

Untersuchung der Dynamik von Elektronenwellenpaketen in angeregten Zuständen atomarer Systeme

vorgelegt von
Diplom-Physiker Jost Henning Geiseler
geboren in Winsen (Luhe), Niedersachsen

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. J. Maultzsch
Berichter / Gutachter: Prof. Dr. W. Sandner
Berichter / Gutachter: PD Dr. A. Saenz

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 14.08.2012

Berlin 2012
D 83

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen: Atome in starken Laserfeldern	5
2.1	Tunnelionisation	5
2.2	Semi-klassisches Rückstreumodell	7
2.3	Quantenmechanische Formulierung des Rückstreumodells	10
2.4	Phaseneffekte der Harmonischenstrahlung	11
2.5	Volumeneffekte und kollektives Verhalten	13
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Die verwendeten Lasersysteme	17
3.1.1	Titan:Saphir Lasersystem (0,8 mJ bei 3,3 kHz)	18
3.1.2	Titan:Saphir Lasersystem (4 mJ bei 1 kHz)	19
3.2	Einheit zur Pulsteilung und -verzögerung	19
3.3	Die XUV-Erzeugungskammer	21
3.4	Das Elektronenspektrometer	24
4	Quantenschwebungen in gebundenen Zuständen bei der Zwei-Photonen-Ionisation von Neon	27
4.1	Schema des Zwei-Photonen-Ionisationsprozesses	27
4.2	Theoretisches Modell zur Beschreibung der Quantenschwebungen	29
4.2.1	Allgemeine Betrachtungen	29
4.2.2	Herleitung einer Näherung für die Übergangsamplitude	30
4.2.3	Analyse der physikalischen Bedeutung	31
4.3	Implementierung des Modells in einer Computersimulation	33
4.3.1	Übertragung der experimentellen Parameter in die Simulation	33
4.3.2	Algorithmus zur numerischen Berechnung der Dynamik	34
4.3.3	Numerische Berechnung der Dynamik in den Zwischenzuständen	36
4.3.4	Berechnung der Amplituden der Quantenschwebungen	37
4.3.5	Zusammenfassen der auftretenden Ionisationskanäle	38
4.4	Messung der Quantenschwebungen im Experiment	40
4.4.1	Details des verwendeten Aufbaus	40
4.4.2	Identifizierung verschiedener Beiträge zum Photoelektronenspektrum	41
4.4.3	Durchführung der Experimente	44
4.5	Analyse der IR-Intensitätsabhängigkeit der Quantenschwebungen	48
4.5.1	Analyse der experimentellen Beobachtungen	48
4.5.2	Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation	50
4.5.3	Interpretation	51
4.6	Schlussfolgerungen	52

5	Zeitaufgelöste Beobachtung von Kontinuums-Elektronendynamik in Krypton	55
5.1	Schema des zweistufigen Ionisationsprozesses	56
5.2	Theoretische Beschreibung	58
5.2.1	Beschreibung einer Resonanzstruktur im Ionisationskontinuum durch eine diskrete Konfiguration nach Fano	59
5.2.2	Erweiterung der Beschreibung nach Fano auf Resonanzen durch mehrere diskrete Konfigurationen	61
5.2.3	Berechnung der zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit . . .	63
5.3	Messung der Elektronendynamik im Experiment	65
5.4	Computergestützte Simulation der Elektronendynamik	70
5.5	Schlussfolgerungen	73
6	Zusammenfassung und Ausblick	77
	Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit	81
	Danksagung	83
	Literaturverzeichnis	85

1 Einleitung

Die Kenntnis der Struktur von Atomen und Molekülen ist eine essentielle Grundlage für viele Bereiche der Physik, der Chemie und der Biologie, und auch für viele weitere Wissenschaften und industrielle Anwendungen. Der aktuelle Stand der Kenntnis verdankt sich in erster Linie der Methode der Spektroskopie, bei der die Wechselwirkung der zu untersuchenden Materie mit Licht analysiert wird. Die vielen verschiedenen Varianten, die im Laufe der Zeit entwickelt wurden, lassen sich grob in zwei Kategorien unterteilen. Bei Methoden der Absorptionsspektroskopie wird untersucht, welchen Anteil eines angebotenen Spektrums die zu untersuchende Probe absorbiert. Bei Methoden der Emissionsspektroskopie hingegen wird eine Probe zunächst auf irgendeine Weise angeregt, und anschließend die spektrale Zusammensetzung der daraufhin ausgesandten Strahlung analysiert. Auch die Photoelektronenspektroskopie [1], bei der das Spektrum der von einer Probe nach Ionisation emittierten Elektronen untersucht wird, kann als eine Variante dieser Kategorie aufgefasst werden.

Heutzutage werden viele Formen der Spektroskopie mit Lasern durchgeführt, da mit diesen extrem schmalbandigen Strahlungsquellen realisiert werden können, welche die Genauigkeit spektroskopischer Messungen enorm verfeinern können. Darüber hinaus ist es möglich, mit Lasern zuvor ungekannte Intensitäten zu erzielen, in denen sich völlig neue Aspekte der atomaren Struktur auftun. Schließlich bieten Laser auch die Möglichkeit, Pulse von solcher kurzer Dauer zu formen, dass es damit möglich ist, die ultraschnellen Prozesse zu verfolgen, die in Atomen und Molekülen ablaufen. Zwar kann auch aus der spektralen Information bereits die ablaufende Dynamik abgeleitet werden, wie zum Beispiel die Bestimmung der Lebensdauer eines elektronischen Zustands aus dessen Linienbreite, doch ist dies in vielen Fällen praktisch nur schwer durchführbar, wenn die Spektren beispielsweise sehr dicht sind, und einzelne Linien überlappen. Der direkte Zugriff auf die zeitliche Domäne kann somit experimentell eine wertvolle, zusätzliche Perspektive eröffnen, um dynamische Prozesse zu untersuchen.

Die hierfür benötigten ultrakurzen Laserpulse lassen sich von ausgereiften, kommerziellen Systemen im infraroten (IR) Spektralbereich herstellen. Pulse von solcher kurzer Dauer bis hinein in den Röntgenbereich lassen sich zwar auch mit in der Entwicklung befindlichen „Freie Elektronen Lasern“ (FEL) erzeugen [2], doch handelt es sich dabei um Großforschungseinrichtungen, die nur mit entsprechendem Aufwand betrieben werden können, und deren Verfügbarkeit für die meisten Forschungsgruppen nur sehr eingeschränkt ist. Eine Möglichkeit, die vorteilhaften Eigenschaften von ultrakurzen IR-Pulsen mit vergleichbar wenig Aufwand auf kurzweiligere Pulse zu übertragen, ergibt sich durch eine Methode der Frequenzkonversion, die als „Erzeugung hoher Harmonischer“ (HHG) bekannt ist [3, 4], und auch in dieser Arbeit zum Einsatz kam. Damit stehen ultrakurze Pulse im extrem ultravioletten (XUV) Spektralbereich zur Verfügung, welche darüber hinaus auch mit den erzeugenden IR-Pulsen synchronisiert sind. Durch die kurzen Pulsdauern, den großen spektralen Umfang und die guten Kohärenzeigenschaften bei gleichzeitig relativ einfacher Verfügbarkeit stellt die über den HHG-Prozess erzeugte Strahlung

im XUV-Spektralbereich eine einzigartige Quelle für spektroskopische Untersuchungen dar. Mit dieser sind zeitaufgelöste Messungen möglich, bei denen ein atomares System durch den XUV-Puls angeregt, und dieser Zustand anschließend von dem intensiven IR-Puls abgefragt wird [5], oder auch umgekehrt [6]. Fortschritte in der Lasertechnologie werden es in naher Zukunft auch ermöglichen, dass durch den HHG-Prozess so intensive XUV-Pulse erzeugt werden, dass diese sowohl für die Anregung, als auch für die Abfrage des Systems verwendet werden können [7].

Ultrakurze Laserpulse weisen stets ein breites Spektrum auf. Wird ein atomares System durch einen solchen Puls angeregt, geschieht dies häufig in eine Überlagerung mehrerer Eigenzustände, die dann ein Wellenpaket bilden. Bei der Propagation eines solchen Wellenpakets kommt es zu Schwebungsphänomenen, die als Quantenschwebungen bezeichnet werden. Durch anschließende, zeitverzögerte Ionisation des Systems können diese Quantenschwebungen nachgewiesen werden. Für den Fall der spektral äußerst dicht liegenden Vibrationseigenzustände in Molekülen ist der Effekt lange bekannt [8], und auch in atomaren Systemen konnte er beobachtet werden [9]. Mit der Verfügbarkeit von ultrakurzen XUV- und IR-Pulsen ist es nun möglich, auch die großen Energieabstände der Quantenzustände in Edelgasen in dieser Hinsicht zu untersuchen, und auch in einem solchen Szenario wurden Quantenschwebungen bereits nachgewiesen [10]. In dieser Arbeit wird nun untersucht, wie aus der Analyse solcher Quantenschwebungen Informationen über die ablaufende Dynamik von Wellenpaketen in angeregten Zuständen von atomaren Systemen gewonnen werden können.

In Kapitel 2 werden zunächst einige Grundlagen der Theorie zur Beschreibung von atomaren Systemen in starken Laserfeldern im sogenannten Starkfeldregime rekapituliert. Darunter versteht man eine Intensität der Laserstrahlung, bei der die quantenmechanische Beschreibung der Wechselwirkung mit Materie nicht mehr durch Störungstheorie erfolgen kann. Für die verwendete IR-Laserstrahlung liegt dieser Bereich bei etwa $10^{14} - 10^{16} \text{ W/cm}^2$. Diese Beschreibung ist fundamental für die Erzeugung hoher Harmonischer der IR-Laserstrahlung, und hat somit große Bedeutung für die Konstruktion der in dieser Arbeit verwendeten Quelle für kohärente XUV-Strahlung.

Die konkrete Realisierung dieser Quelle ist dann zusammen mit den weiteren Bestandteilen der experimentellen Apparatur in Kapitel 3 dargestellt. In dieser Arbeit wurde ein Aufbau konstruiert, bei dem die Pulse der verwendeten IR-Laserstrahlung zunächst auf zwei Teile aufgeteilt, und anschließend kollinear weiter geführt wurden. Ein Teilpuls wurde dann für die Erzeugung des XUV-Anregungspulses verwendet, der andere als IR-Abfragepuls für die spektroskopischen Untersuchungen. Zentrale Anforderungen waren hier die Stabilität dieser Pulsaufteilung und die Möglichkeit einer exakten Kontrolle über die relative Verzögerung zwischen den beiden Teilen. Die eigentlichen spektroskopischen Untersuchungen fanden letztendlich mit Hilfe eines eigens konstruierten Elektronenspektrometers statt, das auf dem Prinzip der magnetischen Flasche basiert [11]. Dieses ermöglicht eine hohe Auflösung bei gleichzeitig hoher Detektionseffizienz.

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen konzentrierten sich auf die Analyse von Quantenschwebungen, die bei Zwei-Photonen-Ionisationsprozessen von Edelgasen auftreten. Zunächst wurde in Kapitel 4 untersucht, welchen Einfluss eine inneratomare Dynamik in gebundenen Zuständen auf die Ausprägung von auftretenden Quantenschwebungen hat. Die inneratomare Dynamik wird dabei durch einen externen Laserpuls getrieben. Im untersuchten Fall war dies der Ionisationspuls selbst. Es wurde ein theo-

retisches Modell aufgestellt, das die auftretenden Effekte beschreiben kann, und anhand von Messungen an Neon als Modellsystem die Gültigkeit des Modells überprüft. In dem konkret untersuchten Fall des Neon-Atoms konnte eine Kopplung der angeregten Zustände nachgewiesen werden, die von der Intensität des Ionisationspulses abhängt, und zu neuen Quantenschwebungsfrequenzen führt, die in dem einfachen Fall ohne eine solche Kopplung nicht auftreten können. Die Arbeit demonstriert, dass eine inneratomare, von außerhalb getriebene Dynamik durch den beschriebenen Prozess in das Ionisationskontinuum abgebildet wird, und durch sorgfältige Analyse der dort auftretenden Quantenschwebungen Informationen über diese Dynamik extrahiert werden können. Es wird hier somit eine Möglichkeit vorgestellt, experimentellen Zugriff auf einen Prozess zu erhalten, der Experimentatoren ansonsten verborgen bleibt.

In Kapitel 5 schließlich wurde eine experimentelle Technik entwickelt, um in einem atomaren System die zeitliche Entwicklung eines elektronischen Wellenpakets im Ionisationskontinuum zu verfolgen, das Beiträge von *Fano-Resonanzen* enthält. Dabei handelt es sich um spektrale Strukturen des Ionisationskontinuums, die durch den Einfluss von diskreten Konfigurationen in dem betreffenden Energiebereich erklärt werden [12]. Die Dynamik eines Wellenpakets im Ionisationskontinuum, die unter Einbeziehung von solchen Fano-Resonanzen abläuft, ist Gegenstand aktueller Forschung [13]. Die Grundlage der experimentellen Technik zur Untersuchung dieser Dynamik ist hier wieder ein zweistufiger Ionisationsprozess mit XUV- und IR-Laserpulsen, wobei der XUV-Puls das zu untersuchende Wellenpaket präpariert, und mit dem IR-Puls dessen Dynamik dann abgetastet wird. Das für die konkreten Untersuchungen in dieser Arbeit gewählte Modellsystem ist das Krypton-Atom. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit des Kontinuumswellenpakets nach der Anregung exponentiell abnimmt, was durch Autoionisation der beteiligten diskreten Konfigurationen erklärt werden kann. Zusätzlich zeigt sich auf der exponentiellen Abnahme noch eine Oszillation, die auf der Interferenz von Beiträgen des Wellenpakets aus zwei unterschiedlichen Fano-Resonanzstrukturen beruht. Es wurde ein theoretisches Modell aufgestellt, das dabei hilft, die beobachteten Effekte nachzuvollziehen. Danach ist eine der Fano-Resonanzen auf eine diskrete Konfiguration zurückzuführen, bei der ein Elektron aus einer inneren Unterschale angeregt ist, während die andere Resonanz auf der gleichzeitigen Anregung zweier Elektronen aus der äußeren Valenzschale beruht. Mit der hier entwickelten Technik konnte zum ersten Mal experimentell die Interferenz zwischen Anteilen in einem Elektronenwellenpaket beobachtet werden, die so fundamental unterschiedlichen Charakter haben.

2 Theoretische Grundlagen: Atome in starken Laserfeldern

Die Phänomene der Wechselwirkung von Licht und Materie theoretisch zu beschreiben ist in den meisten Fällen nicht analytisch möglich, so dass fast immer auf Näherungen zurückgegriffen werden muss. Solche Näherungen haben bezüglich einiger Parameter stets nur einen gewissen Geltungsbereich. Bei der Anwendung der theoretischen Modelle zur Beschreibung von Experimenten muss daher der Geltungsbereich immer überprüft werden.

Der Parameter, mit dem die Gültigkeitsbereiche der einzelnen Modelle beispielsweise festgelegt werden, ist die Lichtintensität. Bei sehr geringen Intensitäten müssen Methoden der Quantenoptik zur Beschreibung herangezogen werden, das heißt, auch das Lichtfeld muss quantisiert beschrieben werden. Mit Ultrakurzpulslasern sind jedoch Intensitätsbereiche zugänglich, in denen der Photonenfluss so hoch ist, dass eine Wechselwirkung mit Materie keine signifikante Änderung in der Besetzung der Zustände im Lichtfeld mehr bewirkt. In diesem Fall kann auf eine quantisierte Beschreibung des Lichtfelds verzichtet, und dieses als klassische elektromagnetische Welle aufgefasst werden. Solche Lasersysteme wurden bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten verwendet.

Da die auf atomarer Skala vorherrschenden inneren elektrischen Felder von beträchtlicher Größe sind, lässt sich das oszillierende Feld eines Laserpulses in einem weiten Intensitätsbereich noch als kleine Störung des atomaren Felds auffassen. Wie weit sich dieser Bereich erstreckt, hängt zusätzlich noch von der Oszillationsfrequenz ab. Der magnetische Anteil des Laserfelds hat erst bei weit größeren Intensitäten einen signifikanten Einfluss, und kann zunächst vernachlässigt werden. Ist die Beschreibung des Laserfelds als kleine Störung zulässig, wird zur Beschreibung der auftretenden Phänomene eine Standardmethode der Quantenmechanik, die Störungstheorie, herangezogen. Von dieser Näherung wird zum Beispiel in den Abschnitten 4.2 und 5.2 Gebrauch gemacht.

Abhängig von der Laserfrequenz kann ab einer bestimmten Intensität die auf das Atom wirkende elektrische Feldstärke jedoch nicht mehr als klein betrachtet werden, und der Geltungsbereich der Störungstheorie wird verlassen. Die Beschreibung der Dynamik in diesem sogenannten *Starkfeldbereich* erfordert andere Methoden, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden. Die dabei verwendeten Bilder erklären insbesondere auch das Phänomen der Erzeugung hoher Harmonischer der Frequenz der Laserstrahlung, welche letztendlich den Schlüsselmechanismus hinter dem zentralen Werkzeug dieser Arbeit darstellt, der Quelle für ultrakurze XUV-Pulse.

2.1 Tunnelionisation

Um die elektrische Feldstärke abzuschätzen, die auf atomarer Skala vorherrscht, kann man sich das anschauliche Bohrsche Modell des Wasserstoffatoms vor Augen führen. Die Feldstärke, die ein Elektron im Fall der Kernladung $Z = 1$ im Abstand eines Bohrschen

Radius vom Kern erfährt, beträgt $\approx 5,1 \times 10^9$ V/cm. Solch hohe Feldstärken werden in den Maxima der Oszillation E_0 eines linear polarisierten Laserstrahls der Frequenz ω ,

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t), \quad (2.1)$$

mit einer Intensität von $\approx 3,5 \times 10^{16}$ W/cm² erreicht. Jedoch schon bei $\approx 10^{14}$ W/cm² beträgt die maximale Feldstärke etwa 5% des oben abgeschätzten atomaren Wertes. Bei hinreichend kleinen Frequenzen der Laseroszillation ist die Störungstheorie zur Beschreibung der Wechselwirkung der Lichtwelle mit dem Atom für Intensitäten in diesem Bereich nicht mehr anwendbar, und der Gültigkeitsbereich der Starkfeld-Dynamik beginnt.

Für die Beschreibung der Photoionisation in diesem Intensitätsbereich wird als Vereinfachung nur ein einzelnes aktives Elektron betrachtet („*single active electron approximation*“; SAE-Näherung). Die Vorgänge lassen sich dann gut anschaulich darstellen. Da das externe elektrische Feld des Lasers von ähnlicher Größenordnung wie das atomare Coulombfeld ist, wird das atomare Potential von dem Potential des Laserpulses deutlich deformiert. Das aus der Überlagerung resultierende effektive Potential alterniert dann mit der Laserfrequenz ω . In Abbildung 2.1(a) ist dieses als blaue Potentialkurve zu einem festen Zeitpunkt im Maximum der oszillierenden elektrischen Feldstärke schematisch dargestellt. Für das gebundene Elektron ergibt sich hier eine endliche Barriere, die es von einem ungebundenen Kontinuumszustand trennt. Die Quantenmechanik erlaubt es, dass das Elektron diese Barriere mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchtunneln kann, und das Atom somit ionisiert wird. Entsprechend wird dieser Vorgang als *Tunnelionisation* bezeichnet [14].

Dieses Bild gilt allerdings zunächst nur für Wasserstoffatome in einem statischen elektrischen Feld der Feldstärke E_0 . Durch Mittelung der Tunnelrate für die momentane Feldstärke $E(t)$ über eine komplette Laseroszillation kann es jedoch auf den quasistatischen Fall eines langsam oszillierenden Felds erweitert werden. Durch die Verwendung von effektiven Quantenzahlen wird die Gültigkeit dann auch auf komplexe Atome ausgedehnt. Die Tunnelionisationsrate ω_{ADK} wird nach den drei Autoren dieses Modells (Ammosov, Delone und Kraĭnov) auch als ADK-Rate bezeichnet [15]. Im atomaren Einheitensystem ($m_e = e = \hbar = 1$) ist sie durch

$$\omega_{ADK} = C_{n^*l^*}^2 \left(\frac{3E_0}{\pi\mathcal{E}_0} \right) I_P \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|}(|m|)!(l-|m|)!} \left(\frac{2\mathcal{E}_0}{E_0} \right)^{2n^*-|m|-1} \exp\left(-\frac{2\mathcal{E}_0}{3E_0}\right) \quad (2.2)$$

gegeben. Darin sind $n^* = Z(2I_P)^{-1/2}$ die effektive Hauptquantenzahl, l und m die Drehimpuls- und die magnetische Quantenzahl des elektronischen Zustands, welcher feldionisiert wird, $\mathcal{E}_0 = (2I_P)^{3/2}$ und I_P die Bindungsenergie des Elektrons im Zustand ohne externes Feld. Die Koeffizienten $C_{n^*l^*}^2$ mit den effektiven Bahndrehimpulsquantenzahlen $l^* \leq n^* - 1$ werden über

$$C_{n^*l^*}^2 = \frac{2^{2n^*}}{n^* \Gamma(n^* + l^* + 1) \Gamma(n^* - l^*)} \quad (2.3)$$

berechnet.

In der Herleitung dieses Modells wurde die Annahme gemacht, dass die durch das Lichtfeld anliegende Feldstärke als quasistatisch betrachtet werden kann, dass also der

Ionisationsvorgang schnell im Vergleich zur Periodendauer der Laseroszillation abläuft. Zur Entscheidung, ob dies für gegebene experimentelle Rahmenbedingungen erfüllt ist, kann der Keldysh-Parameter γ herangezogen werden [16]. Die zugrundeliegende Überlegung macht wieder von einem klassischen Bild Gebrauch. Sie weist dem gebundenen Elektron eine Geschwindigkeit $v = \sqrt{2I_P}$ zu und geht von einer Barriere aus, die näherungsweise bis $z = I_P/E_0$ reicht. Die Zeit $t_1 = z/v$, die das Elektron in diesem Bild zum Durchqueren der Barriere braucht, wird mit der Dauer t_2 verglichen, während der die Potentialbarriere besteht. Für t_2 wird als vorsichtige Abschätzung eine halbe Laseroszillation angenommen. Der Keldysh-Parameter ist dann als Quotient dieser Zeiten definiert, kann aber auch in einen Quotienten von experimentell leichter handhabbaren Energien umgeformt werden:

$$\gamma = \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{I_P}{2U_P}}. \quad (2.4)$$

Die ponderomotorische Energie U_P ist dabei als die mittlere kinetische Energie eines freien Elektrons in einem elektrischen Wechselfeld mit der elektrischen Feldamplitude E_0 und der Kreisfrequenz ω definiert:

$$U_P = \frac{E_0^2}{4\omega^2}. \quad (2.5)$$

Bei der Berechnung von γ wird somit effektiv das Ionisationspotential I_P mit der ponderomotorischen Energie U_P verglichen, welche von der Intensität und der Frequenz des Laserfelds abhängt. Für $\gamma \ll 1$ ist die Annahme eines quasistatischen elektrischen Felds gerechtfertigt, und das hier beschriebene Tunnelmodell kann angewendet werden.

2.2 Semi-klassisches Rückstreumodell

Ein wesentlicher Schritt zum Verständnis der Wechselwirkung von Atomen mit intensivem Laserlicht besteht darin, die Ionisationsprodukte nach der Ionisation nicht sofort als getrennte Objekte aufzufassen, sondern auch eine anschließende Interaktion in Betracht zu ziehen. Dies wird bedeutend durch die sogenannte Starkfeldnäherung („*strong field approximation*“; SFA) vereinfacht, bei der die Wirkung des atomaren Felds auf das Elektron ab dem Tunnelausgang vernachlässigt wird. Im quasiklassischen Grenzfall $\hbar\omega \ll I_P \ll U_P$ [siehe auch Gleichung (2.4)] lässt sich dann die Propagation des Elektrons im oszillierenden elektrischen Feld des Laserpulses als Bewegung eines klassischen Teilchens berechnen [17]. Im System atomarer Einheiten lautet die hierfür zu lösende Differenzialgleichung:

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{x} = \vec{E}_0 \cos(\omega t). \quad (2.6)$$

Für den Fall linearer Polarisierung des Laserfelds in z -Richtung ergeben sich Ort $z(t)$ und Geschwindigkeit $v_z(t)$ des Elektrons nach Ionisation zum Zeitpunkt t_0 zu:

$$\begin{aligned} z(t) &= \frac{E_0}{\omega^2} [-\cos(\omega t) + \cos(\omega t_0) - \omega(t - t_0) \sin(\omega t_0)] \\ v_z(t) &= \frac{E_0}{\omega} [-\sin(\omega t) + \sin(\omega t_0)]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

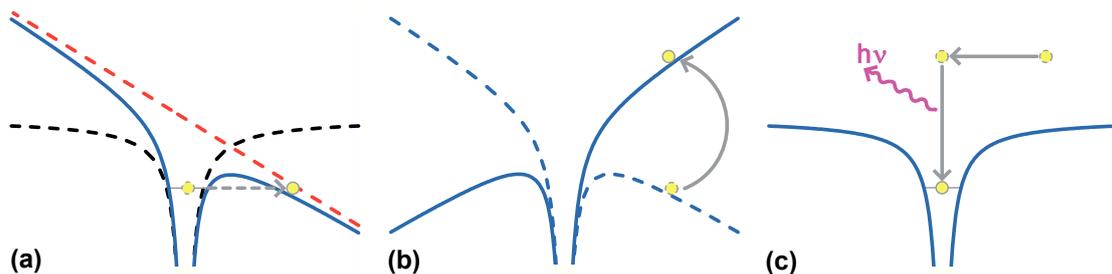


Abbildung 2.1: Anschauliches semi-klassisches Modell des Rückstreumechanismus zur Beschreibung der Wechselwirkung von Atomen mit intensiver Laserstrahlung. (a) Das atomare Coulombpotential (—) und das äußere elektrische Potential im Maximum der Laseroszillation (—) ergeben zusammen das effektive Potential (—), dem ein betrachtetes Elektron ausgesetzt ist. Das zunächst gebundene Elektron kann die Barriere durchtunneln. (b) Das Elektron wird zunächst vom Ionenrumpf weg, und bei Feldumkehr dann wieder zurück beschleunigt. (c) Trifft das Elektron wieder auf den Rumpf kann es rekombinieren und die aufgenommene kinetische Energie zuzüglich der Bindungsenergie des Atoms in Form eines einzigen XUV-Photons abstrahlen.

Zusammen mit der ADK-Tunnelrate nach Gleichung (2.2) lässt sich mit diesem einfachen Bild die beobachtete Energieverteilung in solchen Photoelektronenspektren erklären, bei denen mehr Photonen aus dem Lichtfeld absorbiert werden, als zur Ionisation nötig sind („*above threshold ionization*“; ATI) [18].

Ebenfalls geht aus dem Bild hervor, dass für Ionisationszeitpunkte t_0 kurz nach Durchlaufen eines Feldmaximums das Elektron wieder zum Ort des Ionenrumpfs zurückkehren kann [4]. Die kinetische Energie, die das Elektron bei der Rückkehr hat, hängt dann von der genauen Phase des Laserfelds bei der Ionisation ωt_0 ab. Es lässt sich berechnen, dass die größtmögliche Rückkehrenergie $\approx 3,17 U_P$ beträgt, und diese erreicht wird, wenn die Ionisation bei einer Phase der Laseroszillation von $\omega t_0 \approx 17,9^\circ$ nach dem Durchgang durch ein Oszillationsmaximum erfolgt.

Trifft das Elektron wieder auf den Kern, kann es an diesem elastisch gestreut werden. Durch die Streuung erleidet die Oszillationsbewegung des Elektrons nach Gleichung (2.7) einen Phasensprung, und das Elektron kann daraufhin noch zusätzliche Energie aus dem Feld aufnehmen. Eine Rechnung ergibt, dass Elektronen nach Durchgang eines Laserpulses so auf kinetische Energien bis zu $10 U_P$ beschleunigt werden können. Diese Produktion hochenergetischer Elektronen („*high-intensity above threshold ionization*“; HATI) wurde experimentell beobachtet [19], und kann von dem semi-klassischen Modell qualitativ gut erklärt werden.

Ist die kinetische Energie des Elektrons bei der Rückkehr größer als das Ionisationspotential des zurück gelassenen Ionenrumpfs, kann durch inelastische Streuung ein weiteres Elektron ausgelöst werden. Auch diese nicht-sequentielle Doppelionisation („*non-sequential double ionization*“; NSDI) konnte experimentell beobachtet werden [20], und stellt damit eine weitere Bestätigung des Rückstreumodells dar.

Weiterhin lässt sich auch die beobachtete Produktion von angeregten neutralen Atomen durch Wechselwirkung mit einem intensiven Laserpuls [21] anhand dieses Modells

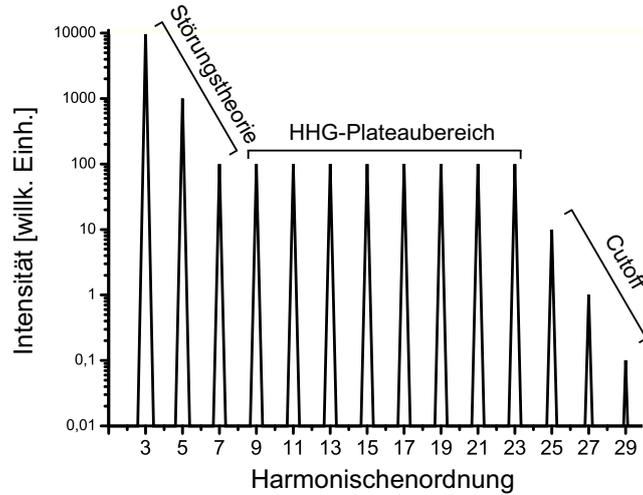


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines HHG-Spektrums. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Für die niedrigen Harmonischenordnungen fällt sie exponentiell ab. In einem Intensitätsbereich der Laserstrahlung, in dem nur diese Ordnungen auftreten, kann die Störungstheorie zur Beschreibung heran gezogen werden. Es folgt der durch das Starkfeld-Modell beschriebene Plateaubereich. Ab der Cutoff-Energie fällt die Intensität dann wieder exponentiell ab.

erklären. Die Geschwindigkeit des Elektrons in Gleichung (2.7) setzt sich aus einem Oszillationsanteil [$\propto \sin(\omega t)$] und einem Driftanteil [$\propto \sin(\omega t_0)$] zusammen. Ist die Driftenergie von Elektronen, die nicht wieder mit dem Kern in Wechselwirkung treten, so gering, dass sie sich nach Durchgang des Laserpulses noch immer im Einflussbereich des atomaren Potentials aufhalten, werden sie dann in hochangeregten Rydbergzuständen gefangen. Dieser Prozess wird als frustrierte Tunnelionisation bezeichnet („*frustrated tunneling ionization*“; FTI).

Der für diese Arbeit entscheidende Punkt ist jedoch die Erzeugung von hohen Harmonischen der Frequenz der Lichtwelle („*high-order harmonic generation*“; HHG) [3, 4]. Trifft das Elektron wie oben beschrieben wieder auf den Kern, kann es außer zu Streuung auch zur Rekombination kommen. Dabei wird dann die aufgenommene kinetische Energie des Elektrons zuzüglich des Ionisationspotentials des Atoms I_P als XUV-Photon abgestrahlt. Die drei von dem Modell beschriebenen Schritte, Tunnelionisation, Propagation im Feld des Laserpulses und Rekombination, sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Aus der erläuterten maximalen Rückkehrenergie von $\approx 3,17U_P$ ergibt sich die obere Grenze für die Energie der erzeugten XUV-Strahlung („*Cutoff*“) zu $I_P + 3,17U_P$.

Da dieser Prozess in der zeitlich ausgedehnten Lichtwelle zweimal pro Zyklus nahe den Extrema abläuft, überlagern sich die zu den verschiedenen Zeitpunkten erzeugten Wellen, und es kommt zur Interferenz. Nur die Wellen mit Frequenzen ω_q , die einem ungeradzahigen Vielfachen der Laserfrequenz entsprechen,

$$\omega_q = (2n + 1)\omega,$$

interferieren konstruktiv, so dass ein diskretes Spektrum von ungeraden Harmonischen re-

sultiert. Ein hervorstechendes Charakteristikum dieses Spektrums ist die annähernd gleiche Intensität der einzelnen Harmonischenordnungen q über einen weiten Bereich bis zur Cutoff-Energie. Dieser Bereich des Spektrums wird daher als *Plateaubereich* bezeichnet. Die spektrale Verteilung der Harmonischen ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt.

2.3 Quantenmechanische Formulierung des Rückstreumodells

Das im vorigen Abschnitt vorgestellte Modell gibt eine anschauliche Vorstellung von der ablaufenden Dynamik, und vermag experimentelle Beobachtungen qualitativ gut zu erklären. Da es jedoch ausgiebig Gebrauch von klassischen Bildern macht, kann es nicht alle Effekte erfassen, die in dem atomaren Quantensystem ablaufen, und keine quantitativen Vorhersagen treffen. Hierzu ist eine analytische, vollständig quantenmechanische Behandlung der Thematik von Nöten. Eine solche ist in [22] durchgeführt worden.

Auch in der quantenmechanischen Beschreibung wird von der SAE-Näherung Gebrauch gemacht. Die zu lösende Schrödingergleichung für das Elektron in atomaren Einheiten lautet dann:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{x}, t)\rangle = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{x}) - E_0 \cos(\omega t) z \right] |\Psi(\vec{x}, t)\rangle. \quad (2.8)$$

$V(\vec{x})$ stellt hier das atomare Coulombpotential dar, und $E_0 \cos(\omega t) z$ das durch das linear polarisierte Laserfeld aufgestellte alternierende Potential. Zur Lösung wird nun auf Näherungen wie bei dem semi-klassischen Modell in Abschnitt 2.2 zurückgegriffen:

- i) Es werden lediglich der Grundzustand $|0\rangle$ und die Kontinuumszustände $|\vec{v}\rangle$ betrachtet. \vec{v} charakterisiert hier den kinetischen Impuls des Elektrons. Eventuelle Beiträge weiterer gebundener Zustände werden vernachlässigt. Diese Näherung ist zulässig, wenn $\hbar\omega \ll I_P \ll U_P$ gilt, und angeregte gebundene Zustände als resonante Zwischenzustände keine Rolle spielen.
- ii) Eine Abnahme der Besetzung des Grundzustands $|0\rangle$ wird ebenfalls vernachlässigt. Daher ist die Theorie nur in einem Intensitätsbereich deutlich unterhalb der Sättigungsintensität I_{sat} gültig, so dass die Ionisationswahrscheinlichkeit am Ende des Laserpulses klein bleibt.
- iii) Für die Kontinuumszustände $|\vec{v}\rangle$ wird das atomare Potential $V(\mathbf{x})$ vernachlässigt. Dies entspricht der bereits in Abschnitt 2.2 eingeführten SFA.

Zur Lösung wird für die Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ der Ansatz

$$|\Psi(\vec{x}, t)\rangle = e^{iI_P t} \left(a(t) |0\rangle + \int d^3\vec{v} b(\vec{v}, t) |\vec{v}\rangle \right) \quad (2.9)$$

gemacht. $a(t) \simeq 1$ stellt die Amplitude des Grundzustands dar, und $b(\vec{v}, t)$ die jeweiligen Amplituden der Kontinuumszustände $|\vec{v}\rangle$.

Mit diesem Näherungsansatz lässt sich Gleichung (2.8) lösen. Um zu der interessierenden Harmonischenstrahlung zu gelangen, muss nun die Komponente des zeitabhängigen

Dipolmoments entlang der Polarisationsrichtung, $z(t) = \langle \Psi(t) | z | \Psi(t) \rangle$, berechnet werden. Mit Einführung des Gleichung (2.1) zugeordneten Vektorpotentials $\vec{A}(t)$, des kanonischen Impulses $\vec{p} = \vec{v} + \vec{A}(t)$, sowie des Dipolmatrixelements $\vec{d}(\vec{v}) = \langle \vec{v} | \vec{x} | 0 \rangle$ und dessen z -Komponente $d_z(\vec{v})$ ergibt sich

$$z(t) = i \int_0^t dt' \int d^3\vec{p} E_0 \cos(\omega t') d_z(\vec{p} - \vec{A}(t')) d_z^*(\vec{p} - \vec{A}(t)) e^{-iS(\vec{p}, t, t')} + \text{c.c.} \quad (2.10)$$

Darin wurde die quasiklassische Wirkung $S(\vec{p}, t, t')$ neu eingeführt:

$$S(\vec{p}, t, t') = \int_{t'}^t dt'' \left(\frac{[\vec{p} - \vec{A}(t'')]^2}{2} + I_P \right). \quad (2.11)$$

Gleichung (2.10) lässt sich nun folgendermaßen interpretieren. Der erste Ausdruck unter dem Integral, $E_0 \cos(t') d_z(\vec{p} - \vec{A}(t'))$, stellt die Übergangsamplitude des Elektrons in einen Kontinuumszustand mit kanonischem Impuls \vec{p} zum Zeitpunkt t' dar. Dieser Schritt entspricht der Tunnelionisation im semi-klassischen Bild. Die Wellenfunktion wird anschließend bis zum Zeitpunkt t propagiert und erhält dabei einen Phasenfaktor gemäß $e^{-iS(\vec{p}, t, t')}$. Dies ist die quantenmechanische Formulierung der freien Propagation in Gleichung (2.7). Zum Zeitpunkt t wird dann die Rekombination mit der Amplitude $d_z^*(\vec{p} - \vec{A}(t))$ beschrieben, was dem dritten Schritt des Modells aus Abschnitt 2.2 entspricht. Alle Aspekte des semi-klassischen Bilds finden sich somit auch in der voll quantenmechanischen Beschreibung wieder.

