



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

UNIVERSITÄT HAMBURG
FACHBEREICH PHYSIK

**Messung ultrakurzer
molekularer Zeitkonstanten mit
nichtlinearer interferometrischer
Autokorrelation
bei 160 nm Wellenlänge**

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

THOMAS GEBERT

aus Malchin

Hamburg

2014

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. Markus Drescher Dr. Tim Laarmann
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. Markus Drescher Prof. Dr. Henning Moritz
Datum der Disputation:	11.02.2015
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Ludwig Mathey
Vorsitzende des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. Daniela Pfannkuche
Leiter des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. Peter Hauschildt
Dekan der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften:	Prof. Dr. Heinrich Graener

Abstract

Within this work, an experiment for all-reflective interferometric autocorrelation in the VUV-wavelength range as well as a source of ultrashort pulses (< 20 fs) at 160 nm wavelength are designed and implemented. The pulses are characterized in terms of pulse duration and linear chirp to perform an experiment for measuring ultrashort decay time constants in ethylene and oxygen. The peculiarities of interferometric autocorrelation compared to intensity autocorrelation in the context of ultrafast pump-probe are described theoretically and experimentally. Finally, the theoretical framework of Bloch equations is introduced and used to discuss the results on ethylene.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden ein Versuch zur reflektiven interferometrischen Autokorrelation im VUV-Wellenlängenbereich ebenso wie eine Quelle zur Erzeugung ultrakurzer Pulse (< 20 fs) bei einer Wellenlänge von 160 nm konzipiert und aufgebaut. Die Pulse werden hinsichtlich ihrer Pulsdauer und ihres linearen Chirps mit Hilfe der interferometrischen Autokorrelation charakterisiert und zur Bestimmung von Zerfallskonstanten in Sauerstoff und Ethylen verwendet. Es wird auf die theoretischen und experimentellen Besonderheiten der interferometrischen Autokorrelation gegenüber der intensimetrischen Autokorrelation im Kontext eines Pump-Probe-Experiments eingegangen. Die Messergebnisse in Ethylen werden im Rahmen eines zuvor eingeführten Blochgleichungsmodells diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalischer Hintergrund	4
2.1	Autokorrelation	4
2.1.1	Interferometrische Autokorrelation	4
2.1.2	Charakterisierung kurzer Pulse	6
2.1.3	Intensitätsautokorrelation	8
2.2	Reflektive Wellenfrontteilung im VUV/XUV	8
2.2.1	Zweigeteilter Spiegel	9
2.2.2	Kammspiegel	10
2.2.3	Autokorrelationen mit Kammspiegel und geteiltem Spiegel im Vergleich	13
2.2.4	Berechnung der räumlichen Lage der ersten Beugungsordnungen	14
2.3	Optische Bloch-Gleichungen und deren Anwendung	15
2.3.1	Simulation eines Zwei-Niveau-Systems (Anregung mit einem Photon)	17
2.3.2	Simulation eines Drei-Niveau-Systems (Anregung mit zwei Photonen)	19
2.3.3	Einfluss der Matrixelemente auf das Simulationsergebnis	24
2.4	Zeitaufgelöste Molekülphysik in Ethylen	26
2.4.1	Zeitkonstanten in Ethylen	29
2.4.2	Simulation des Modellsystems für Ethylen	30
2.5	Erzeugung niedriger Harmonischer (LOHG)	32
2.5.1	Ansätze zur Erzeugung niedriger Harmonischer	33
2.5.2	Phasenanpassung	34
2.5.3	Dispersion am Beispiel Argon	35
2.5.4	Verluste durch Absorption und Streuung in der Quelle	36
2.5.5	Relative Photonenzahl der fünften Harmonischen am Ausgang der Quelle	36
3	Experimenteller Aufbau	38
3.1	Gesamtaufbau	38
3.2	Ionenmikroskop	40
3.2.1	Abbildungseigenschaften ohne Zoom-Stufe	42
3.2.2	Abbildungseigenschaften mit Zoom-Stufe	43
3.2.3	Eigenschaften des Flugzeitspektrometers	44
3.2.4	Detektionseffizienz	45
3.3	LOH-Quelle	47
3.3.1	Fokussierparameter des Lasers	47
3.3.2	Design der Quelle	48

3.3.3	Aufbau des VUV-Spektrometers	49
3.3.4	Aufbau zur Messung der Pulsenergie	49
3.4	Reflektiver Wellenfrontteiler	51
3.4.1	Reflektivität und Planität	52
3.4.2	Strahlweg in Abhängigkeit des Einfallswinkels	52
4	Messungen zur Charakterisierung des Aufbaus	55
4.1	Kammspiegel und Autokorrelator	55
4.1.1	Planität der Kammspiegel	55
4.1.2	Justage des Autokorrelators	56
4.1.3	Wiederholgenauigkeit des Autokorrelators	57
4.2	Charakterisierung des Ionenmikroskops	58
4.2.1	Charakterisierung des Massenspektrometers	58
4.2.2	Vergrößerung	59
4.2.3	Abbildungseigenschaften und Ortsauflösung	60
4.3	Messungen an der LOH-Quelle	63
4.3.1	Fokus des infraroten Lichts in der Harmonischenquelle	64
4.3.2	Spektren niedriger Harmonischer	65
4.3.3	Spektren höherer Harmonischer	65
4.3.4	Leistungsmessung niedriger Harmonischer	67
4.3.5	Strahlprofil der fünften Harmonischen	68
4.4	Pulsdauermessungen mit Hilfe des reflektiven Wellenfrontteilers	70
4.4.1	Ausgangsdaten	70
4.4.2	Pulsdauer der fünften Harmonischen	71
4.4.3	Intensität der fünften Harmonischen	75
4.4.4	Pulsdauer der fünften Harmonischen mit Dispersion	75
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	78
5.1	Ausgangsdaten und Vorgehensweise	78
5.2	Zeitkonstante τ_{14} in Ethylen	79
5.2.1	Abschätzung mit einer Faltung zwischen Gauß und exponentiellem Abfall	80
5.2.2	Ermittlung mit Hilfe des Blochgleichungsmodells	81
5.2.3	Fehlerdiskussion	83
5.3	Zeitkonstante τ_N in Ethylen	84
5.4	Weitere Ergebnisse	85
5.4.1	Zweiphotonenionisation zusammen mit der dritten Harmonischen	85
5.4.2	Dissoziation bei langen Pulsen	86
5.5	Wellenpaketrückkehr in Ethylen	87
5.6	Zeitkonstante τ_{O_2} für die Photodissoziation von Sauerstoff	90
6	Zusammenfassung und Ausblick	93
A	Anhang	95
A.1	Transmission von Materialien im VUV-Wellenlängenbereich	95
A.2	Kalibration der Aufdampfanlage	96
A.3	Nichtlinearität am Eingangsfenster ins Vakuum	96
A.4	Kalibrierte Flugzeiten des Ionenmikroskops	98

B Danksagung	100
C Selbständigkeitserklärung	102
Literaturverzeichnis	102

Kapitel 1

Einleitung

Seit über 30 Jahren wird Materie mit Hilfe von ultrakurzen Lichtpulsen analysiert. Anders als in der Präzisionsspektroskopie, die auf dem Einsatz sehr stabiler Dauerstrichlaser beruht, basiert die Ultrakurzzeit-spektroskopie auf der Verwendung von Pulsen mit großer kohärenter Bandbreite und hoher Pulsenergie [GUH⁺05]. Ultrakurze intensive Pulse, im Wellenlängenbereich des extrem-ultravioletten (XUV) Lichts und des Vakuum-ultravioletten (VUV) Lichts, finden ihre Anwendung bei Studien zur Untersuchung der Dynamik in Atomen und Molekülen. Insbesondere dann, wenn die Pulsdauer nicht größer ist als die Zeit, in der die zu untersuchende Dynamik abläuft, eröffnet die Ultrakurzzeitphysik neue Möglichkeiten zum Verständnis der Elektronenbewegung in Atomen [TSN⁺11] und der Photochemie in Molekülen [TAW⁺11]. Prozesse, die innerhalb von wenigen Femtosekunden ablaufen, spielen in biologischen Vorgängen eine entscheidende Rolle. So findet beispielsweise die Photoisomerisation von Rhodopsin im menschlichen Auge nach Absorption eines Photons auf einer Zeitskala von 200 fs statt [SPMS91] und bestimmt damit die Dauer eines Sehvorgangs. Unklar blieb zunächst, wie die Photonenenergie abgebaut wird, da das Erklärungsmodell der Dissipation über molekulare Vibrationen eine Prozessdauer von mehreren Pikosekunden vorhersagt [Cha05].

Eine bedeutende Erkenntnis in der Femtochemie ist daher, dass fundamentale Prozesse wie die Photoisomerisation von Rhodopsin aufgrund einer Kopplung zwischen dem Grundzustand und dem elektronisch angeregtem Zustand des Moleküls in kürzerer Zeit ablaufen können als theoretisch erwartet. Dies ist für die Effizienz biologischer Abläufe von großer Relevanz [FLM⁺98], so dass deren Untersuchung im Rahmen zeitaufgelöster Experimente ein Teilgebiet der heutigen Physik bildet. Vorgänge, wie der im Rhodopsin, können anhand eines Energieschemas (Abbildung 1.1) erklärt werden.

Die Absorption eines optischen Photons (violetter Pfeil) erzeugt ein Wellenpaket in einem elektronisch angeregtem Zustand S_1 . Dieses kann sich dort auf mehrere vibronische Zustände zerstreuen und wird dekohärent verteilt (graue Pfeile). Je besser die Kopplung an die benachbarten Zustände ist, desto kürzer ist die Dekohärenzzeit. Weiterhin wird es sich entlang der Reaktionskoordinate bewegen (schwarzer Pfeil). Diese Bewegung kann eine Isomerisation, eine interne Oszillation oder eine anderweitige Verformung der nuklearen Basis bedeuten. Je nach Molekül kann es somit viele dieser Reaktionskoordinaten gleichzeitig geben, wobei die Anzahl mit der Zahl der internen Freiheitsgrade zunimmt. In einigen Molekülen existiert eine Kopplung zwischen Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand, eine sogenannte „conical intersection“ (CI), die es dem Wellenpaket ermöglicht, direkt in den Grundzustand des Photoprodukts überzugehen (gestrichelte Linien).

Zum Verständnis der Moleküldynamik ist daher eine genaue Kenntnis der Potentialflächen der elektronischen Zustände in Abhängigkeit der Reaktionskoordinaten erforderlich. Sie können beispielsweise in theoretischen ab-initio Rechnungen berechnet werden und einige Eigenschaften sind experimentell durch

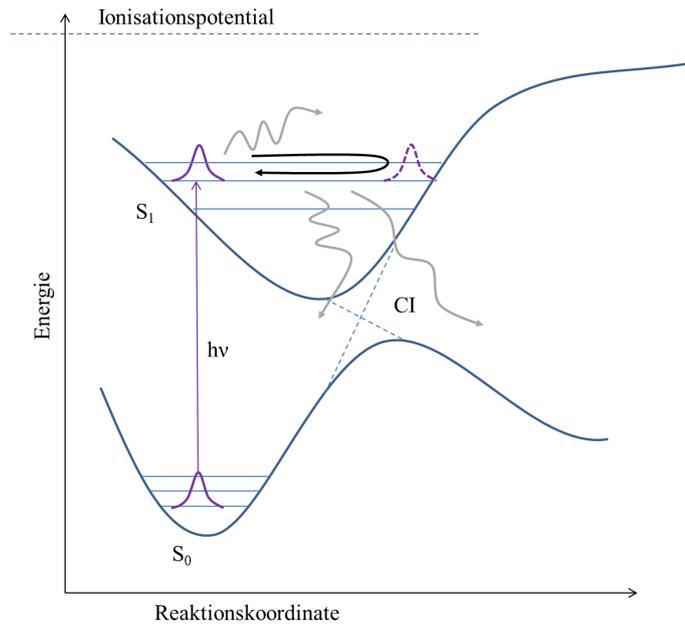


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Energieflächen in einem Molekül mit möglichem ultraschnellen Zerfall (adaptiert von [SPMS91, FBBS89]).

spektroskopische oder durch Pump-Probe-Experimente messbar [TYA99].

Bei Pump-Probe-Experimenten wird das Molekül durch einen Lichtpuls angeregt und durch einen weiteren Puls nach einer Zeit $\Delta\tau$ ionisiert oder in ein anderes experimentell zugängliches Reaktionsprodukt umgewandelt. Durch Variation des Zeitunterschieds $\Delta\tau$ zwischen Anrege- und Abfragepuls ist es möglich die Dynamik des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche indirekt zu verfolgen. In Abbildung 1.1 kann das System beispielsweise durch ein weiteres Photon ionisiert werden. Läuft das Wellenpaket den Potentialberg hinab, so ist nach einer charakteristischen Zeit τ_{char} keine Ionisation mehr möglich, weil die Population mit einem zweiten Photon nicht über die Ionisationsschwelle gelangen kann [TAW⁺11]. Durch Messung der Zeit, ab der keine Ionisation mehr möglich ist, kann die Potentialenergiefläche rekonstruiert werden. Ebenso kann aus den entstehenden Reaktionsprodukten in Abhängigkeit von $\Delta\tau$ auf die interne Dynamik geschlossen werden.

