Undulatorperiode phasengleich mit dem Elektron sind. Dadurch werden nur die Fundamentale und ungerade Harmonische ($n = 1, 3, 5, \dots$) der Undulaorwellenlänge emittiert, während andere nicht resonante Komponenten destruktiv interferieren. [24]. Die resonante Wellenfront, welche sich mit Lichtgeschwindigkeit c bewegt, legt in der Zeit t' die Distanz $\lambda_u + n\lambda_u$ zurück, wodurch t' auch als $t' = (\lambda_u + n\lambda_u)/c$ ausgedrückt werden kann. Durch das Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für t' erhält man für die Wellenlänge der Strahlung eines planaren Undulators in der Vorwärtsrichtung die folgende Relation

$$\lambda_n = \frac{\lambda_u}{n} \left(\frac{1 - \bar{v}_z/c}{\bar{v}_z/c} \right). \quad (2.11)$$

Mit der Gleichung für die mittlere Geschwindigkeit des Elektrons $\bar{v}_z \approx c(1 - (1 + K^2/2)/2\gamma^2)$ erhält man dann

$$\lambda_n \approx \frac{\lambda_u}{2n\gamma^2} \left(1 + K^2/2 \right), \quad (2.12)$$

2. Physikalische Grundlagen

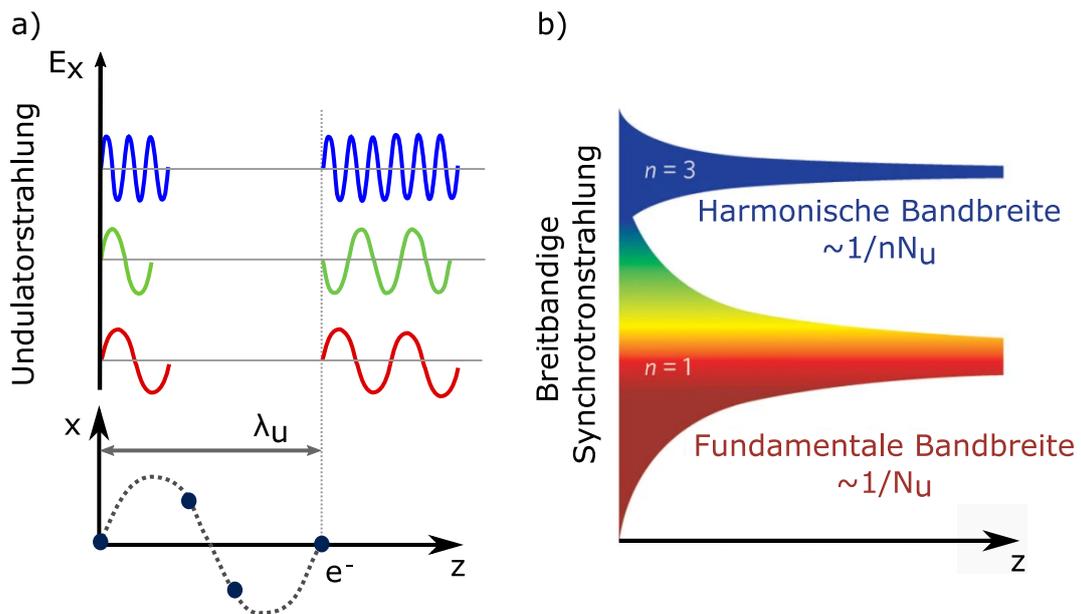


Abbildung 2.3.: a) Der untere Plot zeigt die sinusförmige Trajektorie eines Elektrons über eine Undulatorperiode λ_u . Die obere Graphik zeigt die elektrischen Felder für drei verschiedene Wellenlängen λ_n . Im Gegensatz zu der nicht resonanten Wellenlänge (grün), sind die fundamentale Wellenlänge ($n=1$) und dritte Harmonische ($n=3$) nach einer Undulatorperiode phasengleich mit dem Elektron. Dadurch können diese resonanten Wellenlängen nach mehreren Perioden konstruktiv interferieren, während die grüne Wellenlänge destruktiv interferiert. b) Entwicklung des Spektrums der Synchrotronstrahlung in Abhängigkeit von der Undulatorlänge $z = N_u \lambda_u$. Adaptiert von [80].

wobei γ dem dimensionslosen Lorentzfaktor und K dem dimensionslosen Undulator-Parameter entspricht, der wie folgt definiert ist

$$K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_e c}. \quad (2.13)$$

Dabei sind e und m_e die Ladung und Masse des Elektrons und der Parameter B_0 steht für das magnetische Feld entlang der Undulatorachse. Durch das Invertieren der Gleichung 2.12 kann auch ein Ausdruck für die resonante mittlere Elektronengeschwindigkeit in der z-Komponente gefunden werden, der die folgt lautet

$$\bar{v}_z = \frac{ck_1}{k_1 + k_u}, \quad (2.14)$$

wobei k_1 und k_u den Wellenzahlen $k_{1,u} = 2\pi/\lambda_{1,u}$ entsprechen. Die Gleichung 2.12 verdeutlicht, dass die Wellenlänge eines Undulators entweder durch die Änderung der Elektronenenergie $W = \gamma m_e c^2$ oder des Undulator-Parameters K variiert werden kann.

Die abgestrahlte Leistung der Elektronen im einem Undulator ist gegeben durch:

$$P \propto \left| \sum_{j=1}^N E_j e^{i\varphi_j} \right|^2 = \sum_{j=1}^N E_j^2 + \left| \sum_{j=1}^N \sum_{k=1, j \neq k}^N E_j E_k e^{i(\varphi_j + \varphi_k)} \right|^2 \quad (2.15)$$

Hierbei beschreibt φ_j die relative Phase der abgestrahlten Felder E_j und $N \gg 1$ ist die Anzahl der Elektronen. Bei inkohärenten Quellen von Undulatorstrahlung sind die Phasen φ_j unkorreliert, wodurch der zweite Summenterm destruktiv interferiert. Die Leistung der Strahlung ist damit nur proportional zur Summe der Leistung der N unabhängig streuenden Elektronen. Um die Leistung durch den kohärenten N^2 Term zu erhöhen, müssen die Phasen der elektrischen Felder korrelieren. Bei einem *high-gain* FEL, wechselwirken die Elektronen kollektiv mit dem kombinierten Undulator- und Lichtfeld, wodurch sich die Elektronen im Abstand der resonanten Wellenlänge bündeln. Dadurch senden sie schließlich Photonen mit fester Phasenbeziehung aus. Die genaue Entstehung dieser Dichtemodulation der Elektronen wird im nächsten Abschnitt erläutert.

2.3.2. Dichtemodulation der Elektronen im Lichtfeld

Im Undulator kommt es zu einer Rückkopplung zwischen dem ausgesendeten Lichtfeld und den Elektronen. Dadurch emittieren die Elektronen, die zu Beginn Licht ohne feste Phasenbeziehung ausgesendet haben, nun Photonen mit fester Phase. Für die Beschreibung der Wechselwirkung in einem FEL sind mehrere gekoppelte Gleichung notwendig. Im einem ersten Schritt soll hier zunächst betrachtet werden, wie es zu der Dichtemodulation der Elektronen im Lichtfeld kommt. Dazu wird

2. Physikalische Grundlagen

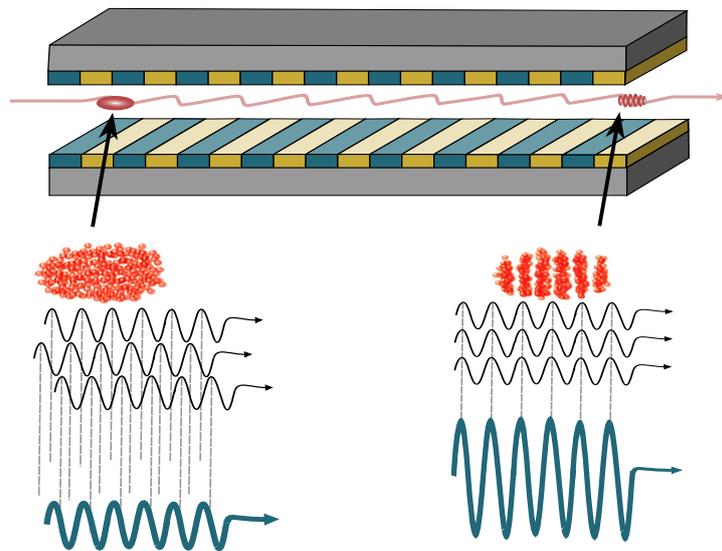


Abbildung 2.4.: Am Anfang des Undulators (links) senden die Elektronen Photonen aus, die keine feste Phasenbeziehung zueinander haben. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der emittierten Strahlung beginnen sich die Elektronen im Abstand von der resonanten Wellenlänge zu bündeln. Dieser Prozess hält an bis die Elektronen am Ende des Undulators stark gebündelt sind. Die ausgesendeten Photonen haben nun eine feste Phasenbeziehung zueinander (rechts). Adaptiert aus [80].

als Vereinfachung das Licht als eine feste plane Welle mit konstanter Amplitude beschrieben. Für die Änderung der Energie des Elektrons $W = \gamma m_e c^2$ gilt nach [116]

$$\frac{dW}{dt} = -eE(t) \cdot v \propto EK[\sin((k_1 + k_u)z - \omega_1 t) + \sin((k_1 - k_u)z - \omega_1 t)]. \quad (2.16)$$

Die Phasengeschwindigkeit im ersten Term $v_{ph} = ck_1/(k_1 + k_u) < c$ entspricht genau der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen für die resonante Undulatorstrahlung (vgl. Formel 2.14). Daraus wird ersichtlich, dass über mehrere Undulatorperioden ein kleiner Energieaustausch eines Elektrons mit dem Strahlungsfeld stattfindet, wenn man den zweiten Term mit seiner Phasengeschwindigkeit $v_{ph} > c$ vernachlässigt. Die Energieänderung des Elektrons ist abhängig von seiner relativen Phase zum Lichtfeld. Für die Elektronen, die im Abstand einer halben Undulatorperiode getrennt sind, ist der Energieaustausch genau entgegengesetzt. Das heißt, dass die eine Hälfte der Elektronen durch das Lichtfeld abgebremst wird, während die anderen beschleunigt werden. Dies führt über die Länge von mehreren Undulatorperioden zu einer Modulation der Elektronendichte. Bei diesem Effekt, der auch als *micro bunching* bezeichnet wird, entstehen aus dem Elektronenpuls kleinere Teilpulse, die einen räumlichen Abstand von einer Wellenlänge des Lichtes haben. Die starke Lokalisation der Elektronen hat zur Folge, dass diese nun phasengleich strahlen und ihre emittierte Strahlung sich kohärent überlagert. Dadurch wächst die Strahlungsintensität proportional zum Quadrat der Elektronenzahl $P \propto N_e^2$. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.4 nochmals schematisch dargestellt.

Um den Prozess des *micro bunching* zu erläutern, wurde zur Vereinfachung die Annahme gemacht, dass das Lichtfeld konstant ist. Die Lichtverstärkung in einem FEL kann jedoch erst durch die Zunahme des Lichtfeldes erklärt werden und wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.3.3. Lichtverstärkung

Die Kraft, die die Elektronendichte im Lichtfeld moduliert, wird als pondermotives Potential Φ bezeichnet, welches sich mit der resonanten Elektronengeschwindigkeit bewegt. Das gekoppelte Elektronen- und Strahlungsfeld für ein pondermotives Po-

2. Physikalische Grundlagen

tential in einem FEL lässt sich über die folgenden Gleichungen beschreiben

$$\frac{d\theta_j}{d\bar{z}} = p_j, \quad (2.17)$$

$$\frac{dp_j}{d\bar{z}} = -2a\cos(\theta_j + \phi), \quad (2.18)$$

$$\frac{da}{d\bar{z}} = \langle \cos(\theta + \phi) \rangle, \quad (2.19)$$

$$\frac{d\phi}{d\bar{z}} = -\frac{1}{a} \langle \sin(\theta + \phi) \rangle, \quad (2.20)$$

wobei mehrere Vereinfachungen angenommen worden sind [13].

Die ersten beiden stammen aus der Lorentzkraft-Gleichung, während die unteren aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitet sind. θ_j entspricht der skalierten Phase des Elektrons j im pondermotivem Potential und p_j der skalierten Energie. Die Distanz im Undulator ist durch den Parameter z angegeben, der auf die nominale Interaktionslänge l skaliert ist, wobei die Interaktionslänge $l = \lambda_u/4\pi\rho$ wiederum von der Undulatorperiode und dem FEL-Parameter ρ abhängt. Die Parameter a und ϕ beschreiben die Einhüllende und die Phase des Lichtfeldes, das von den Elektronen angetrieben wird.

Unter der Bedingung, dass die initiale Amplitude des Lichtfeldes $a_0 = 0$ ist, kann das System als stabil bezeichnet werden. Hier sind die Phasen der Elektronen $\theta_{j,0}$ zunächst gleichmäßig verteilt, was zur Folge hat, dass die Mittelungsterme über alle Elektronen $\langle \cos(\theta_0 + \phi_0) \rangle = \langle \sin(\theta_0 + \phi_0) \rangle = 0$ verschwinden.

Kommt es jedoch in dem Lichtfeld zu kleinen Schwankungen der Amplitude $a_0 \ll 1$, erfahren die Elektronen eine Kraft in Richtung der Minima des pondermotiven Potentials (vgl. Abbildung 2.5a). Dies führt dazu, dass kleine räumliche Häufungen der Elektronen bei $\theta = 3\pi/2$ und $\theta = 7\pi/2$ entstehen, wie es in Abbildung 2.5b angedeutet werden soll. Da der Term $\langle \cos(\theta + \phi_0) \rangle$ weiterhin Null ist, verursacht die leichte Bündelung der Elektronen bei $\theta = 3\pi/2$ noch keine Amplitudenverstärkung. Jedoch wird nun die Lichtfeldphase ϕ aufgrund von $-\frac{1}{a} \langle \sin(\theta + \phi) \rangle > 0$ zunehmen. Die Elektronenbündelung bei $\theta = 3\pi/2$ ist nur sehr klein. Allerdings führt diese geringe Abweichung zusammen mit der ebenfalls kleinen Lichtamplitude zu der signifikanten Änderung der Phase ϕ . Das hat zur Folge, dass sich die Minima von Φ um den Wert $(\theta + \phi)$ verschieben (siehe Abbildung 2.5 c). Die von den Elektronen getriebene Phase startet nun den Prozess der Amplitudenverstärkung, denn der Anstieg von ϕ führt mit $\langle \theta \rangle + \phi \gtrsim 3\pi/2$ zu einem Quellenterm $\langle \cos(\theta + \phi) \rangle$, der größer ist als Null. Bildlich kann man davon sprechen, dass die Elektronen durch die Verschiebung des pondermotivem Potential Φ zunächst an potentielle Energie gewinnen und diese dann in Form von kinetische Energie an das Lichtfeld abgeben, wenn Sie sich auf das Potentialminimum von Φ zu bewegen.

Durch die Amplitudenerhöhung des Lichtfeldes wird nun auch das pondermotive

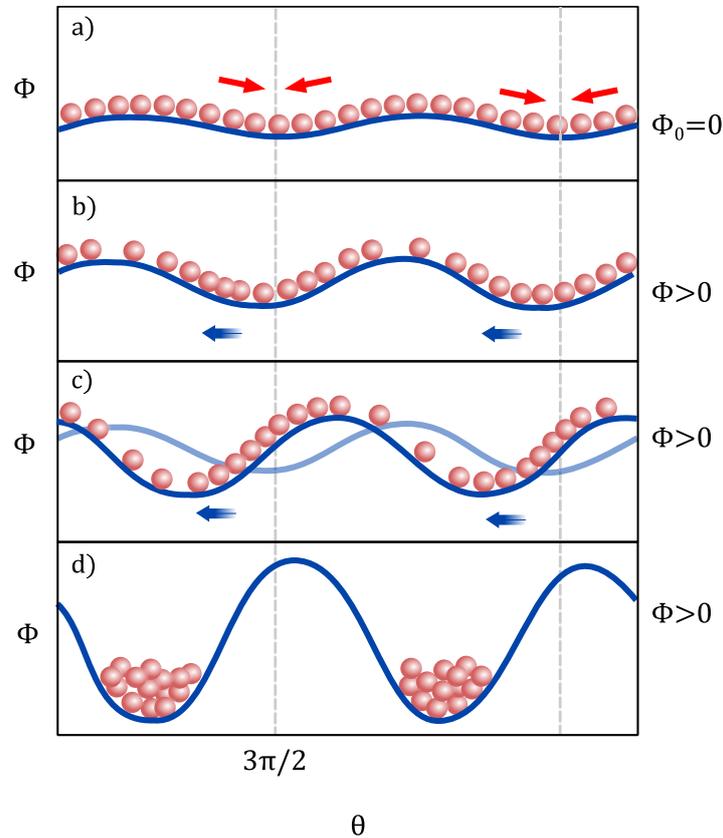


Abbildung 2.5.: SASE Prozess in Undulator: Durch eine kleine Amplitudenänderung des Lichtfeldes mit einer Anfangsphase $\phi_0 = 0$ erfahren die Elektronen eine Kraft (rote Pfeile) (a), die zu einer kleinen Ansammlung der Elektronen in den Minima des pondermotiven Potential Φ führt (b). Die leichte Bündelung der Elektronen hat eine Phasenänderung des Lichtfeldes zu Folge, wodurch sich Φ um $\theta + \phi$ nach links verschiebt (c). Durch die Verschiebung von Φ gewinnen die Elektronen an potentieller Energie. Diese geben sie als kinetische Energie an das Lichtfeld ab, wenn sie wieder in die Minima des pondermotiven Potentials fallen (c). Dieser Kreislauf aus der Verschiebung der Lichtphase, der Elektronenbündelung und der Energieabgabe von den Elektronen an das Feld hält an, bis die Elektronen maximal gebündelt sind und das System gesättigt ist. Entnommen aus [80].

2. Physikalische Grundlagen

Potential verstärkt, was wiederum zu einer konzentrierteren Bündelung der Elektronen führt und die Lichtverstärkung setzt sich fort. Sobald die Lichtamplitude $a \approx 1$ ist, haben die Elektronen ihr maximale mögliche Bündelung erreicht und der Anstieg der Lichtphase verlangsamt sich wieder. Das System erreicht den nichtlinearen gesättigten Bereich. In Abbildung 2.6 ist noch einmal die Bündelung der Elektronen über die Undulatorlänge z dargestellt. Der Eintritt der Sättigung, der maximal möglichen Bündelung, ist von verschiedenen Parametern abhängig. Dazu gehört der FEL-Parameter ρ [13] und die Anzahl der Elektronen $N_c = I/(e\rho\omega)$, wobei I der Strom des Elektronenpulses, ω die Frequenz der verstärkten Welle und λ_u die Undulatorperiode sind. In dem eindimensionalen Modell lässt sich die Sättigungslänge gemäß

$$l_{sat} \simeq \frac{\lambda_u}{4\pi\rho} \left(3 + \frac{\ln N_c}{\sqrt{3}} \right) \quad (2.21)$$

berechnen.

Vor dem Erreichen der Sättigung steigt die Strahlleistung exponentiell mit der im Undulator zurück gelegten Strecke z

$$P(z) \propto \exp(z/l_g). \quad (2.22)$$

Der Parameter l_g wird als gain-Länge bezeichnet und definiert die exponentielle Wachstumsrate. Der exponentielle Prozess wird als **SASE** bezeichnet, was das Akronym für **Self-Amplified-Spontaneous-Emission**¹¹ ist.

2.3.4. Eigenschaften von SASE FEL-Pulsen

Die folgende Erläuterung orientiert sich an den Erklärungen aus [8]. Wie in den vorherigen Abschnitten erläutert, startet der Verstärkungsprozess in einem SASE FEL aus dem Rauschen des Elektronenpulses. Der Lichtpuls wird im exponentiellen Wachstumsregime des Undulators verstärkt, bis er den gesättigten Bereich erreicht (siehe Gleichung 2.21). Aufgrund der Erzeugung aus einem zufälligen Rauschen besitzen die Pulseigenschaften die stochastisch fluktuieren¹² [110]. So unterliegt auch der Parameter der Pulsenergie den stochastischen Schwankungen des SASE-Prozesses. Das Ausmaß der Schuss-zu-Schuss Schwankungen hängt davon ab, in welchem Bereich der FEL-betrieben wird. Im exponentiellen Wachstums-Regime trifft die Beschreibung der Verteilung der Pulsenergie durch eine Gamma-Verteilung

¹¹Englisch für selbst verstärkte spontane Emission

¹²Bei den sogenannten seeded-FELs wird durch die hohen Harmonischen eines externen Lasers aktiv die Emission der FEL-Strahlung ausgelöst. Dadurch werden nahezu bandbreitenlimitierte Pulse mit einer hohen Schuss-zu-Schuss Stabilität der Wellenlänge und geringe Intensitätsfluktuationen erzeugt [3].

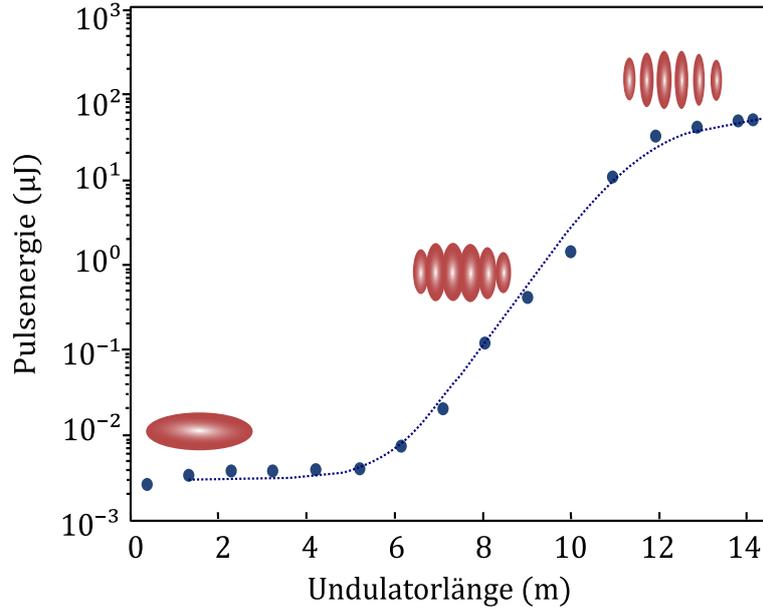


Abbildung 2.6.: Exponentielles Wachstum der FEL-Pulsenergie in Abhängigkeit von der im Undulator zurückgelegten Strecke z . Das *mirco bunching* des Elektronenpulses ist schematisch eingezeichnet. Entnommen aus [115].

zu

$$p(E) = \frac{M^M}{\Gamma(M)} \left(\frac{E}{\langle E \rangle} \right)^{M-1} \frac{1}{\langle E \rangle} \exp\left(-M \frac{E}{\langle E \rangle}\right). \quad (2.23)$$

wobei $\Gamma(M)$ die Gamma-Funktion mit $M = 1/(\sigma_E/\langle E \rangle)^2$ und $\sigma_E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}$ die Streuung der Pulsenergie der FEL-Strahlung ist. Der Parameter M kann als mittlere Anzahl der sogenannten *longitudinalen Moden* im Lichtpuls interpretiert werden, auf die Bedeutung der Moden wird im Folgenden noch weiter eingegangen. Das Maximum der Energiefluktuation ist am Ende des exponentiellen Gain-Regime erreicht. Im Bereich der Sättigung ist die Beschreibung durch eine Gamma-Verteilung nicht mehr zutreffend [115].

Im Gegensatz zu einem konventionellen Laser ist die longitudinale Kohärenz eines FEL sehr gering. Allerdings weisen FEL-Pulse eine hohe transversale Kohärenz auf. Die Kohärenzlänge der FEL-Strahlung τ_c lässt sich aus der gain-Länge und dem Undulator Parameter abschätzen

$$\tau_{coh} \simeq \frac{l_g \lambda}{2\sqrt{\pi c \lambda_u}}. \quad (2.24)$$

Ist der Elektronenpuls kürzer als die Kohärenzlänge, besteht eine Korrelation zwischen den Elektronen und es existiert nur ein Wellenpaket. Es kann aber auch sein, dass sich mehrere zeitlich nicht überlagernde Wellenpakete in einem Elektronenbunch ausbilden. Im diesem Fall sind die Elektronenpaketen länger als τ_{coh} und es

2. Physikalische Grundlagen

können mehrere Strahlungspulse mit unterschiedlicher Wellenlänge verstärkt werden. Die Wellenpakete sind voneinander unabhängig und variieren in Wellenlänge und Amplitude. Im Wellenlängenspektrum eines FEL-Pulses sind diese durch mehrere Peaks sichtbar. Die mittlere Anzahl der Peaks im Wellenlängenspektrum kann mit der mittleren Anzahl der longitudinalen Moden M gleichgesetzt werden. Da die Wellenlängenpeaks ihren Ursprung in den zeitlich getrennten Wellenpaketen haben, besteht ein FEL-Puls auch in der Zeitdomäne aus mehreren getrennten Subpulsen [115].

Die Pulsdauer eines FEL-Pulses kann aus der Kohärenzzeit τ_{coh} und der mittleren Anzahl der Moden M abgeschätzt werden [115]

$$\tau_{FEL} \sim \tau_{coh} \cdot M. \quad (2.25)$$

Nachdem auf die Entstehung der XUV-Pulse in einem Freie-Elektronen-Laser und ihre Eigenschaften eingegangen worden ist, beschäftigt sich der nachfolgende Abschnitt mit der Erzeugung von Terahertz-Strahlung.

2.4. Erzeugung von Terahertz-Strahlung

Als Terahertz (THz) Strahlung werden elektromagnetische Wellen bezeichnet, deren Wellenlängen im elektromagnetischen Spektrum zwischen den Mikrowellen und dem infraroten Bereich liegen. Der Tatsache geschuldet, dass dieser Frequenzbereich aufgrund von technischen Schwierigkeiten hinsichtlich Quellen und Detektoren lange nicht zugänglich war, wurde dieser Bereich auch *THz-gap*¹³ genannt. Die technische Entwicklung in den letzten drei Jahrzehnten hat jedoch dazu beigetragen, auch diesen Frequenzbereich zu erschließen. Als THz-Strahlung wird häufig Strahlung des Frequenzbereiches 0,1 THz bis 10 THz bezeichnet, allerdings gibt es noch keine standardisierte Definition, so zählen andere Quellen ebenfalls noch den Bereich von 10-30 THz dazu, obwohl es dort schon zu Überschneidungen mit dem fern-infraroten gibt [106].

Die Anwendung von THz-Strahlung ist in vielen wissenschaftlichen Bereichen verbreitet. Durch ihre geringen Energien, die nicht ionisieren und nur minimale Effekte auf den menschlichen Körper haben und ihre hohe Eindringtiefe in eine Vielzahl an Materialien, kommt THz-Strahlung zum Beispiel in sicherheitsbezogenen und bildgebenden Anwendungen oder für biochemische Spektroskopie zum Einsatz [28]. Aktuell gibt es eine Vielzahl von THz-Quellen und Detektoren, denen verschiedene Konzepte zur Strahlungserzeugung zugrunde liegen. So nutzt eine Klasse von Quellen die nichtlineare Frequenzkonversion in einem nichtlinearen Medium. Bei

¹³gap: Englisch für Lücke

den nichtlinearen optischen Prozessen zweiter Ordnung, wie der optischen Gleichrichtung (OR) oder der Differenzfrequenz-Erzeugung (DFG), wird durch das Wechselwirken zweier optischen Photonen mit Frequenzen ω_1 und ω_2 im nichtlinearen Kristall ein THz-Photon mit der Frequenz $\omega_T = \omega_1 - \omega_2$ erzeugt.

Andere Typen von THz-Quellen basieren auf dem Prinzip der Beschleunigung geladener Teilchen, wie photoleitende Antennen oder Undulatoren [106]. Zudem existieren auch Laser, die Photonen im THz-Bereich emittieren. Dazu gehören optisch gepumpte Moleküllaser [27], der p-Germanium Laser [51] oder ein Quantenkaskadenlaser [64].

So groß die Vielfalt der Quellen für THz-Strahlung ist, so unterschiedlich sind sie bezüglich ihrer Effizienz, Strahlcharakteristika, Größe, Betriebsaufwand und Kosten. Für die Verwendung der Strahlung in einer THz-Streak-Kamera kommen nur eine limitierte Anzahl an Quellen in Frage. Wie später im Detail gezeigt wird, verstärken niedrigere Frequenzen den Effekt des Streakings und sind daher favorisiert. Zudem sollten die benötigten Feldstärken ohne zu starke Fokussierung realisiert werden, um den Einfluss der Gouy-Phasen Verschiebung zu reduzieren. Die zeitliche Abstimmung zwischen dem XUV-Puls und dem THz-Puls spielt ebenso eine wichtige Rolle. Im Folgenden sollen zwei Verfahren zur Erzeugung der THz-Strahlung vorgestellt werden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Quellen, die letztendlich auch für die Experimente mit der THz-Streak-Kamera in dieser Arbeit verwendet worden sind. Dazu gehören die Laser-basierte Quelle, die das Prinzip der optischen Gleichrichtung in nichtlinearen Kristallen nutzt und die Undulatorstrahlung.

2.4.1. Optische Gleichrichtung in einem nichtlinearen Kristall

Bei der Propagation einer elektromagnetischen Welle durch ein dielektrisches Medium kommt es zu der Ausbildung eines Dipolmomentes der Elektronenhülle - einer Polarisation. Während sich für kleine Intensitäten die induzierte Polarisation linear zum elektrischen Feld des Lichtes verhält, enthält die Polarisation für hohe Lichtintensitäten einen nichtlinearen Term P_{NL} , der wie folgt ausgedrückt wird [98]

$$P_{NL} = \epsilon_0[\chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots]. \quad (2.26)$$

Die Konstante ϵ_0 beschreibt die Permittivität des Vakuums und der Parameter E steht für das elektrische Feld. Der Parameter $\chi^{(i)}$ entspricht dem Suszeptibilitätstensor i-ter Ordnung.

Aus dem Polarisationsterm zweiter Ordnung, der gegeben ist durch

$$P_i^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \int_R d\omega' \chi_{i,j,k}^{(2)}(\omega; \omega', \omega - \omega') E_j(\omega) E_k(\omega - \omega'), \quad (2.27)$$

2. Physikalische Grundlagen

folgen die physikalischen Effekte, wie die optische Gleichrichtung (OP) oder Summen- und Differenzfrequenzbildung (SFG,DFG), wobei die Indizes i, j und k für die kartesischen Komponenten des Feldes stehen. Nichtlineare Effekte zweiter Ordnung können nur bei Kristallen ohne Inversionssymmetrie auftreten. Für optische Medien mit Inversionssymmetrie, wie Gase, Flüssigkeiten oder viele Kristalle, verschwindet die Suszeptibilität zweiter Ordnung und somit der Polarisationssterm zweiter Ordnung. Für die THz-Erzeugung wird die nichtlineare Polarisation durch das Lichtfeld eines kurzen Laserpulses erzeugt. Das elektrische Feld des Laserpulses kann geschrieben werden als

$$E(t) = \frac{1}{2} [E_0(t)e^{i\omega_0 t} + c.c.], \quad (2.28)$$

dabei beschreibt $E_0(t)$ die zeitabhängige komplexe Amplitude und ω_0 die optische Trägerfrequenz. *c.c.* steht für den komplexen konjugierten Anteil. Das Frequenzspektrum des Laserpulses ergibt sich aus der Fouriertransformation

$$E(\omega') = \frac{1}{2} [E_0(\omega' - \omega_0) + E_0^*(\omega' + \omega_0)]. \quad (2.29)$$

Durch Einsetzen des Frequenzspektrums in die Gleichung 2.27 kann der Polarisationssterm für die optische Gleichrichtung berechnet werden. Ist die Pulslänge des Laserpulses T wesentlich länger als ein optischer Zyklus, hat das zur Folge, dass die Bandbreite $\Delta\omega$ von $E_0(\omega)$ kleiner ist als ω_0 . Somit tragen nur die spektralen Bereiche $(-\omega_0 - \Delta\omega, -\omega_0 + \Delta\omega)$ und $(\omega_0 - \Delta\omega, \omega_0 + \Delta\omega)$ ihren Teil in Gleichung 2.27 bei. Daraus ergibt sich, dass $P_{NL}(\omega)$ nur in drei distinkten spektralen Bereichen von Null verschieden ist. Die zwei Beiträge von $\pm 2\Delta\omega$ führen zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG)¹⁴. Der dritte Beitrag im Bereich von $\pm 2\Delta\omega$ führt zur optischen Gleichrichtung, der die THz-Strahlung erzeugt. Liegt die Zentralfrequenz ω_0 weit von der Resonanz des Materials entfernt, führt eine Änderung von ω' innerhalb von $(\omega_0 - \Delta\omega, \omega_0 + \Delta\omega)$ nur zu einer kleinen Änderung der Dispersion. Es kann folglich eine effektive Suszeptibilität

$$\chi^{OR}(\omega, \omega_0) := \chi^{(2)}(\omega; \omega', \omega - \omega'), \text{ für } |\omega_0 - \omega'| \ll \omega_0 \quad (2.30)$$

eingeführt werden. Für den Polarisationssterm der optischen Gleichrichtung ergibt sich dann

$$P_{OR}(\omega) = \frac{\chi^{OR}(\omega, \omega_0)}{n(\omega_0)c} I(\omega), \quad (2.31)$$

wobei $I(\omega)$ die Fouriertransformierte der Laser Intensität ist [117].

Es soll angemerkt werden, dass die optische Gleichrichtung auch als Differenzfrequenzmischung verstanden werden kann. Ein Laserpuls mit einer Pulslänge von 10 fs bis 100 fs besitzt eine Bandbreite von ungefähr 2–40 THz. Die verschiedenen Fre-

¹⁴SHG: second harmonic generation

quenzkomponenten des Pumpimpulses erzeugen einen breitbandigen THz-Puls. Für zwei ebene Wellen lässt sich das in Richtung des Pumpimpulses ko-propagierende elektrische Feld des THz-Pulses $E_{THz}(\omega_{THz})$ mit einer Kreisfrequenz $\omega_{THz} = \omega$, analytisch berechnen. Dabei werden mehrere Annahmen gemacht; Für den Pumpimpuls wird eine konstante Leistung über die gesamte Länge des Kristall L angenommen¹⁵ und es gilt die Randbedingung $E_{THz}(\omega, L = 0) = 0$. Zudem wird die THz-Absorption im Kristall als gering betrachtet $\alpha_T(\omega) \ll \omega n_T(\omega)/c$. Für das erzeugte Feld des THz-Pulses E_{THz} , das von einem Laser mit einer Zentralkreisfrequenz ω_0 gepumpt wird, gilt dann [117]

$$E(\omega, L) = \frac{\mu_0 \chi^{OR}(\omega; \omega_0) \omega I_0(\omega)}{n(\omega_0) \{i [n(\omega) + n_g] + \frac{c}{\omega} [\frac{\alpha_T}{2} + \alpha_0]\}} \cdot l(\omega, L) \quad (2.32)$$

mit

$$l(\omega, L) = \frac{e^{-[i\frac{\omega}{c}n(\omega) + \frac{\alpha_T}{2}]L} - e^{-[i\frac{\omega}{c}n_g + \alpha_0]L}}{\frac{\alpha_T}{2} - \alpha_0 + i\frac{\omega}{c} [n(\omega) - n_g]}, \quad (2.33)$$

wobei $I_0(\omega)$ die Fouriertransformierte der Intensität des Pumpstrahls $I_0(t)$ ist. Die Gleichung 2.32 zeigt, dass neben der Suszeptibilität weitere Materialeigenschaften des Kristalls einen Einfluss haben. Diese sind der Brechungsindex $n(\omega)$ und Absorptionskoeffizient α_{THz} für die THz-Frequenzen, sowie der Brechungsindex $n(\omega_0)$, der Gruppenindex n_g und der Absorptionskoeffizient α_0 für den optischen Pump laser. Wird die Absorption beider Pulse im Kristall vernachlässigt, kann die Kohärenzlänge l_c als vereinfachte Gütezahl für die THz-Erzeugung genutzt werden. Die Kohärenzlänge ist definiert als

$$l_c = \frac{\pi c}{\omega |n(\omega) - n_g|}. \quad (2.34)$$

Um den Einfluss der Absorption zu verstehen, soll die Gleichung 2.32 noch einmal betrachtet werden. Hier besitzt der zweite Term $l(\omega, L)$ die Einheit einer Länge. Sein Absolutwert $|l(\omega, L)| = l_{gen}(\omega, L)$ wird als effektive Erzeugungslänge bezeichnet und hängt stark vom Dispersionsterm $n(\omega) - n_g$ ab. Der erste Term von Gleichung 2.32 variiert hingegen nur langsam mit $n(\omega) + n_g$. Für eine moderate Absorption können die Beiträge von α_T und α_0 in dem ersten Term vernachlässigt werden. Dadurch ist die Abhängigkeit des emittierten THz-Feldes von den optischen Eigenschaften (Brechungsindizes, Absorptionskoeffizienten) des Kristalls hauptsächlich in l_{gen} enthalten und kann als Gütezahl betrachtet werden [117]. Die Abbildung 2.7 zeigt die Auswirkung der optischen Eigenschaften auf $l_{gen}(\omega, L)$. Für den Idealfall, dass sich der Pumpimpuls und die THz-Welle im Kristall mit gleicher Geschwindigkeit (Phasenanpassung $n(\omega) = n_g$) bewegen und das Material weder den Pump- noch

¹⁵im Englischen die sogenannte undepleted pump pulse approximation

2. Physikalische Grundlagen

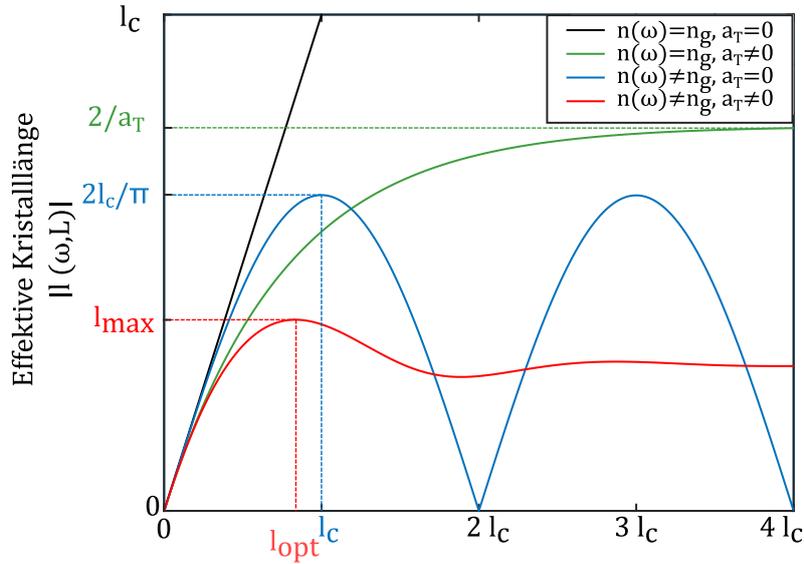


Abbildung 2.7.: Einfluss der Absorption der THz-Strahlung und des Phasenunterschiedes auf die effektive Erzeugungslänge l_{gen} . Die Achsen sind auf die Kohärenzlänge $l_c = \pi c / ([n(\omega) - n_g])$ skaliert. Adaptiert von [19].

den THz-Puls absorbiert ($\alpha_T = \alpha_0 = 0$), wird l_{gen} maximal. Die Absorption der THz-Strahlung im Kristall und Unterschiede in den Brechungsindizes ($n(\omega) \neq n_g$) reduzieren den Wert von l_{gen} und damit auch das elektrische Feld E_{THz} . Für die effiziente Erzeugung von THz-Strahlung in einem nichtlinearen Kristall spielen daher mehrere Parameter eine Rolle. Im folgenden Abschnitt sollen diese für verschiedene in Frage kommende Kristalle vorgestellt werden.

2.4.2. Nichtlinearer Kristalle für optische Gleichrichtung

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass eine effektive Erzeugung von THz-Strahlung durch optische Gleichrichtung in einem nichtlinearen Medium sowohl von den Eigenschaften des Materials als auch von Parametern des Pumpulses abhängen (vgl. Gleichung 2.32). Im Folgenden sollen verschiedene gängige Kristalle vorgestellt werden, die sich für die Erzeugung von THz-Strahlung durch optische Gleichrichtung eignen. Dabei wird zunächst auf die Kristalleigenschaften, wie Nichtlinearität, Absorption und Phasenanpassung eingegangen, die maßgeblich zu einer effizienten Erzeugung beitragen. Im Anschluss wird ein besonderes Augenmerk auf die Parameter des Pumpulses gelegt, der relevant für die Schädigungsschwellen der Kristalle ist.

Kristall	$d_{eff}/$ (mp/V)	n_{gr}	n_{THz}	$\lambda_{pump}/$ (μm)	$f_{THz}/$ (THz)	Referenzen
GaP	24	3,36	$\sim 3,35$	1	1	[45, 57]
ZnTe	64, 69	3,20	$\sim 3,2$	0,84	1	[45, 46]
LiNbO ₃	160, 168	2,22	~ 5	0,8	0,1-2,5	[45, 46]
DAST	240	2,26	$\sim 2,3$	1,5	0,1-10 / 2	[45, 138, 117]
DSTMS	214	2,19	$\sim 2,2$	1,5	0,1-3	[93, 45, 138]
OH1	240, 280	2,33	$\sim 2,3$	1,35	0,1-3	[125, 138]
BNA	234	2,1	$\sim 2,08$	0,8	0,2-3	[131, 125]

Tabelle 2.1.: Übersicht der relevanten Parameter für die THz-Erzeugung von organischen und anorganischen Materialien. Der effektive nichtlineare Koeffizient d_{eff} und n_{gr} sind für die optimale Wellenlänge λ_{pump} angegeben. Der Brechungsindex n_{THz} ist für die zentrale Frequenz bzw. den Frequenzbereich der emittierten THz-Strahlung f_{THz} angegeben.

optische Eigenschaften der Kristalle

Die Tabelle 2.1 listet die für die THz-Erzeugung relevanten Parameter für konventionelle anorganische und organische Kristalle auf. Für eine effiziente THz-Erzeugung sollten die Kristalle einen möglichst großen nichtlinearen Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung besitzen (siehe Gleichung 2.32). Meist wird der nichtlineare Effekt auch durch den skalaren nichtlinearen Koeffizienten d_{eff} ausgedrückt, der für einen Kristall mit fester Geometrie formuliert werden kann. Es gilt nach [141]

$$d_{eff} = \sum_{ijk} d_{ijk}^{(\omega_3, \omega_1, \omega_2)} \cos(\alpha_i^{\omega_3}) \cos(\alpha_j^{\omega_1}) \cos(\alpha_k^{\omega_2}), \quad (2.35)$$

wobei α der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor der Welle mit der Frequenz ω und der Achse i des kartesischen Koordinatensystems ist. Die nichtlinearen Koeffizienten d_{ijk} ergeben sich aus den Einträgen des nichtlinearen Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung gemäß

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}. \quad (2.36)$$

In der Tabelle sind die nichtlinearen Koeffizienten d_{eff} für ihre optimale Pumpwellenlänge λ_{pump} aufgelistet. Unter den anorganischen Kristallen hat sich LiNbO₃ zur THz-Erzeugung etabliert. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen weist er für eine Pumpwellenlänge von $\lambda = 800$ nm einen hohen d_{eff} auf. Diese Pumpwellenlänge ist besonders attraktiv, da sie mit den kommerziellen Ti:Saphir Lasern gut zugänglich ist. Zudem liegen seine emittierten THz-Frequenzen im niedrigen Spektralbereich (0,1-3 THz), der für viele Forschungsanwendungen relevant ist. Da die optische Gleichrichtung ein nichtlinearer Effekt ist, konkurriert dieser mit anderen nichtlinearen Prozessen, wie der zwei-Photonenabsorption. Durch eine hohe Band-

2. Physikalische Grundlagen

lücke kann dieser Prozess unterdrückt werden. In LiNbO_3 ist dies der Fall, hier beträgt die Bandlücke 3,8 eV.

Für eine effiziente Umwandlung der Pumpstrahlung in THz-Strahlung sollten die Kristalle außerdem eine hohe Transparenz für sowohl die Pump- als auch THz-Frequenz aufweisen. Mitverantwortlich für die Absorption der THz-Frequenzen sind die transversalen optischen Phononen (TO) im Kristall. Für den nicht organischen Kristall LiNbO_3 kann die Absorption durch Kühlung des Kristalls minimiert werden. Huang et al. [50] erreichten mit diesem Verfahren eine Konversionseffizienz von 3,8 % für eine Pumpwellenlänge von $1,08 \mu\text{m}$ (0,2 % bei 800 nm [12]).

Anorganische Halbleiter Kristalle, wie ZnTE oder GaP besitzen im Vergleich zu LiNbO_3 weit geringere nichtlineare Koeffizienten. Nichtsdestotrotz sind diese für die THz-Erzeugung und Detektion weit verbreitet. Der Grund dafür ist, dass sich in diesen Kristallen der Gruppenindex der Pumpwellenlänge und der Brechungsindex der THz-Strahlung ähneln, wodurch die Bedingung der Phasenanpassung

$$\nu_{Pump}^{gr} = \nu_{THz}, n_{Pump}^{gr} = n_{THz} \quad (2.37)$$

gegeben ist. In einem LiNbO_3 Kristall ist dies nicht der Fall. Allerdings lässt sich die Phasenanpassung trotz der unterschiedlichen Brechungsindizes durch die Verkippung der Pumpfront dennoch realisieren. Auf dieses Verfahren wird im nächsten Abschnitt im Detail eingegangen.

In den letzten Jahren rückten auch organische Kristalle als Quelle für THz-Strahlung wegen ihrer hohen nichtlinearen Koeffizienten immer mehr in den Fokus. Aufgrund der Tatsache, dass diese Bedingung für die Phasenanpassung der Pulse in den organischen Kristallen **DAST**, **DSTMS**, **OH1** und **BNA** gegeben ist (siehe Tabelle 2.1), können die organischen Kristall THz-Quellen in einer kollinearen Geometrie betrieben werden. Diese Einfachheit in der Handhabung macht sie neben ihrem hohen nichtlinearen Koeffizienten sehr attraktiv für die THz-Erzeugung. Der organische Kristall **DAST** (4-N,N-DimethylAmino-4'-N'-Methyl-Stilbazolium Tosylate) ist in den 90er Jahren entwickelt worden und bekannt für seinen hohen nichtlinearen Koeffizienten [117]. Durch kleine Änderungen der Substituenten, die hauptsächlich die niederfrequente Phononenabsorption bei 1,1 THz beeinflussen, wurde der Kristall **DSTMS** (4-N,N-Dimethylamino-4'-N'-methylstilbazolium 2,4,6-TriMethylbenzeneSulfonate) von **DAST** abgeleitet [93]. Die optimierte Phononenabsorption führt zu einer breitbandigen THz-Emission im Bereich 1 – 5 THz. Die organischen Kristalle **OH1** (2-(3-(4-hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile) und **BNA** (N-Benzyl-2-methyl-4-NitroAniline) besitzen ebenfalls hohe nichtlineare Koeffizienten. Der Kristall **OH1** weist außerdem eine geringe THz-Absorption zwischen 0,3 und 3 THz auf. Im Ver-

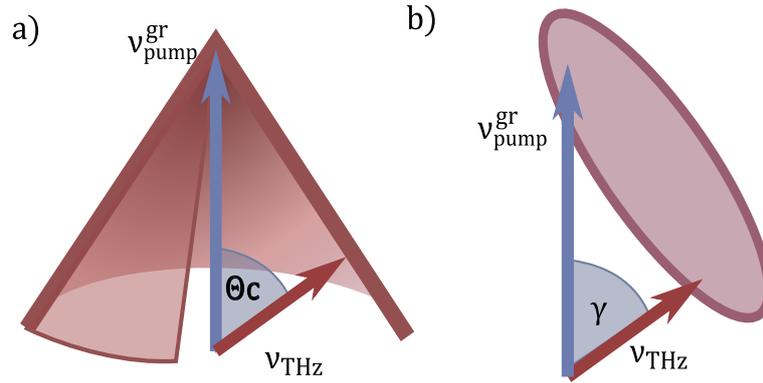


Abbildung 2.8.: a) Aufgrund der unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten des 800 nm Pump- und THz-Pulses, wird die THz-Strahlung kegelförmig abgestrahlt. b) Die Verkippung der Pulsfront um den Winkel γ erzeugt eine plane THz-Welle. Entnommen aus [46].

gleich zu DAST, DSTMS und OH1 besitzt der BNA-Kristall eine geringere Phononenabsorption im THz-Frequenzbereich, sein emittiertes Spektrum liegt ebenfalls im niedrigeren Frequenzbereich von 0,1 – 4 THz. Mit einem Ti:Saphir Laser gepumpten BNA-Kristall wurde eine Konversionseffizienz von 0,25 % berichtet [125]. Mit Ausnahme von BNA, werden jedoch für eine hohe Effizienz Pumpwellenlängen im Bereich von $\lambda = 1,2 - 1,9 \mu\text{m}$ benötigt [125, 137]. Für die DSTMS und DAST Kristalle ist die Phasenanpassung bei $\lambda_{\text{opt}} = 1,5 \mu\text{m}$ optimal. Neben der Verwendung eines Lasers mit der geeigneten Wellenlänge, können die benötigten Wellenlängen auch mit einem optisch parametischen Verstärker (OPA) erzeugt werden, der wiederum durch einen Ti:Saphir Laser gepumpt wird. Die Nutzung eines OPAs geht jedoch mit Konversionsverlusten einher. Ein weiterer Nachteil der Verwendung eines OPAs sind die Inhomogenitäten und die lokal überhöhten Spitzenintensitäten im Strahlprofil, wodurch der maximale nutzbare Photonfluss zum Pumpen der nichtlinearen Kristalle limitiert ist [138]. Eine ausführliche Übersicht über organische Materialien für die THz-Erzeugung ist der Quelle [57] zu entnehmen.

Phasenanpassung durch Verkippung der Pulsfront Für einen LiNbO_3 Kristall ist die Bedingung für Phasenanpassung in einer kollinearen Geometrie nicht gegeben. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes des NIR-Pumpimpulses und des THz-Pulses, breiten sich die Pulse mit verschiedenen Geschwindigkeiten im Kristall aus. Das hat zur Folge, dass die THz-Strahlung kegelförmig unter einem Winkel (siehe Abbildung 2.8(a)) emittiert wird. Hierbei ergibt sich für den Winkel Θ_c und die Brechungsindizes der folgende Zusammenhang:

$$\cos(\Theta_c) = \frac{n_{\text{pump}}^{\text{gr}}}{n_{\text{THz}}} = \frac{v_{\text{pump}}^{\text{gr}}}{v_{\text{THz}}}. \quad (2.38)$$

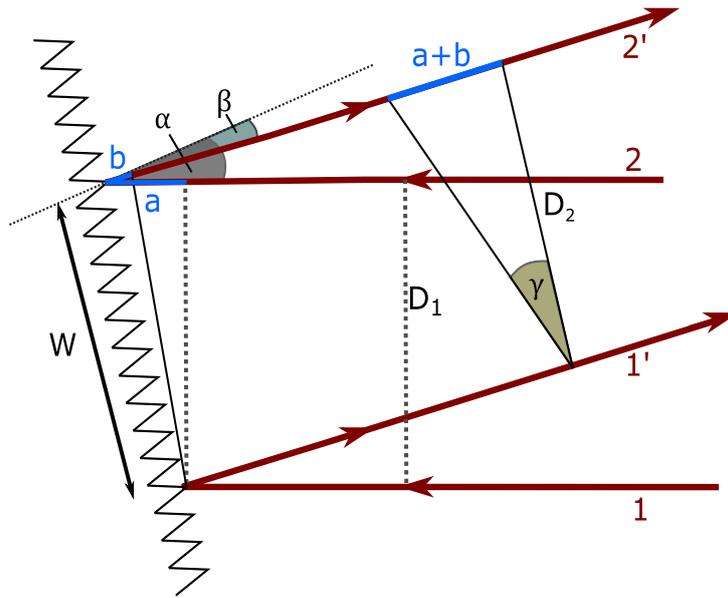


Abbildung 2.9.: Beugung an einem reflektiven Gitter. Durch die Weglängenunterschied $(a + b)$ zwischen dem Strahl $(1 \rightarrow 1')$ und $2 \rightarrow 2'$ kommt es zu einer Verkippung der Pulsfront um den Neigungswinkel γ [109].

Durch eine Verkippung der Pulsfront des Pumpimpulses um den Winkel Θ_c kann die Phasenanpassung in LiNbO_3 dennoch realisiert werden [46] (siehe Abbildung 2.8(b)).

Allgemein kann eine Verkippung der Pulsfront um einen Winkel γ entweder durch ein Prisma oder ein optisches Gitter umgesetzt werden. Allerdings wird eine reflektierende Optik bevorzugt, da hier keine nichtlinearen Effekte im Material auftreten können. Die Gittergleichung

$$\sin(\alpha) + \sin(\beta) = \frac{\lambda}{d} \quad (2.39)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel α und Beugungswinkel β für die erste Beugungsordnung einer monochromatischen Welle der Wellenlänge λ . Dabei beziehen sich die Winkel auf die Flächennormale des Gitters wie es in der Abbildung 2.9 dargestellt ist. Der Neigungswinkel der Pulsfront γ ergibt sich aus einer geometrischen Überlegung über den Wegunterschied $(a + b)$ zwischen den beiden Strahlen 1 und 2 und der Strahlbreite D_2 (siehe dazu Abbildung 2.9). Dieser lässt sich wie folgt berechnen

$$\tan \gamma = \frac{a + b}{D_2} = \frac{W(\sin \alpha + \sin \beta)}{W \cos(\beta)} = \frac{\lambda}{d \cos \beta}. \quad (2.40)$$

Da zum Pumpen des Kristalls ein breitbandiger Puls verwendet wird, muss die durch

das Gitter eingeführte Winkeldispersion kompensiert werden. Dies geschieht durch eine Linse, die die spektralen Anteile des Pumpulses im LiNbO₃ wieder räumlich und zeitlich überlagert. Für die Berechnung des Neigungswinkels der Pulsfront im Kristall muss die Modifizierung durch die Abbildung der Linse mit einer Vergrößerung M und einem Gruppenindex n_{Pump}^{gr} dementsprechend berücksichtigt werden. Der für die Phasenanpassung benötigte Kippwinkel Θ_C ergibt sich zu

$$\tan \gamma' = \frac{1}{M n_{Pump}^{gr}} \cdot \tan(\gamma) = \frac{1}{M n_{Pump}^{gr}} \cdot \frac{\lambda}{d \cos \beta} \equiv \tan \Theta_C. \quad (2.41)$$

Zerstörschwelle

Da der Erzeugungsmechanismus der optischen Gleichrichtung ein nichtlinearer Prozess ist, werden grundsätzlich hohe Laserintensitäten benötigt. Die Schädigungsschwelle des Kristalls ist oft der limitierende Faktor für die THz-Erzeugung. Der Parameter der Laser-induzierten Zerstörschwelle LIDT¹⁶ [J/cm^2] ist nach einem ISO-Standard definiert und gibt den höchsten Laserfluss an, bei dem ein Schaden auf der Optikkomponente mit der extrapolierten Wahrscheinlichkeit von 0% entsteht (EN ISO 21254-1:2011). Die Effekte, die dem Material einen Schaden zufügen sind vielfältig und hängen sowohl von Materialeigenschaften als auch von den Laserparametern ab. So muss die LIDT für jedes Material und jede Laserquelle geprüft werden.