Schließlich ergibt eine Fouriertransformation von Gleichung (2.10) das Spektrum der erzeugten Harmonischenstrahlung. Aufgrund der zweimal pro Laserzyklus ablaufenden periodischen Erzeugung und Wiederkehr von Wellenpaketanteilen im Kontinuum ergibt sich auch in dieser quantenmechanischen Formulierung ein diskretes Spektrum aus ungeradzahigen Vielfachen der Laserfrequenz wie in Abbildung 2.2.

2.4 Phaseneffekte der Harmonischenstrahlung

Die Perfektionierung der Technik von Titan:Saphir Lasersystemen hat es in den letzten Jahren ermöglicht, Laserpulse mit einer Dauer von nur wenigen Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) herzustellen. Die besonderen Eigenschaften von Harmonischenstrahlung, speziell die Kohärenz und der große abgedeckte Spektralbereich, ermöglichen es nun, auch Pulse mit Dauern unterhalb von 1 fs zu synthetisieren. In der Tat besteht der erzeugte XUV-Puls in der Regel als Überlagerung aus mehreren diskreten Harmonischen bereits aus einer Folge mehrerer solcher kurzer Pulse [23]. Bis heute gelang es, Pulse mit Dauern unterhalb von 100 as zu erzeugen [24] ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$). Doch auch in Fällen, in denen die erzielten Pulsdauern nur knapp unterhalb von 1 fs liegen, hat sich für das Prinzip die Bezeichnung *Attosekundenpulse* eingebürgert. Auch die Erzeugung von einzelnen isolierten Attosekundenpulsen ist mittlerweile technisch möglich [25]. Diese Entwicklungen gaben Anlass zur Entstehung eines neuen Forschungszweiges innerhalb der Physik, der *Attosekundenphysik* [26]. Entscheidend für die erreichbare Dauer der Attosekundenpulse ist neben dem spektralen Umfang der verwendeten Harmonischenstrahlung auch der Unterschied der Phasen Φ^q einzelner Harmonischer relativ zur fundamentalen Lichtwelle.

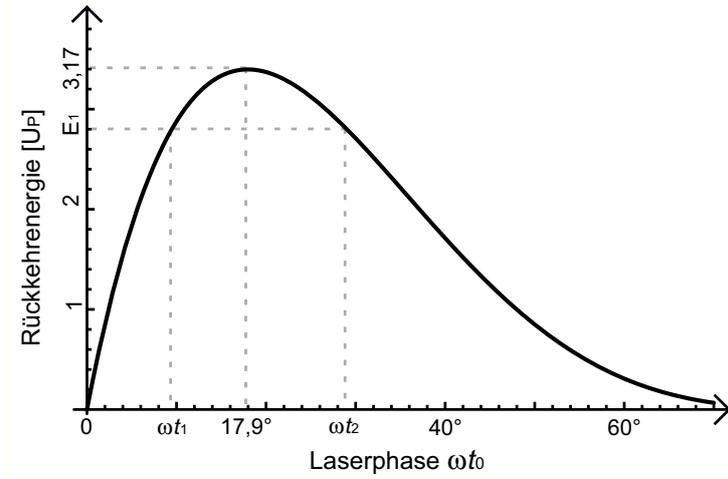


Abbildung 2.3: Kinetische Energie des Elektrons im semi-klassischen Rückstreumodell zum Zeitpunkt der Rückkehr zum Ionenrumpf, dargestellt als Funktion der Phase ωt_0 des Laserfelds zum Zeitpunkt der Ionisation t_0 .

Diese ergibt sich zwangsläufig aus der quantenmechanischen Starkfeld-Beschreibung in Abschnitt 2.3 als Phase des Dipolmoments $d_z(\vec{v})$. Aufgrund der Analogie des voll-quantenmechanischen zu dem semi-klassischen Modell lassen sich die wesentlichen Aspekte aber bereits anhand dieses anschaulicheren Bilds verstehen [27].

Die kinetische Energie des Elektrons bei der ersten Rückkehr zum zurückgelassenen Ionenrumpf kann anhand von Gleichung (2.7) berechnet werden. In Abbildung 2.3 ist diese in Abhängigkeit der Phase ωt_0 des IR-Laserfelds zum Zeitpunkt der Ionisation aufgetragen. Die maximale Energie E_{max} von $3,17U_P$ wird erreicht, wenn das Elektron bei einer Phase von $\omega t_0 = 17,9^\circ$ durch die Barriere tunnelt. Für Energien E_1 unterhalb dieses Maximalwerts, was Harmonischen im Plateaubereich entspricht, gibt es jeweils zwei mögliche Ionisationszeitpunkte t_1 und t_2 , die zur selben Rückkehrenergie führen. Die berechneten klassischen Trajektorien bis zur ersten Rückkehr, die zu diesen zwei Zeitpunkten starten, haben unterschiedlichen Längen, weshalb sie im Allgemeinen als *kurze* und *lange Trajektorien* bezeichnet werden.

Der Rückkehrzeitpunkt bestimmt im semi-klassischen Bild den Emissionszeitpunkt der Harmonischenstrahlung. Da dieser Emissionszeitpunkt nicht auf dem Maximum der Oszillation der Lichtwelle liegen kann, sind die erzeugten Harmonischenwellen der Ordnung q gegenüber der Laserstrahlung phasenverschoben. Dies wird durch die Phase Φ^q beschrieben.

Die Abhängigkeit der Phase Φ^q von der Intensität I und der Harmonischenordnung q ist für die zwei Trajektorienklassen unterschiedlich, und wird daher getrennt betrachtet. Die Intensitätsabhängigkeit ist aber in beiden Fällen annähernd linear, so dass für die Phase der funktionale Zusammenhang

$$\Phi_j^q(I(r, z, t)) = -\alpha_j^q I(r, z, t) \quad (2.12)$$

geschrieben werden kann. Der Index $j \in \{k, l\}$ referenziert hier die kurzen und langen Trajektorienklassen. Eine Analyse zeigt, dass die Koeffizienten α_l^q für die langen Trajek-

torien deutlich größer als die α_k^q für die kurzen Trajektorien sind [27]. Dieses Verhalten führt zu Phaseneffekten, die in zwei grundlegend verschiedene Prozesse unterteilt werden können.

Betrachtet man bei gegebener Intensität die Trajektorien einer Klasse für verschiedene Energien im Plateaubereich, so stellt sich heraus, dass sich sowohl die Emissions-, als auch die Rückkehrzeitpunkte der Elektronen unterscheiden. In der quantenmechanischen Beschreibung entspricht dies einem Unterschied der relativen Phasen Φ^q der einzelnen Harmonischenwellen. Die momentane Frequenz der daraus zusammengesetzten Attosekundenpulse ändert sich deshalb über die Pulsdauer, was aufgrund der Analogie zur Frequenzänderung im Zwitschern von Vögeln mit dem englischen Wort „*Chirp*“ beschrieben wird. Im Fall der kurzen Trajektorien nimmt die momentane Frequenz über die Dauer eines Pulses zu, bei den langen Trajektorien nimmt sie ab. Dieser sogenannte *Attochirp* hat also für die kurzen und langen Trajektorien jeweils unterschiedliches Vorzeichen. Er ist eine inhärente Eigenschaft des Erzeugungsprozesses, und lässt sich nur gegebenenfalls nachträglich durch Einfügen eines dispersiven Elements in den Strahlengang der erzeugten Harmonischenstrahlung kompensieren.

Betrachtet man nun eine einzelne Harmonischenordnung bei fester Energie und variiert die Intensität der treibenden Laserstrahlung (und damit U_P), so ändern sich die zu dieser Energie führenden Emissions- und Rückkehrzeitpunkte, und damit auch die entsprechenden relativen Phasen Φ^q . Dies ist der Grund für die Intensitätsabhängigkeit nach Gleichung (2.12). Da die Harmonischenstrahlung in der Praxis meist mit ultrakurzen Laserpulsen erzeugt wird, welche annähernd ein gaußförmiges Intensitätsprofil über der Zeit aufweisen, ändert sich die Phase Φ^q für eine Ordnung q über die Dauer des Laserpulses permanent. Dieser Effekt tritt im Gegensatz zum *Attochirp* allerdings nicht auf, wenn die erzeugende Strahlung konstante Intensität über der Zeit aufweist. Er wird als *Harmonischenchirp* bezeichnet, und lässt sich zumindest teilweise durch Aufprägen eines entgegengesetzten *Chirps* auf die treibende Strahlung direkt bei der Harmonischenenerzeugung kompensieren.

2.5 Volumeneffekte und kollektives Verhalten

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich alle auf die Reaktion einzelner Atome auf das intensive Laserfeld. Für die effiziente Erzeugung von XUV-Strahlung, die in makroskopischen Gasvolumina stattfindet, spielen jedoch auch kollektive Effekte eine bedeutende Rolle. Um die benötigten hohen Intensitäten bereitstellen zu können, wird üblicherweise die Strahlung eines Kurzpulslasers fokussiert. Durch die Fokussierungsgeometrie variiert dann die räumliche Intensitätsverteilung entlang der Propagationsrichtung, als auch radial nach außen, unter Umständen drastisch. Durch die gepulste Charakteristik der verwendeten Strahlung gibt es zusätzlich auch noch eine zeitliche Variation der lokalen Intensität. Nach Gleichung (2.12) ist die relative Phase Φ^q der einzelnen Harmonischen eine Funktion dieser Intensität. Um die Harmonischenenerzeugung nun möglichst effektiv zu gestalten, muss der Aufbau auf *Phasenanpassung* ausgelegt werden [28, 29]. Darunter versteht man eine Minimierung des Phasenunterschiedes zwischen den Feldern der fundamentalen Laserstrahlung und der erzeugten Harmonischen.

Der Phasenunterschied $\delta\Phi_j^q$ zwischen der Fundamentalen und der Harmonischenord-

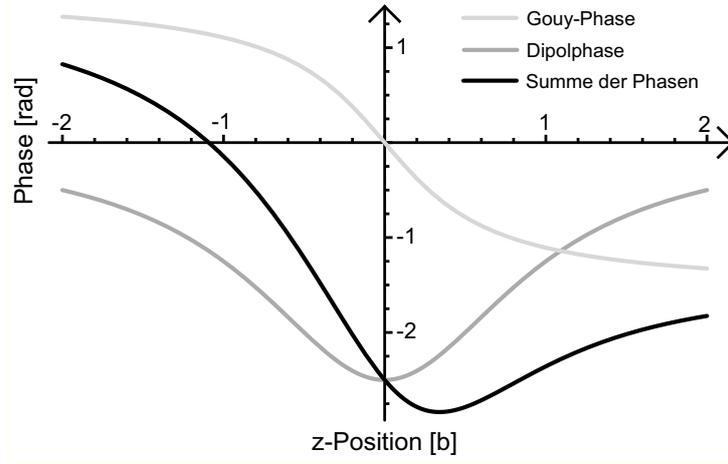


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von Gouy-Phase, Dipolphase und deren Summe entlang der z -Achse in Einheiten des konfokalen Parameters b . Gute Bedingungen für Phasenanpassung finden sich für Positionen $z > 0$ hinter dem Fokus.

nung q setzt sich zusammen aus:

$$\delta\Phi_j^q = k_q z - q k_1 z + q \arctan\left(\frac{2z}{b}\right) + \Phi_j^q(I(r, z, t)). \quad (2.13)$$

k_1 und k_q bezeichnen hier die Wellenvektoren der Fundamentalen und der Ordnung q , und b stellt den konfokalen Parameter des Fokus der Fundamentalen dar. Die ersten beiden Terme beschreiben den Phasenunterschied durch Dispersion, welche in dem ErzeugungsmEDIUM durch Ionisation (freie Elektronen) induziert werden kann. Bei hinreichend geringer Dichte des Gases kann ein solcher Effekt jedoch vernachlässigt werden. Der dritte Term beschreibt die Gouy-Phase, eine Phasenverschiebung der Fundamentalen um π im Bereich des Fokus, die eine allgemeine Eigenschaft von fokussierten Gaußstrahlen ist. Der letzte Term schließlich ist die Dipolphase der einzelnen Harmonischen nach Gleichung (2.12). Für eine effektive Phasenanpassung muss nun dafür gesorgt werden, dass die Variation von $\delta\Phi_j^q$ über die Länge des erzeugenden Mediums möglichst klein gehalten wird, damit die erzeugte Harmonischenstrahlung nicht durch destruktive Interferenz wieder abgeschwächt wird. Umgekehrt wird bei gegebenen Bedingungen die Länge l_{koh} , bis zu der sich ein Harmonischenfeld durch konstruktive Interferenz aufbauen kann, als *Kohärenzlänge* bezeichnet [30].

Ganz entscheidenden Einfluss auf die Phasenanpassung hat die Position des Erzeugungsmediums relativ zum Fokus der Fundamentalen [28]. In Abbildung 2.4 sind die Phasenbeiträge der Gouy-Phase und der Dipolphase schematisch in der Umgebung des Fokus entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers aufgetragen. Zusätzlich ist die Summe der beiden Beiträge eingezeichnet. Aufgrund des gleichen Vorzeichens der Ableitungen im Bereich $z < 0$ (vor dem Fokus) fällt die Variation der summierten Phase hier besonders groß aus. Für $z > 0$ hingegen ist deren Verlauf deutlich abgeflacht, was die Phasenanpassung begünstigt. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, das ErzeugungsmEDIUM etwa im Abstand b hinter dem Fokus zu positionieren.

Durch die Positionierung vor oder hinter dem Fokuspunkt lässt sich auch gezielt eine der beiden Trajektorienklassen auswählen. Dies ist ebenfalls wünschenswert, da durch das unterschiedliche Phasenverhalten Beiträge aus beiden Klassen im Harmonischenfeld zu komplizierten und schwierig zu kontrollierenden Überlagerungen führen würden. Eben dieses unterschiedliche Phasenverhalten sorgt jedoch dafür, dass die Harmonischen aus der kurzen Trajektorienklasse bei einer Positionierung des Erzeugungsmediums hinter dem Fokus ($z > 0$) verstärkt konstruktiv, und die aus der langen Klasse eher destruktiv interferieren [31]. Liegt das Erzeugungsmedium hingegen vor dem Fokuspunkt ($z < 0$), so kehren sich die Verhältnisse um, und im Fernfeld dominiert die Strahlung aus den langen Trajektorien, wenn auch die Phasen Anpassung in diesem Bereich generell nicht so gut funktioniert.

Auch räumlich findet eine leichte Trennung der beiden Komponenten im Fernfeld der erzeugten Harmonischenstrahlung statt. Durch das vom Fokuspunkt $(r, z) = (0, 0)$ aus gesehen radial und axial abnehmende Intensitätsprofil der fundamentalen IR-Laserstrahlung sind die Flächen konstanter Intensität gekrümmt. Dies übersetzt sich in ebenfalls gekrümmte Phasenflächen der Harmonischenwellen, und dieser Effekt wiederum macht sich um so stärker bemerkbar, je größer die Koeffizienten α_j^q in der Intensitätsabhängigkeit der Dipolphase sind [siehe Gleichung (2.12)]. Da die α_l^q deutlich größer als die α_k^q sind, fällt die Krümmung der Phasenflächen bei der Strahlung aus den langen Trajektorien wesentlich drastischer aus, und die resultierenden Harmonischen werden mit einem größeren Öffnungswinkel abgestrahlt als die aus den kurzen Trajektorien [32]. Bei Positionierung $z > 0$ kann somit durch räumliche Filterung mittels einer Blende im Fernfeld der Anteil der Harmonischenstrahlung durch lange Trajektorien noch zusätzlich herabgesetzt werden.

Für die Fokussierung der fundamentalen Laserstrahlung werden üblicherweise sehr langbrennweitige optische Elemente eingesetzt. Dadurch wird zum einen der konfokale Parameter b größer, so dass die Kohärenzlänge l_{koh} möglichst lang ausfällt, zum anderen ist die Strahltaile am Fokuspunkt größer. Zwar leidet die erreichte Spitzenintensität unter diesen Bedingungen, doch fällt auch der radiale Intensitätsgradient geringer aus, so dass die dadurch bedingten negativen Effekte auf die Phasen Anpassung minimiert werden.

3 Experimenteller Aufbau

Die Experimente im Rahmen dieser Arbeit befassen sich alle mit der Elektronendynamik in angeregten Zuständen von Atomen. Dabei kam die Technik der zeitaufgelösten Spektroskopie mittels eines Anregungs- und eines Abfragepulses („*Pump-Probe Spektroskopie*“) zum Einsatz. Als Anregungspuls diente in jedem Fall ein ultrakurzer Lichtpuls im extrem ultravioletten Spektralbereich (XUV). Dieser wurde durch eine Apparatur bereitgestellt, die über den HHG-Prozess (siehe Abschnitt 2.2) eine Frequenzvervielfachung der Strahlung in intensiven Laserpulsen im infraroten Spektralbereich (IR) ermöglicht. Ein Teil des zur Erzeugung von XUV-Strahlung verwendeten IR-Pulses wurde darüber hinaus als Abfragepuls verwendet, der die zu untersuchenden Atome ionisierte. Die spektroskopische Analyse der Photoelektronen erfolgte dann mit einem Flugzeitspektrometer.

Als Basis für alle hier vorgestellten Untersuchungen wurden Kurzpulslasersysteme verwendet, die intensive IR-Pulse mit Pulsdauern unterhalb von 40 fs, Pulsenergien im Bereich von Millijoule, und Repetitionsraten von wenigen Kilohertz bereit stellen können. Das allgemeine Funktionsprinzip und die speziellen Parameter der verwendeten Lasersysteme sind in Abschnitt 3.1 skizziert. Der komplette Strahlengang des experimentellen Aufbaus ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Hervorgehoben sind hier drei einzelne Stufen, die jeweils einem gesonderten Zweck dienen, und in den folgenden Unterabschnitten dieses Kapitels detailliert beschrieben werden. Zunächst werden die bereitgestellten Laserpulse für die Verwendung in der Pump-Probe Spektroskopie aufgeteilt, und in einer speziell dafür konstruierten Anordnung relativ zueinander verzögert. Die Einzelheiten hierzu sind in Abschnitt 3.2 beschrieben. In der zweiten Untereinheit wird einer der zwei Teilpulse verwendet, um XUV-Strahlung zu erzeugen. Eine abschließende Filterung sorgt hier dafür, dass am Ende dieser Einheit eine Sequenz aus einem XUV-Anregungspuls und einem IR-Abfragepuls mit definierter Verzögerung zwischen den Pulsen für die Verwendung in der Spektroskopie präpariert ist. Die genaue Realisierung dieser Stufe ist in Abschnitt 3.3 dargestellt. Für die Experimente wurde dann ein zu untersuchendes Zielgas der fokussierten Pulssequenz ausgesetzt, wodurch es zu Ionisation kam. Die Verteilung der kinetischen Energie der erzeugten Photoelektronen wurde schließlich mit einem Flugzeitspektrometer analysiert. Dessen Funktionsprinzip und die konkrete Realisierung in dieser Arbeit werden in Abschnitt 3.4 behandelt.

3.1 Die verwendeten Lasersysteme

Die grundlegenden Werkzeuge, mit denen heutzutage viele Experimente zur zeitaufgelösten Spektroskopie an Atomen und Molekülen durchgeführt werden, sind Ultrakurzpulslasersysteme, die im nahen infraroten Spektralbereich Pulse von einigen 10 fs Dauer mit Pulsenergien bis zu einigen Millijoule liefern können, und in vielen Laboren weltweit zum Einsatz kommen. So wurden auch für die beiden experimentellen Hauptteile dieser Arbeit in den Kapiteln 4 und 5 solche Systeme verwendet. Aufgrund der leicht unterschiedlichen

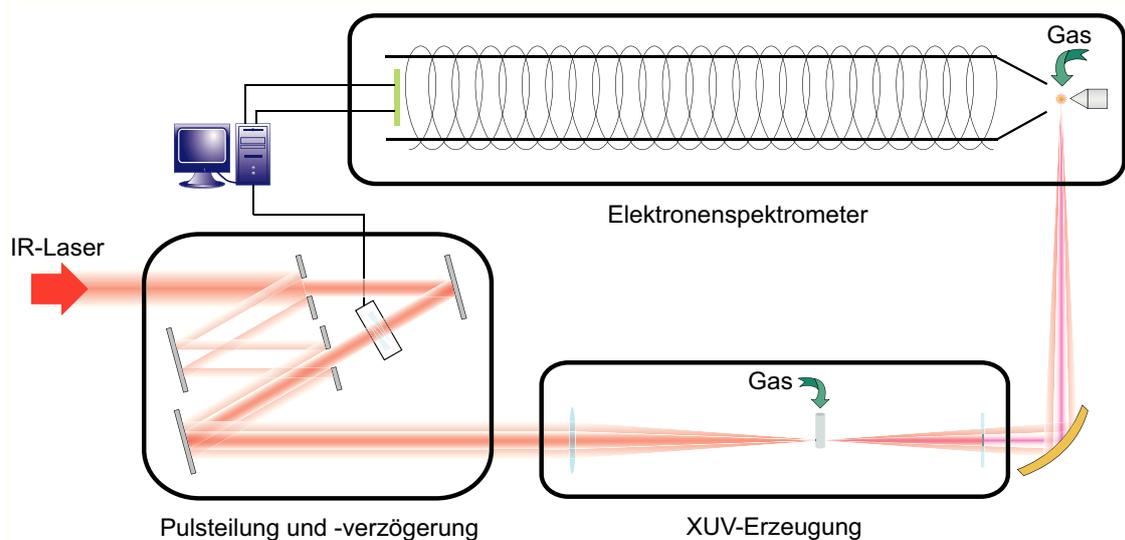


Abbildung 3.1: Skizze des kompletten Versuchsaufbaus. Die hervorgehobenen Bestandteile zur Pulsaufteilung und -verzögerung, die Einheit zur XUV-Erzeugung, sowie das Elektronenspektrometer werden in jeweils eigenen Abschnitten gesondert beschrieben.

Anforderungen kamen allerdings zwei verschiedene Lasersysteme zum Einsatz, deren Spezifikationen jeweils vorteilhaft für die durchgeführten Experimente waren. Im Folgenden werden diese kurz beschrieben.

3.1.1 Titan:Saphir Lasersystem (0,8 mJ bei 3,3 kHz)

Bei den Experimenten zur Untersuchung der Quantenschwebungen an Neon, die in Kapitel 4 vorgestellt werden, kam ein Titan:Saphir Femtosekunden-Lasersystem der Firma *Femtolasers* zum Einsatz. Es besteht aus einem Titan:Saphir-Oszillator, der von einem diodengepumpten Neodym:YVO₄-Laser gepumpt wird, und einem nachgeschalteten Multipass-Verstärker. Der Oszillator liefert im Pulsbetrieb Laserpulse von ≈ 12 fs Dauer und 6 nJ Pulsenergie bei einer Zentralwellenlänge von ≈ 780 nm. Die spektrale Breite der Pulse beträgt ≈ 90 nm und die Repetitionsrate liegt bei 88 MHz.

Die Pulse aus dem Oszillator werden in dem Nachverstärker neunmal durch einen weiteren Titan:Saphir-Verstärkerkristall geführt, der von einem frequenzverdoppelten Neodym:YAG-Laser gepumpt wird. Durch die Dispersion beim Durchqueren des Kristalls werden die Pulse jedes Mal ein wenig zeitlich in die Länge gezogen („*gechirpt*“), wodurch Beschädigungen des Kristalls durch zu hohe Leistungen vermieden werden (Prinzip der „*chirped pulse amplification*“; CPA). Nach vier Durchläufen werden dann von einer Pockels-Zelle einzelne Pulse aus dem Pulszug aussortiert. Die Repetitionsrate wird so auf die Frequenz des Pumplasers der Verstärkerstufe von 3,3 kHz abgesenkt. Nach Durchlaufen der neun Verstärkungsdurchgänge werden die Pulse dann in einem Prismenkompressor wieder zeitlich gestaucht. Die Pulsenergie am Ausgang beträgt $\approx 0,8$ mJ, während die spektrale Breite durch die Verstärkungscharakteristik bedingt auf ≈ 65 nm abgenommen

hat. Die theoretisch erreichbare Pulsdauer mit dieser spektralen Breite liegt bei 20 – 25 fs. Die Zentralwellenlänge ist ebenfalls verändert, und mit 785 nm leicht in den langwelligen Bereich verschoben.

3.1.2 Titan:Saphir Lasersystem (4 mJ bei 1 kHz)

Bei der Untersuchung der Elektronendynamik in Krypton in Kapitel 5 wurde ein anderes Lasersystem verwendet. Es handelt sich dabei ebenfalls um ein Titan:Saphir Femtosekunden-Lasersystem, das nach dem selben Schema funktioniert, jedoch leicht andere Parameter aufweist. So liegt die Pulsenergie dieses Systems mit 4 mJ deutlich höher, wohingegen die Repetitionsrate mit 1 kHz niedriger ausfällt. Die Länge der Pulse am Ausgang liegt mit 30 – 40 fs etwas höher als bei dem System in Abschnitt 3.1.1. Die Zentralwellenlänge kann hier über einen akusto-optischen Pulsformer (*Dazzler*TM der Firma *FASTLITE*), der die Pulse des Oszillators in den Verstärker einkoppelt, in einem Bereich von $\approx 780 - 810$ nm verstellt werden. Für die in Kapitel 5 vorgestellten Experimente wurde sie auf 787 nm eingestellt.

3.2 Einheit zur Pulsteilung und -verzögerung

Die einfachste Möglichkeit, die beiden Pulse für die Pump-Probe Spektroskopie zu präparieren, besteht darin, beide Pulse aus dem selben Ausgangspuls zu synthetisieren. Da die Umlenkung und Beeinflussung von XUV-Strahlung im Vakuum nach deren Erzeugung aufwändig und immer mit großen Verlusten behaftet ist, wurde für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit ein interferometrischer Aufbau konstruiert, welcher die Pulse des verwendeten IR-Laserstrahls bereits vor der Harmonischerzeugung aufteilt, und auch die relative Verzögerung zwischen den beiden Teilpulsen schon hier festlegt. Dieser Aufbau wurde so konstruiert, dass eine aktive Stabilisierung der optischen Weglängendifferenz zwischen den beiden Teilarmen möglich war. In den hier vorgestellten Experimenten wurde von dieser Möglichkeit jedoch kein Gebrauch gemacht, da die Stabilität des Aufbaus über den Zeitraum einzelner Messungen auch ohne aktive Regelung gegeben war. Eine detaillierte Skizze des Strahlengangs in diesem Teil der Apparatur ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Bei dem verwendeten Aufbau handelt es sich um eine Variante des Mach-Zehnder-Interferometers. Um zu vermeiden, dass ein Teil der Pulsenergie ungenutzt vergeudet wird, wurde bei der Konstruktion auf den Einsatz von Strahlteilern verzichtet. Stattdessen wurde die Aufteilung des einlaufenden Strahls auf die zwei Arme des Interferometers mit einem durchgebohrten Spiegel erreicht. Der Durchmesser der Bohrung betrug 8 mm. Der durch den Spiegel durchlaufende Teil des Laserstrahls war für die Erzeugung der XUV-Strahlung vorgesehen. Entsprechend sollte ein Großteil der Energie der IR-Laserpulse auf dieser Fläche konzentriert sein. Für die optimale Verwendung des Aufbaus musste daher der Durchmesser des ankommenden IR-Laserstrahls $\approx 10 - 12$ mm betragen. Lag der Strahldurchmesser nicht in diesem Bereich, musste er zuvor mit einem Teleskopaufbau entsprechend angepasst werden.

Der Teil des IR-Strahls, der über den 8 mm Durchmesser hinausragte, wurde von dem ersten Spiegel als ringförmiger Strahl reflektiert. Damit dieser nicht wieder in Richtung des einlaufenden Lasers zurückgeworfen wurde, musste der einlaufende Strahl unter einem

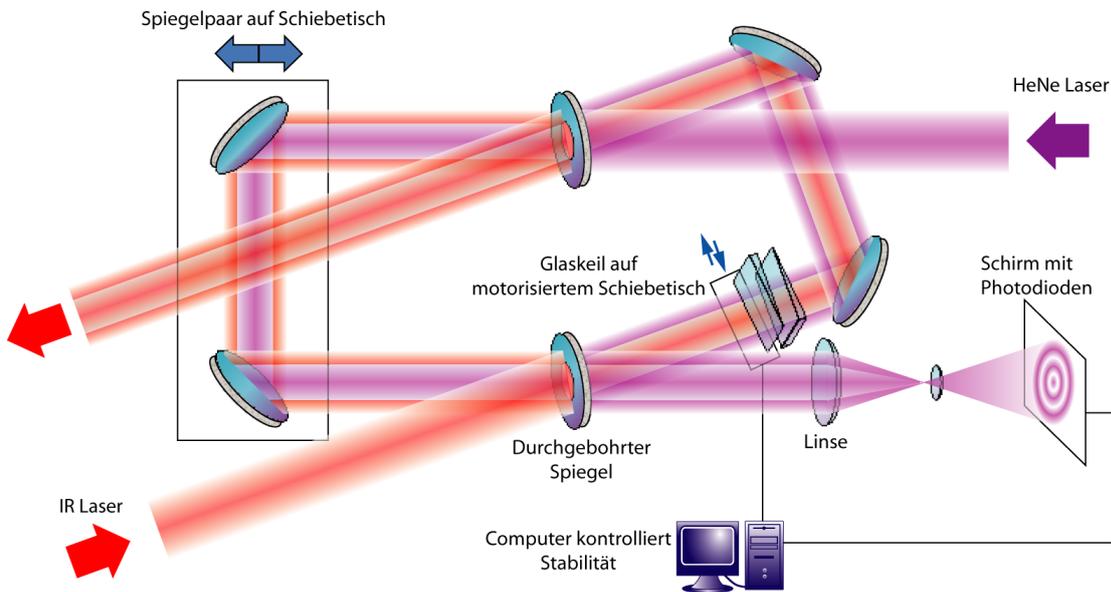


Abbildung 3.2: Skizze des Aufbaus zur Pulsaufteilung und -verzögerung. Der IR-Laserstrahl wird in einen zentralen und einen ringförmigen Teil aufgeteilt. Die relative Verzögerung zwischen beiden Teilen kann durch Verschieben eines Glaskeils im Strahlengang des zentralen Teils eingestellt werden. Der entgegengesetzt laufende HeNe-Laserstrahl dient zur Kontrolle der Stabilität des Aufbaus. Über eine computergesteuerte Rückkopplungsschleife kann die Differenz der optischen Weglängen in beiden Teilarmen über einen langen Zeitraum konstant gehalten werden.

endlichen Winkel relativ zur Spiegelnormalen auftreffen. Da ein solcher Winkel immer eine elliptische Verzerrung des ansonsten kreisrunden Profils des durchgehenden Teils bewirkt, sollte dieser hier möglichst gering ausfallen. Mit nur 7° war es möglich, den Winkel so klein zu halten, dass keine signifikante Verzerrung des Strahlprofils auftrat.

Die beiden Teilstrahlen liefen auf getrennten Wegen, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, und wurden schließlich auf einem zweiten durchgebohrten Spiegel, der exakt die gleichen Parameter wie der erste hatte, wieder überlagert und in die anschließende XUV-Erzeugungskammer geführt. Die beiden Umlenkspiegel, die den ringförmigen Teil zum zweiten durchgebohrten Spiegel führten, waren auf einem Schiebetisch mit manuell zu bedienender Mikrometerschraube montiert. Die Skaleneinteilung dieser Schraube betrug $10\ \mu\text{m}$. Dies erlaubte eine grobe Justage der zeitlichen Verzögerung mit einer Genauigkeit von $\approx 3\ \text{fs}$. Für die Feinjustage war im Strahlengang des zentralen Teils ein Paar von Glaskeilen montiert (Material: *Suprasil*[®], Keilwinkel: $2^\circ 48'$), von denen einer auf einem weiteren Schiebetisch montiert war. Dieser Tisch wurde computergesteuert von einem Linearmotor angetrieben, und ließ sich so mit einer Genauigkeit von $0,1\ \mu\text{m}$ orthogonal zur Strahlrichtung positionieren. Dadurch war es möglich, die optische Weglänge des Strahls so zu verändern, dass die zeitliche Verzögerung mit einer Präzision von $\approx 100\ \text{as}$ kontrollierbar war. Bei einer festen Stellung des Schiebetischs zur Grobjustage konnte mit dem motorisierten Glaskeil eine Spanne der relativen Verzögerungen von $\approx 1100\ \text{fs}$ durchfahren

werden. Begrenzt wurde dies nur durch die Länge des beweglichen Keils.

Um eine möglichst große Stabilität gegenüber Erschütterungen, Luftbewegungen oder Temperaturänderungen zu erreichen, wurde die Strecke auf der die beiden Teilpulse getrennt liefen möglichst kurz gehalten. Zudem wurde die Einheit zur Pulsteilung und -verzögerung auf einer Bodenplatte aus massivem Edelstahl aufgebaut, zur Schwingungsdämpfung auf Gummifüßen gelagert und als Schutz vor Luftbewegungen in einem Kasten eingeschlossen. Für eventuelle Experimente, die eine Langzeitstabilität der relativen Pulsverzögerung erfordern, wurde darüber hinaus ein Stabilisierungsschema realisiert, dessen Prinzip auf [33] basiert, und in Abbildung 3.2 durch den violetten Strahlengang skizziert ist. In den beschriebenen Aufbau zur Pulsverzögerung wurde zusätzlich noch ein aufgeweiteter Helium-Neon-Laserstrahl (HeNe) im cw-Betrieb (Wellenlänge: 632,8 nm) eingekoppelt, dessen Strahlrichtung entgegengesetzt zum IR-Laserstrahl orientiert war, und der das selbe Schema der Strahlaufteilung und erneuter -überlagerung durchlief. Hinter der Überlagerung wurden der zentrale und der ringförmige Teil des HeNe-Laserstrahls durch eine Linse fokussiert, wodurch es auch zum räumlichen Überlapp der beiden Teilstrahlen kam. Hier traten Interferenzeffekte auf, die von einem Mikroskopobjektiv als ringförmige Strukturen auf einen Schirm abgebildet wurden. Bei einer Änderung der optischen Weglängendifferenz in den zwei Teilarmen des Aufbaus veränderten sich auch diese Strukturen. An drei Stellen auf dem Schirm detektierten Photodioden die jeweilige Lichtintensität, und in einer computergesteuerten Rückkopplungsschleife wurde dann der motorisierte Glaskeil zur Feinjustage so nachgeführt, dass die Lichtintensität auf allen drei Photodioden konstant blieb. Damit konnten langfristige Drifts der Weglängendifferenz kompensiert werden. Solche Drifts traten bei Messungen auf, die über mehrere Stunden liefen, und waren mit den Tageszeiten korreliert. Vermutlich handelte es sich dabei um Längenänderungen im Aufbau, die durch Temperaturschwankungen hervorgerufen wurden, welche von der Laborklimaanlage nicht komplett ausgeglichen werden konnten. Da einzelne Messungen aus den Kapiteln 4 und 5 jedoch nie länger als eine Minute, und komplette Messreihen stets nur etwa eine Stunde dauerten, waren solche Drifts vernachlässigbar, und die aktive Stabilisierung kam hier nicht zum Einsatz.

3.3 Die XUV-Erzeugungskammer

Für die Erzeugung kohärenter XUV-Pulse wurde von dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Prinzip der Erzeugung hoher Harmonischerstrahlung (HHG) Gebrauch gemacht. Dabei wurden insbesondere die in Abschnitt 2.5 diskutierten Aspekte bezüglich der Phasenanpassungsbedingungen berücksichtigt. Als Basis diente ein Aufbau, der in [34] beschrieben ist, und bereits für Experimente mit XUV-Strahlung verwendet wurde [35, 36]. Eine Skizze des Strahlengangs in der XUV-Erzeugungskammer ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Die ankommende IR-Laserstrahlung wurde mittels einer langbrennweitigen Linse ($f = 1250$ mm) durch ein entspiegeltes Eintrittsfenster in die Vakuumapparatur fokussiert. Die Linse wurde so positioniert, dass der Fokus einige Millimeter vor einem Nickelröhrchen lag, welches als Gaszelle für die Harmonischerzeugung diente (Außendurchmesser des Röhrchens: 6 mm). Der zentrale Teil des IR-Laserstrahls erzeugte hier über den HHG-Prozess die XUV-Strahlung, während die Energie in dem äußeren ringförmigen Teil nicht ausreichte, um solche Starkfeldeffekte hervorzurufen. Ein- und Austrittsfenster für die

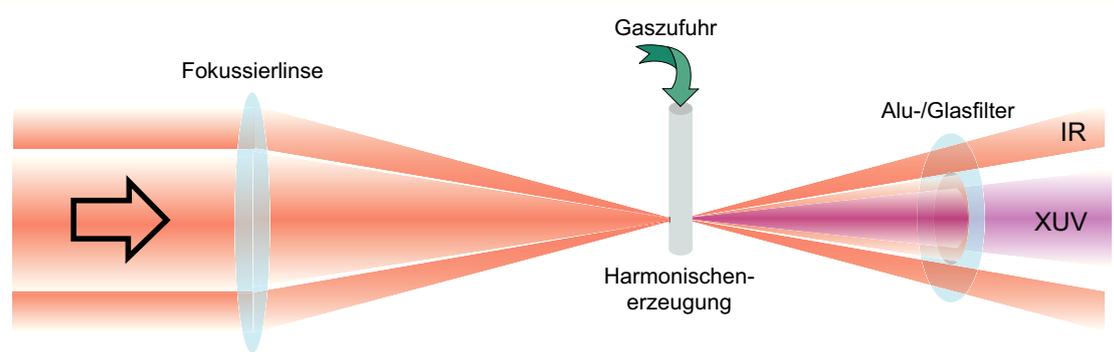


Abbildung 3.3: Skizze des Strahlengangs in der XUV-Erzeugungskammer. Der ankommende IR-Laserstrahl ist in eine zentrale und eine ringförmige Komponente aufgeteilt. Hinter der XUV-Erzeugung in der Gaszelle werden von einem kombinierten Aluminium/Glas-Filter das zur XUV-Erzeugung verwendete IR-Licht aus dem zentralen Teil, sowie stärker divergente XUV-Anteile aus dem äußeren Ring ausgeblendet.