Es gibt eine Vielzahl solcher Pump-Probe-Experimente mit gleichem Anrege- und Abfrage-Puls. Sind Anrege- und Abfrage-Puls gleich, wird von Autokorrelation gesprochen [CKF⁺09], bei unterschiedlichen Pulsen handelt es sich um Kreuzkorrelation [KTFS08]. Es ist immer erforderlich, die eingehenden Pulse bezüglich der Pulsdauer und der spektralen Phase zu kennen, da beide Parameter Einfluss auf die Dynamik nehmen können [TYA99].

Die Autokorrelation besitzt gegenüber der Kreuzkorrelation den Vorteil, dass nur ein Puls zu charakterisieren ist und im selben Experiment durch Wahl der Zielspezies Aussagen über den Puls und über das zu untersuchende System gemacht werden können. Die Pulsdauer kann anhand eines Referenzsystems ermittelt werden und die Dynamik des unbekanntes Systems kann direkt mit dem Referenzsystem verglichen werden.

Im sichtbaren Spektralbereich wird die interferometrische Autokorrelation zur Analyse der Systemantwort bevorzugt, da sie im Gegensatz zur intensimetrischen Autokorrelation auch Phaseninformationen über das jeweilige System und den Puls enthält [PO97]. Eine mathematische Betrachtung der interferometrischen

Autokorrelation im zweiten Kapitel dieser Arbeit wird zeigen, dass sie die intensimetrische Autokorrelation enthält. Darüber hinaus sind zusätzliche Informationen über die zeitliche Phase des Lichts des Anregepulses enthalten, die sich von der intensimetrischen Autokorrelation separieren lassen. Es wird deutlich werden, dass sich Dekohärenzzeiten innerhalb des Systems auf interferometrische Autokorrelation auswirken. Sie ist daher im Gegensatz zur intensimetrischen Autokorrelation besonders geeignet um Prozesse messbar zu machen, die von der relativen Phase des Anrege- und Abfragepulses zueinander abhängen.

Die nichtlineare interferometrische Autokorrelation ist im VUV-Bereich nicht verfügbar, da die erforderlichen hohen Intensitäten mit den derzeitigen Strahlungsquellen nur in einem kleinen Fokus realisiert werden können. In diesem kleinen Fokus müssen sich die Wellenfronten der beiden Teilstrahlen mit gleicher Amplitude und einstellbarer Phase treffen. Diese Bedingungen werden in einem Michelson-Interferometer erfüllt. In der Literatur findet sich ein solcher Aufbau im XUV-Wellenlängenbereich [HBF⁺13]. Dort wird das Licht der Wellenlänge 13,5 nm mit einer Si₃N₄-Membran mit aufgebrachtem Mehrlagenspiegel geteilt. Auf diese Weise wird ein reguläres Michelson-Interferometer aufgebaut, dessen Reflektivität aufgrund des Mehrlagenspiegels aber stark von der Wellenlänge abhängt. Weiterhin ist nicht die gesamte einfallende Intensität nutzbar, wie es für eine nichtlineare Autokorrelation wünschenswert wäre. Es gibt weitere Ansätze zur Erzeugung von Interferometern im XUV, die auf dem Fresnel-Spiegel basieren. Hier werden zwei virtuelle Lichtquellen erzeugt, deren Wellenfronten immer zueinander geneigt sind [SJPP93]. Dies ist beim Michelson-Interferometer nicht der Fall und für die nichtlineare interferometrische Autokorrelation nicht wünschenswert, da bei der Fokussierung zwei Foki entstehen würden. Dieses Problem existiert auch beim Punktbeugungsinterferometer [MTGB96]. Es gibt weitere Möglichkeiten zur linearen interferometrischen Autokorrelation im XUV, diese sind aber ebenfalls nicht anwendbar [NSF⁺13], da das Problem der rein reflektiven Amplitudenteilung nicht gelöst ist. Zur Zweiphotonenionisation einfacher Referenzsysteme, wie z.B. Sauerstoff sind Wellenlängen im VUV- und XUV-Wellenlängenbereich erforderlich. Bei diesen Wellenlängen wird bisher die intensimetrische Autokorrelation in Molekülexperimenten verwendet [ATG⁺12]. In dieser Arbeit wird erstmals die nichtlineare interferometrische Autokorrelation auf Grundlage der Zweiphotonenionisation im VUV-Wellenlängenbereich demonstriert.

Die interferometrische Autokorrelation könnte somit an Festkörpern gemessene, kohärente Phänomene [ONP97] auch in Molekülen zugänglich machen. Die Interpretation der Messdaten erfordert daher einen theoretischen Formalismus der Dekohärenzphänomene beschreiben kann [Lef78, S. 1927].

Diese Arbeit beschreibt im nächsten Kapitel eine Möglichkeit der Datenanalyse einer interferometrischen Autokorrelation anhand eines Modells der optischen Blochgleichungen. Darüber hinaus wird auf die Autokorrelation als Methode zur Untersuchung kurzer Pulse eingegangen und es werden die theoretischen Grundlagen für die reflektive Wellenfrontteilung im VUV zum Aufbau eines Michelson-Interferometers gelegt. Ebenso wird auf die Phasenanpassung in einer Quelle zur Erzeugung des benötigten VUV-Lichts eingegangen.

Im dritten Kapitel wird der experimentelle Aufbau erklärt. Dies umfasst die Quelle zur Erzeugung der fünften Harmonischen des Ti:Sa Lasersystems ebenso wie den reflektiven Wellenfrontteiler und das experimentelle Detektionssystem.

Die für das Verständnis der Messdaten relevanten Teile des Aufbaus werden im vierten Kapitel charakterisiert. Mit der aufgebauten VUV-Quelle wird eine bisher nicht erreichte Pulsintensität (1 μ J Pulsenergie bei 18 fs Pulsdauer) in der fünften Harmonischen gemessen. Im fünften Kapitel werden Ergebnisse für ultrakurze Zeitkonstanten mit Hilfe der erstmals möglichen interferometrischen Autokorrelation an Ethylen und Sauerstoff vorgestellt. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf sich eröffnende experimentelle Möglichkeiten und Weiterentwicklungen des experimentellen Aufbaus.

Kapitel 2

Physikalischer Hintergrund

2.1 Autokorrelation

Die zeitliche Dauer eines Lichtpulses im sichtbaren Spektralbereich kann mit Hilfe konventioneller Elektronik und einer Photodiode bestimmt werden, solange die Pulsdauer größer als einige zehn Nanosekunden ist. Laserpulse, wie sie von modengekoppelten Lasersystemen erzeugt werden, sind in der Regel die kürzesten Ereignisse, die im Labor erzeugt werden können [M.09, S. 88ff.]. Die Zeitdauer dieser Laserpulse beträgt nur wenige Femtosekunden und kann daher nicht mit Hilfe konventioneller Elektronik bestimmt werden. Aus diesem Grund werden die Pulse in Autokorrelationsexperimenten zur Messung ihrer eigenen Eigenschaften eingesetzt.

Diese Einführung folgt weitgehend dem Buch von Weiner [M.09]. Das elektrische Feld $e(t)$ des Laserpulses wird als

$$e(t) = \operatorname{Re} \{ a(t) e^{j\omega_0 t} \} \quad (2.1)$$

mit

$$a(t) = |a(t)| e^{j\phi(t)} \quad (2.2)$$

definiert. Da oft die komplexe Beschreibung einfacher ist, wird zusätzlich noch folgende Relation Verwendung finden

$$e(t) = \frac{1}{2} (\tilde{e}(t)^+ + \tilde{e}(t)^-). \quad (2.3)$$

Hierbei ist

$$\tilde{e}(t)^+ = a(t) e^{j\omega_0 t} \quad (2.4)$$

$$\tilde{e}(t)^- = a^*(t) e^{-j\omega_0 t}. \quad (2.5)$$

2.1.1 Interferometrische Autokorrelation

Der einfachste Aufbau, um einen Laserpuls durch sich selbst abzutasten, ist das Michelson-Interferometer. Der Laserpuls wird mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei idealerweise identische Kopien aufgeteilt. Diese beiden Kopien werden dann überlagert und interferieren.

Das elektrische Feld am Detektor kann als

$$e_{out}(t) = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left\{ a(t-t_1) e^{j\omega_0(t-t_1)} + a(t-t_2) e^{j\omega_0(t-t_2)} \right\} \quad (2.6)$$

geschrieben werden. Dabei ist $t_1 = l_1/c$ und $t_2 = l_2/c$. Die Leistung am Detektor ist demnach

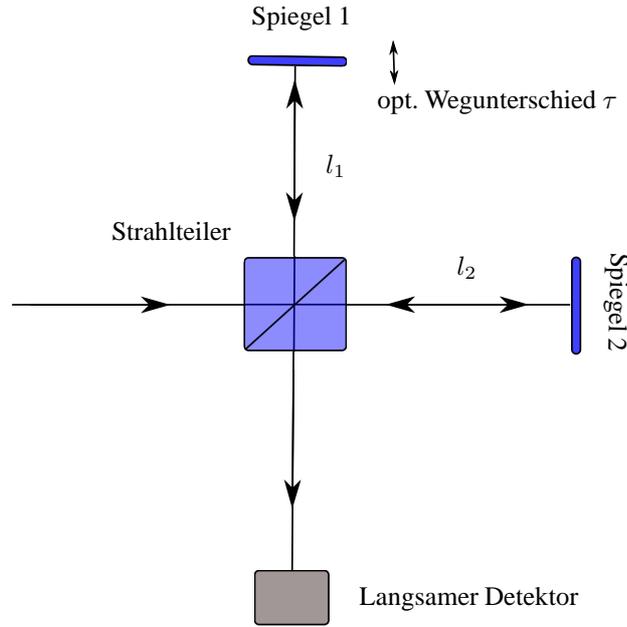


Abbildung 2.1: Michelson-Interferometer zur Feldautokorrelation kurzer Pulse.

$$P_{out}(t) \propto |e_{out}|^2(t) = \frac{1}{4} \left\{ |a(t-t_1)|^2 + |a(t-t_2)|^2 + a(t-t_1)a^*(t-t_2)e^{j\omega_0(t_2-t_1)} + c.c. \right\}. \quad (2.7)$$

Da der Detektor im Vergleich zur Pulsdauer langsam ist, integriert er die ankommende Pulsenergie auf. Das Signal entspricht also dem Zeitintegral über die Ausgangsleistung $P_{out}(t)$:

$$\begin{aligned} \int dt P_{out}(t) &\propto \frac{1}{2} \int dt |a(t)|^2 + \frac{e^{j\omega_0\tau}}{4} \int dt a(t-t_1)a^*(t-t_2) + c.c. \\ &\propto \frac{1}{2} \int dt |a(t)|^2 + \frac{e^{j\omega_0\tau}}{4} \int dt a(t-t_1)a^*(t-t_1-\tau) + c.c. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Unter Verwendung von $\tau = t_2 - t_1$ und $d(t-t_1)/dt = 1$ ergibt sich

$$\int dt P_{out}(t) \propto \frac{1}{2} \int dt |a(t)|^2 + \frac{e^{j\omega_0\tau}}{4} \int dt a(t)a^*(t-\tau) + c.c. \quad (2.9)$$

Die Korrelationsfunktion erster Ordnung von $a(t)$ ist definiert als

$$\Gamma_a(\tau) = \lim_{\Delta T \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta T} \int_{-\Delta T/2}^{\Delta T/2} dt a(t)a^*(t-\tau) = \langle a(t)a^*(t-\tau) \rangle. \quad (2.10)$$

Damit ist die mittlere Ausgangsleistung

$$\langle P_{out}(t) \rangle = \frac{1}{2} \Gamma_a(0) \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Gamma_a(\tau)e^{j\omega_0\tau} + \Gamma_a^*(\tau)e^{-j\omega_0\tau}}{\Gamma_a(0)} \right) \right] \quad (2.11)$$

oder anders geschrieben

$$\langle P_{out}(t) \rangle = \frac{1}{2} \Gamma_a(0) [1 + G_1(\tau)]. \quad (2.12)$$

Um festzustellen, was die Korrelationsfunktion erster Ordnung $\Gamma_a(\tau)$ bzw. $G_1(\tau)$ über den Puls aussagt, ist es notwendig, die Fouriertransformierte von $\Gamma_a(\tau)$ zu berechnen:

$$\mathcal{F}\{\Gamma_a(\tau)\} = \int dt a(t)e^{-j\omega t} \cdot \int dt a^*(\eta)e^{j\omega\eta} = |A(\omega)|^2. \quad (2.13)$$

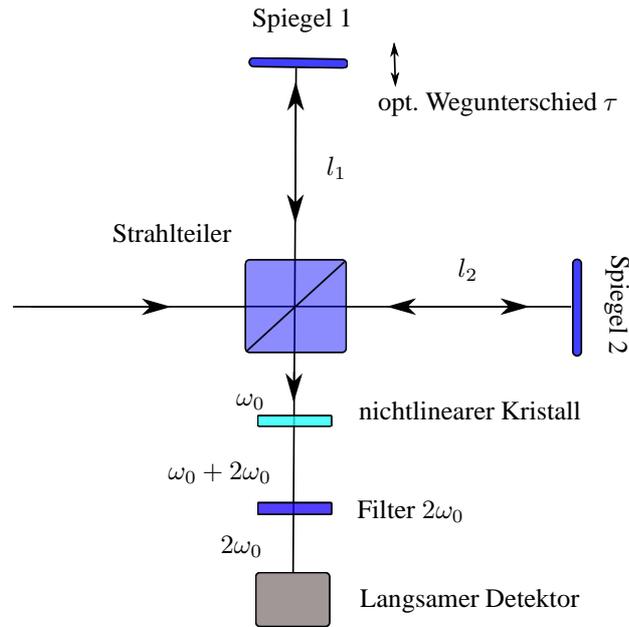


Abbildung 2.2: Michelson-Interferometer zur interferometrischen Intensitätsautokorrelation kurzer Pulse.