Viele auftretende Schäden können auf thermisch-induzierte Effekte zurückgeführt werden. Bei der Ausleuchtung des Kristalls mit einem Pump Laser wird Energie in Wärme umgewandelt. Eine Zunahme der Temperatur kann zur thermischen Ausdehnung, zum Brechen oder zum Schmelzen des Kristalls führen [71]. Allgemein kann die Energiedichte für die thermisch-induzierte Schädigungsschwelle wie folgt definiert werden

$$E_D = C \frac{dT}{\alpha}. \quad (2.42)$$

Dabei ist $\alpha(\lambda_{pump})$ der Absorptionskoeffizient des Materials für die Pumpwellenlänge, C ist die Wärmekapazität des Materials und $dT = T_m - T_a$ ist der Laser-induzierte Temperaturanstieg mit dem Schmelzpunkt T_m und T_a der Anfangstemperatur. Die Formel verdeutlicht, dass ein Laser-induzierter thermischer Schaden rein von den Materialeigenschaften abhängig ist.

Die Wärmeentwicklung im Material ist allerdings von den Laserparametern, wie Wellenlänge, Pulslänge und Repetitionsrate, der relativen Strahlgröße aber auch von der Größe des Kristalls abhängig. Zudem spielen die optischen, mechanischen und thermischen Eigenschaften des bestrahlten Materials aber auch die Umgebungsbedingungen eine Rolle [71]. Abbildung 2.10 zeigt schematisch den Anstieg der

¹⁶LIDT: laser-induced damages threshold

2. Physikalische Grundlagen

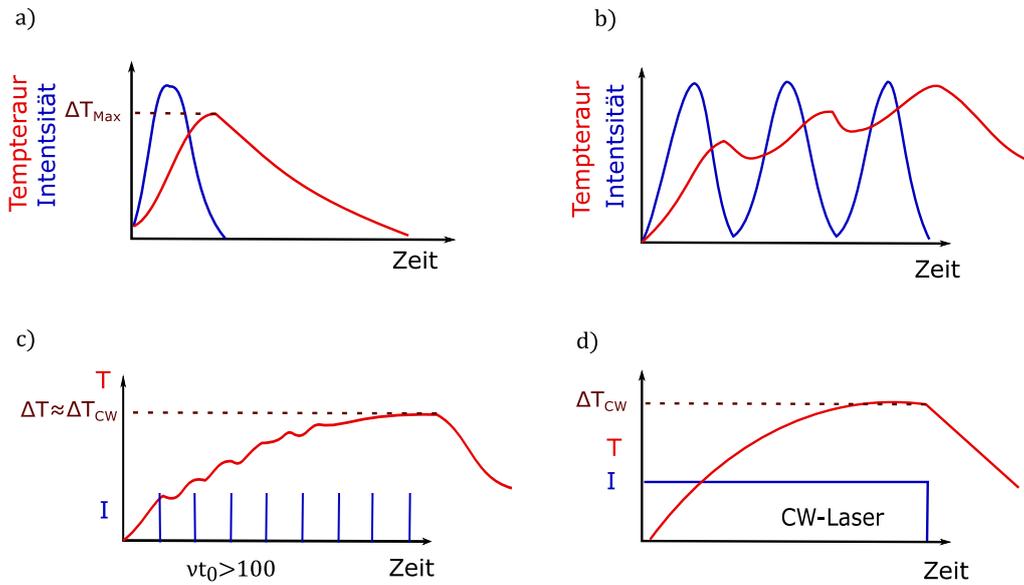


Abbildung 2.10.: Schematischer Verlauf der Laserintensität und Temperatur des bestrahlten Materials für verschiedene Pulsdauern und Repetitionsraten. Adaptiert von [72].

Temperatur im Material in Abhängigkeit von den Pulsparametern, wie Intensität, Pulslänge und Repetitionsrate.

Wenn es keine Imperfektionen im Material gibt und der Strahl nicht fokussiert wird, steigt die Temperatur zunächst im Zentrum der bestrahlten Materialoberfläche. Der maximale Temperaturanstieg, verursacht durch einen einzigen Laserpuls (siehe Abbildung 2.10 a)) mit der Energie Q und mit Strahlradius w beträgt

$$\Delta T_{Max} = \frac{Q(1 - R_c)}{t_0 \kappa d}. \quad (2.43)$$

Die Parameter R_c , κ und d beschreiben den Reflektionskoeffizienten, die Wärmeleitfähigkeit und die Absorptionslänge des Materials. Der Parameter $t_0 = \pi w^2 D$ wird als Diffusionszeit bezeichnet, wobei $D = \kappa / \rho c_v$ hier für die Temperaturleitfähigkeit steht, die aus der Wärmekapazität, der Materialdichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_v berechnet wird. Mit steigender Repetitionsrate ν des Lasers akkumuliert sich die Wärme (siehe Abbildung 2.10 b)). Die Wärme des vorherigen Pulses kann nicht innerhalb der Diffusionszeit t_0 abgeleitet werden bevor der nächste Puls ankommt. Hier ist die Anzahl der Pulse (νt_0) ein kritischer Wert für die zeitliche Entwicklung der Temperatur an der Oberfläche. Für den Fall, dass die Energie Q , die in der Diffusionszeit t_0 abgeführt worden ist, konstant ist, führt die erhöhte Repetitionsrate ν zum Temperaturanstieg bis zur Beharrungstemperatur, bei der das thermische Gleichgewicht zwischen zugeführter und abgeführter Wärme vorliegt. Höhere ν führen zwar zu einer größeren Beharrungstemperatur,

jedoch ist der Anstieg nicht linear zum Anstieg der Repetitionsrate. Für den Fall, dass $\nu t_0 > 100$, ähnelt die Temperaturentwicklung dem Fall des Temperaturanstiegs durch einen CW-Laser (vgl. Abbildung 2.10 c) und d)). Für $w \gg d$, kann dann die Temperaturänderung ΔT dann wie folgt berechnet werden

$$\Delta T \simeq \Delta T_{CW} = \frac{\kappa}{\kappa + \kappa_c} T_0 \left(1 - \frac{2d}{\sqrt{\pi w}} \right), T_0 = \frac{P(1 - R_c)}{2\sqrt{\pi \kappa w}}. \quad (2.44)$$

Hierbei ist k_c die Wärmekapazität des Kontaktmediums und P entspricht der mittleren Leistung. Die Beharrungstemperatur ist hier hauptsächlich von der Pulsenergie abhängig, die in der Diffusionszeit im Medium deponiert worden ist und weniger von der Repetitionsrate [142].

Viele transparente Materialien besitzen hohe thermische Zerstörschwellen. So liegt die Schmelztemperatur von LiNbO_3 bei 1213°C [107] und seine thermische induzierte Zerstörschwelle beträgt nach 2.42 J/cm^2 [71]. Bei solchen sehr hitzebeständigen Materialien treten jedoch meist andere schädigen Effekte auf, bevor die kritische thermische Energiedichte überhaupt erreicht wird. Die zu beobachtenden Prozesse sind unter anderem abhängig von der Laserpulsdauer τ . Ab Pulsdauern von unter 10^{-8} s müssen Effekte des dielektrischen Zusammenbruchs betrachtet werden, eine Lawinenionisation kann bei Pulsen ab einem Bereich von $10^{-10} - 10^{-13} \text{ s}$ beobachtet werden und bei Pulsdauern von weniger als 10^{-13} s muss auch die Multiphotonenabsorption berücksichtigt werden. Für Femtosekunden Pulse ist die Entstehung eines Schadens in einem Kristall mit einer Ausbildung einer kritisch hohen freien-Elektronen Dichte assoziiert [9], die zum optischen Zusammenbruch¹⁷ führt. Durch diesen Effekt reduziert sich die Zerstörschwelle für einen LiNbO_3 auf $0,35 \text{ J/cm}^2$ (für $\tau = 40 \text{ fs}$) [83]. Durch eine andere Dotierung des Kristalls mit Magnesium kann die Zerstörschwelle erhöht werden [102].

Die Zerstörschwellen der organischen Kristalle liegen weit unter denen der anorganischen. Der Hauptgrund dafür ist, dass die organischen Kristalle viel geringere Schmelztemperaturen besitzen. Die Schmelztemperatur von BNA- Kristall liegt bei einer Temperatur von 104°C [58]. Ab einer Temperatur von 230°C [105] ist das Material thermisch instabil und verdampft. Hier dominieren also die thermischen Effekte. Für den organischen Kristall BNA werden in der Literatur als Zerstörschwelle experimentell ermittelte Werte zwischen 2 mJ/cm^2 [144] und 6 mJ/cm^2 angeben [125]. Es soll betont werden, dass diese Werte allerdings nicht allgemein gültig sind, sondern sich auf die speziellen experimentellen Parameter beziehen.

¹⁷Im Englischen *optical breakdown*

2.4.3. Undulator-Strahlung

Für viele Experimente reichen die erreichbaren Pulsenergien der Laser-basierten THz-Quellen nicht aus. Eine Alternative bieten hier Beschleuniger-basierte THz-Quellen, wie die THz-Undulatoren. Eine detaillierte Beschreibung der Lichtentstehung im Undulator ist dem Abschnitt 2.3 zu entnehmen. Wie dort in Gleichung 2.12 gezeigt, kann die Wellenlänge der Fundamentalen gemäß

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + K^2/2\right) \quad (2.45)$$

bestimmt werden. Dabei entspricht λ_u der Undulatorperiode und $\gamma = 1/\sqrt{(1-v^2/c^2)}$ dem dimensionslosen Lorentzfaktor. Der dimensionslose Undulatorparameter $K = \frac{eB_0\lambda_u}{2\pi m_e c}$ ist proportional zum magnetische Feld entlang der Undulatorachse B_0 . Die Wellenlänge der emittierten Strahlung kann also entweder durch eine Änderung des Magnetfeldes B_0 oder der Energie $W = \gamma m_e c^2$ der Elektronen eingestellt werden. In den *low-gain* THz-FELs, wo die Pulse des Undulators in einem optischen Resonator zusätzlich verstärkt werden, können Pulsenergien von 1 – 100 μJ erzeugt werden [18, 56]. Die spektrale Bandbreite ist dabei von der Anzahl der Undulatorperioden abhängig [128]. Durch die Nutzung von extrem kurzen Elektronenpaketen, wie sie für die Strahlerzeugung in den *high-gain* FELs verwendet werden, reicht ein einziger Durchgang durch einen Undulator aus. Beim FEL FLASH wird dieses Konzept für die Erzeugung von THz-Strahlung in einem Undulator genutzt [43]. Eine detaillierte Charakterisierung des THz-Undulators bei FLASH ist dem Abschnitt 3.2.1 zu entnehmen.

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

Streak-Kameras¹⁸ wurden ursprünglich genutzt, um die zeitliche Struktur von kurzen XUV-Pulsen zu charakterisieren. Die konventionelle Streak-Kamera wurde bereits Anfang der siebziger Jahre entwickelt [16, 114]. Ihr Messprinzip beruht dabei darauf, dass die zeitliche Verteilung eines Elektronenpakets in eine räumliche Verteilung umgewandelt wird (siehe Abbl. 2.11). Bei der konventionellen Streak-Kamera trifft der zu vermessende XUV-Puls zunächst auf eine Photokathode und löst dort ein Photoelektronenpaket aus. Da der Photoemissionsprozess im Vergleich zur Pulsdauer als instantan angesehen werden kann, gleicht die zeitliche Struktur des Elektronenpaketes der des XUV-Pulses. Wird senkrecht zur Propagationsrichtung der Elektronen ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld angelegt, erhalten die Elektronen einen transversalen Impuls, dessen Betrag zeitabhängig ist. Die abgelenkten Elektronen werden auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Die räumliche

¹⁸Streak camera: Englisch für Schmierbildkamera

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

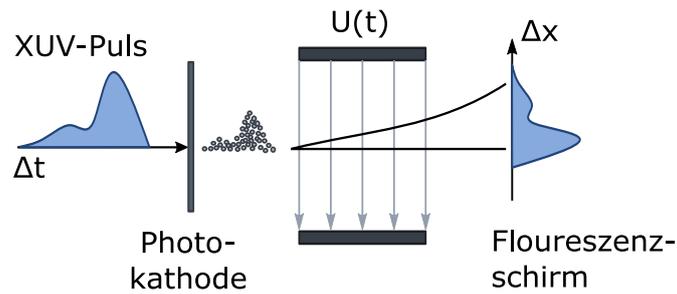


Abbildung 2.11.: Prinzip der konventionellen Streak-Kamera: Der zu vermessende XUV-Puls erzeugt in einer Photokathode ein Elektronenpaket, dessen zeitliche Verteilung der des XUV-Pulses ähnelt. Die Elektronen bewegen sich auf einen Fluoreszenzschirm zu, werden dabei allerdings von einem zeitabhängigen elektrischen Feld abgelenkt. Dabei hängt die Ablenkung vom Entstehungszeitpunkt der Elektronen ab. Das Schmierbild der Photoelektronen auf dem Schirm gibt Aufschluss über die Zeitstruktur des XUV-Pulses.

Verteilung des Schmierbildes der Elektronen gibt Aufschlüsse über die Zeitstruktur des XUV-Pulses, wenn das ablenkende elektrische Feld bekannt ist. Die konventionellen Streak-Kameras können eine zeitliche Auflösung von bis zu 100 fs erreichen. Neben der technischen Machbarkeit des Schaltens der Hochspannungspulse ist der limitierende Faktor der zeitlichen Auflösung vor allem die Verteilung der kinetischen Anfangsenergien der Photoelektronen [135].

Um jedoch Pulse mit Pulslängen im Bereich von Attosekunden bis zu wenigen Femtosekunden vermessen zu können, wurde die herkömmliche Streak-Kamera modifiziert. Das Konzept bleibt jedoch erhalten. Bei der Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera erfolgt die Ablenkung der Photoelektronen nicht durch die angelegte Hochspannung, sondern durch das linear¹⁹ polarisierte elektrische Feld eines Lichtpulses. Im Vergleich zu dem Feld einer Hochspannungsquelle, ist die zeitliche Änderung des Lichtfeldes um Größenordnungen schneller. Die Abbildung 2.12 zeigt den schematischen Aufbau einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera. Der ablenkende Lichtpuls wird kollinear mit dem XUV-Puls überlagert. Beide Pulse werden in ein Edelgas fokussiert, welches die Photokathode ersetzt. Durch die Photoionisation des Gases entsteht ein Elektronenwellenpaket, das die Zeitstruktur des ionisierenden Pulses in sich trägt. Die erzeugten freien Elektronen werden durch das elektrische Feld des zweiten Lichtpulses beschleunigt. Dabei ist der Betrag der Impulsänderung des Elektrons abhängig von der Phase des Feldes zum Emissionszeitpunkt. So wird die zeitliche Verteilung der Elektronen in eine Impuls- und damit Energieverteilung umgewandelt. Mit Hilfe eines Elektronenspektrometers kann die Energieverteilung der

¹⁹Die Verwendung eines Streak-Pulses mit zirkularer Polarisation ist ebenfalls möglich und wird als *angular-streaking* bezeichnet

2. Physikalische Grundlagen

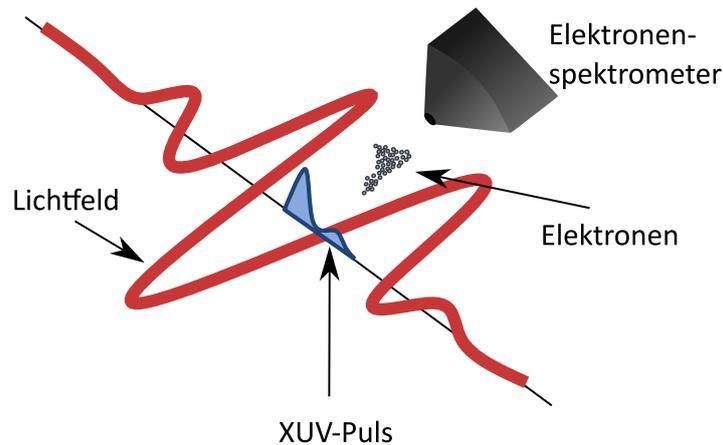


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der Lichtfeld getriebenen Streak-Kamera. Durch Photoionisation werden von einem XUV-Puls in einem Gaskomponenten-Target Photoelektronen erzeugt. In Abhängigkeit der Phase des Lichtfeldes zum Emissionszeitpunkt wird der Impuls der Elektronen geändert. Die zeitliche Verteilung der Elektronen wird somit in eine Impulsverteilung umgewandelt. Mit Hilfe eines Elektronenspektrometers kann die Energieverteilung der Elektronen gemessen werden.

Elektronen gemessen werden und lässt somit Rückschlüsse auf die Zeitstruktur des XUV-Pulses zu.

Die Periodendauer des ablenkenden Lichtfeldes (sogenanntes Streak-Feld) in Relation zur Pulsdauer des zu vermessenden XUV-Pulses spielt eine essentielle Rolle für die zeitliche Auflösung. So muss die Periodendauer vom Streak-Feld deutlich größer sein als die, des XUV-Pulses, sodass über die XUV-Pulsdauer nur eine lineare Änderung des Streak-Feldes erfolgt [53]. Die ersten Lichtfeld getriebenen Streak-Kameras nutzen als Streak-Feld einen NIR-Puls mit einer Wellenlänge von 750 nm um Attosekundenpulse zu vermessen [53, 62, 44]. Hierbei wurden Auflösungen von bis zu 100 as erreicht. Der bis jetzt kürzeste Puls, der mit dieser Methode vermessen werden konnte, beträgt 43 fs [41].

Für die Charakterisierung von XUV-Pulsen mit Pulslängen im Bereich von Femtosekunden eignen sich Streak-Felder im THz-Frequenzbereich. Frühling et al. nutzen erstmals eine THz-Streak-Kamera, um die einzelnen Pulse des Freie-Elektronen-Lasers FLASH zu charakterisieren [39]. Mittlerweile gibt es bei FLASH eine fest installierte THz-Streak-Kamera, die es ermöglicht, die einzelnen Pulse zeitlich zu charakterisieren. [55]. Die Messmethode des THz-Streakings wurde ebenfalls etabliert, um XUV-Pulse aus Laborquellen zu vermessen, deren Pulsdauern im Femtosekunden Bereich liegen [122].

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

Da die Emissionszeitpunkte der Elektronen durch das Streak-Feld in einer Energieänderungen kodiert sind, eignet sich ein Streaking-Experiment neben der Charakterisierung von ultrakurzen Lichtpulsen auch für direkte zeitaufgelöste Spektroskopie von Elektronendynamiken in Atomen, Molekülen und Festkörpern, welche sich auf einer Zeitskala von Attosekunden bis hin zu Femtosekunden abspielen. So wurde zum Beispiel die Verzögerung der Photoemission in Neon von (21 ± 5) as gemessen, wobei für die Ionisation ein XUV-Puls mit einer Pulslänge von 200 as und als Streak-Feld ein NIR-Puls verwendet wurden [120]. Die durch die Methode des Attosekunden-Streakings konnte die zeitliche Verzögerungen der Emission von Elektronen des 2s und 2p Orbitals von Neon [120] oder von lokalisierten und delokalisierten Zuständen in Festkörpern [22] gemessen werden. Auch die Auger-Lebensdauer von Krypton konnte direkt in der Zeitdomäne gemessen werden [31]. In [130] wurde die Lebensdauer der Loch-Zustände in atomaren Magnesium gemessen und Oelze et al. haben den Unterschied der Ionisationsdauer von Clustern im Vergleich zu Atomen betrachtet [99]. In dieser Arbeit wird die Methodes des THz-Streakings genutzt, um die Lebensdauer des Cl $(2p)^{-1}$ -Zustands nach der resonanter Anregung von HCl zu bestimmen.

Um die Lichtfeld-getriebene Streak-Kamera theoretisch zu beschreiben, kann sowohl eine klassische Betrachtung, als auch eine quantenmechanische Beschreibung verwendet werden. Beide werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und gelten unabhängig von der verwendeten Frequenz des Streak-Pulses. Abschnitt 2.5.3 beschreibt die Rekonstruktion der XUV-Pulseigenschaften aus einem gestreakten Elektronenspektrum. In Abschnitt 2.5.4 wird das Verfahren vorgestellt, wie mithilfe einer Streak-Kamera die Messung von Auger Zerfallskonstanten von Atomen oder Molekülen in der Zeitdomäne möglich ist.

2.5.1. Semiklassische Beschreibung

Die Erklärungen in diesem Abschnitt folgen den Quellen [53, 38]. Die Ionisation des Atoms im Lichtfeld kann als ein Prozess mit zwei unabhängigen Schritten verstanden werden, da sich die Frequenzen des XUV-Pulses ω_X und des Licht-Pulses ω_L deutlich unterscheiden. Zunächst erfolgt die Ionisation durch ein XUV-Photon. Die kinetische Energie des dabei entstehenden freien Elektrons beträgt

$$W_0 = m_e v_0^2 / 2 = \hbar \omega_X - IP, \quad (2.46)$$

wobei v_0 die Geschwindigkeit nach dem Ionisationszeitpunkt und IP das Ionisationspotential ist. Anschließend wird das freie Elektron durch das elektrische Feld des Streak-Pulses beschleunigt.

2. Physikalische Grundlagen

Das linear polarisierte elektrische Lichtfeld ist gegeben durch

$$E_L(t) = E_0(t) \cos(\omega_L t + \phi) \quad (2.47)$$

mit dem pondermotivem Potential

$$U_p = \frac{e^2 E_0^2(t_i)}{4m_e \omega_L^2}. \quad (2.48)$$

Unter den Bedingungen, dass $U_p \gg \hbar\omega_L$ und $\hbar\omega_X \gg IP$ gelten, kann die Bewegung des Elektrons im Feld durch die klassische Mechanik beschrieben werden. Für die zeitabhängige Geschwindigkeit des Elektrons ergibt sich dann

$$v(t) = -\frac{e}{m_e} A_L(t) + \left[v_0 + \frac{e}{m_e} A_L(t_i) \right], \quad (2.49)$$

wobei $A_L(t)$ das Vektorpotential des Lichtfeldes $E_L = -\partial A_L / \partial t$ und t_i der Ionisationszeitpunkt sind. Der erste Term von Gleichung 2.49 beschreibt die Bewegungen des Elektrons im Lichtfeld. Dieser verschwindet nach Ende des Pulses, sodass nur der zweite Term übrig bleibt. Die finale Geschwindigkeit $v_f = v_0 + \delta v$ ergibt sich also aus der Anfangsgeschwindigkeit und dem zusätzlichen Beitrag durch das Streak-Feld $\delta v = e/m_e A_L(t_i)$ und ist nach dem Puls messbar. Die finale Geschwindigkeit v_f ist somit von der Phase $\phi_i = \omega_L t_i + \varphi$ des Streak-Feldes zum Ionisationszeitpunkt des Elektrons abhängig.

Für die kinetische Energie des Elektrons gilt nun

$$W_{kin} = W_0 + 2U_p \cos 2\theta \sin^2 \phi_i \pm \sqrt{1 - 2U_p/W_0 \sin^2 \theta \sin^2 \phi_i} \sqrt{8W_0 U_p} \cos \theta \sin \phi_i. \quad (2.50)$$

Diese ist vom Winkel θ zwischen der initialen Flugrichtung des Elektrons und der Polarisationsrichtung des Feldes abhängig.

Für eine Vereinfachung der Formel 2.50 können folgende Annahmen gemacht werden. Zum einen ist im Streak-Experiment das pondermotive Potential deutlich geringer als die kinetische Anfangsenergie der Elektronen ($U_p \ll W_0$), sodass der zweite Term aus Gleichung 2.50 vernachlässigt werden kann. Zum anderen sollen nur Elektronen betrachtet werden, deren Impuls parallel zum elektrischen Streak-Feld ist ($\theta = 0$). Daraus ergibt sich dann für die Streak-Feld induzierte Energieverschiebung

$$W_{streak} = W_{kin\parallel} - W_0 \approx \sqrt{8W_0 U_p} \sin \phi_i. \quad (2.51)$$

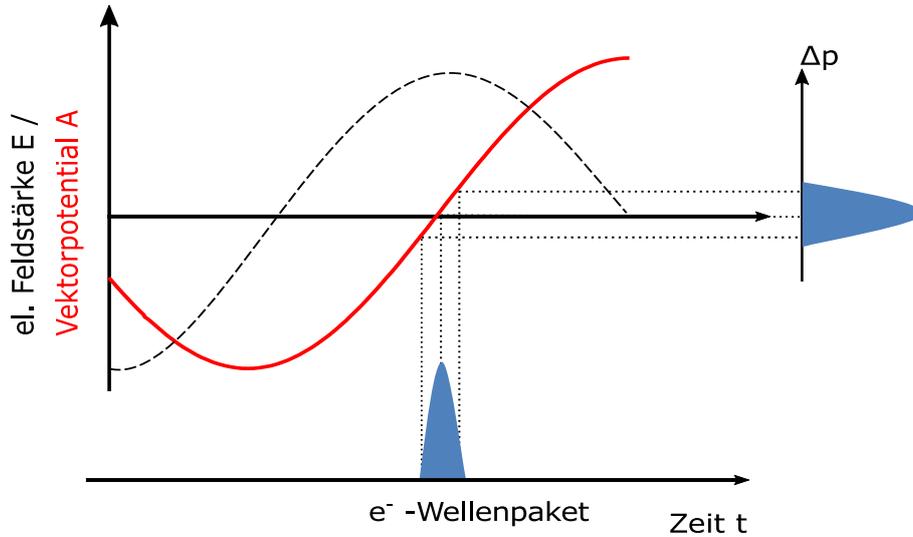


Abbildung 2.13.: Das erzeugte Photoelektronenpaket weist die gleiche Zeitstruktur auf, wie der ionisierende XUV-Puls. Im Vektorpotential des Streak-Feldes erfahren die Elektronen eine Impulsänderung, dessen Betrag abhängig vom Ionisationszeitpunkt ist.

Durch das Einsetzen von U_P aus Gleichung 2.48 erhält man den Zusammenhang

$$W_{streak} \approx e \sqrt{\frac{2W_0}{m_e}} \frac{E_0(t_i)}{\omega_L} \sin \phi_i = e \sqrt{\frac{2W_0}{m_e}} A_i. \quad (2.52)$$

So wird deutlich, dass die induzierte Energieänderung der freien Elektronen proportional zum Vektorpotential des Streak-Feldes zum Ionisationszeitpunkt t_i ist (vgl. Abb. 2.13). Durch die Verschiebung des Ionisationszeitpunkt relativ zum Streak-Feld kann das Vektorpotential $A_L(t)$ vollständig rekonstruiert werden. Im Nulldurchgang des Vektorpotentials erfahren die Elektronen keine Beschleunigung durch das Lichtfeld. Hier ist die Streak-Geschwindigkeit

$$s = \frac{\partial W_{streak}}{\partial t} \quad (2.53)$$

maximal.

2.5.2. Quantenmechanische Beschreibung

Die Lichtfeld getriebene Streak-Kamera lässt sich ebenfalls quantenmechanisch beschreiben. Ein anschauliche Darstellung liefert [108] und wird daher im Folgenden vorgestellt.

Bei der Einphotonenionisation des Atoms wird durch das Feld des ionisierenden Pulses ein Elektronenwellenpaket erzeugt. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkungen des betrachteten Photoelektrons mit anderen Elektro-

2. Physikalische Grundlagen

nen vernachlässigbar ist²⁰. Unter der Verwendung von atomaren Einheiten ($\hbar = m_e = e = 1$) gilt für die Übergangsamplitude vom Grundzustand in einen Kontinuumszustand mit dem Impuls p

$$a_p = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt d_p E_{XUV}(t) \exp[i(W + IP)t]. \quad (2.54)$$

Hierbei ist d_p das Matrixelement des Dipolübergangs, E_{XUV} das elektrische Feld des XUV-Pulses und $W = p^2/2$ die Energie des Kontinuumszustandes. In den hier betrachteten Fällen erfährt das Dipolübergangsmatrixelement d_p über die spektrale Bandbreite des XUV-Pulses keine Änderung und kann als konstant angesehen werden. Die Gleichung 2.54 verdeutlicht, dass die Phase und Amplitude des Lichtfeldes direkten Einfluss auf das Photoelektronenspektrum a_p haben und das erzeugte Elektronenwellenpaket kann als eine Kopie der zeitlichen Struktur des XUV-Pulses betrachtet werden.

Im nächsten Schritt wird der Einfluss des Streak-Feldes auf das Photoelektron betrachtet. Für den Fall, dass $\hbar\omega_{XUV} \gg IP$ gilt, kann die Wechselwirkung zwischen dem emittierten Photoelektron und dem Coulomb Potential des Ions vernachlässigt werden²¹ [74]. Für die Verzögerung zwischen dem Streak-Feld und dem XUV-Puls τ ergibt sich für die Übergangsamplitude

$$a_{p_f}(\tau) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt d_{p(t)} E_{XUV}(t - \tau) \exp \left[i \left(IPt - \int_t^{+\infty} dt' \frac{1}{2} p^2(t') \right) \right], \quad (2.55)$$

wobei $p(t) = v_0 + \int_{-\infty}^t E_L(t') dt'$ der instantane Impuls der freien Elektronen im Streak-Feld $E_L(t)$ ist. Für den Fall $t \rightarrow \infty$ ist der Streak-Puls vorbeigezogen, sodass sich für den finalen Impuls der Ausdruck $p_f = p_0 + A(t_i)$ ergibt.

Durch Umformen der Gleichung 2.55 können die Übergangsamplitude und die Phase als

$$a_{p_f}(\tau) = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp[-i\phi(t)] d_{p(t)} E_{XUV}(t - \tau) \exp[i(W + IP)t], \quad (2.56)$$

$$\text{mit} \quad (2.57)$$

$$\phi(t) = - \int_t^{\infty} \left(vA(t') + \frac{A(t')^2}{2} \right) dt' \quad (2.58)$$

ausgedrückt werden. Durch die Formulierung wird ersichtlich, dass das elektrische Feld des Streak-Pulses maßgeblich für die Phasenmodulation $\phi(t)$ verantwortlich ist, während der XUV-Puls die Amplitude beeinflusst. Für ein periodisches Streak-Feld mit nur langsam variierender Einhüllenden lässt sich die Phase als Summe wie folgt

²⁰im Englischen die sogenannte single-active-electron approximation

²¹Man spricht hier von der *strong-field-approximation*

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

schreiben

$$\phi(t) = \phi_1(t) + \phi_2(t) + \phi_3(t), \quad (2.59)$$

$$\phi_1(t) = - \int_t^{+\infty} dt U_p(t), \quad (2.60)$$

$$\phi_2(t) = \frac{\sqrt{8WU_p(t)}}{\omega_L} \cos \theta \cos(\omega_L t), \quad (2.61)$$

$$\phi_3(t) = - \frac{U_p(t)}{2\omega_L} \sin(2\omega_L t). \quad (2.62)$$

Der Phasenterm $\phi_1(t)$ variiert auf der gleichen Zeitskala wie die Einhüllende des Streak-Pulses, während $\phi_2(t)$ und $\phi_3(t)$ mit der Feldfrequenz ω_L und ihrer zweiten harmonischen oszillieren. Da hier $U_p \ll W$ gilt, ist ϕ_2 der dominante Term. Ist die XUV-Pulslänge kurz im Verhältnis zur Periode des Streak-Feldes, kann eine lineare Phasenänderung genähert werden. Die lineare Änderung der Phase des Elektronenwellenpakets resultiert in einer Verschiebung seines Energiespektrums $W_{streak} = W - W_0 = -\partial\phi/\partial t$. Durch die Umformung nach W erhält man den gleichen Ausdruck, der in der semiklassischen Beschreibung in der Gleichung 2.51 hergeleitet worden ist.

2.5.3. Rekonstruktion von XUV-Pulseigenschaften

Das elektrische Feld des gaußförmigen XUV-Pulses mit einer Amplitude A , einer rms-Pulsdauer $\tau_{XUV} = 1/\sqrt{a}$, einem Phasenterm zweiter Ordnung (Chirp) ct^2 und einer spektralen Bandbreite $\sigma_{ref} = \sqrt{(a^2 + c^2)/a}$ ist definiert durch

$$E_{XUV} = A \exp \left[-a(t - t_0)^2 \right] \exp \left[i(\omega_0(t - t_0) + c(t - t_0)^2) \right]. \quad (2.63)$$

Der Parameter t_0 wird nun so gewählt, dass das Vektorpotential des Streak-Feldes zum Zeitpunkt der Ionisation einen Nulldurchgang hat. Aus der Formel 2.58 ergibt sich das Photoelektronenspektrum für $d_p = 1$ zu

$$S(\omega) = |a_{pf}|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp[-i\phi(t)] E_{XUV}(t) \exp[i\omega t] \right|^2. \quad (2.64)$$

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, kann die Phase $\phi(t)$ für den Fall $U_p \ll W_{kin}$ durch den Term $\phi_2(t)$ genähert werden

$$\phi(t) \approx \phi_2(t) = \sqrt{\frac{8WU_p(0)}{\omega_L^2}} \cos \theta \quad (2.65)$$

2. Physikalische Grundlagen

Für kleine Beobachtungswinkeln $\theta \approx 0$, leitet sich für das gestreckte Photoelektronenspektrum der folgender Zusammenhang ab

$$S(\omega) \propto \exp \left[\frac{-a(\omega - \omega_0)^2}{2(a^2 + (c + s/2)^2)} \right]. \quad (2.66)$$

Daraus ergibt sich für die Breite des gaußförmigen gestreckten Spektrums die Relation

$$\sigma_{streak} = \sqrt{\frac{(a^2 + (c + s/2)^2)}{a}} \quad (2.67)$$

$$= \sqrt{\sigma_{ref}^2 + \tau_{XUV}^2 (s^2 \pm 4cs)}. \quad (2.68)$$

Für einen fourierlimitierten XUV-Puls ($c = 0$) ist die Pulsdauer also eine Entfaltung aus der Breite des gestreckten Spektrum σ_{streak} und der Breite des XUV-Spektrum ohne Einfluss des Streak-Feldes σ_{ref} :

$$\tau_{XUV} = \sqrt{\frac{\sigma_s^2 - \sigma_{ref}^2}{s^2}}, \quad (2.69)$$

wobei $s = \partial W_{streak}/\partial t$ die Streak-Geschwindigkeit ist. Das Vorzeichen für die Streak-Geschwindigkeit s ist abhängig von der Richtung des elektrischen Streak-Feldes.

Für einen Puls mit linearem Chirp ändert sich die effektive Streak-Geschwindigkeit $s_{eff} = \sqrt{s^2 \pm 4cs}$ (vgl. Abb. 2.14). Dies kann ausgenutzt werden, um die Pulsdauer bei unbekanntem Chirp des Pulses zu bestimmen. Dafür werden Streak-Spektren S_1, S_2 mit entgegengesetzten Vektorpotential des Streak-Feldes aufgenommen, wodurch sich die Vorzeichen der Streak-Geschwindigkeit umkehrt $s_1 = -s_2$. Dies kann experimentell durch zwei entgegengesetzte angeordneten Flugzeitspektrometern realisiert werden. Alternativ kann an zwei verschiedenen Nulldurchgängen des Streak-Feldes gemessen werden. Die Pulsdauer lässt sich nun mit

$$\tau_{XUV} = \sqrt{\frac{(\sigma_{streak}^2 - \sigma_{ref}^2)_1 + (\sigma_{streak}^2 - \sigma_{ref}^2)_2}{2s^2}} \quad (2.70)$$

berechnen und der Chirp des Pulses ist gegeben durch

$$c = \frac{(\sigma_{streak}^2 - \sigma_{ref}^2)_1 - (\sigma_{streak}^2 - \sigma_{ref}^2)_2}{8s\tau_{XUV}^2}. \quad (2.71)$$

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

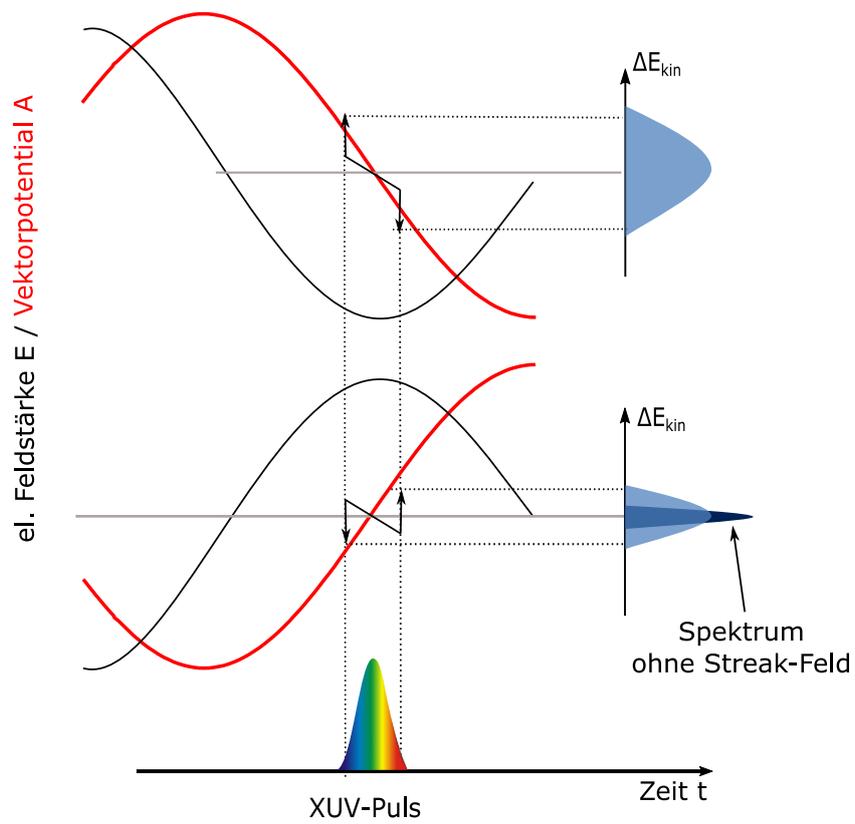


Abbildung 2.14.: Bestimmung des Chirps eines XUV-Pulses mit der Streaking-Methode. Bei einem gechirpten Puls führen die Vektorpotentiale mit inversem Vorzeichen zu verschiedenen Breiten der Elektronenlinien im Spektrum. Adaptiert von [123].

Einfluss der Gouy-Phase

Wird ein Lichtpuls fokussiert, ändert sich die Phase entlang der optischen Achse im Vergleich zu einer ebenen Welle, die entlang der selben optischen Achse propagiert. Diese Phasenverschiebung wird Gouy-Phase bezeichnet und für einen gaußförmigen Puls kann sie aus der Rayleighlänge z_0 gemäß

$$\phi(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (2.72)$$

berechnet werden [15]. Für die benötigten Feldstärken des Streak-Feldes müssen die Streak-Pulse fokussiert werden. Typische Rayleighlängen der Foki liegen in der Größenordnung von wenigen mm [38]. Auch der ionisierende Puls hat eine räumliche Ausdehnung. Im Experiment werden die freien Elektronen also nicht in einem Punkt, sondern vielmehr aus einem Volumen erzeugt. Die Elektronen „sehen“ somit unterschiedliche Phasen über das Volumen, wodurch es zu einer zusätzlichen Verbreiterung

$$\sigma_{Gouy} = \Delta\phi\lambda/2\pi c \quad (2.73)$$

des Elektronenpeaks kommt. Ist der Einfluss der Gouy-Phase groß, muss der Wert der Pulsdauer mit der Gouy-Phasen Verbreiterung entfaltet werden

$$\tau_{XUV} \propto \sqrt{\sigma_{streak}^2 - \sigma_{ref}^2 - \sigma_{Gouy}^2} \quad (2.74)$$

2.5.4. Bestimmung einer Auger-Zerfallskonstante

Im Folgenden wird das in dieser Arbeit verwendete Prinzip für die Bestimmung einer Zeitkonstante eines Auger-Zerfalles durch ein THz-Streak Experiment vorgestellt. Das zu untersuchende System wird mit einem ultrakurzen Lichtpuls mit geeigneter Wellenlänge angeregt. Die Intensitätseinhüllende des anregenden Lichtpulses

$$I_X = e^{-t^2/(2\sigma_X^2)} \quad (2.75)$$

wird als gaußförmig angenommen, wobei σ_X die rms-Pulsdauer bezeichnet. Die Emission der Photoelektronen nach der Absorption der ionisierenden Photonen kann als instantan angesehen werden. Somit spiegelt sich das zeitliche Profil des Lichtpulses in der Struktur der Emissionsrate der Photoelektronen wider. Nach der Ionisation erfolgt nun der Auger-Zerfall der erzeugten Loch-Zustände. Wie in Abschnitt 2.2.1 erläutert, kann der Auger-Prozess als ein exponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer τ_{AE} beschrieben werden.

Das zeitliche Profil der Auger-Elektronen Emission ist demnach eine Faltung der zeitlichen Verteilung der Locherzeugung $I_X(t)$ und dem exponentiellen Zerfall des Auger-Prozesses $AE(t)$, der in Gleichung 2.9 beschrieben worden ist. Die Auger-

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

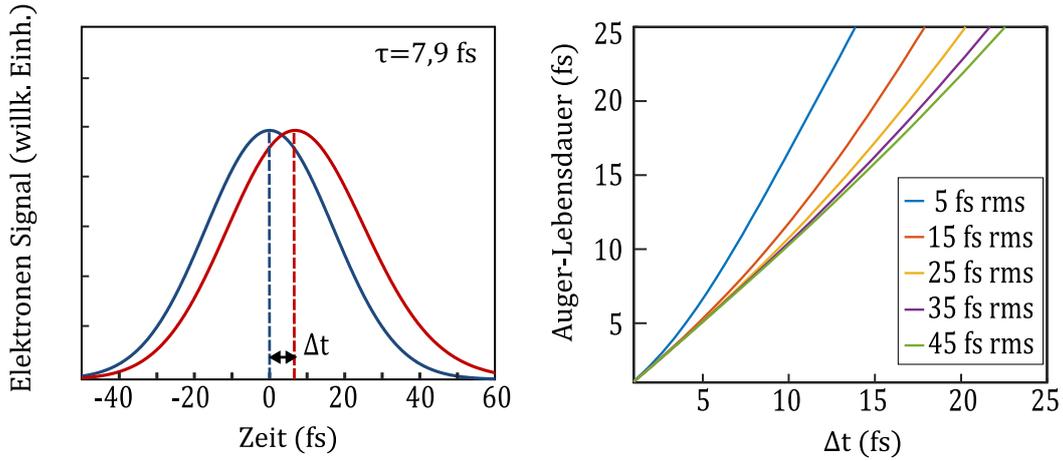


Abbildung 2.15.: Links: Berechnete Emissionsraten von Photoelektronen (blau) und Auger-Elektronen (rot) nach der Ionisation von Krypton Atomen mit einem XUV-Puls ($\sigma_X = 17$ fs). Im Mittel werden die Auger-Elektronen in Bezug auf die Photoelektronen mit einer Verzögerung von Δt emittiert. Der relative Emissionszeitpunkt ist abhängig von Pulsdauer, Auger-Lebensdauer und dem Einsatz des Zerfalls. Rechts: Berechnete Auger-Zerfallskonstanten in Abhängigkeit einer Verzögerung Δt für verschiedene Pulsdauern.

Elektronen Emissionsrate kann somit durch die folgende Formulierung beschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 I_{AE}(t) &= I_X(t) \otimes AE(t) \\
 &= \frac{2\sqrt{2}A_1\sigma_X}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{\frac{1}{\tau_{AE}} \cdot \left(\frac{t_0 - t + \sigma_x^2}{2\tau_{AE}}\right)} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1}{\sqrt{2}\sigma_x} \left(t_0 - t + \frac{\sigma_x^2}{\tau_{AE}} \right) \right) \right].
 \end{aligned} \tag{2.76}$$

Hierbei ist A_1 die Anzahl der Anfangslochzustände, τ_{AE} entspricht der Auger-Zerfallskonstanten und t_0 beschreibt ein verzögertes Einsetzen des Zerfalls. In Abbildung 2.15 (links) sind die berechneten Emissionsraten der Photo- (blau) und der Auger-Elektronen (rot) für einen Beispielfall dargestellt. Dabei ist für die Pulsdauer des ionisierenden Lichtpulses $\sigma_X = 17$ fs ($FWHM = 40$ fs) und für die Auger-Lebensdauer der Wert von Krypton, $\tau_{AE} = 7,9$ fs gewählt worden. Wie bereits erwähnt, ähnelt die zeitliche Struktur der Photoelektronen Emissionsrate der des gaußförmigen Lichtpulses. Unter der Bedingung, dass die Pulsdauer σ_X viel größer ist, als die Auger-Lebensdauer τ_{AE} , bestimmt die zeitliche Struktur des anregenden Lichtpulses auch die Form der Emissionsrate der Auger-Elektronen. Wie in der Abbildung 2.15 jedoch zu erkennen ist, tritt das Maximum der Auger-Elektronen Emission zeitverzögert zum Maximum der Emission der Photoelektronen auf. Die

2. Physikalische Grundlagen

Verschiebung des Maximums Δt tritt trotz eines sofortigem Einsetzens des Zerfalls ($t_0 = 0$) auf und ergibt sich aufgrund der endlichen Lebensdauer des Auger-Zustandes. Die zeitliche Verzögerung Δt ist abhängig von der Auger-Lebensdauer τ_{AE} , der Pulsdauer des ionisierenden Pulses σ_x und dem Einsetzen des Zerfalls t_0 . Abbildung 2.15 (rechts) zeigt die Lebensdauer eines Inner-Schalen Loches τ_{AE} in Abhängigkeit der Verschiebung Δt der Maxima für verschiedene Pulsdauern σ_x .

Durch eine Messung des relativen Emissionszeitpunktes der Auger-Elektronen Δt kann demnach auf die Auger-Zerfallskonstante des untersuchten Systems geschlossen werden, vorausgesetzt, dass die Pulsdauer ebenfalls bekannt ist. Für die Bestimmung Δt wird eine zeitliche Auflösung des Messsystems benötigt. Dies ermöglicht die THz-Streaking Methode. Die emittierten Photo- und Auger-Elektronen werden mit einem THz-Feld überlagert, dessen Oszillationsperiode viel größer ist, als die Dauer des zu untersuchenden Prozesses (siehe Abbildung 2.16). Durch das THz-Feld erfahren die Elektronen eine Impulsänderung Δp gemäß

$$\Delta p(t_i) = - \int_{t_i}^{\infty} eE(t)dt = -eA(t_i) = -eA(\varphi(t_i)) \quad (2.77)$$

Die Impulsänderung ist folglich abhängig von der Phase zum Ionisationszeitpunkt t_i des Elektrons. Die im Mittel um Δt verzögert emittieren Auger-Elektronen, erfahren eine andere Beschleunigung im Vergleich zu den Photoelektronen. In den Streak-Spektrogrammen wird der Unterschied durch eine Phasenverschiebung zwischen den Photo- und Auger-Elektronenlinien deutlich.

2.5. Prinzip einer Lichtfeld-getriebenen Streak-Kamera

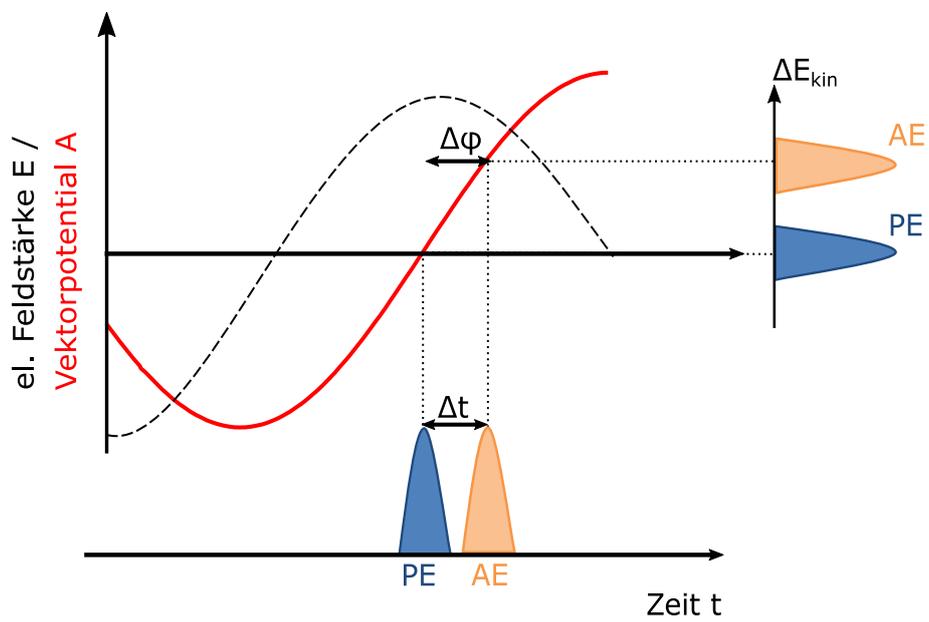


Abbildung 2.16.: Die im Mittel um Δt später emittierten Auger-Elektronen erfahren eine andere Beschleunigung aufgrund des Vektorpotentials des Streak-Feldes als die Photoelektronen.

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

In dem vorliegenden Kapitel werden die Aufbauten der Experimente präsentiert. Der Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg FLASH, dessen XUV-Pulse für die Experimente genutzt worden sind, wird in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Es folgen die Beschreibungen der verschiedenen THz-Quellen, konkret die des FLASH THz-Undulators und einer LiNbO₃ Kristall THz-Quelle, die ausreichend hohe THz-Pulsenergien für Streak-Experimente liefern. Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die THz-Erzeugung in einem organischen BNA-Kristall als potentielle THz-Quelle für THz-Streak-Experimente untersucht. Die Experimente und die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 3.2.3 zu finden. Der Abschnitt 3.3 beinhaltet die Aufbauten der beiden THz-Streak Kameras, mit denen die Experimente für die Charakterisierung der FLASH Pulse und der Bestimmung von Auger-Lebensdauern durchgeführt worden sind.

3.1. Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg FLASH

Der Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg (FLASH) war der erste FEL weltweit, der Pulse im XUV-Wellenlängen erzeugte. FLASH besteht im Wesentlichen aus fünf Sektionen: der Elektronenquelle, den Beschleunigermodulen, den Bunch-Kompressoren, den Undulatorsystemen und schließlich den Messstationen für die Anwender¹. Sein Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisches dargestellt. Wie in den meisten Röntgen FEL-Einrichtungen, wird bei FLASH für die Erzeugung der Elektronenpakete eine sogenannte RF-Elektronenkanone verwendet. Ein Laser stellt Puls Pakete mit einer Repetitionsrate von 10 Hz, Wellenlängen im UV-Bereich und etwa 6 mJ Pulsenergie zur Verfügung. Die ultrakurzen Laserpulse werden auf eine Cs₂Te Photokathode fokussiert, wodurch die Elektronen freigesetzt werden. Die erzeugte Ladung liegt dabei im Bereich von 0,02 nC bis zu 1,2 nC. Unmittelbar nach der Emission der Elektronen werden diese in einer 1,3 GHz Radiofrequenz (RF) Kavität durch einen Feldgradienten von 40 MV/m auf 5 MeV beschleunigt. Dieses System aus Erzeugung und Vorbeschleunigung der Elektronenpakete wird als RF-Elektronenkanone (RF-Gun) bezeichnet. Bei FLASH gibt es ein spezielles Muster der Elektronenpakete, dem sogenannten *burst-mode*². Dabei wird die Abfolge von Elektronenpaketen als Pulszug zusammengefasst. Dieser besteht aus bis zu 750

¹Wenn nicht anders gekennzeichnet, sind die folgenden Informationen der Quelle [119] entnommen.

²burst-mode: Englisch für Häufungsmodus

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

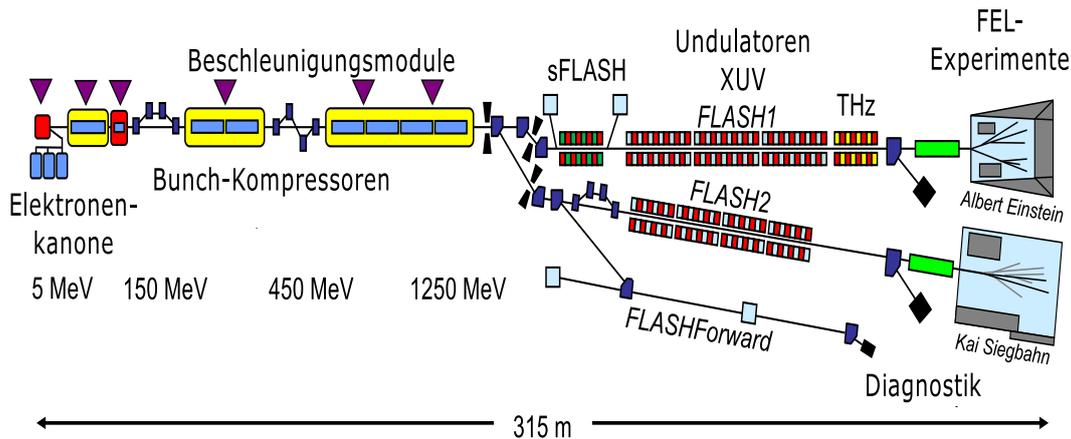


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des Freien-Elektronen-Lasers FLASH [119]. Eine detaillierte Beschreibung ist dem Abschnitt 3.1 zu entnehmen.

Elektronenpulsen, die jeweils einen zeitlichen Abstand von $1 \mu\text{s}$ bis zu $25 \mu\text{s}$ haben. Die Repetitionsrate der Pulszüge beträgt 10 Hz [35].