Laserstrahlung an der Gaszelle wären wünschenswert, sind in diesem Fall jedoch prinzipiell nicht möglich, da diese so nah am Fokussort der intensiven IR-Strahlung positioniert werden müssten, dass die Fenster Schaden nehmen würden. Darüber hinaus würde die erzeugte XUV-Strahlung an einem Austrittsfenster sofort wieder absorbiert werden. Der Laserstrahl passierte die Wände der Gaszelle deshalb durch kleine Löcher, die von dem Laser selbst gebohrt wurden (Wandstärke des Röhrchens: 0,1 mm, Durchmesser der Löcher: $\approx 0,3$ mm). Dadurch strömte das Gas im Röhrchen unweigerlich in das umgebende Vakuum aus, und musste dort permanent ab-, und im Röhrchen nachgeführt werden. Die Konversionseffizienz der IR- in XUV-Strahlung hängt in dieser Situation in hohem Maße von dem Staudruck ab, der in der Gaszelle vorherrscht. Zum einen bedeutet ein höherer Staudruck mehr Atome, die an dem Erzeugungsprozess teilnehmen, wodurch die Konversion effizienter ausfällt. Zum anderen beeinflusst der Staudruck aber auch die Phasen Anpassung (siehe Abschnitt 2.4), so dass die Effizienz oberhalb eines optimalen Staudrucks wieder abfällt. In der hier realisierten Anordnung jedoch wurde der Staudruck in erster Linie von dem sich einstellenden Hintergrundsdruck im umgebenden Bereich begrenzt. Dieser musste niedrig genug gehalten werden, dass keine signifikante Absorption der XUV-Strahlung einsetzte. Die anfallende Gaslast wurde mit einer Turbomolekularpumpe abtransportiert (*Pfeiffer* TMU-1600; Saugleistung 1500 l/s), deren Saugvermögen jedoch bei höherem Hintergrundsdruck rasch abfällt. Die optimale Konversionseffizienz in XUV-Strahlung trat bei einem Hintergrundsdruck von $\approx 10^{-2}$ mbar auf. Bedingt durch die unterschiedlichen Saugleistungen der Turbomolekularpumpe für verschiedene Gase entsprach dies jeweils einem anderen Staudruck in der Gaszelle (bei Argon ≈ 60 mbar, bei Krypton ≈ 40 mbar, und bei Xenon ≈ 30 mbar).

Um die bei der XUV-Erzeugung anfallende Gaslast möglichst effektiv vom Rest der unter Vakuum stehenden Apparatur fernzuhalten war im Abstand von 20 cm hinter der Gaszelle eine Trennscheibe mit einer nur 5 mm großen Öffnung auf der Strahlachse installiert. Diese fungierte als Trennstufe für differenzielles Pumpen, und ermöglichte in der anschließenden Kammer einen Hintergrundsdruck von $\approx 10^{-4}$ mbar zu erreichen.

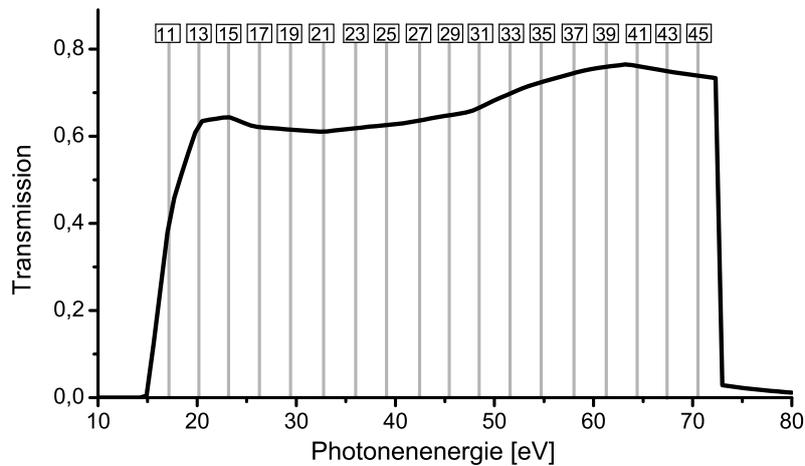


Abbildung 3.4: Transmission einer 0,2 μm dicken Aluminiumfolie für XUV-Strahlung [37]. Die grauen Linien markieren die Position hoher Harmonischer einer fundamentalen Strahlung mit 1,57 eV Photonenenergie (entspricht der Photonenenergie der verwendeten Titan:Saphir Lasersysteme), die das Filter passieren können.

In dieser Kammer wurde in einem Abstand von 94 cm zur Gaszelle das IR-Licht aus dem zentralen Teil des Strahls durch ein Filter von der erzeugten XUV-Strahlung abgetrennt. Durch die Fokussierungsgeometrie bedingt war der Strahl in diesem Bereich divergent, und hatte am Ort des Filters bereits wieder einen Durchmesser von 6 mm, so dass Beschädigungen durch zu hohe Leistungen auf dem Filter vermieden wurden. Als Filter diente ein rundes Stück dünner Aluminiumfolie (Dicke: 0,2 μm , Durchmesser: 6 mm), welches so positioniert wurde, dass der zentrale Teil des IR-Laserstrahls exakt auf die Folie abgebildet wurde (siehe Abbildung 3.3). Die Transmissionscharakteristik von Aluminium ist so, dass sämtliches Licht mit einer Photonenenergie unterhalb von 15 eV geblockt wird, während zwischen 20 und 73 eV annähernd konstante Transmission vorherrscht ($\approx 60\%$ bei 0,2 μm Dicke). Im Bereich zwischen 15 und 20 eV steigt die Transmission annähernd linear an. Die zentrale Wellenlänge der verwendeten Titan:Saphir Lasersysteme von ≈ 785 nm entspricht einer Photonenenergie von $\approx 1,57$ eV, was bedeutet, dass alle Harmonischen bis einschließlich zur 9. Ordnung bei 14,13 eV, sowie die fundamentale IR-Strahlung von dem Filter geblockt werden. Die 11. Harmonischenordnung bei 17,27 eV liegt gerade in dem Anstiegsbereich der Transmission, während alle höheren Harmonischen bis zur 45. Ordnung in etwa gleichem Maße das Filter passieren können. Die Situation ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt.

Ringförmig um die Aluminiumfolie herum komplettierte ein BK-7 Glasplättchen das Filter (Dicke: 450 μm), welches eine doppelte Funktion innehatte. Zum einen wurde hier von XUV-Strahlung absorbiert, die einen größeren Divergenzwinkel aufwies, als der zentrale Teil des IR-Laserstrahls. Solche Strahlung basiert auf der langen Trajektorienklasse (siehe Abschnitt 2.5), und hat nachteilige Auswirkungen auf die Kohärenz. Zum anderen konnte aber die IR-Strahlung im äußeren ringförmigen Teil das Filter an der Aluminiumfolie vorbei durch den Glasteil passieren. Dabei wurde ihr durch den Brechungsindex des Glases noch eine zusätzliche zeitliche Verzögerung von ≈ 750 fs aufgezwungen. Wenn

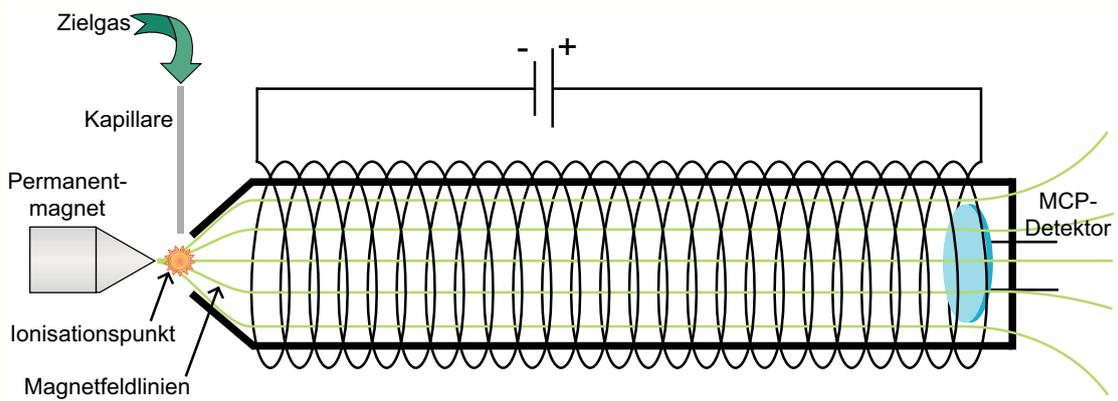


Abbildung 3.5: Skizze des verwendeten Elektronenspektrometers. Grün eingezeichnet sind die flaschenförmig gebogenen Magnetfeldlinien, entlang derer die erzeugten Photoelektronen geführt werden. Die Laserstrahlung fällt hier senkrecht zur Zeichenebene ein.

beide Pulse hinter der Filterung zeitlich überlappen sollten, musste mit der Pulsverzögerungseinheit in Abschnitt 3.2 dem äußeren Teil ein Vorsprung von gerade diesen 750 fs gegeben werden. Somit wurde sicher gestellt, dass es in diesem Fall zu keinen störenden Interferenzeffekten zwischen dem zentralen und dem ringförmigen Teil am Ort der XUV-Erzeugung in der Gaszelle kam. Lediglich der Bereich an Verzögerungen, in dem der IR-Puls nach der Filterung um ≈ 750 fs hinter dem XUV-Puls liegt, blieb durch diese Konstruktion unzugänglich.

Hinter der Vakuumkammer mit dem kombinierten Filter wurde der Hintergrundsdruck durch eine zweite differenzielle Pumpstufe auf $\approx 10^{-6}$ mbar abgesenkt. In der dahinter befindlichen Kammer war ein goldbeschichteter elliptischer Spiegel positioniert, welcher sowohl den XUV- als auch den IR-Puls in das Elektronenspektrometer fokussierte (siehe Abbildung 3.1). Die Fokuseometrie war darauf ausgelegt, dass der Punkt der XUV-Erzeugung in der Gaszelle gerade auf den vorgesehenen Wechselwirkungsort im Elektronenspektrometer abgebildet wurde. Durch die Fokussierung wurde an diesem Punkt dann auch der räumliche Überlapp der beiden Pulse hergestellt. Zwischen der Kammer mit dem elliptischen Spiegel und dem Elektronenspektrometer war noch eine dritte differenzielle Pumpstufe eingebaut, so dass der durch den Gasanfall bei der Harmonischerzeugung verursachte Hintergrundsdruck im Spektrometer mit $\approx 10^{-8}$ mbar wieder im UHV-Bereich lag.

3.4 Das Elektronenspektrometer

Für die eigentlichen spektroskopischen Experimente wurde ein Flugzeit-Elektronenspektrometer konstruiert, das auf dem Prinzip der magnetischen Flasche basiert („*magnetic bottle electron spectrometer*“, MBES) [11, 38, 39]. Eine Skizze des verwendeten Aufbaus ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Das Prinzip der magnetischen Flasche basiert auf der Tatsache, dass Elektronen mit endlicher kinetischer Energie in einem Magnetfeld aufgrund der Lorentzkraft auf Spi-

ralbahnen um die magnetischen Feldlinien laufen, sofern sie eine Bewegungskomponente quer zur Feldrichtung haben [11]. In inhomogenen Magnetfeldern werden die Elektronen somit über größere Distanzen gesehen entlang der Feldlinien geführt. In einem MBES wird nun das annähernd homogene, schwache Magnetfeld einer langen Spule mit dem stark divergenten Feld eines kleinen, starken Magneten kombiniert. So erhält man eine Magnetfeldverteilung, deren Feldlinienverlauf der Form einer Flasche ähnelt. Er ist in Abbildung 3.5 durch grüne Linien angedeutet. Elektronen aus einem großen Emissionswinkelbereich relativ zur Spektrometerachse, die in dem stark divergenten Teil des Magnetfelds erzeugt werden (im „Hals“ der Flasche), werden dann alle so umgelenkt, dass sie im homogenen Teil annähernd parallel zum Detektor fliegen. Die Freiflugstrecke in diesem Teil kann relativ lang sein, was eine hohe Energieauflösung zur Folge hat. Bei der klassischen Flugzeitspektroskopie bewirkt eine Verlängerung der Freiflugstrecke stets, dass nur noch Elektronen aus einem kleineren Emissionswinkelbereich detektiert werden können, worunter die Signalstärke leidet. Bei einem MBES wird dieses Problem umgangen.

Um die Konstruktion möglichst einfach zu halten wurde das stark divergente Magnetfeld im vorliegenden Aufbau von einem Permanentmagneten erzeugt [38]. Verwendet wurde ein zylindrischer Magnet aus dem Werkstoff *DeltaMagnet*[®] ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) von 15 mm Durchmesser und 10 mm Höhe. Um den Gradienten des magnetischen Flusses so groß wie möglich ausfallen zu lassen wurde diesem Zylinder noch ein konischer Polschuh aus Eisen aufgesetzt. Die Magnetfeldverteilung dieser Anordnung wurde mit dem Programm FEMM 4.2 nach der Methode der finiten Elemente simuliert [40]. Die magnetische Flussdichte im Abstand von 0,1 mm vor der Spitze beträgt demnach 782 mT, fällt aber bereits nach 1 mm auf 214 mT ab.

Für den homogenen Teil des Magnetfelds wurde eine Spule aus Kupferdraht außen um das 1,5 m lange Flugrohr gewickelt, und so nah wie möglich an den Ionisationspunkt herangeschoben. Der Abstand zwischen dem Ionisationspunkt und der Spule betrug 11 cm. Bei dem Draht handelte es sich um Flachdraht mit rechteckigem Querschnitt von $4 \times 1,5 \text{ mm}^2$. Insgesamt bestand die Spule aus 373 Windungen mit einem Durchmesser von 274 mm. Eine Konstantstromquelle lieferte den Strom zur Erzeugung des Magnetfelds. Um die für das Funktionsprinzip der magnetischen Flasche nötige Magnetfeldgeometrie nicht zu verzerren, wurden sämtliche Vakuumkomponenten des Spektrometers aus nicht-magnetischem Edelstahl gefertigt (Edelstahl 1.4404). Auch das Erdmagnetfeld kommt als mögliche Ursache für unerwünschte Verzerrungen in Betracht. Dieses hat in Deutschland eine Flussdichte von $\approx 0,5 \text{ Gs}$. Um eine Beeinflussung der Elektronenflugbahnen zu vermeiden, war das Flugrohr mit der umgebenden Spule noch von einer 2 mm dicken Schicht aus *Mumetal*[®] umhüllt.

Nach der Formel zur Berechnung der magnetischen Flussdichte B_z im Inneren einer langen stromdurchflossenen Spule entlang deren Achse,

$$B_z = \mu_0 \frac{N}{l} I, \quad (3.1)$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante, N die Anzahl der Windungen, l die Spulenlänge und I der fließende Strom sind, ergibt sich mit den genannten Parametern für die hier

verwendete Spule folgende einfache Faustformel¹:

$$B_z[\text{Gs}] = 3 \times I[\text{A}]. \quad (3.2)$$

Die Simulation des Magnetfelds ergab, dass sich ein optimaler Anschluss des homogenen Spulenfelds an den inhomogenen Teil bei einer Stromstärke von 1,6 A ergab, was einer magnetischen Flussdichte von knapp 5 Gs entspricht. Nach [38] ist das relative Auflösungsvermögen durch die Magnetfeldgeometrie begrenzt durch

$$\frac{\Delta E_{kin}}{E_{kin}} = \frac{B_f}{B_i}. \quad (3.3)$$

E_{kin} ist dabei die kinetische Energie der detektierten Elektronen, B_f die magnetische Flussdichte im homogenen Teil des Felds und B_i die am Ionisationsort. Unter der Annahme, dass der Ionisationsort 1 mm vor der Spitze des Polschuhs liegt, ergäbe sich damit ein Auflösungsvermögen von $2,5 \times 10^{-3}$. Dies wird in der Praxis jedoch nicht erreicht. In dem idealisierten Bild werden Photoelektronen nur von einem Punkt direkt vor der Magnetspitze detektiert. In der Realität jedoch werden Elektronen, die in einem endlichen Volumen erzeugt werden, auf den Detektor abgebildet. Darüber hinaus kommt es durch Kontaktpotentiale an den Verbindungsstellen zwischen verschiedenen Materialien in der Vakuumanlage (Edelstahl, Eisen, Kupfer, etc.) zu kleinen, aber störenden elektrischen Feldern, und auch das Erdmagnetfeld kann nicht komplett abgeschirmt werden. Schließlich ist auch das Magnetfeld der realen (endlichen) Spule nicht perfekt homogen. Durch all diese störenden Effekte wird das Auflösungsvermögen deutlich verschlechtert. Eine konservative Abschätzung anhand von experimentellen Photoelektronenspektren, zum Beispiel aus Abbildung 4.2(a), legt ein Auflösungsvermögen von $\approx 5 \times 10^{-2}$ nahe. Da nur mit spektral sehr breitbandigen Laserpulsen gearbeitet wurde, ist eine solche Abschätzung jedoch recht ungenau. Für die Zwecke der in Kapitel 4 und 5 vorgestellten Experimente ist die realisierbare Auflösung allerdings in jedem Fall ausreichend.

Um das zu untersuchende Zielgas möglichst nahe an den Ionisationspunkt zu bringen wurde es über eine flexible Edelstahlkapillare in die Anlage geführt (Innendurchmesser: 125 μm). Über eine Schiebedurchführung konnte das Ende der Kapillare direkt über dem Wechselwirkungsort positioniert werden, und das Zielgas strömte dann effusiv aus.

Die Flugzeit der Elektronen wurde schließlich bestimmt, indem der Zeitpunkt des Auftreffens auf einem Mikrokanalplattendetektor („*micro channel plate*“, MCP) am Ende des Flugrohrs gemessen wurde. Der Startzeitpunkt ist der Zeitpunkt der Ionisation, und ergab sich durch einen Reflex des IR-Laserstrahls vom Eintrittsfenster der Vakuumanlage, der mit einer Photodiode ermittelt wurde. Das analoge Spannungssignal des MCP-Detektors wurden mit einem Computer über eine Digitalisierer Erweiterungskarte aufgezeichnet (*Acqiris AP240*), und mittels einer in *LabVIEW*[®] geschriebenen Applikation über mehrere 1000 Laserschüsse gemittelt ausgelesen.

¹Die magnetische Flussdichte wird hier in Gauß angegeben. 1 Gs = 1×10^{-4} T.

4 Quantenschwebungen in gebundenen Zuständen bei der Zwei-Photonen-Ionisation von Neon

Die Transformation eines ultrakurzen Laserpulses in den Frequenzraum nach Fourier zeigt, dass mit abnehmender Dauer die spektrale Breite zunimmt. Bei der Untersuchung der schnell ablaufenden Dynamik in atomaren Systemen mit solchen Laserpulsen ist es daher prinzipiell nicht möglich, einzelne Übergänge mit definierter Energie gezielt anzuregen, wenn weitere Übergänge mit ähnlicher Energie in dem System vorliegen. Eine Eigenheit der Quantenmechanik, die zur Beschreibung atomarer Systeme herangezogen werden muss, ist es, dass der angeregte Zustand des Systems in diesem Fall als Wellenpaket, also als kohärente Überlagerung der von dem Spektrum des Laserpulses abgedeckten Energiezustände aufzufassen ist. In einem solchen Wellenpaket kommt es zu Schwebungen, die mit den Differenzen der Anregungsfrequenzen der einzelnen beteiligten Energiezustände oszillieren, was zu interessanten Effekten führt. Dieses Phänomen wird entsprechend als *Quantenschwebungen* bezeichnet [9, 10].

In diesem Kapitel der Arbeit wurde die Ausbildung von solchen Quantenschwebungen, die sich in einem zweistufigen Ionisationsprozess manifestieren, in einem konkreten Fall untersucht. Als Modellsystem diente hier ein sequentieller Zwei-Photonen-Ionisationsprozess von Neon. Die Analyse dieses Vorgangs erlaubt Einblicke in die Elektronendynamik in hochangeregten Zuständen des atomaren Systems, die von einem externen Laserfeld getrieben wird.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst eine detaillierte, phänomenologische Darstellung des untersuchten Ionisationsprozesses gegeben. In Abschnitt 4.2 wird dann ein theoretisches Modell präsentiert, welches die Ionisation und die Ausprägung von Quantenschwebungen in einem quantenmechanischen Bild beschreibt, und eine Möglichkeit zur qualitativen Berechnung der auftretenden Effekte gibt. Anhand des Modells wurden solche Berechnungen computergestützt durchgeführt. Die Implementierung dieser Simulationen ist in Abschnitt 4.3 beschrieben. In Abschnitt 4.4 werden anschließend die durchgeführten Experimente beschrieben, die Beobachtungen erläutert, und in Abschnitt 4.5 schließlich werden die gewonnenen Erkenntnisse analysiert.

4.1 Schema des Zwei-Photonen-Ionisationsprozesses

Bei dem untersuchten Prozess handelt es sich um einen resonanten Zwei-Photonen-Ionisationsvorgang, dessen Ablauf schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Ein ultrakurzer, spektral breiter Pumpimpuls im XUV-Spektralbereich bevölkert im ersten Schritt hochangeregte Niveaus in dem untersuchten atomaren System. Die große spektrale Breite erlaubt es in diesem Fall, dass mehrere Zustände $\phi_i, \{i = 2, \dots, n\}$ mit leicht unterschiedlichen Anregungsenergien abgedeckt werden. Zur möglichst einfachen Illustration des Prinzips ist in Abbildung 4.1 die Anzahl dieser Zustände auf zwei beschränkt. In einer quantenmechanischen Beschreibung, die in Abschnitt 4.2 näher ausgeführt ist, wird in dem System eine

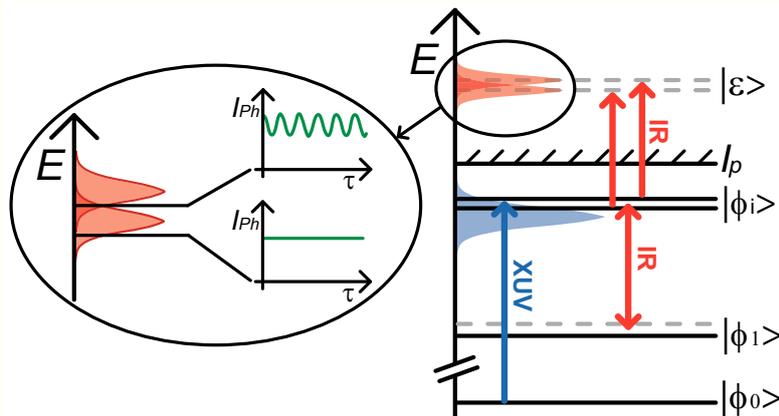


Abbildung 4.1: Energieniveau-Repräsentation des untersuchten Zwei-Photonen-Ionisationsprozesses. Ein Pumpimpuls (XUV) regt eine Superposition aus mehreren diskreten Niveaus ϕ_i an. Aus diesen wird das System von einem Abfragepuls (IR) ionisiert. Nur in Energiebereichen, die von mindestens zwei Zwischenzuständen ϕ_i aus erreicht werden können, treten Quantenschwebungen auf. Durch die Kopplung der Zwischenzustände ϕ_i an den Zustand ϕ_1 durch den IR-Puls wird die Ausprägung der Quantenschwebungen modifiziert.

kohärente Überlagerung der einzelnen Zustände ϕ_i angeregt. Das auf diese Weise geformte Wellenpaket kann dann nach Abschalten des Pumpimpulses ungestört propagieren, und wird nach einer eingestellten Verzögerung τ vom Abfragepuls ionisiert. Auch dieser Puls hat wieder eine nicht zu vernachlässigende spektrale Breite. In der Energieniveau-Repräsentation des Systems in Abbildung 4.1 wird der Ionisationsvorgang dadurch dargestellt, dass die spektrale Verteilung des Abfragepulses auf jedes der Zwischenniveaus ϕ_i addiert wird. Wie in der vergrößerten Darstellung des Energiebereichs oberhalb der Ionisationsschwelle I_p zu sehen ist, entsteht dadurch ein spektraler Überlappbereich, der von beiden Zwischenniveaus aus erreicht werden kann. In der quantenmechanischen Beschreibung tragen beide möglichen Wege zu den Amplituden der Endzustände mit Gesamtenergie ϵ in diesem Überlappbereich bei, und aus den unterschiedlichen akkumulierten Phasen entlang der beiden Wege ergibt sich durch Interferenz eine Oszillation in der Übergangswahrscheinlichkeit, wenn die Verzögerung τ kontinuierlich verändert wird. Die Frequenz dieser Oszillation entspricht gerade der Energiedifferenz der beteiligten Zwischenzustände ϕ_i , und das Phänomen wird als Quantenschwebung bezeichnet [9]. In solchen Energiebereichen des Ionisationskontinuums, die nur von einem der beiden Zwischenniveaus aus erreicht werden können, tritt die entsprechende Quantenschwebung demzufolge nicht auf. Dieser Sachverhalt ist in der eingesetzten Grafik in Abbildung 4.1 dargestellt.

In der vorliegenden Arbeit wird nun eine Erweiterung dieses Modells aufgestellt, welche zusätzlich noch einen weiteren atomaren Zustand ϕ_1 betrachtet. Dieser liegt energetisch unter den im ersten Anregungsschritt bevölkerten Zwischenniveaus ϕ_i , und wird durch den Abfragepuls nahezu resonant an die Zwischenzustände gekoppelt. Diese Kopplung hat einen Einfluss auf die energetische Lage der Zwischenniveaus und deren Besetzung zum Zeitpunkt der Ionisation, was sich als Änderung der spektralen Amplitudenverteilung

der einzelnen Quantenschwebungen manifestiert. Da die Kopplung jedoch erst während der Ionisation auftritt, die Frequenzen der Quantenschwebungen aber durch die ungestörte Propagation des Wellenpakets vor Ankunft des Abfragepulses bestimmt werden, bleiben diese von der Kopplung unbeeinflusst. Die Stärke der Kopplung, welche die genaue Ausprägung der einzelnen Quantenschwebungen festlegt, kann über die Intensität des Abfragepulses eingestellt werden.

4.2 Theoretisches Modell zur Beschreibung der Quantenschwebungen

Im Folgenden wird eine quantenmechanische Beschreibung des untersuchten Ionisationsprozesses gegeben, in dem sich die Quantenschwebungen manifestieren. Ausgehend von der exakten Übergangsamplitude des Systems aus dem Grundzustand in den final erreichten Endzustand werden Näherungen und Annahmen diskutiert, die auf die vorliegende Situation angepasst sind, und die mathematische Komplexität reduzieren. Schließlich wird die physikalische Bedeutung der ermittelten Gleichungen analysiert.

4.2.1 Allgemeine Betrachtungen

Ausgangspunkt ist die Betrachtung eines atomaren Systems unter dem Einfluss eines oder mehrerer Lichtfelder, welches durch den zeitabhängigen Hamiltonoperator $H(t)$ beschrieben wird. Der Grundzustand des ungestörten Systems vor der Wechselwirkung mit den Lichtfeldern wird mit ϕ_0 , der ebenfalls ungestörte Endzustand aus Ion und freiem Elektron zu einem Zeitpunkt t nach Abschalten aller externen Felder mit $\phi_{(\lambda,\epsilon)}$ bezeichnet. Der Parameter ϵ stellt hier die Gesamtenergie des Systems im Endzustand dar, während λ eventuelle weitere Quantenzahlen repräsentiert. Die Berechnung der Übergangsamplitude $a_{(\lambda,\epsilon)}(t)$ aus ϕ_0 nach $\phi_{(\lambda,\epsilon)}$ erfolgt dann mittels des zu $H(t)$ gehörenden Zeitentwicklungsoperators $U(t, 0)$:

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(t) = \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | U(t, 0) | \phi_0 \rangle. \quad (4.1)$$

Ist der Hamiltonoperator in der Form $H(t) = H_0(t) + V(t)$ separierbar, lässt sich der zugehörige Zeitentwicklungsoperator $U(t, 0)$ bei Verwendung von atomaren Einheiten gemäß folgender Integralgleichung schreiben [41, 42]:

$$U(t, 0) = U_0(t, 0) - i \int_0^t dt' U(t, t') V(t') U_0(t', 0). \quad (4.2)$$

$U_0(t, 0)$ stellt hier den $H_0(t)$ zugeordneten Zeitentwicklungsoperator dar. In Gleichung (4.1) eingesetzt ergibt sich

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(t) = \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | U_0(t, 0) | \phi_0 \rangle - i \int_0^t dt' \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | U(t, t') V(t') U_0(t', 0) | \phi_0 \rangle. \quad (4.3)$$

Um die Wirkung des IR-Pulses auf die inneratomare Dynamik angemessen beschreiben zu können, wird die Zerlegung in Gleichung (4.2) ein weiteres Mal angewendet, diesmal auf den Operator $U(t, t')$ in Gleichung (4.3). Die hierbei zugrunde liegende Separierung

des Hamiltonoperators wird mit $H(t) = \tilde{H}_0(t) + \tilde{V}(t)$ bezeichnet. Damit ergibt sich für die Übergangsamplitude

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(t) = \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | U_0(t,0) | \phi_0 \rangle - i \int_0^t dt' \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | \tilde{U}_0(t,t') V(t') U_0(t',0) | \phi_0 \rangle - \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | U(t,t'') \tilde{V}(t'') \tilde{U}_0(t'',t') V(t') U_0(t',0) | \phi_0 \rangle. \quad (4.4)$$

$\tilde{U}_0(t,0)$ ist hier der zu $\tilde{H}_0(t)$ gehörende Zeitentwicklungsoperator. Die Beziehung in Gleichung (4.4) kommt noch ohne Näherungen aus, und ist somit exakt.

4.2.2 Herleitung einer Näherung für die Übergangsamplitude

Um die Übergangsamplitude $a_{(\lambda,\epsilon)}(t)$ für den in Abschnitt 4.1 skizzierten Fall unter Einwirkung eines XUV-Pump- und eines IR-Abfragepulses explizit berechnen zu können, werden einige Näherungen vorgenommen. Zunächst wird unter Anwendung der Dipolnäherung für Licht-Materie-Wechselwirkung die erste Zerlegung des Hamiltonoperators als

$$H(t) = H_0 + \vec{F}_x(t) \vec{d} + \vec{F}_{ir}(t) \vec{d} \quad (4.5)$$

gewählt. H_0 ist hierbei der Hamiltonoperator des ungestörten atomaren Systems, $\vec{F}_x(t)$ und $\vec{F}_{ir}(t)$ sind die zeitabhängigen elektrischen Felder jeweils des XUV- und des IR-Pulses, und \vec{d} stellt den Dipoloperator dar. Der Wechselwirkungsanteil $V(t)$ in Gleichung (4.4) ist dann durch $V(t) = \vec{F}_x(t) \vec{d} + \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}$ gegeben. Mit dieser Wahl verschwindet der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.4), da die hier auftretenden Zustände jeweils Eigenzustände des selben (ungestörten) Hamiltonoperators sind.

Für die zweite Zerlegung werden zunächst die beiden Projektoren P und Q eingeführt. P projiziert dabei auf denjenigen Unterraum, der von den angeregten Zwischenzuständen $\phi_i, \{i = 2, \dots, n\}$ aufgespannt wird, und Q auf den dazu orthogonalen Unterraum. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems kann dann als

$$H(t) = P H(t) P + P H(t) Q + Q H(t) P + Q H(t) Q \quad (4.6)$$

geschrieben werden, und die zweite Zerlegung wird so gewählt, dass $\tilde{H}_0(t) = P H(t) P$ und $\tilde{V}(t) = P H(t) Q + Q H(t) P + Q H(t) Q$ gelten. Mit dieser Wahl nun kann auch das erste Integral in Gleichung (4.4) vernachlässigt werden, da es im Wesentlichen einen direkten Ein-Photon-Übergang in das Kontinuum beschreibt. In der vorliegenden Situation haben die verwendeten Lichtpulse keine spektralen Anteile, die solch einen Übergang erlauben würden. Gleichung (4.4) vereinfacht sich damit zu

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(t) \approx - \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' e^{-iE_0 t'} \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | U(t,t'') \tilde{V}(t'') \tilde{U}_0(t'',t') V(t') | \phi_0 \rangle. \quad (4.7)$$

E_0 ist hier die Energie des ungestörten Grundzustands ϕ_0 .

Der nächste Schritt setzt voraus, dass in dem Anregungsschritt, der durch $V(t')$ beschrieben wird, nur der XUV-Anteil signifikant beiträgt. In der in Abbildung 4.1 dargestellten Situation ist dies der Fall, wenn die Intensität des IR-Abfragepulses klein genug ist, um Multiphotonen-Anregung ausschließen zu können. Dies sei als Bedingung für die

Gültigkeit des Modells angenommen, und der von $\vec{\mathbf{F}}_{ir}(t')$ beschriebene Anteil in $V(t')$ wird vernachlässigt. Weiterhin wird angenommen, dass die IR-Intensität auch so gering ist, dass die Kontinuumszustände $\phi_{(\lambda,\epsilon)}$ von den Laserpulsen unbeeinflusst sind. Für den exakten Zeitentwicklungsoperator $U(t, t')$ in Gleichung (4.7) kann dann derjenige des ungestörten Systems, $U_0(t, t')$, eingesetzt werden. Mit diesen Näherungen wird die Übergangsamplitude zu:

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(t) \approx - \sum_{i=2}^n \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' e^{i\epsilon(t''-t)-iE_0 t'} \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | \tilde{V}(t'') \tilde{U}_0(t'', t') | \phi_i \rangle [\vec{\mathbf{F}}_x(t') \vec{\mathbf{d}}_{i,0}]. \quad (4.8)$$

In diesem Schritt wurde eine Summe über die angeregten Zwischenzustände ϕ_i eingefügt. Die $\vec{\mathbf{d}}_{i,0}$ stellen hier die Dipolmatrixelemente zwischen dem Grundzustand ϕ_0 und diesen Zwischenzuständen dar:

$$\vec{\mathbf{d}}_{i,0} = \langle \phi_i | \vec{\mathbf{d}} | \phi_0 \rangle. \quad (4.9)$$

Die letzte Näherung schließlich basiert darauf, dass für den Ionisationsschritt ausschließlich der IR-Puls verantwortlich ist, und somit in dem Wechselwirkungsanteil $\tilde{V}(t'')$ der XUV-Beitrag vernachlässigt werden kann. Durch Einfügen einer weiteren Summe über alle angeregten Zwischenzustände ϕ_j kann die Übergangsamplitude $a_{(\lambda,\epsilon)}(t)$ dann als

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(t) \approx - \sum_{i,j=2}^n \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' e^{i\epsilon(t''-t)-iE_0 t'} [\vec{\mathbf{F}}_{ir}(t'') \vec{\mathbf{d}}_{(\lambda,\epsilon),j}] [\vec{\mathbf{F}}_x(t') \vec{\mathbf{d}}_{i,0}] \langle \phi_j | \tilde{U}_0(t'', t') | \phi_i \rangle. \quad (4.10)$$

geschrieben werden. Analog zu Gleichung (4.9) stellen hier die

$$\vec{\mathbf{d}}_{(\lambda,\epsilon),j} = \langle \phi_{(\lambda,\epsilon)} | \vec{\mathbf{d}} | \phi_j \rangle \quad (4.11)$$

die Dipolmatrixelemente zwischen den gebundenen, angeregten Zwischenzuständen ϕ_j und den Kontinuums-Zuständen $\phi_{(\lambda,\epsilon)}$ dar.

4.2.3 Analyse der physikalischen Bedeutung

Gleichung (4.10) beschreibt die Übergangsamplitude für den Fall einer Sequenz aus einem schwachen XUV- und einem moderat intensiven IR-Puls mit beliebigen Pulsformen. Die vorliegende, in Abbildung 4.1 dargestellte Situation ermöglicht allerdings noch weitere Vereinfachungen, die es erlauben, Gleichung (4.10) in eine instruktivere Form zu bringen. Unter der Annahme dass der XUV-Puls nur in dem Zeitintervall von $t = 0$ bis $t = T_x$ wirkt, und der IR-Puls von $t = \tau$ bis $t = \tau + T_{ir}$, wobei $\tau > T_x$ gelte, kann die Übergangsamplitude $a_{(\lambda,\epsilon)}(t)$ für einen Zeitpunkt nach Abschalten der Pulse als

$$a_{(\lambda,\epsilon)}(\tau + T_{ir}) \approx -e^{-i\epsilon T_{ir}} \sum_{i=2}^n e^{-iE_i \tau} A_i(\lambda, \epsilon) \quad (4.12)$$

geschrieben werden. Darin tauchen die neu definierten Funktionen

$$A_i(\lambda, \epsilon) := [\vec{\mathbf{F}}_x(E_i - E_0) \vec{\mathbf{d}}_{i,0}] \sum_{j=2}^n \int_{\tau}^{\tau+T_{ir}} dt e^{i\epsilon(t-\tau)} [\vec{\mathbf{F}}_{ir}(t) \vec{\mathbf{d}}_{(\lambda,\epsilon),j}] \langle \phi_j | \tilde{U}_0(t, \tau) | \phi_i \rangle \quad (4.13)$$

auf. Hierin wiederum stellt

$$\tilde{\mathbf{F}}_x(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \vec{\mathbf{F}}_x(t) \quad (4.14)$$

die Fouriertransformierte des XUV-Pulses $\vec{\mathbf{F}}_x(t)$ dar, die in Gleichung (4.13) an den Übergangsenergien $\omega_i = E_i - E_0$ aus dem Grundzustand ϕ_0 in die jeweiligen Zwischenzustände ϕ_i ausgewertet wird. Da alle diese Gleichungen im atomaren Einheitsystem aufgestellt wurden, haben hier Energien und Kreisfrequenzen die gleiche Dimension. Obwohl in den Integrationsgrenzen in Gleichung (4.13) die Verzögerung τ auftaucht, hängt der Wert des Integrals nicht von τ ab, da sich alle zeitabhängigen Funktionen im Integranden auch mit τ verschieben. Die Abhängigkeit der Übergangsamplitude von τ ist allein durch die Exponentialfunktionen $e^{-iE_i\tau}$ in Gleichung (4.12) gegeben.