Die in $\Gamma_a(\tau)$ und damit auch in $G_1(\tau)$ enthaltene Information entspricht also der spektralen Intensität $|A(\omega)|^2$ eines Pulses. Es ist bekannt, dass das Spektrum eines Pulses nur dann Aufschluss über seine Dauer gibt, wenn die Phase $\phi(t)$ über den Puls konstant ist. Hiervon darf im Allgemeinen nicht ausgegangen werden. Aus diesem Grund ist die Feldautokorrelation mit Hilfe eines Michelson-Interferometers nicht geeignet, um die Pulsdauer zu bestimmen.

2.1.2 Charakterisierung kurzer Pulse

Da die lineare Autokorrelation ungeeignet ist, um Informationen über die Pulsdauer zu erhalten, werden Komponenten in den Aufbau in Abbildung 2.1 eingeführt, die es ermöglichen ein Signal zu messen, das nichtlinear (also z. B. quadratisch) von der eingestrahelten Intensität abhängt. Dies wird sich mit gewissen Einschränkungen als geeignet herausstellen um die Pulsdauer zu messen. Auf Methoden und Theorie zur Kreuzkorrelation mit bekannten oder teilweise bekannten Referenzsignalen wird hier nicht eingegangen, sondern auf die entsprechende Literatur und die Referenzen darin verwiesen [M.09, S. 108ff.]. Diese Methoden sind zwar geeignet, um die Pulse zu charakterisieren, bringen aber insbesondere bei der Analyse physikalischer Prozesse Probleme mit sich, da weitere elektrische Felder präsent sind. Diese müssen erzeugt und charakterisiert werden, dürfen aber gleichzeitig die Messung nicht beeinflussen.

Die einfachste und deswegen meist verwendete Nichtlinearität ist die sogenannte SHG (second harmonic generation), d. h., die Erzeugung von Licht mit der doppelten Frequenz. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 2.2 gezeigt.

Das auf den Kristall auftreffende Feld aus Gleichung (2.6) erzeugt ein Zweite-Harmonischen-Signal proportional zum Quadrat des Eingangsfeldes

$$e_{out}^{SHG}(t) \propto e_{in}^2(t) \quad (2.14)$$

Der Filter ist so beschaffen, dass nur $e_{out}^{SHG}(t)$ passieren kann

$$P_{out}(t) \propto |e_{out}|^4(t) = \frac{1}{16} \left\{ |a(t-t_1)|^2 + |a(t-t_2)|^2 + a(t-t_1)a^*(t-t_2)e^{j\omega_0(t_2-t_1)} + c.c. \right\}^2. \quad (2.15)$$

Das Ergebnis nach Anwendung der zeitlichen Mittelung wie in Gleichung (2.11) ist bei Wiener [M.09, S. 100] durch

$$\langle P_{out}^{SHG}(t) \rangle \propto \underbrace{2\langle |a(t)|^4 \rangle}_{\text{konst.}} + \underbrace{4\langle |a(t)|^2 |a(t-\tau)|^2 \rangle}_{\propto G_2(\tau)} + \left(\left(\underbrace{2\langle (|a(t)|^2 + |a(t-\tau)|^2) \cdot a(t)a^*(t-\tau) \rangle}_{=F_1(\tau)} e^{j\omega_0\tau} + \underbrace{\langle [a(t)a^*(t-\tau)]^2 \rangle}_{=F_2(\tau)} e^{j2\omega_0\tau} \right) + c.c. \right) \quad (2.16)$$

gegeben. Der Ausdruck besteht aus vier Termen, die auf unterschiedliche Weise vom Zeitunterschied τ abhängen. Der erste Term $2\langle |a(t)|^4 \rangle$ ist nicht von τ abhängig und verhält sich daher konstant unter Änderung des Zeitunterschieds. Der zweite Term $G_2(\tau) \propto 4\langle |a(t)|^2 |a(t-\tau)|^2 \rangle$ ist von τ abhängig und wird im nächsten Abschnitt näher erläutert. Da $a(t)$ aus einer Einhüllenden mit einem Phasenterm besteht, bestimmt das Verhalten der Einhüllenden auch das Verhalten von $G_2(\tau)$ und der Phasenterm verschwindet im Betragsquadrat. Der dritte Term

$$2\langle (|a(t)|^2 + |a(t-\tau)|^2) \cdot a(t)a^*(t-\tau) \rangle \cdot e^{j\omega_0\tau} := F_1(\tau)e^{j\omega_0\tau}$$

oszilliert bei einer Änderung von τ mit der Frequenz ω_0 . Sofern $a(t-\tau)$ nicht ähnlich schnell mit τ oszilliert, lässt sich der dritte Term durch einen Bandpassfilter im Fourierraum von den anderen Termen abtrennen. Ebenso verhält es sich mit dem vierten Term

$$\langle [a(t)a^*(t-\tau)]^2 \rangle e^{j2\omega_0\tau} := F_2(\tau)e^{j2\omega_0\tau},$$

denn er oszilliert mit $2\omega_0$ und lässt sich damit ebenfalls abtrennen.

Es stellt sich die Frage welche Informationen die interferometrische Autokorrelation über den Puls liefert. Naganuma gibt in seiner Veröffentlichung an:

For time-limited pulses, $G_1(\tau)$, $G_2(\tau)$ and $F_2(\tau)$ are a sufficient data set for assumption-free pulse reconstruction, with time inversion the only remaining ambiguity [KKH89].

Wird also das Spektrum $G_1(\tau)$, die Intensitätsautokorrelation $G_2(\tau)$ und der Term $F_2(\tau)$ gemessen, lässt sich der Puls eindeutig rekonstruieren. Es muss aber erwähnt werden, dass die Eindeutigkeit der Rekonstruktion sehr stark vom Signal-Rausch-Verhältnis abhängt [CW01]. Die Fouriertransformierte von $F_2(\tau)$ ist durch [KKH89]

$$\mathcal{F}\{F_2(\tau)\} = |u(\omega)|^2 \quad (2.17)$$

gegeben, wobei

$$u(t) = a^2(t) \quad (2.18)$$

ist. Die Information in $F_2(\tau)$ ist äquivalent zum Spektrum der zweiten Harmonischen des Pulses.

Wenn der Puls eine zeitunabhängige, konstante Phase hat, ist $a(t)$ real und damit

$$F_2(\tau) = G_2(\tau). \quad (2.19)$$

Mit Hilfe dieser Relation kann auf einfache Weise ermittelt werden, ob das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt des Pulses minimal ist oder nicht [KKH88].

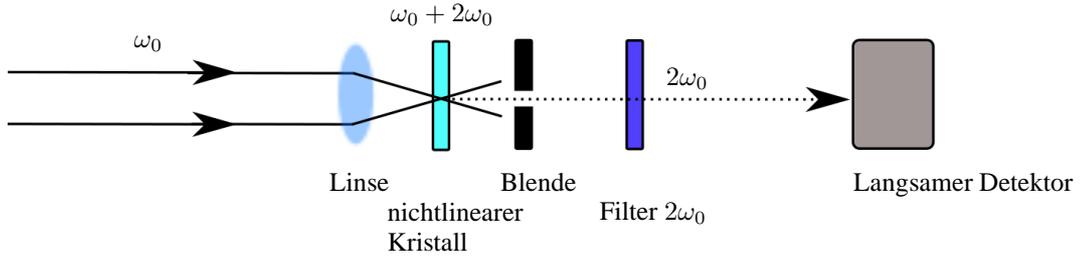


Abbildung 2.3: Aufbau zur Messung der untergrundfreien Intensitätsautokorrelation.

2.1.3 Intensitätsautokorrelation

Werden nur die ersten beiden Terme gemessen und auf $2\langle |a(t)|^4 \rangle$ normiert, so ergibt sich

$$\langle P_{out}^{SHG}(t) \rangle \propto 1 + 2G_2(\tau) \quad (2.20)$$

mit der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung

$$G_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t-\tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle}, \quad (2.21)$$

wobei $|a(t)|^2 \propto I(t)$ ist. Die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung hat die Eigenschaft $G_2(0) = 1$. Da der konstante Anteil in Gleichung (2.20) dem Signal der beiden einzelnen Pulse ohne Überlapp entspricht, ist es möglich diesen Anteil zu unterdrücken, wenn die beiden Pulse nicht kollinear laufen. Hierfür wird ein Aufbau wie in Abbildung 2.3 benutzt.

Beide Pulse treffen unter einem Winkel auf den Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen. Das Licht, das nur von einem Puls erzeugt wird, breitet sich in dieselbe Richtung aus wie der erzeugende Puls und kann daher die Blende nicht passieren. Wird die zweite Harmonische von beiden Pulsen erzeugt, ergibt sich aufgrund der Impulserhaltung ein \mathbf{k} -Vektor in Richtung der Winkelhalbierenden, so dass das Licht den Detektor erreichen kann. Ohne den, durch die zwei Einzelpulse erzeugten, Untergrund ergibt sich die Ausgangsleistung in der zweiten Harmonischen für den Aufbau nach Abbildung 2.3 zu

$$\langle P_{out}^{SHG}(t) \rangle \propto G_2(\tau). \quad (2.22)$$

Des Weiteren gibt Weiner an

Note that the noncollinear geometry automatically averages out the fringe terms...[M.09, S. 101].

Das bedeutet, dass die mit $\omega_0\tau$ oszillierenden Terme aus Gleichung (2.16) ebenfalls verschwinden. Der Grund dafür ergibt sich aus der Geometrie des Aufbaus. Im Abschnitt 2.2.1 wird die Komplexität dieses Sachverhalts am Beispiel des geteilten Spiegels verdeutlicht. Auch die experimentelle Instabilität kann zu einer Mittelung über die schnell oszillierenden Terme führen. Mit dem aktuellen Stand der Technik ist es aber möglich eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen.

2.2 Reflektive Wellenfrontteilung im VUV/XUV

In diesem Abschnitt wird auf die Unterschiede zwischen kollinear und nicht-kollinear reflektiver Wellenfrontteilung eingegangen. Es wird dabei für den zweigeteilten Spiegel und den Kammspiegel eine Simulation auf Grundlage des Fresnel-Beugungsintegrals durchgeführt. Die Vorarbeiten von Michel Castellanos Muñoz in Zemax [Mun09] helfen beim Verständnis der Funktionsweise des Kammspiegels.

2.2.1 Zweigeteilter Spiegel

Aufgrund der Absorption in fast allen Materialien (siehe dazu Anhang A.1) ist es nicht möglich Transmissionsoptiken zur Strahlteilung in den Wellenlängenbereichen des VUV und XUV zu verwenden. Daher werden in vielen Experimenten in diesem Spektralbereich zweigeteilte Spiegel zur Autokorrelation von Pulsen (z. B. [TSN⁺11]) verwendet. Als nichtlineare Medien dienen Gase oder Oberflächen. Abbildung 2.4 zeigt zwei mögliche Varianten eines solchen Aufbaus. In Grafik 2.4 (a) ist der geteilte Spiegel plan und der Strahl wird mit Hilfe eines weiteren sphärischen Spiegels fokussiert. Im Aufbau in Abbildung 2.4 (b) ist der sphärische Spiegel zweigeteilt. Die Reflektivität von VUV- und XUV-Optiken kann sehr gering sein. Für die nichtlineare Autokorrelation wird eine hohe Intensität im Fokus benötigt, so dass der zweigeteilte sphärische Spiegel häufige Anwendung findet.