Hinter der Elektronenkanone, erfolgt die Beschleunigung der Elektronenpakete durch die sieben supraleitenden Beschleunigungsmodule, die jeweils eine Länge von 12 m haben. Die Energie für die Beschleunigung liefern elektromagnetische Wechselfelder in den Hohlraumresonatoren. Dort erreichen die Elektronen kinetische Energien bis zu $1,25 \text{ GeV}$ [118]. Um ein Auseinanderlaufen der Elektronenpakete zu verhindern, sind zwischen die Beschleunigungsmodule sogenannte Bunch-Kompressoren gesetzt, mit denen die Elektronenpakete wieder komprimiert werden können. Die Kompression erfolgt über zwei magnetische Schikanen, welche aus mehreren Dipolmagneten bestehen. Für die Verkürzung des Elektronenpaketes, wird in den Beschleunigungsmodulen zunächst ein kleiner Energiegradient entlang der Flugrichtung des Elektronenpaketes erzeugt. Dadurch erhalten die ersten Elektronen des Paketes eine geringere Energie als die Elektronen am Ende des Paketes. Die Dipolmagnete in den Schikanen sind so angeordnet, dass sich die Weglängen für die Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie unterscheiden. So entsteht eine kürzere Flugstrecke für die Elektronen mit höheren Energien, was zur Folge hat, dass die Elektronen am Ende des Pulses die vorderen einholen. Dadurch wird das Elektronenpaket insgesamt longitudinal von 2 mm auf etwa $50 \mu\text{m}$ verkürzt [10].

Im Anschluss an die Beschleunigungsmodule werden die Elektronenpakete eines Zuges durch ein Kicker-Septum System auf die zwei Strahlwege, FLASH1 und FLASH2 genannt, verteilt. Die Umschaltzeit des Systems beträgt hierbei $20 - 50 \mu\text{s}$ und die Elektronenpulzüge für FLASH2 werden unter einem Winkel von 12° abgelenkt. Die Aufteilung der Elektronenpakete ermöglicht die parallele Nutzung beider Strahlwege mit der Repetitionsrate des Beschleunigers [35].

3.1. Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg FLASH

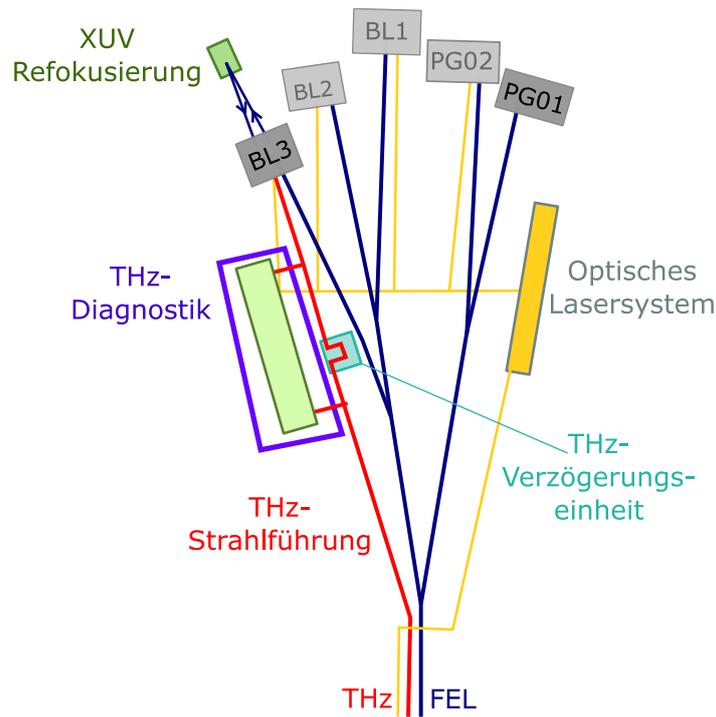


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau der Experimentierhalle von FLASH1. Adaptiert von [103]. Eine detaillierte Beschreibung ist dem Abschnitt 3.1 zu entnehmen.

Nach der Separation erreichen die Elektronenpakete die Undulatorsysteme in den jeweiligen Strahlzweigen, wo durch den SASE-Prozess die eigentliche Lichterzeugung stattfindet. FLASH1 beinhaltet sechs XUV-Undulatoren, welche je eine Länge von 4,5 m haben. Jeder XUV-Undulator besteht aus periodisch angeordneten NdFeB-Permanentmagneten, deren maximale magnetische Feldstärke 0,48 T beträgt. Die Undulatorperiode beträgt 27,3 mm und der Undulatorparameter entspricht $K = 1,2$. Aufgrund des festen Abstandes zwischen den Magneten (Undulator-Gap) von 12 mm, kann eine Änderung der Wellenlänge der FEL-Strahlung bei FLASH1 nur über die Energie der Elektronen erfolgen. Für die Elektronenenergie von 350 MeV bis zu 1,25 GeV können Wellenlängen von 52 nm bis 4,1 nm erreicht werden. Es ist ebenfalls möglich, die dritte und fünfte Harmonische der fundamentalen Wellenlänge zu nutzen. In der neuen Strahlführung von FLASH2 befinden sich zwölf Undulatoren mit einer Länge von je 2,5 m und einer Undulatorperiode von 31,4 mm. Im Gegensatz zu den Undulatoren in der FLASH1-Strahlführung, ist der Abstand der Permanentmagnete hier variabel, wodurch der Undulatorparameter zwischen $K = 0,7 - 2,8$ einstellbar ist. Dies ermöglicht im parallelen Betrieb eine Wellenlängenänderung der FEL-Strahlung, die weitestgehend unabhängig von FLASH1 ist. Durch die Änderung des Abstandes kann die Wellenlänge für jede Elektronenenergie um einen Faktor vier variiert werden.

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

Parameter	Werte
Photonen Energie	24 – 295 eV
fundamentaler Wellenlängenbereich	4,2 – 51 nm
mittlere Pulsenergie	1 – 500 μ J
Photonen Pulslänge	< 30 – 200 fs
Spektrale Breite	0,7 – 2 %
Peak Brillanz	$10^{28} - 10^{31}$ Photonen/s/mmrad ² /0,1%

Tabelle 3.1.: Wesentliche Parameter der FEL-Pulse von FLASH1.

Im Anschluss an die XUV-Undulatoren befindet sich bei FLASH1 der THz-Undulator. Eine detaillierte Beschreibung dazu befindet sich in Abschnitt 3.2.1. Bevor die FEL-Strahlung in die Experimentierhalle zu den Experimenten der Anwender geleitet wird, befindet sich noch eine Diagnostik Sektion, in der Pulsenergie, Strahlage, Spektrum und die räumliche Kohärenz der FEL-Pulse vermessen werden können. Eine Übersicht der verschiedenen dazu genutzten Detektoren kann [133] entnommen werden.

Die Experimentierhalle von FLASH1 ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. In der Halle befinden sich fünf Messplätze. Der nicht-monochromatisierte FEL-Strahl wird zu den Messplätzen BL1-BL3 geleitet. Die THz-Strahlung des THz-Undulators kann am Messplatz BL3 mit der FEL-Strahlung kombiniert werden. An diesem Messplatz befand sich das Experiment für die Bestimmung der Lebensdauer des resonant angeregtem HCl, dessen Ergebnisse in Kapitel 5 zu finden sind. Auf die THz-Strahlführung wird in Abschnitt 3.2.1 genauer eingegangen. Die Messplätze PG01 und PG02 hingegen nutzen nur ein schmales Spektrum des FELs, was über einen hochauflösenden Monochromator selektiert wird. Die Messung der ultrakurzen Pulse mit einer THz-Streak-Kamera wurde an Messplatz PG01 durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 4 präsentiert. Für *pump-probe*-Experimente³ können die Messstationen BL1-BL3 und PG02 zusätzlich auf Pulse eines optischen Lasersystem zurückgreifen, das mit dem FEL synchronisiert ist.

3.1.1. Eigenschaften der FLASH Pulse

In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Parameter für FLASH1 zusammengefasst. Wie bereits in Abschnitt 2.3.4 erwähnt, entstehen die Lichtpulse eines FELs durch die spontane Emission von Photonen in dem Undulatorsystem. Das führt dazu, dass die Pulse der Einzelschüsse bezüglich ihrer spektralen Eigenschaften stochastisch fluktuieren. Die relevantesten Eigenschaften der Pulse und ihre Fluktuationen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

³pump-probe: Englisch für Anregung-Abfrage Experimente

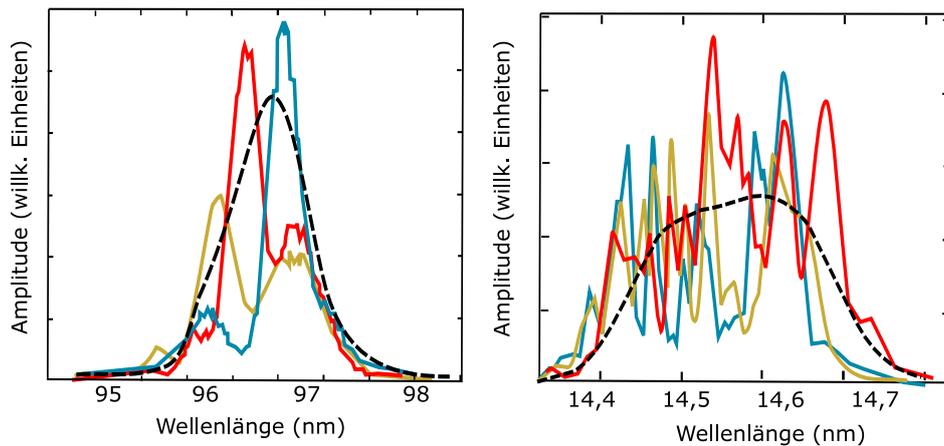


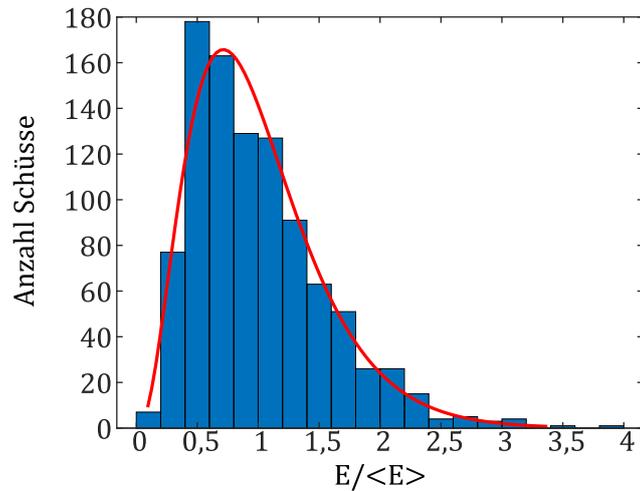
Abbildung 3.3.: Beispielspektren der FLASH-Pulse bei verschiedenen Wellenlängen und Pulsdauern. Die einzelnen Moden sind in den Einzelspektren deutlich erkennbar. Die gestrichelten Linien markieren jeweils eine Mittelung über mehrere Einzelpulse. Adaptiert aus [6] (links) und [8] (rechts).

Wellenlängenspektrum Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch Wellenlängenspektren von FLASH1 für Pulse von unterschiedlicher Wellenlänge und Pulsdauer. Die Spektren der Einzelschüsse variieren stark und weisen einzelne Peaks, die longitudinalen Moden, auf. Diese sind voneinander unabhängig und unterscheiden sich in Amplitude und Zentralwellenlänge. Ihre Anzahl ist proportional zur Pulsdauer. Bei kurzen Pulsen (siehe in Abbildung 3.3 links) kann das gemittelte Spektrum der FEL-Pulse als gaußförmig betrachtet werden. In der vorliegenden Arbeit werden Experimente und Ergebnisse aus zwei verschiedenen Messzeiten mit unterschiedlichen XUV-Pulsen vorgestellt, die Wellenlängen betragen dabei $\lambda = (6,77 \pm 0,03)$ nm und $\lambda = (6,20 \pm 0,05)$ nm. Die jeweiligen Wellenlängenspektren sind den zugehörigen Kapiteln 4 und 5 zu entnehmen.

Pulsenergie Bei FLASH1 liegen die Pulsenergien im Bereich von einigen zehn μJ bis zu $100 \mu\text{J}$. Höhere Werte sind möglich, jedoch aufwändiger zu konfigurieren. Im Strahlzweig von FLASH2 ist das Erreichen von höheren Energien aufgrund der Undulatoren mit variablen Abständen einfacher. Hier können die Werte in der Größenordnung von $200 \mu\text{J}$ liegen [48]. Wenn der FEL im Verstärkungsregime betrieben wird, ist die Verteilungsfunktion der Pulsenergie eine Gammafunktion. Die Schuss-zu-Schuss Fluktuationen der Pulsenergie liegen bei 60 – 70 % (rms) [8]. Das summierte Signal aus Wellenlängenspektren kann als Maß für die Pulsenergie des XUV-Pulses im Einzelschusses genommen werden. Die Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft die Energieverteilung der XUV-Pulse für die Messzeit, die in Kapitel 4 vorgestellt wird. Aus der Energieverteilung der Einzelschüssen lässt sich die mittlere

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

Abbildung 3.4: Die Energieverteilung der XUV-Pulse der Messzeit folgt einer Gamma-Verteilung. Die mittlere Modenanzahl beträgt $M = 3,5$.



Anzahl der longitudinalen Moden M ableiten. Für die gezeigte Gamma-Verteilung ergibt sich $M = 3,5$. Im Bereich der Sättigung des FELs, ist die Gammaverteilung nicht mehr gültig, die Schwankung der Pulsenergieverteilung sinkt dann auf 20 % (rms) [1].

Zeitstruktur Die longitudinalen Moden im Wellenlängenspektrum haben ihren Ursprung in den zeitlichen getrennten Wellenpaketen. Aus diesem Grund sind die Moden ebenfalls in der Zeitdomäne der FEL-Pulse präsent. Ein einzelner FEL-Puls kann somit aus mehreren Subpulsen bestehen und die mittlere Anzahl der Subpulse stimmt mit der aus der Energiefluktuation bestimmten mittleren Modenanzahl M überein. Die Pulsdauer der FEL-Pulse lässt sich dann aus der Modenanzahl und der Kohärenzzeit gemäß $M \cdot \tau_{coh}$ abschätzen. Gemessen werden kann die Pulsdauer unter anderem mithilfe einer THz-Streak-Kamera. Bei FLASH wurden durch das THz-Streaking Pulsdauern im Bereich von 10 – 350 fs gemessen [54]. Im Rahmen dieser Arbeit sind Messungen von XUV-Pulsdauern mithilfe der THz-Streaking Methode vorgenommen worden. Für die präsentierten Messzeiten lagen die Pulsdauern in der Größenordnung von 25 – 50 fs. Die detaillierten Auswertungen dazu sind in Kapitel 4 und 5 zu finden.

Fluktuation der Ankunftszeit Bei einem FEL erfolgt die Synchronisation der verschiedenen Komponenten über eine elektronische Radiofrequenz Referenzuhr und elektronischer *Phase-Locking* Technik. Als Maß der Synchronisation dient die zeitliche Stabilität in Relation zu einem externen optischem Laserpuls. Aufgrund der stochastischen Natur des SASE-Prinzips, sind geringe Energieunterschiede der Elektronenpakete nicht vermeidbar. Diese führen in den Bunch-Kompressoren zu Weglängenänderungen und damit zu einer Fluktuation der Ankunftszeit der Elektronenpakete und letztendlich zu instabilen Ankunftszeiten der FEL-Pulse an Experiment.

3.1. Aufbau des Freie-Elektronen-Lasers in Hamburg FLASH

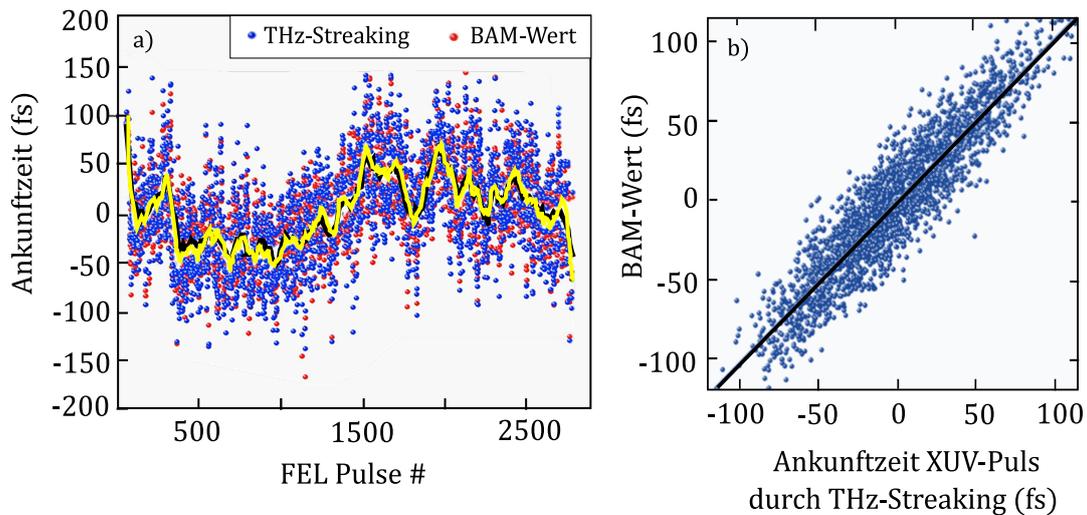


Abbildung 3.5.: Links: Schuss-zu-Schuss Ankunftszeiten der Elektronenpakete BAM-Wert (rot) und der XUV-Pulse gemessen durch die THz-Streak-Methode (blau). Die über 10s gemittelten Ankunftszeiten der XUV-Pulse (gelb) und Elektronenpakete (schwarz) wurden hinzugefügt und zeigen eine gute Übereinstimmung. Rechts: Korrelation zwischen der gemessenen Ankunftszeit der Elektronen (BAM-Wert) und der mit THz-Streaking gemessenen Ankunftszeit der XUV-Pulse. Durch einen linearen Fit (schwarze Linie) ist eine Korrelationsbreite von 20 fs (rms) ermittelt worden. Adaptiert aus [55].

Die Fluktuationen der Ankunftszeit, die auch als Jitter bezeichnet wird, liegt in der Größenordnung von mehreren zehn Femtosekunden [121]. Eine nicht optimale Synchronisation der FEL-Komponenten beeinflusst nicht nur die Erzeugung der FEL-Pulse selbst, sondern reduziert auch die Zeitauflösung der Experimente. Der Jitter ist besonders bei *pump-probe* Experimenten ein Problem, die Dynamiken auf der gleichen Zeitskala wie der Jitter selbst untersuchen, da die zeitliche Verzögerung zwischen dem *pump* und *probe*-Puls nicht kontrolliert werden können. Eine Möglichkeit die Auflösung der Experimente zu erhöhen, ist die Ankunftszeit der FEL-Pulse am Experiment durch eine Kreuzkorrelationsmessungen zu bestimmen. Dies ist jedoch nicht für jedes Experiment praktikabel. Bei FLASH wird die Ankunftszeit des Elektronenpakets im Beschleunigertunnel in Bezug auf das FEL Mastertiming gemessen und dem Anwender als sogenannter BAM-Parameter⁴ zur Verfügung gestellt [4]. Durch eine THz-Streak-Messung, bei der der THz-Puls aus einer Laser-basierten Quelle stammte, der zeitlich an das FEL Mastertiming gekoppelt ist, konnte verifiziert werden, dass die Messung der BAM-Wert in guter Übereinstimmung mit der Ankunftszeit der XUV-Pulse am Experiment ist (vgl. Abbl. 3.5). Die Korrelationsbreite zwischen beiden Werten beträgt 20 fs (rms) [55].

⁴BAM: bunch arrival-time monitor

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

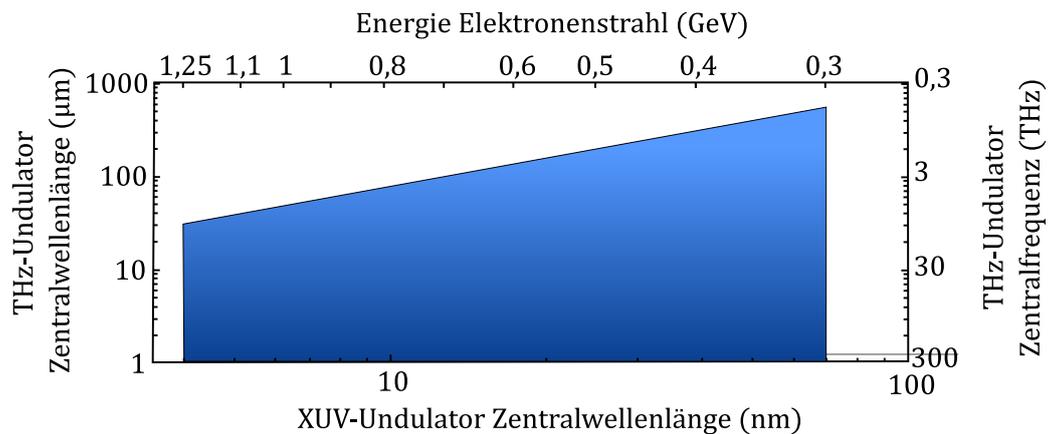


Abbildung 3.6.: Der markierte Bereich (blau) repräsentiert den Spektralbereich der fundamentalen Wellenlänge des THz-Undulators als Funktion von der Zentralwellenlänge des XUV-Undulators von FLASH1 und der Energie des Elektronenstrahls. Adaptiert aus [103].

3.2. THz-Quellen

Für die Experimente wurden sowohl die THz-Strahlung des FLASH THz-Undulators als auch THz-Pulse aus einer Laser-basierten Quelle genutzt. Die Aufbauten beider Quellen werden im Folgenden präsentiert. In Abschnitt 3.2.3 werden zudem Experimente präsentiert, in denen THz-Strahlung durch optische Gleichrichtung in einem BNA-Kristall erzeugt worden ist.

3.2.1. THz-Undulator bei FLASH

Der Freie-Elektronen-Laser in Hamburg FLASH stellt dem Nutzer neben den Pulsen mit Wellenlängen im XUV-Bereich auch Pulse mit Frequenzen im THz-Bereich zur Verfügung. Seit 2007 ist ein THz-Undulator in Betrieb, der die THz-Strahlung erzeugt. Der Undulator befindet sich im Anschluss an das XUV-Undulatorsystem von FLASH1 (vgl. Abbildung 3.1). Im Folgenden werden zunächst die Undulatorparameter vorgestellt und es wird auf die charakteristischen Eigenschaften der im THz-Undulator erzeugten Strahlung eingegangen. Im Anschluss befindet die Erläuterung der THz-Strahlführung mit der Verzögerungseinheit für die THz-Pulse.

THz-Undulator

Der THz-Undulator besitzt neun volle Perioden und je zwei halbe zu Beginn und am Ende des Undulators. Die Länge einer Periode beträgt 40 cm. Über die Änderung des Magnetstroms ist eine maximale magnetische Feldstärke von 1,2 T zu erreichen, was einem K-Wert von 44 entspricht. Der Undulator liefert prinzipiell Strahlung mit fundamentalen Wellenlängen von $1 \mu\text{m}$ bis $300 \mu\text{m}$ (300 THz bis 1,5 THz). Da

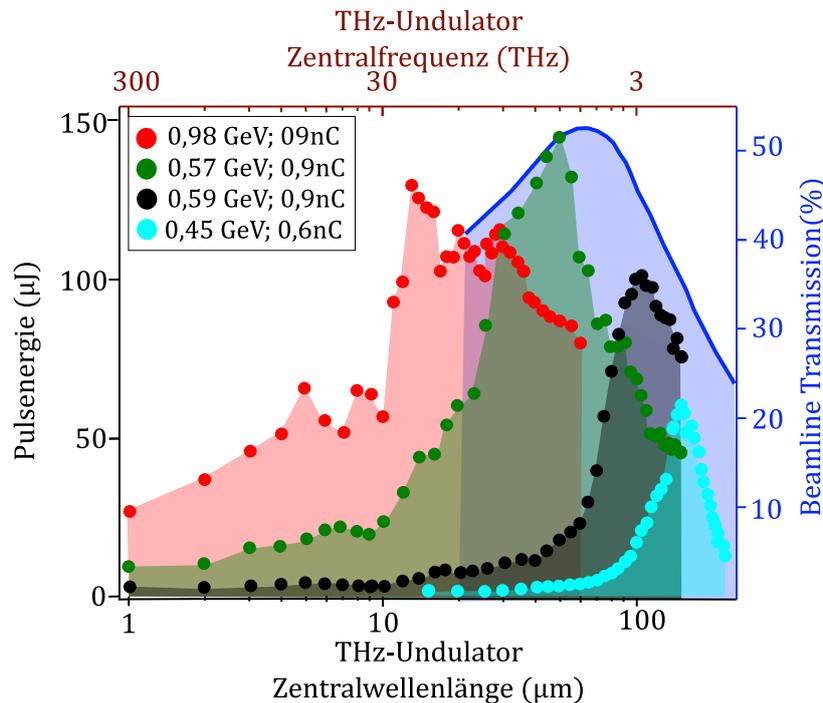


Abbildung 3.7.: Pulsenergie in Abhängigkeit der Zentralwellenlänge des THz-Undulators für verschiedene FEL-Konfigurationen. Entnommen aus [103].

die Energie des Elektronenpulses ebenfalls einen Einfluss auf die erzeugte Wellenlänge hat, ist die verfügbare Wellenlänge des THz-Undulators mit der Wellenlänge der XUV-Strahlung gekoppelt (siehe Abbildung 3.6). Für die im Experiment verwendete Wellenlänge von 6,2 nm ist ein THz-Spektralbereich von 1 μm bis $\sim 50 \mu\text{m}$ (300 THz bis 18 THz) zugänglich.

Abbildung 3.7 zeigt die Messung der Pulsenergie als Funktion der Zentralwellenlänge des THz-Undulators für verschiedene Energien und Ladungen des Elektronenpaketes [103]. Die abrupten Enden der Messreihen bei langen Wellenlängen der THz-Strahlung sind auf die maximal erreichbare Wellenlänge für die gegebenen Parameter des Elektronenpaketes und des maximalen K-Wert des THz-Undulators zurückzuführen. Die emittierte Leistung hängt von dem Elektronenformfaktor ab, der die Fouriertransformierte des räumlichen Elektronenstrahlprofils darstellt. Für die Parameter, die für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen genutzt worden sind ($E_{kin} \sim 800 \text{ MeV}$, Elektronenladung $\sim 0,6 \text{ nC}$) sind Pulsenergien von 0,5–4 μJ zu erwarten. Während der Messzeiten wurde die tatsächliche Pulsenergie mit einem kalibrierten Pyrodetektor gemessen. Sie betrug $\sim 2,5 \mu\text{J}$. Zusätzlich ist in der Abbildung 3.7 noch die Transmission von der THz-Quelle bis zum Experimentierplatz BL3 dargestellt. Diese ist mit einer Modellierung berechnet worden. Dabei sind die Fresnelverluste an dem Diamantfenster berücksichtigt worden, das das Beschleuni-

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

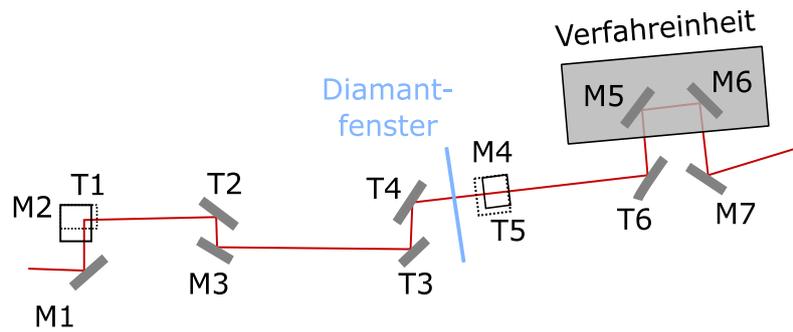


Abbildung 3.8.: Strahlführung der THz-Undulator Pulse. Die THz-Strahlung wird über mehrere Planspiegel (M1-M7) transportiert. Aufgrund seiner Divergenz wird die THz-Strahlung immer wieder über Toroidspiegel (T1-T6) refokussiert. Die Spiegel M5 und M6 bilden die Verzögerungseinheit. Durch ein Verschieben wird die relative Ankunftszeit der THz-Pulse in Bezug auf die XUV-Strahlung eingestellt [43].

gervakuum vom Experimentiervakuum trennt [103].

Die Pulslänge der emittierten Strahlung T liegt im Bereich von Femto- bis hin zu mehreren Pikosekunden. Sie ergibt sich aus der Frequenz und der Anzahl der Undulatorperioden $T = n\lambda_{ph}/c$. Aus diesem Grund ist diese abhängig von der fundamentalen Wellenlänge des Undulators λ_{ph} . Für eine Wellenlänge von $50\ \mu\text{m}$ und der Periodenanzahl von 10, wird eine Pulslänge von 1,7 ps erwartet [43].

Am Ende des Undulators werden die Elektronen durch einen Umlenkmagneten von der Strahlung separiert und entsorgt. Hier kommt es ebenfalls wieder zu Abstrahlung einer breitbandigen THz-Strahlung, der sogenannten *edge*⁵-Strahlung. Ihre Zentralwellenlänge liegt bei $200\ \mu\text{m}$ (1,5 THz), wobei die Bandbreite 100% beträgt und Pulsenergien von bis zu $10\ \mu\text{J}$ erreicht werden.

THz-Strahlführung

Die in dem Undulator erzeugte THz-Strahlung wird über einen Spiegel mit zentraler Apertur von der XUV-Strahlung getrennt und über eine separate Strahlführung zum Experimentierplatz B3 geleitet (siehe Abbildung 3.2). Aufgrund der starken Divergenz der THz-Strahlung ist es notwendig die THz-Strahlung auf dem Weg mehrmals zu refokussieren, weshalb neben Planspiegeln (M1-M7) auch mehrere Toroidspiegeln (T1-T6) zur Strahlführung integriert sind (siehe Abbildung 3.8). In die Strahlführung ist auch die Verzögerungseinheit für die THz-Pulse integriert. Sie besteht aus einem Toroid (T6) und drei planaren Spiegeln (M5, M6, M7). Durch das Verfahren der zwei Spiegel M5 und M6 kann die optische Weglänge und damit der zeitliche Abstand des THz-Pulses in Bezug auf den XUV-Puls eingestellt werden. In dem Experiment wurde eine minimale Schrittweite von $dx = 1\ \mu\text{m}$ gewählt. Das

⁵Edge: Englisch für Kante

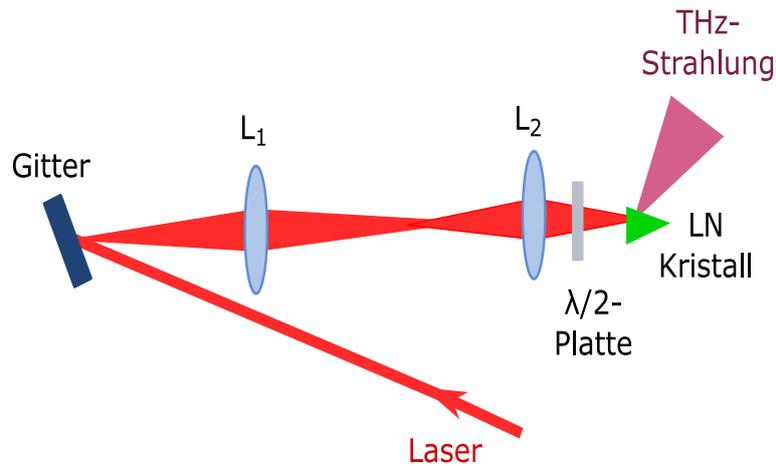


Abbildung 3.9.: Schematischer Aufbau der Laser-basierten LiNbO₃ THz-Quelle. Adaptiert aus [55].

entspricht einer zeitlichen Verschiebung von $dt = 2dx/c \approx 7$ fs. Ein Diamantfenster trennt das Beschleunigervakuum (10^{-9} mbar) von dem Vakuum der Experimentierkammer (10^{-7} mbar).

3.2.2. LiNbO₃-Kristall Quelle

Alternativ zum THz-Undulator besteht bei FLASH auch die Möglichkeit, eine Laser-basierte Quelle für die Erzeugung der THz-Pulse über nichtlineare Frequenzkonversion in einem LiNbO₃-Kristall zu nutzen. Hierbei wird der Kristall durch den optischen Laser von FLASH1 gepumpt. Im Gegensatz zu den Pulsen des THz-Undulators sind die THz-Pulse der Laser-basierten Quelle nicht mehr vollständig mit dem XUV-Puls synchronisiert. Der Pumplaser ist zwar mit dem FEL synchronisiert, allerdings fluktuieren die XUV-Pulse aufgrund des zeitlichen Jitters, was zur Folge hat, dass die relative Ankunftszeit zwischen dem XUV-Puls und dem THz-Puls von Schuss-zu-Schuss schwankt.

In Abbildung 3.9 ist der Aufbau der THz-Quelle schematisch dargestellt. Der optische Laser von FLASH1 erzeugt mit einer Repetitionsrate von 10 Hz Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm und Pulsdauer von ~ 80 fs. Die Pulsenergie beträgt 6,5 mJ. Um eine möglichst hohe Konversionseffizienz zu erreichen, nutzt die Quelle das Konzept der Pulsfrontverkipfung (vgl. Abschnitt 2.4.2). Dazu wird ein optisches Gitter mit (2000 Linien/mm) eingesetzt und der Laser mit einem $4f$ -Teleskop ($f_1 = 150$ mm, $f_2 = 75$ mm) verkleinert in einem Kristall abgebildet. Vor dem Kristall ist noch eine $\lambda/2$ -Platte installiert, wodurch die Pumpleistung reduziert werden kann. Die THz-Quelle erzeugt Pulse mit Pulsenergien von bis zu $15 \mu\text{J}$. Durch eine Fokussierung können damit Feldstärken von maximal 300 kVcm^{-2} erreicht werden [55]. Eine konkrete Charakterisierung der THz-Pulse, die für das hier vorgestellte

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

Experiment genutzt werden, kann durch das Streaking-Experiment vorgenommen werden. Die Ergebnisse dazu sind in Abschnitt 4.3 zu finden.

3.2.3. BNA-Kristall Quelle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die THz-Erzeugung durch optische Gleichrichtung in einem organischen BNA-Kristall untersucht. Es sollte geprüft werden, ob durch die Verwendung eines BNA-Kristalls THz-Pulse mit ausreichender Pulsenergien erzeugt werden können und dadurch Feldstärken realisiert werden können, die für die Auflösung des Streak-Experiments notwendig sind. Um THz-Pulse mit möglichst viel Energie zu erzeugen, sind die Untersuchung der Zerstörschwellen des Kristalls notwendig. Zudem sind die Strahleigenschaften der THz-Strahlung bestimmt und der Einfluss der Absorption der THz-Strahlung in Luft untersucht worden.

Als Pumplaser dient ein Ti:Saphir Laser. Dieser erzeugt Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm, 30 nm FWHM-Bandbreite und einer Pulsdauer von ~ 35 fs. Die Repetitionsrate beträgt 1 kHz und die Pulsenergie 3 mJ. Der THz-Erzeugung steht allerdings nicht die gesamte Energie des Lasersystems zur Verfügung. 70 % der Energie wird für ein anders Experiment (zur Erzeugung von Hohen Harmonischen) genutzt. Zudem gibt es Transportverluste vom Ausgang des Lasers bis zum Kristall. Somit stehen maximal 0,6 mJ für die THz-Erzeugung zur Verfügung.

Zerstörschwellen eines BNA-Kristalls

Der Aufbau für die Bestimmung der Zerstörschwellen ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Als Pumpquelle dient der Ti:Saphir Laser. Die Pulse werden über verschiedene Spiegel (S) von dem Laser zu einem BNA-Kristall geleitet. Die Versuche wurden in den bereits existierenden Aufbau der LiNbO_3 -Quelle integriert, daher führt der Strahlverlauf über mehrere Spiegel (S), welche für diese Messung jedoch keine Bedeutung haben. Ein Teleskop mit austauschbaren Linsen, L1 und L2, wird verwendet, um den Strahldurchmesser des Femtosekundenlasers anzupassen. Der Laserstrahl trifft unfokussiert auf den BNA-Kristall. Die Messungen wurden an unterschiedlichen 1-5 mm großen Kristallsplittern durchgeführt, die eine Dicke von 400 – 1000 μm aufweisen. Zur Bestimmung der Peakintensität bzw. des Photonенflusses wird die Laserleistung direkt vor dem Kristall mit einem Leistungsmessgerät bestimmt. Die Variation der Leistung erfolgt über eine fest im Kompressor des Lasers installierte $\lambda/2$ -Platte. Mit einem Chopperrad kann die Repetitionsrate des Laser von 1 kHz auf 100 Hz reduziert werden. Der BNA-Kristall wurde auf einem transparenten Klebestreifen auf einem Halter fixiert. Es hat sich gezeigt, dass der Klebestreifen die im Kristall erzeugte THz-Strahlung absorbiert. Daher ist zu beachten, dass sich der Klebestreifen auf der Seite des auftreffenden Lasers befindet

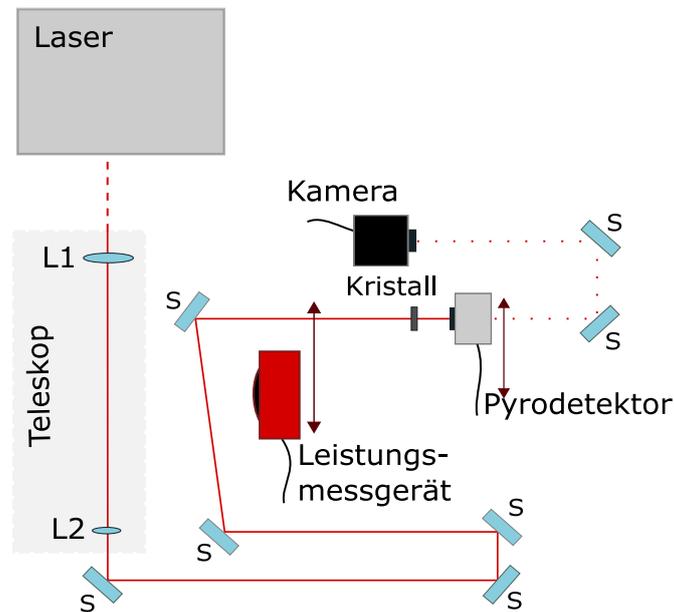


Abbildung 3.10.: Schematische Skizze des Aufbaus für die Bestimmung der Zerstörungsschwellen.

und die Austrittsfläche des Kristalls frei bleibt. Für die Detektion der austretenden Strahlung ist direkt hinter dem Kristall ein Pyrodetektor mit einer Detektorfläche von 5 mm positioniert. Durch einen Filter vor dem Detektor wird sichergestellt, dass das Messsignal des Pyrodetektors nicht durch das NIR-Licht des Lasers verfälscht wird. Der verwendete Filter besteht aus zwei Lagen eines Polymers, dessen Zusammensetzung nicht eindeutig bekannt ist. Für die Transmission der erzeugten Strahlung wurde ein Wert von 60 % gemessen. Die vollständige Absorption der NIR-Strahlung musste bei jeder Messung sehr akribisch geprüft werden, da es vorkommen konnte, dass sich während der Messung Löcher in den Filter brennen. Für die Messung des Strahlprofils der NIR-Pulse müssen der Kristall und der Pyrodetektor entfernt werden. Über zwei Spiegel wird der NIR-Laserstrahl zu einer CCD-Kamera geleitet und gegebenenfalls mit geeigneten ND-Filtern abgeschwächt.

Die Kristallsplitter wurden für jeweils 30 min mit dem Ti:Sa-Laser bestrahlt. Vor und nach der Bestrahlung des Kristalls wurden unter dem Mikroskop die eventuellen Schäden betrachtet. Neben der Variation des Photonenflusses durch Reduktion der Pulsenergie, werden auch Strahldurchmesser und Repetitionsrate des Lasers verändert. Während der Bestrahlung wurde mit dem Pyrodetektor die Energie der erzeugten THz-Strahlung gemessen. Das Signal wird zunächst in der Detektoreinheit Volt angegeben werden. Da die Frequenzen der im Kristall erzeugten THz-Strahlung

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

Schädigungsgrad	Beschreibung
I	optisch keine Schäden sichtbar, Pyrodetektorsignal konstant
II	optisch Schäden sichtbar, Pyrodetektorsignal konstant
III	optisch eindeutige Schäden sichtbar, kein Pyrodetektorsignal

Tabelle 3.2.: Beschreibung der beobachteten Schädigungsgrade.

nicht eindeutig bekannt sind und damit auch die Sensitivität des Detektors für diese, ist die Angabe der absoluten Energie nicht möglich. Eine Abschätzung der Energie folgt im anschließenden Abschnitt.

Um die Zerstörungsschwellen der Kristalle zu quantifizieren, wird eine Ordinalskala (I-III) für den Grad der Schädigung eingeführt. Die Kategorisierung der Grade ist in Tabelle 3.2 aufgelistet. Beispiele für die Einordnung der Kristallschäden in die Skala sind in Abbildung 3.11 gezeigt. Dabei sind in der linken Spalte (a) Fotografien der Kristalle vor der Bestrahlung zu sehen. Auf der rechten Seite sind dieselben Kristalle abgebildet, nachdem sie 30 min den Laserpulsen ausgesetzt worden sind, mit Ausnahme des Kristalls in (III). Dort konnte die Messung schon nach 5 min beendet werden, da der Kristall geschmolzen war. Dem Kristall in Abbildung (Ib) wurde ein Schädigungsgrad von I zugeordnet, er zeigt keine optisch sichtbaren Schäden und das Pyrodetektor Signal blieb während der Messung konstant. Der Kristall in (IIb) wird mit einem Schädigungsgrad von II kategorisiert. Obwohl das gemessene Pyrodetektor Signal unverändert bleibt, waren nach der Bestrahlung mit dem Laser thermische Schäden sichtbar. Es ist nicht auszuschließen, dass es nach längerer Bestrahlung ebenfalls zu einer Degradierung des Kristalls kommt, die sich in einer Abnahme der THz-Erzeugung widerspiegelt. Der Kristall in (IIIb) zeigt eindeutige thermische Schäden, ein Loch ist in den Kristall geschmolzen worden. Diesem gravierenden Schaden ist der Schädigungsgrad III zugeordnet worden. Als Zerstörungsschwelle werden zunächst Energieflüsse definiert, bei denen nur der Schädigungsgrad I auftritt. Es ist allerdings zu beachten, dass diese Werte nur für eine sehr kurze Bestrahlungszeit von 30 min keinen Effekt zeigten. Langzeiteffekte sind bei diesen Energieflüssen nicht auszuschließen.

Bei der Untersuchung der Zerstörungsschwellen zeigte sich schnell, dass neben dem Photonenfluss auch andere Parameter, wie die Strahlfläche $A = w^2\pi$, mit dem Strahlradius $w = w_{1/e^2}$ oder die Repetitionsrate des Lasers für die Wärmeentwicklung eine gravierende Rolle spielen. Die Grafik 3.12 zeigt die Messungen für vier verschiedene Konfigurationen aus Strahlfläche A und Repetitionsrate ν des Laser. Die Quadrate markieren die Messpunkte. Die Verbindungen der Punkte durch die gestrichelten Linien ist für eine klarere Übersicht eingefügt worden. In die Gra-

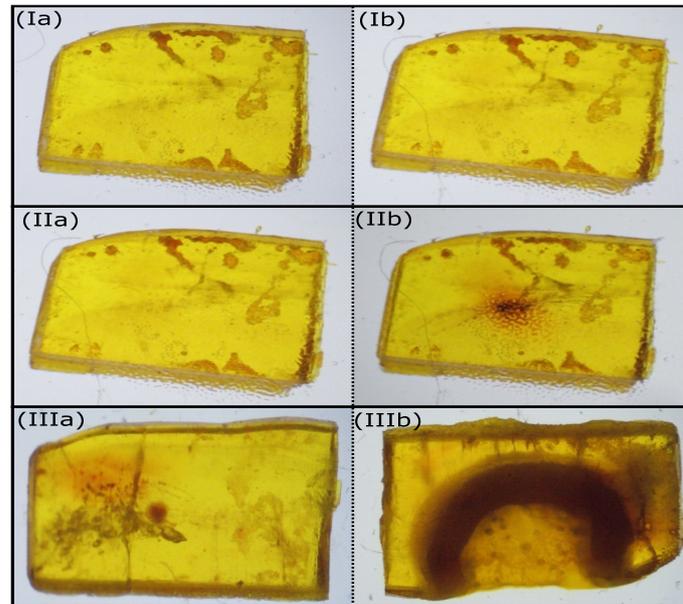


Abbildung 3.11.: Fotografien von Kristallen vor (linke Spalte *a) und nach (rechte Spalte *b) der 30 minütigen der Bestrahlung mit dem Ti:Saphir-Laser. Während Kristall I keine optischen Schäden aufweisen, zeigen Kristall II und III deutliche thermische Schäden, die durch die Laserpulse verursacht worden sind.

phik sind ebenfalls zwei Zerstörschwellen aus der Literatur eingetragen (Dreiecke). Es zeigt sich, dass je größer die bestrahlte Fläche auf dem Kristall und je kürzer der Abstand zwischen den Pulsen, desto niedriger ist die Zerstörschwelle. So treten Schäden des Grades II bei einer bestrahlten Fläche von $A \approx 75 \text{ mm}^2$ und $\nu = 1 \text{ kHz}$ bereits bei einem Energiefluss von $1,4 \text{ mJ/cm}^2$ auf. Bei weniger Pulsen pro Sekunde ($\nu = 100 \text{ Hz}$) und einem deutlich kleinerem Strahldurchmesser von $A \approx 1,5 \text{ mm}^2$ treten die Schäden Grad II erst bei einem Energiefluss von $\sim 25 \text{ mJ/cm}^2$ auf.

Mit Hilfe der Formel 2.44 kann die Laser-induzierte Temperaturänderung ΔT auf der Oberfläche des Kristalls bestimmt werden. Dafür muss allerdings die Bedingung gelten, dass der Strahlradius w größer als die Absorptionslänge $d = 1/\alpha$ ist (siehe Abschnitt 2.4.2). Für einen BNA-Kristall ist in der Literatur ein Absorptionskoeffizient von $\alpha_{800\text{nm}} \sim 4,3 \text{ cm}^{-1}$ zu finden [131]. Dieser Wert gilt allerdings nur für einen Energiefluss $\lesssim 1 \text{ mJ/cm}^2$. Bei höheren Flüssen nimmt die Absorption nichtlinear zu, was durch die Multiphotonenabsorption im Kristall erklärt werden kann [144]. Die Wärmeleitfähigkeit von BNA wird in [144] mit $\kappa_{BNA} = 0,18 \text{ W/(mK)}$ abgeschätzt. Für den Fall von $A \approx 75 \text{ mm}^2$, $\nu = 1 \text{ kHz}$ (rote Messpunkte in Grafik 3.12) kann so für den letzten Datenpunkt eine Temperaturerhöhung von $\Delta T \approx 83 \text{ }^\circ\text{C}$ berechnet werden. Durch die Laser-induzierte Temperaturerhöhung ist es plausibel, dass die Schmelztemperatur von $T_s \approx 104 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht wird und der Kristall schmilzt. Für

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

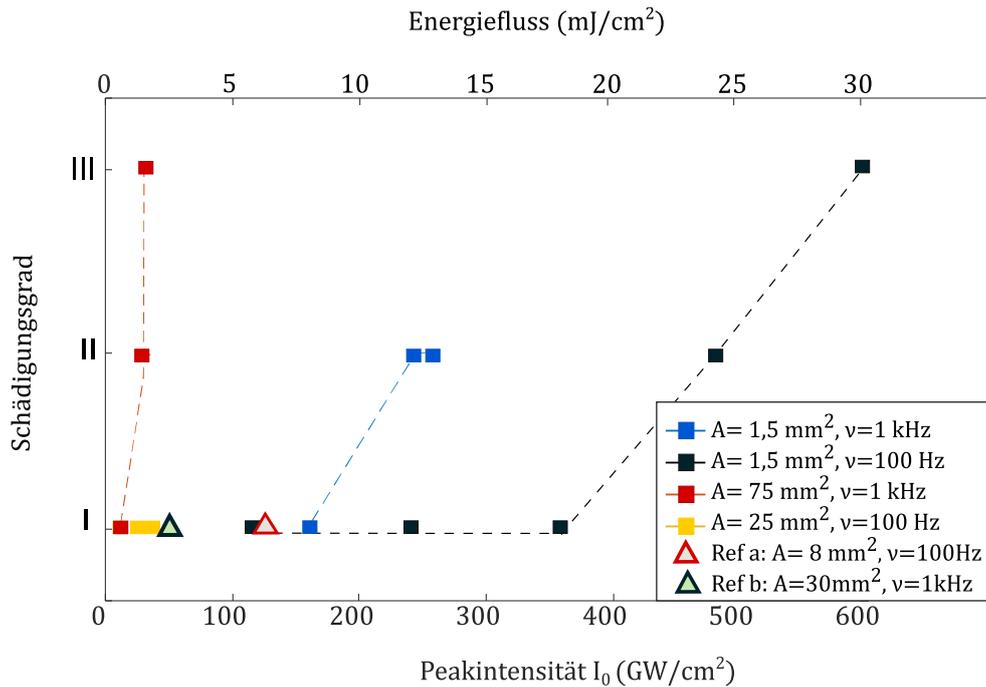


Abbildung 3.12.: Die Grafik zeigt die ermittelten Schädigungsgrade (I,II,III) der Kristalle in Abhängigkeit der Peakintensität bzw. des Energieflusses des Pumplasers. Neben der Laserintensität wurden die Parameter der Laserstrahlgröße A und der Repetitionsrate ν geändert. Als Schädigungsschwelle werden hier Werte definiert, bei denen der Schädigungsgrad I auftritt. Zum Vergleich sind Zerstörschwellen von zwei Referenzen eingetragen. Referenz a: 6 mJ/cm^2 für (50 fs, 800 nm, 100 Hz, $A \approx 7 \text{ mm}^2$) [125] Referenz b: 2 mJ/cm^2 bei (100 fs, 800 nm, 1 kHz, $A \approx 30 \text{ mm}^2$) [144].

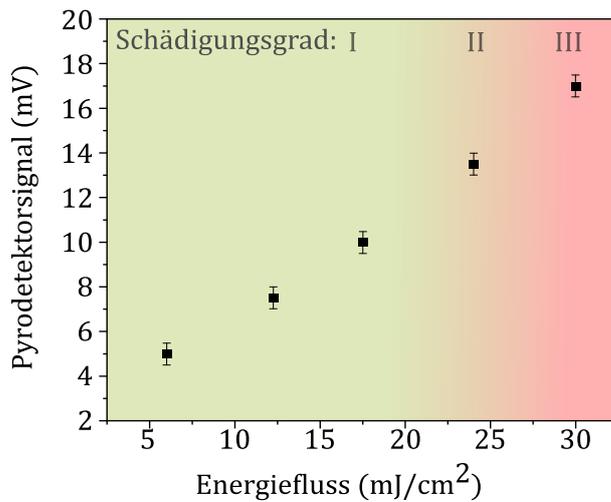


Abbildung 3.13: Das gemessene Pyrodetektorsignal der erzeugten THz-Strahlung eines BNA-Kristalls in Abhängigkeit von der Peakintensität des Pump lasers. Bei der Messung beträgt die Pumpstrahlgröße $A = 1,5 \text{ mm}^2$ und die Repetitionsrate des Pump lasers $\nu = 100 \text{ Hz}$.

die anderen Fälle lässt sich die Temperaturänderung durch die Gleichung 2.44 nicht abschätzen, da hier $w \gg d$ nicht mehr gültig ist.

Für die Datenreihe mit $A \approx 1 \text{ mm}^2$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ (schwarz) zeigt die Abbildung 3.13 das gemessene Pyrodetektorsignal in Abhängigkeit der Peakintensität. Das Pyrodetektorsignal ist proportional zur Pulsenergie. Es soll angemerkt werden, dass der maximal gemessene Detektorwert für die gleichen Laser-Parameter von Kristall zu Kristall variiert. Da es sich bei den verwendeten Kristallen um Bruchstücke handelt, die in der Fertigung abfielen, wird vermutet, dass die Qualität der Kristalle unterschiedlich und nicht optimal ist. Bei dem Kristall der präsentierten Messung lag der maximale Wert, bei dem der Kristall nicht schmolz, bei $\sim 15 \text{ mV}$ ($f \approx 25 \text{ mJ/cm}^2$). Aus der Kurve des THz-Signals geht hervor, dass die THz-Erzeugung noch nicht gesättigt ist. Eine Erhöhung des Energieflusses führte zum Schmelzen des Kristall. Hier zeigt sich, dass der limitierende Faktor die Laser-induzierte Temperaturerhöhung ist, die verantwortlich ist für die niedrigen Zerstörschwellen. Eine Möglichkeit die Wärmeentwicklung zu reduzieren, ist den Kristall in Kontakt mit Saphir zu bringen. Durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit würde die Temperaturerhöhung reduziert werden. Experimente mit Saphir als Kontaktmedium sind in dieser Arbeit nicht umgesetzt worden. In [144] konnte durch dieses Prinzip die Zerstörschwelle von BNA um einen Faktor drei erhöht werden.

Abschätzung Pulsenergie Wie bereits erwähnt, kann die Energie der erzeugten Strahlung, die von dem Pyrodetektor gemessen wird, nicht absolut angegeben werden. Da das Frequenzspektrum der THz-Strahlung nicht gemessen worden ist, kann die Detektorsensitivität nicht eindeutig bestimmt werden. Jedoch sollte das Frequenzspektrum der untersuchten BNA-Kristalle vergleichbar zu Frequenzspektren aus der Literatur sein. In Abbildung 3.14 sind zwei Frequenzspektren von BNA-

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

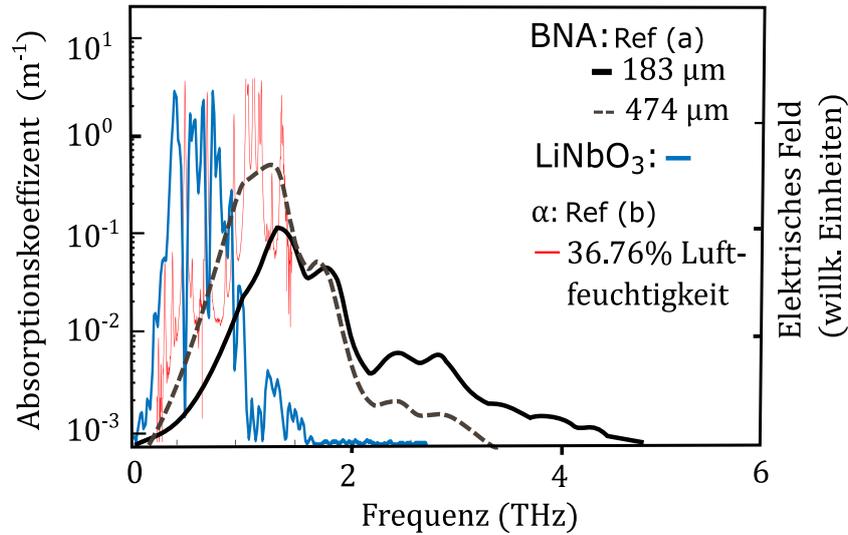


Abbildung 3.14.: Erwartete Frequenzspektren für BNA-Kristalle mit unterschiedlicher Dicke entnommen aus Referenz (a):[131]. Zum Vergleich ist ein Frequenzspektrum einer LiNbO₃-Quelle abgebildet. Die Absorptionskoeffizienten für THz-Strahlung in Bereich von 0,3–1,5 THz in Luft für einer Luftfeuchtigkeit von 36,76 % sind entnommen aus Ref(b): [127].