Ausgehend von der Übergangsamplitude in Gleichung (4.12) lässt sich das resultierende Photoelektronenspektrum $Y(\tau, \epsilon)$ als Funktion der Verzögerung τ und der Endzustandsenergie ϵ berechnen:

$$Y(\tau, \epsilon) = \sum_{\lambda} \left| a_{(\lambda, \epsilon)}(\tau + T_I) \right|^2 \approx \sum_{\lambda} \sum_{i, j=2}^n e^{-i(E_j - E_i)\tau} A_i(\lambda, \epsilon) A_j^*(\lambda, \epsilon). \quad (4.15)$$

Für $i \neq j$ treten hierin die Quantenschwebungen als mit der Verzögerung τ oszillierende Exponentialfunktionen auf. Die Kreisfrequenzen dieser Schwebungen ergeben sich gerade zu $\Omega_{ij} = (E_j - E_i)$, entsprechen also den Differenzenergien der beteiligten Zwischenzustände. Die Summe über i und j in Gleichung (4.15) hat die Form einer Fourierreihe. Jeder auftretenden Quantenschwebung wird hier ein Fourierkoeffizient $A_i(\lambda, \epsilon) A_j^*(\lambda, \epsilon)$ zugeordnet, der aus den Amplituden in Gleichung (4.13) zusammengesetzt ist. Die Fourierkoeffizienten sind hier Funktionen der Energie ϵ des betrachteten Endzustands.

Der Ausdruck $\langle \phi_j | \tilde{U}_0(t, \tau) | \phi_i \rangle$ in Gleichung (4.13) beschreibt die Dynamik in den angeregten Zuständen $\phi_i, \{i = 1, \dots, n\}$, welche durch das externe Feld des IR-Laserpulses getrieben wird. Hierüber können die Amplituden $A_i(\lambda, \epsilon)$ variiert werden, was eine Änderung der Fourierkoeffizienten der einzelnen Quantenschwebungen nach sich zieht. Der Zeitentwicklungsoperator $\tilde{U}_0(t, \tau)$ ist dabei dem Hamiltonoperator $\tilde{H}_0(t)$ zugeordnet. Da in der vorliegenden Situation im Wesentlichen nur der IR-Laserpuls für diese Dynamik verantwortlich ist, kann $\tilde{H}_0(t)$ durch

$$\tilde{H}_0(t) = P H(t) P \approx P \left[H_0 + \vec{\mathbf{F}}_{ir}(t) \vec{\mathbf{d}} \right] P \quad (4.16)$$

angenähert werden. Im Fall geringer IR-Intensität, so dass zwar Ionisation, aber keine wesentliche Kopplung der gebundenen Zustände auftritt, werden die Matrixelemente von $\tilde{U}_0(t, \tau)$ auf deren ungestörte Werte reduziert:

$$\langle \phi_j | \tilde{U}_0(t, \tau) | \phi_i \rangle = \delta_{ij} e^{-iE_i(t-\tau)}. \quad (4.17)$$

Die Amplituden $A_i(\lambda, \epsilon)$ vereinfachen sich dadurch zu

$$A_i(\lambda, \epsilon) = \left[\vec{\mathbf{F}}_{ir}(\epsilon - E_i) \vec{\mathbf{d}}_{(\lambda, \epsilon), i} \right] \left[\vec{\mathbf{F}}_x(E_i - E_0) \vec{\mathbf{d}}_{i, 0} \right]. \quad (4.18)$$

$\vec{\mathbf{F}}_{ir}(\omega)$ ist dabei analog zu Gleichung (4.14) die Fouriertransformierte des IR-Pulses, die hier an den Übergangsenergien von einem gebundenen Zustand mit Energie E_i in einen

Kontinuumszustand mit Energie ϵ ausgewertet wird. Quantenschwebungen im Photoelektronenspektrum mit der Kreisfrequenz $\Omega_{ij} = (E_j - E_i)$ treten in diesem Fall nur bei solchen Energien ϵ auf, für die das Produkt $|\tilde{\mathbf{F}}_{ir}(\epsilon - E_i)| |\tilde{\mathbf{F}}_{ir}(\epsilon - E_j)|$ von Null verschieden ist. Diese Bedingung entspricht genau der in Abbildung 4.1 dargestellten Anforderung, dass die spektrale Breite des IR-Pulses größer als der Energieabstand der Zwischenzustände ϕ_i sein muss, so dass bei der Ionisation ein Überlappbereich im Kontinuum entsteht. Dies ist auch gleichzeitig äquivalent zu der Forderung, dass die Pulsdauer des IR-Pulses kürzer als die in den Zwischenzuständen ablaufende Dynamik sein muss.

Wenn der Einfluss des IR-Laserpulses auf die inneratomare Dynamik größer wird, können Effekte wie die AC-Stark Verschiebung oder Besetzungsumverteilungen auftreten. Diese werden dann durch die Matrixelemente von $\tilde{U}_0(t, \tau)$ beschrieben, und über die Amplituden $A_i(\lambda, \epsilon)$ nach Gleichung (4.15) auf die Fourierkoeffizienten der einzelnen Quantenschwebungen im Photoelektronenspektrum abgebildet. Diese wiederum sind daher nicht nur eine Funktion der Energie ϵ des Endzustands, sondern auch der Intensität des IR-Pulses. Die durch die getriebene, inneratomare Dynamik verursachten Effekte treten in einem Intensitätsbereich des IR-Pulses auf, der keine einfache Beschreibung der Vorgänge durch die Störungsnäherung mehr zulässt. Durch sorgfältige Analyse der Veränderungen in der Ausprägung der Quantenschwebungen ist es nun aber möglich, Informationen über die ablaufende Dynamik des angeregten Wellenpakets im moderat-intensiven Laserfeld zu erhalten.

4.3 Implementierung des Modells in einer Computersimulation

Das in Abschnitt 4.2 aufgestellte Modell wurde mit der Software *Mathematica*[®] 7 implementiert um die Abhängigkeit der Ausprägung der Quantenschwebungen von der Intensität des IR-Pulses zu berechnen. Der in dem Modell nicht durch Näherungen beschriebene Aspekt der Dynamik in den gebundenen atomaren Zuständen im Feld des IR-Pulses wurde dabei numerisch berechnet.

4.3.1 Übertragung der experimentellen Parameter in die Simulation

Der in den Experimenten in Abschnitt 4.4 verwendete XUV-Puls besteht aus mehreren Harmonischenordnungen. Der Anteil der 13. Ordnung mit einer zentralen Photonenenergie von 20,41 eV liegt dabei spektral $\approx 1,15$ eV unterhalb der Ionisationsschwelle von Neon ($I_P = 21,56$ eV), und damit in dem Bereich, aus dem hochangeregte Zustände des Neon mit einem weiteren IR-Photon der Energie 1,57 eV ionisiert werden können. Die spektrale Halbwertsbreite der 13. Harmonischen von $\approx 0,4$ eV ermöglicht es, unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge, insgesamt vier angeregte Zustände signifikant zu besetzen. Zur besseren Übersichtlichkeit werden diese hier mit den Kurzbezeichnungen 2–5 durchnummeriert. Ihre genauen Konfigurationsterme, sowie die jeweiligen Anregungsenergien, sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Für tiefer liegende Zustände, an welche die angeregten Zwischenzustände dem Modell nach gekoppelt werden können, kommen nur solche in Frage, die durch einen dipol-erlaubten Übergang von den oberen Zuständen aus erreichbar sind. Die Zwischenzustände haben alle einen Gesamtdrehimpuls von $J = 1$. Die Quantisierungsachse wird parallel zu

Kurzform	Konfiguration	Term	J	Energie [eV]
1	$2s^2 2p^5 \left({}^2P_{1/2}^o \right) 3p$	${}^2 [1/2]^o$	0	18.966
2	$2s^2 2p^5 \left({}^2P_{3/2}^o \right) 5s$	${}^2 [3/2]^o$	1	20.571
3	$2s^2 2p^5 \left({}^2P_{1/2}^o \right) 5s$	${}^2 [1/2]^o$	1	20.663
4	$2s^2 2p^5 \left({}^2P_{3/2}^o \right) 4d$	${}^2 [1/2]^o$	1	20.702
5	$2s^2 2p^5 \left({}^2P_{3/2}^o \right) 4d$	${}^2 [3/2]^o$	1	20.709

Tabelle 4.1: Konfigurationsterme und Anregungsenergien der beteiligten gebundenen Zustände in Neon [43]. Im Text werden überwiegend die Kurzbezeichnungen 1–5 verwendet. Die Bezeichnung 1 bezieht sich auf den tiefer liegenden Kopplungszustand, 2–5 auf die von dem XUV-Puls angeregten Zwischenzustände.

der Polarisation des XUV-Pulses gewählt, so dass dann $m_J = 0$ gilt. Da die Polarisation des IR-Pulses ebenfalls parallel dazu steht, gilt für einen Dipolübergang die Auswahlregel $\Delta m_J = 0$. Somit müssen also auch alle in Frage kommenden Kopplungszustände $m_J = 0$ aufweisen. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ können nur Zustände mit einem Gesamtdrehimpuls von $J = 0$ oder $J = 2$ erreicht werden [44]. Insgesamt fünf Zustände erfüllen diese Anforderung, jedoch nur bei einem davon liegt die Energiedifferenz zu den Zuständen 2–5 innerhalb des Spektrums des IR-Pulses. Dieser Zustand wird mit der Kurzbezeichnung 1 versehen, und ist ebenfalls in Tabelle 4.1 aufgeführt. In der Simulation werden nur diese 5 gebundenen Zustände berücksichtigt.

Für den zeitlichen Verlauf der Amplitude der oszillierenden Feldstärke des IR-Pulses wird eine $\sin^2(t)$ -Form angenommen. Im Gegensatz zu anderen, oft verwendeten Modellfunktionen wie $\text{sech}(t)$ oder $\exp(-t^2)$ hat diese Funktion Nulldurchgänge, die als definierte Anfangs- und Endzeitpunkte des Pulses gewählt werden können. Das vereinfacht die Verwendung in dem in Abschnitt 4.2 aufgestellten Modell. Zudem kann so auch eine Funktion konstruiert werden, die an diesen Punkten noch differenzierbar ist, was das Entstehen von Artefakten in der numerischen Simulation verhindert. Für die in den Gleichungen auftauchende Feldstärke des IR-Pulses wird daher

$$\vec{F}_{ir}(t) = \vec{e}_{ir} \sin^2\left(\frac{\pi(t-\tau)}{T_{ir}}\right) \cos(\omega_{ir}(t-\tau)), \quad t \in [\tau, \tau + T_{ir}] \quad (4.19)$$

angenommen. T_{ir} ist darin die Dauer des Pulses und ω_{ir} die Kreisfrequenz des Lichtfelds. Experimentell wurde die Pulsdauer des verwendeten IR-Lasersystems über die Halbwertsbreite des Intensitätsverlaufs mit einem Autokorrelator zu 25 fs bestimmt. Da die Intensität proportional zum Quadrat der Feldstärke in Gleichung (4.19) ist, entspricht dies einem Wert für T_{ir} von 68 fs.

4.3.2 Algorithmus zur numerischen Berechnung der Dynamik

Durch die Kopplung der angeregten, gebundenen Zustände ϕ_i untereinander durch die Wirkung des IR-Pulses wird die Zeitentwicklung des angeregten Wellenpakets verändert. Diese Dynamik wird in dem Modell durch die Matrixelemente von $\tilde{U}_0(t, \tau)$ beschrieben,

lässt sich aber nicht analytisch berechnen, und ist in dem hier aufgestellten Modell auch nicht durch Näherungen zugänglich. Sie wird daher numerisch berechnet. Ausgangspunkt ist die Betrachtung des Zeitentwicklungsoperators $\tilde{U}_0(t, \tau)$ und der zeitabhängigen Schrödingergleichung,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \tilde{U}_0(t, \tau) = \tilde{H}_0(t) \tilde{U}_0(t, \tau), \quad (4.20)$$

welcher $\tilde{U}_0(t, \tau)$ genügen muss. Die konkrete Berechnung ist im folgenden Abschnitt 4.3.3 ausgeführt. Um diese zu vereinfachen wird dort die zunächst unbekannte Matrix \tilde{U}_0 mit einer gegebenen Transformationsmatrix $T(t)$ gemäß

$$\tilde{U}_0(t, \tau) = T(t) B(t, \tau) \quad (4.21)$$

substituiert. Durch Einsetzen in Gleichung (4.20) ergibt sich dann für die Matrix $B(t, \tau)$ die Differenzialgleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} B(t, \tau) = \underbrace{T^{-1}(t) \left(\tilde{H}_0(t) T(t) - i \frac{\partial}{\partial t} T(t) \right)}_{:=M(t)} B(t, \tau). \quad (4.22)$$

Diese Differentialgleichung für $B(t, \tau)$ wird anschließend in der Simulation mit den Anfangsbedingungen $B(\tau, \tau) = \mathbf{I}$ und $T(\tau) = \mathbf{I}$, sowie einer Schrittweite δt numerisch gelöst. \mathbf{I} stellt hier die Einheitsmatrix dar. Dazu werden zunächst $B(t, \tau)$ und $B(t + \delta t, \tau)$ durch eine Reihenentwicklung um $B(t + \frac{\delta t}{2}, \tau)$ bis zur ersten Ordnung angenähert, und durch Einsetzen von Gleichung (4.22) umgeformt:

$$B(t, \tau) \approx B\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) - \frac{\partial}{\partial t} B\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \frac{\delta t}{2} = \left[\mathbf{I} + i \frac{\delta t}{2} M\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right] B\left(t + \frac{\delta t}{2}, \tau\right) \quad (4.23)$$

$$B(t + \delta t, \tau) \approx B\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{\partial}{\partial t} B\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \frac{\delta t}{2} = \left[\mathbf{I} - i \frac{\delta t}{2} M\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right] B\left(t + \frac{\delta t}{2}, \tau\right). \quad (4.24)$$

Da die Matrix M in jedem Fall selbstadjungiert ist, kann $\left[\mathbf{I} + i \frac{\delta t}{2} M\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right]$ stets invertiert werden. Aus Gleichung (4.23) folgt dann

$$B\left(t + \frac{\delta t}{2}, \tau\right) \approx \left[\mathbf{I} + i \frac{\delta t}{2} M\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right]^{-1} B(t, \tau), \quad (4.25)$$

und durch Einsetzen in Gleichung (4.24) ergibt sich schließlich die Gleichung für die numerische Berechnung eines Zeitschritts $t \rightarrow t + \delta t$ zu:

$$B(t + \delta t, \tau) \approx \left[\mathbf{I} - i \frac{\delta t}{2} M\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right] \left[\mathbf{I} + i \frac{\delta t}{2} M\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right]^{-1} B(t, \tau). \quad (4.26)$$

Durch dieses Verfahren ist gewährleistet, dass die Eigenschaft der Unitarität der Matrix erhalten bleibt [45].

4.3.3 Numerische Berechnung der Dynamik in den Zwischenzuständen

Für die Kopplung der Zustände 2–5 an den Zustand 1 ist nach Gleichung (4.16) ausschließlich der IR-Puls verantwortlich. Die Kopplungen der Zustände 2–5 untereinander werden vernachlässigt, da der IR-Laserpuls nicht in Resonanz mit den vergleichsweise kleinen Energiedifferenzen dieser Zustände ist. Die Dynamik des Systems in den 5 relevanten Zuständen wird daher durch folgende Hamiltonsche Matrix beschrieben:

$$\tilde{H}_0(t) = \begin{pmatrix} E_1 & \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{1,2} & \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{1,3} & \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{1,4} & \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{1,5} \\ \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{2,1} & E_2 & 0 & 0 & 0 \\ \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{3,1} & 0 & E_3 & 0 & 0 \\ \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{4,1} & 0 & 0 & E_4 & 0 \\ \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{5,1} & 0 & 0 & 0 & E_5 \end{pmatrix}. \quad (4.27)$$

Um die Berechnung zu vereinfachen, ist es vorteilhaft, die Diagonalelemente der Hamiltonschen Matrix $M(t)$ in Gleichung (4.22) verschwinden zu lassen. Dazu wird $\tilde{U}_0(t, \tau)$ nach Gleichung (4.21) mit $T B(t, \tau)$ substituiert. Die verwendete Transformationsmatrix $T(t)$ ist

$$T(t) = \begin{pmatrix} e^{-iE_1(t-\tau)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-iE_2(t-\tau)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-iE_3(t-\tau)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-iE_4(t-\tau)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-iE_5(t-\tau)} \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

Die Matrix $M(t)$ hat dann die Form

$$M(t) = \begin{pmatrix} 0 & M_{1,2}(t) & M_{1,3}(t) & M_{1,4}(t) & M_{1,5}(t) \\ M_{2,1}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M_{3,1}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M_{4,1}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ M_{5,1}(t) & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.29)$$

wobei die von Null verschiedenen Elemente durch

$$M_{i,j}(t) = \vec{F}_{ir}(t) \vec{d}_{i,j} e^{i\Delta_{ij}(t-\tau)} \quad (4.30)$$

gegeben sind. Hierin bezeichnet $\Delta_{ij} = E_i - E_j$ die Energiedifferenz der Zustände i und j . Wird nun für die IR-Laserfeldstärke $\vec{F}_{ir}(t)$ der Ansatz aus Gleichung (4.19) eingesetzt, und die dort auftretende Kosinusfunktion gemäß

$$\cos(\omega_{ir}t) = \frac{1}{2} \left(e^{i\omega_{ir}t} + e^{-i\omega_{ir}t} \right) \quad (4.31)$$

in Exponentialfunktionen konvertiert, so wird Gleichung (4.30) zu

$$M_{i,j}(t) = \frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{\pi(t-\tau)}{T_{ir}} \right) \vec{e}_{ir} \vec{d}_{i,j} \left(e^{i(\Delta_{ij}+\omega_{ir})(t-\tau)} + e^{i(\Delta_{ij}-\omega_{ir})(t-\tau)} \right). \quad (4.32)$$

Da nur die nahezu resonanten Kopplungen beachtet wurden, liegen die Energiedifferenzen Δ_{ij} alle in der Nähe der IR-Photonenenergie ω_{ir} . Daher stellen die beiden Exponentialfunktionen in Gleichung (4.32) stets einen schnell und einen langsam oszillierenden Anteil dar. Welcher der beiden Terme schnell, und welcher langsam oszilliert, hängt vom Vorzeichen von Δ_{ij} ab. In den maßgeblichen Integralen mitteln sich die schnell oszillierenden Anteile weitestgehend weg, so dass sie hier vernachlässigt werden können. Diese in der Atomphysik gebräuchliche Näherung wird üblicherweise mit dem englischen Ausdruck „rotating-wave-approximation“ (RWA) bezeichnet.

Mit der so vereinfachten Matrix $M(t)$ konnte Gleichung (4.22) mit Hilfe von Gleichung (4.26) unter Verwendung von *Mathematica*[®] 7 schrittweise numerisch gelöst werden. Die Größe der Zeitschritte δt wurde dazu mit 2 fs klein gegenüber den kürzesten auftretenden Periodendauern in den oszillierenden Exponentialfunktionen von $(2\pi)/(\Delta_{51} - \omega_{ir}) \approx 30$ fs gewählt.

4.3.4 Berechnung der Amplituden der Quantenschwebungen

Gemäß Gleichung (4.15) wird in der theoretischen Beschreibung die Amplitude einer Quantenschwebung mit der Frequenz, die der Energiedifferenz Δ_{ij} entspricht, als Absolutwert des zugeordneten Fourier-Koeffizienten $A_i(\lambda, \epsilon) A_j^*(\lambda, \epsilon)$ bestimmt. Neben den numerisch ermittelten Werten der Matrixelemente von $\tilde{U}_0(t, \tau)$ müssen auch sämtliche anderen auftretenden Größen bestimmt werden, um die Quantenschwebungsamplituden simulieren zu können. Für die Dipolmatrixelemente $\vec{d}_{(\lambda, \epsilon), j}$ von den Zwischenzuständen ins Kontinuum sind dafür keinerlei Angaben in der Literatur zu finden. Für diese wurden daher nachdem alle anderen Parameter festgelegt waren Testwerte eingesetzt, um zu überprüfen, ob die derart simulierten Quantenschwebungsamplituden die experimentell gefundenen erklären können. Um den Umfang an zu überprüfenden Werten möglichst klein zu halten, wurde eine Einschränkung auf reelle Werte der Matrixelemente vorgenommen. Darüber hinaus wurde davon ausgegangen, dass sich die Elemente für die (5s)-Zustände ($j = 2, 3$) und die (4d)-Zustände ($j = 4, 5$) jeweils nicht unterscheiden. Auch eine denkbare explizite Abhängigkeit der Werte der Matrixelemente von den Parametern ϵ und λ wurde vernachlässigt. Da die Simulation keine quantitativen Voraussagen treffen kann, und für qualitative Aussagen nur das relative Verhältnis der Dipolmatrixelemente ausschlaggebend ist, wurde der Wert für die Matrixelemente für die Ionisation aus den (5s)-Zuständen willkürlich auf +1,0 gesetzt. Die plausibelsten Ergebnisse ergaben sich dann, wenn der Wert für die (4d)-Zustände mit -1,3 angenommen wurde.

Für den Feldstärkenverlauf des IR-Pulses $\vec{F}_{ir}(t)$ wurde wie bereits zuvor der Ansatz aus Gleichung (4.19) gemacht. Erneut wurde auch hier die Kosinus-Funktion nach Gleichung (4.31) in Exponentialfunktionen umgewandelt. Werden nun in Gleichung (4.13) statt der Elemente der Matrix $\tilde{U}_0(t, \tau)$ die numerisch berechneten Elemente der Matrix $B(t, \tau)$ eingesetzt, muss zusätzlich noch die Transformationsmatrix $T(t)$ vorangestellt werden. Dies bedeutet dann, dass jede Zeile von $B(t, \tau)$ noch mit $e^{-iE_i(t-\tau)}$ multipliziert wird. Für jeden Wert des Index i lassen sich dann alle auftauchenden Exponentialfunktionen für den Ionisationsschritt im Integranden zusammenfassen. Hier wird wieder von der RWA Gebrauch gemacht, um den schnell oszillierenden Teil ($e^{i(\epsilon - E_i + \omega_{ir})(t-\tau)}$) zu vernachlässigen. Da dieses Modell nur qualitative Aussagen treffen kann, können konstante Faktoren

i, j	$gf(i, j)$	Δ_{ij} [Ry]	$ \vec{d}_{i,j} $ [a.u.]
1, 2	$4,58 \cdot 10^{-3}$	0,118	0,34
1, 3	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,125	0,42
1, 4	$5,04 \cdot 10^{-3}$	0,128	0,34
1, 5	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,128	0,58

Tabelle 4.2: Die Oszillatorstärken $gf(i, j)$ für die Übergänge zwischen den Zuständen i und j sind aus [46] übernommen. Diese sind über $gf(i, j) = \frac{1}{3} |E_i - E_j| |\vec{d}_{i,j}|^2$ mit dem Betrag der Dipolmatrixelemente $\vec{d}_{i,j}$ verknüpft. Die Maßeinheit der hier einzusetzenden Energiedifferenzen Δ_{ij} ist Rydberg (Ry)¹ die Matrixelemente ergeben sich dann in atomaren Einheiten.

ebenfalls ignoriert werden. Gleichung (4.13) bekommt damit die Form

$$A_i(\lambda, \epsilon) = \left[\tilde{\mathbf{F}}_x(E_i - E_0) \vec{d}_{i,0} \right] \sum_{j=2}^n \int_{\tau}^{\tau+T_{ir}} dt \left(e^{i(\epsilon - E_i - \omega_{ir})(t-\tau)} \right) \vec{e}_{ir} \vec{d}_{(\lambda, \epsilon), j} \langle \phi_j | B(t, \tau) | \phi_i \rangle. \quad (4.33)$$

Für die benötigten Dipolmatrixelemente des Anregungsschritts $\vec{d}_{i,0}$ können zumindest deren Absolutwerte aus theoretisch ermittelten, tabellierten Werten für die jeweiligen Oszillatorstärken berechnet werden [46]. Lediglich eventuelle Phasen der Matrixelemente gehen durch dieses Vorgehen verloren. Die Auswirkungen des Vorgehens auf die Genauigkeit der Ergebnisse werden in Abschnitt 4.6 diskutiert. Die Literaturwerte für die Oszillatorstärken der relevanten Übergänge, sowie die daraus abgeleiteten Dipolmatrixelemente, sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Schließlich wurden die spektralen Anteile des XUV-Pulses bei den entsprechenden Frequenzen $\tilde{\mathbf{F}}_x(E_i - E_0)$ anhand direkter Ionisationsmessungen mit der 13. Harmonischen an Argon aus Abbildung 4.2(a) abgeschätzt.

Mit diesen Werten konnte nun Gleichung (4.33) für alle angeregten Zustände $i = 1, \dots, 5$ als Funktion der Energie ϵ des Endzustands berechnet werden.

4.3.5 Zusammenfassen der auftretenden Ionisationskanäle

Neben der Gesamtenergie ϵ des Endzustands taucht in Gleichung (4.33) noch der Parameter λ auf, mit dem verschiedene Ionisationskanäle charakterisiert werden. Diese Kanäle führen zu unterscheidbaren Endzuständen, die aber gegebenenfalls gleiche Energie haben können. Die Endzustände werden durch den Gesamtdrehimpuls des zurückbleibenden Ions, den Bahndrehimpuls des Photoelektrons und den Gesamtdrehimpuls des kompletten Systems beschrieben. Zwar ist der Bahndrehimpuls einzelner Elektronen für Mehr-Elektronensysteme wie das Neon-Atom keine gute Quantenzahl mehr, doch trägt in der Regel zu jedem Zustand eine Bahndrehimpulsquantenzahl dominant bei, die dann in der Beschreibung verwendet wird. Da es sich bei dem Übergang aus den Zwischenzuständen 2–5 in einen Endzustand um einen Ein-Photon-Ionisationsvorgang handelt, kann der dominant vorliegende Bahndrehimpuls des Photoelektrons nur p -Charakter haben, wenn

¹1 Ry entspricht der ersten Ionisierungsenergie des Wasserstoffs ($\approx 13,606$ eV)

ϕ_i	Konfiguration	$J = 0$ Endzustände	$J = 2$ Endzustände
2	$(^2P_{3/2})5s [3/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [1/2], (^2P_{1/2})\epsilon p [1/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [3/2], (^2P_{3/2})\epsilon p [5/2],$ $(^2P_{1/2})\epsilon p [3/2]$
3	$(^2P_{1/2})5s [1/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [1/2], (^2P_{1/2})\epsilon p [1/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [3/2], (^2P_{3/2})\epsilon p [5/2],$ $(^2P_{1/2})\epsilon p [3/2]$
4	$(^2P_{3/2})4d [1/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [1/2], (^2P_{1/2})\epsilon p [1/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [3/2], (^2P_{3/2})\epsilon p [5/2],$ $(^2P_{1/2})\epsilon p [3/2], (^2P_{3/2})\epsilon f [3/2],$ $(^2P_{3/2})\epsilon f [3/2], (^2P_{1/2})\epsilon f [5/2]$
5	$(^2P_{3/2})4d [3/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [1/2], (^2P_{1/2})\epsilon p [1/2]$	$(^2P_{3/2})\epsilon p [3/2], (^2P_{3/2})\epsilon p [5/2],$ $(^2P_{1/2})\epsilon p [3/2], (^2P_{3/2})\epsilon f [3/2],$ $(^2P_{3/2})\epsilon f [5/2], (^2P_{1/2})\epsilon f [3/2]$

Tabelle 4.3: Übersicht über alle Endzustände des Gesamtsystems aus Ion und Photoelektron, die von den Zwischenzuständen ϕ_i aus erreicht werden können. Der Gesamtdrehimpuls J des Endzustands kann nur die Werte 0 oder 2 annehmen.

aus den (5s)-Zuständen ionisiert wird (Zustände 2 und 3), bzw. p - oder f -Charakter, wenn der betreffende Zwischenzustand ein (4d)-Zustand war (Zustände 4 und 5). Da die Zwischenzustände nun alle einen Gesamtdrehimpuls von $J = 1$ haben, und die Polarisationen des XUV- und des IR-Pulses parallel zueinander sind, gelten hier die gleichen Einschränkungen wie für die möglichen Kopplungszustände, die in Abschnitt 4.3.1 diskutiert wurden. Die Endzustände können nur $J = 0$ oder $J = 2$ aufweisen [44]. Dadurch ergeben sich für jeden Zwischenzustand mehrere mögliche erreichbare Endzustände, die alle in Tabelle 4.3 aufgelistet sind.

Mit dem in den Experimenten verwendeten Elektronenspektrometer (MBES, siehe Abschnitt 3.4) ist es nur möglich, die kinetische Energie von Photoelektronen zu messen. Für die Simulation wurde nun der Energienullpunkt am Grundzustand des Neon fixiert. Daher berechnet sich die kinetische Energie des Photoelektrons im Kontinuum als $\varepsilon_{kin} = \epsilon - I_p$. Die Drehimpulse der Photoelektronen und der zurückbleibenden Ionen können mit dem MBES nicht unterschieden werden. Ungeachtet dessen sind Endzustände, die sich in diesen Quantenzahlen unterscheiden, aber trotzdem nicht in dem in Abschnitt 4.2 diskutierten Sinn interferenzfähig. Um die Quantenschwebungsamplituden bei einer gegebenen kinetischen Energie ε_{kin} der Photoelektronen zu erhalten, müssen daher gemäß Gleichung (4.15) die Fourierkoeffizienten $A_i(\lambda, \epsilon)A_j^*(\lambda, \epsilon)$ für alle auftretenden Ionisationskanäle λ getrennt berechnet, und anschließend summiert werden. Die gesuchte Amplitude ergibt sich dann als Betrag dieser Summe. Hierbei ist zu beachten, dass das Ionisationspotential I_p in verschiedenen Ionisationskanälen λ unterschiedlich sein kann, und dann die selbe kinetische Energie der Photoelektronen ε_{kin} verschiedenen Gesamtenergien ϵ entspricht. Es können also Photoelektronen mit der selben gemessenen kinetischen Energie ε_{kin} zu Endzuständen mit unterschiedlicher Gesamtenergie ϵ gehören.

In einer ersten, vereinfachenden Annahme wurde die Zahl der beachteten Ionisationskanäle auf zwei begrenzt. Es wurde nur die Unterscheidung zwischen Endzuständen mit

$^2P_{3/2}$ - und $^2P_{1/2}$ -Ionenrumpf gemacht. Dies sind gerade die beiden Kanäle, für die sich die Ionisationspotentiale I_p unterscheiden. Im $\text{Ne}^+ \ ^2P_{3/2}$ -Kanal beträgt es $I_p = 21,565 \text{ eV}$, im $\text{Ne}^+ \ ^2P_{1/2}$ -Kanal sind es $I_p = 21,661 \text{ eV}$. Aus Abbildung 4.2(b) ist ersichtlich, dass die Energiedifferenz der Ionisationspotentiale mit 96 meV kleiner als die Halbwertsbreite des IR-Laserpulses von 130 meV ist. Daher überlappen die Spektren der in beiden Kanälen erzeugten Photoelektronen.

Schließlich ist aus der Literatur bekannt, dass der Drehimpuls des Ionenrumpfs der Zwischenzustände 2–5 relativ gut definiert ist [47, 48]. In der Simulation wird daher davon ausgegangen, dass dieser in dem Ionisationsschritt erhalten bleibt. Das bedeutet, dass bei der Berechnung des $^2P_{3/2}$ -Kanals nur Beiträge aus den Zwischenzuständen mit $^2P_{3/2}$ -Ionenrumpf (2, 4 und 5) beitragen können, und analog für den $^2P_{1/2}$ -Kanal nur Zustand 3 beachtet wird. In der Berechnung wurden die Dipolmatrixelemente für die dieser Überlegung nach verbotenen Übergänge entsprechend auf Null gesetzt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 4.7 dargestellt, und werden in Abschnitt 4.5 ausführlich analysiert.

4.4 Messung der Quantenschwebungen im Experiment

Der in Kapitel 3 beschriebene Aufbau erlaubt es, eine Sequenz aus ultrakurzen XUV- und IR-Pulsen mit präzise kontrollierbarer relativer Verzögerung zu synthetisieren. Wählt man sorgfältig die Zentralfrequenz der Ausgangslaserstrahlung, so lässt sich der erzeugte XUV-Puls derart gestalten, dass er einen signifikanten Anteil im interessierenden Spektralbereich hat. Zusammen mit der Möglichkeit, die kinetische Energie von erzeugten Photoelektronen im MBES zu messen, erlaubt der Aufbau dann die experimentelle Untersuchung von Quantenschwebungen im Photoelektronenspektrum, wie sie in Abschnitt 4.1 skizziert wurden.

4.4.1 Details des verwendeten Aufbaus

Als Basis der Untersuchungen wurde die Strahlung des in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Lasersystems verwendet. Die spektrale Verteilung des damit erzeugten XUV-Pulses wurde durch Photoionisation von Argon bestimmt, und ist in Abbildung 4.2(a) dargestellt. Da das Ionisationspotential von Argon ($I_p = 15,7596 \text{ eV}$) etwa mit der langwelligen Transmissionsgrenze des installierten Aluminiumfilters zusammenfällt, kann mit dieser Methode das gesamte Spektrum des im Experiment verwendeten XUV-Pulses vermessen werden. Zu erkennen ist, dass die 11. Harmonischenordnung bei $\approx 17,3 \text{ eV}$ deutlich geringere Intensität aufweist, als die 13. Ordnung. Dies hat seine Ursache darin, dass die 11. Ordnung noch im Anstiegsbereich der Transmission des Aluminiumfilters liegt (siehe Abbildung 3.4). Die 15. Ordnung ist bereits wieder deutlich schwächer ausgeprägt. Offensichtlich liegt in diesem Bereich der Cutoff der Harmonischerzeugung für die verwendeten Parameter. Die dominante Ordnung H13 ist gerade diejenige, mit der die in Tabelle 4.1 aufgeführten Zwischenzustände 2–5 angeregt werden können. Bei den in Abbildung 4.2(a) zwischen den Ordnungen H11 und H13 scheinbar nachgewiesenen Photoelektronen handelt es sich um Messartefakte, die durch ein Überschwingen des MCP-Detektor-Signals aufgrund der großen Intensität des H13-Signals verursacht wurden.

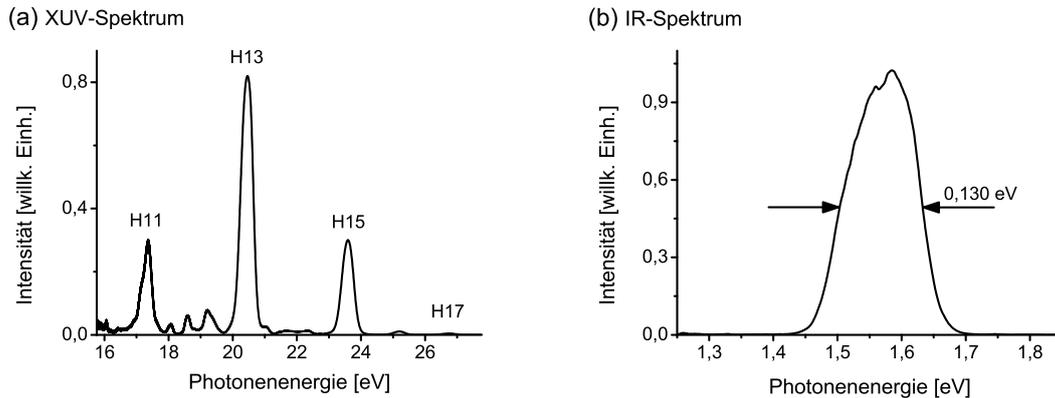


Abbildung 4.2: (a) Spektrale Zusammensetzung des XUV-Pulses, ermittelt durch Photoionisation von Argon. Die jeweils zugeordneten Harmonischenordnungen sind an den einzelnen auftretenden Spitzen angegeben. (b) Spektrale Verteilung des IR-Pulses.

In Abbildung 4.2(b) ist die mit einem Infrarot-Spektrometer gemessene spektrale Verteilung des IR-Pulses dargestellt. Das Spektrum hat eine zentrale Photonenergie von 1,57 eV bei einer Halbwertsbreite von $\approx 0,13$ eV. Die Intensität des IR-Pulses am Wechselwirkungsort im Elektronenspektrometer konnte über eine Blende im Strahlengang im entsprechenden Arm der interferometrischen Pulsverzögerungseinheit variiert werden. Die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen konnte mit den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methoden in einem weiten Bereich von ≈ 1100 fs eingestellt werden.