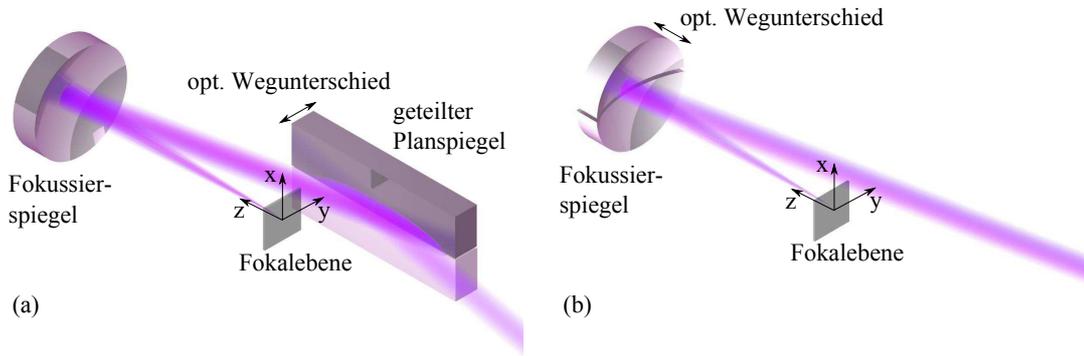


Abbildung 2.4: Es sind zwei Versionen des geteilten Spiegels dargestellt. Variante (a) trennt die Fokussieroptik von der Teilung. Hier muss die Beugung auf dem Weg vom geteilten Spiegel zum Fokussierspiegel beachtet werden. In Variante (b) werden beim Verschieben einer Spiegelhälfte auch die Foki der beiden Teilspiegel gegeneinander verschoben.

Ein Verschieben der beiden sphärischen Spiegelhälften gegeneinander verschiebt auch die beiden Foki gegeneinander. Dieser Umstand ist insbesondere in einem Aufbau mit hoher numerischer Apertur und somit kurzer Brennweite relevant. Eine genaue Analyse findet sich bei Faucher [FTB⁺09]. Dort wird gezeigt, dass dieser Effekt zu einer Signalabnahme von 5 % bei einem Scanbereich von 100 fs mit einem geteilten Spiegel der Fokallänge 5 cm bei einem Strahldurchmesser von etwa 2 cm führt. In einem Aufbau wie in Abbildung 2.4 (a) tritt dieser Effekt nicht auf. Dafür ist die Beugung auf dem Weg vom geteilten Spiegel zum Fokussierspiegel zu berücksichtigen. Dieser Effekt wird hier nicht näher betrachtet, da er in der verwendeten Geometrie experimentell vernachlässigbar ist. Wir berechnen hier lediglich die Beugung der beiden gegeneinander versetzten Spiegelhälften nach der Fokussierung. Das Beugungsintegral lautet [Goo05, S. 66]

$$U(x, y) = \frac{e^{jkz} e^{j\frac{k}{2z}(x^2+y^2)}}{j\lambda z} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} U(\xi, \eta) \exp\left[j\frac{k}{2z}(\xi^2 + \eta^2)\right] \exp\left[-j\frac{k}{z}(x\xi + y\eta)\right] d\xi d\eta. \quad (2.23)$$

Dabei ist $U(x, y)$ die räumliche Feldverteilung im Fokus und $U(\xi, \eta)$ beschreibt die Feldverteilung auf dem Spiegel. Der Abstand z vom Fokussierspiegel zur Fokalebene ist für einen kollimierten Strahl gleich der Fokallänge f . Für einen divergenten Strahl müsste eine Korrektur des Abstands eingeführt werden. Das wird hier nicht berücksichtigt, da der verwendete Strahl eine sehr geringe Divergenz aufweist (vgl. Abschnitt 4.3.5). Die Wellenlänge des Lichts ist λ und $k = 2\pi/\lambda$.

Die Feldverteilung auf der ersten Spiegelhälfte ist

$$U_1(\xi, \eta) = \exp\left[-\frac{\xi^2 + \eta^2}{\omega^2}\right] \cdot \exp\left[-j\frac{k}{2f}(\xi^2 + \eta^2)\right] \cdot H(\xi). \quad (2.24)$$

Dabei entsteht der erste Faktor aus einer auf eins normierten Gaußschen Feldverteilung mit der Strahltaille ω . Der zweite Faktor entsteht durch die Fokussierung mit der Fokallänge f . Der dritte Faktor beschreibt die eine Spiegelhälfte mit Hilfe der Heaviside-Funktion

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } x < 0 \\ 1 & \text{wenn } x \geq 0 \end{cases} \quad (2.25)$$

Die Verteilung für die zweite Spiegelhälfte $U_2(\xi, \eta)$ ergibt sich durch Ersetzen von $H(\xi)$ durch $H(-\xi)$. In [MSM03] findet sich die analytische Berechnung des Integrals, die hier nicht wiederholt wird. Das Ergebnis für $\omega = 3 \text{ mm}$, $\lambda = 160 \text{ nm}$ und $f = 50 \text{ mm}$ ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

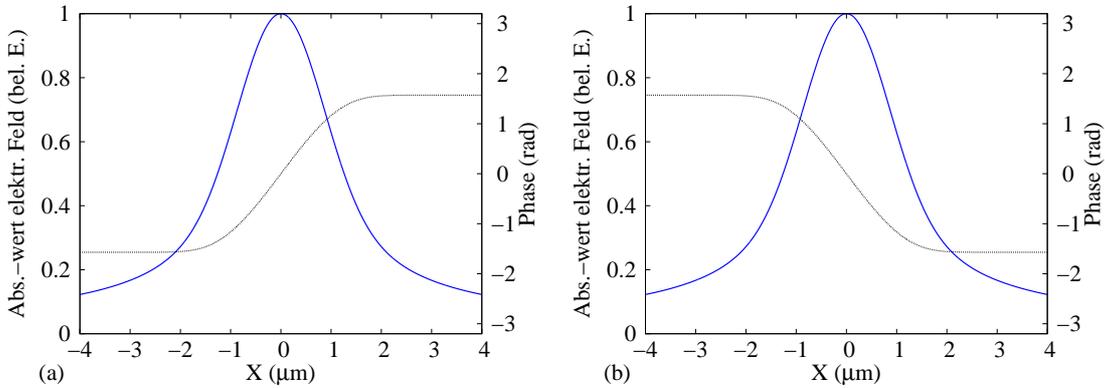


Abbildung 2.5: Absolutwert des elektrischen Feldes (blau) im Fokus der beiden Spiegelhälften jeweils in (a) und in (b). Die Phase (Wellenfront) des elektrischen Feldes entlang der X-Achse ist für beide Spiegelhälften in (a) und (b) dargestellt (schwarze Linie). Die Absolutwerte des Feldes der beiden Spiegelhälften stimmen überein. Die Wellenfronten sind gegeneinander verkippt, wodurch eine vollständige Auslöschung beider Teilstrahlen unmöglich wird.

Feld und Wellenfront der beiden Spiegelhälften sind in Abbildungen 2.5 (a) und (b) gezeigt. Da die beiden Wellenfronten zueinander verkippt sind, ist eine vollständige Auslöschung beider Teilstrahlen unmöglich. Lediglich im Nullpunkt stimmen Phase und Amplitude beider Teilstrahlen überein. Gleiche Phase und Amplitude sind Voraussetzung für die kollineare interferometrische Autokorrelation wie sie in einem Michelson-Interferometer realisiert ist. Im Nullpunkt ist die Auslöschung möglich und demzufolge wäre hier auch die „kollineare“ interferometrische Autokorrelation realisierbar. Da es sich um einen Punkt handelt, ist dieser Fall nur theoretisch möglich, wenngleich ein sogenannter Nano-Tip [WHS⁺14] diese Geometrie erfüllen könnte. In Gasphasenexperimenten ist das nicht anwendbar, da dort immer ein ausgedehntes Volumen zur Erzeugung des Signals vorhanden sein muss. Die Lösung dieses Problems kann mit Hilfe eines Kammspiegels gelingen. Dies wird im Folgenden dargestellt.

2.2.2 Kammspiegel

Ein Aufbau zweier ineinander greifender Kammspiegel (Abbildung 2.6) wird hier durch Berechnung des Fresnel-Beugungsintegrals theoretisch betrachtet. Die Richtung der Zähne der jeweiligen Käme ist entlang des streifenden Einfallswinkels. Eine Orientierung der Zähne senkrecht zum streifenden Einfall ist

auch möglich. Dabei müssen dann aber Abschattungseffekte berücksichtigt werden. Diese werden hier nicht diskutiert, da aus Platzgründen im Labor nur der Aufbau nach Grafik 2.6 realisierbar ist.

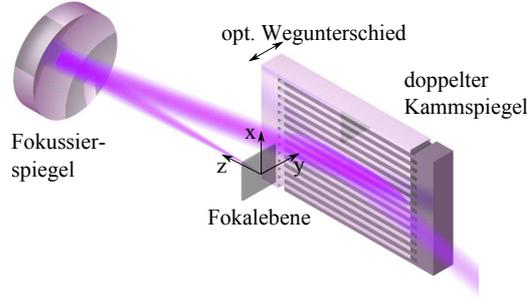


Abbildung 2.6: Der Kammspiegelaufbau ist technisch schwieriger zu realisieren als ein geteilter Spiegel. Eine Geometrie ähnlich zu Abbildung 2.4 (b) wird aus diesem Grunde nicht betrachtet. Durch die zwei Reflexionen ist die Gesamtrefektivität geringer als es beim fokussierenden, geteilten Spiegel der Fall wäre. Dennoch besitzt dieser Aufbau Vorteile.

Für einen Kammspiegel, in der dargestellten Konfiguration, kann die Feldverteilung des n -ten Zahns durch

$$U_{1,n}(\xi, \eta) = \exp\left[-\frac{\xi^2 + \eta^2}{\omega^2}\right] \cdot \exp\left[-j\frac{k}{2f}(\xi^2 + \eta^2)\right] \cdot [-H(\xi - n\Theta - \Theta/4) + H(\xi - n\Theta + \Theta/4)] \quad (2.26)$$

beschrieben werden. Im Vergleich zum geteilten Spiegel unterscheidet sich lediglich der letzte Faktor, der einen Zahn und nicht einen Halbraum beschreibt. Die Periode der Zahnstruktur ist Θ . Eine anschließende Summation über alle Zähne ist wegen des Superpositionsprinzips der Felder unkritisch.

Für einen Zahn des zweiten Spiegels ist die Verteilung durch

$$U_{2,n}(\xi, \eta) = \exp\left[-\frac{\xi^2 + \eta^2}{\omega^2}\right] \cdot \exp\left[-j\frac{k}{2f}(\xi^2 + \eta^2)\right] \cdot [-H(\xi - n\Theta + \Theta/4) + H(\xi - n\Theta + 3\Theta/4)] \quad (2.27)$$

gegeben. Die Feldverteilungen $U_{1,n}(\xi, \eta)$ und $U_{2,n}(\xi, \eta)$ sind in Abbildung 2.7 (a) als rote und blaue Kurve dargestellt. Es ist ersichtlich, dass in der Simulation die Zähne des Kamms perfekt und ohne Lücken ineinandergreifen. Die einhüllende Gaußkurve wird durch den Strahldurchmesser bestimmt. Die Integrale über ξ und η können getrennt ausgewertet werden und ergeben

$$U(x, y) = U(x)U(y). \quad (2.28)$$

Die Konstanten und Phasenterme vor dem Integral (2.23) sind gleich für beide Kammspiegel und werden im Folgenden vernachlässigt. Die Integration über η führt zu einer Gaußverteilung

$$U(y) = \omega\sqrt{\pi} \exp[-\beta^2 y^2] \quad (2.29)$$

mit $\beta = \frac{k\omega}{2f}$. Weiterhin folgt mit $\alpha = \Theta/\omega$ und der Fehlerfunktion Erf $[x]$ nach Integration über ξ

$$U_{1,n}(x) = \frac{1}{2}\omega\sqrt{\pi} \exp[-\beta^2 x^2] \cdot (\text{Erf}[\alpha/4 - n\alpha - j\beta x] + \text{Erf}[\alpha/4 + n\alpha + j\beta x]) \quad (2.30)$$

und

$$U_{2,n}(x) = \frac{1}{2}\omega\sqrt{\pi} \exp[-\beta^2 x^2] \cdot (\text{Erf}[3\alpha/4 - n\alpha - j\beta x] - \text{Erf}[\alpha/4 - n\alpha - j\beta x]). \quad (2.31)$$

Die Feldverteilung im Fokus entsteht durch Summation der Beiträge aller Zähne des jeweiligen Kamms

$$U_i(x, y) = U(y) \cdot \sum_n U_{i,n}(x) \quad i = (1, 2). \quad (2.32)$$

In einem Michelson-Interferometer werden zwei Strahlen gleicher Phase und Amplitude überlagert. Um zu überprüfen, ob das hier auch der Fall ist, wird der Phasenanteil der Terme des $|n|$ -ten und des $-|n|$ -ten Zahns in $U_{1,n}(x)$ nach der Summation analysiert. Es folgt

$$\begin{aligned} U_{1,|n|}(x) + U_{1,-|n|}(x) &= \frac{1}{2} \omega \sqrt{\pi} \exp[-\beta^2 x^2] \cdot \\ &(\text{Erf}[\alpha/4 - |n|\alpha - j\beta x] + \text{Erf}[\alpha/4 + |n|\alpha + j\beta x] + \\ &\text{Erf}[\alpha/4 + |n|\alpha - j\beta x] + \text{Erf}[\alpha/4 - |n|\alpha + j\beta x]). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Mit $\text{Erf}[\bar{z}] = \overline{\text{Erf}[z]}$ ist festzuhalten, dass $U_{1,|n|}(x) + U_{1,-|n|}(x)$ eine reelle Zahl ist und damit die (komplexe) Phase $\phi_1(x, y)$ von

$$U_1(x, y) = |U_1(x, y)| e^{j\phi_1(x, y)} \quad (2.34)$$

entweder 0 oder π ist. Welcher Wert angenommen wird, hängt vom Vorzeichen von $U_1(x, y)$ ab. Da $U_{2,|n+1|}(x) + U_{2,-|n|}(x)$ ebenfalls einen reellen Wert ergibt, gilt für den zweiten Kamm dieselbe Argumentation.