Kristalle für unterschiedliche Dicken dargestellt. Die Spektren sind [131] entnommen und wurden durch eine EO-Sampling Messung bestimmt. Es handelt sich um ein breitbandiges Spektrum im Frequenzbereich zwischen 1-4 THz, durch die Dicke der Kristalle können die Amplituden der jeweiligen Frequenzen moduliert werden. Zum Vergleich ist in blau das Frequenzspektrum einer LiNbO₃-Quelle gezeigt, die bereits im Labor existiert. Die Zentralfrequenz liegt hier bei 0,8 THz. Das Spektrum stammt ebenfalls aus einer EO-Sampling Messung. Um den Messaufbau zu erreichen, muss die THz-Strahlung ~ 1 m Wegstrecke von der Quelle zum EO-Sampling Aufbau an Luft zurücklegen. Aus diesem Grund weist das Spektrum Absorptionslinien auf. In rot sind die Absorptionskoeffizienten von Luft mit einer rel. Luftfeuchtigkeit von 36,76 %⁶, im Bereich von 0,3 – 1,5 THz dargestellt, die aus [127] entnommen worden sind und mit den Lücken im Spektrum des LiNbO₃-Kristall gut übereinstimmen. Für den LiNbO₃-Kristall werden direkt hinter der Quelle gewöhnlich Pyrodetektorwerte im Bereich von 500-800 mV erreicht. Für die LiNbO₃ erzeugten THz-Pulse ist der verwendete Pyrodetektor mithilfe eines geeichten Pyrodetektors kalibriert worden, wodurch ein Umrechnungsfaktor von $F_k = (1,4 \pm 0,2) \text{ nJ/mV}$ bestimmt worden ist⁷. Somit ergeben sich für die LiNbO₃-Quelle Pulsenergien von $\sim 1,1 \mu\text{J}$, was zu einer Energiekonversion von 0,13 % für die LiNbO₃ THz-Quelle führt.

⁶Der Wert entspricht in etwa der rel. Luftfeuchtigkeit im Labor

⁷Die Kalibration mit einer THz-Streak-Kamera führte zu einem ähnlichen Wert von $F_k = 1,2 \text{ nJ/mV}$ [17]

Wie in der Graphik 3.13 zu sehen ist, liegen die gemessenen Pyrodetektorwerte für den BNA-Kristall im Bereich von wenigen mV. Diese Werte sind ebenfalls direkt hinter dem Kristall aufgenommen worden. Bei der Annahme, dass die Frequenzspektren der individuellen BNA-Kristalle nicht stark voneinander abweichen und dass der Pyrodetektor im Bereich von 0-4 THz gleich sensitiv ist, kann die maximal gemessene Energie unter der Berücksichtigung der Filtertransmission ($T = 0,6$) mit $E = 1,4 \text{ nJ/mV} \cdot 14 \text{ mV}/0,6 \approx 32 \text{ nJ}$ abgeschätzt werden, hierbei liegt der Energiefluss bei 25 mJ/cm^2 . Dies entspricht einer Energiekonversion von $0,04\%$. In der Literatur wird eine Pulsenergie von 540 nJ bei einem Energiefluss von $5,3 \text{ mJ/cm}^2$ angegeben, was einer Energiekonversion von $0,25\%$ entspricht [125]. Die hier abgeschätzte Energiekonversion der BNA-Kristall Quelle liegt somit deutlich unter der Effizienz, die in der Literatur für eine BNA-Kristall Quelle dokumentiert ist. In Bezug auf die absolute erzeugte Pulsenergie liegt der hier bestimmte Wert eine Größenordnung unter dem Literaturwert. Berücksichtigt man das unterschiedliche Größenverhältnis zwischen den bestrahlten Flächen $A_{Lit}/A \approx 5,3$, reduziert sich die Abweichung auf einen Faktor 3. Es konnte nicht geklärt werden, ob hier tatsächlich so geringe Energien erzeugt worden sind oder die Kalibrierung des Pyrodetektors nicht stimmt.

Durch den Abgleich zwischen den Absorptionskoeffizienten von Luft mit $36,78\%$ (rote Kurve, siehe Anhang A.1) und den im BNA-Kristall erzeugten THz-Frequenzen (schwarze Kurven) aus Abbildung 3.14 wird schnell deutlich, dass die dominantesten Frequenzen zwischen 1-2 THz die größten Absorptionskoeffizienten besitzen. Diese überschreiten teilweise den messbaren Bereich von $\alpha \lesssim 4 \text{ m}^{-1}$ [127]. Auch im Bereich $> 2 \text{ THz}$, welcher hier nicht mehr dargestellt ist, weist Wasser viele Absorptionslinien auf. Somit liegt es nahe, dass der Transport der Strahlung von der Quelle zum Experiment durch Luft zu weiteren Verlusten an Energie führen wird. Im folgenden Abschnitt werden nun die Messungen vorgestellt, bei denen die Divergenz und Absorption der erzeugten THz-Strahlung von Luft untersucht werden.

Strahldivergenz und THz-Absorption in Luft

Nach der Erzeugung der THz-Strahlung im BNA-Kristall muss diese über geeignete Optiken zum Experiment transportiert werden. THz-Strahlung ist für das menschliche Auge nicht sichtbar und THz-Kameras sind oft zu groß für die hier verwendeten Aufbauten. Daher erfolgt eine Strahlverfolgung über die Detektion des Signals mit einem Pyrodetektor. Die Divergenz der im BNA-Kristall erzeugten THz-Strahlung wird mit Hilfe von zwei Iris-Blenden vermessen. Die Abbildung 3.15 a) zeigt den Aufbau im Detail. Der Laser trifft unfokussiert auf den BNA-Kristall. Bei der Messung beträgt die Strahlgröße $A = 1,5 \text{ mm}^2$. Um unterhalb der Schädigungsschwelle

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

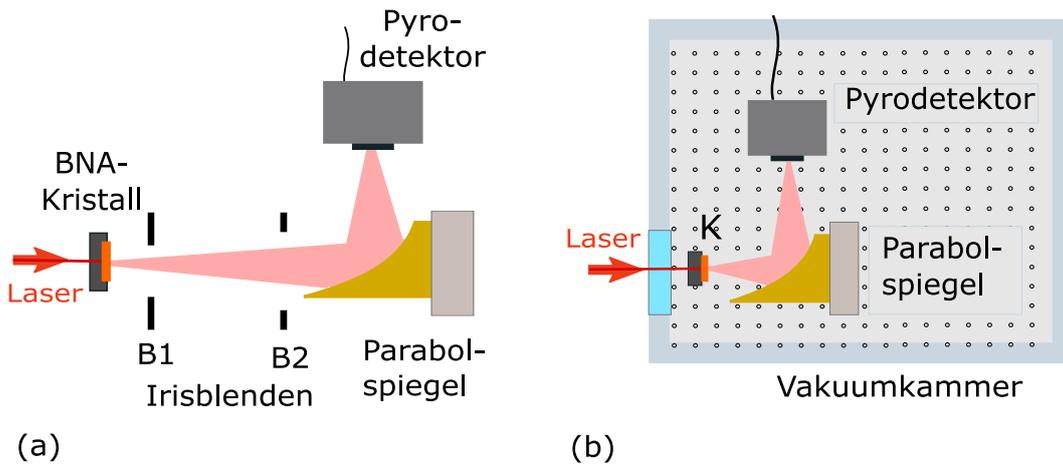


Abbildung 3.15.: Schematische Skizzen der Aufbauten für die Bestimmung der Divergenz der THz-Strahlung (a) und die Messung des Einflusses der Luftabsorption der THz-Strahlung (b).

zu bleiben, wurde für den Pumplaser eine Repetitionsrate $\nu = 100$ Hz und ein Energiefluss von ≈ 20 mJ/cm² gewählt. Das Messsignal des Pyrodetektors direkt hinter dem Kristall beträgt 15 mV. Die Blende B1 mit einer maximalen Aperturöffnung von $d = 2,5$ cm ist im Abstand von ~ 80 mm hinter dem Kristall positioniert. Der Abstand der Blende B2 ($d = 5$ cm) zum Austrittspunkt der Strahlung beträgt ~ 300 mm. Über eine Parabel mit $f = 100$ mm, welche im Abstand von ~ 340 mm in Bezug auf den Kristall steht, wird die Strahlung auf einen Pyrodetektor mit einer Detektorfläche 5 mm fokussiert. Der Detektor wird dort positioniert, wo ein maximales Signal gemessen wird. Das Maximum von 3 mV wird in einem Abstand von 44 cm zum Kristall gemessen. Über das Messsignal des Pyrodetektors wird sichergestellt, dass die Irisblenden die Strahlung bereits durch ihre geöffneten Aperturen blocken. Durch das Schließen der Blende B2 kann überprüft werden, dass die Parabel mittig getroffen wird und es nicht zum Abschneiden und zu damit Strahlverlusten kommt.

Die Blenden werden jeweils soweit geschlossen, dass sich das Pyrodetektorsignal halbiert. Für die Blende B1 entspricht das einer Öffnung von $d_{FWHM,1} = 7$ mm. Somit ergibt sich über den Abstand der Blende zum Kristall ein halber Öffnungswinkel $\Theta/2 \approx 4^\circ$. Das Ergebnis wird durch die Messung mit der zweiten Blende B2 bestätigt. Hier wird bei einer Öffnung von $d_{FWHM,2} = 22$ mm das Pyrodetektorsignal halbiert, was ebenfalls einem halben Öffnungswinkel von $\Theta/2 \approx 4^\circ$ entspricht. Im späteren Verlauf wurde die Messung für einen anderen Kristallsplitter wiederholt. Auch hier wurde ein ähnlicher Divergenzwinkel gemessen. Durch einen einfachen Ansatz kann der Beugungswinkel $\Theta/2 \approx \arcsin(\lambda/D)$ aus Quellgröße D und Wellenlänge λ abgeschätzt werden, wobei der Laserstrahldurchmesser hier als Quellgröße genutzt wird. So ergibt sich für die hier gewählte Quellgröße

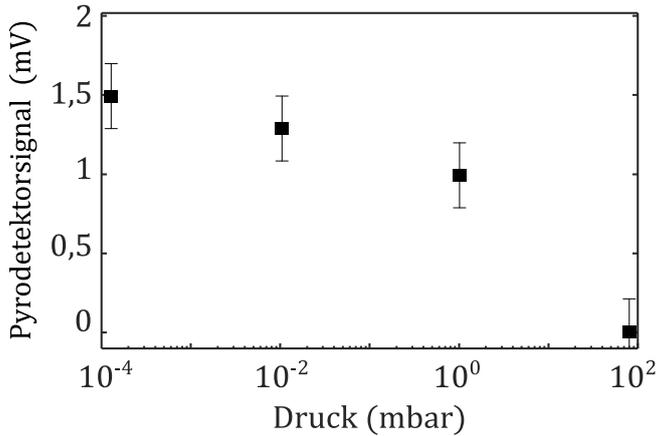


Abbildung 3.16: Pyrodetektorsignal der erzeugten THz-Strahlung in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks.

und einer mittleren Frequenz von 2 THz $\Theta/2 \approx 7^\circ$. Werte von $\Theta/2 \approx 4^\circ$ werden bei Frequenzen $> 3,5$ THz erreicht werden. So liegt der gemessene Divergenzwinkel in der richtigen Größenordnung, ist jedoch nur für höhere Frequenzen plausibel. Die genaue Bestimmung des erzeugten Frequenzspektrums durch ein EO-Sampling konnte auf Grund der hohen Strahlverluste nicht durchgeführt werden. Darauf soll im Folgenden weiter eingegangen werden.

Auffällig bei der Messung des Divergenzwinkels ist der hohe Strahlverlust von 80 % auf einer Strecke von 44 cm von dem Kristall zum Detektor. Durch die gemessene Divergenz sollte zumindest für die höheren Frequenzen auszuschließen sein, dass die Strahlgröße die Optikfläche überschreitet und so Strahlung verloren geht. Jedoch befindet sich der Versuchsaufbau an Luft. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, weist das in der Luft enthaltene Wasser eine Vielzahl von Absorptionslinien im niedrigeren THz-Bereich auf. Die Größenordnung der Absorptionskoeffizienten variiert sehr stark für die jeweiligen Frequenzen. Da die emittierten Frequenzen des untersuchten Kristalls nicht eindeutig bekannt sind, kann nur grob abgeschätzt werden, ob der Strahlverlust von 80 % auf eine Absorption zurück zu führen ist. Über das Lambert-Beer'sche-Gesetz lässt sich der mittlere Absorptionskoeffizient gemäß

$$\alpha = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)/x = -\ln\left(\frac{3}{15}\right)/0,44 \text{ m} \approx 3,5 \text{ m}^{-1}$$

berechnen. Dieser Wert liegt durchaus in der richtigen Größenordnung. Eine Reduktion der Luftfeuchtigkeit durch eine Einhausung und Flutung des Aufbaus mit Stickstoff führte nicht zur Erhöhung der Absorptionslänge. Um zu überprüfen, ob der große Verlust prinzipiell durch Absorption zu erklären ist, wird das Pyrodetektorsignal eines BNA-Kristalls bei geringen Drücken in einer Vakuumkammer überprüft. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.15(b) präsentiert. Der BNA-Kristall ist auf einem Halter in einer Vakuumkammer, in der ein Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar vorherrscht, positioniert. Der Laser mit $\nu = 100 \text{ Hz}$, $A = 2,6 \text{ mm}^2$ und

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

$F = 5 \text{ mJ/cm}$ gelangt durch ein Eintrittsfenster in die Kammer und trifft unfokussiert auf den BNA-Kristall. Das Messsignal der THz-Strahlung direkt hinter dem Kristall beträgt $3,5 \text{ mV}$. Ein Parabolspiegel mit $f = 100 \text{ mm}$ fokussiert die Strahlung auf einen Pyrodetektor, dessen Detektorfläche $d = 5 \text{ mm}$ beträgt. Der Detektor ist in der x-,y- und z-Achse motorisiert, sodass er in der Vakuumkammer bewegt werden kann. Die Abbildung 3.16 zeigt das Pyrodetektorsignal in Abhängigkeit des Druckes. Bei einem Anfangsdruck von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ wird im Fokus der Parabel ein Pyrodetektorsignal von $1,5 \text{ mV}$ gemessen. Über das Belüftungsventil wird nun Luft in die Kammer gelassen. Bereits bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ beginnt das gemessene THz-Signal kleiner zu werden. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^2 \text{ mbar}$ ist bereits kein Signal mehr aus dem Rauschen messbar. Durch Verschieben des Pyrodetektors wird sichergestellt, dass der Signalverlust nicht durch die räumliche Verschiebung der Komponenten während des Belüftungsvorgangs verursacht worden ist. Dies ist nicht der Fall, es konnte kein Signal mehr gefunden werden. Die Messung zeigt deutlich, dass die Absorption der Strahlung in Luft nicht außer Acht gelassen werden kann.

Zusammenfassung

Die hier gewonnenen experimentellen Erkenntnisse zeigen die Schwierigkeiten auf, einen BNA-Kristall als THz-Quelle für eine Streaking-Kamera zu nutzen. In den vorgestellten Versuchen wurden die bereits in der Literatur bekannte geringe Zerstörschwelle des BNA-Kristall von wenigen mJ/cm^2 bestätigt. Durch die durchgeführte Zerstörschwellenbestimmung in Abhängigkeit von Laserstrahlgröße und Repetitionsrate wird weiter deutlich, dass die Zerstörschwellen stark von den Laserparametern abhängen. Die Messungen zeigen, dass eine Erhöhung des Strahlradius zu niedrigeren Zerstörschwellen führt. Die Reduktion der Repetitionsrate kann die Zerstörschwelle wiederum erhöhen. So liegt die Zerstörschwelle für die hier kleinste Strahlgröße $A \approx 1,5 \text{ mm}^2$ und der niedrigsten Repetitionsrate $\nu = 100 \text{ Hz}$ bei ungefähr 17 mJ/cm^2 . Für $A \approx 75 \text{ mm}^2$ und $\nu = 1 \text{ kHz}$ sollten die Energieflüsse von $1,4 \text{ mJ/cm}^2$ nicht überschreiten, um thermische Schäden des Kristalls zu verhindern. Es soll angemerkt werden, dass diese Schwellen nur für die hier vorliegenden experimentellen Bedingungen gelten. Für jede Konfiguration von Laserparametern, Dimension des Kristalls und Umgebungsbedingungen sollten die Zerstörschwellen individuell bestimmt werden. Die geringen Pumpenergien führten zu kleinen Signalwerten des Pyrodetektors. Einer Abschätzung nach zufolge konnten nur THz-Pulsenergien im Bereich von 30 nJ bei einer Pumpenergiedichte von 20 mJ/cm^2 erzeugt werden, was einer Effizienz von $0,04 \%$ entspricht. Dieses Ergebnis liegt weit unter der Effizienz von $0,25 \%$ für eine BNA-Kristall, die in der Literatur dokumentiert ist [125], wodurch mit Energiedichten von $5,3 \text{ mJ/cm}^2$ eine maximale

THz-Pulsenergie von 540 nJ erzeugt wird. Sie liegt auch unterhalb der Effizienz einer Lithiumniobat-Kristall THz-Quelle von 0,14 %, wodurch THz-Pulsenergien von 1 μ J werden.

Ein zweiter wichtiger Faktor, der die Handhabung der THz-Strahlung hier erschwert, ist die hohe Absorption der THz-Strahlung in Luft. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 % beträgt die Absorptionslänge $d = \alpha^{-1} \approx 0,3$ m. Aufgrund der geringen Pulsenergien und der hohen Absorption der THz-Strahlung in Luft konnte die Strahlung nicht in den vorhandenen EO-Sampling Aufbau transportiert werden. Die Messung des Frequenzspektrums der erzeugten Strahlung durch eine EO-Sampling Messung ist, daher in diesem Aufbau nicht möglich gewesen. Über die Bestimmung des Divergenzwinkels ist eine Zentralfrequenz von 3,5 THz abgeschätzt worden. Auch eine THz-Streaking Messung konnte nicht durchgeführt werden, da es aufgrund der Absorption und der geringen Energien nicht möglich war, die THz-Strahlung in die Wechselwirkungszone des Experiments zu transportieren.

3.3. THz-Streak-Kameras

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Aufbauten der zwei THz-Streak Kameras vorgestellt, die für die Messungen verwendet worden sind.

3.3.1. Streak-Kamera an PG01

Die Streak-Kamera für die Pulslängenbestimmung der FLASH1 Pulse steht an der Strahlführung PG⁸ bei FLASH. Die PG Strahlführung von FLASH1 bietet die Möglichkeit, die nullte und die höheren Ordnungen des Monochromatorgitters gleichzeitig zu nutzen. So steht die nullte Beugungsordnung (PG01-Zweig) des FEL Strahls der THz-Streak-Kamera zur Verfügung, während im PG02-Zweig die höheren Beugungsordnungen für weitere Analysen, wie die Messung des Wellenlängenspektrums des XUV-Pulses, simultan genutzt werden können. Der experimentelle Aufbau der THz-Streak-Kamera ist [55] entnommen und ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Das Experiment besteht aus einem in drei-Achsen (xyz) beweglichen Gestell, einer Gewindeplatte für die THz-Optiken und einer UHV-Kammer .

Ein Toroidspiegel mit $f = 500$ mm fokussiert die FEL-Pulse mit ($E_{ph} = 182,3$ eV) durch ein 3 mm Loch des Parabolspiegels in die Wechselwirkungszone. Bei Bedarf kann die Intensität der XUV-Pulse durch Blenden mit unterschiedlicher Größe, die in den Strahlengang gebracht werden, verändert werden. Die Fokusgröße der XUV-Pulse beträgt $\sim 300 \mu\text{m}$ (FWHM). Das Targetgas Krypton wird über eine Gasdüse injiziert. Der Hintergrunddruck in der Kammer beträgt $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Der Gasfluss ist so eingestellt worden, dass Raumladungseffekte vermieden werden. Die THz-Pulse, die in einem LiNbO₃-Kristall durch optische Gleichrichtung erzeugt worden sind, werden über zwei Parabolspiegel in die Wechselwirkungszone gebracht. Der erste Parabolspiegel PR₁ mit $f = 152,4$ mm kollimiert die aus dem Kristall austretende divergente Strahlung. Um mögliche Verlust durch Absorption in der Luft zu minimieren, ist die Strahlführung der THz-Pulse von der Quelle (Kristall) bis zur Wechselwirkungszone so kurz wie möglich gehalten worden. Der 90° Parabolspiegel (PR₂) mit einer Fokallänge $f = 101,6$ mm fokussiert die THz-Pulse in der Wechselwirkungszone, wo sie mit den XUV-Pulsen überlagern. Die Fokusgröße der THz-Strahlung ist mit $FHWM \approx 2,1$ mm wesentlich größer als der Fokus der XUV-Pulse. Für die Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Überlagerung zwischen den XUV- und THz-Pulsen wurden ein YAG:Ce⁹-Schirm und eine schnelle Photodiode genutzt während die Größe des THz-Pulses mit einer pyroelektrischen Kamera bestimmt worden ist. Um eine mögliche Verbreiterung der Elektronenpeaks im Energiespektrum durch die Gouy-Phase zu vermeiden, befindet sich

⁸PG: plane-grating monochromator beamline

⁹YAG:Ce: Cerium-dotiertes Yttriumaluminiumgranat, Leuchtstoff

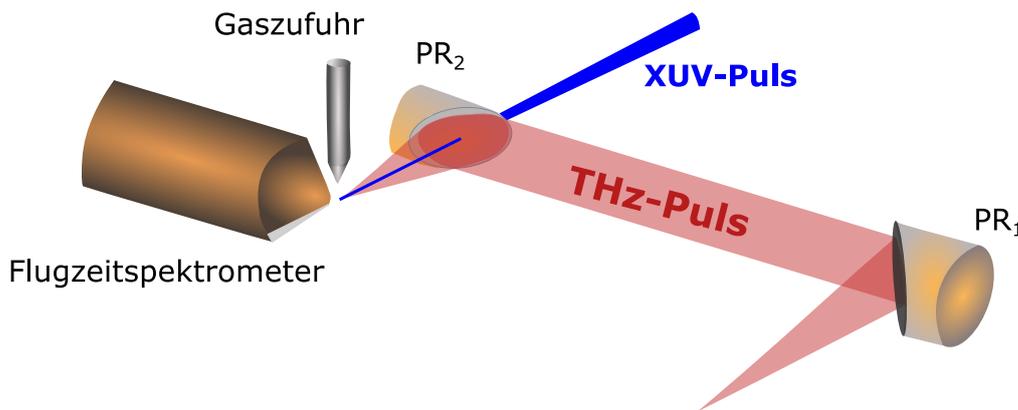


Abbildung 3.17.: Experimenteller Aufbau der THz Streak-Kamera an der PG0 Strahlführung bei FLASH1 [55].

die Wechselwirkungszone nicht direkt im THz-Fokus. Die Wechselwirkungszone ist durch die Positionierung von Flugzeitspektrometer und Gasdüse ~ 6 mm vom THz-Fokus entfernt gelegt worden. Die kinetischen Energien der freien Elektronen werden mit einem Elektronen Flugzeitspektrometer (TOF¹⁰) gemessen, das auf einen drei-Achsen Manipulator montiert ist, wodurch die genaue Positionierung in Bezug auf die Wechselwirkungszone ermöglicht wird. Das Flugzeitspektrometer ist parallel zur Polarisation des THz-Pulses ausgerichtet.

3.3.2. Streak-Kamera an BL3

Für die Messung von Lebensdauern von resonant angeregtem HCl werden die XUV-Pulse von FLASH1 mit den im Undulator erzeugten THz-Pulsen überlagert. Die von FLASH zur Verfügung gestellten XUV-Pulse erreichen über die FLASH1 Strahlführung BL3 den Experimentierplatz. Dort befindet sich die Messkammer, deren Aufbau schematisch in Abbildung 3.18 dargestellt ist. Die ankommenden XUV Pulse werden mithilfe eines Cr/C¹¹-Mehrschichtspiegels mit einer Brennweite von 2 m in die Wechselwirkungszone fokussiert. Der Spiegel weist für die Wellenlänge von 6,19 nm (200,3 eV) eine Peak Reflektivität von 15 % auf. Die Motorisierung des Fokussierspiegels ermöglicht die Strahljustierung im Vakuum. Durch die Verfahrbarkeit in z-Richtung (Strahlrichtung) lässt sich die zeitliche Überlagerung zwischen dem XUV-Puls und dem THz-Puls einstellen. Der Fokus des XUV-Pulses wird mit Hilfe eines Phosphor beschichteten Schirms und einer Kamera vermessen, wobei der Schirm über einen Manipulator in die Wechselwirkungszone gefahren werden kann und die Kamera außen an der Vakuumkammer angebracht worden ist. Die Halbwertsbreite des XUV-Fokus in der Wechselwirkungszone beträgt 100 μ m. Durch ver-

¹⁰TOF: Englisch für time-of-flight

¹¹Cr/C: Chrom/Kohlenstoff

3. Experimentelle Aufbauten und ihre Charakterisierung

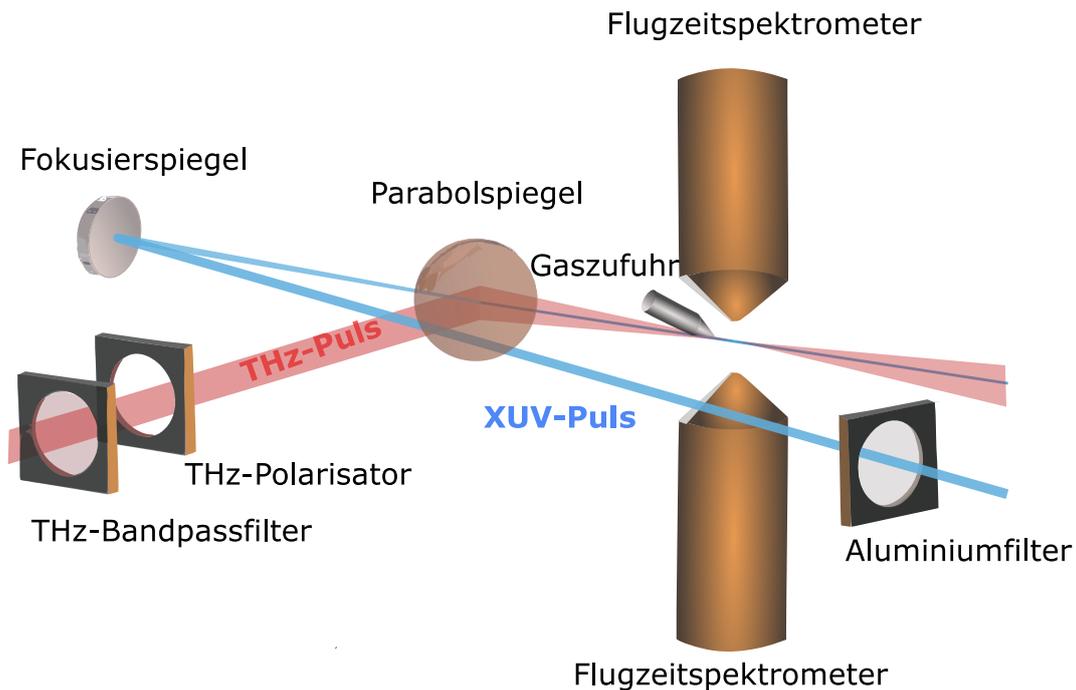


Abbildung 3.18.: Schematischer Aufbau der Streak-Kamera an BL3 nach [37].

schiedene Blendengrößen, die in den Strahlweg des XUV-Pulses eingebracht werden können, kann die Intensität der XUV-Pulse im Fokus variiert werden.

Die im Undulator erzeugten THz-Pulse gelangen aus der Strahlführung durch das Diamantfenster in die Experimentierkammer (siehe dazu Abbildung 3.8). Um unerwünschte höhere Frequenzen des THz-Pulses herauszufiltern und so das elektrische Feld zu glätten, passieren die THz-Pulse zunächst einen Bandpassfilter. Die im Experiment vertikale Polarisation der THz-Strahlung lässt sich durch einen Drahtgitterpolarisator bei Bedarf optimieren. Danach werden die THz-Pulse durch einen 90°-Parabolspiegel mit einer Brennweite von $f = 200$ mm umgelenkt und in der Wechselwirkungszone fokussiert. Die Aperturöffnung von 2 mm im Zentrum des Parabolspiegels, durch die der XUV-Puls verläuft, ermöglicht eine kollineare Überlagerung des beider Pulse. Die Polarisation der XUV-Strahlung steht senkrecht zu der des THz-Feldes.

Die zu untersuchenden Krypton-Atome und HCl-Moleküle werden jeweils in Gasform über eine gepulste Düse (Parker Series 9 solenoid valve) zur Verfügung gestellt. Über die Öffnungsdauer und die Verzögerung des Öffnungsimpulses in Bezug auf den XUV-Puls lässt sich die optimale Gasdichte in der Wechselwirkungszone einstellen. Diese muss so gering sein, dass Raumladungseffekte der emittierten Elektronen vermieden werden. Die Position der Düse lässt sich ebenfalls über die Motorisierung der drei Raumrichtungen einstellen.

Für die Messung der kinetischen Energien der Elektronen werden zwei Flugzeitspek-

trometer mit einer Eintrittsöffnung von 4 mm verwendet. Diese sind so angeordnet, dass sie gegenüber und parallel zur Polarisationssebene des THz-Feldes stehen.

3.3.3. Flugzeitspektrometer

Mithilfe eines Flugzeitspektrometers wird die Flugzeit der Elektronen gemessen. Über den Zusammenhang zwischen der Flugzeit und der definierten Flugstrecke kann so indirekt die kinetische Energie der Elektronen bestimmt werden. Das Flugzeitspektrometer besteht aus einem Flugrohr, sechs elektrostatischen Linsen und einem Detektor. Durch die elektrostatischen Linsen werden die eintretenden Elektronen kollimiert und treffen dann nach durchlaufen einer Driftstrecke auf den Detektor auf. Dieser besteht aus zwei Mikrokanalplatten (MCPs¹²) und einer Anode, an denen eine Spannung anliegt. Durch das Auftreffen eines Elektrons werden in den Kanälen bis zu 10^7 Sekundärelektronen erzeugt, die durch die angelegte Abziehspannung schließlich zur Anode beschleunigt werden. Der Anodenstrom wird über einen Hochspannungskondensator ausgekoppelt, verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt, welches von einem Oszilloskop aufgezeichnet wird. Das Spektrometer mit seiner Eintrittsöffnung von ~ 4 mm befindet sich im Abstand von circa ~ 5 mm von der Wechselwirkungszone entfernt. Das Flugzeitspektrometer kann nur Elektronen erfassen, die innerhalb eines gewissen Akzeptanzwinkels das TOF erreichen. Laut Simulationen beträgt der Akzeptanzwinkel ungefähr 16° [37]. Zudem misst das TOF-Spektrometer mit maximaler Auflösung nur Energien in einem gewissen Energiebereich sodass nicht alle Energien gleich gut transmittiert werden können. Durch das Anlegen einer Retardierungsspannung an das Flugrohr können die Elektronen zusätzlich abgebremst oder beschleunigt werden. Das dient dazu die Auflösung und Transmission des Spektrometers in dem gewünschten Energiebereich zu erhöhen.

Die Eichung des Flugzeitspektrometers erfolgt über Krypton Auger-Elektronenlinien, deren kinetischen Energien gut bekannt sind.

¹²MCP: Englisch für mirco channel plate

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

Dieses Kapitel widmet sich der Bestimmung der Pulsdauer der FLASH1 Pulse. Die Pulsdauer wird aus der Verbreiterung der MNN-Krypton Auger-Elektronenlinien im gestreckten Spektrum ermittelt. Im Gegensatz zur Verwendung des Photoelektronenpeaks für diesen Zweck ist bei Bestimmung anhand der Verbreiterung der Auger-Elektronenlinie die Kenntnis über das zeitliche Profil des XUV-Pulses nicht bedeutsam. Durch ihre Unabhängigkeit von der XUV-Pulsform, wird so die Auflösung einer Streak-Kamera erhöht. Jedoch kann aufgrund eines geringeren Wirkungsquerschnitts die Pulslängenmessung anhand der Verbreiterung der Auger-Elektronenlinie nicht im Einzelschuss, sondern nur anhand von gemittelten Elektronenspektren erfolgen.

Für ein besseres Verständnis der nachfolgenden Ergebnisse wird im ersten Abschnitt 4.1 zunächst ein Elektronenspektrum von Krypton ohne Einfluss des THz-Feldes vorgestellt und es erfolgt die Zuordnung der einzelnen Linien im Spektrum. Bei der hier durchgeführten Messung werden die von FLASH erzeugten XUV-Pulse mit den THz-Pulsen aus einer Laser-basierten LiNbO_3 -Kristall Quelle kombiniert. Aufgrund des Erzeugungsprinzips der FEL-Strahlung weisen die XUV-Pulse große Schuss-zu-Schuss Fluktuation auf. Besonders der zeitliche Jitter der Ankunftszeit der XUV-Pulse reduziert bei zeitaufgelösten Messungen in Kombination mit einem optischen Laser die erreichbare zeitliche Auflösung. In Abschnitt 4.2 werden zunächst die Einflüsse der Schuss-zu-Schuss Fluktuationen der XUV-Pulse auf die Messung vorgestellt. Danach werden die verschiedenen Methoden für die Datenauswertung präsentiert, die das Ziel haben, eine möglichst hohe zeitliche Auflösungen bei der Pulslängenbestimmung zu erreichen. Die nachfolgenden Abschnitte widmen sich schließlich den Ergebnissen der Auswertung. Die Charakterisierung der THz-Pulse und die Ermittlung der Streak-Geschwindigkeit ist in Abschnitt 4.3 zu finden. Die Ergebnisse der Pulslängenmessung werden in Abschnitt 4.4 präsentiert. Hierbei wird sowohl die gemessene Verbreiterung des Photoelektronenpeaks als auch die gemessene Verbreiterung der MNN-Auger-Elektronenpeaks vorgestellt.

4.1. Elektronenspektrum von Krypton

Für eine bessere Überschaubarkeit der nachfolgenden Daten wird hier ein gemessenes Elektronenspektrum von Krypton in Abwesenheit des THz-Feldes präsentiert. Die Abbildung 4.1 zeigt eine Mittlung aus 100 Einzelschüssen. Es ist anzumerken,

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

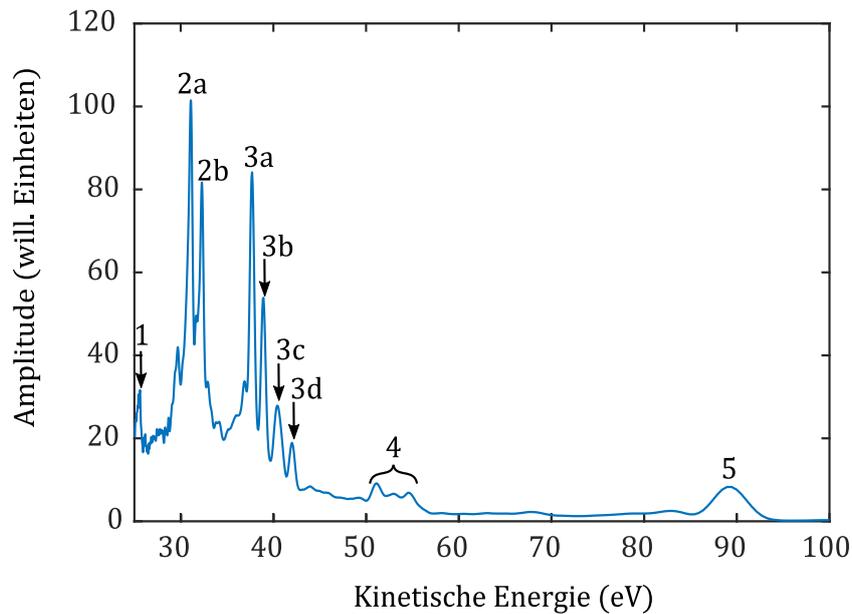


Abbildung 4.1.: Gemessene kinetische Energien von Krypton in Abwesenheit des THz-Pulses. Bei einer Photonenergie von 183,1 eV beträgt die kinetische Energie des 3d Photoelektrons 89 eV. Im Bereich von 25 – 60 eV sind mehrere Auger-Elektronenlinien sichtbar. Die Zuordnung ist der Tabelle 4.1 zu entnehmen.

dass bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Energiespektren der gemessene Energiebereich 25 – 200 eV betrug und das Spektrum in der Abbildung 4.1 nur einen Ausschnitt der sichtbaren Photo- und Auger-Elektronenlinien zeigt.

Bei der Ionisation mit der verwendeten Photonenenergie von $E_{ph} \approx 183,4$ eV ($\lambda = 6,76$ nm) können bei Krypton die Elektronen der 4p, 4s und 3d Orbitale herausgelöst werden. Die Peaks der 4p und 4s Orbitale mit ($W_{kin} = 165,9$ eV, $W_{kin} = 152,5$ eV) können im Energiespektrum nicht mehr vom Rauschen unterschieden werden und sind daher nicht für den Ausschnitt des gezeigten Spektrum berücksichtigt worden. Die Elektronen des 3d Orbitals besitzen eine zusätzliche Spin Aufspaltung. Die Energiedifferenz der $3d_{3/2}$ Elektronen mit $W_{kin} = 88,4$ eV und der $3d_{5/2}$ Elektronen mit $W_{kin} = 89,6$ eV beträgt $dW = 1,2$ eV, welche jedoch nicht aufgelöst werden kann. Im Elektronenspektrum ist daher für die 3d Photoelektronen nur ein Peak mit der mittleren kinetische Energie von 89 eV zu erkennen (gekennzeichnet als Peak Nr. 5). Die Aufspaltung ist auch in Einzelschüssen nicht ersichtlich (für eine weitere Vertiefung siehe Abschnitt 4.2.1). Neben der 3d Photolinie sind im kinetischen Energiespektrum mehrere Auger-Elektronenlinien sichtbar. Die Linien werden hier in Gruppen eingeteilt, die durch die Peak Gruppen Nr. 1-4 gekennzeichnet werden. Die detaillierte Zuordnung der auflösbaren Auger-Elektronenlinien erfolgt mithilfe der Referenz [140] und ist in Tabelle 4.1 aufgelistet.

4.2. Analyse der Elektronenspektren im Einzelschuss

Linien Nr.	kin. Energie (eV)	Zuordnung
1	26,1	shake-up
2a	31,8	shake-up
2b	32,1	shake-up
3a	38,0	$M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$
3b	39,0	$M_4N_1N_{2,3}(^1P_1)$
3c	40,7	$M_5N_1N_{2,3}(^3P_1)$ und $(^3P_2)$
3d	42,1	$M_4N_1N_{2,3}(^3P_2)$
4	50-55	$M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$

Tabelle 4.1.: Zuordnung der Auger-Elektronenlinien aus Abbildung 4.1. Entnommen aus [140].

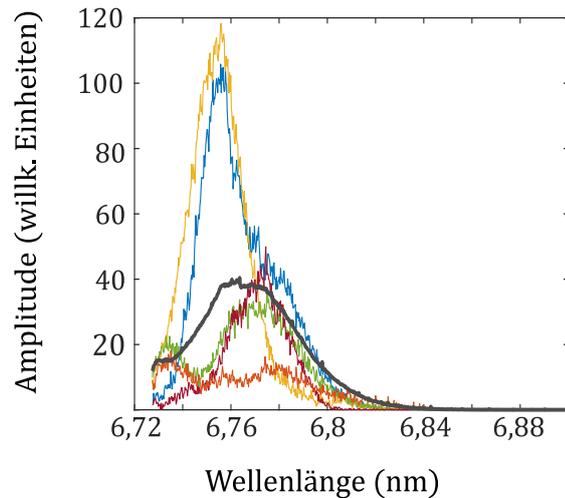
Anhand dieses gezeigten Spektrums wird deutlich, dass die Auflösung und Transmission der Elektronen unterschiedlicher Energien unter anderem auch von den Parametern des Flugzeitspektrometers abhängen. Es können nicht alle kinetischen Energien gleichzeitig gut transmittiert und aufgelöst werden. Die Linsen- und Retardierungsspannungen des Flugzeitspektrometers sind so gewählt, dass für den Energiebereich von 30–43 eV die beste Auflösung erzielt wird. Hier liegen die $M_{4,5}N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen (gekennzeichnet durch Peak Nr. 3a-d), die für die hier vorgestellte Messung der Pulsdauer genutzt werden. Bis auf den Peak Nr. 3c, dessen Signal eine Überlagerung aus dem $M_5N_1N_{2,3}(^3P_1)$ und $(^3P_2)$ Auger-Elektronen ist, können die jeweiligen Linien separiert werden. Ihr Amplitudenverhältnis entspricht dem erwarteten Elektronensignal. Dies ist für die Peakgruppe Nr. 4 nicht mehr der Fall. Die Peakgruppe besteht ebenfalls aus mehreren $M_{4,5}N_{2,3}N_{2,3}$ Auger-Elektronen Peaks, welche jedoch nicht mehr eindeutig zuzuordnen sind. Zudem ist ihr Signal durch die geringere Transmission des Flugzeitspektrometers bereits gedämpft.

4.2. Analyse der Elektronenspektren im Einzelschuss

Aufgrund des SASE-Erzeugungsprozesses der XUV-Pulse kommt es zu Fluktuationen von verschiedenen Pulsparametern wie der Anzahl der Moden, deren Amplitude oder der zentralen Wellenlänge. Bei der zeitaufgelösten Messung kommt es durch die nicht konstante Ankunftszeit des Elektronenbunches zudem zu einem zeitlichen Jitter der XUV-Pulse. Im Folgenden wird der Einfluss dieser Fluktuationen auf die Messung genauer betrachtet. Dazu werden die Schwerpunkte der kinetischen Energien des 3d Photoelektrons von Krypton in den Einzelschüssen analysiert. Die Schwerpunktsenergien sind mit Hilfe einer gaußförmigen Anpassungsfunktion des 3d-Photoelektronpeaks bestimmt worden.

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

Abbildung 4.2: Wellenlängenspektren von Einzelschüssen der XUV-Pulse (farbig). Die Pulse schwanken von Schuss-zu-Schuss in Amplitude, Zentralwellenlänge und Anzahl der Moden. In grau ist das gemittelte Spektrum des XUV-Pulses dargestellt.



Fluktuationen der XUV-Pulse

Die Abbildung 4.2 zeigt mehrere Einzelschuss Wellenlängenspektren der XUV-Pulse, die typisch für FLASH sind. Wie eindeutig zu erkennen ist, fluktuieren die Pulse in Amplitude, Zentralwellenlänge und Anzahl der Moden. Die in grau dargestellte Kurve zeigt die Mittelung über 2000 XUV-Pulse. Die Zentralwellenlänge liegt bei $\lambda = 6,77 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$, was einer Photonenenergie von $E_{ph} = 183,1 \text{ eV} \pm 0,8 \text{ eV}$ entspricht.

Die Schwankungen der Photonenenergien spiegeln sich auch in den Fluktuationen der kinetischen Energien der Photoelektronen wider. In Abbildung 4.3 ist das Histogramm ihrer kinetischen Schwerpunktsenergien aus Einzelschüssen in Abwesenheit des THz-Feldes in blau gezeigt. Die kinetische Energie des 3d Photoelektrons schwankt hier mit $\sigma_{W_{kin}} = 0,9 \text{ eV}$ um die mittlere kinetische Energie von $W_{kin} = 89 \text{ eV}$. Diese Fluktuation in der Energie ist hauptsächlich auf die Schwankungen der Zentralwellenlänge der XUV-Pulse zurück zu führen, deren Bandbreite $0,8 \text{ eV}$ beträgt. Zudem kann es auch zu Ungenauigkeiten der gaußförmigen Anpassungsfunktion kommen, diese sind jedoch nur minimal. Bei einer Mittelung über mehrere Elektronenspektren kann die Wellenlängenschwankung für eine zusätzliche Verbreiterung des Photoelektronenpeaks sorgen. Aus diesem Grund sollte bei der Bestimmung der Pulslänge anhand der Photoelektronenlinie idealerweise die Peakbreite in den Einzelschüssen gemessen werden, um dies zu vermeiden. Die Auger-Elektronenlinien sind unabhängig vom spektralen Profil des ionisierenden Pulses, für sie spielt die Fluktuation der XUV-Wellenlänge und die genaue spektrale Verteilung keine Rolle.

Neben der Fluktuation der Zentralwellenlänge schwanken auch die Pulsenergien der XUV-Pulse von Schuss-zu-Schuss (siehe Abbildung 4.2) und somit auch

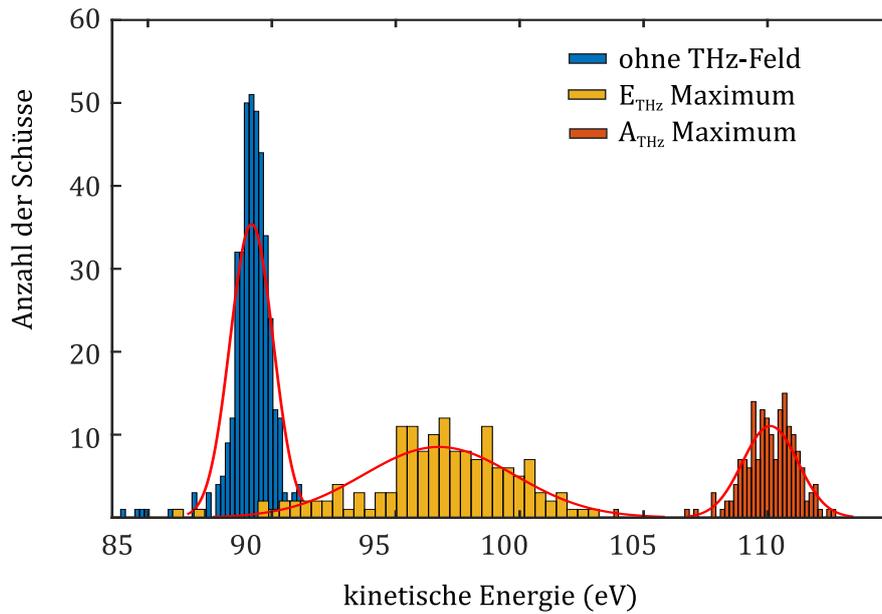


Abbildung 4.3.: Verteilungen der kinetischen Schwerpunktsenergien des 3d Photoelektronenpeaks ohne Anwesenheit des THz-Pulses (blau), bei maximaler Feldstärke des THz-Pulses (gelb) und am Maximum des Vektorpotentials des THz-Feldes (rot).

das absolute Elektronensignal in den zugehörigen Elektronenspektren. Die Überprüfung der Korrelation zwischen dem summierten Signal des TOF-Spektrometers und dem integrierten Signal des Wellenlängenspektrums des XUV-Pulses bestätigt diesen Zusammenhang. Allerdings erfolgt bei dieser Messung die Aufnahme der Elektronenspektren mit dem TOF-Spektrometer und die Messung der Wellenlängenspektren der XUV-Pulse mit dem PG02-Spektrometer. Werden die Daten getrennt gespeichert, so muss die richtige Zuordnung von XUV-Puls und erzeugtem Elektronensignal beachtet werden. Bei dieser Messung stellte sich zum Beispiel heraus, dass die XUV-Spektren gegenüber den TOF-Spektren um +1 verschoben werden müssen (vgl. Abbildung 4.4). Die Abbildung stellt drei Korrelationen zwischen dem summierten Signal des TOF-Spektrometers und dem integrierten Signal der Wellenlängenspektren des XUV-Pulses dar. Der Unterschied zwischen den drei Korrelationen ist die Zuordnung der Datenreihen. Der Index $n_{XUV,TOF}$ bezieht sich hierbei auf die n-te Messung in der Datenreihe des XUV-Spektrometers bzw. des TOF-Spektrometers. Die höchste Korrelation mit einem Korrelationskoeffizient $r = 0,95$ zeigt die korrekte Zuordnung des n-ten XUV-Spektrum mit dem (n-1)-ten TOF-Spektrum (siehe Grafik 4.4 links). Die Zuordnung des n-ten XUV-Spektrum mit dem n-ten TOF-Spektrum weist keine Korrelation ($r = 0,22$) auf, ebenso wenig wie die Zuordnung des n-ten XUV-Spektrums mit dem (n+1) TOF-Spektrum ($r = 0,18$). Sollten Information aus dem XUV-Spektrum für die Auswertung des

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

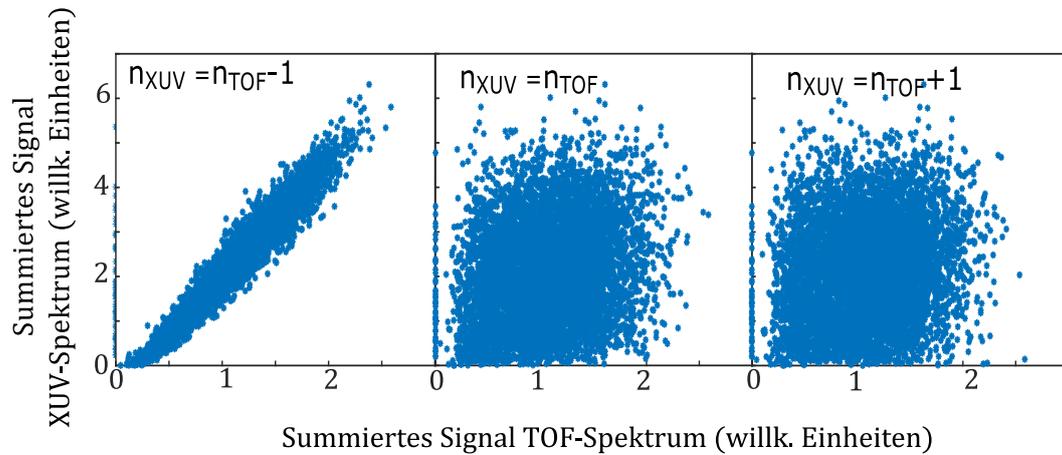


Abbildung 4.4.: Korrelationen zwischen den summierten Signalen des XUV- und des TOF-Spektrometers. Der Korrelationskoeffizient gibt Aufschluss über die richtige Zuordnung der Messdaten, wobei n für Index im Speicher steht.

TOF-Spektrums herangezogen werden, muss die richtige Zuordnung überprüft werden.

Fluktuation des THz-Feldes

Bei einer bestimmten Verzögerung zwischen dem THz- und XUV-Puls ist das Vektorpotential des THz-Feldes am größten und die Elektronen werden maximal beschleunigt. Die Streuung der kinetischen Energie an dieser Position zeigt das Ausmaß der Schuss-zu-Schuss Amplitudenfluktuation der THz-Pulse. In Abbildung 4.3 ist die Verteilung der Energien in rot gezeigt. Die Streuung der Energien beträgt hier $\sigma'_{THz} = 1,1$ eV. Dieser Wert muss noch mit der Fluktuation $\sigma_{E_{Wkin}}$ entfaltet werden, die ihren Ursprung in den Schwankungen der Anregungsenergie haben. Dies führt zu THz-Amplituden Schwankung von $\sigma_{THz} = \sqrt{\sigma_{THz}^2 - \sigma_{Wkin}^2} = 0,6$ eV, was einer Schuss-zu-Schuss Schwankung des Vektorpotentials von $1 \cdot 10^{-7}$ Vs/m entspricht. Bezogen auf den maximalen Wert des Vektorpotentials ergibt das eine Schwankung von 3%.

Aufgrund der Tatsache, dass die Ankunftszeiten der XUV-Pulse nicht stabil sind und somit Werte mit einfließen, die schon nicht mehr am maximalen THz-Vektorpotential aufgenommen sind, kann es sein, dass dieser Wert überschätzt wird. Dies würde allerdings auch zu einer asymmetrischen Energieverteilung führen, die bei niedrigeren Energien flacher abfällt. Der Schiefegrad S einer Verteilung mit dem Erwartungswert μ ist definiert als $S = \frac{\sigma^3}{\mu^3}$.

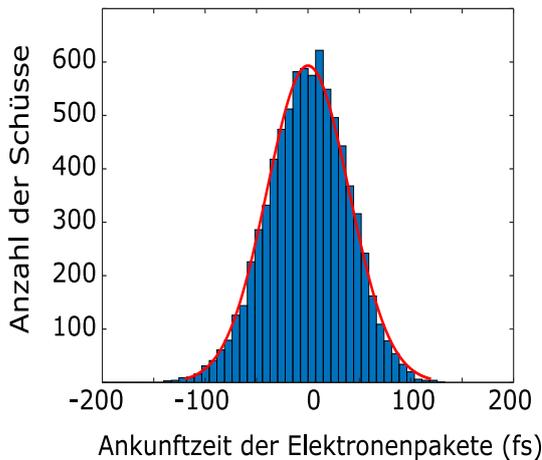


Abbildung 4.5: Verteilung der Fluktuation der relativen Ankunftszeit der Elektronenpakete (BAM-Wert). Die Ankunftszeiten schwanken stochastisch mit einer rms-Breite von 40 fs

tungswert μ , dem Median x_{median} und der Standardabweichung σ lässt sich mit $S = (\mu - x_{median})/\sigma$ berechnen, wobei im Fall $S=0$ eine symmetrische Verteilung vorliegt. Für die Energieverteilung am Maximum beträgt $S = -0,04$, was bedeutet, dass die Verteilung nur minimal linksschief ist und der Wert nicht signifikant überschätzt ist.

Fluktuation der Ankunftszeit

Wie bereits erwähnt, kann eine stabile Ankunftszeit der XUV-Pulse am Experiment aufgrund des SASE-Erzeugungsprinzips der XUV-Pulse nicht gewährleistet werden. Die Ankunftszeit der Elektronenpakete wird durch den BAM¹-Wert gemessen und schwankt stochastisch. Die Abbildung 4.5 zeigt die Verteilung der relativen Ankunftszeiten für die hier vorgestellten Daten. Ihre Schwankung liegt bei $\sigma_{BAM} = 40$ fs.