4.4.2 Identifizierung verschiedener Beiträge zum Photoelektronenspektrum

Die derart präparierte Pulssequenz wurde dazu benutzt, Neon-Atome zu ionisieren, und die kinetische Energie der erzeugten Photoelektronen wurde daraufhin mit dem MBES gemessen. Drei Beispiele solcher Spektren für verschiedene Zeitverzögerungen sind in Abbildung 4.3(a) dargestellt. In allen drei Spektren ist deutlich ein hohes Signal bei ≈ 2 eV Überschussenergie zu erkennen. Dieses ist auf die direkte Ein-Photon-Ionisation von Neon durch die 15. Harmonischenordnung (H15) des XUV-Pulses zurückzuführen (Ionisationspotential von Neon: $I_p = 21,565$ eV; Energie der 15. Harmonischen: $\approx 23,55$ eV). Ebenso ist bei einer kinetischen Photoelektronenenergie von 5,1 eV noch schwach das Signal der direkten Ionisation durch die 17. Ordnung zu erkennen. Wie aber auch in Abbildung 4.2(a) zu erkennen ist, tritt diese Ordnung im XUV-Puls nur noch äußerst schwach auf. Der IR-Puls spielt bei der Erzeugung dieser Photoelektronen zunächst keine Rolle. Im Fall eines zeitlichen Überlapps der XUV- und IR-Pulse, wie es zum Beispiel auch in Abbildung 4.3(a) dargestellt ist, taucht zwischen den Ordnungen H13 und H15 bei 3,5 eV jedoch ein Seitenband auf, welches auf Zwei-Photonen-Prozesse zurückzuführen ist, die unter diesen Bedingungen auftreten [23]. Photoelektronen mit dieser kinetischen Energie können zum einen durch gleichzeitige Absorption eines H15- und eines IR-Photons, aber auch durch Absorption eines H17- und simultane stimulierte Emission eines IR-Photons erzeugt werden. Die Stärke der Signale durch direkte Ein-Photon-Ionisation nimmt in die-

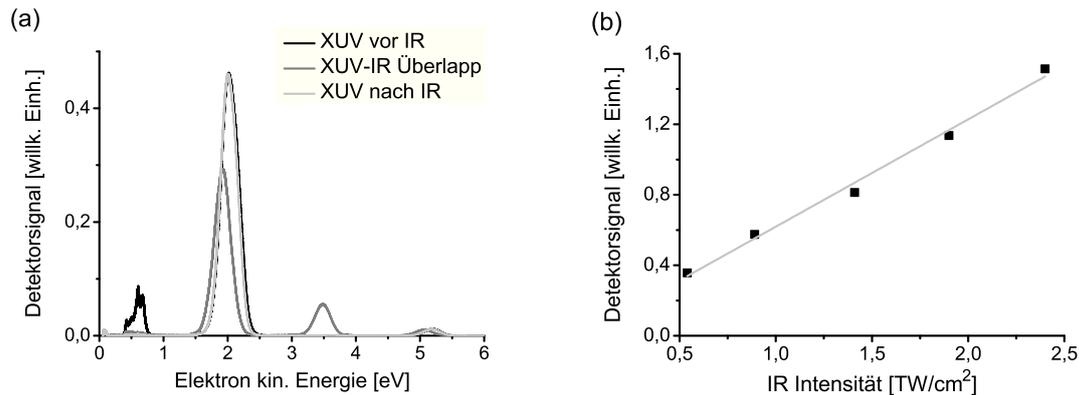


Abbildung 4.3: (a) Aufgenommene Photoelektronenspektren von Neon für verschiedene zeitliche Folgen der XUV-IR-Pulssequenz. Die Verzögerung zwischen den Pulsen in dem Beispielspektrum, bei dem der XUV-Puls vor dem IR-Puls kam, beträgt $\tau = 400$ fs. Erst hier ist in dem Energiebereich unterhalb von 1 eV ein Ionisationssignal sichtbar. (b) Kummuliertes Ionisationssignal aus dem Bereich zwischen 0,4 und 0,9 eV für die Verzögerungen von 0 bis 600 fs aufintegriert, als Funktion der Intensität des IR-Pulses. Die graue Regressionsgerade verdeutlicht den linearen Zusammenhang.

sem Fall ab, da hier keine zusätzlichen Photoelektronen erzeugt werden, sondern lediglich eine Umverteilung im Energiespektrum stattfindet.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die kinetische Energie der Photoelektronen aus der Ein-Photon-Ionisation mit der XUV-Strahlung im Fall des XUV-IR-Überlapps zu leicht kleinerer Energie hin verschoben ist. Die Ursache dieses Phänomens ist die Tatsache, dass durch die Anwesenheit des IR-Laserfelds zum Zeitpunkt der Ionisation das Ionisationspotential um die ponderomotorische Energie angehoben wird [49]. Experimentell wurde dieser Effekt ausgenutzt um durch Ausmessen der Energieverschiebung die Spitzenintensität des IR-Pulses am Ionisationsort abzuschätzen. Der Zusammenhang zwischen der Intensität des IR-Pulses I_{ir} und der ponderomotorischen Verschiebung U_P ist in atomaren Einheiten durch Gleichung (2.5) gegeben, oder bei Verwendung von SI-Einheiten durch

$$U_P = \frac{e^2 I_{ir}}{2 m_e \epsilon_0 c \omega_{ir}^2}. \quad (4.34)$$

Hierin sind e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und c die Lichtgeschwindigkeit.

Wenn der IR-Puls erst mit zeitlicher Verzögerung auf den XUV-Puls folgt, wie es in dem Spektrum der schwarzen Kurve in Abbildung 4.3(a) der Fall war, werden Photoelektronen in dem Energiebereich zwischen 0,4 und 0,9 eV gemessen. Hierbei handelt es sich um Photoelektronen, die aus dem in Abschnitt 4.1 diskutierten Zwei-Stufen-Ionisationsprozess resultieren, und daher im Zentrum der Untersuchungen stehen.

Das in Abschnitt 4.2 aufgestellte Modell basiert auf der Annahme, dass die Anregung durch den XUV-Puls, sowie die Ionisation durch den IR-Puls, jeweils störungstheoretisch

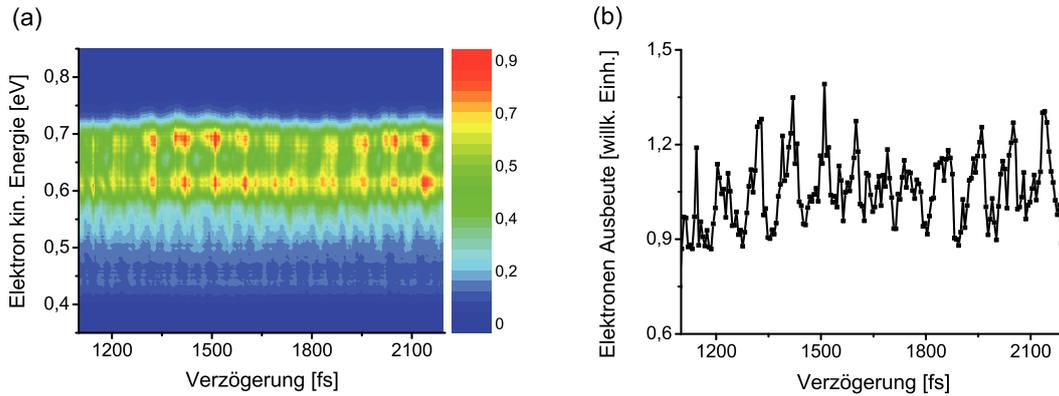


Abbildung 4.4: (a) Zweidimensionale Darstellung der Photoelektronenausbeute in dem Energiebereich, in dem Quantenschwebungen auftreten. Die Darstellung erfolgt als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen und der Verzögerung zwischen dem XUV- und dem IR-Puls. (b) Photoelektronenausbeute über den in (a) dargestellten Energiebereich integriert, als Funktion der Pulsverzögerung. Quantenschwebungen mit verschiedenen Frequenzen treten hier deutlich hervor.

behandelt werden können. Für den XUV-Puls ist diese Annahme zweifellos gerechtfertigt, da dessen Intensität bedingt durch den kleinen Wirkungsgrad des HHG-Prozesses äußerst gering ist. Um zu entscheiden, ob diese Voraussetzung auch für den verwendeten IR-Abfragepuls erfüllt ist, wurde geprüft, ob es einen linearen Zusammenhang zwischen der IR-Intensität und der Photoelektronenausbeute gibt, oder ob hier bereits nichtlineare Effekte eine Rolle spielen. Dazu wurde bei verschiedenen IR-Intensitäten das Photoionisationssignal in dem Energieintervall zwischen 0,4 und 0,9 eV aufintegriert. Da die Ionisationausbeute jedoch auch von den Quantenschwebungen moduliert werden kann, diese aber ebenfalls intensitätsabhängig sind, konnte nicht einfach eine feste Pulsverzögerung für diese Messreihe eingestellt werden. Um die von den Quantenschwebungen verursachten Modulationen auszugleichen, wurde daher das Ionisationssignal bei jeder eingestellten IR-Intensität auch über einen weiten Verzögerungsbereich von 600 fs integriert. In Abbildung 4.3(b) sind die derart ermittelten Elektronenausbeuten für fünf Werte aus einem weiten IR-Intensitätsbereich aufgetragen. Wie die grau eingezeichnete Regressionsgerade zeigt, nimmt die Ausbeute in sehr guter Näherung linear mit der IR-Intensität zu. Das bestätigt, dass nichtlineare Starkfeldeffekte weitestgehend ausgeschlossen sind, und die Störungsnäherung für den Ionisationsschritt mit dem IR-Puls angewendet werden kann.

Aufgrund der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Konstruktion der HHG-Kammer konnte die Verzögerung τ zwischen den Pulsen vom zeitlichen Überlapp aus nur bis zu etwa 750 fs durchgeföhren werden, bevor der IR-Abfragepuls am Ort der Harmonischenerzeugung mit dem Puls für die Erzeugung der XUV-Strahlung überlappte und die Messergebnisse verfälschte. Die Quantenschwebungen konnten daher nur in einem Verzögerungsbereich von ≈ 700 fs störungsfrei verfolgt werden. Die Frequenzen der dabei aufgetretenen Quantenschwebungen wurden letztendlich über eine Fouriertransformation der Ionisationausbeute als Funktion von τ bestimmt. Für eine gute Frequenzauflösung dieser Transformation

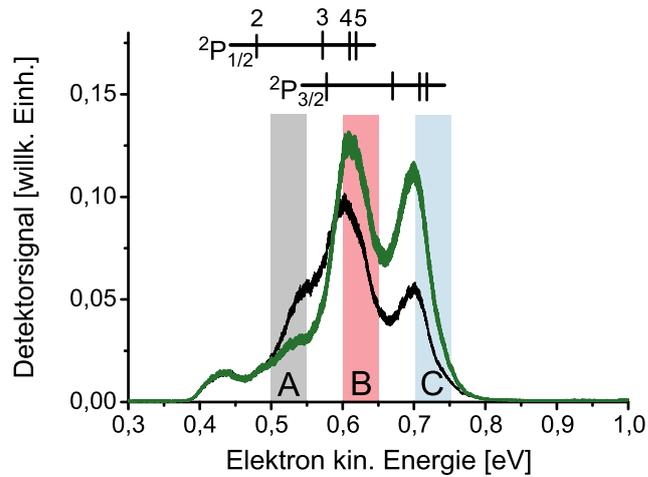


Abbildung 4.5: Schnitte durch Abbildung 4.4(a) entlang der Energieachse bei den festen Verzögerungen von 1650 fs (schwarz) und 1690 fs (grün). Die Änderung der Photoelektronenausbeute fällt in verschiedenen Energiebereichen unterschiedlich aus. Die Markierungen über den Spektren zeigen die energetische Lage von Photoelektronen bei Ionisation aus den Zuständen 2–5 mit einem Photon von 1,57 eV unter Beachtung beider möglicher Ionisationskanäle. In den farbig markierten Bereichen A, B und C wurden die Fouriertransformationen in Abbildung 4.7 jeweils separat durchgeführt.

musste daher der abgetastete Bereich der Pulsverzögerung möglichst groß gewählt werden. Um den maximalen, nur durch die Konstruktion limitierten Verzögerungsbereich von 1100 fs ausschöpfen zu können, wurde in einer zweiten Reihe von Experimenten die Verzögerung über die Grobjustage der Pulsverzögerungseinheit (siehe Abschnitt 3.2) auf den Bereich von 1100 bis 2200 fs eingestellt.

4.4.3 Durchführung der Experimente

In Abbildung 4.4(a) ist eine farbcodierte, zweidimensionale Darstellung der Ionisationsausbeute in dem interessierenden Bereich geringer kinetischer Energie zwischen 0,4 und 0,9 eV über den größeren durchgeführten Verzögerungsbereich zu sehen. Die Abbildung verdeutlicht, dass in diesem Energiebereich Strukturen im Spektrum vorhanden sind, die eine eindeutig periodische Abhängigkeit von der eingestellten Verzögerung τ aufweisen. Zur quantitativen Erfassung dieser Abhängigkeit ist in Abbildung 4.4(b) die Photoelektronenausbeute über den in Abbildung 4.4(a) dargestellten Energiebereich integriert aufgetragen. In dieser Darstellung wird besonders deutlich, dass der Elektronenausbeute Oszillationen mit verschiedenen Frequenzen aufgeprägt sind.

Um das Zustandekommen dieser Oszillationen zu analysieren, sind in Abbildung 4.5 Beispiele für Photoelektronenspektren bei festen Verzögerungen von 1650 und 1690 fs in dem interessierenden Bereich geringer kinetischer Energie dargestellt. Unter der Annahme, dass die angeregten Neon-Atome jeweils durch ein Photon der Energie $\hbar\omega = 1,57$ eV ionisiert werden, erwartet man, die resultierenden Photoelektronen in dem in Abbildung

4.5 dargestellten Bereich zu finden. Für die Zwischenzustände 2–5, und jeweils für die beiden Ionisationskanäle ${}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$, ist die genaue energetische Lage durch die Markierungen oberhalb der Spektren eingezeichnet. Unter Berücksichtigung der spektralen Breite der IR-Laserstrahlung von 130 meV ist klar, dass die erkennbaren Strukturen nur in geringem Maße auf die elektronische Struktur des Neon-Atoms zurückgeführt werden können. Diese spektralen Strukturen können von dem breiten Spektrum des IR-Puls kaum aufgelöst werden. Die erkennbaren Strukturen im Photoelektronenspektrum kommen hauptsächlich durch die in Abschnitt 4.2 diskutierte Abhängigkeit der Quantenschwebungen von der kinetischen Energie der Photoelektronen zustande. Diese Interpretation wird dadurch bestätigt, dass die Ausprägung der Strukturen von der eingestellten Verzögerung τ abhängt, was in Abbildung 4.5 deutlich erkennbar ist.

Wie an Gleichung (4.15) des Modells zu sehen ist, lässt sich die Photoelektronenausbeute $Y(\tau, \varepsilon_{kin})$ nach Fourier in Komponenten der einzelnen auftretenden Quantenschwebungen zerlegen. Diese hängen dann mit den im Modell auftretenden Fourierkoeffizienten $A_i(\lambda, \epsilon)A_j^*(\lambda, \epsilon)$ zusammen, wobei jedoch beachtet werden muss, dass die gemessene kinetische Photoelektronenenergie ε_{kin} für jeden Ionisationskanal λ einer anderen Gesamtenergie ϵ entspricht. Experimentell lässt sich nun eine Abhängigkeit des Auftretens von Quantenschwebungen von ε_{kin} feststellen. Um diese zu untersuchen, wird für die Fouriertransformation von $Y(\tau, \varepsilon_{kin})$ die Ionisationsausbeute jeweils aus einem schmalen Bereich kinetischer Energien integriert. Der Zusammenhang lautet dann:

$$\sum_{\lambda} A_i(\lambda, \epsilon)A_j^*(\lambda, \epsilon) \propto \tilde{Y}(\Omega_{ij}) = \int_{\tau_1}^{\tau_2} d\tau e^{i\Omega_{ij}\tau} \int_{\varepsilon_{kin}^1}^{\varepsilon_{kin}^2} d\varepsilon_{kin} Y(\tau, \varepsilon_{kin}). \quad (4.35)$$

Aus dem Bereich der kinetischen Energien, in dem Quantenschwebungen auftreten, wurden drei Teilintervalle zur exemplarischen Untersuchung ausgewählt. Diese Teilintervalle, von 0,5 bis 0,55 eV, von 0,6 bis 0,65 eV und von 0,7 bis 0,75 eV werden mit den Großbuchstaben A, B und C bezeichnet, und sind durch farbige Markierungen in Abbildung 4.5 hervorgehoben. Sie sind gerade so gewählt, dass Bereich A am unteren Ende des Spektrums hauptsächlich in dem Bereich der Ionisation aus den Zuständen 2 und 3 im ${}^2P_{1/2}$ -Kanal liegt, während in Bereich C am oberen Ende in erster Linie die Ionisation aus den Zuständen 4 und 5 im ${}^2P_{3/2}$ -Kanal auftreten sollte. Bereich B in der Mitte liegt so, dass er von allen vier Zwischenzuständen aus erreicht werden kann.

Die Messung der Abhängigkeit der Photoelektronenausbeute von ε_{kin} und τ wurde für drei verschiedene IR-Intensitäten ($I_{ir} = 0,5 \text{ TW/cm}^2$; $0,9 \text{ TW/cm}^2$; $1,3 \text{ TW/cm}^2$) durchgeführt. Die niedrigste Intensität in dieser Reihe wurde dabei durch die experimentelle Realisierung festgelegt. Da die Intensität durch Variation der IR-Pulsenergie eingestellt wurde, nahm das totale Ionisationssignal zu kleinen Intensitäten hin ab. Bei $0,5 \text{ TW/cm}^2$ hob sich das Signal noch erkennbar vom Detektorrauschen ab, bei noch kleineren Intensitäten waren jedoch keine sinnvollen Messungen mehr durchführbar.

Zunächst wurden Messungen in dem ersten Fenster an einstellbaren Verzögerungen von 700 fs durchgeführt. Aus der Fourieranalyse ergeben sich die Amplituden der auftretenden Quantenschwebungen als Beträge der ermittelten Fourierkoeffizienten $\tilde{Y}(\Omega_{ij})$. In Abbildung 4.6 sind diese in den drei Bereichen der kinetischen Energie der Photoelektronen, A, B und C, für die beiden IR-Intensitäten 0,5 und $1,3 \text{ TW/cm}^2$ dargestellt. Um eine einfache Zuordnung zu den Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Zwischenzuständen zu ermöglichen, werden die Frequenzen von Quantenschwebungen in dieser

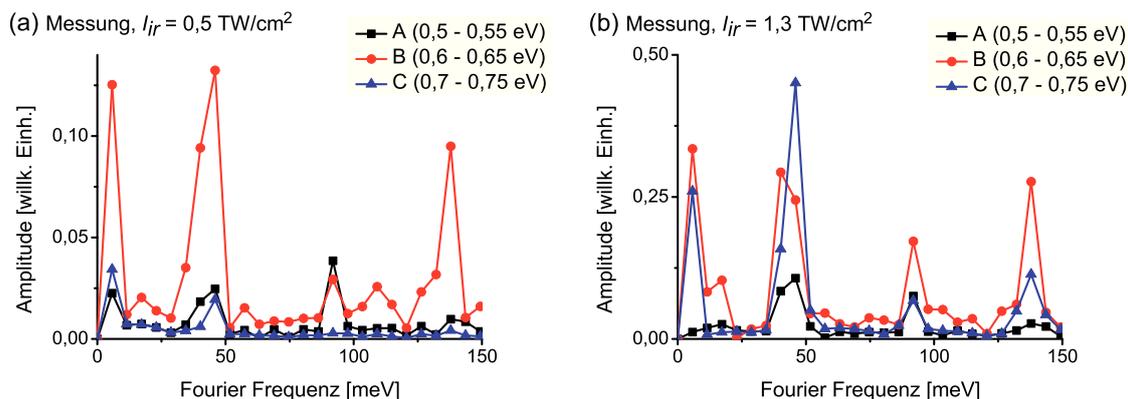


Abbildung 4.6: Über Fouriertransformation ermittelte Amplituden der Oszillationen in den Photoelektronenausbeuten der Energiebereiche A, B und C. Der abgetastete Verzögerungsbereich umfasste hier 700 fs. Nicht alle auftretenden Frequenzen können aufgelöst werden.

Arbeit stets direkt in Energieeinheiten² umgerechnet. In der Abbildung sind deutlich diskrete Frequenzkomponenten zu erkennen, die bei der geringen Intensität hauptsächlich im mittleren Photoelektronenenergiebereich B auftreten, und bei der hohen Intensität auch verstärkt in Bereich C vorliegen. Doch ist durch den abgedeckten Verzögerungsbereich im Experiment von ≈ 700 fs die Auflösung der Fourieranalyse auf ≈ 6 meV begrenzt. Da die Zwischenzustände 4 und 5 nur 7 meV auseinander liegen, können hier nicht alle auftretenden Frequenzen im Fourierspektrum aufgelöst werden.

Aus diesem Grund wurden die Messungen im zweiten Fenster von Verzögerungen mit einem Umfang von 1100 fs wiederholt. Die Auflösung der Fouriertransformation beträgt hier ≈ 4 meV. Für alle drei Intensitäten sind die Quantenschwebungsamplituden aus diesen Messungen in den Abbildungen 4.7(a), 4.7(c) und 4.7(e) dargestellt. In diesen Spektren treten diskrete Spitzen, die gerade den Frequenzen der Energiedifferenzen der Zwischenzustände 2–5 entsprechen, noch deutlicher hervor. Abgesehen von den Strukturen, die in der Abbildung mit 2/4 und 2/5 bezeichnet werden, können alle diskreten Frequenzen aufgelöst werden. Die diskrete Natur der gefundenen Spitzen belegt eindrucksvoll, dass der Quantenschwebungsprozess in der Tat für die beobachteten Oszillationen im Photoelektronenspektrum verantwortlich ist. Die Notation i/j an jeder Spitze macht hier kenntlich, welche beiden Zwischenzustände i und j die zugeordnete Oszillation verursachen.

Auch in Abbildung 4.7 ist deutlich zu erkennen, dass sich mit zunehmender Lichtintensität des IR-Pulses die Zusammensetzung der Quantenschwebungen verändert. So verschiebt sich in der 4/5-Schwebung der Schwerpunkt zu höheren kinetischen Photoelektronenenergien hin, und die anderen Schwebungen nehmen an relativer Stärke zu. Eine detaillierte Analyse der physikalischen Bedeutung dieser Effekte wird in Abschnitt 4.5 in Zusammenhang mit der Auswertung der Simulationsrechnungen durchgeführt.

²gemäß der Formel $E = h \nu$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz sind

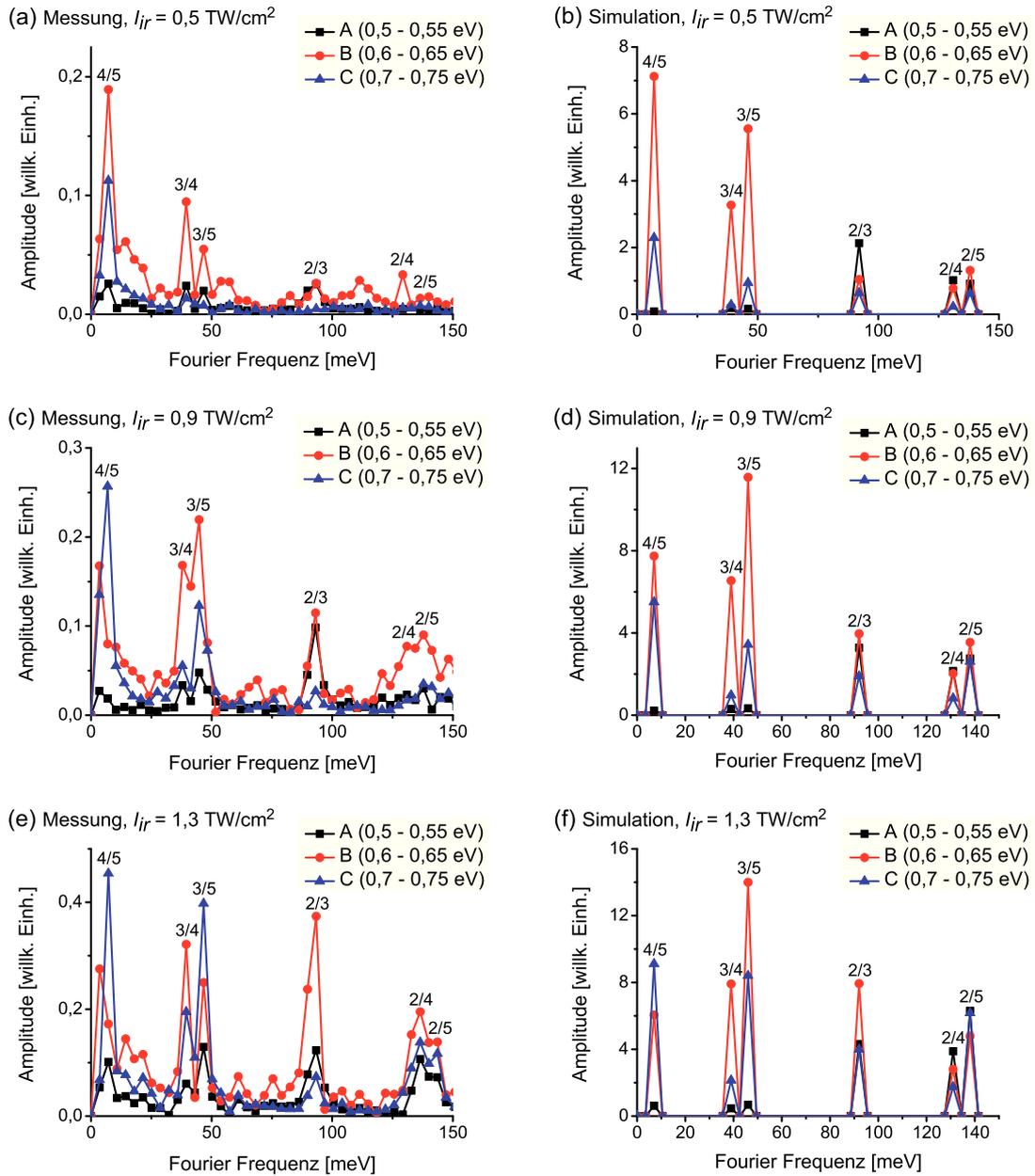


Abbildung 4.7: (a), (c) und (e) Experimentell ermittelte Amplituden der Quantenschwebungen in den Teilintervallen der kinetischen Energie der Photoelektronen A, B und C (siehe Abbildung 4.5), für verschiedene Intensitäten I_{ir} des IR-Laserpulses. (b), (d) und (f) Nach dem Modell in Abschnitt 4.3 berechnete Amplituden der Quantenschwebungen für den Experimenten entsprechende Parameter.

4.5 Analyse der IR-Intensitätsabhängigkeit der Quantenschwebungen

Das Auftreten einer Spitze im Fourierspektrum bei gerade der Frequenz Ω_{ij} , die der Energiedifferenz der Zustände i und j entspricht, bedeutet nach Gleichung (4.15), dass die zugehörigen Fourierkoeffizienten $A_i(\lambda, \epsilon)$ $A_j^*(\lambda, \epsilon)$ ungleich Null sein müssen. Im Fall vernachlässigbarer IR-Intensität ist dies nach Gleichung (4.18) gleichbedeutend mit der Bedingung, dass der selbe Endzustand $\phi_{(\lambda, \epsilon)}$ mit Gesamtenergie ϵ von beiden beteiligten Zwischenzuständen i und j aus aufgrund der spektralen Breite des IR-Pulses erreicht werden kann. Bei der Übertragung dieser Überlegungen auf die experimentellen Ergebnisse ist zusätzlich zu beachten, dass der Endzustand noch durch einen weiteren Parametersatz an Quantenzahlen λ beschrieben wird. Im Experiment, welches nur die kinetische Energie der Photoelektronen misst, können diese Quantenzahlen jedoch nicht unterschieden werden.

Eine dieser Quantenzahlen ist der Gesamtdrehimpuls des zurückbleibenden Ions. Dieser kann die Werte $1/2$ oder $3/2$ annehmen. Nach [47, 48] ist davon auszugehen, dass der Drehimpulscharakter des Ionenrumpfs der Zwischenzustände 2–5 relativ gut definiert ist. Es wird daher angenommen, dass bei der Ionisation keine Änderung der Drehimpulskopplung des Ionenrumpfs auftritt. Endzustände mit einem Ion im ${}^2P_{3/2}$ -Zustand können daher nur von den Zwischenzuständen 2, 4 und 5 aus erreicht werden, während aus dem Zwischenzustand 3 nur das Kontinuum mit einem ${}^2P_{1/2}$ -Ion zugänglich ist. Daraus folgt unmittelbar, dass keine Quantenschwebungen bei den Fourierfrequenzen $2/3$, $3/4$ und $3/5$ auftreten sollten. Diese Spitzen sind in den experimentellen Spektren in Abbildung 4.7 jedoch deutlich vorhanden. Sie kommen durch die Kopplung der Zwischenzustände an den Zustand 1 über den IR-Puls zustande, wenn dessen Intensität nicht mehr vernachlässigt werden kann.

Der Zustand 1 hat der Notation nach einen ${}^2P_{1/2}$ -Ionenrumpf, aber aus [46] ist bekannt, dass die Dipolmatrixelemente zu den Zuständen 2–5 alle von Null verschieden sind (siehe Tabelle 4.2), insbesondere auch zu denjenigen Zuständen mit ${}^2P_{3/2}$ -Ionenrumpf. Der tiefer liegende Zustand 1 hat also keinen reinen ${}^2P_{1/2}$ -Rumpf mehr, sondern weist eine signifikante Beimischung von ${}^2P_{3/2}$ -Charakter auf. Damit kann dieser Zustand über die Kopplung durch den IR-Puls sowohl mit dem Zustand 3, als auch mit den Zuständen 2, 4 und 5 in Wechselwirkung treten, wodurch Amplitude aus den einzelnen Zuständen in den jeweils anderen Kanal transferiert werden kann. Dann treten auch die eigentlich „verbotenen“ Quantenschwebungen auf. Die Situation ist in Abbildung 4.8 schematisch illustriert. Ist die IR-Intensität so groß, dass die Kopplung signifikant wird, kann für die Berechnung der Funktionen $A_i(\lambda, \epsilon)$ zur Bestimmung der Fourierkoeffizienten der Quantenschwebungen $\tilde{Y}(\Omega_{ij})$ nicht mehr die vereinfachte Gleichung (4.18) verwendet werden. Nur Gleichung (4.13) berücksichtigt auch die durch die Kopplung verursachten Effekte.

4.5.1 Analyse der experimentellen Beobachtungen

Die erste auftretende Spitze in den experimentellen Fourierspektren in Abbildung 4.7 bei einer Schwebungsfrequenz, die 7 meV entspricht, ist auf die Quantenschwebungen zwischen den Zuständen 4 und 5 zurückzuführen. Das beobachtete Verhalten als Funktion der IR-Intensität ist anhand des Modells einfach zu erklären. Da beide Zwischenzustände

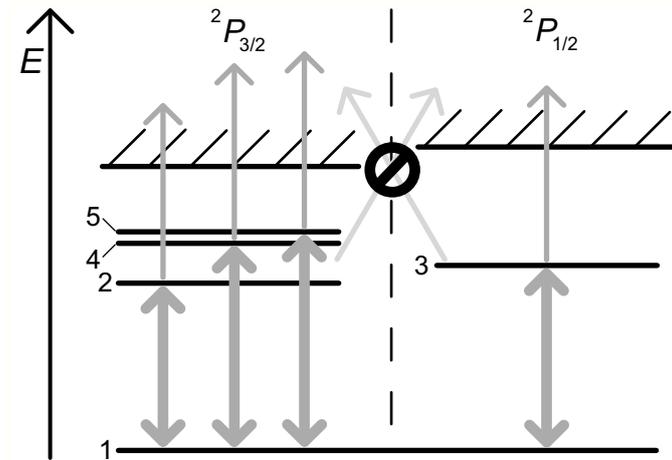


Abbildung 4.8: Schema der in der Analyse betrachteten Ionisationskanäle. Aus den Zuständen 2, 4 und 5 kann nur in den ${}^2P_{3/2}$ -Kanal, von Zustand 3 nur in den ${}^2P_{1/2}$ -Kanal ionisiert werden. Direkte Übergänge in den jeweils anderen Kanal können nicht auftreten. Der Zustand 1 hat keinen klar definierten Ionenrumpf, und kann mit beiden Kanälen in Wechselwirkung treten. Nur über diesen Umweg sind Übergänge in den jeweils anderen Kanal möglich.

4 und 5 einen ${}^2P_{3/2}$ -Ionenrumpf haben, kann immer von beiden Zuständen aus der selbe Endzustand erreicht werden, speziell auch bei geringer IR-Intensität. Entsprechend ist die 4/5-Schwebung bei allen untersuchten Intensitäten deutlich vorhanden. Allerdings konnte in den Experimenten nachgewiesen werden, dass die IR-Intensität einen Einfluss auf die Verteilung der kinetischen Photoelektronenenergien hat, bei denen diese Schwebung auftritt. Erscheint sie bei der geringsten untersuchten Intensität in Abbildung 4.7(a) noch hauptsächlich in dem mittleren Intervall der kinetischen Energien B, verschiebt sich der Schwerpunkt mit zunehmender Intensität zu höheren kinetischen Energien hin. Bei der größten untersuchten Intensität in Abbildung 4.7(e) erscheint das Verhältnis der Amplituden in den Intervallen B und C nahezu invertiert.

Aufgrund des geringen Energieabstands der Zustände 4 und 5 von nur 7 meV, sowie der begrenzten Auflösung der Fouriertransformationen von ≈ 4 meV, erscheinen die Strukturen für die Schwebungen 3/4 und 3/5 nicht komplett aufgelöst. Dennoch sind sie in den Fourierspektren als getrennte Spitzen bei Frequenzen, die 39 und 46 meV entsprechen, zu erkennen. Die Zustände 4 und 5 haben einen ${}^2P_{3/2}$ -Rumpf, während der Rumpf des Zustands 3 eine ${}^2P_{1/2}$ -Kopplung aufweist. Im Grenzfall geringer IR-Intensität können die beiden Schwebungen 3/4 und 3/5 daher nicht auftreten. Im Experiment weisen die entsprechenden Frequenzen jedoch bereits bei $0,5 \text{ TW/cm}^2$ signifikante Amplituden auf. Diese sind fast ausschließlich in dem Intervall B der kinetischen Energie konzentriert. Mit zunehmender IR-Intensität, und damit stärkerer Kopplung der Zustände, nimmt die Größe der Amplituden dann relativ zur immer vorhandenen 4/5-Schwebung deutlich zu. Auch bei diesen Schwebungen findet eine Energieverschiebung im Photoelektronenspektrum statt, so dass bei $1,3 \text{ TW/cm}^2$ dann ebenfalls in dem Energieintervall C starke Oszillationen der 3/4- und 3/5-Frequenzen vorliegen.

Für die 2/3-Schwebung bei der Frequenz, die der Energiedifferenz von 92 meV entspricht, gilt analog zu den 3/4- und 3/5-Schwebungen, dass aufgrund der unterschiedlichen Drehimpulskopplung der Ionenrümpfe keine Quantenschwebung mit dieser Frequenz im Grenzfall verschwindender IR-Intensität auftauchen kann. Das Experiment vermag dies anhand der 2/3-Schwebung eindrucksvoll zu zeigen. Bei der geringsten IR-Intensität in Abbildung 4.7(a) ist bei der Frequenz von 92 meV nur eine sehr kleine Amplitude zu erkennen, die sich kaum vom Grundrauschen abhebt. Dieses kleine Signal tritt in erster Linie in den Energieintervallen A und B auf. Mit zunehmender IR-Intensität wächst die Amplitude dann rasant an, und hat in Abbildung 4.7(e) nahezu den selben Betrag wie diejenige der 4/5-Oszillation erreicht. Dieses Anwachsen tritt in beiden Bereichen der kinetischen Energie A und B auf, in Bereich B jedoch mehr als doppelt so stark wie in Bereich A. Durch den Einfluss des IR-Pulses werden hier, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, neue Quantenpfade zu identischen Endzuständen erzeugt, was zu solchen Quantenschwebungen führt, die im Grenzfall kleiner IR-Intensität verboten sind.

Aufgrund der begrenzten Auflösung der Fouriertransformation erscheinen auch die beiden Spitzen für die 2/4- und 2/5-Schwebungen bei Frequenzen, die 131 und 138 meV entsprechen, nicht komplett aufgelöst. Trotzdem sind sie zumindest bei den größeren Intensitäten erkennbar. In der Messung bei $0,5 \text{ TW/cm}^2$ dagegen sind die entsprechenden Frequenzen im Fourierspektrum nahezu nicht vorhanden. Da alle hier beteiligten Zwischenzustände den selben $^2P_{3/2}$ -Ionenrumpf haben, kann von allen Zuständen aus der selbe Endzustand erreicht werden, und die Voraussetzung für das Auftreten von Quantenschwebungen auch bei geringer IR-Intensität ist eigentlich gegeben. Bei diesen beiden hochfrequenten Schwebungen ist jedoch zu beachten, dass der Energieabstand der Zwischenzustände größer ist als die in Abbildung 4.2(b) dargestellte Halbwertsbreite des IR-Spektrums von 130 meV. Der Überlapp der Photoelektronenverteilungen von diesen Zwischenzuständen ausgehend, wie er beispielhaft in Abbildung 4.1 dargestellt ist, fällt damit sehr gering aus, und im Grenzfall kleiner Intensität ist daher auch die zugehörige Schwebung entsprechend schwach ausgebildet. Wird durch die Kopplung an Zustand 1 dann aber Amplitude über alle Zwischenzustände verteilt, wird der final erreichbare Bereich kinetischer Energien größer, und es kommt bei höheren IR-Intensitäten zu stärker ausgeprägten Oszillationen bei diesen Frequenzen.

4.5.2 Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation

Um die beobachteten Effekte nachvollziehen zu können, wurden die Fourierspektren mittels der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Implementierung durch Computerberechnungen simuliert. Für die drei experimentell untersuchten Intensitäten sind in den Abbildungen 4.7(b), 4.7(d) und 4.7(f) die entsprechend berechneten Spektren neben den zugehörigen Ergebnissen der Messungen abgebildet. Man erkennt im Ganzen eine äußerst gute qualitative Übereinstimmung, was eindrucksvoll die Gültigkeit des aufgestellten Modells belegt.