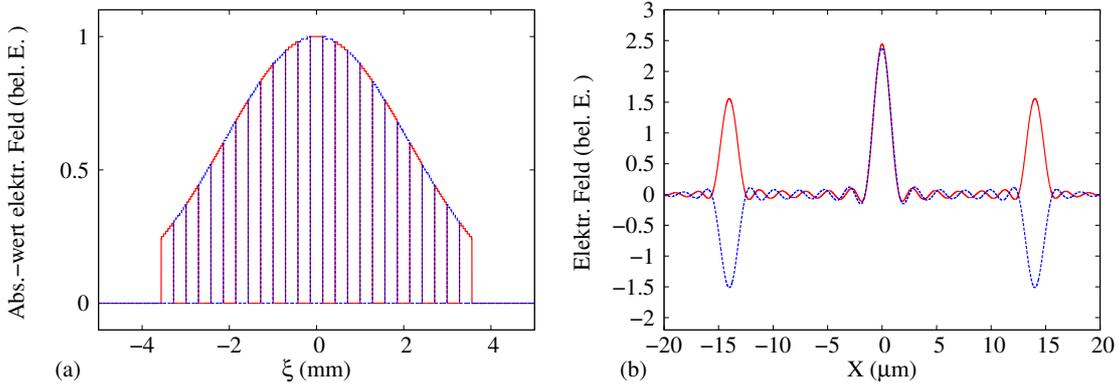


Abbildung 2.7: Amplituden des elektrischen Feldes direkt hinter dem Kammspiegel (a) und in der Fokalebene (b). Die Simulation verwendet $\omega = 3$ mm, $\lambda = 160$ nm, $f = 50$ mm und $\Theta = 0,57$ mm. Die rote Kurve in (a) zeigt den Absolutwert von $\sum_{n=-6}^6 U_{1,n}(\xi, 0)$ nach Gleichung (2.26). Die blaue gestrichelte Linie in (a) zeigt den Absolutwert von $\sum_{n=-5}^6 U_{2,n}(\xi, 0)$. Die rote Kurve in (b) zeigt $\sum_{n=-6}^6 U_{1,n}(x)$ und die blaue gestrichelte Kurve in (b) zeigt $\sum_{n=-5}^6 U_{2,n}(x)$. Um die nullte Beugungsordnung bei $X = 0$ haben beide Teilstrahlen im Fokus die gleiche Amplitude und Phase. Werden zwei Strahlen mit gleicher Phase und Amplitude überlagert, entspricht der Aufbau einem Michelson-Interferometer [MSM03].

$U_1(x)$ und $U_2(x)$ sind in Abbildung 2.7 (b) in rot und in blau dargestellt. Um den Wert $X = 0$ herum haben beide Felder die gleiche Amplitude und die gleiche Phase ($\phi_1 = \phi_2 = 0$). Für die erste Beugungsordnung ist die Amplitude auch (fast) gleich, aber die Phase ist aufgrund des Vorzeichens $\phi_1 = 0$ bei positiver Amplitude von $U_1(x)$ (rot) und $\phi_2 = \pi$ bei negativer Amplitude von $U_2(x)$ (blau). Zwischen der nullten und der ersten Beugungsordnung und in den Regionen jenseits der ersten Beugungsordnung ist die Intensität so klein, dass diese Bereiche nicht zu einem nichtlinearen Prozess beitragen. Um ein Michelson-Interferometer zu erhalten, darf nur die nullte Beugungsordnung ausgewertet werden. Experimentell muss sie also von den ersten Beugungsordnungen getrennt werden. Für die Arbeit von zentraler Bedeutung ist die Erkenntnis, dass

sich der Kammspiegelaufbau im Fokus in der nullten Beugungsordnung wie ein Michelson-Interferometer verhält, weil dort Phase und Amplitude gleich sind.

2.2.3 Autokorrelationen mit Kammspiegel und geteiltem Spiegel im Vergleich

Ein Verschieben der beiden Spiegelhälften gegeneinander führt sowohl beim Kammspiegel als auch beim zweigeteilten Spiegel zu einem zusätzlichen optischen Weg für einen der beiden Teilstrahlen. Diesem Wegunterschied entspricht eine Phase, die bei der Berechnung der Autokorrelation auf den entsprechenden Teilstrahl addiert wird. In Abbildung 2.7 bilden sich zwei Maxima in den ersten Beugungsordnungen, wenn eine Phase von π auf einen Teilstrahl addiert wird. Der Grund dafür ist, dass sich in diesem Fall das Vorzeichen einer Kurve (Abbildung 2.7 (b)) umkehrt. Die beiden nullten Ordnungen löschen sich dann aus und die ersten Ordnungen überlagern sich konstruktiv. Die geteilten Spiegel wirken daher als Phasengitter [Goo05]. Das Ergebnis der Überlagerung der beiden Teilstrahlen bei verschiedenen optischen Wegunterschieden ($\omega_0\tau$) ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

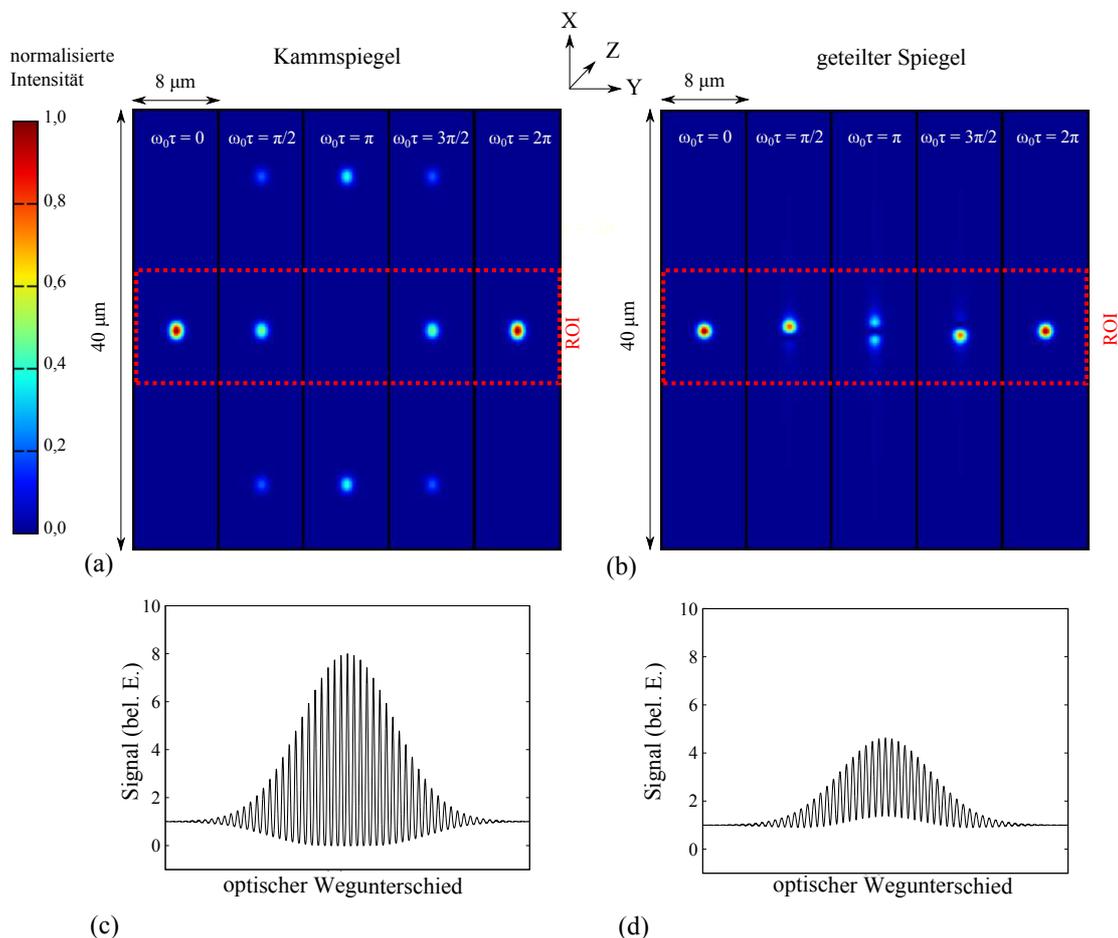


Abbildung 2.8: Die Intensitätsverteilungen im Fokus bei verschiedenen optischen Wegunterschieden zwischen den beiden Teilstrahlen für (a) den Kammspiegel und (b) den geteilten Spiegel. Die Autokorrelationsspuren (c) und (d), die sich bei Auswahl des mit „region of interest“ (ROI) in rot gekennzeichneten Bereiches für den Kammspiegel in (c) und für den geteilten Spiegel in (d) ergeben, zeigen die Intensitätsvariation in Abhängigkeit des optischen Wegunterschieds über den gesamten Puls. Die Simulationsparameter sind dieselben wie in Grafik 2.7.

In Abbildung 2.8 (a) ist zu erkennen, dass bei einem Wegunterschied der beiden Teilstrahlen von $\omega_0\tau = 0$ nur ein zentrales Maximum existiert, da der Kammspiegel als Planspiegel wirkt. Dies entspricht dem in Abbildung 2.7 (b) simulierten Fall. Die ersten Beugungsordnungen löschen sich gerade aus. Die Phasenverschiebung von $\omega_0\tau = \pi$ ergibt sich, wenn zwischen den beiden Teilstrahlen gerade ein Wellenlängenunterschied von einer halben Welle besteht. Das Beugungsmuster im Fokus zeigt in dieser Situation zwei Maxima in den ersten Ordnungen. Die Intensität in der Mitte verschwindet. Wird der optische Wegunterschied zwischen den beiden Pulsen weiter erhöht und das nichtlineare Signal in der mit „region of interest“ (ROI) gekennzeichneten Region aufgezeichnet, so ergibt sich die in Bild 2.8 (c) dargestellte Autokorrelationsspur für den Kammspiegel. Die Autokorrelationsspur für den geteilten Spiegel ist in Abbildung 2.8 (d) dargestellt. Sie zeigt einen geringeren Kontrast, denn sie enthält den $2\omega_0\tau$ -Term nicht und einen numerischen Vorfaktor vor dem $\omega_0\tau$ -Term (vgl. dazu Gleichung (2.16) und [MSM03]).

Es wurde verdeutlicht, warum mit dem Kammspiegel die nichtlineare interferometrische Autokorrelation messbar ist. Der Vergleich zeigt, dass sich die Autokorrelation mit dem geteilten Spiegel mathematisch signifikant unterscheidet.

2.2.4 Berechnung der räumlichen Lage der ersten Beugungsordnungen

Die ersten Beugungsordnungen und deren Entfernung zur nullten Ordnung können durch das Beugungsintegral für den Kammspiegel mit Gleichung (2.23) berechnet werden. Für den praktischen Umgang mit dem reflektiven Wellenfrontteiler ist diese Analyse allerdings zu kompliziert.

Im Experiment stellt sich die Frage, ob die ersten Beugungsordnungen von der nullten Ordnung getrennt werden können und hierfür kann eine einfache Formel angegeben werden. Wir verwenden die Gittergleichung [PL04, S. 22]

$$\frac{m\lambda}{\Theta} = \sin \alpha + \sin \beta. \quad (2.35)$$

Hierbei ist m die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts, Θ die Gitterperiode und α und β sind die Winkel der ein- und ausgehenden Strahlen.