Die Energieänderung der freien Elektronen ist von der Phase des Vektorpotentials des THz-Feldes zum Ionisationszeitpunkt abhängig. Demzufolge kommt es durch die Fluktuation der Ankunftszeiten der ionisierenden Pulse bei einer Mittelung von Einzelschüssen zu Verschmierungen der Elektronenpeaks im gestreckten Energiespektrum. Das Ausmaß der Verschmierung ist dabei abhängig vom Feld des THz-Pulses und dort maximal, wo die größte Streak-Geschwindigkeit vorliegt. In Abbildung 4.3 zeigt das gelbe Histogramm die Verteilung der Schwerpunktsenergien der Photoelektronen bei einem Nulldurchgang des THz-Vektorpotential, wo $s = dW/dt > 0$. Die Streuung der Energie beträgt $\sigma_{BAM'} = 3$ eV. Dieser Wert ist wieder eine Faltung mit der Schwankung der XUV-Wellenlänge und der THz-Feld Amplitude. Nach Entfaltung der beiden Größen ergibt sich $\sigma_{BAM} = \sqrt{\sigma_{BAM'}^2 - \sigma_{W_{kin}}^2 - \sigma_{THz}^2} = 2,8$ eV. Bei dieser Größenordnung könnten die einzelnen Linien der MNN-Auger-Elektronengruppe Nr. 3, dessen Energieabstand $dW \approx 1,0$ eV beträgt, in einem ge-

¹BAM: electron-bunch arrival monitor

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

mittelten Elektronenspektrum nicht mehr voneinander unterschieden werden. Mit der an dem betrachteten Punkt vorherrschenden Streak-Geschwindigkeit² von $s_{PE} \approx 0,08 \text{ eV/fs}$ führt die Jitter bedingte Energieschwankung von 2,8 eV zu einem zeitlichen Jitter von 35 fs. Dieser Werte stimmt gut mit dem Wert von 40 fs überein, der aus der Verteilung der BAM-Werte ermittelt worden ist.

4.2.1. Sortierung der Einzelschüsse

Im vorigen Abschnitt wurde deutlich, in wie weit die Fluktuationen der Pulsparameter die Auflösung der Messung reduzieren. In diesem Abschnitt soll nun auf verschiedene Auswerteverfahren der gemessenen Daten eingegangen werden, um mit den FEL-Fluktuationen umzugehen. Mit dem Ziel die Auflösung zu erhöhen, werden dabei die Einzelschüsse der Auger-Elektronenspektren vor einer Mittelung unter bestimmten Kriterien ausgewählt.

Um möglichst Einzelschüsse mit den kürzesten Pulsen auszuwählen, kann eine Selektion der Daten, aufgrund bestimmter Kriterien hinsichtlich der Wellenlängenspektren der XUV-Pulse erfolgen. Wie sich jedoch herausstellte, fehlten die Daten der XUV-Wellenlängenspektren, die zu den auswertbaren Elektronenspektren gehören. Dennoch wird auf die grundsätzliche Methode eingegangen und es wird eine alternative Vorgehensweise vorgestellt, um nur die kürzesten Pulse auszuwählen. Danach werden zwei Sortierungen der Einzelschüsse vorgestellt. Zum einen wird die Sortierung der Einzelschüsse bezüglich ihres BAM-Wertes erklärt und es werden die Grenzen dessen aufgezeigt. Zum anderen wird schließlich die Methode vorgestellt, bei der die einzelnen Elektronenspektren in Abhängigkeit der Schwerpunktsenergie eines ausgewählten Elektronenpeaks sortiert werden, bevor eine Mittelung erfolgt.

Auswahl der kürzesten Pulse

Laut Theorie gibt es einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der longitudinalen Moden im Wellenlängenspektrum und der Pulsdauer des XUV-Pulses eines FELs. Je weniger Moden im Wellenlängenspektrum vorhanden sind, desto kürzer ist der Puls. Durch eine Selektion der Einzelschüsse bezüglich der Modenanzahl im Wellenlängenspektrum des XUV-Pulses, können so die kürzesten Pulse ausgewählt werden. Erfolgt, wie bei dieser Messung, die Aufnahme der Elektronenspektren mit dem TOF-Spektrometer und die Messung der Wellenlängenspektren der XUV-Pulse mit dem PG2-Spektrometer und werden die Daten getrennt gespeichert, muss allerdings wie oben beschrieben die richtige Zuordnung von XUV-Puls und erzeugtem Elektronensignal überprüft werden. Dies kann über eine Korrelationsanalyse der Signalintensitäten erfolgen.

²Auf die Bestimmung der Streak-Geschwindigkeit wird in Abschnitt 4.3 eingegangen

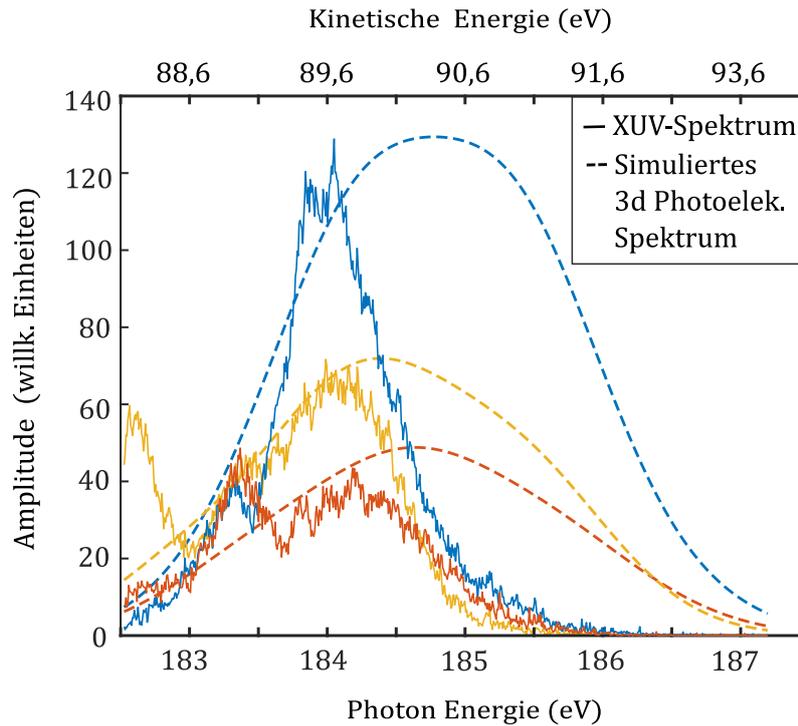


Abbildung 4.6.: Simulierter 3d Photoelektronenpeak für drei verschiedene XUV-Pulse der Messzeit mit einer TOF-Spektrometer Auflösung von 1 %.

Aufgrund der Tatsache, dass die Daten der XUV-Spektren für die auswertbaren TOF-Spektren fehlten, konnte die Auswahl der Einzelschüsse über die Modenanahl im Wellenlängenspektrum für die hier vorgestellten Daten nicht durchgeführt werden. So wird hier eine Alternative vorgestellt.

Da sich die spektrale Zusammensetzung der XUV-Pulses auf das Spektrum der Photolinie überträgt, kann im Prinzip eine Selektion ohne Kenntnis des XUV-Wellenlängenspektrums auch über die Form des Photoelektronenpeaks im Einzelschusses erfolgen. Im Fall des 3d Krypton Photoelektrons handelt sich jedoch um einen Doppelpack der $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ Elektronen mit einem Energieabstand von $dW = 1,2$ eV. Abbildung 4.6 zeigt drei für die Messzeit typische XUV-Spektren und den daraus simulierten 3d Photoelektronenpeak im ungestreckten Fall, wobei eine typische Spektrometer-Auflösung von $dE/E = 1\%$ angenommen worden ist. Bereits für diese Auflösung und den besten Fall einer Ionisation durch XUV-Pulse mit nur einer Mode (blau), reicht die Spektrometer-Auflösung nicht aus, um die Spin Aufspaltung zu separieren oder eben auch Substrukturen des XUV-Pulses aufzulösen. Die simulierte spektrale Breite eines Doppelpacks mit einem Peakabstand $dW = 1,2$ eV beträgt $\sigma_{ref,Sim} = (2,4 \pm 0,1)$ eV (FWHM), wobei die für das Flugzeitspektrometer angegebene Energieauflösung von $dE/E = 1\%$ angenommen worden ist. Wie

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

später beschrieben wird, ist die Energieauflösung für den Photoelektronenpeak bei dieser Messung tatsächlich noch geringer, da die TOF-Parameter für eine bestmögliche Spektrometer-Auflösung im Energiebereich der MNN-Auger-Elektronen gewählt worden sind. Auf die genaue Auflösung und die Breiten des Photoelektronenpeaks wird in Abschnitt 4.4.1 genauer eingegangen.

Auch in den gestreckten Photoelektronenpeaks führen die Überlagerung des Doppelpeaks und die TOF-Spektrometer Auflösung dazu, dass die einzelnen Moden nicht sichtbar werden. Allerdings führen mehrere longitudinale Moden und längere Pulse in den gestreckten Spektren zu einem spektral breiteren Photoelektronenpeak. Aus diesem Grund wird hier die Breite des Photoelektronenpeaks im Einzelschuss als Kriterium genutzt, um Einzelschüsse der kürzesten XUV-Pulse zu selektieren.

Sortierung nach BAM-Wert

Wie in den vorherigen Abschnitten bereits erläutert, führt der zeitliche Jitter der XUV-Pulse bei den gemittelten Energiespektren zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Elektronenlinien. Neben der dadurch resultierenden Überschätzung der Pulslänge, erschweren die Verschmierungen bei Elektronenpeaks mit geringeren Energieabständen auch die Zuordnungen der Linien im Elektronenspektrum. In Abbildung 4.7 ist dies beispielsweise gezeigt. Die obere Grafik (a) zeigt die gemessenen Elektronenspektren von Krypton unter Einfluss des THz-Feldes zu verschiedenen Verzögerungen zwischen dem THz-Puls und dem XUV-Puls und wird als Streak-Spektrogramm bezeichnet. Die Schrittweite der Verzögerungseinheit beträgt 100 fs. Jedes Spektrum ist eine Mittelung von 200 Einzelschüssen und das Signal eines jeden Spektrums ist auf sein Gesamtsignal normiert worden. Bei großen negativen Verzögerungen, ist das THz-Feld noch abwesend. Hier können die initialen kinetischen Energien der verschiedenen Elektronenlinien abgelesen werden. Im Streak-Spektrogramm sind die 3d Photolinie (Peak Nr. 5 mit $W_{kin,0} = 89eV$) und die verschiedenen Auger-Elektronenlinien (Peakgruppe Nr. 2-4 mit $W_{kin,0} = 30 - 55eV$) zu sehen. Ab $t \approx -0,6$ ps erfolgt die Ionisation in Anwesenheit des THz-Feldes. Die durch das THz-Feld induzierten Impulsänderungen der Elektronen sind deutlich zu erkennen. Es ist ersichtlich, dass alle Linien dem Vektorpotential des THz-Feldes folgen. Im Bereich zwischen $t \approx 0,2 - 0,5$ ps sind Auger-Liniengruppen (Nr. 2-4) noch zu erkennen, jedoch lassen sich die einzelnen Linien der Auger-Elektronen in den Gruppen nicht mehr auflösen und der Verlauf der jeweiligen Gruppe ist erschwert nachzuvollziehen. In diesem Bereich ist das elektrische Feld des THz-Pulses maximal und damit die Verschmierung der einzelnen Elektronenlinien aufgrund des zeitlichen Jitters am größten.

Erschwerend hinzu kommt, dass sich die Amplitude der Elektronenpeaks in Abhängigkeit ihrer gemessenen kinetischen Energie ändert. Neben der tatsächlichen

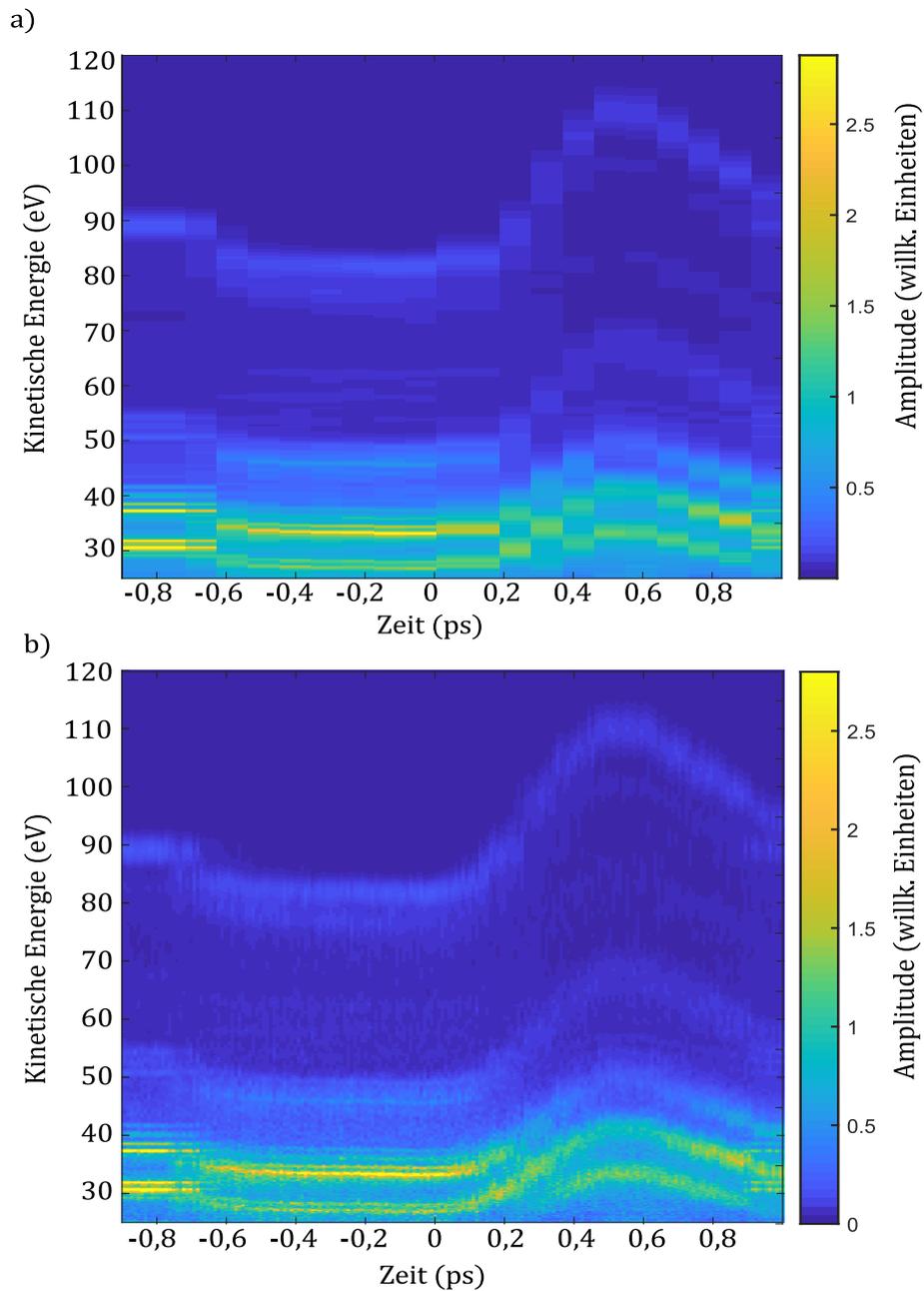


Abbildung 4.7.: Gemittelte Elektronenspektren von Krypton zu verschiedenen Verzögerungen zwischen dem XUV- und THz-Puls. a) Die Verzögerung wird über eine Verzögerungseinheit mit der Schrittweite von 100 fs eingestellt. b) Die Elektronenspektren werden bezüglich ihres BAM-Wertes sortiert und dann gemittelt. So kann die zeitliche Auflösung erhöht werden.

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

Anzahl an erzeugten Elektronen, hat auch die Transmissionsfunktion des Flugzeit-spektrometers einen Einfluss auf die Amplitude des gemessenen Elektronensignals³. Hier liegt der Energiebereich mit der höchsten Transmission vermutlich zwischen 25 – 40 eV. So werden durch den zusätzlichen Impuls des THz-Feldes die Elektronenpeaks in Energiebereiche geschoben, deren Transmission niedriger ist.

Um die zeitliche Auflösung des Streak-Spektrogramms zu erhöhen, können die Einzelschüsse vor einer Mittelung bezüglich ihres BAM-Wertes in Klassen von Ankunftszeiten sortiert werden. Dabei wird der gemessene BAM-Wert zum Zeitpunkt der Verzögerung addiert⁴. Das Ergebnis der BAM-Sortierung ist in der Grafik 4.7 (b) dargestellt. Durch die BAM-Sortierung kann die Schrittweite auf 10 fs reduziert werden und somit die zeitliche Auflösung deutlich erhöht werden. Im Bereich zwischen 0,2 – 0,5 ps sind die Energieverschiebungen der Auger-Elektronengruppen nun klarer zu erkennen. So zeigt sich nun auch eindeutig, dass im niedrigen Energiebereich die Auger-Linien der Peakgruppe Nr. 1 ($W_{kin,0} = 26,1\text{eV}$) durch das THz-Feld in den gemessenen Energiebereich geschoben werden. Die einzelnen Linien der Auger-Elektronengruppen lassen sich jedoch nicht eindeutig auflösen.

Im Folgenden soll nun die Genauigkeit der BAM-Wert Sortierung untersucht werden. Hierzu werden wieder die aus Einzelschüssen ermittelten kinetischen Schwerpunktsenergien der 3d Photoelektronen verwendet. In Abbildung 4.8 sind die kinetischen Energien dargestellt, die an vier Positionen der Verzögerungseinheit (Schrittweite 100 fs) gemessen worden sind. Die in der Grafik durch die großen Kreise markierten Energien zeigen die kinetischen Energien, die an der jeweiligen Messposition der Verzögerungseinheit aufgenommen worden sind. Für eine bessere Übersicht sind die Daten der Messpositionen abwechselnd eingefärbt. An jeder Messposition sind ~ 200 Einzelschüsse aufgenommen worden. Durch den zeitlichen Jitter des XUV-Pulses fluktuieren die Ankunftszeiten um die jeweilige Messposition der Verzögerungseinheit. Die Punkte in der Grafik stellen die Messwerte mit der Korrektur ihrer Ankunftszeiten dar, die aus den BAM-Werten berechnet worden sind.

Zunächst werden nun alle Spektren, die an den vier Messpositionen aufgenommen worden sind, in die BAM-Sortierung (Klassen-Breite $dt = 10\text{ fs}$) mit anschließender Mittelung einbezogen. Über eine gaußförmige Anpassungsfunktion werden wieder die Schwerpunktsenergien des Photoelektronenpeaks $W_{kin,PE}$ in den gemittelten Spektren bestimmt. Die gestrichelte Linie in der Grafik zeigt die resultierenden Schwerpunktsenergien $W_{kin,PE}(t)$ in Abhängigkeit der Verzögerung t . Die Kurve ist proportional zum Vektorpotential des THz-Pulses und die Steigung dieser Kurve

³Über die Änderung der Spannungssätze der Elektronenlinsen lässt sich die Transmission der Elektronen mit bestimmten kinetischen Energien optimieren.

⁴Die Addition wurde gewählt, da hier die höchste Korrelation zwischen kinetischer Energie und Ankunftszeit besteht.

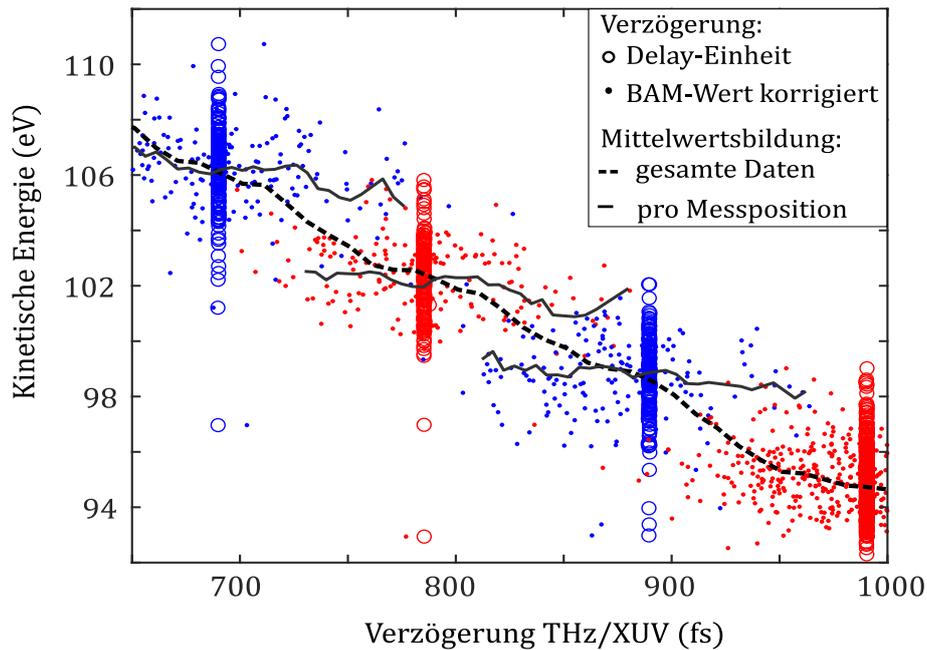


Abbildung 4.8.: Kinetische Energie der 3d Krypton Photolinie aus Einzelschüssen für verschiedene Verzögerungspositionen zwischen dem THz- und den XUV-Puls. Die großen Kreise zeigen die Messungen an der Position der Verzögerungseinheit, die eine Schrittweite von 100 fs aufweist. Durch den zeitlichen Jitter des XUV-Pulses schwanken die eigentlichen Ankunftszeiten jedoch um jede Messposition. Die Punkte stellen die Werte mit ihrer durch den BAM-Wert korrigierten Ankunftszeit dar. Aus Gründen des besseren Verständnisses sind die Daten abwechselnd eingefärbt. Die gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis für die Zentralenergie des Photoelektrons, wobei über alle Werte von allen Messpositionen gemittelt worden ist. Die durchgezogenen Linien zeigen die Mittelungen, wo nur die Spektren gemessen an der jeweiligen Messposition in die Auswertung eingeflossen sind.

stellt die Streak-Geschwindigkeit dar. Durch die Berücksichtigung der Daten von mehreren Messposition wird hierbei die Zeitinformation sowohl durch den Parameter der Verzögerungseinheit t_{Delay} als auch aus dem BAM-Wert t_{BAM} gemäß $t = t_{Delay} + t_{BAM}$ erzeugt.

Die Auswertung aus BAM-Sortierung und anschließender Bestimmung der Schwerpunktsenergien $W_{kin,PE}(t)$ in den gemittelten Spektren, wird für drei Messpositionen wiederholt. Dabei werden nun nur die Schüsse einbezogen, die an der jeweiligen Messposition aufgenommen worden sind. Somit ist die Zeit allein durch den BAM-Wert, $t = t_{BAM}$, gemessen. Die durchgezogenen Linien in der Grafik zeigen die Ergebnisse von $W_{kin,PE}(t)$ für diese drei Messpositionen. Da das gleiche THz-Feld vorherrscht, sollten die Steigungen, also die Streak-Geschwindigkeiten, der einzel-

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

nen Messposition mit der Streak-Geschwindigkeit der gestrichelten Linie identisch sein. Wie jedoch eindeutig zu erkennen ist, ist dies nicht der Fall. Die Steigungen der Kurven, bei denen die Zeitachse nur über die BAM-Werte erzeugt worden sind, sind um einen Faktor 3-4 flacher. Das weist darauf hin, dass die Bestimmung der XUV-Ankunftszeit durch den BAM-Wert nicht genau genug ist.

Für die Auswertung des Streak-Spektrogramms, in dem die Zeitachse $t = t_{Delay} + t_{BAM}$ entspricht, ist die BAM-Sortierung hilfreich. Da $t_{Delay} > t_{BAM}$ gilt, dominiert der Term t_{Delay} und der Fehler von t_{BAM} fällt nicht so stark ins Gewicht. Werden für die Pulslängenmessung allerdings Einzelschüsse konstant an einer Messposition aufgenommen, kann eine BAM-Sortierung nur bedingt die zeitliche Auflösung erhöhen. Es zeigt sich, dass diese für die MNN-Augerspektren nicht ausreicht. Die Abbildung 4.9 links zeigt die gemittelten MNN-Auger-Elektronenpeaks in Abhängigkeit ihrer Ankunftszeit, die aus den BAM-Wert ermittelt worden ist. Zwar lässt sich eine Änderung der Schwerpunktenenergie über die Zeit erkennen, die einzelnen Auger-Linien (Nr. 3a-d) der Gruppe sind jedoch schwer aufzulösen. In den gemittelten Auger-Elektronenspektren können somit die einzelnen Linien nicht mehr eindeutig identifiziert werden. In Abschnitt 4.2 ist jedoch gezeigt worden, dass die gemessenen Fluktuationen der kinetischen Energien der 3d Photoelektronen mit dem Ausmaß des zeitlichen Jitter des XUV-Pulses übereinstimmen. Das legt nahe, dass der BAM-Wert die richtige Größenordnung misst, jedoch entweder die Zuordnung zwischen den BAM-Messwerten und den Elektronenspektren nicht stimmen⁵ oder die Genauigkeit der BAM-Wert Messung für die tatsächliche XUV-Ankunftszeit nicht ausreicht. Selbst für die in [55] mögliche Korrelationsbreite von 20 fs, die bei den hier vorhandenen Streaking-Geschwindigkeiten der Auger-Elektronen von 20 – 30 mV/fs einer Energieverschmierung von $\sim 0,5$ eV entsprechen würde, wäre diese Jitter bedingte Energieverschmierung signifikant. Für die MNN-Auger-Gruppe Nr. 3, dessen Auger-Linien einen Energieabstand von nur ~ 1 eV besitzen, verschlechtert dies die Auflösung deutlich. Im folgenden Abschnitt wird eine alternative Sortierung vorgestellt werden, wodurch die hier benötigte Auflösung für die Pulslängenbestimmung erzielt worden ist.

Sortierung nach Elektronenenergie

Wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, reicht die Genauigkeit des BAM-Wertes nicht aus, um die Spektren vor einer Mittelung bezüglich ihrer Ankunftszeit des BAM-Wertes zu sortieren. In den BAM-Wert sortierten, gemittelten Spektren überlagern sich die

⁵Aufgrund der Kenntnis, dass bei der Zuordnung zwischen XUV-Spektrometer und TOF-Spektrum Verschiebungen aufgetreten sind, wurde dies auch für die BAM-Wert Daten versucht. Jedoch stellte sich keine Verbesserung ein.

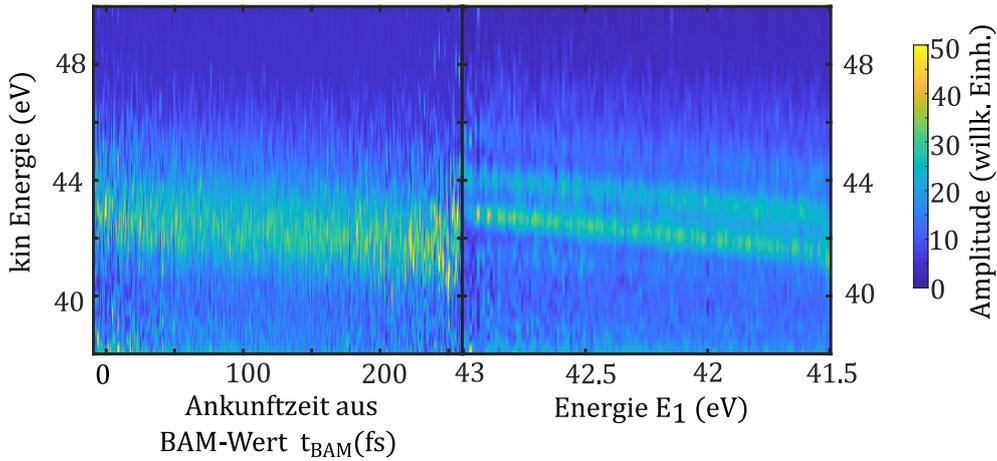


Abbildung 4.9.: Auflösung der Auger-Elektronenpeaks der Gruppe Nr. 3 in den gestreakten Spektren für die beiden vorgestellten Sortierungen. Links: Ergebnis für die Sortierung der Daten bezüglich ihres BAM-Wertes. Rechts: Sortierung der Spektren bezüglich der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen Energie W_1 . Hier lassen sich die vier Augerlinien (3a-d) klar auflösen.

Auger-Elektronenlinien, wodurch die Auger-Elektronenpeaks nicht eindeutig zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 4.9).

Die gemessenen Fluktuationen der kinetischen Energien der 3d Photoelektronen stimmt allerdings mit dem Ausmaß des zeitlichen Jitters des XUV-Pulses überein (vgl. Abschnitt 4.2). Aus diesem Grund werden die Einzelschüsse bezüglich der Schwerpunktsenergie W_{kin} eines ausgewählten Elektronenpeaks sortiert und dann gemittelt. Im Folgenden wird die Methode zunächst für den Photoelektronenpeak vorgestellt. Die Abbildung 4.10 zeigt die kinetischen Schwerpunktsenergien des Photoelektronenpeaks $W_{kin,PE}$ der Einzelschüsse (blaue Datenpunkte). Sie sind an der Position $t = 900$ fs der Verzögerungseinheit gemessen worden, wobei die Ankunftszeiten durch den BAM-Wert korrigiert worden sind. Die gelbe Kurve zeigt für einen Vergleich nochmal das Resultat der Schwerpunktsenergien $W_{kin,PE}(t = t_{BAM})$, die aus Elektronenspektren bestimmt worden sind, die zuvor bezüglich ihres BAM-Wertes sortiert worden sind. Die gestrichelte graue Linie entspricht der gestrichelten Linie aus Abbildung 4.8 und zeigt ebenfalls die Energieänderung des Schwerpunkts der Photoelektronenlinie über die Zeit. Im Unterschied zu der gelben Kurve, ist hier jedoch über alle Daten von mehreren Verzögerungspositionen gemittelt worden, es gilt also $W_{kin,PE}(t = t_{Delay} + t_{BAM})$ (siehe Abschnitt 4.2.1). Wie schon im vorherigen Abschnitt, stimmen auch hier die Steigungen der grauen Kurve, die ihre Zeitinformation aus der Verzögerungseinheit hat, nicht mit der gelben Kurven überein, wo die Zeitvariable durch den BAM-Wert definiert ist. Im Gegensatz zu der Grafik 4.8, wo der gleiche Datensatz verwendet worden ist und sich nur die

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

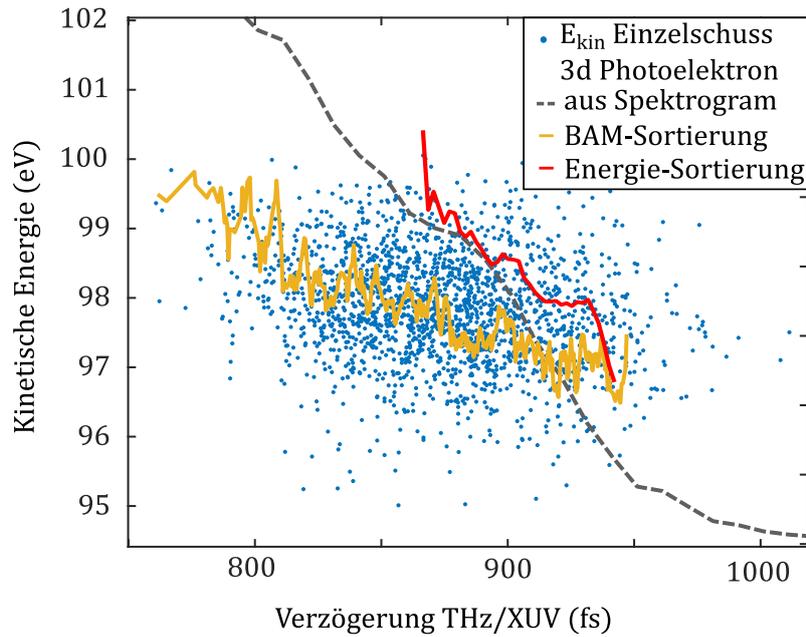


Abbildung 4.10.: Vergleich zwischen den Sortiermethoden (BAM-Wert, Energie) anhand der kinetischen Energien des 3d Photoelektrons von Krypton. Für Details, siehe Abschnitt 4.2.1.

Auswahl der Daten, die in die Mittelungen eingingen, unterscheidet, stammen hier die gelbe und graue Kurve aus zwei verschiedenen Messungen, die hintereinander ausgeführt worden sind. Es könnte somit möglich sein, dass es zusätzliche zeitliche Verschiebungen der Pulse zwischen den Messungen gab und nicht genau die gleiche Verzögerungsposition angefahren werden konnte. So ähneln sich die Steigungen der grauen und gelben Kurve bei $t = 1000$ fs. Dagegen spricht jedoch, dass der Ionisationszeitpunkt ebenfalls in der Energieverschiebung der Elektronen kodiert ist. Die gemessenen Energien der blauen Punkte liegen im Bereich von $W_{kin} = (98 \pm 2)$ eV, welche für den Ionisationszeitpunkt von $t \approx 900$ fs sprechen und gegen den Zeitpunkt von $t = 1000$ fs, wo die mittlere kinetische Energie der grauen Kurve $W_{kin} \approx 95$ eV beträgt.

Werden die Einzelschussspektren nun bezüglich der kinetischen Energie des Photoelektrons in Energie-Klassen sortiert und in der Klasse entsprechend gemittelt, zeigt die rote Kurve die daraus bestimmten Zentralenergien des Photoelektronenpeaks. Für die Sortierung ist eine Klassenbreite von 0,5 eV gewählt worden. Man erhält somit $W_{kin,PE}(E_{dW})$. Die Konversion der Energieachse E_{dW} in eine Zeitachse t wird wie folgt berechnet: Die Streuung der Energien $\sigma'_{W_{kin,PE}} = 2$ eV wird mit der Fluktuationen der XUV-Pulswellenlänge und dem THz-Feldamplitude aus Abschnitt 4.2 entfaltet. Die daraus resultierende Energiestreuung von $\sigma_{W_{kin,PE}} = 1,7$ eV wird durch die rms-Breite der BAM-Werte von 40 fs geteilt, was die Streak-

4.2. Analyse der Elektronenspektren im Einzelschuss

Geschwindigkeit von 42 meV/fs ergibt. Um eine Zeitachse t zu erhalten, werden die Energien E_{dW} durch die Streak-Geschwindigkeit geteilt. In der Grafik wird deutlich, dass die aus der Energie-Sortierung gewonnene Kurve (rot) weitaus besser mit der grauen Kurve übereinstimmt, als die gelbe Kurve.

Im Folgenden sollen nun die Elektronenspektren bezüglich der Schwerpunktsenergie einer Auger-Elektronenlinie sortiert und dann gemittelt werden. Im Gegensatz zum Photoelektronenpeak, der aufgrund der ausreichenden Elektronenausbeute in den Einzelschüssen eindeutig identifiziert werden kann, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die Auger-Elektronen in den Einzelschüssen jedoch deutlich schlechter. Die Spektren bestehen aus Signalen von Einzelelektronen, die sowohl von den MNN-Auger-Elektronen als auch von Hintergrundelektronen stammen. Die MNN-Auger-Elektronen besitzen jedoch einen festen Energieabstand zueinander, während das Signal der Hintergrundelektronen stochastisch verteilt ist. Der Energieabstand zwischen den Auger-Elektronenlinien wird aus den ungestreakten Elektronenspektren ermittelt. Dazu wird die MNN-Auger-Elektronengruppe Nr. 3 mit einer Anpassungsfunktion F

$$F = \sum_{i=1}^5 G_i, \quad (4.1)$$

$$G_i = A_i e^{-\left(\frac{W_{kin} - W_i}{\sigma}\right)^2}. \quad (4.2)$$

gefittet. Die Fitfunktion besteht aus fünf Gaußfunktionen G_i mit den Fitparametern der Amplitude A_i , der Zentralenergie W_i und der Breite σ . Die reduzierte Spektrometerauflösung rechtfertigt die Nutzung der Gaußfunktionen als Fit der Auger-Elektronenlinien. Aufgrund der Annahme, dass sich die Lebensdauer der Auger-Elektronen nicht unterscheidet, werden die Fitparameter der Breiten der fünf Peaks werden alle gleichgesetzt, $\sigma = \sigma_i$. Die Gaußfunktionen G_1 , G_2 , G_5 entsprechen den Elektronenlinien Nr. 3a, 3b und 3d. Die Linie Nr. 3c enthält zwei Elektronenlinien, die durch die Gaußfunktionen G_3 , G_4 angepasst werden.

Die aus W_i ermittelten festen Energieabstände zwischen den Auger-Elektronenlinien werden ausgenutzt, um im ersten Schritt das Signal der MNN-Auger-Elektronen in den gestreakten Spektren zu identifizieren. Dazu werden die gestreakten Einzelschusspektren ebenfalls über eine Anpassungsfunktion gefittet. Der Fit besteht ebenfalls aus den fünf Gaußfunktionen. Hier werden die Abstände der Peaks im Vergleich zum ungestreakten Fall fixiert. Lediglich der Fitparameter der Schwerpunktsenergie des ersten Peaks W_1 bleibt variabel. Im zweiten Schritt können nun die Einzelschüsse bezüglich ihrer kinetischen Schwerpunktsenergie des ersten $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronenpeaks W_1 in Energieklassen der Klassenbreite 0,05 eV sortiert werden, bevor die Mittelung der Spektren innerhalb einer Energieklasse erfolgt. Die Ab-

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

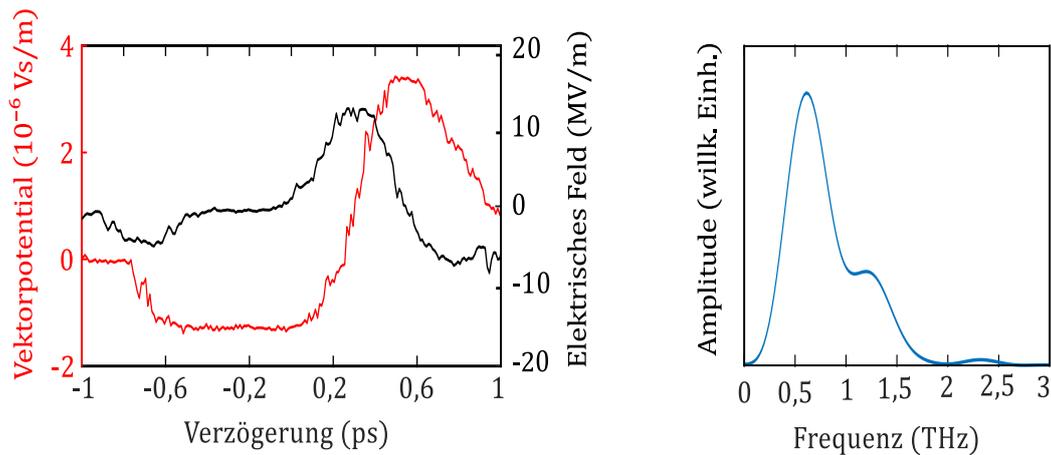


Abbildung 4.11.: a) Vektorpotential (rot) und elektrische Feldstärke (schwarz) des THz-Pulses. b) Frequenzspektrum des THz-Pulses mit einer Zentralfrequenz von 0,8 THz.

Abbildung 4.9 (rechts) zeigt das Ergebnis der Sortierung nach W_1 und der anschließenden Mittelung. Zu sehen sind die gemittelten Elektronenspektren in Abhängigkeit von W_1 . Im Gegensatz zu den Spektren, die bezüglich ihres BAM-Werts sortiert worden sind (siehe Abbildung links), können die vier Auger-Elektronenlinien der Gruppe Nr.3 nun eindeutig aufgelöst werden.

4.3. Charakterisierung der THz-Pulse

Die Charakterisierung des THz-Pulses erfolgt direkt über die Energieänderung der 3d Photoelektronenlinie mit $W_{kin,0} = 89$ eV aus dem Streak-Spektrogramm, das in Abbildung 4.7b gezeigt ist. Hierbei ist die BAM-Sortierung der Einzelschüsse genutzt worden. In der Abbildung 4.11a ist das aus der Energieänderung berechnete THz-Vektorpotential in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen dem XUV- und THz-Pulse dargestellt (schwarz). Die Ableitung des Vektorpotentials dA/dt ergibt die elektrische Feldstärke $E(t)$. Das Ergebnis der numerischen Ableitung ist in blau eingezeichnet. Nahe des Nulldurchganges des Vektorpotentials bei $t=0,2$ ps ist die Feldstärke wie zu erwarten maximal und beträgt ~ 12 MV/m. Am Messpunkt bei $t=0,9$ ps beträgt die Feldstärke ~ -7 MV/m. Die Fouriertransformation des Streak-Spektrogramms ist in Abbildung 4.11b gezeigt, seine Zentralfrequenz beträgt 0,8 THz.

4.3.1. Streak-Geschwindigkeit

Die Streak-Geschwindigkeiten werden aus der zeitlichen Energieänderung dW/dt der Elektronenpeaks im Streak-Spektrogramm bestimmt. Abbildung 4.12 zeigt die

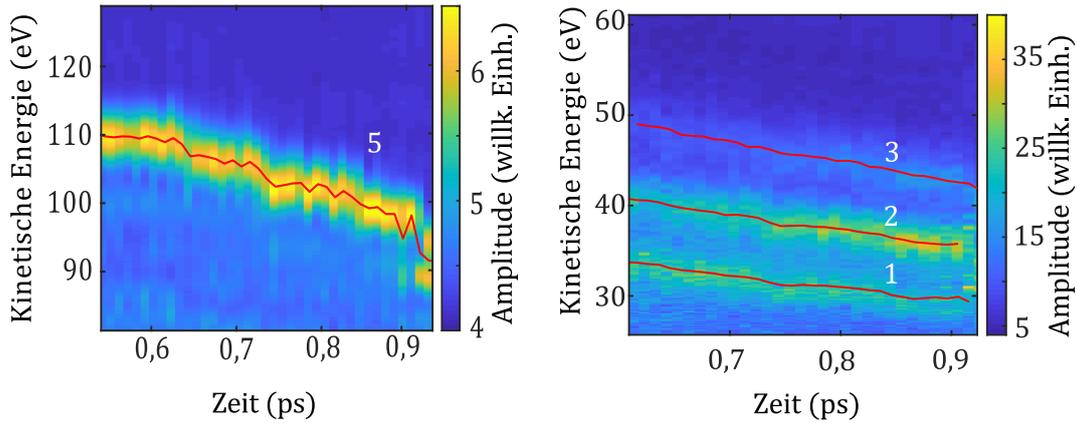


Abbildung 4.12.: THz-induzierte Energieänderung der 3d Photoelektronen (Peak Nr. 5, links) und der Auger-Elektronen (Peakgruppe Nr. 1-3, rechts). In rot sind die ermittelten Zentralenergien der Peaks eingezeichnet. Die jeweiligen Streak-Geschwindigkeiten ergeben sich aus der Steigungen dE/dt .

Peakgruppe Nr.	s aus Fit / (meV/fs)	Skalierungs- faktor f_{sk}	s aus Skalierung / (meV/fs)
5	45 ± 4	1	45 ± 4
3	22 ± 1	0,67	30 ± 3
2	18 ± 2	0,6	27 ± 2
1	13 ± 2	0,54	25^{+2}_{-3}

Tabelle 4.2.: Streak-Geschwindigkeiten der jeweiligen Peakgruppen. Sie sind sowohl aus einer linearen Anpassung an die Zentralenergien ermittelt, als auch aus der Streak-Geschwindigkeit des Photoelektronenpeaks über einen Skalierungsfaktor berechnet worden.

für die Messung genutzte Flanke des THz-Feldes für den 3d Photoelektronenpeak (Peak Nr. 5) und die Auger-Elektronen (Peakgruppe Nr. 1-3). Hierbei handelt es sich um BAM-Wert sortierte Daten, wobei mehrere Messpositionen einbezogen worden sind, also $t = t_{Delay} + t_{BAM}$ gilt. Die einzelnen Linien der Auger-Elektronen der jeweiligen Gruppen lassen sich in dem Streak-Spektrogramm nicht mehr auflösen. Aus diesem Grund kann nur der Schwerpunkt der Auger-Elektronengruppen (Nr. 1-3) bestimmt werden. Die roten Linien kennzeichnen die bestimmten Zentralenergien der Peaks. Durch die Anpassung einer linearen Funktion an die Schwerpunktsenergie im Bereich zwischen 0,8 – 0,9 fs werden die Streak-Geschwindigkeiten der einzelnen Auger-Elektronen Peakgruppen und des Photoelektronenpeaks ermittelt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Streak-Geschwindigkeit mit der initialen Energie skaliert, kann die Streak-Geschwindigkeit eines Elektrons mit $W_{0,i}$ aus einem anderen Elektron mit $W_{0,j}$ über den Skalierungsfaktor $f_{sk} = \sqrt{W_{0,i}/W_{0,j}}$ berechnet

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

werden. Hier wird die Streak-Geschwindigkeit des Photoelektronenpeaks als Referenz gewählt, da dieser eindeutig zu identifizieren ist. Zudem besitzt er durch seine hohe initiale Energie die größte Streak-Geschwindigkeit. Die gemessenen Energieänderungen sollten somit in Hinblick auf die TOF-Auflösung weniger fehleranfällig sein. Die aus der Skalierung berechneten Streak-Geschwindigkeiten der Auger-Elektronen sind ebenfalls in der Tabelle aufgelistet. Es zeigt sich, dass die aus dem Fit bestimmten s -Werte geringer sind als die aus der Skalierung erwarteten. Ein Grund dafür kann das geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Auger-Elektronen sein. Auch die abnehmende Transmission des TOFs bei $W_{kin} > 40$ eV kann eine Rolle spielen. Für die Berechnung der Pulsdauer anhand der Verbreiterung der Auger-Elektronenlinien wird für die Streak-Geschwindigkeit der Mittelwert genutzt, der sich aus den s -Werten der Anpassung und der Skalierung ergibt.

4.4. Bestimmung der XUV-Pulsdauer

Die Bestimmung der Pulsdauer erfolgt anhand der Verbreiterung der Auger-Elektronenlinien der Peakgruppe Nr.3. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.4.2 präsentiert. Um möglichst Einzelschüsse mit *kurzen* Pulsen auszuwählen, erfolgt eine Auswahl der Einzelelektronenspektren aufgrund der Breite des gestreakten Photoelektronenpeaks. Aus diesem Grund widmet sich der erste Abschnitt 4.4.1 zunächst der Verbreiterung des Photoelektronenpeaks und es werden ebenfalls die daraus resultierenden Pulsdauern berechnet. Es soll angemerkt werden, dass bei allen nachfolgenden angegebenen Linienbreiten und Pulsdauern immer von dem FWHM-Wert gesprochen wird.

4.4.1. Verbreiterung der Photoelektronenlinie

Für die Bestimmung der Verbreiterung der Photoelektronenlinie werden Einzelschüsse ausgewertet, wobei Schüsse mit zu geringem Elektronensignal nicht in die Analyse miteinbezogen werden. Über eine Gaußanpassung an den Photoelektronenpeak werden die Breiten ermittelt. Abbildung 4.13 zeigt die Histogramme für die Breiten der feldfreien (blau) und der gestreakten Photoelektronenlinie. Da bei dieser Messung nur ein TOF-Spektrometer vorhanden war, wurden die feldfreien und gestreakten Spektren nicht simultan, sondern nacheinander gemessen. Die mittlere Breite der 3d Photoelektronenlinie ohne Einfluss des THz-Feldes beträgt $\sigma_{ref} = (3,9 \pm 0,7)$ eV. Dieser Wert ist höher als die erwartete spektrale Breite des 3d Doppelpeaks. Die simulierte spektrale Breite eines Doppelpeaks mit einem Peakabstand $dW = 1,2$ eV beträgt $\sigma_{ref,Sim} = (2,4 \pm 0,1)$ eV, wobei die für das Flugzeitspektrometer angegebene Energieauflösung von $dE/E = 1\%$ angenommen worden ist. Eine mittlere Peakbreite von 3,9 eV entspricht einer Spektrome-

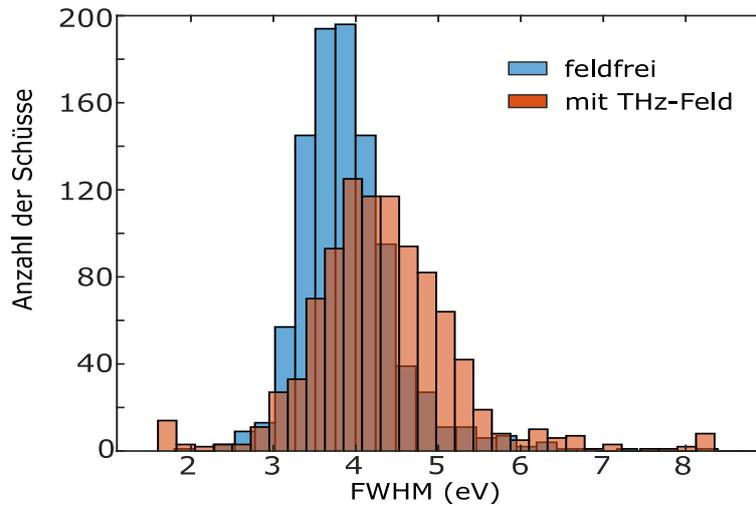


Abbildung 4.13.: FWHM Breiten des 3d Photoelektronenpeaks der feldfreien und den gestreckten Elektronenspektren.

terauflösung von $dE/E = 3\%$. Wie bereits erwähnt, lag das Augenmerk der Messung auf den Auger-Elektronen und das TOF-Spektrometer war auf deren Energiebereich optimiert, was einen verbreiterten Photoelektronenpeak erklären könnte. Um jedoch auszuschließen, dass der Photoelektronenpeak durch Raumladungseffekte bei zu hohen Pulsenergien zusätzlich verbreitet worden ist, wurde die Breite des Photoelektronenpeaks in Abhängigkeit des Gesamtsignals des Elektronensignals betrachtet. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass das Elektronensignal mit der XUV-Pulsenergie korreliert und somit das Elektronensignal als Maß für die XUV-Pulsenergie verwendet werden kann. Eine Abhängigkeit zwischen der Peakbreite und dem Gesamtsignal ließ sich nicht feststellen und es wurden Spektren mit allen XUV-Pulsenergien ausgewertet. Für die gestreckten Spektren ergibt sich eine mittlere Peakbreite von $\sigma_{streak} = (4,5 \pm 1,0)$ eV. Auch hier werden Elektronenspektren mit allen Intensitäten ausgewertet. Die ermittelten Breiten der gestreckten Photoelektronenlinie werden später als Kriterium für die Auswahl der Einzelschüsse für die Auger-Elektronenspektren genutzt.

Aus den ermittelten Breiten des Photoelektronenpeaks kann mit der Streak-Geschwindigkeit ebenfalls eine Pulsdauer berechnet werden. Im Prinzip kann so die Pulsdauermessung eines FELs auch im Einzelschuss erfolgen. Da die Messungen für die Auger-Elektronenspektren ausgelegt waren, sind keine gleichzeitigen Messungen der gestreckten Spektren und der zugehörigen THz-Feld freien Referenzbreiten durchgeführt worden. Da das spektrale Profil des Photoelektronenpeaks jedoch abhängig von dem spektrale Profil des XUV-Puls ist, ist es sinnvoll die Referenzbreite simultan zu messen. Auf die Bedeutung des Referenzspektrums der Photolinie bei der Pulslängenmessung soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Die Abbildung

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

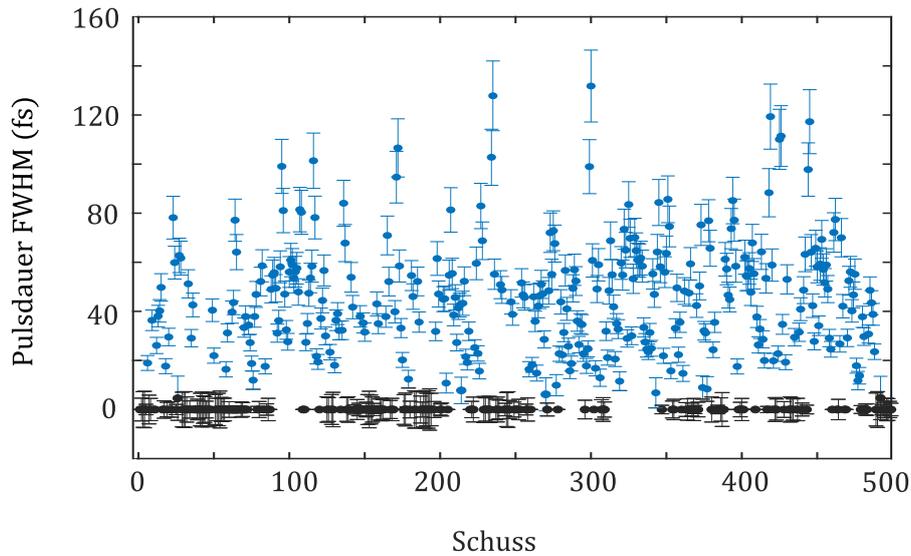


Abbildung 4.14.: Pulslängen der Einzelschüsse (blau). Als Referenzbreite wird die mittlere Peakbreite der feldfreien Spektren genutzt. In 37% der Pulse ist die gestreckte Breite kleiner als die Referenzbreite (schwarz).

4.14 zeigt beispielhaft die berechneten Pulslängen für 500 Einzelschüsse, wobei als Referenzbreite die mittlere Peakbreite der Photoelektronenlinie genutzt worden ist. Der angegebene Fehler setzt sich aus dem Fehler der Streak- Geschwindigkeit und der Abweichung der jeweiligen gestreckten Breite zur mittleren gestreckten Breite zusammen. Die Abhängigkeit des spektralen Profils der Photoelektronenlinie vom spektralen Profil des XUV-Pulses und die Schuss zu Schuss Schwankungen führen jedoch dazu, dass bei einigen Schüssen die gestreckte Peakbreiten kleiner sind als die mittlere Referenzbreite. Diese Schüsse sind in der Abbildungen mit einer Pulsbreite mit 0 fs (schwarz) angegeben, was bei 37% der Pulse der Fall ist. Um also aussagekräftige Ergebnisse insbesondere für Einzelschüsse zu liefern, muss die Referenzpeakbreite im Einzelschuss bekannt sein. Es soll weiterhin angemerkt werden, dass für eine präzise Einzelschussmessung ein anderes Targetgas verwendet werden sollte, das Photolinen ohne Spin-Bahn Aufspaltung zeigt, wie z.B. Neon.

Werden die Einzelschussspektren bezüglich der Schwerpunktsenergie ihrer Photoelektronenlinie sortiert und dann gemittelt, kann aus den Breiten und der Streak-Geschwindigkeit gemäß Formel 2.69 eine mittlere Pulsdauer berechnet werden. Sie beträgt

$$\tau_{XUV} = (38 \pm 5) \text{ fs}$$

und dient als Vergleichswert für die nun folgenden Werte, die aus den Auger-Elektronenbreiten bestimmt werden.