Im Einzelnen lässt sich für die 4/5-Schwebung bei 7 meV in den Simulationen das exakt gleiche Verhalten beobachten, wie in den Experimenten. Unabhängig von der IR-Intensität ist die Schwebung immer stark vertreten, und hat ihr Maximum bei kleiner IR-Intensität zunächst im mittleren Energieintervall der Photoelektronen (B), bei größerer IR-Intensität verschiebt sich dieses dann in den Bereich C.

Auch für die zwei Spitzen bei 39 und 46 meV, die 3/4- und 3/5-Schwebungen, kann das Modell die Beobachtungen gut erklären. Aufgrund der unterschiedlichen Kopplungen der Ionenrümpfe der beteiligten Zwischenzustände sind Quantenschwebungen im Grenzfall kleiner IR-Intensität nicht möglich. Trotzdem traten diese bereits bei $I_{ir} = 0,5 \text{ TW/cm}^2$ schon deutlich sichtbar in Erscheinung. Von der Simulation wird dieses Verhalten genau so reproduziert. Wenn die Simulation für noch wesentlich kleinere IR-Intensitäten durchgeführt wird, so verschwinden die Oszillationen gänzlich, da die Dipolmatrixelemente ins Kontinuum so gesetzt wurden, dass aus dem Zustand 3 nur das ${}^2P_{1/2}$ -, und von den Zuständen 4 und 5 aus nur das ${}^2P_{3/2}$ -Kontinuum erreicht werden kann (siehe Abschnitt 4.3). Experimentell war der Bereich solch kleiner IR-Intensitäten jedoch nicht zugänglich. Die Kopplung der Zustände 2–5 an den Zustand 1 durch das IR-Feld ist offenbar so stark, dass bereits bei der geringsten untersuchten IR-Intensität ein signifikanter Transfer von Amplitude unter den Zuständen auftritt. Die resultierenden Quantenschwebungen erscheinen in der Simulation, wie auch im Experiment, zunächst fast ausschließlich in dem mittleren Energieintervall der Photoelektronen (B), und mit zunehmender IR-Intensität dann auch verstärkt in Bereich C.

Für die 2/3-Schwebung bei einer Fourierfrequenz, die 92 meV entspricht, für die bezüglich der unterschiedlichen Drehimpulskopplungen der Zwischenzustände analoges gilt, wie für die 3/4- und 3/5-Schwebungen, war der Rückgang der Oszillationsamplitude mit geringer werdender IR-Intensität in den Experimenten deutlich stärker ausgeprägt zu sehen. In den Simulationen tritt dieser Effekt jedoch nicht ganz so stark auf. Ungeachtet dessen ist aber, wie in den Experimenten auch, in der Simulation bei geringer IR-Intensität der Schwerpunkt der 2/3-Schwebung im Energieintervall A der Photoelektronen angesiedelt. Bei zunehmender IR-Intensität tritt dann eine massive Erhöhung der Oszillationsamplitude vor allem in Bereich B auf.

Die 2/4- und 2/5-Doppelspitzenstruktur bei 131 und 138 meV war bei $0,5 \text{ TW/cm}^2$ in den Experimenten fast nicht vorhanden. In der Simulation tritt sie zwar auf, jedoch auch hier in deutlich geringerem Maße als alle anderen Quantenschwebungen. Wie auch in den Experimenten beobachtet wurde, tritt mit wachsender IR-Intensität dann eine moderate Erhöhung der Oszillationsamplitude auf, die über alle drei Intervalle der kinetischen Energie verteilt ist. Da alle hier beteiligten Zwischenzustände den selben Ionenrumpf (${}^2P_{3/2}$) haben, war in der Simulation stets der selbe Endzustand aus allen beteiligten Zwischenzuständen erreichbar. Der ebenfalls in der Simulation auftretende Rückgang der Oszillationsamplituden für kleine IR-Intensitäten kann somit nur durch die begrenzte Breite des IR-Spektrums verursacht werden. Dies bestätigt die weiter oben diskutierte Interpretation des im Experiment beobachteten Verhaltens.

4.5.3 Interpretation

Im Grenzfall kleiner IR-Intensität werden die Amplituden der einzelnen gebundenen Zustände, mit denen sie zum Wellenpaket beitragen, von dem IR-Puls nicht verändert. In Gleichung (4.13) äußert sich das darin, dass die Matrix $\tilde{U}_0(t, \tau)$ des Zeitentwicklungsoperators der Zwischenzustände nur auf der Diagonalen von Null verschiedene Elemente hat. Bei höherer IR-Intensität werden dann über die Dauer des IR-Pulses von τ bis $\tau + T_{ir}$ durch die Wirkung des Hamiltonoperators in Gleichung (4.27) auch die Nichtdiagonalelemente besetzt. In den Wert der Funktion $A_i(\lambda, \epsilon)$ fließt dann stets die Summe über

die j Elemente der i -ten Spalte der Matrix $\tilde{U}_0(t, \tau)$ ein. Die Werte der hier auftretenden Nichtdiagonalelemente können als Besetzungsamplitude interpretiert werden, welche durch die Kopplung des Zustands i an den Zustand 1 und weiter an die anderen Zustände j transferiert wird. Durch den Ionisationsschritt wird diese Amplitude dann von einem anderen Niveau aus ins Kontinuum gehoben. Solch ein Transfer von Amplitude macht anschaulich klar, wie es dazu kommt, dass unter Einfluss des intensiven IR-Pulses Energieverschiebungen auftreten. Da durch die Kopplung an Zustand 1 sowohl die Zustände mit ${}^2P_{3/2}$ -Rumpf, als auch der mit ${}^2P_{1/2}$ -Rumpf untereinander vermischt werden, erklärt es auch, wie mit zunehmender IR-Lichtintensität anscheinend neue ununterscheidbare Quantenpfade erzeugt werden, und es zu den eigentlich „verbotenen“ Quantenschwebungen kommt.

4.6 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Experimente untersuchen Quantenschwebungsphänomene bei der sequentiellen Ionisation von Neon mittels eines XUV- und eines IR-Photons. Der spezielle Fall, dass das Feld des IR-Pulses Zustände in der atomaren Struktur des Zielatoms nahezu resonant miteinander koppelt, führt zu einer empfindlichen Abhängigkeit der Strukturen der resultierenden Quantenschwebungen von der Intensität des abfragenden IR-Laserpulses. Es wurde ein theoretisches Modell aufgestellt, das unter Verwendung einiger Näherungen diese Effekte möglichst einfach beschreibt. Das Modell hat nur in einem begrenzten Intensitätsbereich des IR-Pulses Gültigkeit. Die Beschreibung des Ionisationsschritts muss noch über Störungstheorie möglich sein, für die induzierte Kopplung zwischen den gebundenen Zuständen des Atoms gilt diese Einschränkung aber nicht. Die Implementierung des Modells in einer Computersimulation vermag die experimentell gefundenen Effekte sehr gut zu reproduzieren, wodurch die Gültigkeit des Modells eindrucksvoll untermauert wird.

Kleinere Abweichungen der experimentell gefundenen Zusammensetzung der Quantenschwebungen von den Vorhersagen des Modells waren zu erwarten, da in diesem mehrere Vereinfachungen und Näherungen vorgenommen wurden. So kann insbesondere bei der Berechnung die vorgenommene Einschränkung auf nur zwei effektive Ionisationskanäle (${}^2P_{3/2}$ - und ${}^2P_{1/2}$ -Kanal) für Abweichungen verantwortlich sein. Auch Unsicherheiten bei der Modellierung von experimentellen Parametern in der Simulation sind mögliche Fehlerquellen. So ist zum Beispiel die genaue Pulsform des IR-Pulses unbekannt, und wurde durch eine Modellfunktion vertreten, doch hat die genaue Form einen Einfluss auf die Fourierkoeffizienten in Gleichung (4.13). Auch die Abschätzung der spektralen Verteilung des XUV-Pulses aus Abbildung 4.2(a) ist relativ ungenau, da das hier abgebildete experimentell ermittelte Spektrum noch mit einer Spektrometerfunktion gefaltet ist. Die in Gleichung (4.13) auftretenden Matrixelemente $\vec{d}_{i,0}$ sowie die $\vec{d}_{i,j}$ in Gleichung (4.27) wurden aus Literaturwerten für theoretisch ermittelte Oszillatorstärken gewonnen, wobei eine mögliche Phase der im Allgemeinen komplexen Matrixelemente verloren geht. Da letztendlich nur die Absolutbeträge der Fourierkoeffizienten betrachtet wurden, spielen die Phasen der als Faktoren darin stehenden $\vec{d}_{i,0}$ keine Rolle, doch Phasenbeiträge der $\vec{d}_{i,j}$ mit $i, j \in \{1, \dots, 5\}$ können in der Zeitentwicklung der Amplitude in den Zwischenzuständen einen Effekt auf die letztendlich resultierenden Quantenschwebungsamplituden

haben. Die Matrixelemente für den Übergang ins Kontinuum $\vec{d}_{(\lambda,\epsilon),j}$ schließlich sind komplett unbekannt und wurden unter Einschränkung auf reelle Werte durch systematisches Einsetzen angepasst.

Weiterhin bedingt die Konstruktion des Photoelektronenspektrometers einige Unsicherheiten, die in dem Modell nicht beachtet werden konnten. So wird von dem MBES stets ein endliches Volumen vor der Magnetspitze auf den Detektor abgebildet. Aufgrund der Fokusgeometrie des elliptischen Spiegels ist die Intensität des IR-Pulses in der Nähe des Fokus aber stark ortsabhängig. Die exakte Lage des Fokus ist ebenfalls unbekannt, so dass davon auszugehen ist, dass die real vorliegende IR-Intensität über das Detektionsvolumen unter Umständen stark variiert. Das MBES führt dann eine Mittelung über dieses Volumen durch, die allerdings eine starke Gewichtung in den Bereichen der höchsten IR-Intensität hat. Diese Gewichtung wiederum hängt davon ab, wie der Fokus der XUV-Strahlung relativ zur IR-Strahlung liegt, falls diese nicht exakt parallel laufen. Alle diese Unsicherheiten bringen Messungenauigkeiten hervor, die mangels Information über deren Größe nicht im Modell eingeschlossen werden konnten. Für eine quantitative Berechnung des Ionisationsprozesses liegen somit zu viele Unwägbarkeiten vor. Die Fähigkeit des Modells, den Prozess qualitativ zu beschreiben und Vorhersagen zu treffen ist davon jedoch nicht beeinträchtigt, und wurde überzeugend demonstriert.

Das Modell ist in der Lage, die zu Tage tretende Abhängigkeit der Quantenschwebungen von der IR-Intensität zu beschreiben und bei deren Verständnis zu helfen. Es erklärt, wie die Information über die von dem moderat-intensiven IR-Puls getriebene inneratomare Dynamik über die Funktionen $A_i(\lambda, \epsilon)$ aus Gleichung (4.13) in die Fourierkoeffizienten der verschiedenen Quantenschwebungen codiert wird. Mit diesem Wissen ist es nun möglich, experimentellen Zugriff auf diese Dynamik zu erhalten. Ebenso ist es denkbar, von der Möglichkeit die Effekte auf die Quantenschwebungen wie in Abschnitt 4.3 zu berechnen Gebrauch zu machen, um dann durch geschicktes Einstellen experimenteller Parameter, wie der IR-Intensität und der Pulsverzögerung, die spektrale Zusammensetzung des erzeugten Elektronenwellenpakets im Kontinuum maßzuschneidern.

5 Zeitaufgelöste Beobachtung von Kontinuums-Elektronendynamik in Krypton

Die üblicherweise verwendete Charakterisierung von atomaren Zuständen durch Angabe einer Elektronenkonfiguration basiert auf einer Näherung, welche die Elektronen als unabhängige Teilchen auffasst. Die eigentlichen Zustände sind für Mehrelektronensysteme viel komplizierter, können aber als Superposition der geläufigen Elektronenkonfigurationen angegeben werden. Da auf diese Weise in der Notation mehrere Konfigurationen in Beziehung miteinander treten, spricht man von *Konfigurationswechselwirkung*.

Die hiervon hervorgerufenen Effekte sind besonders hervorstechend, wenn ein elektronischer Zustand Beiträge von mehreren Konfigurationen hat, die gleiche Energie aufweisen. Ein solcher Fall liegt vor, wenn eine diskrete Konfiguration existiert die energetisch neben einer Kontinuumskonfiguration liegt, was in einer Situation auftritt, in der ein Innerschalen-elektron, oder aber gleichzeitig zwei äußere Valenzelektronen angeregt werden. Die Anregungsenergien solcher Konfigurationen liegen stets oberhalb der Ionisationsschwelle für ein einzelnes Valenzelektron. Durch die Konfigurationswechselwirkung tritt hier eine Mischung der jeweiligen diskreten Konfiguration mit dem Kontinuum auf, was zu dem Phänomen der Autoionisation führt. Das Kontinuum erhält dadurch eine Resonanzstruktur im Bereich der diskreten Konfiguration. Solche Resonanzen werden nach Ugo Fano, der als Erster die Form der Absorptionsspektren in diesen Bereichen beschrieb [12], als *Fano-Resonanzen* bezeichnet.

Experimentell können die energetische Lage und die Form solcher Resonanzen sehr gut mit etablierten spektroskopischen Methoden untersucht werden (z. B. [50]). Allerdings sind auf diese Art nicht alle Informationen über ablaufende dynamische Prozesse zugänglich, die mit der Anregung und Ionisation verknüpft sind. Die fortschreitende Technik von Kurzpulslasersystemen ermöglicht es allerdings seit einigen Jahren nun auch, mittels Pump-Probe Spektroskopie solche dynamischen Prozesse direkt zu verfolgen [51]. Die Entwicklung von ultrakurzen XUV-Lichtquellen inspirierte darüber hinaus Arbeiten, die solche Untersuchungen auf einer Zeitskala von nur wenigen Femtosekunden ermöglichen [13, 52, 53].

In diesem Kapitel der Arbeit wird eine Methode entwickelt, mit der anhand von XUV/IR Zwei-Photonen-Spektroskopie die Elektronendynamik im Ionisationskontinuum eines atomaren Systems in einem Spektralbereich untersucht werden kann, der Fano-Resonanzen enthält. Für die experimentelle Untersuchung wurde das Krypton-Atom als Modellsystem gewählt, und der hier untersuchte Bereich des Ionisationskontinuums weist Beiträge von zwei diskreten Konfigurationen auf. Bei der zeitaufgelösten Messung konnte ein exponentielles Abklingen der Ionisationswahrscheinlichkeit über den Zwei-Photonen-Prozess beobachtet werden, was im Wesentlichen auf die Autoionisation einer der beitragenden diskreten Konfigurationen zurückzuführen ist. Darüber hinaus wurde eine Oszillation der Ionisationswahrscheinlichkeit beobachtet, die auf der Interferenz von Wellenpaketanteilen aus den beiden Fano-Resonanzen in dem untersuchten Spektralbereich

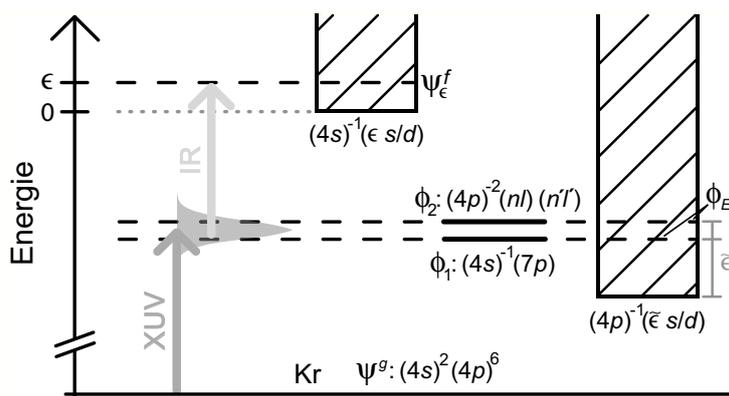


Abbildung 5.1: Anregungsschema des untersuchten Prozesses. Mit einem XUV-Puls wird zunächst ein Wellenpaket im Ionisationskontinuum angeregt, das den Spektralbereich der diskreten Konfigurationen ϕ_1 und ϕ_2 abdeckt. Aus dem ϕ_1 -Anteil des angeregten Wellenpakets wird mit einem verzögerten IR-Puls in das $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kontinuum ionisiert. Die kinetische Energie ϵ von Photoelektronen in diesem Ionisationskanal kann experimentell isoliert werden. Dies ermöglicht eine Separation der Kanäle und selektiven Zugriff auf den ϕ_1 -Anteil des Wellenpakets.

beruht. Die Analyse dieser Phänomene erlaubt Einblicke in die ablaufende Elektronendynamik in dem Ionisationskontinuum mit Fano-Resonanzen. Für diese Analyse werden die beobachteten Effekte mit einem einfachen Modell, das auf der etablierten Beschreibung von Fano-Resonanzen [12] beruht, nachvollzogen.

Abschnitt 5.1 erläutert zunächst die einzelnen Schritte des untersuchten zweistufigen Ionisationsprozesses im Detail. In Abschnitt 5.2 wird daraufhin die theoretische Beschreibung von Fano-Resonanzen skizziert, und für den vorliegenden Fall mehrerer miteinander wechselwirkender Resonanzen erweitert. Davon ausgehend wird dann eine auf das Experiment zugeschnittene Formel für die Ionisationswahrscheinlichkeit unter dem Einfluss der XUV/IR-Pulssequenz in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen den Pulsen ermittelt. Die Einzelheiten der durchgeführten Experimente und deren Ergebnisse werden in Abschnitt 5.3 erläutert. In Abschnitt 5.4 wird anschließend eine numerische Simulation der Situation im Experiment präsentiert, die auf der Beschreibung in Abschnitt 5.2 basiert. Hier wird auch der Einfluss von solchen Parametern diskutiert, die für die theoretische Beschreibung wichtig sind, im Experiment aber unbekannt oder unzugänglich bleiben. Abschnitt 5.5 schließt mit einer Zusammenfassung und einer Diskussion der physikalischen Bedeutung der Beobachtungen.

5.1 Schema des zweistufigen Ionisationsprozesses

Der untersuchte Ionisationsprozess ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. In dem für diese Untersuchungen gewählten Modellsystem, dem Krypton-Atom, wird zunächst mit einem ultrakurzen XUV-Puls aus dem Grundzustand ψ^g ein elektronisches Wellenpaket in einem Energiebereich oberhalb der ersten Ionisationsschwelle angeregt. Das Ionisationskontinuum von Krypton weist in dem von dem Anregungspuls abgedeckten Spek-

tralbereich durch Fano-Resonanzen hervorgerufene Strukturen auf, die durch die Wechselwirkung dort vorliegender diskreter Konfigurationen mit dem Kontinuum verursacht werden. Konkret sind in dem betrachteten Fall zwei solche Resonanzen vorhanden, für deren zugrunde liegende diskrete Konfigurationen hier die Kurzbezeichnungen ϕ_1 und ϕ_2 verwendet werden. Die Konfigurationen in einem hypothetischen, strukturlosen Ionisationskontinuum, das ohne die Wechselwirkung mit den diskreten Konfigurationen vorliegen würde, werden mit ϕ_E bezeichnet, wobei sich der Parameter E auf die Gesamtenergie der jeweiligen Konfiguration bezieht. In dem Bild unabhängiger Elektronen wird dieses Kontinuum erreicht, indem ein äußeres Valenzelektron aus der $(4p)$ -Schale über die Ionisationsschwelle angeregt wird. Die Gesamtheit der so erreichbaren Kontinuumskonfigurationen wird daher $(4p)^{-1}(\tilde{\epsilon} s/d)$ genannt. $\tilde{\epsilon}$ stellt darin die kinetische Energie des Elektrons im Kontinuum dar, während sein Bahndrehimpuls aufgrund der Auswahlregeln für Dipolübergänge nur s - oder d -Charakter haben kann.

Das angeregte Kontinuumswellenpaket setzt sich aus einer Überlagerung von Eigenzuständen des atomaren Systems mit Energie E innerhalb der Anregungsbandbreite des XUV-Pulses zusammen. Diese werden mit ψ_E bezeichnet. In der Näherung nach Fano können diese Zustände als Linearkombinationen der Konfigurationen ϕ_1 , ϕ_2 und ϕ_E in dem betrachteten Energiebereich geschrieben werden (siehe Abschnitt 5.2). Bei der diskreten Konfiguration ϕ_1 ist ein inneres Elektron aus der $(4s)$ -Unterschale in das $(7p)$ -Niveau angeregt. Diese Konfiguration wird entsprechend mit $(4s)^{-1}(7p)$ bezeichnet. Bei ϕ_2 handelt es sich um die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen aus der äußeren $(4p)$ -Valenzschale, wofür die Notation $(4p)^{-2}(nl)(n'l')$ verwendet wird. Beide Konfigurationen führen zu Fano-Resonanzstrukturen im Absorptionskontinuum, welche in der Literatur anhand von XUV-Absorptionsmessungen nachgewiesen worden sind [50, 54]. Auch die Vermessung der jeweiligen Fano-Parameter ist in der Literatur dokumentiert [55]. Aus diesen Messungen konnte die Zuordnung der einen Resonanz zu der hier mit ϕ_1 bezeichneten Konfiguration $(4s)^{-1}(7p)$ abgeleitet werden, doch um welche Quantenzahlen (nl) und $(n'l')$ es sich bei der Konfiguration ϕ_2 der zweiten Resonanz handelt, ist in der Literatur noch ungeklärt.

Das Wellenpaket aus der Überlagerung der Zustände ψ_E kann nach der Anregung durch den XUV-Puls zunächst ungestört propagieren. Die dabei ablaufende Dynamik wird anschließend mit einem zeitverzögerten IR-Puls abgetastet. Die Energie eines Photons aus diesem zweiten Puls reicht aus, um von der ϕ_1 -Konfiguration $(4s)^{-1}(7p)$ in das $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kontinuum zu gelangen. ϵ bezeichnet dann die kinetische Energie des Photoelektrons in diesem Ionisationskanal. Die hier verwendete Kurzbezeichnung für den Zustand des Systems in einer Endkonfiguration in diesem Kanal ist ψ_ϵ^f . In den durchgeführten Experimenten kann stets nur die kinetische Energie von Photoelektronen gemessen werden. Die resultierende kinetische Energie ζ bei Ionisation aus der ϕ_2 -Konfiguration $(4p)^{-2}(nl)(n'l')$ in das entsprechende $(4p)^{-2}(nl)(\zeta l')$ -Kontinuum ist jedoch experimentell von ϵ separierbar, da die Ionisationsschwellen für alle doppeltangeregten Konfigurationen deutlich höher liegen. Da außerdem die Ionisationsschwelle im $(4p)^{-1}(\tilde{\epsilon} s/d)$ -Kanal auf der anderen Seite deutlich niedriger liegt, können die Photoelektronen im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kanal auch von denen durch direkte Ein-Photon-Ionisation mit kinetischer Energie $\tilde{\epsilon}$ getrennt werden. Das Ausnutzen dieses Sachverhalts ermöglicht einen selektiven experimentellen Zugriff auf einen einzelnen Ionisationskanal. In den Experimenten wurde der $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kanal untersucht.

Bezeichnung	Konfiguration	E_{ex} [eV]	Γ [meV]	q
ϕ_1	$(4s)^{-1}(7p)$	26,794	$7,8 \pm 0,6$	0,11
ϕ_2	$(4p)^{-2}(nl)(n'l')$	26,846	$3,5 \pm 0,8$	-0,38

Tabelle 5.1: Terme der diskreten Konfigurationen und zugeordnete Parameter der in dem betrachteten Energiebereich relevanten Fano-Resonanzen von Krypton. Die Anregungsenergien E_{ex} der Resonanzen, deren Breiten Γ , sowie die Fano-Parameter q sind aus [55] übernommen.

Durch Messung der Photoelektronenausbeute in dem beobachteten Ionisationskanal als Funktion der Verzögerung τ zwischen den beiden Laserpulsen kann daher auf die in dem Wellenpaket ablaufende Dynamik zurückgeschlossen werden. Mit zunehmender Verzögerung τ tritt hier eine exponentielle Abnahme der Ausbeute an Photoelektronen auf, die auf der Autoionisation der diskreten Konfigurationen ϕ_1 und ϕ_2 beruht. Darüber hinaus machen sich auch weitergehende dynamische Effekte in dem Wellenpaket bemerkbar. Aufgrund ihrer kohärenter Natur interferieren die Anteile des Wellenpakets aus dem gesamten angeregten Spektralbereich, insbesondere aus den beiden Resonanzstrukturen. Dadurch kommt es in dem beobachteten Ionisationskontinuum zu einer Quantenschwebung. Die Frequenz dieser Schwebung reflektiert gerade die Differenz der Anregungsenergien der beiden Resonanzstrukturen, während die Amplitude dieser Oszillation mit der mittleren Zerfallszeit der autoionisierenden Resonanzen abnimmt. Im vorliegenden Fall ist die Breite der Resonanzen klein gegenüber deren energetischem Abstand. Unter dieser Voraussetzung ist zu erwarten, dass die Photoelektronenausbeute Y als Funktion der Verzögerung τ zusammengefasst durch folgende Formel beschrieben werden kann [56]:

$$Y(\tau) \propto \exp\left(-\frac{\Gamma_1}{\hbar}\tau\right) + A \exp\left(-\frac{\Gamma_2}{\hbar}\tau\right) + B \exp\left(-\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2\hbar}\tau\right) \cos\left(\frac{\Delta E}{\hbar}\tau + \varphi\right). \quad (5.1)$$

Γ_1 und Γ_2 sind hier die Breiten der zugehörigen Fano-Resonanzen, die auf den Konfigurationen ϕ_1 und ϕ_2 beruhen. Über die Heisenbergsche Unschärferelation sind diese mit den jeweiligen Lebensdauern für den autoionisierenden Zerfall verknüpft. Die Energiedifferenz der beiden Fano-Resonanzen wird mit ΔE bezeichnet. Eine möglicherweise auftretende konstante Phasenverschiebung der Quantenschwebung relativ zum (willkürlich) gewählten Zeitnullpunkt wird durch φ berücksichtigt. Die Konstanten A und B müssen so angepasst werden, dass sie die relativen Stärken der einzelnen beitragenden Summanden zum Gesamtsignal korrekt wiedergeben.

5.2 Theoretische Beschreibung

Die theoretische Beschreibung des in Abschnitt 5.1 skizzierten zweistufigen Ionisationsprozesses erfordert zunächst einen Formalismus zur Beschreibung der im Kontinuum nach dem ersten Schritt auftretenden Resonanzstrukturen. Dieser gehört mittlerweile zum Standardrepertoire der Atomphysik [12], und die wesentlichen Punkte werden im folgenden Unterabschnitt rekapituliert. In der betrachteten Situation liegen mehrere solcher Resonanzstrukturen energetisch eng beieinander, weshalb diese nicht mehr unabhängig

voneinander beschrieben werden können. Die Formeln werden daher anschließend für den Fall mehrerer Resonanzen erweitert. Auf dieser Basis wird schließlich die entscheidende Formel für die Beschreibung der betrachteten Situation berechnet. Sie gibt die Ionisationswahrscheinlichkeit über den zweistufigen Prozess als Funktion der kinetischen Energie des Photoelektrons ϵ und der Verzögerung τ zwischen dem XUV- und dem IR-Puls an.

5.2.1 Beschreibung einer Resonanzstruktur im Ionisationskontinuum durch eine diskrete Konfiguration nach Fano

Es wird eine Situation betrachtet, in der eine diskrete Konfiguration ϕ_1 vorliegt, die energetisch neben einem Kontinuum von Konfigurationen ϕ_E existiert. Der Hamiltonoperator des Systems H sei in diesem Energiebereich bereits in den jeweiligen Teilräumen diagonalisiert. Mit den Projektoren P und Q , die auf diese Teilräume projizieren, kann H als

$$H = \underbrace{PHP}_{H_D} + \underbrace{QHQ}_{H_K} + \underbrace{PHQ + QHP}_V \quad (5.2)$$

geschrieben werden. Die diskrete Konfiguration ϕ_1 ist dann ein Eigenzustand des Teil-Hamiltonoperators H_D , die Kontinuumskonfigurationen ϕ_E sind Eigenzustände von H_K . Die Konfigurationswechselwirkung wird durch V beschrieben. Um nun die Eigenzustände ψ_E des gesamten Hamiltonoperators H zu bestimmen, betrachtet man dessen Matrixelemente auf dem Raum all dieser Konfigurationen:

$$\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle = E_1 \quad (5.3)$$

$$\langle \phi_{E'} | H | \phi_1 \rangle = V_{E'} \quad (5.4)$$

$$\langle \phi_{E''} | H | \phi_{E'} \rangle = E' \delta(E'' - E'). \quad (5.5)$$

Als Lösungsansatz für die Eigenzustände ψ_E wird eine Linearkombination der Konfigurationen ϕ_1 und ϕ_E genommen:

$$\psi_E = a(E) \phi_1 + \int dE' b(E, E') \phi_{E'}. \quad (5.6)$$

Wird nun der Ansatz in die Eigenwertgleichung $H\psi_E = E\psi_E$ eingesetzt, lassen sich unter Berücksichtigung der Matrixelemente (5.3) bis (5.5) die Koeffizienten $a(E)$ und $b(E, E')$ ermitteln [12]:

$$a(E) = \sin(\Delta) / (\pi V_E), \quad (5.7)$$

$$b(E, E') = \frac{V_{E'} \sin(\Delta)}{\pi V_E (E - E')} - \cos(\Delta) \delta(E - E'), \quad (5.8)$$

wobei

$$\Delta = -\arctan \left[\frac{\pi |V_E|^2}{E - \tilde{E}_1} \right] \quad (5.9)$$

eine Phasenverschiebung beschreibt, die aufgrund der Konfigurationswechselwirkung auftritt. \tilde{E}_1 ist darin die Energie der im Kontinuum auftretenden Resonanzstruktur, die gegenüber der Energie E_1 der „reinen“ diskreten Konfiguration ϕ_1 verschoben ist. Diese

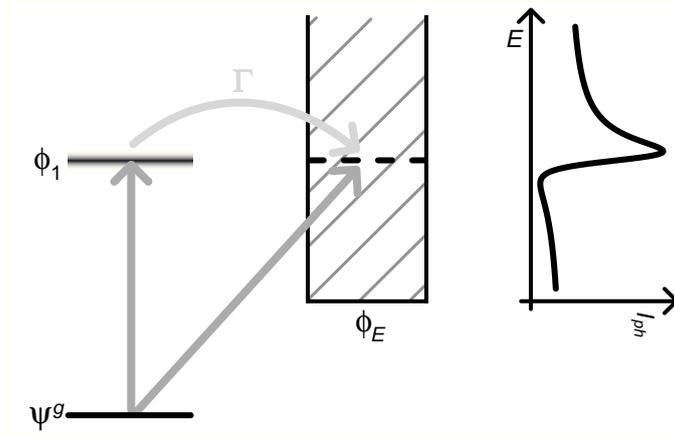


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der interferierenden Wege über diskrete und Kontinuumskonfigurationen, die zu der Bildung von Fano-Resonanzstrukturen im Ionisationskontinuum führen.

Verschiebung resultiert gerade aus der Wechselwirkung mit den Kontinuumskonfigurationen ϕ_E , und kann durch

$$\tilde{E}_1 = E_1 + PV \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E - E'} \quad (5.10)$$

berechnet werden. Die Bezeichnung PV vor dem Integral deutet hier an, dass dieses auf Grund der Polstelle bei $E' = E$ im Sinne des Cauchyschen Hauptwerts zu verstehen ist.

Wird nun die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand ψ^g in einen Kontinuumszustand ψ_E mit der Energie E in der Nähe der Resonanzenergie \tilde{E}_1 berechnet, so zeigt sich, dass es durch Interferenzen zwischen den einzelnen beitragenden Quantenpfaden über die Konfigurationen ϕ_1 und ϕ_E zu einer charakteristischen Struktur kommt. Dies ist schematisch in Abbildung 5.2 illustriert. Das Verhältnis dieser Übergangswahrscheinlichkeit zu derjenigen in die ungestörten Kontinuumskonfigurationen ϕ_E lässt sich als Funktion der Energie E durch die Formel

$$\frac{|\langle \psi_E | \vec{d} | \psi^g \rangle|^2}{|\langle \phi_E | \vec{d} | \psi^g \rangle|^2} = \frac{(q + \epsilon_{red})^2}{1 + \epsilon_{red}^2} \quad (5.11)$$

berechnen. Darin bezeichnet \vec{d} den Dipoloperator, und ϵ_{red} die reduzierte Energie. Diese wiederum ist als

$$\epsilon_{red} = \frac{E - \tilde{E}_1}{\Gamma/2} \quad (5.12)$$

definiert. Für die Ausprägung der Struktur im Kontinuum nach Gleichung (5.11) sind zwei Parameter ausschlaggebend. Der Parameter Γ ist ein Maß für die spektrale Breite der Resonanz, während der sogenannte Fano-Parameter q die Asymmetrie der Linienform

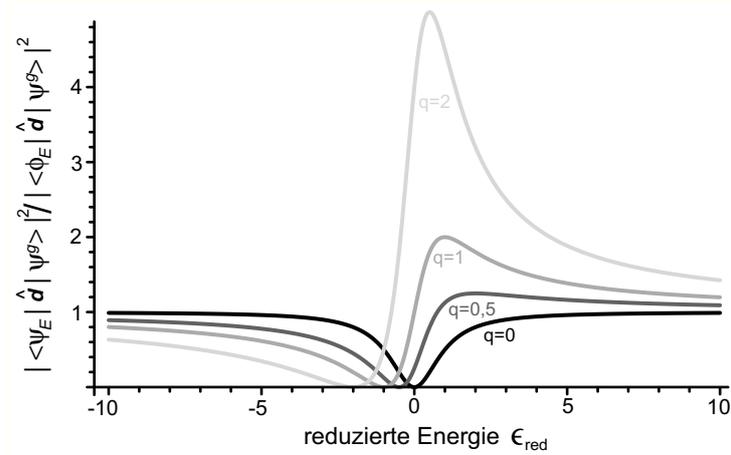


Abbildung 5.3: Beispielhaft dargestellter Wirkungsquerschnitt der Anregung in einen Kontinuumszustand ψ_E in dem Energiebereich der diskreten Konfiguration ϕ_1 , relativ zur Anregung in die reine Kontinuumskonfiguration ϕ_E für ausgewählte Werte des Fano-Parameters q .

charakterisiert. Sie ergeben sich nach [12] durch

$$\Gamma = 2\pi |V_E|^2 \quad \text{und} \quad q = \frac{\langle \phi_1 | \vec{d} | \psi^g \rangle + PV \int dE' \frac{V_E \langle \phi_{E'} | \vec{d} | \psi^g \rangle}{E - E'}}{\pi V_E \langle \phi_E | \vec{d} | \psi^g \rangle}. \quad (5.13)$$

Die Breite Γ kann über die Heisenbergsche Unschärferelation mit einer Zeit verknüpft werden, die man als Lebensdauer der autoionisierenden diskreten Konfiguration interpretieren kann. Der Fano-Parameter q beschreibt im Wesentlichen das Verhältnis der Anregungsamplituden in die durch Wechselwirkung mit dem Kontinuum modifizierte diskrete Konfiguration und in das ungestörte Kontinuum. Die Linienform nach Gleichung (5.11) ist für ausgewählte Werte von q beispielhaft in Abbildung 5.3 dargestellt.

5.2.2 Erweiterung der Beschreibung nach Fano auf Resonanzen durch mehrere diskrete Konfigurationen

Liegen in dem betrachteten Energieintervall mehrere diskrete Konfigurationen ϕ_n eng beisammen, können diese nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden. Üblicherweise wird in einem solchen Fall auf eine Multi-Kanal Quantendefekt Theorie zurückgegriffen, welche die dadurch hervorgerufenen Effekte gut beschreiben kann [57]. Im vorliegenden Fall wird jedoch Fanos Erweiterung der Beschreibung in Abschnitt 5.2.1 als Basis genommen und um einige Parameter ergänzt, da auf diese Art eine anschauliche Interpretation dieser Parameter im Hinblick auf die durchgeführten Experimente möglich ist. Analog zu den Gleichungen (5.3) bis (5.5) sind dann die relevanten Matrixelemente

des Hamiltonoperators H durch

$$\langle \phi_m | H | \phi_n \rangle = E_n \delta_{mn} \quad (5.14)$$

$$\langle \phi_{E'} | H | \phi_n \rangle = V_{E'n} \quad (5.15)$$

$$\langle \phi_{E''} | H | \phi_{E'} \rangle = E' \delta(E'' - E') \quad (5.16)$$

gegeben. Der Ansatz für die Eigenzustände ψ_E des Systems beinhaltet dann sämtliche diskreten Konfigurationen in dem betrachteten Energiebereich, und lautet

$$\psi_E = \sum_n a_n(E) \phi_n + \int dE' b(E, E') \phi_{E'}. \quad (5.17)$$

Über die Wechselwirkung der diskreten Konfigurationen ϕ_n mit dem Kontinuum ϕ_E resultiert auch eine Wechselwirkung zweiter Ordnung der ϕ_n untereinander, wodurch sich diese gegenseitig beeinflussen. Die weitere Behandlung geschieht daher in einem neuen System voneinander unabhängiger Basiskonfigurationen ϕ_ν , welches diesen Effekt beinhaltet. Die ϕ_ν ergeben sich als Linearkombinationen der ϕ_n . Über diese Transformation sind dann auch die Koeffizienten a_n mit den entsprechenden Koeffizienten a_ν im neuen System verknüpft. Die Koeffizienten für den Ansatz der Eigenzustände ψ_E lassen sich folgendermaßen bestimmen [12]:

$$a_\nu(E) = \cos(\Delta) \tan(\Delta_\nu) / (\pi V_{E\nu}) \quad (5.18)$$

$$b(E, E') = \cos(\Delta) \left[\sum_\nu \frac{V_{E'\nu} \tan(\Delta_\nu)}{\pi V_{E\nu} (E - E')} - \delta(E - E') \right]. \quad (5.19)$$

Für jede der beitragenden Konfigurationen ϕ_ν ergibt sich eine zugeordnete Phasenverschiebung Δ_ν , die analog zu Gleichung (5.9) durch

$$\Delta_\nu = -\arctan \left[\frac{\pi |V_{E\nu}|^2}{E - \tilde{E}_\nu} \right] \quad (5.20)$$

definiert ist. Die kummulierte Phasenverschiebung Δ ist dann durch

$$\tan(\Delta) = \sum_\nu \tan(\Delta_\nu) \quad (5.21)$$

gegeben. Die \tilde{E}_ν stellen dabei die gegenüber den diskreten Konfigurationen ϕ_n verschobenen Energien der auftretenden Resonanzen dar.