Im Spezialfall des Kammspiegels im VUV oder XUV sind die Winkelunterschiede der ein- und ausgehenden Strahlen sehr klein, es ist also

$$\beta = -\alpha + \delta. \quad (2.36)$$

Es ergibt sich mit dem kleinen Winkel δ :

$$\sin \alpha + \sin \beta = \sin \alpha - \sin \alpha \cos \delta + \cos(\alpha) \sin \delta. \quad (2.37)$$

Der Winkel α ist der Winkel gegenüber der Gitternormalen und in einem Aufbau wie in Abbildung 2.6 ist er immer 0° , weil die Neigung des Strahls nicht gegenüber der Gitternormalen ist. In erster Näherung ist

$$\sin \delta \approx \delta. \quad (2.38)$$

Damit ergibt sich für die erste Beugungsordnung

$$\frac{\lambda}{\Theta} = \delta. \quad (2.39)$$

Die Entfernung zum Beobachtungspunkt oder Fokuspunkt transformiert den Winkel in eine Distanz und es ergibt sich durch Multiplikation mit der Fokallänge f der Abstand der ersten Beugungsordnung

$$\frac{\lambda f}{\Theta} = \Delta. \quad (2.40)$$

Durch Einsetzen der für Abbildung 2.7 verwendeten Werte, berechnet sich der Abstand der ersten Beugungsordnungen zu $\Delta = 14 \mu\text{m}$. Der Wert entspricht der Simulation auf Grundlage des Beugungsintegrals. Die Formel (2.40) kann ebenfalls verwendet werden, um ein Kriterium zur sicheren Trennung der Beugungsordnungen anzugeben. Es wird dafür die Fokusgröße berechnet [ST91, S. 95]

$$D_f \approx \frac{4\lambda f}{\pi D}. \quad (2.41)$$

Hierbei ist D die Ausleuchtung der Optik. Setzen wir nun

$$\frac{\lambda f}{\Theta} > \frac{4\lambda f}{\pi D}, \quad (2.42)$$

ergibt sich damit

$$\frac{D}{\Theta} > \frac{4}{\pi}. \quad (2.43)$$

Es muss mehr als ein Zahn beleuchtet werden, was nicht verwunderlich ist. Auch beim zweigeteilten Spiegel ist das der Fall und auch dort können die Beugungsordnungen getrennt werden. Um die Ordnungen sicher zu trennen, könnte noch ein beliebiger Faktor auf der rechten Seite von Gleichung (2.43) eingeführt werden. Das wird hier nicht näher diskutiert. Es ist vielmehr wichtig zu erkennen, dass, ohne Berücksichtigung möglicherweise vorhandener Aberrationen, der Kammspiegel keine Begrenzung hinsichtlich der Wellenlänge des verwendeten Lichts auferlegt. Es ist lediglich die Ausleuchtung des Kammspiegels interessant und die Frage, ob die Beugungsordnungen in der Detektionseinheit bei gegebener Auflösung getrennt werden können (vgl. dazu Abschnitt 3.2.1).

Da die Trennung der Beugungsordnungen mit kürzeren Wellenlängen in einem Detektor wie dem Ionenmikroskop aufgrund der begrenzten Auflösung mit kürzerer Wellenlänge immer schwerer wird, muss eine andere Möglichkeit in Betracht gezogen werden. Es kann eine Blende in die Fokalebene gebracht werden, die nur die nullte Beugungsordnung passieren lässt. Solche Blenden lassen sich leicht herstellen. Dann ist auch keine sehr kurze Fokallänge notwendig, um hohe Intensitäten im Fokus zu erreichen. Der Nachteil der Methode ist die notwendige Refokussierung. Es sind also weitere Optiken notwendig, die aufgrund der geringen Reflektivität das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtern.

2.3 Optische Bloch-Gleichungen und deren Anwendung

Die Blochgleichungen wurden 1946 von Felix Bloch zur Beschreibung der magnetischen Kernmomente in Anwesenheit eines externen Feldes eingeführt [Blo46]. Weitere Anwendung fanden die optischen Blochgleichungen in der Untersuchung des Streuverhaltens von Oberflächenelektronen [PO97]. Zur Simulation von ultraschnellen Prozessen in Molekülen oder Clustern wird idealerweise eine komplette „ab initio“-Rechnung benutzt. Hierzu müssen die Potentialenergieflächen berechnet werden oder bekannt sein. Dann können unter Berücksichtigung nicht-adiabatischer Übergänge quantendynamische Rechnungen durchgeführt werden, siehe dazu z. B. Leforestier [Lef78]. Solche fundamentalen Rechnungen können im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht werden und sind aufgrund ihrer Komplexität auch nicht für alle Systeme möglich. Um die zeitabhängige Besetzung der Zustände in komplexen Molekülen zu beschreiben, werden im einfachsten Fall Ratengleichungen eingesetzt [KTFS08]. Damit können allerdings keine kohärenten Prozesse, wie z.B. Rabi-Oszillationen, beschrieben werden. Die interferometrische Autokorrelation wird gerade deshalb benutzt, weil sie Phaseninformationen liefern kann. Es wäre daher nicht sinnvoll zur Interpretation der Messdaten Ratengleichungen zu verwenden. Zur quantenmechanischen Beschreibung des Experiments wird deshalb näher auf die Blochgleichungen eingegangen.

Ein beliebiges atomares oder molekulares System sei (ohne Einwirkung eines elektrischen Feldes) durch den Hamilton-Operator H_0 mit den Eigenzuständen ψ_k und den Eigenenergien $\hbar\omega_k$ beschrieben (vgl. Abbildung 2.9). In Anwesenheit eines elektrischen Feldes $e(t)$ wird das System durch die Wellenfunktion ψ beschrieben, welche Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung [DR06, S. 245ff.]

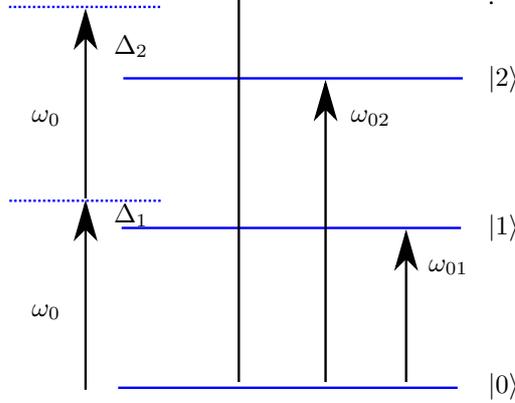


Abbildung 2.9: Zustände und Anregungsenergien eines m -Niveau-Systems. Die Zentralfrequenz des einfallenden Lichts ist ω_0 . Die Zustände sind mit $|m\rangle$ bezeichnet. Die Energien der jeweiligen Zustände bezogen auf den Grundzustand $|0\rangle$ sind mit ω_{0m} benannt.

$$H\psi = j\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (2.44)$$

sein muss. Der Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$H = H_0 - p \cdot e(t), \quad (2.45)$$

wobei p das Dipolmoment ist. Die Wellenfunktion wird als Linearkombination der ursprünglichen Eigenfunktionen

$$\psi(t) = \sum_k b_k(t) \psi_k = \sum_k b_k(t) |k\rangle \quad (2.46)$$

geschrieben. Durch Einsetzen in die Schrödingergleichung ergeben sich die Differentialgleichungen für $\dot{b}_k(t)$

$$\sum_k b_k(t) \hbar\omega_k |k\rangle - p \cdot e(t) \sum_k b_k(t) |k\rangle = j\hbar \sum_k \dot{b}_k(t) |k\rangle. \quad (2.47)$$

Multiplikation mit $\langle n|$ wählt unter Ausnutzung der Orthonormalität $\langle n|k\rangle = \delta_{n,k}$ ein bestimmtes $\dot{b}_n(t)$ aus:

$$\dot{b}_n(t) = -jb_n(t)\omega_{0n} + \frac{j}{\hbar}e(t) \sum_k b_k(t) \langle n|p|k\rangle. \quad (2.48)$$

Diese Formulierung ist für die numerische Integration ausreichend. Es ist auch möglich eine andere, „rotierende“ Basis zu verwenden [PO97, S. 247]

$$\psi(t) = \sum_k c_k(t) \phi_k. \quad (2.49)$$

Dabei ist

$$c_k(t) = b_k(t) \cdot \exp[jk\omega_0 t]. \quad (2.50)$$

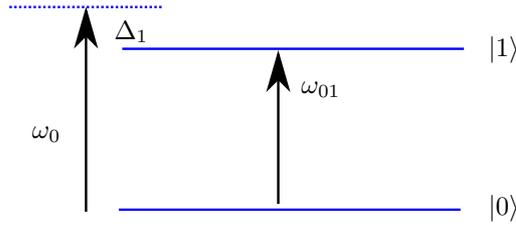


Abbildung 2.10: Zustände und Anregungsenergien eines Zwei-Niveau-Systems. Die Zentralfrequenz des einfallenden Lichts ist ω_0 .

Einsetzen der neuen Basis in Gleichung (2.48) führt unter Verwendung von Gleichung (2.3) und $\langle n|p|k\rangle = p_{nk}$ zu folgendem Ergebnis

$$\begin{aligned} \dot{c}_n(t) \exp[-jn\omega_0 t] &= -jc_n(t)(\omega_{0n} - n\omega_0) \exp[-jn\omega_0 t] + \\ &\frac{j}{2\hbar}(\tilde{e}(t)^+ + \tilde{e}(t)^-) \sum_k c_k(t) \exp[-jk\omega_0 t] p_{nk}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Durch Ausmultiplizieren ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{c}_n(t) &= -jc_n(t)(\omega_{0n} - n\omega_0) + \\ &\frac{j}{2\hbar}(a(t) \exp[j(n+1)\omega_0 t] + a^*(t) \exp[j(n-1)\omega_0 t]) \sum_k c_k(t) \exp[-jk\omega_0 t] p_{nk}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Die Summe läuft über alle Zustände $k = 0, \dots, m$, aber nur die Summanden, deren oszillierenden Anteile $\exp[-jk\omega_0 t]$ durch Multiplikation mit dem Vorfaktor verschwinden, werden einen signifikanten Beitrag zu $\dot{c}_n(t)$ liefern. Es bietet sich daher als Näherung an, nur diese zu berücksichtigen. Das Vorgehen wird „Rotating wave approximation“ (RWA) genannt und Gleichung (2.52) vereinfacht sich damit zu

$$\dot{c}_n(t) = -jc_n(t)\Delta_n + \frac{j}{2\hbar}(a(t)c_{n+1}(t)p_{n,n+1} + a^*(t)c_{n-1}(t)p_{n,n-1}). \quad (2.53)$$

Hierbei gibt $\Delta_n = \omega_{0n} - n\omega_0$ den energetischen Abstand der Zentralfrequenz zur Resonanz an. Die Gleichung (2.53) ist auch bei Petek zu finden [PO97, S. 247] und wird dort als Grundlage der numerischen Simulation der Autokorrelation benutzt.

2.3.1 Simulation eines Zwei-Niveau-Systems (Anregung mit einem Photon)

Zur Simulation der Autokorrelation 1. Ordnung wählen wir ein Zwei-Niveau-System. Die Anregung erfolgt mit einem Puls der Zentralfrequenz ω_0 . Das zeitliche Verhalten des Systems wird am einfachsten mit der Dichtematrix

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} \rho_{00}(t) & \rho_{01}(t) \\ \rho_{10}(t) & \rho_{11}(t) \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

beschrieben. Die Elemente der Dichtematrix berechnen sich aus den $c_n(t)$ mittels

$$\rho_{ij}(t) = c_i^*(t)c_j(t). \quad (2.55)$$

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix kann daher mit Gleichung (2.53) und (2.55) beschrieben werden. Üblicherweise wird die Zeitentwicklung der Dichtematrix durch die von Neumann-Gleichung berechnet,

das Ergebnis ist aber identisch. Die Anfangsbedingung ist, dass der Grundzustand voll besetzt ist:

$$\rho(t=0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.56)$$

Es ergeben sich aus Gleichung (2.53) folgende Differentialgleichungen

$$\dot{\rho}_{00}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a(t)p_{01}\rho_{01} - a^*(t)p_{01}^*\rho_{10}), \quad (2.57)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)p_{10}\rho_{10} - a(t)p_{10}^*\rho_{01}), \text{ und} \quad (2.58)$$

$$\dot{\rho}_{01}(t) = \frac{j}{2\hbar} a^*(t)p_{10}(\rho_{00} - \rho_{11}) - j\Delta_1\rho_{01}. \quad (2.59)$$

Die Gleichungen (2.57)-(2.59) können durch weitere Umformungen in die Blochgleichungen überführt werden [Blo46]. Für eine genauere Erläuterung sei auf Diels verwiesen [DR06, S. 255ff, S. 248].