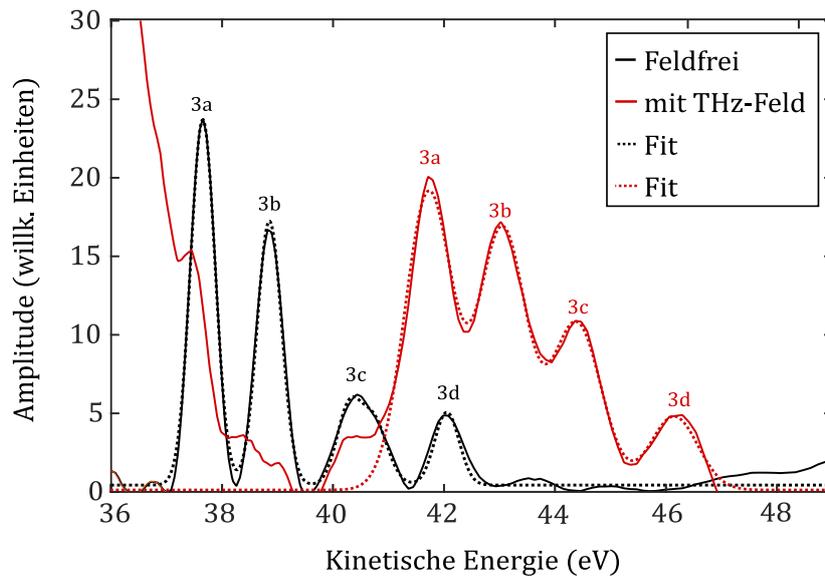


Abbildung 4.15.: Gemittelte Elektronenspektren der MNN-Auger-Elektronenlinien im feldfreien und gestreckten Fall. Für die Mittelung des gestreckten Elektronenspektrums wurden die Einzelschüsse bezüglich der Schwerpunktsenergie der Auger-Elektronenlinie Nr. 3a ausgewählt. Die gestrichelten Linien zeigen die Anpassungsfunktionen, mit denen die Breiten der Elektronenlinien bestimmt worden ist.

4.4.2. Verbreiterung der MNN-Auger-Elektronenlinien

Für eine Messung der Pulsbreite anhand der MNN-Auger-Elektronenpeaks reicht das Signal der Einzelschüsse nicht aus. Aus diesem Grund erfolgt zunächst eine Sortierung der Schüsse, bevor das Elektronenspektrum gemittelt wird. Die Sortierung erfolgt, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, bezüglich der Schwerpunktsenergie des $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektrons (Peak Nr. 3a). Die Abbildung 4.15 zeigt die gemittelten Elektronenspektren der MNN-Auger-Elektronen ohne THZ-Feld (schwarz) und in Anwesenheit des Feldes (rot). Bei beiden Spektren ist ein Hintergrund abgezogen worden. Das feldfreie Spektrum ist eine Mittelung aus drei Einzelschüssen. Das gestreckte Spektrum ist eine Mittelung aus 67 Einzelschüssen, die vier auflösbaren Peaks sind zwar verbreitert, lassen sich jedoch aufgrund der Sortierung deutlich auflösen. Da die Messposition nicht exakt an einem Nulldurchgang des THz-Vektorpotentials liegt, sind die auflösbaren vier Auger-Elektronenlinien im gestreckten Spektrum nicht nur verbreitert sondern auch zu höheren Energie verschoben. Für die Bestimmung der Verbreiterungen wurden an die Elektronenspektren für den ungestreckten Fall eine Funktion gemäß Gleichung 4.1 gefittet. Das Ergebnis des Fits ist als gestrichelte Linie im Graphen eingezeichnet. Im Gegensatz zu der Photoelektronenlinie sind die Auger-Elektronenlinien unabhängig von dem spektralen Profil des XUV-Pulses, die Breite der einzelnen Auger-Linien kann als Maß für die

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

Auflösung des Spektrometers dienen. Die ungestreakte Peakbreite beträgt $\sigma_{ref} = (0,51 \pm 0,05)$ eV, was der Mittelwert aus 500 gemittelten Elektronenspektren ist. Für die gestreuten Spektren werden ebenfalls die Anpassungsfunktion 4.1 genutzt. Für die mittlere Breite der gestreuten Auger-Elektronenpeaks ergibt sich aus dem Fit ein Wert von $\sigma_{streak} = (0,9 \pm 0,1)$ eV, wobei 37 gemittelte Elektronenspektren ausgewertet sind. Über die in Abschnitt 4.3.1 bestimmte Streak-Geschwindigkeit erhält man die Breite des Auger-Elektronenwellenpakets von (33 ± 7) fs FWHM. Um daraus die Pulsdauer des XUV-Pulses zu bestimmen, muss dieser Wert noch mit der Auger-Zerfallskonstante für Krypton von $\tau_{AE} = 7,9$ fs entfaltet werden. So wird eine XUV-Pulsdauer von

$$\tau_{XUV} = (30 \pm 7) \text{ fs}$$

berechnet. Dieser Wert ist der Mittelwert über alle Einzelschüsse. Innerhalb ihrer Messfehler stimmen die Pulsdauern, die aus der Photoelektronenlinie und der Auger-Elektronenlinie berechnet worden sind überein. Die Fehler der Einzelmessung ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung der Messunsicherheiten der Breiten und der Streak-Geschwindigkeit. Bei der Pulsdauerbestimmung anhand der Auger-Elektronenlinie dominiert jedoch der Fehler für die Bestimmung der Streak-Geschwindigkeit. Wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, gibt es eine große Diskrepanz zwischen der aus dem Photoelektronenpeak geschlossenen und der direkt aus dem Auger-Elektronenlinienschwerpunkt berechneten Streak-Geschwindigkeit. Eine weitere Fehlerquelle ist die Verbreiterung der Elektronenpeaks aufgrund der Gouy-Phase. Bei der Messung liegt die Wechselwirkungszone außerhalb des THz-Fokus. Hier ist die Gouy-Phase mit $0,2 - 0,5$ rad abgeschätzt worden [54], was einer zusätzlichen Verbreiterung von 5-14 fs entspricht. Die Variation des Wertes ist auf die Unsicherheit der genauen Größe des Wechselwirkungsvolumen zurückzuführen. Diese Gouy-Phasenverbreiterung führt zu einer Überschätzung der Pulsdauer von 1–10 %.

Auswahl der kürzesten Pulse

Werden nur Einzelschüsse ausgewählt, bei denen die Breite der Photoelektronenlinie $\sigma_{streak} < 3,8$ eV ist, ergibt das eine Breite des Auger-Elektronenwellenpakets von (31 ± 6) fs FWHM, was einer mittleren Pulsdauer von

$$\tau_{XUV} = (27 \pm 7) \text{ fs} \tag{4.3}$$

entspricht. Zum Vergleich werden im Folgenden nur Elektronenspektren ausgewertet, deren Photoelektronenlinie eine Breite $\sigma_{streak} > 4,5$ eV besitzt. Dies ergibt eine Länge des Auger-Elektronenwellenpakets von (38 ± 8) fs FWHM und damit eine

4.5. Auger-Zerfallskonstante aus Energieverschiebung

mittlere XUV-Pulslänge von

$$\tau_{XUV} = (34 \pm 8) \text{ fs.} \quad (4.4)$$

Dieses Ergebnis bestätigt, dass die Breite des Photoelektronenpeaks als Kriterium für eine Auswahl der Einzelschüsse in Bezug auf die Pulsdauer genutzt werden kann. Die Grenzen für die Breite der Photoelektronenlinie für die Auswahl sind hier ober und unterhalb der mittleren Photoelektronenpeakbreite von 4,5 eV gesetzt, um entweder signifikant *kurze* oder *lange* Pulse auszuwählen. Zudem ist darauf geachtet worden, dass die Anzahl der Einzelschüsse in den gemittelten Spektren für beide Fälle ungefähr gleich ist. Bei einer weiteren Verkleinerung bzw. Vergrößerung der kritischen Breite bleiben nicht genügend Elektronenspektren über, die für die Mittelung benötigt werden, um ein akzeptables Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erzielen.

4.5. Auger-Zerfallskonstante aus Energieverschiebung

Für eine Bestimmung einer Auger-Lebensdauer muss der relative Emissionszeitpunkt des Maximums eines Auger-Elektronenpeak ermittelt werden. Dieser kann aus den relativen Energieverschiebungen der Auger- und Photoelektronenlinien in Bezug auf ihre initialen Energie berechnet werden. Anhand der Abbildung 4.16 soll die Vorgehensweise beschrieben werden: Hier ist das feldfreie Spektrum in blau und das gestreute Spektrum in rot dargestellt. Das gestreute Spektrum ist wieder eine Mittelung aus mehreren Einzelschüssen, wobei die Elektronenspektren für die Mittelung zuvor bezüglich der Schwerpunktsenergie des Auger-Elektronenlinie Nr. 3a ausgewählt worden sind. Die kinetischen Energien der Elektronen sind mit $W_{0,i}$ im ungestreuten und im gestreuten Fall mit $W_{THz,i}$ für die Auger- (AE) oder Photoelektronenlinie (PE) gekennzeichnet. Über die Differenz $\Delta W = W_0 - W_{THz}$ erhält man die relative Energieverschiebung für die jeweilige Elektronenlinie, die durch das THz-Streak-Feld induziert worden ist. Der Zeitpunkt, an dem das Elektron emittiert wird, kann über die jeweilige Streaking-Geschwindigkeit mit $t_i = \Delta W_i / s_i$ bestimmt werden. Die Differenz der Emissionszeitpunkte $\Delta t = t_{PE} - t_{AE}$ ist die zeitliche Verzögerung der Auger-Elektronen Emission in Relation zu den Photoelektronen. In diesem Fall ist eine zeitliche Verzögerung von $\Delta t = 13_{13}^{+21} \text{ fs}$ bestimmt worden. Der Wert ist ein gewichtetes Mittel von Δt und aus 37 Elektronenspektren bestimmt worden sind. Als Streak-Geschwindigkeit ist für das Photoelektron $s_{PE} = (45 \pm 4) \text{ eV/fs}$ und für das Auger-Elektron $s_{AE} = (25 \pm 4) \text{ eV/fs}$ gewählt worden.

Unter der Verwendung der Formel 2.76 kann die Auger-Elektronenemissionsrate für die Pulsdauer $\tau_{XUV} = (33 \pm 7) \text{ fs}$ und die Lebensdauer von Krypton 7,9 fs berechnet werden. Ihr Maximum liegt bei einer zeitlichen Verschiebungen von $\Delta t = 6 - 7 \text{ fs}$.

4. Pulscharakterisierung der FLASH XUV-Pulse

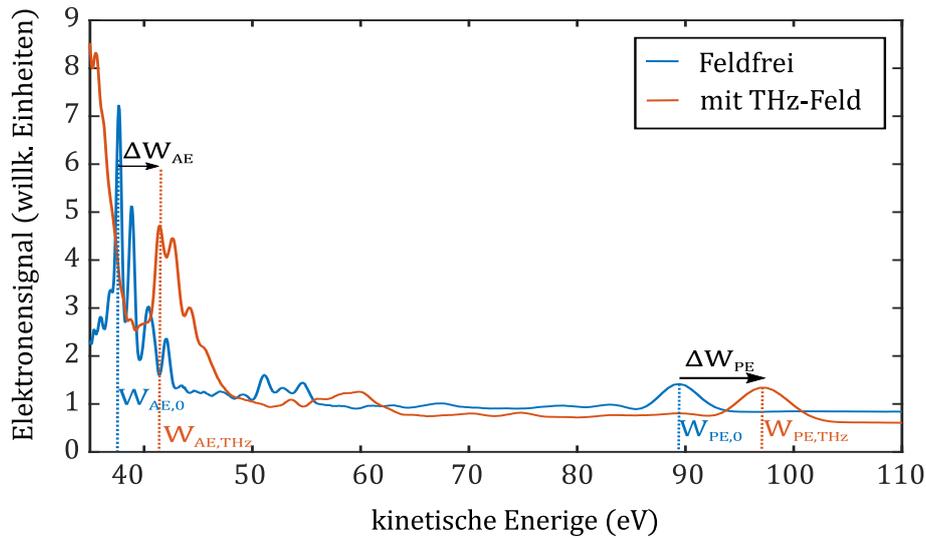


Abbildung 4.16.: Relative Verschiebungen des Auger-Elektronenpeaks ΔW_{AE} und des Photoelektronenpeaks ΔW_{PE} in Bezug auf ihre kinetische Anfangsenergie.

Dieser Wert liegt zwar innerhalb des Fehlers des experimentell ermittelte Wertes, jedoch wird deutlich, dass die Auflösung dieses Experimentes nicht ausreicht, um die Lebensdauern zu bestimmen. Es zeigt sich, dass die Bestimmung von Δt in der hier gewählten Methode über die Bestimmung von Energieverschiebungen stark von den Streak-Geschwindigkeiten abhängt. So führt eine Änderung der Streak-Geschwindigkeit der Auger-Elektronen von $\pm 1 \text{ mV/fs}$ zu einer Änderung von Δt um ${}_{-6}^{+12} \text{ fs}$. In diesem Experiment liegen die Änderung der Streak-Geschwindigkeit in dieser Größenordnung jedoch weit unter der Messauflösung.

4.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Auswertung und die Ergebnisse einer Messung vorgestellt, bei der die Pulslänge von FLASH1 mit einer THz-Streak-Kamera anhand der Linienverbreiterung der Krypton Auger-Elektronen gemessen worden ist. Bei der Messung wurden die XUV-Pulse von FLASH mit THz-Pulsen aus einer Laserbasierten LiNbO_3 -Kristall Quelle kombiniert. Durch die erzeugten Feldstärken von 7 MV/m werden Streak-Geschwindigkeiten von $s = 20 - 50 \text{ mV/fs}$ erreicht. Im Gegensatz zum Signal der Photoelektronen, ist aufgrund der geringeren Wirkungsquerschnitte der Auger-Elektronen eine Mittelung der Elektronenspektren über mehrere Schüsse notwendig. Um trotz des zeitlichen Jitters des FELs eine möglichst hohe zeitliche Auflösung zu erhalten, wurden verschiedene AuswerteprozEDUREN angewendet. So wurden die Elektronenspektren der Einzelschüsse bezüglich ihres BAM-Wertes ausgewählt und nur Spektren mit ähnlichem BAM-Wert gemittelt. Dabei

zeigte sich, dass die Genauigkeit des BAM-Wertes, der die Ankunftszeit des Elektronenpakets misst, als Ankunftszeit für den XUV-Puls am Experiment nicht ausreicht, um die benötigte Auflösung für die Auger-Elektronenlinien zu erhalten.

Durch die Auswahl der Elektronenspektren bezüglich der Schwerpunktsenergie eines ausgewählten Peaks im Spektrum können dennoch gemittelte Auger-Elektronenspektren erstellt werden, die die benötigte Auflösung und ein geeignetes Signal-zu-Rausch-Verhältnis besitzen. Aus den gemittelten Elektronenspektren ist anhand der Linienverbreiterung der Auger-Elektronen eine XUV-Pulsdauer von $\tau_{XUV} = (30 \pm 7)$ fs (FWHM) bestimmt worden. Zudem ist als Vergleich anhand der Verbreiterung der Photoelektronenlinie die mittlere XUV-Pulsdauer von $\tau_{XUV} = (38 \pm 5)$ fs (FWHM) bestimmt worden. Der Messaufbau war nicht für eine Pulsdauerbestimmung anhand der Photoelektronenlinie vorgesehen. So ist die Referenzbreite der Photoelektronenlinie nicht für jeden Puls gemessen worden, sondern es werden Breiten aus gemittelten Elektronenspektren verwendet, die zuvor bezüglich der Schwerpunktsenergie des Photoelektronenpeaks sortiert worden sind. Zudem besaß der Energiebereich des Photoelektrons eine reduzierte Auflösung, was die Abweichung beider Werte erklärt, im Rahmen der ermittelten Messfehler stimmen sie jedoch überein.

Wird eine Auswahl von Einzelschüssen bezüglich der Breite der Photoelektronenlinie im gestreakten Elektronenspektrum getroffen, zeigt sich, dass so nur die *kürzesten* XUV-Pulse selektiert werden können. Für Elektronenspektren mit *schmalen* Photoelektronenlinien, beträgt die mittlere Pulsdauer $\tau_{XUV} = (27 \pm 7)$ fs (FWHM), die anhand der Auger-Elektronenlinie bestimmt worden ist. Die Selektion der Elektronenspektren mit *breiten* Photoelektronenlinien führt hingegen zu der mittleren Pulsdauer von $\tau_{XUV} = (34 \pm 8)$ fs (FWHM). Beide Pulsdauern unterscheiden sich signifikant und bestätigen, dass die Breite der Photoelektronenlinie im gestreakten Elektronenspektrum als Auswahlkriterium für die Einzelschüsse genutzt werden kann.

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

Das folgende Kapitel präsentiert die Auswertung und die Ergebnisse der Messung der Auger-Lebensdauer von Krypton und Chlorwasserstoff (HCl). Für die resonante Anregung von HCl werden die XUV-Pulse vom FEL FLASH genutzt und die THz-Pulse werden durch den THz-Undulator erzeugt. Die Charakterisierung beider Pulse mit ihren für die Messung relevanten Parametern wird in Abschnitt 5.1 beschrieben. Da beide Pulse mit dem gleichen Elektronen-Bunch erzeugt werden, sind diese intrinsisch synchronisiert und es gibt keinen zeitlichen Jitter, wie bei den Experimenten, die im vorherigen Kapitel 4 vorgestellt worden sind.

Um die hier genutzte Methode des THz-Streakings für die Ermittlung von Auger-Lebensdauern zu testen und die Auflösung des Experimentes zu bestimmen, wird zunächst die gut bekannte Lebensdauer der Krypton MNN-Auger-Elektronen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.2 zu finden. Anschließend beschäftigt sich Abschnitt 5.3 mit der Bestimmung der Lebensdauer der Cl (2p) Auger-Elektronen von resonant angeregten HCl Molekülen. Zum Abschluss werden die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels in Abschnitt 5.4 zusammengefasst und mit einer Simulation verglichen, die auf einem kinematischen Ansatz basiert, wodurch die ultraschnelle Dissoziation von HCl beschrieben werden kann.

5.1. Charakterisierung der Pulse

5.1.1. THz-Puls

Der THz-Puls des FLASH-Undulators kann mithilfe der THz-Streak-Kamera untersucht werden. Hierbei werden Photoelektronenspektren des ionisierten Probegases HCl gemessen, während die Ankunftszeit des THz-Pulses relativ zum XUV-Puls verschoben wird. Die zeitliche Verschiebung der Pulse zueinander erfolgt über die Verzögerungseinheit. Die emittierten $2\pi^{-1}$ Photoelektronen des HCl-Moleküls erfahren eine Impulsänderung, die proportional zum THz-Vektorpotential zum Ionisationszeitpunkt ist. Somit lässt sich die zeitliche Struktur des THz-Pulses bestimmen. Bei der Messung sollten an jeder Position der Verfahreinheit 100 Einzelschüsse aufgenommen werden. Bei der Auswertung der Daten zeigt sich jedoch, dass die Verzögerungseinheit die Schrittweite von $1\ \mu\text{m}$, was einer optischen Weglänge von $dt = 7\ \text{fs}$ entspricht, nicht immer verlässlich fuhr. Die übermittelten Positionswerte der Verzögerungseinheit zeigen, dass an einer Position nicht 100, sondern 200 oder 300 Einzelschüsse aufgenommen und dann die jeweiligen Positionen übersprungen

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

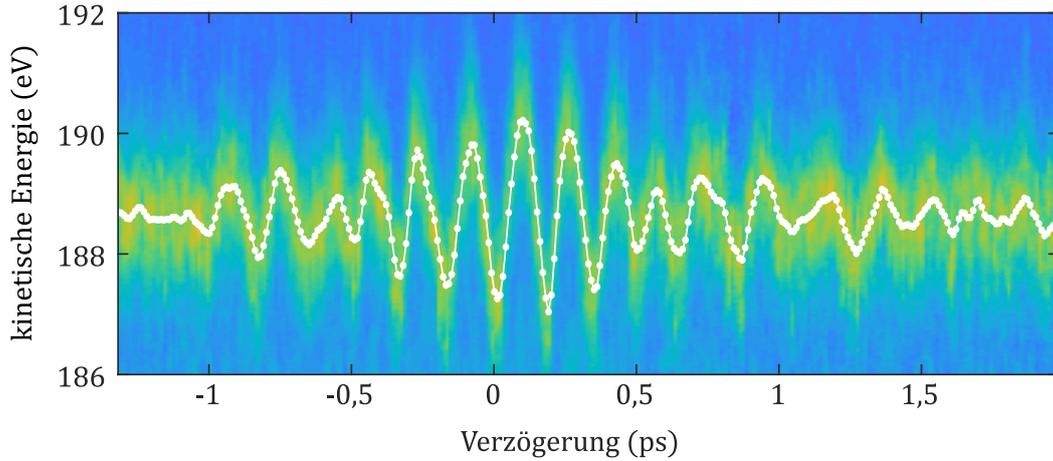


Abbildung 5.1.: Darstellung der THz-induzierten Energieverschiebung des $2\pi^{-1}$ Photoelektrons des HCl-Moleküls in Abhängigkeit der relativen Ankunftszeit zwischen XUV- und THz-Puls. In weiß dargestellt sind die jeweiligen Schwerpunktenergien der Gaußanpassungen an die Elektronenpeaks.

worden sind. So werden die Elektronenspektren der Einzelschüsse im ersten Schritt zugehörig zu ihrer Verzögerungsposition gemittelt, wobei Elektronenspektren mit zu geringem Signal aussortiert werden. Zudem werden die Elektronenspektren jeweils auf ihr Gesamtsignal normiert. Die Abbildung 5.1 zeigt die $2\pi^{-1}$ Photoelektronenlinie des HCl-Moleküls zu verschiedenen zeitlichen Verschiebungen zwischen dem THz- und XUV-Puls, was als Streak-Spektrogramm bezeichnet wird. Hier wurden die gemittelten Elektronenspektren auf eine äquidistante Zeit-Achse mit $dt = 10$ fs interpoliert. Die Photoelektronenpeaks in den Elektronenspektren sind mit einer Gaußfunktion angepasst worden. Die Zentralenergie W_{kin} jeder Gaußfunktion ist durch die weißen Punkte in der Grafik gekennzeichnet.

Bei der Messung wird ein Bandpassfilter für den THz-Puls verwendet. Die THz-induzierte Änderung von W_{kin} der Elektronen ist deutlich sichtbar. Die Anzahl der Oszillationen entspricht circa der Anzahl der Undulatorperioden von 10. Es zeigt sich, dass der THz-Puls über die gesamte Abtastlänge von ≈ 3 ps präsent ist, der Hauptpuls ist ≈ 2 ps lang. Das Vektorpotential des THz-Pulses lässt sich durch die Energieverschiebung der Photoelektronenlinie gemäß der Gleichung 2.51 bestimmen. Für die hier gemessene maximale Energieverschiebung von $dW_{kin} \approx 1,5$ eV und $W_0 \approx 188,5$ eV des $2\pi^{-1}$ Photoelektrons ergibt sich ein maximales Vektorpotential von $0,2 \mu\text{Vs/m}$. Die elektrische Feldstärke des THz-Pulses berechnet sich aus der zeitlichen Ableitung des Vektorpotentials und ist in Abbildung 5.2 links in blau dargestellt. Der in orange gekennzeichnete Bereich, zeigt den Teil des THz-Pulses, der für die nachfolgenden Messungen genutzt wird. Die hier maximalen Feldstärken von ≈ 8 MV/m reichen aus, um die gewünschte Verbreiterung und Verschiebung

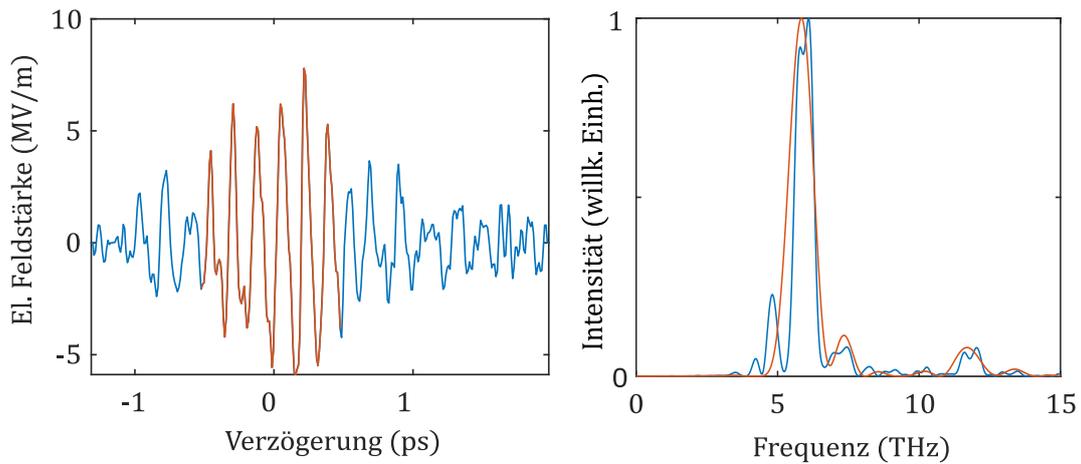


Abbildung 5.2.: Links: Das berechnete elektrische Feld des THz-Pulses. Rechts: Die zugehörigen Frequenzspektren des gesamten THz-Pulses (blau) und des Hauptteils des THz-Pulses (orange).

der Elektronenpeaks zu erzeugen, ohne diese jedoch zu stark zu verschmieren. Das Frequenzspektrum des THz-Pulses ist über die Fouriertransformation ermittelt worden und in der Abbildung 5.2 rechts zu sehen. Hier wird deutlich, dass der Puls aus mehreren Frequenzkomponenten besteht. Das Spektrum, das für den gesamten Puls errechnet worden ist, ist in blau dargestellt. Die zentrale Frequenz beträgt $(6,0 \pm 0,5)$ THz, was einer Wellenlänge von (50 ± 5) μm entspricht. Ebenfalls im Frequenzspektrum zu sehen, sind sowohl die zweite Harmonische bei 12 THz und eine Frequenzkomponente von 5 THz. Berechnet man nur das Spektrum des Hauptteils des Pulses, welcher in orange dargestellt ist, verschwindet diese Komponente.

Streak-Geschwindigkeit Sowohl für die Messung der Pulsdauer des XUV-Pulses als auch für die Bestimmung der Auger-Zerfallskonstante von Krypton und Chlorwasserstoff, wird die Verzögerung zwischen dem THz- und XUV-Puls so gelegt, dass die Ankunft des XUV-Pulses mit dem Zeitpunkt der maximalen THz-Feldstärke zusammenfällt. Dies entspricht den Nulldurchgängen des Vektorpotentials. Die Streak-Geschwindigkeit $s = dW_{kin}/dt$ an diesen Punkten wird mithilfe einer linearen Anpassungsfunktion der zuvor ermittelten W_{kin} nahe der Nulldurchgänge bestimmt. Es werden Streak-Geschwindigkeiten im Bereich von 0,01 bis 0,04 eV/fs gemessen. Aufgrund des Verhältnisses von Wellenlänge ($50 \mu\text{m}$) zu optischen Weglängenänderung von $\sim 3 \mu\text{m}$ gibt es nur eine geringe Anzahl von $50/3 \approx 16$ Abtastpunkten für eine Periode und entsprechend wenige Datenpunkte für die Bestimmung der Steigung an den linearen Flanken der THz-Pulse. Aus diesem Grund fällt der Fehler für die Streak-Geschwindigkeit teilweise groß aus. Er befindet sich in der Größenordnung von 30 % bis zu 100 %.

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

Zeitliche Drift des THz-Feldes Die in diesem Kapitel präsentierten Daten wurden in einer Strahlzeit über einen Zeitraum von ungefähr 24 Stunden aufgenommen. Die Datenerhebung erfolgt dabei nach dem folgenden Prinzip: In einem sogenannten *scanning* werden Elektronenspektren zu unterschiedlichen Verzögerungen zwischen dem XUV- und dem THz-Puls aufgenommen, um die Streaking-Spektrogramme (vgl. Abbildung 5.1) zu erstellen. Im Anschluss werden verschiedene Nulldurchgänge des THz-Vektorpotentials angefahren, um dort Elektronenspektren für die Bestimmung der XUV-Pulsdauer oder der Auger-Zerfallskonstante aufzunehmen. Diese Messungen können mehrere Stunden dauern, bevor erneut ein Streaking-Spektrogramm aufgenommen wird. Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse von drei Messungen von Streak-Spektrogrammen, die an einem Tag zu unterschiedlichen Uhrzeiten aufgenommen worden sind. Die dargestellten Punkte sind wieder die Schwerpunktsenergien der Gaußanpassungen an den HCl $2\pi^{-1}$ Photoelektronenpeak. Anhand der Grafik wird deutlich sichtbar, dass sich die relative Verzögerung der Pulse zwischen den Messungen verschiebt. Während am Morgen 9:19 Uhr (blaue Kurve) bei einer relativen Verzögerung von $t = -50$ fs die Streak-Geschwindigkeit positiv ist, wird um 17:46 Uhr (rote Kurve) an dieser Position ein Minimum des Vektorpotentials gemessen und um 21:00 Uhr (gelber Kurve) wird bereits eine Flanke mit negativer Steigung gemessen. Die Verschiebungen entsprechen circa $1/4$ Periode der Wellenlänge, was einer Größenordnung von ~ 50 fs ($15 \mu\text{m}$) gleichkommt. Es wurde überprüft, ob die Drift auf die Interpolation der Elektronenspektren zurückzuführen ist. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden.

Ob die Ursache eine tatsächliche Änderung der Ankunftszeiten ist oder es zu einer fehlerhaften Positionsausgabe der Verzögerungseinheit kam, kann nicht mehr überprüft werden. Zeitliche Verschiebungen in dieser Größenordnung können auch durch temperaturabhängige Weglängenänderungen im Strahlengang erzeugt werden. Wie bereits schon in Abschnitt 5.1.1 erwähnt, fielen allerdings auch fehlerhafte Schrittweiten der Verzögerungseinheit bei der Auswertung auf. Daher wäre es auch möglich, dass es zu Fehlern zwischen der tatsächlichen Position der Verzögerungseinheit und der Ausgabe kam.

Die zeitliche Drift des THz-Feldes konnte nur in den Streak-Spektrogrammen von HCl beobachtet werden. Da das Vektorpotential des THz-Pulses und die Streak-Geschwindigkeit zum Ionisationszeitpunkt der Elektronen für die Bestimmung der Auger-Lebensdauern bekannt sein muss, wurden die zeitlichen Driften bei der Auswertung berücksichtigt. Die Zuordnung der Streak-Geschwindigkeit zu den Daten, die an dem jeweiligen Nulldurchgang erhoben worden sind, kann aufgrund der zeitlichen Drift des THz-Feldes nicht mehr schlicht über die Position der Verzögerungseinheit erfolgen. Das genaue Vorgehen der Zuordnung wird in Abschnitt 5.3.1 beschrieben. Eine zeitliche Drift zwischen dem XUV- und dem THz-Puls wäh-

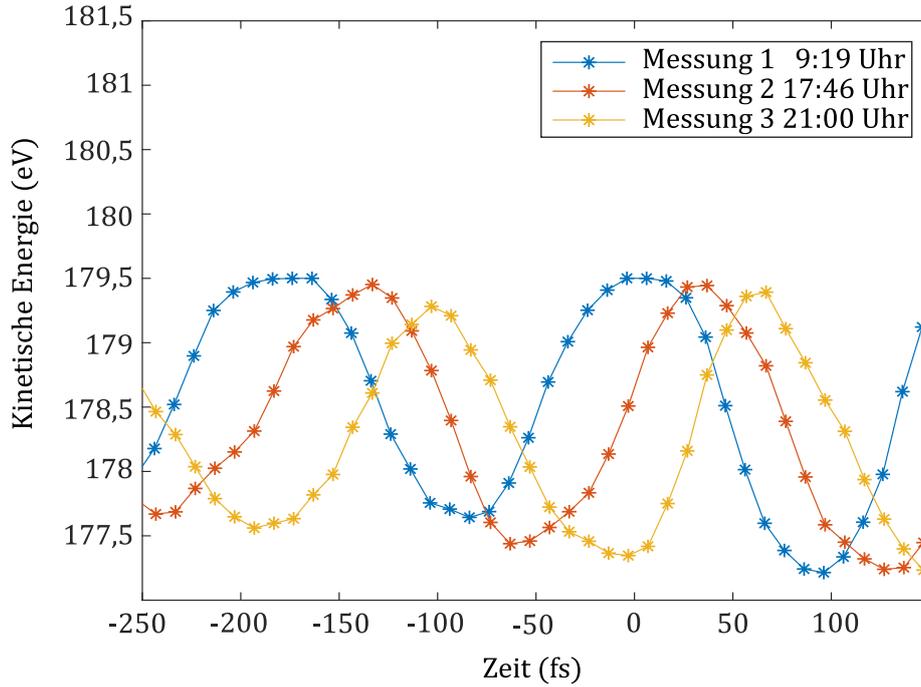


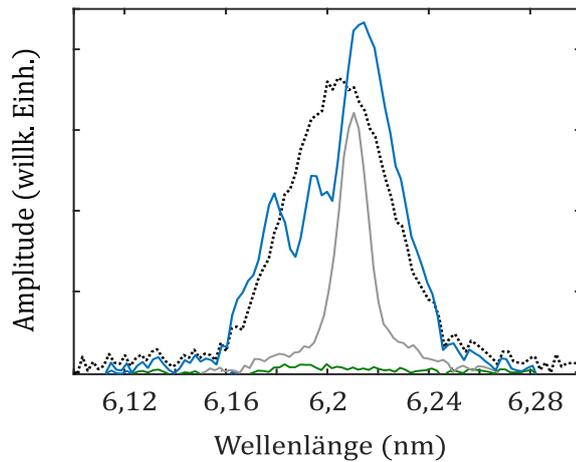
Abbildung 5.3.: Kinetische Energie des $\text{HCl } 2\pi^{-1}$ Photoelektronenpeaks, welche proportional zum Vektorpotential des THz-Pulses ist, in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen XUV- und THz-Puls. Die Messungen wurden zu verschiedenen Uhrzeiten aufgenommen.

rend der Datenerhebung an einem Nulldurchgang, war nicht zu beobachten. Dies hätte sich durch die Änderung der mittleren kinetischen Energie einer Elektronenlinie über den Zeitraum einer Messung geäußert. Bei der Messung in Krypton ist in den Streak-Spektrogrammen keine Drift sichtbar. Hier wurden die zwei auswertbaren Streak-Spektrogramme in einem Abstand von drei Stunden aufgenommen. Die Daten für die Erhebung der Pulsdauer und der Auger-Zerfallskonstante in Krypton wurden zwischen diesen Messungen aufgenommen. Somit können die jeweiligen benötigten Streak-Geschwindigkeiten über die Positionen der Verzögerungseinheit zugeordnet werden.

Für die Bestimmung der Schuss-zu-Schuss Fluktuation der THz-Feldstärke werden die Schwankungen von W_{kin} des $\text{HCl } 2\pi^{-1}$ Elektrons betrachtet. In Abwesenheit des THz-Feldes beträgt die mittlere kinetische $\overline{W_{kin}} = 188,20 \text{ eV}$. Die Energien fluktuieren mit $\sigma_{W_{kin}} = 0,89 \text{ eV}$, was zum größten Teil auf die Fluktuationen der XUV-Wellenlänge zurückgeführt werden kann. An einer Messposition, wo A_{THz} maximal ist, wird $\overline{W_{kin}} = 189,70 \text{ eV}$ gemessen. Hierbei schwankt der Wert um $\sigma'_{THz} = 0,93 \text{ eV}$. Die Energiefluktuationen, die durch die Schwankungen der THz-Feldstärke erzeugt werden, ergeben sich aus der Entfaltung $\sigma_{THz} = \sqrt{(\sigma'_{THz})^2 - (\sigma_{W_{kin}})^2} \approx$

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

Abbildung 5.4: Exemplarische XUV-Wellenlängenspektren der Messzeit von Einzelpulsen (durchgezogene Linien) und ein über 2000 Pulse gemitteltes XUV-Spektrum (gestrichelte Linie).



0,3 eV. Das entspricht einer relativen Energieschwankung von $0,3 \text{ eV} / 1,5 \text{ eV} = 20 \%$.

5.1.2. XUV-Puls

Wellenlängenspektrum Mithilfe des installierten VLS-Spektrometers von FLASH, kann das Wellenlängenspektrum jedes XUV-Pulses vermessen werden. Wie bereits bekannt, variieren die XUV-Pulse von Schuss-zu-Schuss in ihrer Zentralwellenlänge und Anzahl an Moden im Wellenlängenspektrum. Die Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft drei verschiedene Einzelschüsse der Messzeit (durchgezogene Linien). Es zeigt sich, dass bei der hier vorgestellten Messzeit 40 % der Schüsse kein XUV-Signal enthielten (grüne Linie), 20 % der Pulse eine Mode (graue Linie) und 40 % der Pulse mehrere Moden (blau) enthielten. Im Mittel kann der FEL XUV-Puls als gaußförmig betrachtet werden. Die gestrichelte Linie zeigt ein Wellenlängenspektrum, das über 2000 XUV-Pulse gemittelt worden ist. Die Pulse besitzen eine Zentralwellenlänge von 6,2 nm, was einer Photonenenergie von 200 eV entspricht. Die hier ermittelte Bandbreite liegt bei 0,05 nm (1,5 eV) FWHM.

Bestimmung der XUV-Pulsdauer Die zeitliche Charakterisierung des XUV-Pulses wird durch die THz-Streak-Messung durchgeführt. Mit $E_{ph} = 200 \text{ eV}$ ist es möglich, in Krypton die Photoelektronen der 4p, 4s und 3d Orbitale zu ionisieren. Das erzeugte Loch des 3d Orbitals zerfällt unter Aussendung von Auger-Elektronen. Analog zu Kapitel 4 werden die Linien der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen mit kinetischen Energien im Bereich 36 eV – 43 eV verwendet, was der Auger-Linien Gruppe Nr. 3 aus 4.1 entspricht.

Für die Messung der Pulsdauer sind Datensätze an zwei verschiedenen Nulldurchgängen des THz-Vektorpotentials und von beiden TOF-Spektrometern ausgewertet worden. Dabei wurden an beiden Nulldurchgängen Elektronenspektren sowohl in

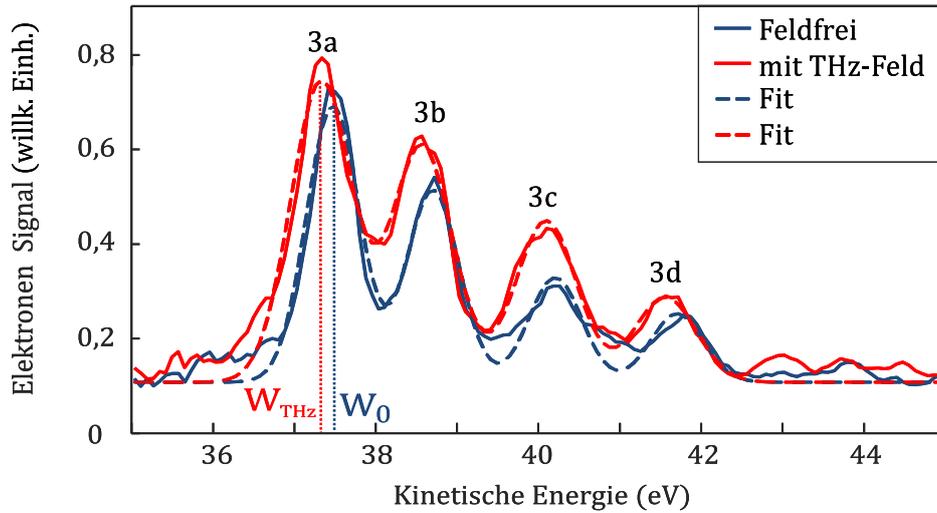


Abbildung 5.5.: Energiespektrum der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen von Krypton ohne (blau) und mit Anwesenheit des THz-Feld (rot). Die Peaks 3a, 3b und 3d entsprechen den $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$, $M_4N_1N_{2,3}(^1P_1)$ und $M_4N_1N_{2,3}(^3P_2)$ Auger-Elektronen. Der Peak 3c besteht aus zwei Auger-Linien ($M_5N_1N_{2,3}(^3P_1)$ und $(^3P_2)$), die nicht aufgelöst werden können. Die gestrichelten Linien zeigen die Ergebnisse der Anpassungsfunktionen. Exemplarisch sind für den 3a Auger-Elektronenpeak die Energieschwerpunkte (W_{THz}, W_0) im gestreckten und ungestreckten Spektrum eingetragen worden.

Anwesenheit des THz-Feldes als auch Referenzspektren ohne THz-Feld aufgenommen. Die Abbildung 5.5 zeigt ein Beispielspektrum der gemessenen kinetischen Energien der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen. Das hier blau dargestellte Spektrum ist in Abwesenheit des THz-Feldes gemessen, während das rote Spektrum in Anwesenheit des Streak-Feldes aufgenommen worden ist. Für eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses sind Einzelschüsse ohne Elektronensignal nicht in die Auswertung miteinbezogen worden. Die Elektronenspektren sind jeweils eine Mittelung aus 600 Einzelschüssen. Die Verzögerung zwischen dem THz-Feld und dem XUV-Puls ist hier so gewählt, dass in einem Nulldurchgang des THz-Feldes gemessen wird. Die Zuordnung der Auger-Elektronenpeaks 3a-d kann der Tabelle 4.1 entnommen werden. Die THz-Feld-induzierte Energieverschiebung der Linienschwerpunkte (W_{THz}, W_0), die durch die gepunkteten Linien exemplarisch für den 3a Auger-Elektronenpeak eingetragen sind, ist für die Pulsdauerbestimmung nicht von Bedeutung. Auf sie wird jedoch später in Abschnitt 5.2.1 im Detail eingegangen. Die gestrichelte Linien zeigen das Ergebnis der Anpassungen an das jeweilige Spektrum. Wie bereits erwähnt, werden die Auger-Elektronenlinien aufgrund der reduzierten Spektrometerauflösung durch Gaußverteilungen angepasst, wobei für die Fitparameter folgende Bedingungen gewählt worden sind: Für die Breiten σ_i der Peaks 3a,

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

3b und 3d gilt $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_4 = \sigma$, da angenommen wird, dass sich ihre Lebensdauer nicht unterscheidet. Da Peak 3c aus zwei nicht auflösbaren Linien besteht, erhält er einen eigenen Fitparameter σ_3 . Die Energieabstände zwischen den Peaks werden konstant gehalten, lediglich der Anpassungsparameter der Schwerpunktsenergie des ersten Peaks W_1 ist frei wählbar. Die fixen Energieabstände dW_i wurden der Quelle [140] entnommen, wobei für den dritten Peak der Mittelwert der beiden enthaltenden Linien gewählt wurde. Die Amplituden A_i der Peaks sind ebenfalls freie Fitparameter. Zusätzlich zu den Gaußverteilungen ist für einen konstanten Untergrund eine weitere Variable b als Fitparameter hinzugefügt worden.

Somit ergibt sich die folgende Fitfunktion

$$F = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + b, \quad (5.1)$$

$$G_i = A_i \cdot e^{-((W - (W_1 + dW_i))/\sigma)^2}, \text{ für } i \in \{1, 2, 4\} \quad (5.2)$$

$$G_3 = A_3 \cdot e^{-((W - (W_1 + W_3))/\sigma_3)^2}. \quad (5.3)$$

Die Breite des Auger-Elektronenwellenpakets lässt sich aus des gestreckten Spektrums, der Referenzbreite im ungestreckten Fall und der vorliegenden Streaking-Geschwindigkeit bestimmen. Sie beträgt (44 ± 5) fs FWHM. Um die Pulslänge des XUV-Pulses zu extrahieren, muss dieser Wert noch mit der Auger-Lebensdauer von Krypton (7,9 fs [31]) entfaltet werden. Somit wird eine mittlere Pulsdauer (FWHM) von

$$\sigma_{XUV} = (41 \pm 5) \text{ fs}$$

für den ionisierenden XUV-Puls berechnet. Hierbei werden alle Einzelschüsse mit Ausnahme der Schüsse ohne Signal mit eingezogen.

Aus der Verbreitung des $2\pi^{-1}$ Photoelektronenpeaks ist ebenfalls die mittlere Pulsdauer (FWHM) von

$$\sigma_{XUV} = (40 \pm 5) \text{ fs}$$

bestimmt worden. Dieses Resultat ist konsistent mit dem Ergebnis der Pulslängenmessung, die anhand der Verbreiterung der $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektronenlinie von Krypton bestimmt worden ist.

5.1.3. Auswahl der XUV-Pulse

Bei FLASH wird jedem Pulszug eine Identifizierungsnummer, die sogenannte *trainID*, zugeteilt. Über die *trainID* können die verschiedenen Messdaten, wie Parameter des Beschleunigers oder der XUV-Pulse und die Messdaten der Anwender dem jeweiligen Pulszug bzw. XUV-Puls zugeordnet werden können. Theoretisch ist es so möglich, für die Auswertung XUV-Pulse nach speziellen Kriterien auszuwählen. Die Daten der Photonen Diagnostik, wie z. B. das XUV-Puls Wellenlängenspektrum,

werden von FLASH im sogenannten *Data Acquisition System* (DAQ) gespeichert und wichtige Parameter werden dem Anwender später zur Verfügung gestellt. Bei der hier präsentierten Messung wurden die Einzelschuss-Elektronenspektren nicht im DAQ, sondern über das aufzeichnende Oszilloskop separat gespeichert, wobei die trainID dem Oszilloskop für eine spätere Zuordnung der Elektronenspektren übergeben wird. Sollen für die Auswertung Elektronenspektren bezüglich der Modenanzahl im XUV-Wellenlängenspektrum selektiert werden, um möglichst *kurze* Pulse auszuwählen, kann die richtige Zuordnung von XUV-Wellenlängenspektrum und Elektronenspektrum über die Energie-Korrelationsanalyse¹ überprüft werden. Bei den hier präsentierten Daten liegen die Korrelationskoeffizienten r , die ein Maß für die lineare Beziehung zwischen zwei Größen sind, im Bereich von 0,6-0,7, wenn die Zuordnung von Puls und Elektronenspektrum über die trainID erfolgt. Es ist auffällig, dass r unterhalb der Korrelationskoeffizienten aus der Korrelationsanalyse in Kapitel 4.2 liegt, wo $r \approx 0,9$ erreicht wird. Nach der Zuordnung von XUV-Wellenlängenspektrum und Elektronenspektrum werden nur XUV-Pulse selektiert, deren Wellenlängenspektrum eine einzelne Mode enthält, wie es exemplarisch in Abbildung 5.4 (graue Kurve) abgebildet ist. Dadurch reduziert sich die Anzahl von Messwerten auf $n_{mode} = 0,2 \cdot n_{all}$. Im Anschluss wird die Pulsdauer anhand der Verbreitung der $2\pi^{-1}$ Photoelektronenlinie von HCl bestimmt. Sie beträgt $\sigma_{XUV,mode} = (42 \pm 10)$ fs. Es gibt demnach keinen signifikanten Unterschied zu der mittleren Pulsdauer von $\sigma_{XUV,all} = (40 \pm 5)$ fs, die aus allen XUV-Pulsen bestimmt worden ist. Der Fehler ist lediglich um einen Faktor 2 größer. Unter der Annahme einer identischen Standardabweichung in beiden Fällen, kann die Erhöhung der Fehlers um den Faktor $(\sqrt{n_{all}})^{-1} = (\sqrt{5 \cdot n_{mode}})^{-1} \approx 2,2$ durch die geringere Anzahl an Messwerten erklärt werden. Es wird vermutet, dass bei der Übergabe der trainIDs an das Oszilloskop Fehler auftraten, wodurch die Elektronenspektren unter der falschen trainID gespeichert worden sind. So sind die trainIDs verschoben worden, um den Korrelationskoeffizienten r zu maximieren. Auch dieser Versuch führte nicht zum Erfolg. Eine Auswahl aufgrund der Breite der Photoelektronenlinie, wie sie in Kapitel 4 durchgeführt worden ist, konnte aufgrund des geringen Elektronensignals im Einzelschuss nicht genutzt werden. Aus diesen Gründen werden für die Bestimmung der Lebensdauern alle Schüsse in die Auswertung einbezogen.

¹Hierbei wird die Korrelation zwischen dem summierten Signal des XUV-Wellenlängenspektrums und des Elektronenspektrums überprüft. Siehe Abschnitt 4.2.

5.2. Bestimmung der Lebensdauer der MNN-Auger-Elektronen von Krypton

Um das Auflösungsvermögen des Versuchsaufbau zu bestimmen, wird zunächst die Lebensdauer des bekannten Auger-Zerfalls der MNN-Auger-Elektronen in Krypton gemessen. Für die Bestimmung einer Auger-Zerfallskonstante mit der hier vorgestellten Methode müssen im Wesentlichen zwei Messgrößen ermittelt werden. Zum einen muss die XUV-Pulsdauer σ_{XUV} des anregenden XUV-Pulses bekannt sein. Sie ist bereits in Abschnitt 5.1.2 ermittelt worden und wird in den hier folgenden Berechnungen verwendet. Zum anderen muss die zeitliche Verschiebung Δt zwischen dem Schwerpunkt der Photoelektronenlinie und der Auger-Elektronenlinie gemessen werden (siehe dazu Abschnitt 2.5.4). Die nachfolgenden Abschnitte konkretisieren die Bestimmung von Δt . Anschließend kann die Lebensdauer der Krypton MNN-Auger-Elektronen ermittelt werden.

5.2.1. Bestimmung der zeitlichen Verschiebung

Für die Bestimmung der zeitlichen Verschiebung Δt der MNN-Auger-Elektronen in Bezug auf die Photoelektronen werden zwei verschiedene Auswertemethoden genutzt. Beide Methoden sollen im Folgenden im Detail beschrieben und die Ergebnisse vorgestellt werden. Zunächst werden Energieverschiebungen der Photo- und Auger-Elektronenlinien in den gestreakten Elektronenspektren betrachtet, die Aufschluss über die Emissionszeitpunkte der Elektronen geben. In Streak-Spektrogrammen wird die Emission der Auger-Elektronen zu einem späteren Zeitpunkt als eine Phasenverschiebung des Schwerpunkts von W_{kin} zwischen dem 3d Photo- und dem $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektronenpeak sichtbar.

Relative Energieverschiebung

Für die Ermittlung von Δt werden die relativen Energieverschiebungen der Elektronenpeaks in den gestreakten Elektronenspektren in Bezug auf ihre Anfangsenergien betrachtet. Dazu ist die Verzögerung zwischen XUV- und THz-Puls so gewählt worden, dass die Aufnahme der Elektronenspektren nahe des Nulldurchgangs des THz-Vektorpotenzials erfolgt. Hier wird die Abhängigkeit der Energieänderung der Elektronen als linear von der Zeit angenommen. Durch eine Anpassung der Elektronenpeaks werden die kinetischen Schwerpunktsenergien W_0 und W_{THz} in feldfreien und den gestreakten Elektronenspektren bestimmt. Die Anpassungsfunktion der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronenlinien entspricht der Gleichung 5.3, die bereits in Abschnitt 5.1.2 vorgestellt wurde. In Abbildung 5.5 sind W_0 und W_{THz} für den 3a Auger-Elektronenpeak markiert. Für den Fit des 3d Photoelektronenpeaks, der

5.2. Bestimmung der Lebensdauer der MNN-Auger-Elektronen von Krypton

nicht abgebildet ist, wird ebenfalls eine gaußförmige Funktion gewählt. Der Emissionszeitpunkt t_i des Schwerpunkts des jeweiligen Elektronenpeaks kann über die Energieverschiebung $\Delta W_{kin} = W_{THz} - W_0$ wie folgt bestimmt werden

$$t_i = \Delta W_{kin}/s, \quad (5.4)$$

wobei s die zugehörige Streaking-Geschwindigkeit ist. Die Differenz der Emissionszeitpunkte der Photo- und Auger-Elektronen ergibt die zeitliche Verschiebung Δt zwischen den Maxima der Elektronenpeaks.

Durch diese Vorgehensweise wird eine zeitliche Differenz

$$\Delta t = (6 \pm 5) \text{ fs} \quad (5.5)$$

zwischen dem $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektronenpeak und der 3d Photoelektronenlinie bestimmt. Das Ergebnis ist das gewichtete Mittel von Messungen, die an drei verschiedenen Nulldurchgängen des THz-Vektorpotentials aufgenommen worden sind und es sind jeweils Elektronenspektren beider TOF-Spektrometer ausgewertet worden.

Phasenverschiebung im Streak-Spektrogramm

Abbildung 5.6a zeigt ein Streak-Spektrogramm von Krypton. Die Elektronenspektren für jeden Verzögerungszeitpunkt sind ein Mittel aus etwa 100 Elektronenspektren und jeweils auf das Gesamtsignal normiert. In der unteren Graphik sind die bereits vorgestellten $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen zu sehen. Die vier Auger-Elektronenlinien entsprechen den Peaks Nr. 3a-d aus Abbildung 5.5. Die obere Graphik zeigt die 3d Photoelektronenlinie. Die Spin-Bahn Aufspaltung der $3p_{5/2}$ und $3p_{3/2}$ Elektronen mit einer Energiedifferenz von 1,2 eV kann nicht aufgelöst werden. Alle Elektronenlinien ändern ihre kinetischen Energien proportional zum THz-Vektorpotential. Für die weitere Analyse werden die Elektronenpeaks mit Gaußanpassungen gefittet. In der Graphik sind die resultierenden Schwerpunktenenergien W_i durch weiße Punkte markiert und durch eine Linie verbunden worden.