Für jedes Element der transformierten Basis ϕ_ν können dann Parameter q_ν und Γ_ν definiert werden, die über

$$\Gamma_\nu = 2\pi V_{E\nu} \quad \text{und} \quad q_\nu = \frac{\langle \phi_\nu | \vec{d} | \psi^g \rangle}{\pi V_{E\nu} \langle \phi_E | \vec{d} | \psi^g \rangle} \quad (5.22)$$

gegeben sind. Im Grenzfall weit auseinander liegender Resonanzen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, entsprechen diese dann den Fano-Parametern aus Gleichung (5.13).

5.2.3 Berechnung der zeitabhängigen Übergangswahrscheinlichkeit

Aufbauend auf der Beschreibung von Fano-Resonanzen kann die Übergangswahrscheinlichkeit über den in Abschnitt 5.1 skizzierten zweistufigen Ionisationsprozess berechnet werden. Die Eigenzustände des Systems, aus denen das Wellenpaket im Zwischenzustand nach der Anregung mit dem XUV-Puls zusammengesetzt ist, haben dabei gerade die Form aus Gleichung (5.17). Analog zu Gleichung (4.4) wird nun die Formel für die Übergangsamplitude aus dem Grundzustand ψ^g in einen Endzustand ψ_ϵ^f betrachtet:

$$\langle \psi_\epsilon^f | U(t, 0) | \psi^g \rangle \approx - \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' \langle \psi_\epsilon^f | U_0(t, t'') \tilde{V}(t'') U_0(t'', t') \tilde{V}(t') U_0(t', 0) | \psi^g \rangle. \quad (5.23)$$

Da in diesem Fall die Frequenz des IR-Lasers weit entfernt von jeglichen Resonanzfrequenzen atomarer Übergänge liegt, und Starkfeldeffekte keine Rolle spielen, werden in einem störungstheoretischen Ansatz für die auftretenden exakten Propagatoren $U(t_2, t_1)$ jeweils der Propagator des ungestörten atomaren Systems $U_0(t_2, t_1)$ eingesetzt. Der Wechselwirkungsoperator $\tilde{V}(t)$ setzt sich aus

$$\tilde{V}(t) = \vec{F}_x(t) \vec{d} + \vec{F}_{ir}(t) \vec{d} \quad (5.24)$$

zusammen, wobei $\vec{F}_x(t)$ und $\vec{F}_{ir}(t)$ die zeitabhängigen Feldstärkevektoren des XUV- und des IR-Pulses, und \vec{d} der atomare Dipoloperator sind. Es wird angenommen, dass im ersten Anregungsschritt bei t' nur der Anteil des XUV-Pulses von $\tilde{V}(t)$, und im Ionisationsschritt bei t'' nur der IR-Anteil wirkt. Nach formalem Einfügen der Zwischenzustände im Ionisationskontinuum nach dem ersten Anregungsschritt, $\int dE |\psi_E\rangle \langle \psi_E|$, erhält man damit:

$$\begin{aligned} \langle \psi_\epsilon^f | U(t, 0) | \psi^g \rangle &\approx -e^{-i\epsilon t} \int_0^t dt' \int_{t'}^t dt'' \int dE e^{i(\epsilon-E)t''} e^{i(E-E_0)t'} \times \\ &\langle \psi_\epsilon^f | \vec{F}_{ir}(t'') \vec{d} | \psi_E \rangle \langle \psi_E | \vec{F}_x(t') \vec{d} | \psi^g \rangle. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Für die Feldstärken der beiden Laserpulse \vec{F}_x und \vec{F}_{ir} werden gaußförmige Zeitverläufe angenommen:

$$\begin{aligned} \vec{F}_x(t) &= \vec{e}_x e^{-\alpha t^2} \cos(\omega_x t) \\ \vec{F}_{ir}(t) &= \vec{e}_{ir} e^{-\beta(t-\tau)^2} \cos(\omega_{ir}(t-\tau)). \end{aligned} \quad (5.26)$$

Die Pulslängen, und dadurch auch die spektralen Breiten, werden durch die Parameter α und β festgelegt. \vec{e}_x und \vec{e}_{ir} stellen die Einheitsvektoren in der jeweiligen Polarisationsrichtung dar. Da in den hier vorgenommenen Betrachtungen die Intensitäten der Pulse keinen Einfluss haben, und das Modell nur darauf ausgelegt ist, qualitative Vorhersagen zu machen, werden die Maximalamplituden beider Pulse willkürlich auf 1 gesetzt.

Der Faktor $-e^{-i\epsilon t}$ vor den Integralen in Gleichung (5.25) kann für die hier vorgenommenen Betrachtungen ignoriert werden, da er nur einen konstanten Phasenfaktor darstellt. Dieser hat keinen Einfluss auf die entscheidenden Betragsquadrate der Übergangsamplituden. Da die gaußförmigen Pulsverläufe in Gleichung (5.26) keine definierten Anfangs- und Endzeitpunkte haben, müssen in den Integralen über t' und t'' in Gleichung (5.25) die

Grenzen entsprechend gegen ∞ laufen. Mit Gleichung (5.26) und der Darstellung der Kosinusfunktionen durch Exponentialfunktionen gemäß Gleichung (4.31), sowie Anwendung der RWA¹, lässt sich die Übergangsamplitude dann als

$$\begin{aligned} \langle \psi_\epsilon^f | U(\infty, -\infty) | \psi^g \rangle &\approx \frac{e^{-i\omega_{ir}\tau}}{4} \int dE \underbrace{\langle \psi_\epsilon^f | \vec{e}_{ir} \vec{d} | \psi_E^z \rangle \langle \psi_E^z | \vec{e}_x \vec{d} | \psi^g \rangle}_{=: P_1(E)} \times \\ &\quad \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dt'' e^{i(\epsilon - E - \omega_{ir})t''} e^{-\beta(t'' - \tau)^2} \int_{-\infty}^{t''} dt' e^{i(E - E_0 - \omega_x)t'} e^{-\alpha t'^2}}_{=: P_2(E, \epsilon, \tau)} \end{aligned} \quad (5.27)$$

schreiben. Die beiden Integrale über t' und t'' in dem in Gleichung (5.27) definierten Ausdruck $P_2(E, \epsilon, \tau)$ lassen sich analytisch lösen. Man erhält:

$$P_2(E, \epsilon, \tau) = \frac{\pi}{2\sqrt{\alpha\beta}} \exp\left(i\Omega_{ir}\tau - \frac{\Omega_x^2}{4\alpha} - \frac{\Omega_{ir}^2}{4\beta}\right) \left\{ 1 + \operatorname{erf}\left[\sqrt{\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}} \left(\tau - i\frac{\Omega_x}{2\alpha} + i\frac{\Omega_{ir}}{2\beta}\right)\right] \right\}. \quad (5.28)$$

Darin sind folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned} \Omega_{ir} &:= \epsilon - E - \omega_{ir} \\ \Omega_x &:= E - E_0 - \omega_x. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Ω_x beschreibt die „Verstimmung“ der XUV-Zentralfrequenz gegenüber den Anregungsfrequenzen der Zwischenzustände ψ_E mit Energie E im Ionisationskontinuum nach dem ersten Schritt. Analog wird durch Ω_{ir} die Abweichung der IR-Zentralfrequenz gegenüber den Übergangsfrequenzen von den Zuständen ψ_E weiter in den Kontinuums-Endzustand ψ_ϵ^f mit Energie ϵ beschrieben. Da in der vorgenommenen Behandlung der Energienullpunkt auf die Ionisationsschwelle des (4s)-Elektrons gelegt wurde (siehe Abbildung 5.1), entspricht ϵ gerade der kinetischen Energie des erzeugten Photoelektrons.

Die in Gleichung (5.27) auftauchenden Dipolmatrixelemente in dem dort definierten Ausdruck $P_1(E)$ sind im Allgemeinen noch eine Funktion von ϵ . Zur Vereinfachung wird jedoch angenommen, dass diese Abhängigkeit in dem interessierenden Spektralbereich für ein festes E vernachlässigt werden kann. Mithilfe der Form für die Eigenzustände ψ_E in Gleichung (5.17) lässt sich $P_1(E)$ berechnen. Dabei wird angenommen, dass die Dipolmatrixelemente aus den Kontinuumsanteilen von ψ_E in einen Endzustand ψ_ϵ^f verschwinden, und alle weiteren auftretenden Matrixelemente reelle Größen sind. Weiterhin wird die Einschränkung gemacht, dass die Polarisationsrichtungen des XUV- und des IR-Pulses parallel zueinander stehen. Für diesen Fall ergibt sich:

$$P_1(E) = \langle \psi_\epsilon^f | \vec{d} | \psi_E \rangle \langle \psi_E | \vec{d} | \psi^g \rangle = D \frac{1 + \sum_{\nu=1}^n \frac{q_\nu \Gamma_\nu / 2}{E - \tilde{E}_\nu}}{1 + \left(\sum_{\nu=1}^n \frac{\Gamma_\nu / 2}{E - \tilde{E}_\nu} \right)^2} \sum_{\nu=1}^n \frac{p_\nu \Gamma_\nu / 2}{E - \tilde{E}_\nu}. \quad (5.30)$$

Zusätzlich zu den Fano-Parametern q_ν und den spektralen Breiten Γ_ν treten hier noch die Dipolmatrixelemente p_ν auf. Diese beschreiben den Übergang aus einer diskreten Konfiguration ϕ_ν in den Endzustand ψ_ϵ^f . Der Faktor D ergibt sich aus den Matrixelementen

¹RWA: „rotating-wave-approximation“, zur Erläuterung siehe Seite 37.

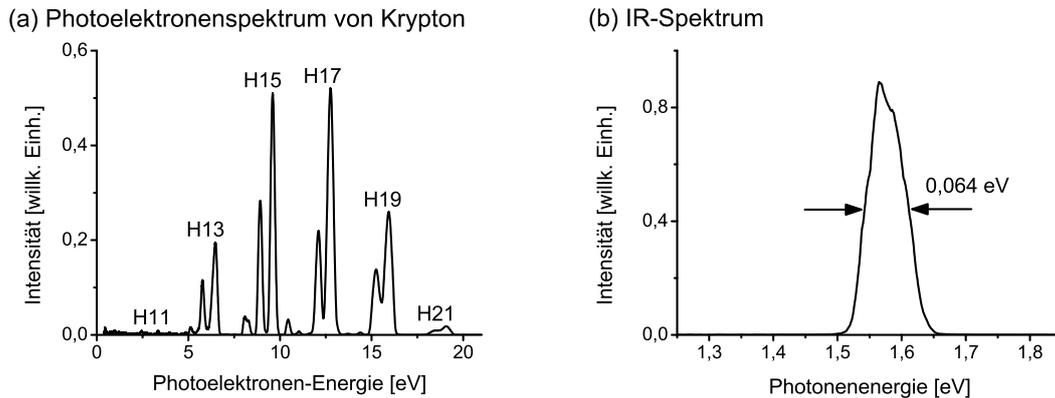


Abbildung 5.4: (a) Komplettes Photoelektronenspektrum von Krypton bei Photoionisation mit in Argon erzeugter Harmonischenstrahlung. Die jeweils zugehörigen Harmonischenordnungen sind an den entsprechenden Spitzen im Spektrum angegeben. (b) Spektrum der IR-Laserstrahlung. Die zentrale Photonenergie liegt bei 1,57 eV, die spektrale Halbwertsbreite bei 64 m eV.

$\langle \phi_E | \vec{d} | \psi^g \rangle$ für den Anregungsschritt in das hypothetische, strukturlose Kontinuum ϕ_E . Unter der Annahme, dass dieser in dem betrachteten Energiebereich keine Abhängigkeit von der Energie aufweist, stellt D nur noch einen konstanten Faktor dar, der für die angestrebten qualitativen Aussagen keine Bedeutung hat.

5.3 Messung der Elektronendynamik im Experiment

Für die experimentelle Untersuchung des in Abschnitt 5.1 skizzierten zweistufigen Ionisationsprozesses wird eine Anordnung benötigt, die auf Pump-Probe-Spektroskopie mit XUV- und IR-Pulsen ausgelegt ist. Die verwendete Anordnung ist in großen Teilen mit derjenigen identisch, die auch schon in Kapitel 4 zum Einsatz kam. Erneut wurde durch Ausnutzen des HHG-Prozesses eine Sequenz aus XUV- und IR-Pulsen hergestellt, mit denen Atome des zu untersuchenden Zielgases in dem Photoelektronenspektrometer ionisiert wurden. Zum Einsatz kam bei diesen Messungen jedoch ein anderes Lasersystem (siehe Abschnitt 3.1.2), welches mit bis zu 4 mJ deutlich mehr Energie pro Puls liefern konnte. Dies war nötig, um mit der damit verbundenen höheren Spitzenintensität die erforderlichen hohen Harmonischenordnungen effizient erzeugen zu können. Darüber hinaus bot dieses Lasersystem die Möglichkeit, die Zentralwellenlänge der IR-Strahlung in einem gewissen Rahmen vorzugeben, so dass darüber auch die Frequenz der erzeugten XUV-Pulse präzise auf den Bereich der interessierenden Fano-Resonanzen eingestellt werden konnte. Als Gas für die Erzeugung der XUV-Strahlung kam in diesem Fall Argon zum Einsatz, während Krypton nun als zu untersuchendes Zielgas diente.

In Abbildung 5.4(a) ist zur Abschätzung der spektralen Verteilung des hier verwendeten XUV-Pulses ein komplettes Photoelektronenspektrum von Krypton dargestellt. Aufgrund der Feinstrukturaufspaltung von 0,666 eV von Krypton erscheint für jede Harmonischenordnung eine Doppelspitzen-Struktur im Spektrum. Die höhere Spitze bei größeren

Energien korrespondiert zu dem ${}^2P_{3/2}$ -Ionisationskanal (Ionisationspotential: 14,0 eV), die kleinere zu dem ${}^2P_{1/2}$ -Kanal (Ionisationspotential: 14,666 eV). In Abbildung 5.4(a) ist an jeder dieser Doppelspitzen die zugehörige Harmonischenordnung angegeben. Es fällt auf, dass die 11. Ordnung fast gar nicht, und auch die 13. Ordnung nur relativ schwach im Spektrum vertreten ist. Eventuell wies das verwendete Aluminiumfilter durch Oxidation auf der Oberfläche ein verändertes spektrales Fenster auf, oder die Phasenanpassungsbedingungen bei der Harmonischenerzeugung waren für diese Ordnungen nachteilig. Da diese niedrigen Ordnungen für die hier vorgenommenen Untersuchungen jedoch irrelevant waren, wurde dies nicht weiter verfolgt. Ausschlaggebend für die Anregung des Krypton Atoms in die Kontinuumszustände im Bereich der interessierenden Fano-Resonanzen ist die 17. Ordnung mit einer zentralen Photonenenergie von 26,782 eV (siehe Tabelle 5.1). Sie liegt bei den gewählten Konditionen für die Harmonischenerzeugung deutlich erkennbar im Plateaubereich. Die spektrale Halbwertsbreite der Harmonischen wird aus dem Elektronenspektrum zu ≈ 300 meV abgeschätzt.

Das Spektrum der IR-Laserpulse, wie sie für die Untersuchungen verwendet wurden, ist in Abbildung 5.4(b) dargestellt. Es hat eine Zentralwellenlänge von 787 nm, was $\approx 1,575$ eV entspricht, und die spektrale Halbwertsbreite liegt bei 64 meV.

Photoelektronen, die aus der Konfiguration ϕ_1 (Anregungsenergie: 26,794 eV) um eine Photonenenergie des IR-Pulses (1,575 eV) über die Schwelle des $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanals (27,514 eV) gehoben werden, haben im Kontinuum entsprechend eine kinetische Überschussenergie von 0,855 eV. Abbildung 5.5(a) zeigt drei ausgewählte Photoelektronenspektren in diesem Energiebereich für verschiedene Werte der IR-Pulsverzögerung τ . Der negative Wert von τ in dem schwarz dargestellten Spektrum bezieht sich auf eine Situation, in welcher der IR-Puls bereits vor dem XUV-Puls das Zielgas erreicht. In diesem Fall ist noch kein Kontinuumswellenpaket im Bereich der Fano-Resonanzen angeregt wenn der IR-Puls das Zielgas durchläuft, und es kann auch keine Ionisation in den untersuchten Kanal stattfinden. Es ist jedoch ein nicht zu vernachlässigender, störender Untergrund vorhanden. Dieser ist unabhängig von dem IR-Puls, und wird von den H19- und H21-Anteilen des XUV-Pulses verursacht. Die Photonenenergien dieser Anteile liegen oberhalb solcher Ionisationsschwellen, welche das Ion in einem angeregten Zustand $\text{Kr}^+ (4p)^{-2}(nl)$ zurücklassen, was zu einer dicht liegenden Verteilung von Photoelektronen in dem dargestellten Spektralbereich führt. Aufgrund der spektralen Breite des XUV-Pulses können diese einzelnen Kanäle nicht aufgelöst werden.

Die Verzögerung von $\tau = 0$, wie sie bei dem mittleren Spektrum in Abbildung 5.5(a) vorlag, wurde als Referenzpunkt für den maximalen Pulsüberlapp gewählt. In diesem Fall setzt die Ionisation in den $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kanal ein. Da die Anregung des $(4s)$ -Elektrons verglichen mit der Ionisation aus der äußeren $(4p)$ -Valenzschale nur mit relativ geringer Intensität auftritt, musste für ein verwertbares Signal mit einem moderat intensiven IR-Laserpuls gearbeitet werden. Dessen Intensität am Ionisationsort betrug $\approx 5 \times 10^{11}$ W/cm². Ein Laserfeld dieser Intensität hat zur Folge, dass die Ionisationsschwelle von Atomen, die diesem ausgesetzt sind, bereits leicht um die ponderomotorische Energie U_P angehoben wird. Diese hat nach Gleichung (4.34) bei den vorliegenden Bedingungen einen Wert von ≈ 30 meV. Die aus dem untersuchten Ionisationsprozess resultierenden Photoelektronen erscheinen daher nicht mehr um den Bereich der kinetischen Energie von 0,855 eV, sondern um 0,825 meV zentriert. Des Weiteren erscheint ein zusätzlicher, störender Beitrag zur Ionisation in dem dargestellten Bereich in Form von

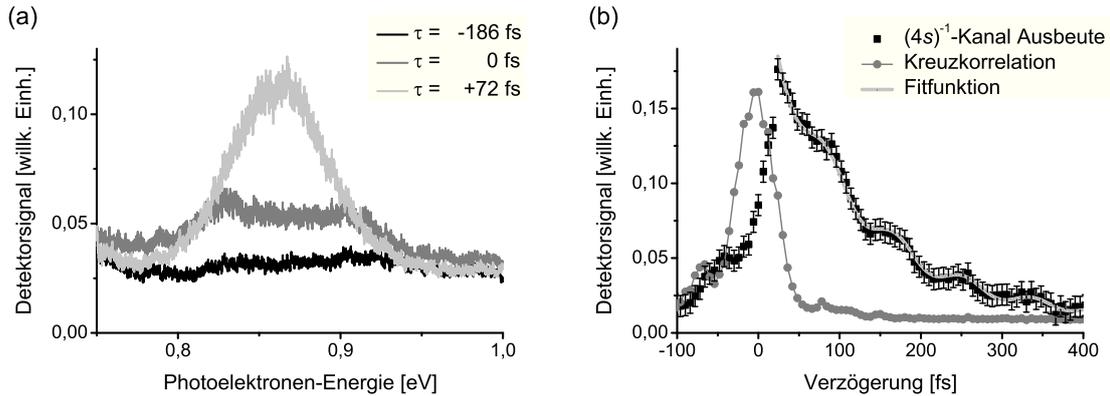


Abbildung 5.5: (a) Photoelektronenspektren für ausgewählte Verzögerungen zwischen dem XUV- und dem IR-Puls in dem Bereich der relevanten kinetischen Photoelektronenenergie. Bei positiven Verzögerungen tritt ein deutliches Signal auf. (b) Integrierte Photoelektronenausbeute im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanal aus dem Energiebereich 0,78 – 0,93 eV, als Funktion der Verzögerung τ . Grau eingezeichnet ist die Fitfunktion für das exponentielle Abklingen nach Gleichung (5.1). Zur Illustration der Zeitauflösung ist mit ausgefüllten Kreisen die Kreuzkorrelation zwischen den beiden Pulsen dargestellt.

Photoelektronen, die um 0,93 eV zentriert sind. Hierbei handelt es sich um Seitenbandelektronen im $(4p)^{-1}(\tilde{\epsilon} p/f)$ -Ionisationskanal, die durch Absorption eines Photons der schwach im Spektrum ausgeprägten 11. Harmonischenordnung und gleichzeitiger stimulierter Emission eines IR-Photons gebildet werden [23]. Diese zwei Beiträge zur Ionisation in dem dargestellten Energiebereich führen zu einer angedeuteten Struktur mit zwei Erhebungen.

In Abbildung 5.5(a) ist ein Spektrum bei einer eingestellten Verzögerung von +72 fs dargestellt. Bei dieser Verzögerung ist sichergestellt, dass der XUV- und der IR-Puls nicht mehr überlappen, und somit keine störenden Seitenbandeffekte mehr auftreten können. Das in dieser Situation auftretende Signal ist nun um den erwarteten Wert von 0,855 eV zentriert. Die Halbwertsbreite der Photoelektronenverteilung in diesem Bereich beträgt ≈ 66 meV, was im Wesentlichen der spektralen Breite der IR-Pulse entspricht. Dies deckt sich mit den Erwartungen, da die Ionisation hauptsächlich nur aus einer der beiden Fano-Resonanzen erfolgt (der ϕ_1 -Konfiguration), und sich der Abstand der Resonanzen somit nicht bemerkbar macht. Die Breite der Resonanz selbst ist mit $\approx 7,8$ meV so gering, dass diejenige der IR-Pulse hier dominiert. Das nachgewiesene Signal der Photoelektronen hebt sich deutlich vom konstanten Untergrund ab, und kann nur noch allein von dem in Abschnitt 5.1 dargestellten zweistufigen Prozess über die Kontinuumszwischenzustände mit den Fano-Resonanzen verursacht werden. Wird die Verzögerung weiter vergrößert, nimmt die Amplitude des angeregten Wellenpakets in den Zwischenzuständen ab, und die Ionisation in den $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kanal geht zurück. Die Form des Spektrums nähert sich dann wieder der Situation für negatives τ an.

Um Zugriff auf die Dynamik zu erhalten, die in dem angeregten elektronischen Wellenpaket abläuft, wurde dieses Signal nun in einem weiten Verzögerungsbereich von 500 fs mit

einer Schrittweite von 6 fs abgetastet. Aufgrund der geringen Signalhöhe im Verhältnis zum Untergrund, sowie des unvermeidlichen Rauschens des Detektors, war es jedoch nicht möglich, die Untersuchung sowohl zeit- als auch energieaufgelöst durchzuführen. Daher wurde für jede der eingestellten Verzögerungen zwischen -100 und $+400$ fs das Photoelektronensignal im Bereich kinetischer Energie von $0,78$ bis $0,93$ eV aufintegriert, und in Abbildung 5.5(b) eingezeichnet. Die Schwankungsbreite des Signals wurde abgeschätzt, indem bei jeder Verzögerung auch das Photoelektronensignal in dem Bereich von $1,78$ bis $1,93$ eV aufintegriert wurde. In diesem Bereich treten nur direkte Photoelektronen auf, die aus Ein-Photon-Ionisation durch den XUV-Puls resultieren. Das Signal ist in diesem Bereich somit unabhängig von dem IR-Puls und der Verzögerung τ . Die dabei auftretende Schwankungsbreite des Detektorsignals ist daher eine gute Abschätzung für den statistischen Fehler aufgrund von Fluktuationen der XUV-Strahlung. Die bei dem zweistufigen Ionisationsprozess ebenfalls relevanten Schwankungen der IR-Strahlung haben hingegen keinen signifikanten Einfluss, da die Fluktuationen der erzeugten XUV-Strahlung aufgrund der extremen Nichtlinearität des HHG-Prozesses über diejenigen der IR-Strahlung dominieren. Die derart bestimmte Schwankungsbreite des Signals stellt somit auch eine gute Abschätzung des statistischen Fehlers des Signals im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanal dar. Dieser ist in Abbildung 5.5(b) durch entsprechende Fehlerbalken eingezeichnet.

Durch die grauen Messpunkte ist in dieser Abbildung ebenfalls die Kreuzkorrelation zwischen dem XUV- und dem IR-Puls dargestellt. Diese wurde ermittelt, indem das Signal der Photoelektronen zwischen 13 und $14,5$ eV an jedem Messpunkt aufintegriert wurde. In diesem Bereich treten nur Seitenbandelektronen auf, die von den Ordnungen H17 bzw. H19 aus der $(4p)$ -Schale ausgelöst wurden, und zusätzlich jeweils ein IR-Photon absorbiert bzw. emittiert haben. Dieser Prozess ist eine lineare Funktion der Intensitäten der beiden Pulse, und somit ist die Ionisationswahrscheinlichkeit als Funktion der Verzögerung τ proportional zur Kreuzkorrelationsfunktion der Einhüllenden der beiden Pulse [58]. Die gemessene Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation beträgt 60 fs, was eine Abschätzung der Zeitauflösung in dem Experiment erlaubt. Bei einer Dauer des IR-Pulses von ≈ 40 fs deutet dies auf eine XUV-Pulslänge im Bereich von ≈ 30 fs hin. Beide Pulse sind jedoch in jedem Fall ausreichend kurz, um die ablaufende Dynamik auflösen zu können. Dies wird unmittelbar aus einem Vergleich der Kreuzkorrelation mit der abklingenden Photoelektronenausbeute im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanal deutlich. Im Bereich um $\tau = -60$ fs weist die Korrelationsmessung ein kleines Nebenmaximum auf. Dieses deutet darauf hin, dass die Pulsform des verwendeten IR-Pulses nicht rein gaußförmig war, sondern einen schwachen Nachpuls aufwies. Dadurch wird auch die Stufe im Anstieg der Photoelektronenausbeute im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanal bei $\tau = -40$ fs verursacht. Die Messungen bei positiven Verzögerungen werden jedoch von der Ionisation durch den Hauptpuls dominiert, und der Effekt des Nachpulses kann vernachlässigt werden.

Bei einer Verzögerung von $\tau = +30$ fs ist die Kreuzkorrelation fast wieder auf Null abgefallen, die Pulse können damit als zeitlich getrennt angesehen werden. Die Ionisation im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kanal dagegen erreicht hier erst ihr Maximum und klingt zu größeren Verzögerungen hin wieder ab. Dabei ist eine Oszillation, die diesem Abklingen aufmoduliert ist, deutlich erkennbar. Die Beobachtungen in dieser Messung stehen damit im Einklang mit den Betrachtungen in Abschnitt 5.1. Der Verlauf der Abklingkurve wurde entsprechend unter Verwendung von Gleichung (5.1) als Fitfunktion nachgebildet. Die ermittelten Fitparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt.

Parameter	Wert
Γ_1	$5,6 \pm 0,15 \text{ meV}$
$(\Gamma_1 + \Gamma_2)/2$	$3,2 \pm 0,8 \text{ meV}$
ΔE	$49 \pm 0,7 \text{ meV}$
B	$0,067 \pm 0,01$
φ	$-0,15 \pm 0,15$

Tabelle 5.2: Von der Fitroutine ermittelte Parameter für die Anpassung von Gleichung (5.1) an die Messwerte in Abbildung 5.5(b). Der Funktionsverlauf unter Verwendung dieser Parameter ist in Abbildung 5.5(b) dargestellt.

Von dem hier diskutierten Modell des zweistufigen Ionisationsprozesses ausgehend ist zu erwarten, dass die Photoelektronen in dem im Experiment detektierten Bereich der kinetischen Energie in erster Linie aus dem ϕ_1 -Anteil des Wellenpakets im Zwischenzustand kommen. Eine direkte Ionisation aus der doppeltangeregten Konfiguration ϕ_2 in den beobachteten $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kanal setzt einen Übergang unter Beteiligung von zwei Elektronen voraus, was nur dementsprechend gering ausgeprägt auftreten kann. Die Auswertung der Messergebnisse bestätigt diese Vermutung. In der Fitfunktion nach Gleichung (5.1) ist die Konfiguration ϕ_2 in den beiden letzten Summanden involviert. Die Parameter A und B stellen somit ein Maß für die Ionisation aus ϕ_2 dar, wobei zu erwarten ist, dass $A \approx B^2$ ist. In der Tat ergibt die Anwendung der Fitroutine für den Parameter B bereits den kleinen Wert von $0,067 \pm 0,01$, während A zu ≈ 0 bestimmt wurde. Dies hat allerdings auch zur Folge, dass kein sinnvoller Wert für den Parameter Γ_2 ermittelt werden kann. In Tabelle 5.2 sind daher nur die Parameter für den ersten und den dritten Summanden aus Gleichung (5.1) aufgeführt. Diese beschreiben zum einen die Autoionisation der Konfiguration ϕ_1 , und zum anderen die Amplitude der auftretenden Quantenschwebung.

Der Vergleich mit Literaturwerten aus [55], welche aus Absorptionsmessungen mit Synchrotronstrahlung abgeleitet wurden, und in Tabelle 5.1 zusammengestellt sind, zeigt sowohl einige Übereinstimmungen, aber auch Abweichungen. So hat die Periodendauer der gemessenen Oszillation einen Wert von $84,4 \pm 1,2 \text{ fs}$, was einer Energiedifferenz der beteiligten Zustände von $49 \pm 0,7 \text{ meV}$ entspricht. Dies liegt sehr nahe an dem Literaturwert von 51 meV . Die Lebensdauer der autoionisierenden Konfiguration ϕ_1 jedoch beträgt der Messung nach $117,5 \pm 3,1 \text{ fs}$, was einer Breite der Resonanz von $\Gamma_1 = 5,6 \pm 0,15 \text{ meV}$ entspricht. Dieser Wert weicht deutlich von dem Literaturwert von $7,8 \pm 0,6 \text{ meV}$ ab. Eine Betrachtung der möglichen Ursachen für diese Diskrepanz erfolgt in Abschnitt 5.5.

Das Inverse der aus der Fitroutine ermittelten Größe $(\Gamma_1 + \Gamma_2)/2$ bestimmt das Abklingen der Amplitude der auftretenden Quantenschwebung. Der gefundene Wert von $3,2 \pm 0,8 \text{ meV}$ entspricht einer Abklingzeit von $205 \pm 55 \text{ fs}$. Der Wert weist jedoch bereits eine relative Unsicherheit von $\approx 25\%$ auf. Es ist daher auch nicht möglich, aus dieser Größe in Kombination mit dem zuvor ermittelten Wert für Γ_1 einen aussagekräftigen Wert für Γ_2 abzuleiten. Es kann lediglich festgestellt werden, dass Γ_2 deutlich kleiner als Γ_1 ist.

Die Parameter B und φ sind nötig, um den Ionisationsverlauf angemessen zu beschrei-

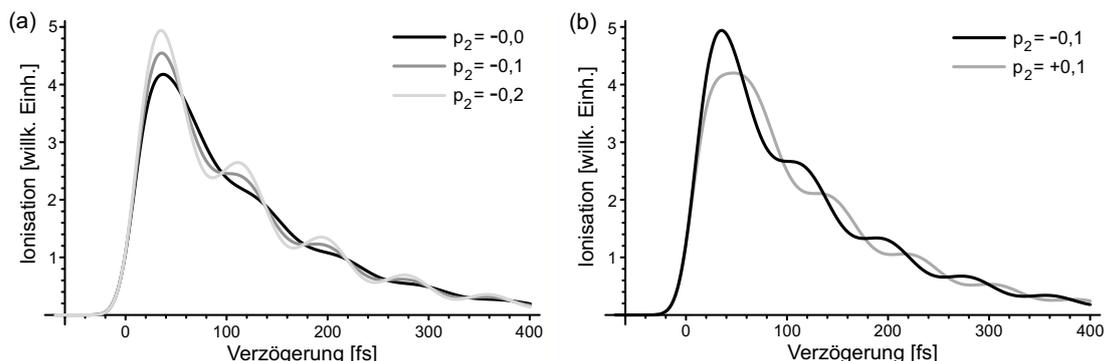


Abbildung 5.6: (a) Illustration des Effekts direkter Ionisation aus der Konfiguration ϕ_2 in das $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Kontinuum. Ist $|p_2|$ größer, tritt die aufgeprägte Oszillation deutlicher ausgeprägt auf. (b) Illustration der Auswirkung von verschiedenen Vorzeichen von p_2 auf die verzögerungsabhängige Ionisationsausbeute. Die aufgeprägte Oszillation erscheint phasenverschoben.

ben. Sie hängen jedoch von Variablen ab, die im Experiment nicht kontrolliert oder gemessen werden können. So hängt B in starkem Maße von dem genauen Verhältnis der Anteile des angeregten Wellenpakets in den beiden Fano-Resonanzen ab, während für φ die Phase der einzelnen Anteile relativ zum gewählten Zeitnullpunkt ausschlaggebend ist. Da über das rein qualitative Modell aus diesen Parametern keine sinnvollen Schlussfolgerungen gezogen werden können, werden diese hier nur als Anpassungsgrößen betrachtet.

5.4 Computergestützte Simulation der Elektronendynamik

Zur genaueren Analyse der Dynamik wurde der untersuchte Zwei-Schritt-Ionisationsprozess unter Anwendung des theoretischen Modells in Abschnitt 5.2 simuliert. Dazu wurde, wie auch schon in Abschnitt 4.3, die Software *Mathematica*[®] 7 zu Hilfe genommen. Unter Verwendung der Gleichungen (5.27), (5.28) und (5.30) wurde die Übergangswahrscheinlichkeit des atomaren Systems in den beobachteten Endzustand,

$$P(\epsilon, \tau) = \left| \langle \psi_\epsilon^f | U(\infty, -\infty) | \psi^g \rangle \right|^2,$$

als Funktion der Pulsverzögerung τ und der kinetischen Energie der Photoelektronen ϵ numerisch berechnet. Durch das Auftreten der unbekanntenen Proportionalitätskonstanten D in Gleichung (5.30) entspricht die berechnete Größe nicht direkt der Ionisationswahrscheinlichkeit, ist aber proportional dazu. Soweit es möglich war, wurden bei der Berechnung für die in den Gleichungen auftretenden Parameter Werte gewählt, die im Experiment gemessen oder abgeschätzt werden konnten. Wo dies mangels Informationen nicht möglich war, wurde der Einfluss solcher Parameter auf das Ergebnis anhand der Simulation überprüft, und Plausibilitätsbetrachtungen durchgeführt.

Die Parameter α und β aus den Gleichungen (5.26) charakterisieren jeweils die Längen des XUV-Pulses und des IR-Pulses. Werden die Gleichungen nach Fourier transformiert, sind mit diesen Parametern auch die spektralen Breiten der Pulse verknüpft. In der

Simulation wurden sie mit $\alpha = 0,0021 \text{ fs}^{-2}$ und $\beta = 0,0104 \text{ fs}^{-2}$ so gewählt, dass die resultierenden spektralen Breiten denen aus Abbildung 5.4 entsprachen. Zwar ist der im Experiment verwendete IR-Puls mit $\approx 40 \text{ fs}$ etwas länger als es die Bandbreite von 64 meV theoretisch erlauben würde, doch kann im Rahmen der hier erreichbaren Genauigkeit mit bandbreitenbegrenzten Pulsen gerechnet werden. Weiterhin wurden die Fano-Parameter und Resonanzbreiten aus [55] verwendet, wobei jedoch der dort ermittelte Wert für Γ_1 von $7,8 \text{ meV}$ durch den in Abschnitt 5.3 gemessenen von $5,6 \text{ meV}$ ersetzt wurde.

Die Übergangselemente p_ν , die in Gleichung (5.30) auftauchen, und den Übergang aus den diskreten Niveaus ϕ_ν in das $(4s)^{-1}$ ($\epsilon s/d$)-Kontinuum beschreiben, sind allerdings experimentell nicht bestimmbar. Auch in der Literatur finden sich weder experimentell bestimmte, noch theoretisch berechnete Werte, die hier als Anhaltspunkt dienen könnten. Anhand der Simulation konnte nun jedoch der Einfluss dieser Größen auf die verzögerungsabhängige Ionisationswahrscheinlichkeit untersucht werden, was durch einen Vergleich mit den experimentellen Erkenntnissen tiefere Einblicke in den physikalischen Mechanismus erlaubt. Aufgrund der rein qualitativen Natur des Modells sind jedoch lediglich Aussagen über das Verhältnis von p_1 zu p_2 möglich.

In Abbildung 5.6(a) ist die berechnete Photoelektronenausbeute mit kinetischer Energie ϵ zwischen $0,7$ und $1,0 \text{ eV}$ als Funktion der Pulsverzögerung τ für drei ausgewählte Werte von p_2 aufgetragen. Der Wert von p_1 wurde für diese Untersuchung bei $+1,0$ fixiert. Es wird deutlich, dass die Amplitude der aufmodulierten Quantenschwebung mit zunehmendem Ionisationsbeitrag aus ϕ_2 rasch größer wird. Dennoch ist auch für $p_2 = 0$ noch eine leichte Oszillation vorhanden, da in beiden betrachteten Fano-Resonanzen jeweils beide diskreten Konfigurationen beitragen, und somit Ionisation auch stets aus beiden Resonanzen möglich ist [siehe Gleichung (5.30)].