Die Besetzung der Zustände ist zunächst abstrakt, kann aber verschiedene physikalische Systeme beschreiben. Wenn der Zustand $|1\rangle$ ein ionisiertes Atom oder Molekül beschreibt, so entspricht der simulierte Prozess der Einphotonenionisation. Ebenso kann aber auch die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares in einer CCD-Kamera mit diesem System simuliert werden. Die gemessene Observable $O(\tau)$ entspricht dem Integral der Population des Endzustands $|1\rangle$ über die Zeit:

$$O(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \rho_{11}(t, \tau). \quad (2.60)$$

Hierbei ist τ der zeitliche Abstand zwischen den Pulsen. Zur Berechnung der Autokorrelation muss die komplexe Einhüllende für zwei Pulse $a(t, \tau)$ in den Gleichungen (2.57) bis (2.59) für $a(t)$ eingesetzt werden:

$$a(t, \tau) = (a(t) + a(t + \tau))e^{j\omega_0\tau}. \quad (2.61)$$

Die Blochgleichungen erlauben weiterhin die phänomenologische Einführung von Zerfalls- und Dephasierungsraten [HR06, S. 1928]. Hier wird die Nomenklatur von Sebastian Bauch [Bau12, S. 3] verwendet, d. h. Γ_{10} beschreibt die Zerfallsrate vom Zustand $|1\rangle$ in den Zustand $|0\rangle$ und Γ_{11} beschreibt die Abnahme der Kohärenz zwischen $|1\rangle$ und $|0\rangle$. Das vollständige System von Differentialgleichungen für das Zwei-Niveau-System ist damit

$$\dot{\rho}_{00}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a(t)p_{01}\rho_{01} - a^*(t)p_{01}^*\rho_{10}) + \Gamma_{10}\rho_{11}, \quad (2.62)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)p_{10}\rho_{10} - a(t)p_{10}^*\rho_{01}) - \Gamma_{10}\rho_{11}, \text{ und} \quad (2.63)$$

$$\dot{\rho}_{01}(t) = \frac{j}{2\hbar} a^*(t)p_{10}(\rho_{00} - \rho_{11}) - j\Delta_1\rho_{01} - \Gamma_{11}\rho_{01}. \quad (2.64)$$

Zur Simulation wurde Quelltext von Sebastian Bauch auf die hier hergeleiteten Differentialgleichungen angepasst, da die Nomenklatur und einige Terme von seiner Herleitung abweichen. Die Ergebnisse wurden abgeglichen und sowohl mit als auch ohne RWA ergeben sich die gleichen Zahlenwerte im Rahmen der Rechengenauigkeit. Weiterhin wurden die Dipolmatrixelemente des harmonischen Oszillators benutzt [Bau12]:

$$\langle 0|p|1\rangle = \langle 1|p|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (2.65)$$

Abbildung 2.11 zeigt zwei Fälle der Autokorrelation erster Ordnung. Der Kontrast von 1:2, welcher nach Gleichung (2.12) für $\tau = \infty$ gegenüber $\tau = 0$ zu erwarten ist, ist in beiden Fällen gegeben. Der Unterschied ist, dass im Fall (a) $\Gamma_{11} = 1$ gewählt wurde. Das bedeutet, dass die Kohärenz zwischen den beiden Zuständen schnell verloren geht. Im Fall (b) ist $\Gamma_{11} = 0,01$, die Kohärenz bleibt also lange erhalten. Wäre die

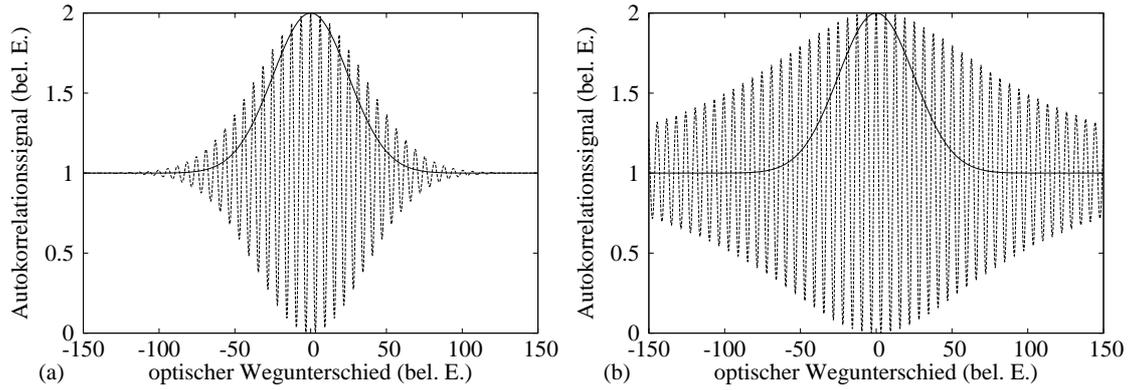


Abbildung 2.11: Simulation der Autokorrelation in einem Zwei-Niveau-System. In (a) ist der Dephasierungsparameter $\Gamma_{11} = 1$ und in (b) ist $\Gamma_{11} = 0,01$. Die durchgezogene Linie zeigt die Amplitude der Einhüllenden des eingehenden Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 25$ und dem Zerfallsparameter $\Gamma_{10} = 0$. Das zugehörige Autokorrelationssignal, d.h. die Besetzung des oberen Zustands ist gestrichelt dargestellt.

Kohärenzzeit unendlich lang, würde der Zeitabstand zwischen den beiden Pulsen keine Rolle spielen und die Oszillationen würden immer mit derselben Amplitude weiter laufen [Bau12], da sich das System bei der Ankunft des zweiten Pulses noch an den ersten „erinnert“. Die Oszillationen werden Rabi-Oszillationen genannt. Mit der Autokorrelation erster Ordnung kann also nichts über die Pulsdauer ausgesagt werden.

2.3.2 Simulation eines Drei-Niveau-Systems (Anregung mit zwei Photonen)

Bei einem Drei-Niveau-System wird das Verhalten komplizierter, da mehr freie Parameter existieren. Es ist daher notwendig, sich auf Parametersätze zu beschränken, die die in dieser Arbeit relevanten Messungen beschreiben. Abbildung 2.12 zeigt die Zustände und die Benennung der Variablen. Die Differentialgleichungen zur Beschreibung des Drei-Niveau-Systems ergeben sich wie beim Zwei-Niveau-System aus Gleichung (2.53):

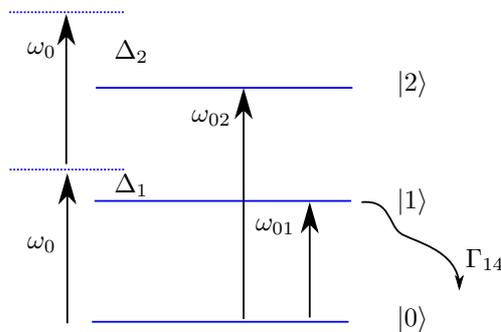


Abbildung 2.12: Zustände und Anregungsenergien eines Drei-Niveau-Systems. Die Zentralfrequenz des einfallenden Lichts ist ω_0 . Die Energien ω_{0i} beschreiben die Energien der Zustände $|i\rangle$. Die Zerfallsrate Γ_{14} beschreibt den Zerfall des Zustands $|1\rangle$ in einen nicht weiter betrachteten Zustand $|4\rangle$.

$$\dot{\rho}_{00}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a(t)p_{01}\rho_{01} - a^*(t)p_{01}^*\rho_{10}), \quad (2.66)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a(t)p_{12}\rho_{12} + a^*(t)p_{10}\rho_{10} - a^*(t)p_{12}^*\rho_{21} - a(t)p_{10}^*\rho_{01}) - \Gamma_{14}\rho_{11}, \quad (2.67)$$

$$\dot{\rho}_{22}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)p_{21}\rho_{21} - a(t)p_{21}^*\rho_{12}), \quad (2.68)$$

$$\dot{\rho}_{01}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)(p_{10}\rho_{00} - p_{01}^*\rho_{11}) + a(t)p_{12}\rho_{02}) - j\Delta_1\rho_{01} - \Gamma_{11}\rho_{01}, \quad (2.69)$$

$$\dot{\rho}_{02}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)p_{21}\rho_{01} - a^*(t)p_{01}^*\rho_{12}) - j\Delta_2\rho_{02} - \Gamma_{2020}\rho_{02}, \text{ und} \quad (2.70)$$

$$\dot{\rho}_{12}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)(p_{21}\rho_{11} - p_{12}^*\rho_{22}) - a(t)p_{10}^*\rho_{02}) - j\rho_{12}(\Delta_2 - \Delta_1) - \Gamma_{22}\rho_{12}. \quad (2.71)$$

Hierbei werden wieder phänomenologisch Γ_{11} für die Dekohärenz zwischen $|1\rangle$ und $|0\rangle$, Γ_{22} für die Dekohärenz zwischen $|2\rangle$ und $|1\rangle$, Γ_{2020} für die Dekohärenz zwischen $|2\rangle$ und $|0\rangle$ und Γ_{14} für den Zerfall des Zustands $|1\rangle$ in einen nicht weiter betrachteten Zustand $|4\rangle$ eingeführt. Da $|2\rangle$ den ionisierten Zustand darstellen soll, wird hier von keinem Zerfall ausgegangen.

Auch dieses Sytem kann mit verschiedenen Parametern simuliert werden. Zunächst soll aber der Anschluss an die analytische Formel (2.16) hergestellt werden. Es ist also ein Parametersatz zu finden, der einen einfachen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung beschreibt wie er beispielsweise in einem nichtlinearen Kristall stattfindet. Das System muss dafür

- einen kurzlebigen (virtuellen) Zwischenzustand besitzen und
- kohärente Informationen schnell „vergessen“,

da ansonsten auch bei großen Zeitabständen zwischen den beiden Pulsen Oszillationen aufgrund von Interferenz (Rabi-Oszillationen) zu erwarten sind.

Abbildung 2.13 zeigt die Simulation der Besetzung des obersten Zustands im Drei-Niveau-System mit den Dephasierungsparametern $\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = \Gamma_{2020} = 1$ und einem schnellen Zerfall $\Gamma_{14} = 1$. Da die Zerfalls- und Dephasierungszeiten im Vergleich zur Pulsdauer zwar kurz aber nicht null sind, wird deutlich, dass die interferometrische Autokorrelation bei einer Pulslänge von $\sigma = 25$ keine Dephasierungs- und Zerfallsprozesse mit $\Gamma \geq 1$ auflösen kann. Die Autokorrelationsspur stimmt dann mit der analytisch berechneten interferometrischen Autokorrelation nach Gleichung (2.16) überein. Ebenso gilt, dass in einem realen System ein Puls von $\sigma = 25$ fs nicht geeignet ist, um in der interferometrischen Autokorrelation Dephasierungs- oder Zerfallsprozesse auf einer Zeitskala von ≤ 1 fs zu messen. Der Unterschied zur theoretisch berechneten Autokorrelationsspur wäre dann ebenfalls so klein, dass er experimentell nicht auflösbar wäre. Die Wahl der Dipolmatrixelemente des harmonischen Oszillators ist zunächst beliebig gewählt. Die Matrixelemente werden vom physikalischen System vorgegeben und es wäre nicht sinnvoll einen Fall zu konstruieren, wo die Dephasierung aufgrund der geschickten Wahl der Matrixelemente aufgelöst werden kann. Vielmehr soll illustriert werden, wie sich ein langsamer Zerfall und eine Dephasierung auf die einzelnen Frequenzkomponenten der Autokorrelationsspur auswirken.

In Abbildung 2.14 ist eine simulierte Autokorrelationsspur dargestellt, deren Simulationsparameter bis auf $\Gamma_{14} = 0.01$ den Parametern in Abbildung 2.13 entsprechen. Das bedeutet, dass der Zwischenzustand $|1\rangle$ mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{14} = 100$ zerfällt. Der Unterschied im Vergleich zur analytischen Spur ist deutlich sichtbar. Die lange Zerfallskonstante τ_{14} führt zu einem langsamen Anstieg ohne Modulation in den Flanken der Autokorrelationsspur. Das spiegelt sich auch in den einzelnen Frequenzkomponenten wider. Die 0ω -Komponente ist stark verbreitert. Auch die 1ω -Komponente verbreitert sich leicht. Der Zerfall hat keine Auswirkung auf die 2ω -Komponente des Signals.

Zum Vergleich der analytischen Spur mit dem Fall einer langsamen Dephasierung wird angenommen, dass die Dephasierung zwischen mittlerem Zustand $|1\rangle$ und Grundzustand $|0\rangle$ in einer Zeit von $\tau_{11} = 100$ stattfindet. Der Zerfall des mittleren Zustands $|1\rangle$ ist kurz $\tau_{14} = 1$. Die Simulation dazu ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Es werden alle Frequenzkomponenten leicht verbreitert. Der Effekt ist am stärksten in der 1ω -Komponente sichtbar.

Abbildung 2.16 zeigt die Kombination von langsamem Zerfall $\Gamma_{14} = 0.01$ und langsamer Dephasierung $\Gamma_{11} = 0.01$. Hier ist erwartungsgemäß eine starke Verbreiterung der 0ω -Komponente aufgrund des langsamen Zerfalls sichtbar. Auch die 1ω -Komponente ist stark verbreitert was nicht allein der Dephasierung (Abbildung 2.15) oder dem Zerfall (Abbildung 2.14) zugeschrieben werden kann. Es ist als kombinierter Effekt zu betrachten.