Aus den Ergebnissen der Gaußanpassungen W_i kann eine Energieverschiebung ΔW_{kin} der Peaks angegeben werden, die relativ zur kinetischen Anfangsenergie der jeweiligen Linie berechnet wird. Abbildung 5.6b zeigt ΔW_{kin} der 3d Photoelektronen- und der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronenlinie in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen den Pulsen. Die kinetische Anfangsenergie der Photoelektronen ($W_{0,PE} = 107,5 \text{ eV}$) ist im Vergleich zu den Auger-Elektronen ($W_{0,AE} = 37,5 \text{ eV}$) deutlich höher. Aus diesem Grund fällt die Streak-Amplitude der Photoelektronenlinie um einen Faktor $\sqrt{W_{0,PE}/W_{0,AE}} \approx 1,7$ größer als die Streak-Amplitude der Auger-Elektronenlinie

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

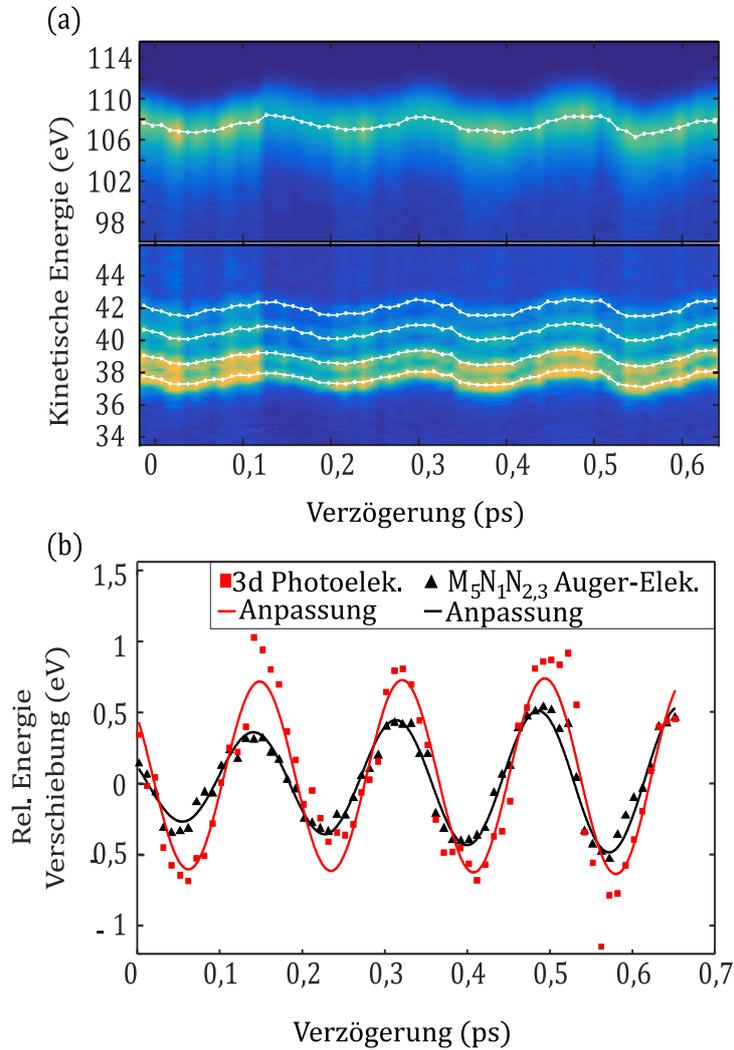


Abbildung 5.6.: (a) Streak-Spektrogramm von Krypton: Zu sehen sind Elektronenenergiespektren gemessen zu verschiedenen Verzögerungen zwischen dem XUV-Puls und dem THz-Feld. Die vier auflösbaren Linien der $M_5N_1N_{2,3}$ Auger-Elektronen (oben) und der 3d Photoelektronenlinie (unten) sind abgebildet. Die weißen Punkte stellen die Zentralenergie des Peaks W_{kin} dar, die über Gaußanpassungen bestimmt worden sind. Die Änderung der kinetischen Energie der Elektronen folgt dem Vektorpotential des THz-Pulses. (b) Relative Energieverschiebungen der 3d Photo- und der $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektronenlinie in Bezug auf ihre kinetische Initialenergie über der Verzögerung zwischen dem XUV- und THz-Puls. Die Datenpunkte ergeben sich aus W_{kin} . Die zeitliche Verschiebung Δt wird aus der Differenz der Phasen der sinusförmigen Anpassungsfunktionen an $\Delta W_{kin}(t)$ ermittelt.

5.2. Bestimmung der Lebensdauer der MNN-Auger-Elektronen von Krypton

aus. Die Phase φ von $\Delta W_{kin}(t)$ wird über sinusförmige Anpassungsfunktionen

$$F = a(t) \cdot \sin(f \cdot (t - \varphi)) + d \quad (5.6)$$

ermittelt. Dabei entspricht $a(t) \sim e^{(-t^2)}$ einer Amplitude, f der THz-Frequenz und d einem Offset. Die Ergebnisse von F sind in der Graphik als Linien dargestellt. Aus der Differenz der ermittelten Phasen ergibt sich die zeitliche Verschiebung Δt zwischen dem Maximum des Auger- und des Photoelektronenpeaks. Durch diese Vorgehensweise ist beispielsweise für die Daten, die in Abbildung 5.6 b präsentiert sind, eine zeitliche Verschiebung von $\Delta t = 7_{-7}^{+9}$ fs bestimmt worden. Unter Berücksichtigung aller Messungen ergibt sich eine zeitliche Verschiebung von

$$\Delta t = (7 \pm 5) \text{ fs.}$$

Der Wert ist ein gewichtetes Mittel aus zwei Streak-Spektrogrammen, wobei jeweils die Elektronenspektren aus beiden Flugzeitspektrometern ausgewertet worden sind.

5.2.2. Ergebnis und Diskussion

Mithilfe der Gleichung 2.76 kann die Emissionsrate der Auger-Elektronen für verschiedene Lebensdauern und der Pulsdauer des anregenden Pulses von (41 ± 5) fs (FWHM), die in der vorangegangenen Analyse bestimmt worden ist, berechnet werden. Der Parameter t_0 , welcher den Zeitpunkt des Einsetzens des Auger-Zerfalls beschreibt, ist in diesem Fall für Krypton gleich null gesetzt worden. Für die berechneten Emissionsraten wird der Emissionszeitpunkt des Maximums ermittelt, der der zeitlichen Verschiebung Δt entspricht. Eine zeitliche Verschiebung, wie sie im Experiment bestimmt worden ist, setzt eine Auger-Lebensdauer von

$$\tau_{AE} = (8 \pm 5) \text{ fs}$$

voraus, wobei für Δt das gewichtete Mittel aus den Ergebnissen beider Methoden gewählt worden ist. Dieser Wert der Lebensdauer des $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektrons ist kompatibel mit dem Literaturwert von 7,9 fs [31]. Es wird dadurch bestätigt, dass das Experiment die benötigte Auflösung besitzt, um die Auger-Zerfallskonstante von wenigen Femtosekunden zu messen. Die Messunsicherheit von 63 % ist im Wesentlichen auf den großen Fehler bei der Bestimmung der Verschiebung Δt und die geringe Anzahl an Daten zurückzuführen. Durch eine bessere Messstatistik könnte dieser verbessert werden. Da die Pulsdauer deutlich größer ist als die Auger-Lebensdauer, trägt der Fehler der Pulsdauermessung kaum zu dem Fehler der Auger-Lebensdauer bei. So hat eine Änderung der Pulslänge von 50 % für das Beispiel von Krypton nur eine Änderung der Zerfallskonstante von 3,4 % zur Folge.

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

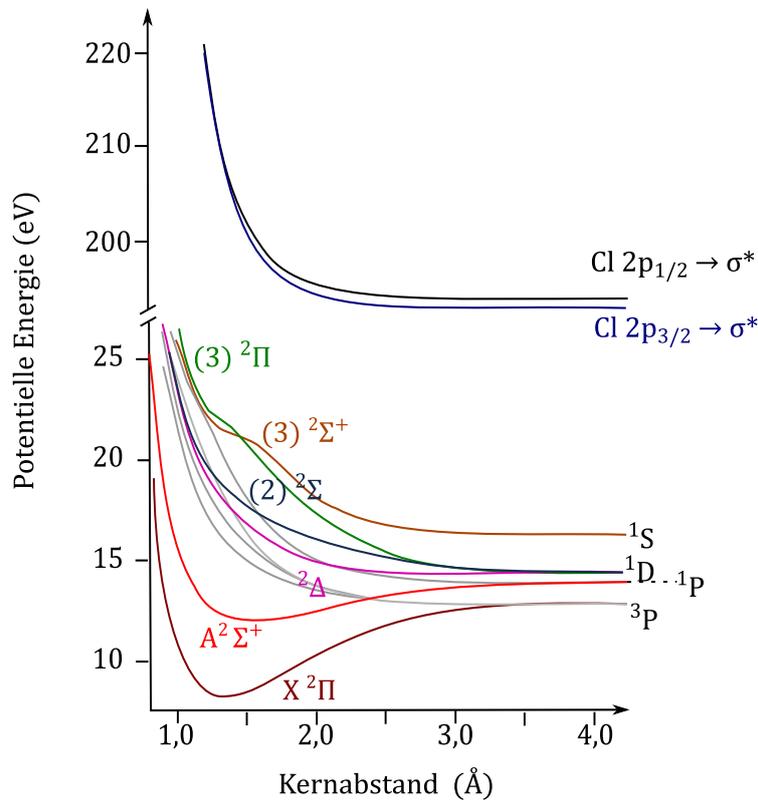


Abbildung 5.7.: Potentialenergiekurven für HCl. Adaptiert aus [112, 104].

5.3. Bestimmung der Auger-Lebensdauer von Chlorwasserstoff

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Analyse zur Bestimmung der Auger-Lebensdauer von HCl. Für ein besseres Verständnis werden zunächst die relevanten Potentialenergiekurven von HCl vorgestellt (siehe Abbildung 5.7). Bei der Anregung mit einer Photonenenergie von $E_{ph} = (200,0 \pm 1,5)$ eV werden die Elektronen der $5\sigma^{-1}$ und $2\pi^{-1}$ Orbitale ionisiert und es ist energetisch möglich, ein Chlor-Elektron des 2p Orbitals in das antibindende $6\sigma^*$ Molekülorbital anzuregen. Aufgrund der Bandbreite des XUV-Pulses werden hier sowohl die $p_{3/2}$ als auch $p_{1/2}$ Chlor-Elektronen angeregt. Die resonante Anregung der 2p Elektronen führt zur ultraschnellen Dissoziation des HCl-Moleküls, während die elektronische Relaxation über Auger-Prozesse geschieht. Bei großen Kernabständen sind die Übergänge $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^1D)$, $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^3P)$ und $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^1S)$ des atomaren Chlors möglich, bei kleineren Kernabständen sind in die Auger-Übergänge mehrere Molekülorbitale involviert. In der Graphik sind vier Orbitale ($(2)^2\Sigma$, $(3)^2\Sigma^+$, $(3)^2\Pi$, $^2\Delta$) hervorgehoben, auf die später noch im Detail eingegangen wird. Die elektronische Relaxation und damit die Aussendung der Auger-Elektronen des Chloratoms

5.3. Bestimmung der Auger-Lebensdauer von Chlorwasserstoff

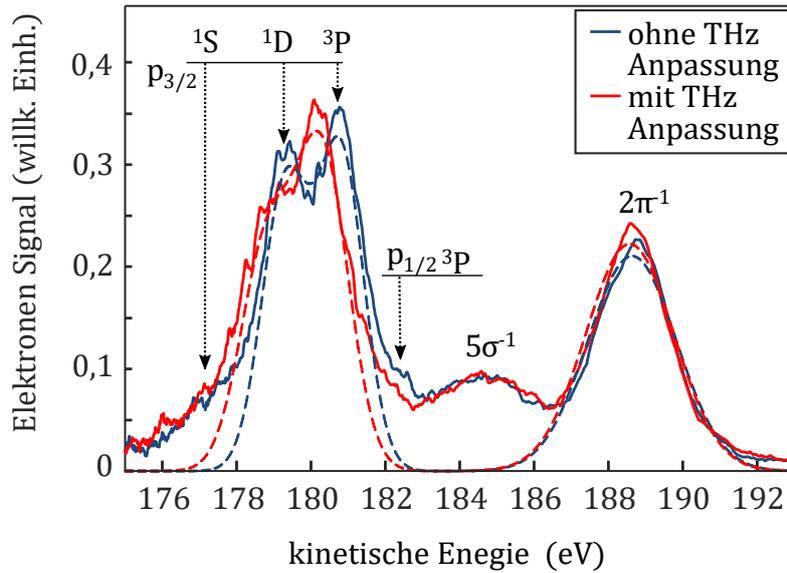


Abbildung 5.8.: Energiespektren der $5\sigma^{-1}$ und $2\pi^{-1}$ Photo- und Auger-Elektronen von HCl-Molekülen nach der resonanten Anregung mit einer Photonenenergie von 200 eV. Das in rot dargestellte Spektrum wurde in Anwesenheit des THz-Pulses aufgenommen, während das in blau dargestellte ohne Streaking-Feld gemessen wurde. Beide Spektren sind eine Mittelung aus jeweils 600 Einzelschüssen. Die gestrichelten Linien zeigen das Ergebnis der Fitfunktionen.

erfolgt hauptsächlich im atomaren Zustand nach der Dissoziation. Dies spiegelt sich auch in den Elektronenspektren wider. Die Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen Elektronenspektren nach der resonanten Anregung mit und ohne Einfluss des THz-Pulses. Beide Spektren sind eine Mittelung aus 600 Einzelschüssen, wobei leere Schüsse aussortiert worden sind. Das in blau dargestellte Spektrum ist ohne das THz-Feld aufgenommen. In diesem Fall können die Auger-Elektronenlinien bei $W_{kin} = 179$ eV und $W_{kin} = 180,5$ eV aufgelöst werden. Sie entsprechen den Übergängen $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^1D)$ und $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^3P)$ des atomaren Chlors. Im gestreakten Spektrum (rot) ist die Trennung der beiden Auger-Elektronenlinien nicht mehr gegeben. Aufgrund der THz-Feld-induzierten Verbreiterung der Peaks überlagern sich diese Auger-Elektronenlinien. Die Signalerhöhung bei $W_{kin} = 182$ eV wird durch die Emission von $2p_{1/2}(^3P)$ Auger-Elektronen verursacht. Aufgrund der Anregung mit einer Bandbreite von 1,5 eV, tragen diese im gemittelten Spektrum ebenfalls zum Signal bei. Der Auger-Zerfall von $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^1S)$ mit $W_{kin} = 177$ eV kann nicht als Linie aufgelöst werden. In diesem Energiebereich wird die atomare Auger-Elektronenlinie mit Signal von molekularen Auger-Elektronen überlagert. Die Peaks bei 184 eV und 188 eV gehören zu den Photoelektronen der $5\sigma^{-1}$ und $2\pi^{-1}$ Orbitale.

Wie auch in den vorherigen Beispielen werden die Elektronenpeaks in den Ener-

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

giespektren mit gaußförmigen Funktionen gefittet. Das Ergebnis der Anpassungen ist durch die gestrichelte Linie in der Grafik markiert. Auch hier dienen die resultierenden Breiten und Zentralenergien der Fits wieder als Ausgangspunkt für alle weiteren Berechnungen. Für die Beschränkung der Fitparameter wurden die Breiten der Auger-Elektronenlinien gleichgesetzt. Zudem ist der Energieabstand zwischen den Linien der $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^1D)$ und $2p_{3/2}^5 3p^6 \rightarrow 3p^4(^3P)$ Übergänge auf $dW = 1,5 \text{ eV}$ fixiert. Dieser Wert wurde der Quelle [68] entnommen.

Der Anteil der molekularen Auger-Elektronen im Energiespektrum wird aus der Differenz des gemessenen Spektrums und der gefitteten Gaußkurven auf $(26 \pm 15) \%$ abgeschätzt.

5.3.1. Bestimmung der zeitlichen Verschiebung

Um eine Auger-Lebensdauer ermitteln zu können, muss zunächst der Parameter der zeitlichen Verschiebung Δt zwischen dem Auger-Elektronen- und dem Photoelektronenpeak bestimmt werden. Für die Auswertung werden, analog zu der Analyse der Daten von Krypton (vgl. Abschnitt 5.2.1), zwei verschiedene Prozedere genutzt: Die Betrachtung einer Phasenverschiebung in den Streak-Spektrogrammen und die Ermittlung von Energieverschiebungen der Elektronenpeaks, nahe der Nulldurchgänge des THz-Vektorpotentials. Beide werden im Folgenden vorgestellt.

Phasenverschiebung in Streak-Spektrogrammen

In der Abbildung 5.9a ist ein Streak-Spektrogramm für HCl dargestellt. Es zeigt die Energiespektren zu verschiedenen Verzögerungen zwischen dem XUV- und THz-Puls. Jedes Elektronenspektrum ist eine Mittelung aus mehreren Einzelschüssen. Die durch das THz-Feld hervorgerufene Energiemodulation der $2\pi^{-1}$ Photoelektronen, der $p_{3/2}(^1D)$ und (^3P) Auger-Elektronen sind eindeutig sichtbar. Die weißen Punkte markieren wieder die durch gaußförmige Anpassungsfunktionen bestimmten Schwerpunkte der Elektronenlinien. Im Streak-Spektrogramm lässt sich eine Phasenverschiebung zwischen der $2\pi^{-1}$ Photoelektronenlinie und den Auger-Elektronenlinien bereits erkennen. Für eine quantitative Analyse wird eine Sinusfunktion an die Zentren der $2p_{3/2}(^1D)$ Auger-Elektronenlinie und der π^{-1} Photoelektronenlinie gefittet. In der Graphik 5.9b sind die relativen Energieverschiebungen ΔW_{kin} für die Schwerpunkte des $p_{3/2}(^1D)$ Auger-Elektronenpeaks und der $2\pi^{-1}$ Photoelektronenlinie gezeigt. Dabei bezieht sich die Änderung der Energie auf die kinetische Anfangsenergien der jeweiligen Peaks. Die Ergebnisse der an diese Daten angepassten Funktionen sind ebenfalls gezeigt. Aus der Phase der beiden Sinusfunktionen kann der Emissionszeitpunkt des Maximums der Auger-Elektronenemissionsrate in Relation zum Maximum des Photoelektrons Δt extrahiert werden. In dem hier gezeigten Beispiel beträgt $\Delta t = (15 \pm 7) \text{ fs}$. Für die Auswertung von acht Spektrogrammen,

5.3. Bestimmung der Auger-Lebensdauer von Chlorwasserstoff

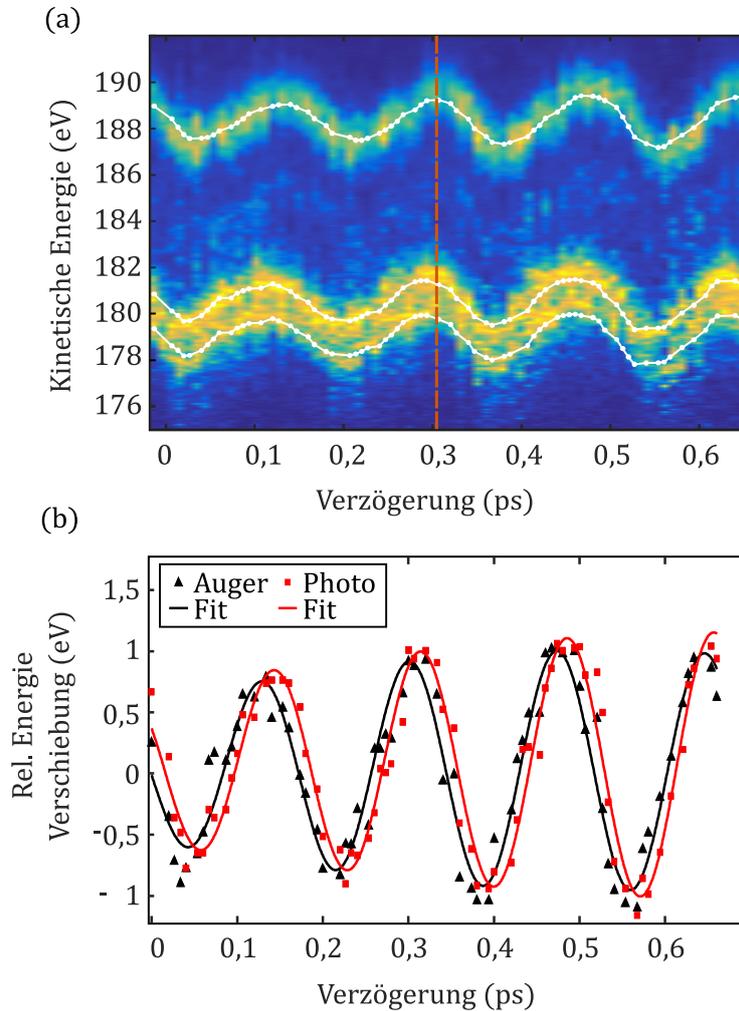


Abbildung 5.9.: (a) Streak-Spektrogramm von HCl. Die THz-induzierte Energiemodulation der $2\pi^{-1}$ Photoelektronen und der $p_{3/2}(^1D)$ und $(^3)P$ Auger-Elektronen sind eindeutig sichtbar. Die weißen Punkte markieren die Zentralenergie der Elektronenpeaks, die über eine gaußförmige Fitfunktion ermittelt worden sind. Graphik (b) zeigt die relative kinetische Energie des $p_{3/2}(^1D)$ Auger-Elektrons und des $2\pi^{-1}$ Photoelektronen in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen THz- und XUV-Puls. Über eine sinusförmige Anpassungsfunktion kann die jeweilige Phase von $\Delta W_{kin}(t)$ bestimmt werden. Aus der Differenz der Phasen wird die (in Relation zum Photoelektron) spätere Emission der Auger-Elektronen berechnet.

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

die von beiden Flugzeitspektrometern stammen, ergibt sich ein Mittelwert von

$$\Delta t = (12 \pm 3) \text{ fs},$$

wobei bei der Mittelung eine Gewichtung des Einzelfehlers berücksichtigt worden ist.

Relative Energieverschiebung

Zusätzlich zu der Phasenverschiebung der Energiemodulation in den Streak-Spektrogrammen werden auch die Energieverschiebungen in den Energiespektren ausgewertet, die zusätzlich zum Streak-Spektrogramm an verschiedenen Nulldurchgängen des THz-Vektorpotentials aufgenommen worden sind. Die Auswertung folgt analog dem bereits in Abschnitt 5.2.1 für Krypton beschriebenen Vorgang. Über die relative Energieverschiebung $\Delta W_{kin} = W_{THz} - W_0$ der Elektronenpeaks lässt sich mithilfe der Streak-Geschwindigkeit s der Emissionszeitpunkt $t_i = \Delta W_{kin}/s$ des jeweiligen Elektrons bestimmen.

Bei dieser Methode ist die Kenntnis der vorherrschenden Streak-Geschwindigkeit unentbehrlich. Wie jedoch bereits in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, zeigte sich bei der Auswertung, dass während der Messungen der THz-Puls aus nicht bekannten Gründen zeitlich gedriftet ist. Folglich änderten sich das THz-Vektorpotential und damit die Streak-Geschwindigkeit an den Messpositionen. Im Gegensatz zu der Auswertung bei Krypton, wo das wirkende Vektorpotential des THz-Feldes zum Zeitpunkt der Messung über die Position der Verzögerungseinheit zugeordnet werden kann, muss bei den HCl-Daten für die Ermittlung der zugehörigen Streak-Geschwindigkeit etwas mehr Aufwand betrieben werden. Die Vorgehensweise soll im Folgenden erklärt werden.

Die Abbildung 5.10 zeigt die relativen Energieverschiebungen der $2\pi^{-1}$ Photoelektronen (*) und der $p_{3/2}(^1D)$ Auger-Elektronen (-). Die Daten stammen aus zwei Streak-Spektrogrammen, Messung 1 (blau) und Messung 2 (rot), die in einem Abstand von 3 Stunden aufgenommen worden sind. Die obere Graphik zeigt die Messung des Flugzeitspektrometers TOF1. In der unteren Graphik stammen die Daten vom zweiten Flugzeitspektrometer TOF2. Da sich die Flugzeitspektrometer gegenüberstehen, messen sie zwar das gleiche THz-Vektorpotential, jedoch sind die Vorzeichen entgegengesetzt. Exemplarisch ist eine der Messpositionen bei $t = -130 \text{ fs}$, eingetragen worden. Ebenfalls dargestellt sind die Elektronenspektren von HCl, die an der markierten Messposition aufgenommen worden sind. Hierbei ist das feldfreie Elektronenspektrum in schwarz und das in Anwesenheit des THz-Pulses aufgenommene Spektrum in rot dargestellt. Die zwei Peaks im Energiebereich von $177 \text{ eV} - 183 \text{ eV}$ entsprechen den Auger-Elektronen und der Peak bei $188,5 \text{ eV}$ ent-

5.3. Bestimmung der Auger-Lebensdauer von Chlorwasserstoff

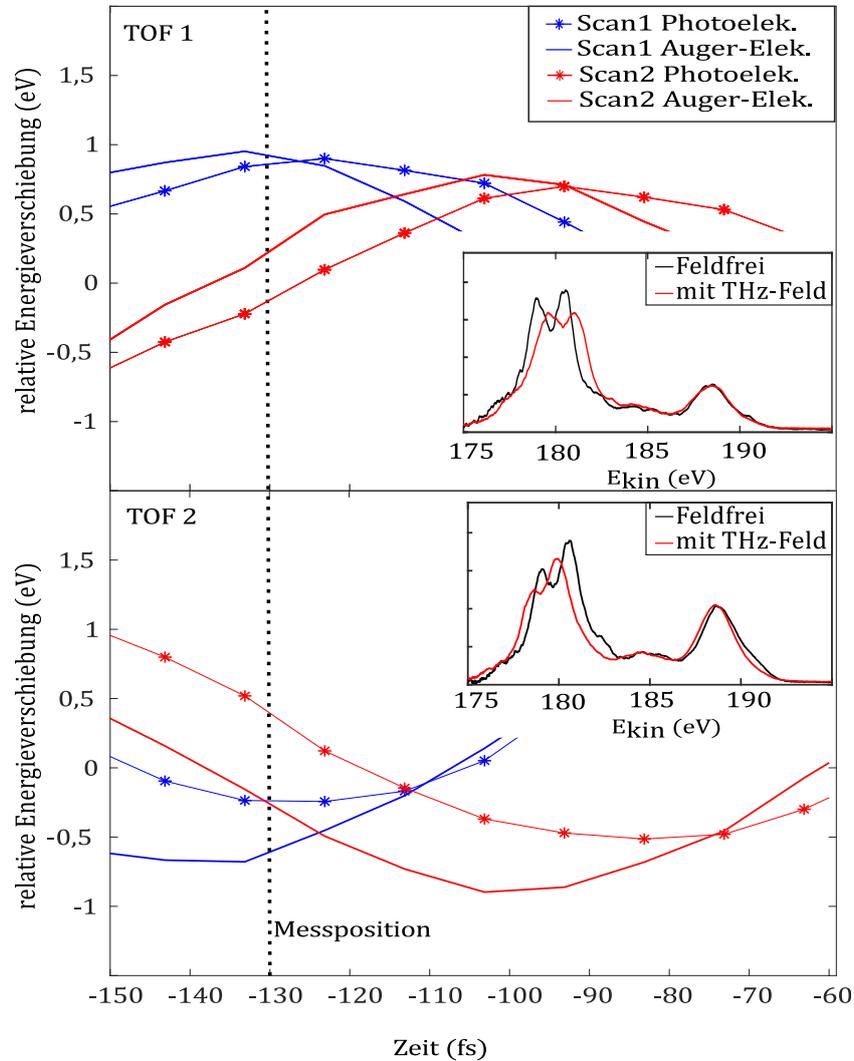


Abbildung 5.10.: Messung der Energieverschiebung des Photo- und Auger-Elektronenpeaks von HCl in Abhängigkeit der relativen Ankunftszeit zwischen XUV- und THz-Puls t für beide Flugzeitspektrometer TOF 1 und TOF 2. Gezeigt sind zwei Messungen (rot und blau), die in einem Abstand von ca. 3 Stunden aufgenommen worden sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die relative Ankunftszeit zeitlich verschiebt. Die Insets zeigen Energiespektren von HCl, die an der in der Graphik eingezeichneten Messposition aufgenommen worden sind.

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

spricht dem $2\pi^{-1}$ Photoelektronen.

Um nun die Streak-Geschwindigkeit für die gezeigten Elektronenspektren zu ermitteln, dienen als erster Anhaltspunkt die Zeitpunkte zu denen die Daten erhoben worden sind. In dem hier präsentierten Fall wurden die Messung 1 und Messung 2 in einem Abstand von 3 Stunden voneinander aufgenommen. Die Elektronenspektren wurden zwischen den beiden Messungen aufgenommen, zeitlich gesehen, fand die Messung zu einem Zeitpunkt statt, der näher an der Messung 2 liegt. Somit liegt es nahe, dass zum Zeitpunkt der Aufnahme der Elektronenspektren das Vektorpotential aus Messung 2 wahrscheinlicher ist.

Als weiteres Indiz werden die Energieverschiebungen in den Elektronenspektren genauer betrachtet. In den Elektronenspektren in der Abbildung 5.10 sieht man, dass sich die $2\pi^{-1}$ Photoelektronenlinie im gestreakten Spektrum kaum gegenüber ihrer feldfreien Energie verschiebt. Diese Linie sitzt somit genau auf einem Nulldurchgang des THz-Vektorpotentials, welcher somit identifiziert werden kann. Für die gewählte Messposition $t = -130$ fs ist in der Messung 1 an dieser Position ein Extrempunkt zu beobachten, was nicht konsistent mit der Beobachtung im Elektronenspektrum ist. Aus diesem Grund, wird das Vektorpotential der Messung 1 wieder ausgeschlossen. In Messung 2 liegt ein Nulldurchgang für den Photoelektronenpeak bei $t = -120$ fs vor. Falls die Ankunftszeiten der Pulse kontinuierlich über die Zeit driften, könnte sich dieser Nulldurchgang zum Zeitpunkt der Messung bei der Messposition $t = -130$ fs befunden haben. Falls die Verschiebung nicht real und durch die Ungenauigkeit der Verzögerungseinheit verursacht worden ist, liegt der Unterschied von 10 fs, was einer Schrittweite von $1,5 \mu\text{m}$ entspricht innerhalb der Messunsicherheit, die bei der Verfahrenheit beobachtet worden ist.

Als nächstes werden die Energieverschiebungen der Auger-Elektronen analysiert. In dem hier präsentierten Fall, wird im TOF 1 eine positive, für TOF 2 eine negative Energieverschiebung der Auger-Elektronen gemessen. Die Richtung der Energieverschiebung und damit das Vorzeichen der Streak-Geschwindigkeit muss sich in der Messungen der Vektorpotentials wiederfinden. Für Messung 2 (rot) stimmen die Vorzeichen für beide TOF-Spektrometer an der Position $t = -120$ fs mit den in den Elektronenspektren beobachteten überein.

Auf diese Art und Weise sind für alle Messungen die Messpositionen auf Konsistenz von Uhrzeiten, Lage der Nulldurchgänge und Vorzeichen der Energieverschiebungen mit den Messungen von den THz-Vektorpotentialen überprüft worden. Nur, wenn diese zugeordnet werden konnten, sind sie in die Auswertung eingeflossen. Insgesamt konnten neun von zehn Messungen an verschiedenen Nulldurchgängen logisch stimmig zugeordnet werden. Als gewichtetes Mittel wird ein relativer Emissionszeitpunkt des Schwerpunkts der Auger-Elektronenemissionsrate in Bezug zu den Photoelektronen

5.3. Bestimmung der Auger-Lebensdauer von Chlorwasserstoff

von

$$\Delta t = (15 \pm 4) \text{ fs}$$

gemessen. Der Messfehler wird hier durch den Messfehler der Streak-Geschwindigkeit dominiert.

5.3.2. Ergebnis

Die im vorherigen Abschnitt 5.3.1 angegebene spätere Emission $\Delta t = 12 - 15$ fs ist für die atomaren Chlor Auger-Elektronenlinien ermittelt worden. Um die Lebensdauer des Inner-Schalen Lochs im Molekül zu bestimmen, wird das Modell von Menzel et al.[84] herangezogen. In dem Modell wird die exponentielle Auger-Zerfallsrate mit der Lebensdauer τ_{Cl} als unabhängig von der Kernbewegung angenommen. Die Energie der Auger-Elektronen hängt von dem Kernabstand R zum Emissionszeitpunkt ab. So sind die ersten Elektronen, welche bei kleinen R emittiert werden, energetisch verschoben im Vergleich zu Elektronen, die später bei größeren Werten für R emittiert werden. Auger-Elektronen, deren kinetischen Energien den, der atomaren Linien entsprechen, treten so erst mit einer Verzögerung $t_{0,Atom}$ auf. Wie bereits vorher erwähnt, wird der Anteil der Auger-Elektronen, die im molekularen Bereich mit niedrigen Energien emittiert werden, auf $(26 \pm 15) \%$ geschätzt. Bei der Annahme eines rein exponentiellen Zerfalls, ergibt sich somit

$$t_{0,Atom} = -\ln(1 - 0,26) \cdot \tau_{Cl} = 0,3 \cdot \tau_{Cl}. \quad (5.7)$$

Für den so abgeschätzten Wert von $t_{0,Atom}$, der bestimmten Pulsdauer von (41 ± 5) fs (FWHM) und der ermittelten zeitlichen Verschiebung der Auger-Elektronen $\Delta t = (13 \pm 2)$ fs wird mithilfe der berechneten Auger-Elektronenemissionsraten (siehe Gleichung 2.76) eine Auger-Lebensdauer von

$$\tau_{Cl} = (11 \pm 2) \text{ fs}$$

ermittelt. Als Wert für Δt ist ebenfalls das gewichtete Mittel der Ergebnisse beider Auswertemethoden genutzt worden.

Für den Fall, dass die Pulslänge im Verhältnis zu der Auger-Zerfallskonstante groß ist, hat eine Änderung der Pulsdauer nur eine sehr kleine Auswirkung auf die berechnete Zerfallskonstante. Für den hier gemessenen Fall mit $\sigma_{XUV} = 41$ fs (FWHM) bewirkt eine Änderung der Pulsdauer von $\pm 50 \%$, eine Variation des Wertes τ um $\begin{smallmatrix} +10\% \\ -3\% \end{smallmatrix}$. Der Fehler für den Parameter $t_{0,Atom}$, welcher den Startpunkt für den Zerfall der atomaren Auger-Elektronen beschreibt, ist mit $\pm 60 \%$ sehr groß. Allerdings hängt die Lebensdauer ebenfalls nur geringfügig von t_0 ab. Eine Variation von t_0 um 60% resultiert in einer Änderung der Lebensdauer von 15% . Der Messfehler von

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

τ wird von der Unsicherheit der Bestimmung der zeitlichen Verzögerung zwischen dem Photo- und Auger-Elektronenpeak Δt dominiert. Hier gehen die Änderungen fast linear ein. Es ist zu beachten, dass das Einbringen des Parameters t_0 in die Gleichung 2.76 eine Näherung ist, die speziell in diesen hier diskutierten Fall anwendbar ist, wo die Messunsicherheit Δt hauptsächlich zum Fehler der Lebensdauer beiträgt. Im Folgenden wird das Modell mit dieser Näherung noch einmal diskutiert.

5.4. Diskussion

Die hier durch das THz-Streaking bestimmte Lebensdauer von $\tau_{Cl} = (11 \pm 2)$ fs ist signifikant länger als die Lebensdauer des $2p_{3/2}$ Loch-Zustands des isoelektronischen Argon Atoms, die aus seiner Linienbreite zu 5,9 fs bestimmt worden ist [21].

Für die Bestimmung der Lebensdauer des (Cl) $(2p_{3/2})^{-1}$ in HCl findet man in der Literatur ebenfalls nur indirekte Messungen über die Linienbreite. So kann nach der direkten Photoionisation von HCl mit Anregungsenergien von 220 eV die Lebensdauer der $2p(^2\Sigma_{1/2}^+)$ - und der $2p(^2\Pi_{3/2})$ -Zustände ermittelt werden. Kivilompolo et al. [63] bestimmen auf diese Weise Lebensdauern von $\tau_{2\Sigma_{1/2}^+} = (9,3 \pm 1,4)$ fs und $\tau_{2\Pi_{3/2}} = (6,4 \pm 0,6)$ fs. Jedoch überlagern sich die Photoelektronenlinien dieser Zustände im Elektronenspektrum. Um die Breiten der zwei überlagerten Peaks aus der sichtbaren Photolinie zu extrahieren, muss das Intensitätsverhältnis, also das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation beider Zustände bekannt sein. Kivilompolo et al. bestimmen das Verhältnis zwischen den Wirkungsquerschnitten des $^2\Sigma_{1/2}^+$ - und des $^2\Pi_{3/2}$ - Zustandes auf 60 %. Cacelli et al. [20] berechnen hingegen ein Verhältnis $\sigma(2p\sigma^{-1})/\sigma(2p\pi^{-1}) = 1 : 2$, was zu einer Änderung der jeweiligen Linienbreiten und damit der Lebensdauern führen würde. Experimentelle Untersuchungen von Nicolas et al. [97] ergeben nach der Photoionisation von HCl mit $E_{ph} = 250$ eV ein Wirkungsquerschnittverhältnis von 70 % und die damit bestimmten Lebensdauern von $\tau_{2\Sigma_{1/2}^+} = (8,1 \pm 0,4)$ fs und $\tau_{2\Pi_{3/2}} = (6,6 \pm 0,3)$ fs stimmen gut mit den Ergebnissen von Kivilompolo et al. überein.

In beiden Experimenten aus der Literatur handelt es sich um die Lebensdauer eines Loch-Zustandes, der durch direkte Photoionisation erzeugt wird. Das freie Elektron verlässt dabei das System, während bei der hier präsentierten resonanten Anregung das Elektron immer noch im angeregten Zustand anwesend ist. Folglich ist die Anzahl der Valenzelektronen unterschiedlich, was einen Einfluss auf die Lebensdauer hat. Die hier bestimmte Lebensdauer ist jedoch deutlich länger als die von Kivilompolo et al. und Nicolas et al. bestimmten Lebensdauern. Dies entspricht nicht der Erwartung, dass eine Erhöhung der Valenzelektronendichte zu einer reduzierten Lebensdauer führt.

Lablanquie et al. [70] berechnen die Lebensdauer von $\text{Cl} (2p_{3/2})^{-1}$ aus der Linienbreite der $3s3p^5$ Auger-Elektronenlinie des HCl -Moleküls nach resonanter Anregung mit $E_{ph} = 200,85 \text{ eV}$. Die gemessene Linienbreite von $\Gamma = (96 \pm 5) \text{ meV}$ entspricht einer Lebensdauer von $\tau = (6,8 \pm 0,2) \text{ fs}$, was ebenfalls deutlich kürzer ist als die hier bestimmte Lebensdauer von $\tau_{\text{Cl}} = (11 \pm 2) \text{ fs}$. Hinzu kommt, dass die $3s3p^5$ Auger-Elektronenlinie im Vergleich zu der hier untersuchten $3s^2p^4$ Auger-Elektronenlinien fast ausschließlich atomar und daher für solch eine Messung der Linienbreite geeignet ist. Aufgrund der Tatsache, dass die $3s3p^5$ Auger-Elektronenlinie jedoch keinen molekularen Hintergrund aufweist, ist daraus zu schließen, dass der Auger-Zerfall in atomaren Cl^* und nicht im Molekül HCl^* stattfindet. Somit würde die Lebensdauer von $\tau = (6,8 \pm 0,2) \text{ fs}$ eine Grenze für die Dissoziationsdauer darstellen. Die Lebensdauer für die $3s^2p^4$ Auger-Elektronen, deren Linien durch die molekularen Auger-Elektronen verbreitert sind, müsste folglich kürzer sein. Allerdings erwarten Lablanquie et al., dass der Übergang $\text{Cl}^*(2p_{3/2})^{-1}3s^23p^6 \rightarrow 3s3p^5$ im atomaren Cl^* wahrscheinlicher ist als $\text{Cl}^*(2p_{3/2})^{-1}3s^23p^6 \rightarrow 3s^23p^4$. Eine zeitaufgelöste Messung wäre an dieser Stelle hilfreich.

Trotz der Abweichung zu den aus den Linienbreiten bestimmten Lebensdauern, ist der hier bestimmte Wert von $\tau_{\text{Cl}} = (11 \pm 2) \text{ fs}$ in guter Übereinstimmung mit dem von Menzel et al. zu 12 fs bestimmten Wert. In diesem Fall ist quasi-klassisches Modell für die Dissoziation und Emission der Auger-Elektronen von HCl die Grundlage, bei dem über den Anteil von molekularen und atomaren Auger-Elektronen im Energiespektrum auf die Lebensdauer geschlossen wird.

Um die Diskrepanz der hier bestimmten Lebensdauer von $\tau_{\text{Cl}} = (11 \pm 2) \text{ fs}$ mit den oben genannten Lebensdauern zu verstehen, soll im Folgenden das quasi-klassische Modell von Menzel et al. herangezogen werden.

5.4.1. Simulation der ultraschnellen Dissoziation

Die ultraschnelle Dissoziation von $\text{HCl}^* \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{H}$ nach der resonanten Anregung kann durch die Anwendung eines kinematischen Ansatzes beschrieben werden. Die aus der Dissoziation frei gewordene Energie steht den Fragmenten als kinetische Energie E_{KER}^2 zur Verfügung. Aufgrund des Massenverhältnisses von $m_{\text{Cl}}/m_{\text{H}} \sim 35$ erhält das Wasserstoffatom den größten Anteil der aus der Dissoziation freigewordenen Energie. Hier wird angenommen, dass dem H-Atom die gesamte verfügbare Energie zu Verfügung steht. Die Newton'sche Bewegungsgleichung für das H-Atom lässt sich numerisch mit dem Verlet-Algorithmus lösen, wobei die Beschleunigung $a \propto dE_{\text{pot}}/dR$ aus der Ableitung der Energiepotentialkurve berechnet worden ist.

²KER: kinetic energy release

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

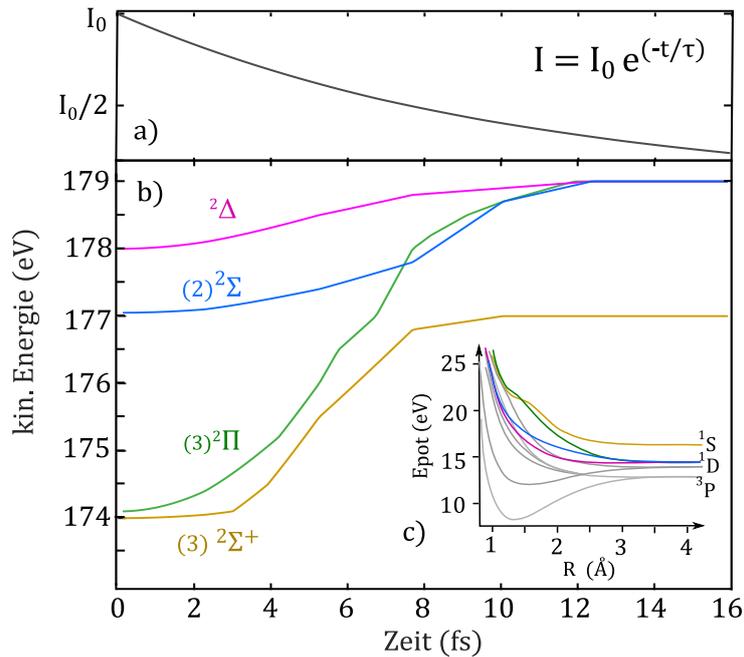


Abbildung 5.11.: a) Exponentieller Auger-Zerfall mit einer Anzahl I_0 an Anfangs-Lochzuständen und der Auger-Zerfallskonstante $\tau = 11$ fs. b) Die ultraschnelle Dissoziation in HCl führt zu zeitabhängigen kinetischen Energien der emittierten Auger-Elektronen. Die vier gezeigten Kurven sind für die vier farblich markierten Molekülzustände aus c) berechnet worden.

Während der Dissoziation kommt es zum elektronischem Zerfall durch Auger-Prozesse. Die kinetische Energie W_{kin} des emittierten Auger-Elektrons in Abhängigkeit vom Atomkernabstand R wird aus den Energiepotentialkurven von HCl ermittelt. Hierbei sollen die kinetischen Energien von Elektronen von vier Molekülzuständen genauer betrachtet werden. Die Energiepotentialkurven der vier Zustände wurden bereits in Abbildung 5.7 gezeigt und sind in Abbildung 5.11c) nochmals dargestellt. So sind die drei Energiepotentialkurven des $(2) {}^2\Sigma^-$, $(3) {}^2\Pi$ - und des ${}^2\Delta$ -Zustands von HCl hervorgehoben, die bei großem R in den atomaren (Cl) $3s^23p^4(1D)$ -Zustand konvergieren. Die Energiepotentialkurve des $(3) {}^2\Sigma^+$ -Zustands geht in den atomaren (Cl) $3s^23p^4(1S)$ Zustand über und soll ebenfalls berücksichtigt werden. Durch das Lösen der Bewegungsgleichung des H-Atoms können die kinetischen Energien $W_{kin}(R(t))$ in Abhängigkeit von der Zeit ausgedrückt werden. In Abbildung 5.11b) sind für die jeweiligen Zustände und für eine Anregungsenergie von 200 eV die resultierenden $W_{kin}(t)$ der Auger-Elektronen dargestellt. Wie zu erwarten, sind die kinetischen Energien der Auger-Elektronen bei kleinem t zu niedrigeren Energien verschoben. Für große t entsprechen sie den atomaren ($1S$) und ($1D$) Auger-Elektronenlinie mit $W_{kin} = 177$ eV und $W_{kin} = 179$ eV.

Der exponentielle Auger-Zerfall $I(t)$ mit Anfangswert I_0 und der Zerfallskonstante τ ist in Abbildung 5.11a) dargestellt und definiert die Anzahl an Auger-Elektronen, die in Abhängigkeit von t emittiert werden. Die Anzahl an Auger-Elektronen dI , die pro Energie-Intervall dW_{kin} emittiert werden, kann nach [84] aus der folgenden Ratengleichung

$$\frac{dI}{dW_{kin}}(t(R(W_{kin}))) = \frac{dI}{dt} \left(\frac{dR}{dt} \right)^{-1} \left(\frac{dW_{kin}}{dR} \right)^{-1} \quad (5.8)$$

bestimmt werden. Daraus wird ersichtlich, dass das Verhältnis zwischen *atomaren* und *molekularen* Auger-Elektronen unter anderem abhängig von τ ist. Auf diese Weise ermittelten Menzel et al. für den (3P) Auger-Elektronenpeak die unterschiedlichen Anteile (molekulare und atomare Auger-Elektronen) und bestimmen durch den Vergleich mit hochauflösenden Energiespektren die Lebensdauer von $\tau = 12$ fs.

Für Auger-Elektronen von den vier obengenannten Molekülzuständen sind ihre kinetischen Energieverteilungen über Gleichung 5.8 ebenfalls berechnet worden. In Abbildung 5.12 ist das Ergebnis für eine Lebensdauer von $\tau = 10$ fs dargestellt. Dabei bezieht sich die relative Anzahl an Elektronen auf die Gesamtanzahl an Elektronen des jeweiligen Zustandes. Nur die Anzahl an Elektronen des (3) $^2\Sigma^+$ -Zustands sind für eine bessere Darstellung schon mit einem Gewichtungsfaktor in Relation zum $^2\Delta$ -Zustand gesetzt. In der Grafik ebenfalls sichtbar ist ein gemessenes HCl-Elektronenspektrum (durchgezogene rote Linie). Die gestrichelte schwarze Linie zeigt ein aus den berechneten Energieverteilungen resultierendes Elektronenspektrum, wobei eine Gewichtung der Beiträge der Molekülzustände und eine TOF-Spektrometerauflösung hinzugefügt worden sind. Die Parameter für die Gewichtung und die Spektrometerauflösung sind über eine Anpassung an das gemessene Elektronenspektrum bestimmt worden. Es zeigt sich, dass die Spektrumsanteile im Energiebereich zwischen 175 eV und 177 eV nicht durch Auger-Elektronen der vier verwendeten Energiepotentiale dargestellt werden können. Hierbei handelt es sich um Signal von molekularen Auger-Elektronen, die bei niedrigeren Photonenenergien (< 200 eV) erzeugt werden [112]. Aufgrund der Bandbreite des XUV-Pulses sind sie ebenfalls im gemittelten Elektronenspektrum sichtbar. Die simulierten Elektronenspektren sind für unterschiedliche Lebensdauern berechnet worden. Über eine Anpassungsgüte (χ^2) ist ihre Übereinstimmung mit den gemessenen Elektronenspektren getestet worden, wobei die Gewichtung und die TOF-Auflösung als freie Fitparameter gesetzt worden sind. Hierbei ist eine Lebensdauer von $\tau_{Cl} = 10_{-2}^{+4}$ bestimmt worden. Die Fehlergrenzen ergeben sich aus dem 1σ -Konfidenzintervall der Fitgüte. Aufgrund der reduzierten Spektrometerauflösung und der breiten Anre-

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

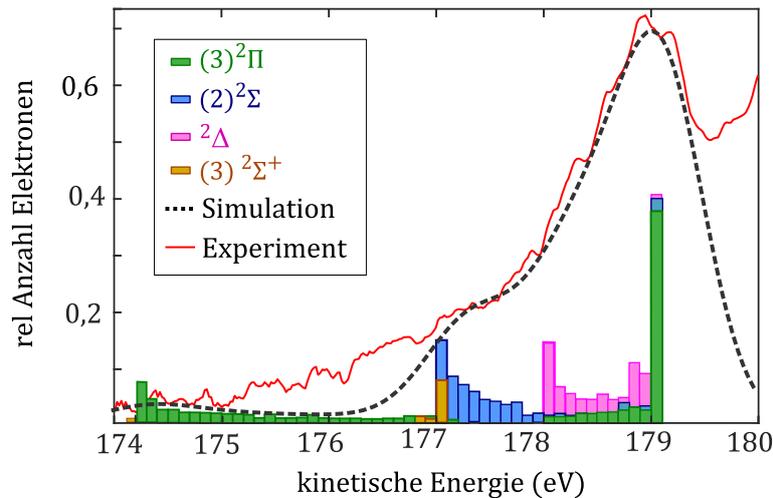


Abbildung 5.12.: Berechnung der Verteilung der kinetischen Energien im Elektronenspektrum für Elektronen der vier Molekülzustände. Die relative Anzahl an Elektronen ist auf die Gesamtzahl des jeweiligen Zustandes zu beziehen, lediglich die Verteilung der Elektronen des $(3)^2\Sigma^+$ Zustandes sind für eine bessere Übersicht in Relation zum $^2\Delta$ -Zustand gesetzt. Ebenfalls eingezeichnet ist ein gemessenes HCl Elektronenspektrum (durchgezogene rote Linie) und ein aus der Energieverteilung berechnetes Elektronenspektrum (gestrichelte schwarze Linie), wobei eine Spektrometerrauflösung hinzugefügt und die Anteile der Zustände gewichtet worden.

gung lässt sich die Lebensdauer nicht weiter eingrenzen. Jedoch zeigt das Ergebnis, dass der kinematische Ansatz plausible Ergebnisse liefert.

Die berechneten Energieverteilungen der Elektronen sowie die hier gezeigten Messdaten und die in der Literatur vorhandenen zeigen, dass die molekularen Auger-Elektronen mit 30 % einen erheblichen Teil zum Elektronensignal beitragen. Für die Bestimmung der Lebensdauer sind hier daher einige Annahmen gemacht worden. So wurde im benutzten Modell unter anderem der Parameter $t_{0,Atom}$ eingefügt, um die atomaren und molekularen Auger-Elektronen zu trennen. Die Separierung bezieht sich dabei nur auf den Emissionszeitpunkt. Das Modell lässt jedoch außer acht, dass die molekularen Auger-Elektronen durch ihre niedrigeren Anfangsenergien und ihrem Anteil von $\sim 30\%$ den Schwerpunkt der Auger-Elektronenlinie im gestreckten Energiespektrum beeinflussen können.

Um diese Annahme zu unterstützen, ist eine Simulation durchgeführt worden, bei der Auger-Elektronen mit zeitabhängigen W_{kin} in einem linearen THz-Feld gestreut werden. Ein Ergebnis der Simulation für die Energieverteilungen von gestreuten Auger-Elektronen ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Für den Fall eines Auger-Elektronenpeaks mit molekularen Anteilen sind die für $\tau = 11$ fs berechne-

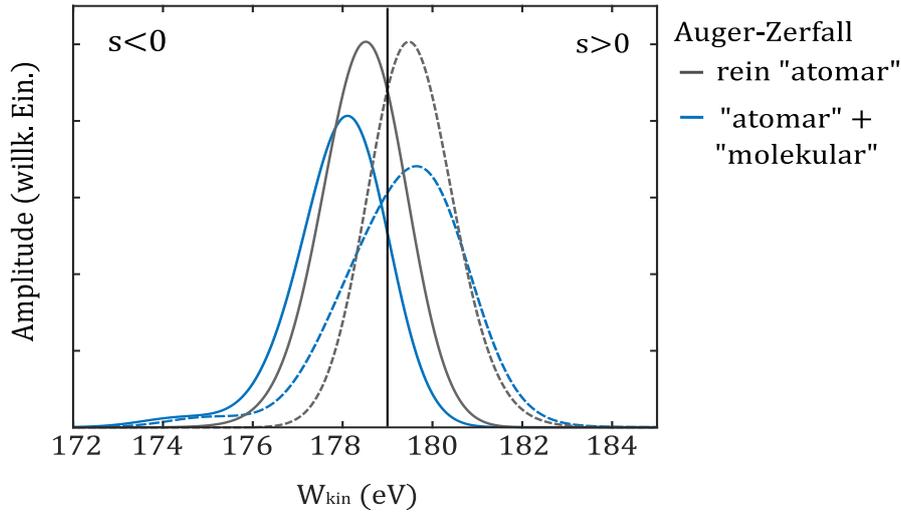


Abbildung 5.13.: Simulation der gestreckten (1D) Auger-Elektronenlinie als rein atomare Linie (grau) und mit zusätzlichem molekularen Anteil (blau). Die Lebensdauer des Auger-Zerfall beträgt 11 fs, die Pulsdauer 40 fs FWHM und das lineare Streak-Feld ist mit $s = 40$ meV/fs gewählt worden.

ten $W_{kin}(t)$ der Auger-Elektronen der $(2)^2\Sigma^-$, $(3)^2\Sigma^+$, $(3)^2\Pi^-$ und $^2\Delta$ -Zustände genutzt worden. Ihre Gewichtungsfaktoren sind aus der Anpassung an das gemessene ungestreckte Elektronenspektrum übernommen worden. Die blauen Kurven in Abbildung 5.13 zeigen die gestreckten Auger-Elektronen. Dabei ist für die Simulation ein lineares Streak-Feld mit einer Streak-Geschwindigkeit von $s = \pm 40$ meV/fs gewählt worden. Die Kurven mit den durchgezogenen (gestrichelten) Linien stellen die Resultate für das Streak-Feld mit $s < 0$ ($s > 0$) dar. Der Nulldurchgang des THz-Feldes ist auf den Ankunftszeitpunkt des ionisierenden XUV-Pulse gelegt worden. Ebenfalls in die Simulation integriert ist die XUV-Pulsdauer, die analog zum Experiment auf $\sigma_{XUV} = 40$ fs FWHM gesetzt worden ist. Des Weiteren ist eine Spektrometerraufösung, die ebenfalls der Anpassung an das ungestreckte Elektronenspektren entnommen worden ist, berücksichtigt worden. Die grauen Kurven in der Graphik zeigen das Ergebnis für eine gestreckte rein atomare (1D) Auger-Elektronenlinie mit $W_{kin} = 179$ eV. Das Ergebnis der Simulation zeigt, dass für den atomaren Fall die Energieverschiebung ΔW_{kin} sehr gut mit dem für die Auswertung in Abschnitt 5.3.2 genutztem Modell übereinstimmt, wobei $t_{0,Atom} \neq 0$ hier ebenso berücksichtigt worden ist. Die gestreckten Linien sind symmetrisch zu der initialen Energie verschoben. Hier wird nun deutlich, dass für eine atomare Auger-Elektronenlinie das Modell gut geeignet ist. Vermutlich stimmt aus diesem dem Grund die hier gemessene Zerfallskonstante des atomaren Auger-Zerfalls in Krypton mit $\tau = (8 \pm 5)$ eV gut dem Literaturwert überein. Der Messfehler ist der geringen Statistik geschuldet.