Abbildung 5.6(b) zeigt für $|p_2| = 0,1$ den Effekt, den ein Wechsel des Vorzeichens von p_2 auf die betrachtete Übergangswahrscheinlichkeit hat. Die Oszillation tritt bei diesem Wert von p_2 bereits deutlich zutage. Durch den Wechsel des Vorzeichens tritt nun eine Phasenverschiebung der Oszillation um π auf, wodurch die Form der Abklingkurve, insbesondere um das Maximum herum, eine deutlich veränderte Gestalt erhält.

Der Vergleich mit der experimentell ermittelten Abklingkurve in Abbildung 5.5(b) zeigt, dass diese durch unterschiedliche Vorzeichen von p_1 und p_2 am besten erklärt werden kann. Die Amplitude der Quantenschwebung in der Messung deutet darauf hin, dass es einen geringen Beitrag zur Ionisation in dem untersuchten Ionisationskanal aus ϕ_2 gab. Für die durchgeführte Simulation wurden die Übergangsmatrixelemente daher zu $p_1 = +1,0$ und $p_2 = -0,05$ gewählt.

Das Ergebnis der mit diesen Parametern durchgeführten Simulation ist in Abbildung 5.7(a) in einer zweidimensionalen Darstellung präsentiert. Es zeigt die Photoelektronenausbeute über den zweistufigen Ionisationsprozess als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen ϵ und der Pulsverzögerung τ . Auf der linken Seite der Abbildung ist die berechnete Photoelektronenausbeute über den dargestellten Energiebereich integriert aufgetragen. Dies entspricht der Größe, die im Experiment gemessen wurde. In Abbildung 5.8 ist für einen direkten Vergleich diese integrierte Ausbeute über den Messwerten eingezeichnet. Im Bereich des zeitlichen Überlapps der beiden Pulse zeigen sich deutliche Abweichungen. Diese liegen darin begründet, dass hier die genauen Pulsformen zum Tragen kommen, die in der Simulation mit einfachen Gaußpulsen angenommen wurden. Weiterhin tauchen im Experiment in diesem Verzögerungsbereich, wie es in Abschnitt

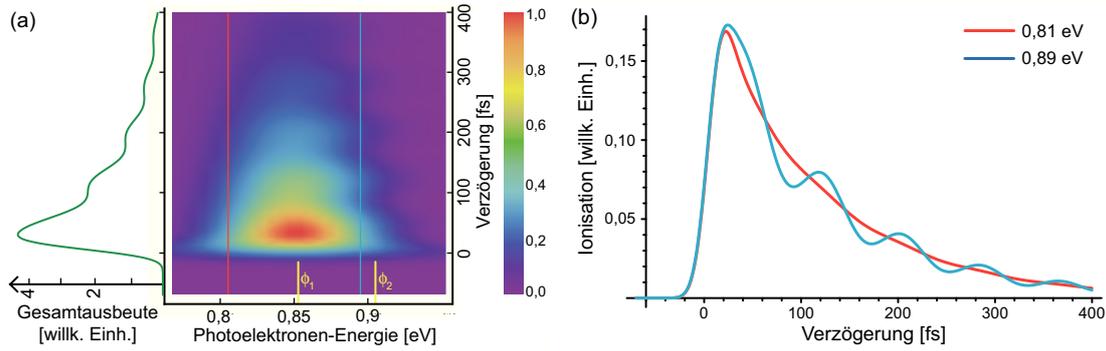


Abbildung 5.7: (a) Ergebnis der Simulationsrechnung zur Ionisation in den $(4s)^{-1} (\epsilon s/d)$ -Kanal über den zweistufigen Ionisationsprozess als Funktion der Pulsverzögerung τ und der kinetischen Energie ϵ der resultierenden Photoelektronen. Die Lage der Resonanzen ist gelb markiert. Links ist die gesamte Elektronenausbeute dem Vorgehen im Experiment entsprechend über die kinetische Energie integriert aufgetragen. (b) Schnitte durch die zweidimensionale Verteilung in (a) bei den gekennzeichneten Energien von 0,81 und 0,89 eV. Die auftretende Oszillation ist auf der höherenergetischen Seite deutlicher ausgeprägt.

5.3 beschrieben ist, störende Seitenbandelektronen auf, welche die Messungen verfälschen und in der Simulation nicht einbezogen wurden. In dem interessanten Bereich ab einer Verzögerung von $\tau \approx +30$ fs, in dem die Pulse nicht weiter überlappen, zeigt sich jedoch eine sehr gute qualitative Übereinstimmung.

Wie bereits in Kapitel 4 festgestellt wurde, hängt das Auftreten von Quantenschwebungen im Kontinuum mit der energetischen Lage der Zwischenzustände zusammen. Dadurch ist die Verteilung einzelner Quantenschwebungsfrequenzen im Kontinuum eine Funktion der kinetischen Energie ϵ der detektierten Photoelektronen. Im vorliegenden Fall kann diese Abhängigkeit sehr gut an der zweidimensionalen Darstellung in Abbildung 5.7(a) nachvollzogen werden. Die Ionisation in den betrachteten Kanal erfolgt fast ausschließlich aus der Konfiguration ϕ_1 . Das dargestellte Signal stellt daher für eine feste Verzögerung τ in erster Linie die spektrale Verteilung des IR-Pulses von der Energie der Konfiguration ϕ_1 ausgehend dar. Die Quantenschwebung erscheint in solchen Bereichen der kinetischen Photoelektronenenergie, die durch den IR-Puls von beiden Konfigurationen aus erreicht werden können. Die Konfiguration ϕ_2 liegt energetisch höher als ϕ_1 , daher tritt die Quantenschwebung hauptsächlich auf der höherenergetischen Seite des abgebildeten Ionisationssignals auf. Zur Verdeutlichung dieses Effekts sind in Abbildung 5.7(a) die hypothetischen Lagen von ϕ_1 und ϕ_2 im Photoelektronenspektrum markiert. In Abbildung 5.7(b) sind zwei Schnitte durch die zweidimensionale Verteilung bei 0,81 eV und bei 0,89 eV dargestellt. Die jeweiligen Positionen dieser Schnitte sind auch in Abbildung 5.7(a) durch entsprechend farbige Markierungen gekennzeichnet. Es ist klar zu erkennen, dass bei 0,80 eV das Abklingen nahezu rein exponentiell erfolgt, während bei 0,89 eV durch die Quantenschwebung deutliche Modulationen hervor treten.

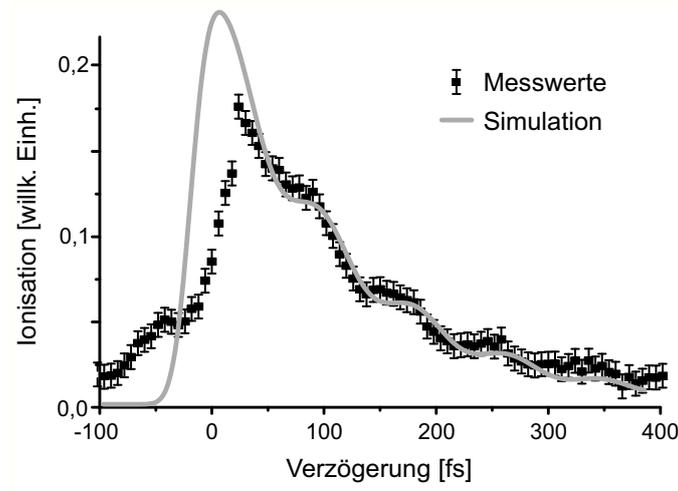


Abbildung 5.8: Direkter Vergleich der gemessenen Photoelektronenausbeute im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanal mit der durch die Simulation ermittelten.

5.5 Schlussfolgerungen

Im Experiment wurde die Zeitabhängigkeit eines zweistufigen Ionisationsprozesses in Krypton untersucht, bei dem im ersten Schritt ein Wellenpaket im Ionisationskontinuum angeregt wurde, aus dem im zweiten Schritt dann ein Übergang in einen Zustand im selektiv beobachtbaren Endkontinuum erfolgte. Dabei konnte für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit ein exponentielles Abklingen als Funktion der Verzögerung zwischen der Anregung im ersten und der Ionisation im zweiten Schritt festgestellt werden. Dessen charakteristische Zeitkonstante betrug $117,5 \pm 3,1$ fs. Die Absorption eines Photons im zweiten Schritt durch das angeregte Elektron kann nur in unmittelbarer Nähe des Ionenrumpfs erfolgen, da sonst die Energie- und Impulserhaltungssätze nicht gleichzeitig erfüllt werden können. Entsprechend kann die gemessene Abklingzeit als Dauer gedeutet werden, während der das angeregte Kontinuumswellenpaket nach dem ersten Schritt noch signifikant am Ort des Ions lokalisiert ist.

Die Anpassung der Messwerte mittels einer Fitroutine an Gleichung (5.1) zeigt, dass das beobachtete Abklingen durch die Lebensdauer einer der beiden autoionisierenden Konfigurationen dominiert wird. Dabei kann es sich nur um die $(4s)^{-1}(7p)$ -Konfiguration handeln. Der gemessene Wert von $117,5 \pm 3,1$ fs entspricht einer spektralen Breite von $5,6 \pm 0,15$ meV. Dieser Wert weicht allerdings signifikant von dem in [55] ermittelten von $84,4 \pm 6,5$ fs ($7,8 \pm 0,6$ meV) ab, und liegt auch außerhalb des dort angegebenen Fehlerintervalls. Um die Ursachen dieser Diskrepanz zu beleuchten, werden kurz die Unsicherheiten, die mit den verschiedenen Messungen zusammen hängen, diskutiert. Zusätzlich zu dem statistischen Fehler wird in [55] noch von einem systematischen Fehler in der Größenordnung von 10% berichtet, der durch die verwendete Apparatur bedingt ist. In der Anordnung, die in dieser Arbeit verwendet wurde, konnte die Zeitverzögerung hingegen mit einer Genauigkeit von weniger als der halben Periodendauer der IR-Laserstrahlung (1,3 fs) kalibriert werden. Dazu wurden die beiden IR-Teilstrahlen am Ort der XUV-Erzeugung zum räumlichen und zeitlichen Überlapp gebracht, wodurch es zu Interferenzen

kam. Stellungen der Verzögerungseinheit, die zu konstruktiver und destruktiver Interferenz führten, machten sich dann in einer drastisch variierten Ausbeute an XUV-Strahlung bemerkbar. Dies bedeutet bei der gemessenen Abklingdauer von ≈ 117 fs einen systematischen Fehler durch die Apparatur von $< 1\%$. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass die Analyse in [55] durch Anpassen einer Modellfunktion mit vielen unbekanntem Parametern an die gemessenen spektralen Absorptionskurven vorgenommen wurde. In dieser Modellfunktion mussten Annahmen über die Wechselwirkungsstärke der Resonanzen untereinander gemacht werden, die dort nur sehr grob und ohne weitere Begründung abgeschätzt wurden. Die Größenordnung eines dadurch bedingten zusätzlichen Fehlers der Messwerte wurde dort nicht weiter diskutiert.

Ein eklatanter systematischer Fehler in der Durchführung und Analyse der in dieser Arbeit vorgenommenen Experimente, wie zum Beispiel eine Fehlkalibrierung der Verzögerungseinheit, kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da die aus den spektroskopischen Messungen einfach zu bestimmende Energiedifferenz der beiden Resonanzen ΔE durch die Messungen hier sehr gut bestätigt wird. Angesichts der Tatsache, dass kürzlich in einer anderen Untersuchung, welche die diskrete $(4s)^{-1}(6p)$ -Konfiguration von Krypton zum Gegenstand hatte [59], von einer ähnlich großen Abweichung des Messwerts für die Lebensdauer berichtet wurde, und die Unsicherheiten in den spektroskopischen Messungen [55] relativ groß sind, wurde in der Simulation des Prozesses in der vorliegenden Arbeit der hier experimentell bestimmte Wert verwendet. Für eine belastbare Beurteilung der verschiedenen Messwerte wäre eine aussagekräftige theoretische Behandlung der Fano-Resonanzen in Krypton nötig. Bestehende theoretische Modelle sind jedoch noch nicht ausgereift genug, um auf Krypton angewendet werden zu können. Publierte Werte für die spektrale Breite der $(4s)^{-1}(7p)$ -Resonanz beispielsweise liegen zwischen 4,0 und 11,6 meV [60]. Auf Lebensdauern umgerechnet entspricht dies einem relativ großen Intervall von 56 bis 165 fs.

Die numerische Simulation in Abschnitt 5.4 zeigt, dass das in Abschnitt 5.1 aufgestellte Modell in der Tat zu einem zeitlichen Abklingverhalten der Photoelektronenausbeute im $(4s)^{-1}(\epsilon s/d)$ -Ionisationskanal führt, das mit den Beobachtungen qualitativ übereinstimmt. Der Vergleich der experimentellen Daten mit der Simulation bestätigt auch, dass die Ionisation in den beobachteten Kanal hauptsächlich aus der durch ϕ_1 induzierten Resonanz erfolgt, jedoch auch ein kleiner Beitrag aus der durch ϕ_2 induzierten Resonanz vorliegt. Dies geschieht, da sich die energetisch eng beisammen liegenden, diskreten Konfigurationen ϕ_1 und ϕ_2 über die Wechselwirkung zweiter Ordnung mit dem Kontinuum gegenseitig beeinflussen, und die unabhängigen Zustände, welche letztendlich die Resonanzstrukturen hervorrufen, Linearkombinationen dieser Konfigurationen sind. Die Anpassung des Verhältnisses $|p_2/p_1|$ in der Simulation an die Messergebnisse zu 0,05 erlaubt nun eine ungefähre Abschätzung der Größenordnung dieses Effekts in der vorliegenden Situation.

Bereits vor einigen Jahren wurde in einer der ersten experimentellen Arbeiten mit Attosekundenpulsen ein spezieller Augerzerfall an Krypton zeitaufgelöst verfolgt [13]. Die dort verwendete Technik macht Gebrauch von Seitenbändern der Augerelektronen. Eine Fülle von theoretischen Arbeiten wurde von diesem Experiment inspiriert [56, 61–64], die sich jedoch alle an der Seitenbandtechnik orientieren. Für die Untersuchung von Fano-Resonanzen, welche wie in der in dieser Arbeit untersuchten Situation eine fensterartige Struktur aufweisen, ist die Seitenbandtechnik allerdings ungeeignet. Hier stellt die vorgestellte

Technik der gezielten, selektiven Ionisation in einen energetisch klar getrennten Ionisationskanal die beste Möglichkeit dar, experimentell Zugriff auf die Wellenpaketdynamik zu erhalten. Ein konzeptionell ähnliches Schema wurde bereits in [51] verwendet, um das Abklingen eines autoionisierenden Wellenpakets aus Rydbergzuständen zu analysieren. In dieser Untersuchung wurde jedoch ein Wellenpaket aus mindestens 7 doppeltangeregten Konfigurationen in Calcium gebildet, indem zwei Elektronen getrennt von verschiedenen Laserpulsen angeregt wurden. Die dort vorgenommene Analyse beruht auf dem halbklassischen Bild von Rydbergorbits und beschreibt die auftretende Autoionisation durch das Bild einer Schockwelle, die durch das angeregte Wellenpaket läuft. Im Gegensatz dazu werden die autoionisierenden Resonanzen in dieser Arbeit nur von einem einzigen Laserpuls angeregt, und in einem zweiten Schritt sauber getrennt ionisiert. Die Analyse basiert hier auf einer vollständig kohärenten Beschreibung des angeregten Wellenpakets, welche wiederum auf der Fano-Theorie beruht. Die zum Wellenpaket beitragenden Rydbergkonfigurationen in [51] sind alle vom selben Typ, während die relevanten Konfigurationen in der hier vorgestellten Untersuchung grundlegend unterschiedlichen Charakter haben.

Generell stellt die in dieser Arbeit entwickelte Technik eine adäquate Möglichkeit dar, die Dynamik von Elektronenwellenpaketen im Ionisationskontinuum zu beobachten. Der Einfluss von Strukturen des Kontinuums auf diese Dynamik steht dabei im Zentrum der Untersuchungen. Sowohl die experimentelle Technik, als auch die theoretische Beschreibung der durch Fano-Resonanzstrukturen hervorgerufenen Effekte, sind nicht nur auf Atome beschränkt, sondern lassen sich prinzipiell auch auf andere Quantensysteme, wie beispielsweise Moleküle, übertragen. Im vorliegenden Fall eines Wellenpakets in Krypton mit Beiträgen von zwei Fano-Resonanzen unterschiedlichen Typs konnte nicht nur der Autoionisationsprozess verfolgt, sondern auch eine Interferenz zwischen diesen Beiträgen nachgewiesen werden. Dass Wellenpaketbeiträge einer Fano-Resonanz, die auf einer Innerschalenanregung basiert, mit solchen, die auf eine doppeltangeregte Konfiguration zurückzuführen sind, interferieren, wurde hier nach bestem Wissen zum ersten Mal experimentell beobachtet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Methoden zur Untersuchung der Dynamik von Elektronenwellenpaketen in angeregten Zuständen von atomaren Systemen entwickelt, die sich Quantenschwebungsphänomene bei der Ionisation dieser Wellenpakete zu Nutze machen. Solche Quantenschwebungen treten stets auf, wenn mehrere diskrete atomare Niveaus kohärent angeregt werden, und somit ein Wellenpaket bilden. Sie manifestieren sich im Photoelektronenspektrum, wenn ein derart angeregtes Wellenpaket ionisiert, und der Zeitpunkt der Ionisation relativ zur Anregung kontinuierlich verändert wird.

Geschieht diese Ionisation durch einen intensiven Laserpuls, kann dieser eine zusätzliche Dynamik des angeregten Wellenpakets induzieren. Besonders ausgeprägt tritt das auf, wenn das Spektrum des Ionisationspulses mit dipolerlaubten Übergängen in dem untersuchten atomaren System in Resonanz ist. Eine solche Veränderung des angeregten Wellenpakets unmittelbar vor der Ionisation wirkt sich auf die Ausprägung der Quantenschwebungen im Kontinuum aus. Deren genaue Zusammensetzung hängt dann von der Stärke der induzierten Kopplung, und somit von der Intensität des Ionisationspulses ab. Durch eine sorgfältige Analyse der auftretenden Quantenschwebungen und deren Abhängigkeit von dieser Intensität lassen sich dann Rückschlüsse auf die ablaufende, induzierte Dynamik des Wellenpakets unter Einfluss des Ionisationspulses ziehen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde ein theoretisches Modell aufgestellt, das die hiervon hervorgerufenen Änderungen in der Ausprägung der Quantenschwebungen beschreibt. Das Modell ist auf Situationen anwendbar, in denen der Ionisations-Laserpuls von solcher Intensität ist, dass zwar der Ionisationsschritt noch über Störungstheorie beschrieben werden kann, nicht mehr jedoch die Kopplung der gebundenen Zustände. Weiterhin wurde mit einer Sequenz aus einem extrem ultravioletten (XUV) und einem infraroten (IR) Puls eine Reihe von Experimenten an Neon-Atomen als Modellsystem durchgeführt, in denen eine Situation wie in dem Modell vorlag. In dem untersuchten Zwei-Photonen-Ionisationsprozess konnte eine deutliche Abhängigkeit der auftretenden Quantenschwebungen im Photoelektronenspektrum von der Intensität des IR-Pulses beobachtet, und die Gültigkeit des Modells bestätigt werden.

Die verwendete experimentelle Technik ermöglicht es zusammen mit der Beschreibung durch das Modell, Zugriff auf die in dem atomaren System ablaufende, getriebene Dynamik zu erhalten. Der untersuchte Fall im Neon-Atom demonstriert die allgemeine Anwendbarkeit und die Nützlichkeit des Mechanismus. Konkret konnte bei den Experimenten beobachtet werden, wie verschiedene angeregte Zustände des Neon durch die Wirkung des IR-Laserpulses miteinander gekoppelt wurden, wodurch die Ionisation aus einzelnen Zuständen in zuvor nicht erreichbare Ionisationskanäle möglich wurde. Dies führt zu speziellen Quantenschwebungsfrequenzen, die ohne eine solche Kopplung nicht auftreten können.

Darüber hinaus hat ein Experimentator in diesem Schema über die Intensität des Ionisationspulses die Kontrolle über die genaue Ausprägung der auftretenden Quantenschwebungen. Dies bietet die Möglichkeit, die spektrale Zusammensetzung von Elektro-

nenwellenpaketen im Kontinuum in begrenztem Rahmen zu steuern. Dadurch kann der untersuchte Mechanismus als eine einfache Form von kohärenter Steuerung („*Coherent control*“) betrachtet werden [65]. In diesem Zusammenhang ist in Zukunft von Interesse, zu untersuchen, welche weitergehenden Möglichkeiten der Steuerung sich zum Beispiel durch die Kontrolle der genauen Pulsform des Ionisations-Laserpulses ergeben.

In einer weiteren experimentellen Untersuchung konnten spezielle Effekte der Dynamik eines Elektronenwellenpakets im Ionisationskontinuum eines atomaren Systems verfolgt werden. Bei dem hier untersuchten Modellsystem handelt es sich um das Krypton-Atom. In dem untersuchten Spektralbereich weist das Ionisationskontinuum von Krypton Fano-Resonanzstrukturen auf, die auf den Einfluss von diskreten Elektronenkonfigurationen zurückgeführt werden können. In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal die Interferenz zwischen Wellenpaketanteilen aus zwei unterschiedlichen Fano-Resonanzen experimentell beobachtet werden.

Es handelt sich bei den zwei Resonanzen im Zentrum dieser Untersuchung um solche mit fundamental unterschiedlichem Charakter. In der üblicherweise verwendeten Beschreibung ist eine der Resonanzen auf eine diskrete Konfiguration zurückzuführen, bei der ein inneres ($4s$)-Elektron angeregt ist. Die andere Resonanz basiert auf einer Konfiguration mit gleichzeitiger Anregung von zwei äußeren ($4p$)-Valenzelektronen. Es wurde eine theoretische Beschreibung entwickelt, die auf der Beschreibung solcher Resonanzen durch Ugo Fano [12] beruht, aber zusätzlich auch noch eine direkte Wechselwirkung der diskreten Konfigurationen untereinander berücksichtigt.

Zur experimentellen Beobachtung wurde ein Schema realisiert, das von dem unterschiedlichen Charakter der beiden beteiligten Resonanzen Gebrauch macht. Die durch Ein-Photon-Ionisation der beiden diskreten Konfigurationen erreichbaren Kontinua unterscheiden sich deutlich in der energetischen Lage, so dass die resultierenden Photoelektronen in einer energieaufgelösten Messung klar zu trennen sind. Dadurch ist es möglich, die durch Wechselwirkung der diskreten Konfigurationen verursachten Effekte experimentell zugänglich zu machen.

Mit dieser Technik gelang es, ein exponentielles Abklingen zu beobachten, das auf die begrenzte Lebensdauer einer der beiden diskreten Konfigurationen zurückzuführen ist. Weiterhin trat auch eine Oszillation auf, die dem exponentiellen Abklingen aufmoduliert war. Bei dieser handelt es sich um eine Quantenschwebung, die durch die Interferenz von Wellenpaketanteilen aus den beiden Resonanzstrukturen im untersuchten Spektralbereich verursacht wird. Das aufgestellte theoretische Modell hilft hier bei der Interpretation der Beobachtungen. Danach ist eine Interferenz zwischen den Wellenpaketanteilen mit solch fundamental verschiedenem Charakter möglich, weil die beteiligten Fano-Resonanzen keine isolierten, nur auf einer diskreten Konfiguration basierenden Strukturen sind, sondern auch Beimischungen von anderen Konfigurationen haben. Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass es mit der beschriebenen Technik möglich ist, solche Effekte in Kontinuumswellenpaketen von atomaren Systemen zu analysieren. In zukünftigen Untersuchungen wird es von Interesse sein, zum Beispiel auch die Winkelabhängigkeit der emittierten Photoelektronen in diesem Prozess zu untersuchen, um weitere Aspekte der Dynamik aufzudecken. Darüber hinaus ist das experimentelle Schema auch auf komplexere Systeme wie Moleküle oder auch Festkörper anwendbar.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie durch die Analyse von Quantenschwebungsphänomenen Einblicke in dynamische Prozesse in elektronischen Wellenpaketen atomarer

Systeme gewonnen werden können. Die hier vorgestellten experimentellen Techniken und theoretischen Modelle konnten jeweils erfolgreich auf Modellsysteme angewendet werden, um Informationen über inneratomare Prozesse zu erhalten. Sie können in Zukunft als Basis dienen, um weitere, grundlegende Erkenntnisse über dynamische Prozesse in Quantensystemen, auch unter Beteiligung von Mehrelektronenzuständen, zu gewinnen.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Teile dieser Arbeit wurden bereits an folgenden Stellen veröffentlicht:

- H. Geiseler, H. Rottke, G. Steinmeyer und W. Sandner. „Quantum beat oscillations in the two-color-photoionization continuum of neon and their dependence on the intensity of the ionizing laser pulse“. In: *Phys. Rev. A* 84 (2011), Seite 033424.
- H. Geiseler, H. Rottke, N. Zhavoronkov und W. Sandner. „Real-Time Observation of Interference between Atomic One-Electron and Two-Electron Excitations“. In: *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), Seite 123601.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Professor Sandner bedanken, dass er meine Arbeit betreut und mir die Möglichkeit gegeben hat, diese als Doktorand am *Max-Born-Institut* anfertigen zu können.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Rottke, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat, und dessen Unterstützung während der ganzen Zeit von unschätzbarem Wert war. Die unzähligen Diskussionen mit ihm haben mir bei so manchem Problem die Augen geöffnet, und ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die experimentellen Teile dieser Arbeit wären nicht ohne das tatkräftige Engagement von vielen weiteren Personen möglich gewesen. Hier möchte ich vor allem Herrn Dr. Steinmeyer und Herrn Dr. Zhavoronkov danken, die mir die Benutzung der Lasersysteme für die Durchführung meiner Experimente ermöglicht haben.

Auch allen Technikern sowie den Sekretärinnen am *Max-Born-Institut* gebührt mein Dank. Ihre perfekte organisatorische Unterstützung werde ich in bleibender Erinnerung behalten.

Ich danke Herrn Dr. Saenz und Frau Professor Maultzsch für ihre freundliche Bereitschaft, als Gutachter bzw. Prüfungsausschussvorsitzende für das Promotionsverfahren zur Verfügung zu stehen.

Schließlich geht mein Dank auch an alle weiteren Doktoranden und Diplomanden des *Max-Born-Instituts*, die mir während meiner Zeit dort stets eine große Hilfe waren, fachlich und moralisch, sowie an meine Familie und Freunde, deren Unterstützung in erster Linie „nur“ moralischer Natur, aber nicht weniger wichtig war!

Literaturverzeichnis

- [1] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn. „Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies“. In: *Phys. Rev.* 105 (1957), Seiten 1676–1677.
- [2] P. G. O’Shea und H. P. Freund. „Free-Electron Lasers: Status and Applications“. In: *Science* 292 (2001), Seiten 1853–1858.
- [3] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompre, G. Mainfray und C. Manus. „Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 21 (1988), Seite L31.
- [4] P. B. Corkum. „Plasma perspective on strong field multiphoton ionization“. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Seiten 1994–1997.
- [5] P. Johnsson u. a. „Attosecond electron wave packet dynamics in strong laser fields“. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), Seite 013001.
- [6] E. Goulielmakis u. a. „Real-time observation of valence electron motion“. In: *Nature* 466 (2010), Seiten 739–744.
- [7] P. Tzallas, E. Skantzakis, L. A. A. Nikolopoulos, G. D. Tsakiris und D. Charalambidis. „Extreme-ultraviolet pump-probe studies of one-femtosecond-scale electron dynamics“. In: *Nat. Phys.* 7 (2011), Seiten 781–784.
- [8] J. Jortner und R. S. Berry. „Radiationless transitions and molecular quantum beats“. In: *J. Chem. Phys.* 48 (1968), Seite 2757.
- [9] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk und H. B. van Linden van den Heuvell. „Observation of radially localized atomic electron wave packets“. In: *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988), Seiten 2099–2101.
- [10] J. Mauritsson u. a. „Attosecond electron spectroscopy using a novel interferometric pump-probe technique“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), Seite 053001.
- [11] P. Kruit und F. H. Read. „Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier“. In: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983), Seite 313.
- [12] U. Fano. „Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts“. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Seiten 1866–1878.
- [13] M. Drescher u. a. „Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy“. In: *Nature* 419 (2002), Seiten 803–807.
- [14] A. M. Perelomov, V. S. Popov und M. V. Terent’ev. „Ionization of atoms in an alternating electric field“. In: *Sov. Phys. JETP* 23 (1966), Seiten 924–934.
- [15] M. V. Ammosov, N. B. Delone und V. P. Kraĭnov. „Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field“. In: *Sov. Phys. JETP* 64 (1986), Seiten 1191–1194.

- [16] L. Keldysh. „Ionization in the field of a strong electromagnetic wave“. In: *Sov. Phys. JETP* 20 (1965), Seiten 1307–1314.
- [17] P. B. Corkum, N. H. Burnett und F. Brunel. „Above-threshold ionization in the long-wavelength limit“. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), Seiten 1259–1262.
- [18] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite und N. K. Rahman. „Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms“. In: *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979), Seiten 1127–1130.
- [19] U. Mohideen u. a. „High intensity above-threshold ionization of He“. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Seiten 509–512.
- [20] D. N. Fittinghoff, P. R. Bolton, B. Chang und K. C. Kulander. „Observation of nonsequential double ionization of helium with optical tunneling“. In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), Seiten 2642–2645.
- [21] T. Nubbemeyer, K. Gorling, A. Saenz, U. Eichmann und W. Sandner. „Strong-field tunneling without ionization“. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Seite 233001.
- [22] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, A. L’Huillier und P. B. Corkum. „Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields“. In: *Phys. Rev. A* 49 (1994), Seiten 2117–2132.
- [23] P. M. Paul u. a. „Observation of a train of attosecond pulses from high harmonic generation“. In: *Science* 292 (2001), Seite 1689.
- [24] E. Goulielmakis u. a. „Single-Cycle Nonlinear Optics“. In: *Science* 320 (2008), Seiten 1614–1617.
- [25] M. Hentschel u. a. „Attosecond metrology“. In: *Nature* 414 (2001), Seiten 509–513.
- [26] F. Krausz und M. Ivanov. „Attosecond physics“. In: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009), Seiten 163–234.
- [27] K. Varjú u. a. „Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses“. In: *J. Mod. Opt.* 52 (2005), Seiten 379–394.
- [28] P. Salières, A. L’Huillier und M. Lewenstein. „Coherence control of high-order harmonics“. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), Seiten 3776–3779.
- [29] S. Kazamias u. a. „Global optimization of high harmonic generation“. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), Seite 193901.
- [30] S. Kazamias u. a. „Observation of high-contrast coherence fringes in high-order harmonic generation“. In: *Phys. Rev. A* 68 (2003), Seite 033819.
- [31] Ph. Antoine, A. L’Huillier und M. Lewenstein. „Attosecond pulse trains using high-order harmonics“. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Seiten 1234–1237.
- [32] M. B. Gaarde, F. Salin, E. Constant, Ph. Balcou, K. J. Schafer, K. C. Kulander und A. L’Huillier. „Spatiotemporal separation of high harmonic radiation into two quantum path components“. In: *Phys. Rev. A* 59 (1999), Seiten 1367–1373.
- [33] M. Böttcher, B. Manschwetus, H. Rottke, N. Zhavoronkov, Z. Ansari und W. Sandner. „Interferometric long-term stabilization of a delay line: a tool for pump–probe photoelectron–photoion-coincidence spectroscopy on the attosecond time scale“. In: *Appl. Phys. B: Lasers O.* 91 (2008), Seiten 287–293.

- [34] M. Böttcher. „Dissoziation von H_2^+ und Doppelionisation von Xenon in ultrakurzen, kombinierten XUV- und IR-Laserpulsen“. Dissertation. Technische Universität Berlin, 2009.
- [35] M. Böttcher, H. Rottke, N. Zhavoronkov, W. Sandner, P. Agostini, M. Gisselbrecht und A. Huetz. „Reaction microscope study of near-threshold photo double ionization of xenon using high harmonics“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 38 (2005), Seite L389.
- [36] M. Böttcher, H. Rottke, N. Zhavoronkov, W. Sandner, P. Agostini, M. Gisselbrecht und A. Huetz. „Routes to multiphoton double ionization in combined extreme ultraviolet and infrared laser pulses“. In: *Phys. Rev. A* 75 (2007), Seite 033408.
- [37] Lawrence Berkeley National Laboratory. *Center for X-Ray Optics*. 2012. URL: http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [38] T. Tsuboi, E. Y. Xu, Y. K. Bae und K. T. Gillen. „Magnetic bottle electron spectrometer using permanent magnets“. In: *Rev. Sci. Instrum.* 59 (1988), Seiten 1357–1362.
- [39] A. M. Rijs, E. H. G. Backus, C. A. de Lange, N. P. C. Westwood und M. H. M. Janssen. „‘Magnetic bottle spectrometer’ as a versatile tool for laser photoelectron spectroscopy“. In: *J. Electron Spectrosc.* 112 (2000), Seiten 151–162.
- [40] D. Meeker. *Finite Element Method Magnetics*. 2011. URL: <http://www.femm.info/>.
- [41] A. Lohr, M. Kleber, R. Kopold und W. Becker. „Above-threshold ionization in the tunneling regime“. In: *Phys. Rev. A* 55 (1997), R4003–R4006.
- [42] A. Becker und F. H. M. Faisal. „Intense-field many-body S-matrix theory“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 38 (2005), R1.
- [43] M. A. Baig und J. P. Connerade. „Centrifugal barrier effects in the high Rydberg states and autoionising resonances of neon“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 17 (1984), Seite 1785.
- [44] I. D. Petrov, V. L. Sukhorukov, T. Peters, O. Zehnder, H. J. Wörner, F. Merkt und H. Hotop. „Autoionizing even $2p_{1/2}^5 n\ell' [K']_{0,1,2} (\ell' = 1, 3)$ Rydberg series of Ne: a comparison of many-electron theory and experiment“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 39 (2006), Seite 3159.
- [45] F. Diele, L. Lopez und R. Peluso. „The Cayley transform in the numerical solution of unitary differential systems“. In: *Adv. Comput. Math.* 8 (1998), Seiten 317–334.
- [46] M. J. Seaton. „Oscillator strengths in Ne I“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 31 (1998), Seite 5315.
- [47] A. Starace. „Absolute line strengths by analysis of Lu-Fano plots with application to excited state transitions in neon“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 6 (1973), Seite 76.
- [48] K. Harth, J. Ganz, M. Raab, K. T. Lu, J. Geiger und H. Hotop. „On the s-d interaction in neon“. In: *J. Phys. B: At. Mol. Opt.* 18 (1985), Seite L825.
- [49] R. R. Freeman, P. H. Bucksbaum, H. Milchberg, S. Darack, D. Schumacher und M. E. Geusic. „Above-threshold ionization with subpicosecond laser pulses“. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), Seiten 1092–1095.

- [50] K. Codling und R. P. Madden. „The absorption spectra of krypton and xenon in the wavelength range 330–600 Å“. In: *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A* 76A (1971), Seiten 1–12.
- [51] J. E. Thoma und R. R. Jones. „Nonexponential decay of autoionizing shock wave packets“. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), Seiten 516–519.
- [52] H. Wang u. a. „Attosecond time-resolved autoionization of argon“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), Seite 143002.
- [53] S. Gilbertson, M. Chini, X. Feng, S. Khan, Y. Wu und Z. Chang. „Monitoring and controlling the electron dynamics in helium with isolated attosecond pulses“. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), Seite 263003.
- [54] K. Codling und R. P. Madden. „Resonances in the photoionization continuum of Kr and Xe“. In: *Phys. Rev. A* 4 (1971), Seiten 2261–2263.
- [55] D. L. Ederer. „Cross-section profiles of resonances in the photoionization continuum of krypton and xenon (600–400 Å)“. In: *Phys. Rev. A* 4 (1971), Seiten 2263–2270.
- [56] Z. X. Zhao und C. D. Lin. „Theory of laser-assisted autoionization by attosecond light pulses“. In: *Phys. Rev. A* 71 (2005), Seite 060702.
- [57] M. J. Seaton. „Quantum defect theory“. In: *Rep. Prog. Phys.* 46 (1983), Seiten 167–257.
- [58] J. M. Schins u. a. „Cross-correlation measurements of femtosecond extreme-ultraviolet high-order harmonics“. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (1996), Seiten 197–200.
- [59] B. Doughty, L. H. Haber, Ch. Hackett und S. R. Leone. „Photoelectron angular distributions from autoionizing $4s^1 4p^6 6p^1$ states in atomic krypton probed with femtosecond time resolution“. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), Seite 094307.
- [60] K. Gokhberg, V. Averbukh und L. S. Cederbaum. „Decay rates of inner-valence excitations in noble gas atoms“. In: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), Seite 154107.
- [61] O. Smirnova, V. S. Yakovlev und A. Scrinzi. „Quantum coherence in the time-resolved auger measurement“. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Seite 253001.
- [62] M. Wickenhauser, J. Burgdörfer, F. Krausz und M. Drescher. „Time resolved Fano resonances“. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Seite 023002.
- [63] M. Wickenhauser, J. Burgdörfer, F. Krausz und M. Drescher. „Attosecond streaking of overlapping Fano resonances“. In: *J. Mod. Opt.* 53 (2006), Seiten 247–257.
- [64] W. C. Chu und C. D. Lin. „Theory of ultrafast autoionization dynamics of Fano resonances“. In: *Phys. Rev. A* 82 (2010), Seite 053415.
- [65] C. Brif, R. Chakrabarti und H. Rabitz. „Control of quantum phenomena: past, present and future“. In: *New J. Phys.* 12 (2010), Seite 075008.