5. Bestimmung von Auger-Zerfallskonstanten

Werden nun die molekularen Energieanteile berücksichtigt, werden zwei Einflüsse auf die Form der gestreakten Elektronenlinie deutlich. Zum einen führen die zeitabhängigen kinetischen Anfangsenergien zu einer asymmetrischen Verbreitung der Peaks, die abhängig von dem Vorzeichen von s sind. Dies ist so auch zu erwarten. Das Prinzip wird bei der Pulscharakterisierung zur Bestimmung eines Chirps genutzt und ist auch verwendet worden, um den PCI-Effekt bei Auger-Elektronen mit THz-Streaking zu messen [124]. Bei den hier präsentierten Daten sind ebenfalls die Breiten der Elektronenlinien in Abhängigkeit der Richtung des Streak-Feldes analysiert worden. Jedoch konnte kein signifikanter Unterschied gemessen werden. Zum anderen wird durch die Simulation deutlich, dass die molekularen Auger-Elektronen im Fall von $s < 0$ zu einer zusätzlichen Verschiebungen des Energiemaximums im Vergleich zum *atomaren* Elektronenpeaks führen. Dadurch ist der Emissionszeitpunkt $\Delta t = \Delta W_{kin}/s$ und damit folglich die Lebensdauer überschätzt worden. Im Fall von $s > 0$ stimmt das Maximum von der rein atomaren Auger-Elektronenlinie mit dem Maximum molekularen Auger-Elektronenlinie in etwa überein.

Abbildung 5.14 präsentiert die mit der Simulation ermittelten $\Delta t = \Delta W_{kin}/s$ für verschiedene Auger-Lebensdauern (schwarze Quadrate), wobei für ΔW_{kin} jeweils der Mittelwert genutzt worden ist, der sich aus den Energieverschiebungen für beide Vorzeichen von s ergibt. Die in der Graphik angegebenen Fehler von Δt ergeben sich aus den Unsicherheiten für die Gewichtung und der TOF-Auflösungen, die den Fitparametern entnommen worden sind. Zum Vergleich sind auch die zeitlichen Verschiebungen in Abhängigkeit von τ eingetragen, die man für eine Elektronenlinie erhält, die keine molekularen Energieanteile besitzt, wobei hier der Parameter $t_{0,Atom}$ berücksichtigt ist (rote Kreise). Durch den Vergleich beider Kurven wird noch einmal ersichtlich, dass im Bereich von $\tau = 10 - 15 fs$ beide Modelle voneinander abweichen. So entspricht die im Experiment beobachtete zeitliche Verzögerung des Auger-Elektrons von $\Delta t = (13 \pm 2) fs$ einer Auger-Lebensdauer von $\tau_{CI} = 9_{-1}^{+2} fs$, welche gut mit den Lebensdauer übereinstimmt, die aus Linienbreite bestimmt worden ist.

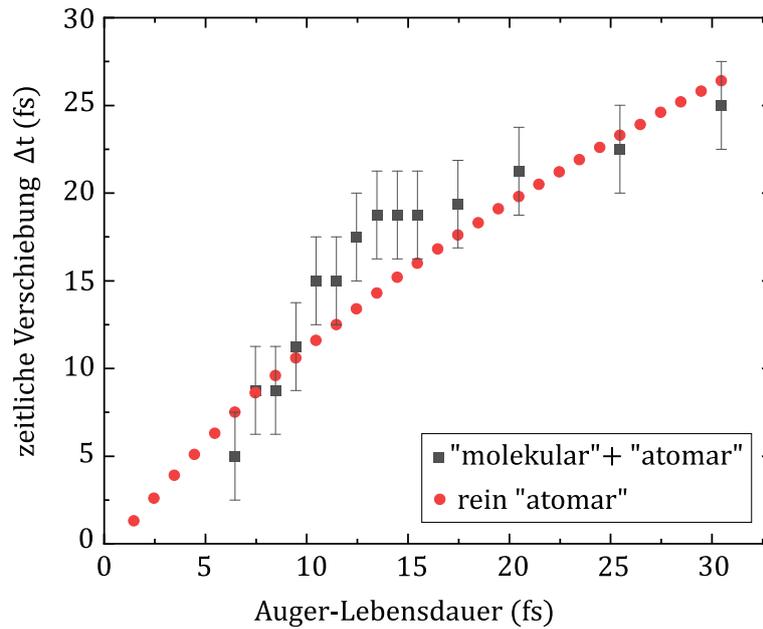


Abbildung 5.14.: Berechnete zeitliche Verschiebungen Δt der (Cl) $3s^23p^4(^1D)$ Auger-Elektronenlinie mit ihrem molekularen Anteilen (Quadrate) und als rein atomare Augerlinie (Kreise) in Abhängigkeit von der Auger-Lebensdauer. Hierbei ist eine Pulsdauer von 40 fs FWHM angenommen worden. Die Fehlerbalken sind auf die Unsicherheit der Spektrometerraufösung und der relativen Anteile von Auger-Elektronen von den verschiedenen Molekülzuständen zurückzuführen, die durch die Anpassung bestimmt worden sind.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden THz-Streak-Experimente mit XUV-Pulsen vom FEL FLASH in Kombination mit verschiedenen THz-Quellen durchgeführt, die zum Ziel haben, Lebensdauern von Inner-Schalen Zuständen von Atomen und Molekülen in der Zeitdomäne zu bestimmen.

Um die für das Streak-Experiment benötigten THz-Pulse zu erzeugen, wurde zunächst die THz-Erzeugung durch das Prinzip der optischen Gleichrichtung (OP) in einem organischen N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline Kristall (BNA) geprüft. Die hier experimentellen gewonnenen Erkenntnisse zeigen die Schwierigkeiten auf, die für ein Streak-Experiment benötigten Pulsenergien durch OP in einem BNA-Kristall zu generieren. Es stellt sich heraus, dass die im Vergleich zu einem Lithiumniobat-Kristall (LiNbO_3) deutlich geringeren Zerstörschwellen des BNA-Kristalls der limitierende Faktor für die THz-Ausbeute sind. In den hier durchgeführten Messungen der Laser-induzierten Zerstörschwellen in Abhängigkeit von Strahlgröße und Repetitionsrate des 800 nm Pumpasers dürfen Energieflüsse von 20 mJ/cm^2 nicht überschritten werden. Zudem sind die Zerstörschwellen stark von den Laserparametern abhängig. So führt eine Erhöhung des Strahlradius des Pumpasers zu niedrigeren Zerstörschwellen, die Reduktion der Repetitionsrate kann die Zerstörschwelle wiederum erhöhen. Die in dieser Arbeit dokumentierten Zerstörschwellen sollten lediglich als Richtwerte für die Größenordnung verstanden werden. Für jede Konfiguration von Laserparametern, Dimension des Kristalls und Umgebungsbedingungen muss die Laser-induzierte Zerstörschwelle individuell ermittelt werden.

Die aufgrund der Zerstörschwelle möglichen geringen Pumpenergien führen zu kleinen THz-Pulsenergien. Einer Abschätzung nach konnten nur THz-Pulsenergien im Bereich von 30 nJ bei einer Pumpenergiedichte von 20 mJ/cm^2 erzeugt werden. Dieses Ergebnis liegt weit unter den möglichen Pulsenergien im Bereich von μJ , die in einem für die THz-Erzeugung gängig genutztem LiNbO_3 -Kristall erzeugt werden können. Ein zweiter wichtiger Faktor, der die Handhabung der THz-Strahlung hier erschwert hat, ist die hohe Absorption der erzeugten THz-Strahlung von Wasser. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 % beträgt die hier für das THz-Spektrum des BNA-Kristalls bestimmte Absorptionslänge $d = \alpha^{-1} \approx 0,3 \text{ m}$. Aus diesen Gründen kam die Nutzung dieser Kristall als THz-Quelle für die Streak-Experimente nicht infrage und es wurde auf andere THz-Quellen, einer LiNbO_3 -Kristall Quelle und dem THz-Undulator von FLASH, zurückgegriffen.

Bei der Kombination der XUV-Pulse von FLASH mit THz-Pulsen aus einer Laserbasierten LiNbO_3 -Kristall Quelle ist zunächst die Pulsdauer von FLASH1 anhand der Verbreitung der NMM-Auger-Elektronenlinien bestimmt worden. Im Gegen-

6. Zusammenfassung und Ausblick

satz zu den Photoelektronen ist aufgrund der geringeren Wirkungsquerschnitte der Auger-Elektronen eine Mittelung der Elektronenspektren über mehrere Einzelschüsse notwendig, um statistisch signifikante Signale zu erhalten. Der zeitliche Jitter des FELs ist eine der größten Herausforderungen von zeitaufgelösten Experimenten, bei denen FEL XUV-Pulse mit einem weiteren Laser oder wie hier mit einer Laser-basierten THz-Quelle kombiniert werden. In dieser Arbeit sind verschiedene Auswerteprozeduren vorgestellt und miteinander verglichen worden, um die Auflösung der gemittelten Auger-Elektronenspektren trotz Jitters zu erhöhen. So wurden die Elektronenspektren der Einzelschüsse zunächst bezüglich ihres BAM-Wertes, der die Ankunftszeit des Elektronenpakets misst, ausgewählt und gemittelt. Dabei zeigte sich, dass die Genauigkeit des BAM-Wertes als Parameter für die Ankunftszeit für den XUV-Puls am Experiment nicht ausreicht, um die benötigte Auflösung für die NMM-Auger-Elektronenlinien zu erhalten. Die Streaking-Methode beruht auf dem Prinzip, dass die Änderung der kinetischen Energie eines Elektrons abhängig von seinem Ionisationszeitpunkt ist. Dies kann also für die Bestimmung der Ankunftszeit der XUV-Pulse ausgenutzt werden, um trotz des Jitters gemittelte Auger-Elektronenspektren zu erstellen, die die benötigte Auflösung und ein geeignetes Signal-zu-Rausch-Verhältnis besitzen. So werden bei der zweiten Auswertungsmethode die gestreakten Elektronenspektren bezüglich der Schwerpunktsenergie eines ausgewählten Auger-Elektronenpeaks sortiert und dann gemittelt. Aus den auf diese Weise gemittelten Elektronenspektren ist anhand der Linienverbreiterung der MNN-Auger-Elektronen eine XUV-Pulslänge von (30 ± 7) fs (FWHM) bestimmt worden. Nichtsdestotrotz reichte die Auflösung des Experimentes trotz Sortierung nicht aus, um die Auger-Zerfallskonstante zu bestimmen, die über die Energieverschiebungen der gestreakten Auger-Elektronenpeaks ermittelt werden kann. Dies ist jedoch hauptsächlich auf die Messunsicherheit der Streak-Geschwindigkeit zurückzuführen. Allerdings konnte hier gezeigt werden, dass durch die Auswahl von Elektronenspektren bezüglich der Breite ihrer Photoelektronenlinie im gestreakten Elektronenspektrum nur die *kürzesten* XUV-Pulse selektiert werden können. So beträgt die mittlere Pulsdauer für Elektronenspektren mit *schmalen* Photoelektronenlinien (27 ± 7) fs (FWHM), wobei die Bestimmung der Pulsdauer anhand der Auger-Elektronenlinien durchgeführt worden ist. Die Selektion der Elektronenspektren mit *breiten* Photoelektronenlinien führt zu der mittleren Pulsdauer von (34 ± 8) fs (FWHM), was signifikant länger ist als die mittlere Pulsdauer der Elektronenspektren mit *schmalen* Photoelektronenlinien. Das zeigt, dass die für die Experimente oft wichtige Information der Pulsdauer des anregenden XUV-Pulses direkt aus dem Elektronenspektrum gezogen werden und so als Auswahlkriterium genutzt werden kann. Im Gegensatz zum Auswahlprinzip von XUV-Pulsen über die Modenanzahl im XUV-Wellenlängenspektrum, hat dies den großen Vorteil, dass damit die Zuordnung der

verschiedenen Datensätze entfällt, die fehleranfällig sein kann.

Ein Austausch der LiNbO₃-Kristall THz-Quelle mit dem THz-Undulator erleichtert das Experiment, da beide Pulse aufgrund ihres Erzeugungsprinzips intrinsisch zeitlich synchronisiert sind und somit eine Sortierung der Einzelschussdaten bezüglich der Ankunftszeit entfällt. Für die Messung des relativen Emissionszeit-schwerpunktes der Auger-Elektronen ist sowohl die Energieverschiebungen in den gestreakten Elektronenspektren analysiert, als auch die Phasenverschiebung zwischen dem Auger-Elektronenpeak und dem Photoelektronenpeak in den Streak-Spektrogrammen bestimmt worden. Um zunächst das Auflösungsvermögen des Experiments zu verifizieren, ist die Auger-Lebensdauer des Innerschalen Lochzustands von Krypton über die $M_5N_1N_{2,3}(^1P_1)$ Auger-Elektronen bestimmt worden. Die Auger-Lebensdauer von $\tau_{AE} = (8 \pm 5)$ fs, die bei einer mittleren Pulsdauer des FLASH-Pulses von (40 ± 2) fs (FWHM) gemessen worden ist, ist kompatibel mit dem Literaturwert von $7,9^{+1,0}_{-0,9}$ fs [31]. Es bestätigt somit, dass das Experiment die benötigte Auflösung besitzt, um Auger-Zerfallskonstanten von wenigen Femtosekunden zu messen. Die Messunsicherheit von 63 % ist im Wesentlichen auf den großen Fehler bei der Bestimmung von Δt und die geringe Anzahl an Daten zurückzuführen und könnte durch eine bessere Messstatistik reduziert werden.

Mit dem verifizierten Auflösungsvermögen des Experimentes ist die Lebensdauer des Cl $(2p)^{-1}$ Lochzustands nach der resonanten Anregung von HCl bestimmt worden. Aus der zeitlich verzögerten Emission des Schwerpunkts der $3s^23p^4(^1D)$ und (^3P) Auger-Elektronenlinie in Bezug auf den Schwerpunkt der $2\pi^{-1}$ Photoelektronen von $\Delta t = (13 \pm 2)$ fs und der XUV-Pulsdauer von (40 ± 5) fs (FWHM) ist eine Auger-Lebensdauer $\tau_{Cl} = (11 \pm 2)$ fs berechnet worden. Für den Fall, dass die Pulslänge im Verhältnis zu der Auger-Zerfallskonstante groß ist, hat eine Änderung der Pulsdauer nur eine sehr kleine Auswirkung auf die berechnete Zerfallskonstante. Für die hier gemessene Pulsdauer führt eine Änderung der Pulsdauer von ± 50 % zu einer Variation des Wertes τ um $\frac{+10\%}{-3\%}$. Im Gegensatz zu den atomaren Auger-Elektronenlinien wird hier für die Berechnung der Lebensdauer beim Molekül der Parameter $t_{0,Atom}$ eingefügt. Dieser berücksichtigt, dass die atomaren Auger-Elektronen erst mit einem zeitlichen Versatz $t_{0,Atom}$ nach der ultraschnellen Dissoziation emittiert werden. Der Fehler für den Parameter $t_{0,Atom}$, welcher den Startpunkt für den Zerfall der atomaren Auger-Elektronen beschreibt, ist mit ± 60 % sehr groß. Allerdings hängt die Lebensdauer ebenfalls nur geringfügig von t_0 ab. Eine Variation von t_0 um 60 % resultiert in einer Änderung der Lebensdauer von 15 %. Der Messfehler von τ wird von der Unsicherheit der Bestimmung der zeitlichen Verzögerung Δt dominiert, die fast linear eingeht.

Zur Überprüfung des verwendeten Modells sind zudem über einen kinematischen

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ansatz Berechnungen der ultraschnellen Dissoziation von HCl und die daraus resultierenden Energieverteilungen der Auger-Elektronen durchgeführt worden, die von der Lebensdauer abhängen. Des Weiteren sind Simulationen durchgeführt worden, die das gestreute Energiespektrum der $3s^23p^4(^1D)$ Auger-Elektronenlinie unter Berücksichtigung seiner molekularen Energieanteile berechnen. Hierbei stellt sich heraus, dass das vereinfachte Modell zur Bestimmung der Auger-Lebensdauer eines Moleküls mit dem Parameter $t_{0,atom}$ die Lebensdauer überschätzt. Durch die Simulation ist die Lebensdauer so auf $\tau_{Cl} = 9_{-1}^{+2}$ fs korrigiert worden, welche gut mit der Lebensdauer, die in spektroskopischen Messungen aus der Linienbreite ermittelt wurden, übereinstimmen.

Bis jetzt wurden zeitaufgelöste Messungen zur Untersuchung von Auger-Elektronen Emission aufgrund ihrer Stabilität und ihrer möglichen ultrakurzen Pulsdauer hauptsächlich an Laser-basierten Hohen Harmonischen Quellen durchgeführt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass durch die Vorgehensweise der Evaluierung von Energieverschiebungen in den Streak-Spektrogrammen Zeitauflösungen möglich sind, die deutlich über der Pulsdauer des anregenden Pulses liegen. Dies ermöglicht es, für derartige Experimente auf die hohen Anregungsenergien der FEL-Pulse zurückgreifen zu können und machen Untersuchungen von Dynamiken nach Inner-Schalen Anregung von z. B. Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff in Molekülen möglich.

Des Weiteren zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse das Potential einer THz-Streak Kamera auf, diese für die Beobachtung von Dynamiken in Molekülen zu nutzen. Ein Streaking-Experiment macht die FEL-Pulsparameter des Einzelschusses wie Pulsdauer, zeitlichen Jitter oder auch Zentralwellenlänge direkt im Elektronenspektrum aus Breite der Photoelektronenlinie, Schwerpunktsenergie einer atomaren Auger-Elektronenlinie und Abstand von Auger- und Photoelektronenlinie zugänglich. So könnte bei Streak-Experimenten, die an Molekülen in der Gasphase durchgeführt werden dem Target ein Edelgas für die Diagnostik hinzugefügt werden, das die zusätzlichen Informationen über die Pulsparameter des Einzelschusses liefert. Diese könnten wie bei der in [134] vorgestellten Methode der *covariance spectroscopy* nicht als lästiges Rauschen, sondern als Variation der Messparameter verstanden und genutzt werden. Die dafür notwendige Bedingung ist ein ausreichendes Einzelschuss Elektronensignal des Diagnostik-Gases und dass es keine Signalüberlagerungen zwischen Molekül-Elektronen und Diagnostik-Elektronen gibt.

Die Auflösung von zeitaufgelöste Experimente an XFELs in Kombination mit einem optischen Laser ist durch den zeitlichen Jitter auf wenige zehn Femtosekunden limitiert. Um dennoch elektronische Dynamiken, wie Auger-Zerfälle oder die Atomkernbewegungen von sehr leichten Elementen wie Wasserstoff, in zeitaufgelösten

Experimenten zu beobachten, sind häufig Auflösungen unterhalb von zehn wenigen Femtosekunden notwendig [143]. Die durch ein Streak-Experiment gewonnene Kontrolle des zeitlichen Jitters könnten solche ultraschnellen Prozesse dennoch auflösen. So wäre eine bessere Kontrolle des zeitlichen Jitters der FEL-Pulse unter anderem wünschenswert für die Ausführung sogenannter *angular* Streaking-Experimente [32, 60], bei denen durch die Verwendung eines zirkular polarisiertes Streak-Feld das emittierte Elektron in Abhängigkeit seines Ionisationszeitpunkts eine Winkeländerung seines Impulses erfährt. Gegenüber dem hier genutzten linearem Streaking hat diese Technik den Vorteil, dass es keine Überlagerung der zeitabhängigen Elektronenspektren gibt. Gerade für die Beobachtung von Dynamiken in molekularen Systemen mit Elektronen mit unterschiedlichen Initialenergien wäre dies sehr aufschlussreich.

Appendices

A. Anhang

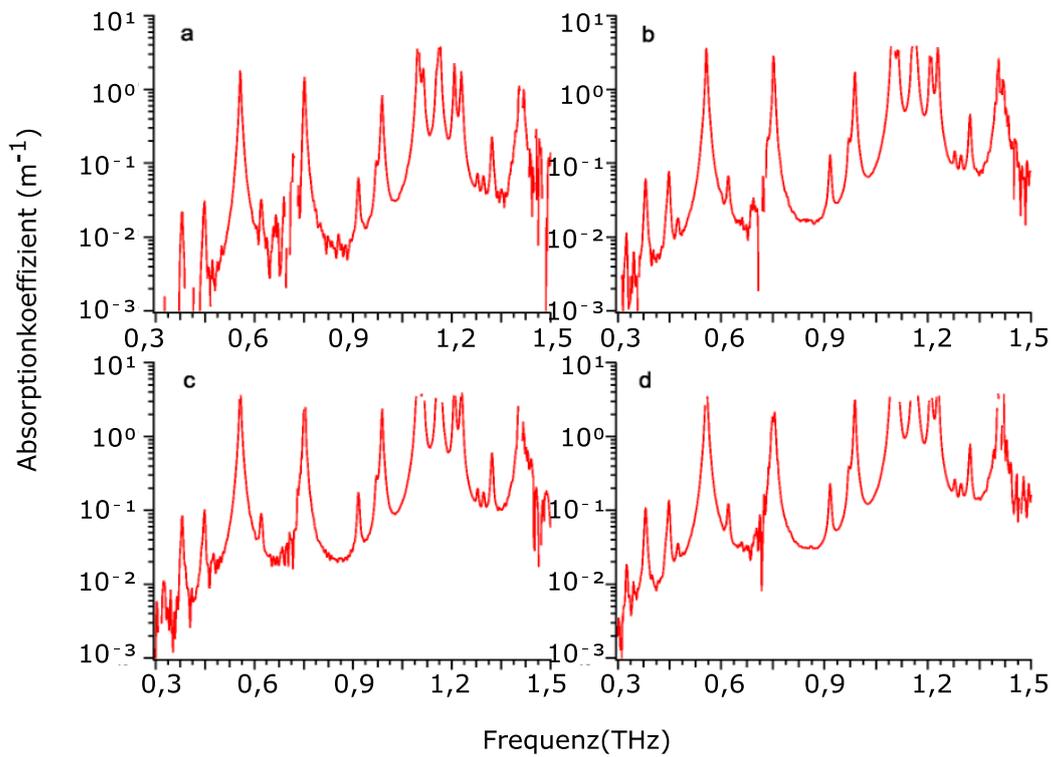


Abbildung A.1.: Experimentelle Absorptionskoeffizienten für 17,89% (a), 36,78% (b), 48,03% (c) und 70,84% (d) Luftfeuchtigkeit. Entnommen aus [127].

B. Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Markus Drescher für die Betreuung meiner Arbeit, seine Unterstützung und die Möglichkeiten, die ich während der Zeit in seiner Arbeitsgruppe erhalten habe, danken. Ebenfalls möchte ich Prof. Dr. Ulrike Frühling für ihre Unterstützung danken. Auch sie hatte immer ein offenes Ohr für meine Belange.

Dr. Marek Wieland danke ich sowohl für die Korrektur dieser Arbeit also auch, dass seine Tür für Fragen und Hilfe jederzeit offen war. Dr. Armin Azima danke ich ebenfalls für die Zusammenarbeit im Labor und all die Diskussionen in den Kaffeepausen, bei denen ich viel gelernt habe. Yannic Ristau danke ich für das Übernehmen der Korrektur der Arbeit und für den Austausch in den letzten Jahren. Mein weiterer Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dynamix und der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Ulrike Frühling, die bei den Strahlzeiten mitgeholfen haben. Die ehemaligen Mitglieder Dr. Oliver Schepp, Dr. Arne Baumann, Dr. Sophie Walther und Dr. Neele Friesen möchte ich auch namentlich erwähnen. Die Strahlzeiten, Konferenzen, Summer Schools und Mittagspausen wären nur halb so produktiv und schön ohne Euch gewesen. Ebenso möchte ich meinen Büronachbarn Oliver Becker nicht vergessen und danke ihm für seine Hilfe bei allen technischen Problemen.

Dann möchte ich auch Elke Plönjes-Palm danken, meiner Mentorin des DynaMENT-Programms. Unsere Gespräche haben mich sehr ermutigt meine Ziele zu verfolgen. In diesem Zusammenhang danke ich auch Anika Ostermaier-Grabow, die uns überhaupt erst zusammengebracht und die Workshops des DynaMENT-Programms organisiert hat. Ihr Engagement um die Belange und Sorgen der Mentees finde ich bemerkenswert. Danke auch an alle Mentees des Programms. Es war ein sehr gutes Gefühl sich einmal ausschließlich mit Wissenschaftlerinnen austauschen zu können, unsere ehrlichen Gespräche haben mich immer wieder bestärkt.

Meiner Schwester Lena sowie Julia, Julia und Lisa danke ich für ihre moralische Unterstützung und, dass sie immer an mich glauben. Zum Schluss möchte ich besonders meinem Freund Christopher danken. Ohne seine Unterstützung in den vergangenen Jahren, seine täglichen Ermutigungen und ganz besonders seine Betreuung unseres Sohnes in Zeiten von Home-Office, Kontaktverboten und Kita-Schließungen hätte ich es nicht geschafft.

C. Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Form nicht schon einmal in einem früheren Promotionsverfahren angenommen oder als ungenügend beurteilt.

Hamburg, den

Unterschrift:

Literatur

- [1] W. Ackermann u. a. “Operation of a free-electron laser from the extreme ultraviolet to the water window”. In: *Nat. Photonics* 1 (2007), S. 336–342. DOI: 10.1038/nphoton.2007.
 - [2] H. Aksela u. a. “Decay channels of core-excited HCl”. In: *Phys. Rev. A* 41 (1990), S. 6000–6005. DOI: 10.1103/physreva.41.6000..
 - [3] E. Allaria u. a. “Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet”. In: *Nat. Photonics* 6 (2012), S. 699–704. DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.233.
 - [4] A. Angelovski u. a. “High bandwidth pickup design for bunch arrival-time monitors for free-electron laser”. In: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* 15 (2012), S. 112803. DOI: 10.1103/PhysRevSTAB.15.112803.
 - [5] P. Auger. “Les rayons beta de collision (Rayons delta)”. In: *J. Phys. Radium* 7 (1926), S. 65–68. DOI: 10.1051/jphysrad:019260070306500.
 - [6] V. Ayvazyan u. a. “Generation of GW radiation pulses from a VUV free-electron laser operating in the femtosecond regime”. In: *Phys. Rev. Lett.* 88.10 (2002), S. 104802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.104802.
 - [7] U. Becker und D. A. Shirley, Hrsg. *VUV and soft x-ray photoionization*. Plenum, 1996.
 - [8] C. Behrens u. a. “Constraints on photon pulse duration from longitudinal electron beam diagnostics at a soft x-ray free-electron laser”. In: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* 15 (3 2012), S. 030707. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevSTAB.15.030707>.
 - [9] A. Bendib, K. Bendib-Kalache und C. Deutsch. “Optical breakdown threshold in fused silica with femtosecond laser pulses”. In: *Laser Part. Beams* 31.03 (2013), S. 523–529. DOI: 10.1017/S0263034613000396.
 - [10] B. Beutner. “Measurement and analysis of coherent synchrotron radiation effects at FLASH”. Diss. Universität Hamburg, 2007.
 - [11] O. Björneholm u. a. “Femtosecond dissociation of core-excited HCl monitored by frequency detuning”. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), S. 3150–3153. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.3150.
 - [12] S. B. Bodrov u. a. “Terahertz generation by tilted-front laser pulses in weakly and strongly nonlinear regimes”. In: *Appl. Phys. Lett.* 103.25 (2013), S. 251103. DOI: 10.1063/1.4851118.
-

Literatur

- [13] R. Bonifacio, C. Pellegrini und L.M. Narducci. “Collective instabilities and high-gain regime in a free electron laser”. In: *Opt. Commun.* 50.6 (1984), S. 373–378. DOI: 10.1063/1.34640.
- [14] M. Born und R. Oppenheimer. “Zur Quantentheorie der Molekeln”. In: *Annalen der Physik* 389 20 (1927), S. 457–484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [15] R. W. Boyd. “Intuitive explanation of the phase anomaly of focused light beams”. In: *J. Opt. Soc. Am.* 70.7 (1980), S. 877–880. DOI: 10.1364/JOSA.70.000877.
- [16] D. J. Bradley, B. Liddy und W. E. Sleat. “Direct linear measurement of ultrashort light pulses with a picosecond streak camera”. In: *Opt. Commun.* 2.8 (1971), S. 391–395. DOI: 10.1016/0030-4018(71)90252-5.
- [17] R. Brannath. “Zeitliche Verteilung von Auger-Elektronen-Wellenpaketen aus der Photoionisation von Atomen”. Diss. Universität Hamburg, 2016.
- [18] C. A. Brau. “Free-electron lasers”. In: *Science* 239.4844 (1988), S. 1115–1121. DOI: 10.1126/science.239.4844.1115.
- [19] F. D. J. Brunner. “Generation and detection of terahertz pulses in the organic crystals OH1 and COAN”. Diss. ETH Zürich, 2009.
- [20] I. Cacelli, V. Carravetta und R. Moccia. “Photoionization cross section calculations of HCl by the Stieltjes technique”. In: *Mol. Phys.* 59.3 (1986), S. 385–402. DOI: 10.1080/00268978600102141.
- [21] T. X. Carroll u. a. “Line shape and lifetime in argon 2p electron spectroscopy”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 120 (2001), S. 67–76. DOI: 10.1016/S0368-2048(01)00306-1.
- [22] A. L. Cavalieri u. a. “Attosecond spectroscopy in condensed matter”. In: *Nature* (2007). DOI: 10.1038/nature06229.
- [23] V. Čermák. “Electron spectroscopy of autoionizing states of nitrogen atoms”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 3.5 (1974), S. 329–337. DOI: 10.1016/0368-2048(74)80017-4.
- [24] J. A. Clarke, Hrsg. *The science and technology of undulator and wigglers*. Oxford University Press, 2004.
- [25] E. U. Condon. “Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules”. In: *Phys. Rev.* 32 (6 1928), S. 858–872. DOI: 10.1103/PhysRev.32.858.
- [26] D. Coster und R. D. L. Kronig. “New type of Auger effect and its influence on the x-ray spectrum”. In: *Physica* 2 (1935), S. 13–24. DOI: 10.1016/S0031-8914(35)90060-X.

- [27] A. Crocker u. a. “Stimulated emission in the far infra-red”. In: *Nature* 201 (1964), S. 250–251. DOI: 10.1038/201250a0.
- [28] A. G. Davies, E. H. Linfield und M. B. Jonston. “The development of terahertz sources and their applications”. In: *Phys. Med. Biol.* 47 (2002), S. 3679–3689.
- [29] D. A. G. Deacon u. a. “First operation of a free-electron laser”. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977), S. 892. DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.892.
- [30] M. Drescher u. a. “X-ray pulses approaching the attosecond frontier”. In: *Science* 291.5510 (2001), S. 1923–1927. DOI: 10.1126/science.1058561.
- [31] M. Drescher u. a. “Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy”. In: *Nature* 419 (2002), S. 803–807. DOI: 10.1038/nature01143.
- [32] P. Eckle u. a. “Attosecond angular streaking”. In: *Nat. Phys.* 4 (2008), S. 565–570. DOI: 10.1038/nphys982.
- [33] L. R. Elias u. a. “Observation of stimulated emission of radiation by relativistic electrons in a spatially periodic transverse magnetic field”. In: *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976), S. 717. DOI: 10.1103/PhysRevLett.36.717.
- [34] B. M. D. Erk. “Fragmentation dynamics of small molecules upon multiple ionization by x-ray free-electron laser pulses”. Diss. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2013.
- [35] B. Faatz u. a. “Simultaneous operation of two soft x-ray free-electron lasers driven by one linear accelerator”. In: *New J. Phys.* 18 (2016), S. 062002. DOI: 10.1088/1367-2630/18/6/062002.
- [36] R. Feifel u. a. “Observation of a continuum-continuum interference hole in ultrafast dissociating core-excited molecules”. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 3133–3136. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.3133.
- [37] U. Fröhling. “Lichtfeld getriebene Streak-Kamera zur Einzelschuss Zeitstrukturmessung der XUV-Pulse eines Freie-Elektronen Lasers”. Diss. Universität Hamburg, 2009.
- [38] U. Fröhling. “Light-field streaking for FELs”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 44.24 (2011), S. 243001. DOI: 10.1088/0953-4075/44/24/243001.
- [39] U. Fröhling u. a. “Single-shot terahertz-field-driven x-ray streak camera”. In: *Nat. Photonics* 3 (2009), S. 523–528. DOI: 10.1038/NPHOTON.2009.160.
- [40] L. Gallmann u. a. “Photoemission and photoionization time delays and rates”. In: *Struct. Dyn.* 4.8 (2017), S. 061502. DOI: 10.1063/1.4997175.

- [41] Th. Gaumnitz u. a. “Streaking of 43-attosecond soft-x-ray pulses generated by a passively CEP-stable mid-infrared driver”. In: *Opt. Express* 25 (2017), S. 27506–2718. DOI: 10.1364/OE.25.027506.
- [42] Faris Gel'mukhanov und Hans Ågren. “Resonant x-ray Raman scattering”. In: *Phys. Rep.* 312.3 (1999), S. 87–330. ISSN: 0370-1573. DOI: 10.1016/S0370-1573(99)00003-4.
- [43] M. Gensch u. a. “New infrared undulator beamline at FLASH”. In: *Infrared Phys. Technol.* 51.5 (2008), S. 423–425. DOI: 10.1016/j.infrared.2007.12.032.
- [44] E. Goulielmakis u. a. “Direct measurement of light waves”. In: *Science* 305.5688 (2004), S. 1267–1269. DOI: 10.1201/9781420044256.ch27.
- [45] *Handbook of organic materials for optical and (opto)electronic devices properties and applications*. Woodhead Publishing Series, 2013.
- [46] J. Hebling u. a. “Generation of high-power terahertz pulses by tilted-pulse-front excitation and their application possibilities”. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 25.7 (2008), B6–B19. DOI: 10.1364/JOSAB.25.0000B6.
- [47] I. Hjelte u. a. “Evidence for ultra-fast dissociation of molecular water from resonant Auger spectroscopy”. In: *Chem. Phys. Lett.* 334.1 (2001), S. 151–158. DOI: 10.1016/S0009-2614(00)01434-2.
- [48] K. Honkavaara. “Status of the FLASH FEL user facility at DESY”. In: *38th Int. FEL Conference*. 2017.
- [49] G. Howat, T. Aberg und O. Goscinski. “Relaxation and final-state channel mixing in the Auger effect”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 11.9 (1978), S. 1575.
- [50] S. -W. Huang u. a. “High conversion efficiency, high energy terahertz pulses by optical rectification in cryogenically cooled lithium niobate”. In: *Opt. Lett.* 38.5 (2013), S. 796–798. DOI: 10.1364/OL.38.000796.
- [51] H.-W. Hübers, S. Pavlov und V. Shastin. “Terahertz lasers based on germanium and silicon”. In: *Semicond. Sci. Technol* (2005). DOI: 10.1088/0268-1242/20/7/011.
- [52] *in atmospheric chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [53] J. Itatani u. a. “Attosecond streak camera”. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 173903. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.173903.
- [54] R. Ivanov u. a. “Single-shot temporal characterization of XUV pulses with duration from 10 fs to 350 fs at FLASH”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* (2020). DOI: 10.1088/1361-6455/ab9c38.

- [55] Rosen Ivanov u. a. “FLASH free-electron laser single-shot temporal diagnostic: terahertz-field-driven streaking”. In: *J. Synch. Rad.* 25.1 (2018), S. 26–31. DOI: 10.1107/S160057751701253X.
- [56] D. A. Jaroszynski u. a. “Coherent startup of an infrared free-electron laser”. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (23 1993), S. 3798–3801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.3798.
- [57] M. Jazbinsek u. a. “Organic crystals for THz photonics”. In: *Appl. Sciences* (2019). DOI: 10.3390/app9050882.
- [58] R. Kalaivanan und K. Srinivasan. “Effective separation of N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (BNA) polymorphs through antisolvent crystallization method”. In: *Cryst. Res. Technol.* 53.7 (2018), S. 1800052. DOI: 10.1002/crat.201800052.
- [59] G. Lagmago Kamta und A. D. Bandrauk. “Imaging electron molecular orbitals via ionization by intense femtosecond pulses”. In: *Phys. Rev. A* 74 (3 2006), S. 033415. DOI: 10.1103/PhysRevA.74.033415.
- [60] A. K. Kazansky, I. P. Sazhina und N. M. Kabachnik. “Angular streaking of Auger-electrons by THz field”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 52 (2019), S. 045601. DOI: 10.1088/1361-6455/aafa3.
- [61] Hugh P. Kelly. “ K Auger rates calculated for Ne^+ ”. In: *Phys. Rev. A* 11 (2 1975), S. 556–565. DOI: 10.1103/PhysRevA.11.556.
- [62] R. Kienberger u. a. “Atomic transient recorder”. In: *Nature* 427 (2004), S. 817–821. DOI: 10.1038/nature02277.
- [63] M. Kivilompolo u. a. “The $\text{Cl}(2p)$ photoelectron spectra of the HCl and DCl molecules: The effects of the molecular field”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 33.5 (2000), S. L157–L164. DOI: 10.1088/0953-4075/33/5/102.
- [64] R. Köhler u. a. “Terahertz semiconductor-heterostructure laser”. In: *Nature* 417 (2002), S. 156–159. DOI: 10.1038/417156a.
- [65] E. Kokkonen u. a. “Role of ultrafast dissociation in the fragmentation of chlorinated methanes”. In: *J. Chem. Phys.* 148.17 (2018), S. 174301. DOI: 10.1063/1.5026720.
- [66] M. O. Krause und T. A. Carlson. “Charge distributions of Krypton ions following photo-ionization in the M shell”. In: *Phys. Rev.* 149 (1966), S. 52. DOI: 10.1103/PhysRev.149.52.
- [67] E. Kukk u. a. “Raman versus non-raman behavior in resonant auger spectra of HCl ”. In: *Phys. Rev. Lett.* 76.17 (1996), S. 3100–3103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.3100..

Literatur

- [68] E. Kukk u. a. “Angle-resolved two-dimensional mapping of electron emission following Cl $2p$ excitations in the HCl molecule”. In: *Phys. Rev. A* 57 (1998), R1485. DOI: 10.1103/PhysRevA.57.R1485.
- [69] K. Kuroyanagi u. a. “All organic terahertz electromagnetic wave emission and detection using highly purified N-Benzyl-2-methyl-4-nitroaniline crystals”. In: *Jpn. J. Appl Phys.* (2006). DOI: 10.1143/JJAP.45.4068.
- [70] P. Lablanquie u. a. “Lifetime broadening of atomic lines produced upon ultrafast dissociation of HCl and HBr”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 195 (2014), S. 94–100. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.06.006.
- [71] *Laser-induced damage in optical materials*. CRC Press Taylor und Francis Group, 2015.
- [72] *Laser-induced damage of optical materials*. IOP Publishing Taylor und Francis Group, 2003.
- [73] J. E. Lennard-Jones. “The electronic structure of some diatomic molecules”. In: *Trans. Faraday Soc.* 25 (0 1929), S. 668–686. DOI: 10.1039/TF9292500668.
- [74] M. Lewenstein u. a. “Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields”. In: *Phys. Rev. A* 49 (1994), S. 2117–2132. DOI: 10.1103/PhysRevA.49.2117.
- [75] D. R. Lide, Hrsg. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylorand Francis, 2010.
- [76] C.-M. Liegener. “Double-ionization auger satellites obtained by the green’s function method”. In: *Chem. Phys.* 76.3 (1983), S. 397–403. DOI: 10.1016/0301-0104(83)85221-5.
- [77] J.M.J. Madey. “Stimulated emission of bremsstrahlung in a periodic magnetic field”. In: *J. Appl. Phys.* 42 (1971), S. 1906. DOI: 10.1063/1.1660466.
- [78] R. Manne und H. Ågren. “Auger transition amplitudes from general many-electron wavefunctions”. In: *Chem. Phys.* 93.2 (1985), S. 201–208. DOI: 10.1016/0301-0104(85)80018-5.
- [79] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik 5*. Teubner Verlag, 2007.
- [80] B. W. J. McNeil und N. R. Thompson. “X-ray free-electron laser”. In: *Nat. Photonics* 4 (2010), S. 814–821. DOI: 10.1038/nphoton.2010.239.
- [81] W. Mehlhorn. “Atomic Auger spectroscopy: Historical perspective and recent highlights”. In: *AIP Conf. Proc.* 506.1 (2000), S. 33–56. DOI: 10.1063/1.1302743.

- [82] L. Meitner. “Über die β -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ -Strahlung”. In: *Zeitschrift für Physik* 11 (1922), S. 35–54. DOI: 10.1007/BF01328399.
- [83] Q. Meng u. a. “Damage threshold of lithium niobate crystal under single and multiple femtosecond laser pulses: theoretical and experimental study”. In: *Appl. Phys. A* (2016). DOI: 10.1007/s00339-016-0120-x.
- [84] A. Menzel u. a. “Competition between direct dissociation and resonant Auger decay: a quasi-classical model applied to the $2p^{-1}\sigma^*$ states of HCl, DCl and Cl₂”. In: *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996), S. 265270. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00607-0.
- [85] A. Mhamdi u. a. “Breakdown of the spectator concept in low-electron-energy resonant decay processes”. In: *Phys. Rev. Lett.* (2018). DOI: 10.1103/PhysRevLett.121.243002.
- [86] W. E. Moddeman u. a. “Determination of the K-LL Auger spectra of N₂, O₂, CO, NO, H₂O and CO₂”. In: *J. Chem. Phys.* 55 (1971), S. 2317. DOI: 10.1063/1.1676411.
- [87] *Molecular spectra and molecular structure - I. spectra of diatomic molecules*. Krieger Publishing Company, 1950.
- [88] *Molekülephysik*. Gruyter, de Oldenbourg, 2013.
- [89] G. Moretti. “Auger parameter and wagner plot in the characterization of chemical states by x-ray photoelectron spectroscopy: a review”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 95 (1998), S. 95–144. DOI: 10.1016/S0368-2048(98)00249-7.
- [90] P. Morin und C. Miron. “Ultrafast dissociation: An unexpected tool for probing molecular dynamics”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 185.8 (2012), S. 259–266. DOI: 10.1016/j.elspec.2012.06.002.
- [91] P. Morin und I. Nenner. “Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr”. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (18 1986), S. 1913–1916. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.1913.
- [92] P. Morin und I. Nenner. “Photoionization decay of core excited molecules”. In: *Phys. Scr.* 1987.T17 (1987), S. 171–176. DOI: 10.1088/0031-8949/1987/T17/019.
- [93] L. Mutter u. a. “Linear and nonlinear optical properties of the organic crystal DSTMS”. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 24.9 (2007), S. 2556–2561. DOI: 10.1364/JOSAB.24.002556.

Literatur

- [94] A. Naves de Brito und Ågren H. “Nonradiative and dissociative decay channels of core-excited H₂S studied by ab initio calculations”. In: *Phys. Rev. A* 45.11 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevA.45.7953.
- [95] A. Naves de Brito u. a. “Fast dissociation of resonantly core excited H₂S studied by vibrational and temporal analysis of the Auger spectra”. In: *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* 394.2-3 (1997), S. 135–145. DOI: 10.1016/S0166-1280(96)04828-2.
- [96] M. Neeb u. a. “Core hole double-excitation and atomic like Auger decay in N₂”. In: *Phys. Rev. Lett.* (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.76.2250.
- [97] C. Nicolas und C. Miron. “Lifetime broadening of core-excited and -ionized states”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 185.8 (2012), S. 267–272. DOI: 10.1016/j.elspec.2012.05.008.
- [98] *Nonlinear optics*. Academic Press, 2020.
- [99] T. Oelze u. a. “Mapping ultrafast ionisation of atoma and clusters with terahertz-streaking delay”. In: *Phys. Rev. A* (2019). DOI: 10.1103/PhysRevA.99.043423.
- [100] M. Ohne und G. A. van Riessen. “Hole-lifetime width: a comparison between theory and experiment”. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 128 (2002), S. 1–31. DOI: 10.1016/S0368-2048(02)00210-4.
- [101] E. Pahl u. a. “Controlled interplay between decay and fragmentation in resonant auger processes”. In: *Phys. Rev. Lett.* 80.9 (1998), S. 1865–1868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1865.
- [102] L. Pálfalvi u. a. “Temperature dependence of the absorption and refraction of Mg-doped congruent andstoichiometric LiNbO₃ in the THz range”. In: *J. Appl. Phys.* 97 (2005), S. 123505. DOI: 10.1063/1.1929859.
- [103] R. Pan u. a. “Photon diagnostics at the FLASH THz beamline”. In: *J. Synch. Rad.* (2019). DOI: 10.1107/S1600577519003412.
- [104] A. D. Pradhan, K. P. Kirby und A. Dalgarno. “Theoretical study of HCl⁺ : Potential curves, radiative lifetimes, and photodissociation cross sections”. In: *J. Chem. Phys.* 95.12 (1991), S. 9009–9023. DOI: 10.1063/1.461232.
- [105] S. Prathap und J. Madhavan. “Growth, optical and thermal studies on N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline”. In: *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* 73 (Feb. 2015), S. 012033. DOI: 10.1088/1757-899X/73/1/012033.
- [106] *Principles of terahertz science and technology*. Springer US, 2009.
- [107] *Properties of lithium niobate*. Institution of Electrical Engineers, 2002.

- [108] F. Quéré, Y. Mairesse und J. Itatani. “Temporal characterization of attosecond xuv fields”. In: *J. Mod. Opt.* 52 (2005), S. 339–360. DOI: 10.1080/09500340412331307942.
- [109] M. Ranke. “Investigation of low-energy photoelectron dynamics accelerated in terahertz light elds using a novel Velocity-Map-Imaging spectrometer”. Diss. Universität Hamburg, 2019.
- [110] E.L. Saldin, E. A. Schneidmiller und M.V. Yurkov. “Statistical properties of radiation from VUV and x-ray free electron laser”. In: *Opt. Commun.* 148.4 (1998), S. 383–403. DOI: 10.1016/S0030-4018(97)00670-6.
- [111] P. Salek, F. Gel’mukhanov und H. Ågren. “Wave-packet dynamics of resonant x-ray Raman scattering: Excitation near the Cl $L_{II,III}$ edge of HCl”. In: *Phys. Rev. A* 59 (2 1999), S. 1147–1159. DOI: 10.1103/PhysRevA.59.1147.
- [112] H. Sann u. a. “Imaging the temporal evolution of molecular orbitals during ultrafast dissociation”. In: *Phys. Rev. Lett.* (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.117.243002.
- [113] S.J. Schaphorst u. a. “Evidence for atomic features in the decay of resonantly excited molecular oxygen”. In: *Chem. Phys. Lett.* 213.3 (1993), S. 315–320. DOI: 10.1016/0009-2614(93)85138-E.
- [114] M. Ya. Schelev, M. C. Richardson und A. J. Alcock. “Image-converter streak camera with picosecond resolution”. In: *Appl. Phys. Lett.* 18.8 (1971), S. 354–357. DOI: 10.1063/1.1653694.
- [115] P. Schmüser u. a. *Free-Electron-Laser in the Ultraviolet and X-Ray Regime Physical Principles, Experimental Results Technical Realization*. Springer, 2014.
- [116] P. Schmüser, M. Dohlus und J. Rossbach, Hrsg. *Ultraviolet and Soft X-Ray Free-Electron Lasers: Introduction to Physical Principles, Experimental Results, Technological Challenges*. Springer, 2008.
- [117] A. Schneider u. a. “Generation of terahertz pulses through optical rectification in organic DAST crystals: theory and experiment”. In: *J. Opt. Soc. Am. B* (2006). DOI: 10.1364/JOSAB.23.001822.
- [118] S. Schreiber. *Schichtgänger Ausbildung FLASH Tutorium*. DESY. 2007.
- [119] S. Schreiber und B. Faatz. “The free-electron laser FLASH”. In: *High Power Laser Sci. Eng.* 3.e20 (2015), S. 13. DOI: 10.1017/hpl.2015.16.
- [120] M. Schultze u. a. “Delay in photoemission”. In: *Science* 328.5986 (2010), S. 1658–1662. DOI: 10.1126/science.1189401.

Literatur

- [121] S. Schulz u. a. “Femtosecond all-optical synchronization of an X-ray free-electron laser”. In: *Nat. Commun.* (2015).
- [122] B. Schütte. “Laser-based terahertz-field-driven streak camera for the temporal characterization of ultrashort processes”. Diss. Universität Hamburg, 2011.
- [123] B. Schütte u. a. “Electron wave packet sampling with laser-generated extreme ultraviolet and terahertz fields”. In: *Opt. Express* 19 (2011), S. 18833–18841. DOI: 10.1364/OE.19.018833.
- [124] B. Schütte u. a. “Evidence for chirped Auger-electron emission”. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (25 2012), S. 253003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.253003.
- [125] M. Shalaby u. a. “Intense THz source based on BNA organic crystal pumped at Ti:sapphire wavelength”. In: *Opt. Lett.* (2016). DOI: 10.1364/OL.41.001777.
- [126] S. Sheinerman u. a. “Electron correlation in Xe 4d Auger decay studied by slow photoelectron–Auger electron coincidence spectroscopy”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 39 (2006), S. 1017. DOI: 10.1088/0953-4075/39/5/002.
- [127] D. M. Slocum u. a. “Atmospheric absorption of terahertz radiation and water vapor continuum effects”. In: *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.* 127 (2013), S. 49–63. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.04.022.
- [128] N. Stojanovic und M. Drescher. “Accelerator- and laser-based sources of high-field terahertz pulses”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 46 (2013), S. 192001. DOI: 10.1088/0953-4075/46/19/192001.
- [129] D. Strickland und G. Mourou. “Compression of amplified chirped optical pulses”. In: *Opt. Commun.* 56.3 (1985), S. 219–221. DOI: 10.1016/0030-4018(85)90120-8.
- [130] M. K. G. Subramanian u. a. “Field-enabled quantum interference in atomic Auger decay”. In: *Phys. Rev. A* 102 (2020), S. 022807. DOI: 10.1103/PhysRevA.102.022807.
- [131] I. C. Tangen u. a. “Comprehensive Characterization of Terahertz Generation with the Organic Crystal BNA”. In: (2020). arXiv: 2005.05545 [physics.optics].
- [132] T. D. Thomas u. a. “Anomalous natural linewidth in the $2p$ photoelectron spectrum of SiF_4 ”. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (22 2002), S. 223001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.223001.

- [133] K. Tiedtke u. a. “The soft x-ray free-electron laser FLASH at DESY: beam-lines, diagnostics and end-stations”. In: *New J. Phys.* 11.2 (2009), S. 023029. DOI: 10.1088/1367-2630/11/2/023029.
- [134] J. O. Tollerud u. a. “Femtosecond covariance spectroscopy”. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 116.12 (2019), S. 5383–5386. DOI: 10.1073/pnas.1821048116.
- [135] M. Uiberacker u. a. “Attosecond metrology with controlled light waveforms”. In: *Laser Phys.* 15.1 (2005), S. 195–204. DOI: 10.1126/science.1142855.
- [136] V. Ulrich. “Untersuchung von Autoionisationsprozessen in kleinen Molekülen und Clustern mittels hochauflösender Elektronen-Koinzidenzspektroskopie”. Diss. Technischen Universität Berlin, 2007.
- [137] C. Vicario u. a. “Generation of 0.9-mJ THz pulses in DSTMS pumped by a Cr:Mg₂SiO₄ laser”. In: *Opt. Express* 39.23 (2014), S. 6632–6635. DOI: 10.1364/OE.39.006632.
- [138] C. Vicario u. a. “High efficiency THz generation in DSTMS, DAST and OH1 pumped by Cr:forsterite laser”. In: *Opt. Express* 23.4 (2015), S. 4573–4580. DOI: 10.1364/OE.23.004573.
- [139] G. Wentzel. “Über strahlungslose Quantensprünge”. In: *Zeitschrift für Physik* 43 (1927), S. 524–530. DOI: 10.1007/BF01397631.
- [140] L. O. Werme, T. Bergmark und K. Siegbahn. “The High Resolution L₂, 3MM and M₄, 5NN Auger Spectra from Krypton and M₄, 5NN and N₄, 5OO Auger spectra from Xenon”. In: *Phys. Scr.* 6 (1972), S. 141. DOI: 10.1088/0031-8949/6/2-3/008.
- [141] B. Wyncke und F. Brehat. “Calculation of the effective second-order nonlinear coefficients along the phase matching directions in acentric orthorhombic biaxial crystals”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 22 (1989), S. 363–376. DOI: 10.1088/0953-4075/22/2/020.
- [142] Y. Xu u. a. “Theoretical analysis and simulation of pulsed laser heating at interface”. In: *J. Appl. Phys.* 123.2 (2018), S. 025301. DOI: 10.1063/1.5008963.
- [143] L. Young u. a. “Roadmap of ultrafast x-ray atomic and molecular physics”. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 51 (2018), S. 032003. DOI: 10.1088/1361-6455/aa9735.
- [144] Z. B. Zaccardi u. a. “Enabling High-Power, Broadband THz Generation with 800-nm Pump Wavelength”. In: (2020). arXiv: 2010.02380 [physics.optics].
- [145] A. H. Zewail. “Laser femtochemistry”. In: *Science* 242 (1988), S. 1645–1653. DOI: 10.1126/science.242.4886.1645.

Literatur

- [146] X. Zhou u. a. “Probing and controlling non-Born-Oppenheimer dynamics in highly excited molecular ions”. In: *Nat. Phys.* 8 (2012), S. 232–237. DOI: 10.1038/NPHYS221.