Zuletzt wird die Dephasierung $\Gamma_{2020} = 0.01$ zwischen Grundzustand $|0\rangle$ und dem Zustand $|2\rangle$ für einen schnellen Zerfall des mittleren Zustands $\tau_{14} = 1$ ausgewertet. Die Simulation ist in Abbildung 2.17 zu sehen. Die 0ω -Komponente zeigt keine Verbreiterung, die 1ω -Komponente ist leicht verbreitert. Der wesentliche Unterschied besteht in der 2ω -Komponente. Hier zeigt sich im Kontrast zu den vorher betrachteten Simulationen eine starke Verbreiterung.

Die diversen Parameter des Drei-Niveau-Modellsystems spiegeln sich in den Frequenzkomponenten des Autokorrelationssignals auf unterschiedliche Art und Weise wider. Änderungen in einer der drei Frequenzkomponenten können aber nicht direkt auf die Veränderung eines Parameters zurückgeführt werden. Das ist nicht möglich, da mehr als drei Parameter beteiligt sind bzw. sein können. Dennoch lässt sich festhalten, dass ein Zerfall des mittleren Zustands $|1\rangle$ hauptsächlich auf die 0ω -Komponente also den DC-Anteil des Signals wirkt. Aus diesem Grund ist auch die ausschließliche Analyse der 0ω -Komponente, wie sie bei Peralta Conde [CKF⁺09] durchgeführt wird, gerechtfertigt. Dort kann aber nicht zwischen einer Dephasierung und einem Zerfall unterschieden werden. Weiterhin wirkt sich eine lange Dephasierungszeit zwischen mittlerem Zustand $|1\rangle$ und Grundzustand $|0\rangle$ hauptsächlich in der Einhüllenden der 1ω -Oszillation aus. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn der Zustand $|1\rangle$ eine längere Lebensdauer hat. Eine Dephasierung zwischen oberem Zustand $|2\rangle$ und Grundzustand wirkt sich in der 2ω -Oszillation aus. Dass der Effekt stark ausgeprägt ist, ist darauf zurückzuführen, dass der obere Zustand nicht zerfällt.

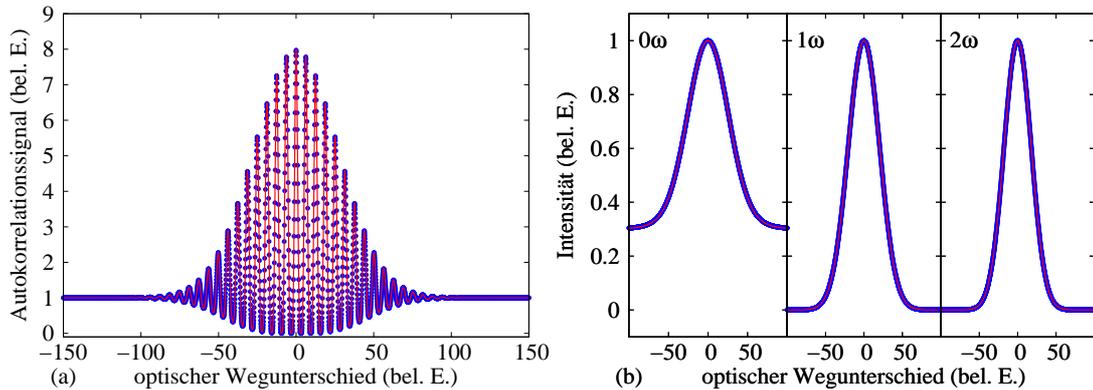


Abbildung 2.13: Autokorrelationsspur eines Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 25$ in einem Drei-Niveau-System nach der analytischen Formel (2.16) (rote Spur) und durch Simulation gemäß der Blochgleichungen (2.66)-(2.71) für den Fall **eines schnellen Zerfalls des mittleren Zustands $\Gamma_{14} = 1$ und schnelle Dephasierungen $\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = \Gamma_{2020} = 1$ (blaue Spur)**; und (b) die Absolutquadrate der Frequenzkomponenten 0ω , 1ω und 2ω für die analytische Berechnung (rote Spuren) und für die Simulation (blaue Spuren). Alle Frequenzkomponenten stimmen sehr gut überein.

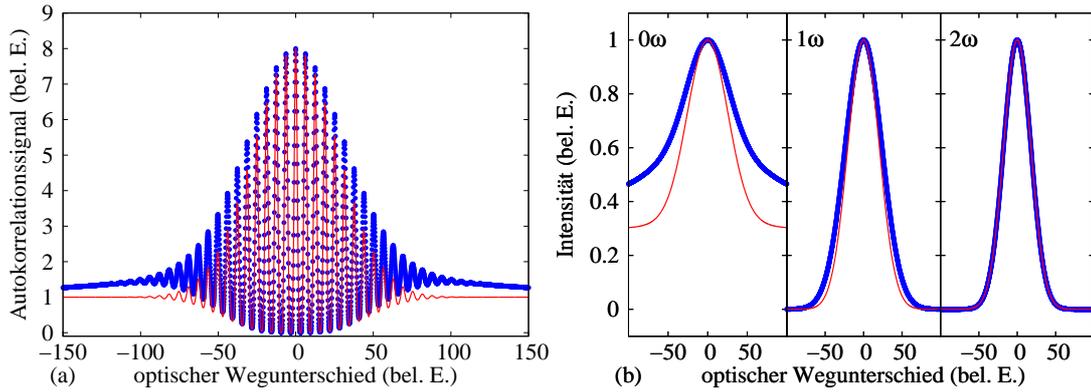


Abbildung 2.14: Autokorrelationsspur eines Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 25$ in einem Drei-Niveau-System nach der analytischen Formel (2.16) (rote Spur) und durch Simulation gemäß der Blochgleichungen (2.66)-(2.71) für den **langsamen Zerfall des mittleren Zustands** $\Gamma_{14} = 0.01$ und **schnelle Dephasierungen** $\Gamma_{11} = \Gamma_{22} = \Gamma_{2020} = 1$ (blaue Spur); und (b) die Absolutquadrate der Frequenzkomponenten 0ω , 1ω und 2ω für die analytische Berechnung (rote Spuren) und für die Simulation (blaue Spuren). Der langsame Zerfall verbreitert die 0ω -Komponente des Signals dramatisch. Die 1ω -Komponente wird ebenfalls etwas verbreitert. Der langsame Zerfall wirkt sich nicht auf die 2ω -Komponente des Signals aus.

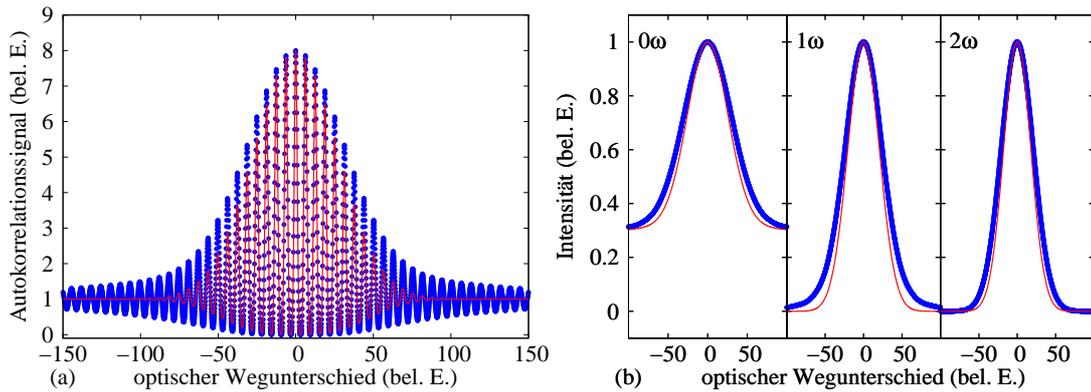


Abbildung 2.15: Autokorrelationsspur eines Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 25$ in einem Drei-Niveau-System nach der analytischen Formel (2.16) (rote Spur) und durch Simulation gemäß der Blochgleichungen (2.66)-(2.71) für den **schnellen Zerfall des mittleren Zustands** $\Gamma_{14} = 1$ und **eine langsame Dephasierung** $\Gamma_{11} = 0.01$ und **die schnellen Dephasierungen** $\Gamma_{22} = \Gamma_{2020} = 1$ (blaue Spur); und (b) die Absolutquadrate der Frequenzkomponenten 0ω , 1ω und 2ω für die analytische Berechnung (rote Spuren) und für die Simulation (blaue Spuren). Die langsame Dephasierung verbreitert alle Frequenzkomponenten leicht.

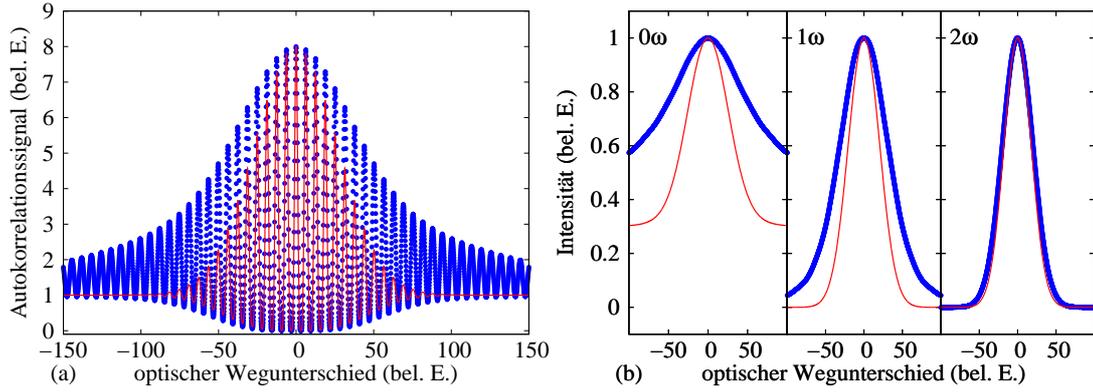


Abbildung 2.16: Autokorrelationsspur eines Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 25$ in einem Drei-Niveau-System nach der analytischen Formel (2.16) (rote Spur) und durch Simulation gemäß der Blochgleichungen (2.66)-(2.71) für den **langsamen Zerfall des mittleren Zustands** $\Gamma_{14} = 0.01$ und **eine langsame Dephasierung** $\Gamma_{11} = 0.01$ und **die schnellen Dephasierungen** $\Gamma_{22} = \Gamma_{2020} = 1$ (blaue Spur); und (b) die Absolutquadrate der Frequenzkomponenten 0ω , 1ω und 2ω für die analytische Berechnung (rote Spuren) und für die Simulation (blaue Spuren). Alle Frequenzkomponenten sind verbreitert. Insbesondere die 1ω -Komponente ist im Vergleich zu den anderen Fällen stark verbreitert.

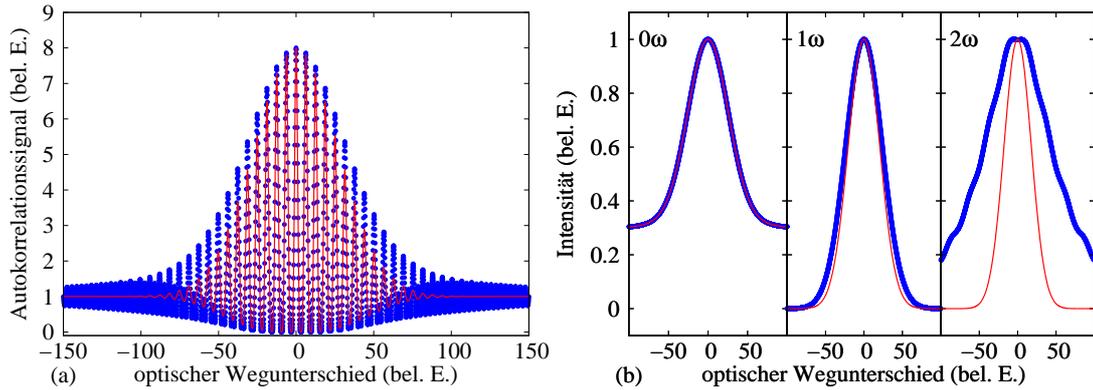


Abbildung 2.17: Autokorrelationsspur eines Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 25$ in einem Drei-Niveau-System nach der analytischen Formel (2.16) (rote Spur) und durch Simulation gemäß der Blochgleichungen (2.66)-(2.71) für den **schnellen Zerfall des mittleren Zustands** $\Gamma_{14} = 1$ und **eine langsame Dephasierung** $\Gamma_{2020} = 0.01$ und **die schnellen Dephasierungen** $\Gamma_{22} = \Gamma_{11} = 1$ (blaue Spur); und (b) die Absolutquadrate der Frequenzkomponenten 0ω , 1ω und 2ω für die analytische Berechnung (rote Spuren) und für die Simulation (blaue Spuren). Die Dephasierung Γ_{2020} beschreibt die Zeit, die der Grundzustand $|0\rangle$ mit dem Zustand $|2\rangle$ in Phase bleibt und äußert sich in einer starken Verbreiterung der 2ω -Komponente.

2.3.3 Einfluss der Matrixelemente auf das Simulationsergebnis

Die Blochgleichungen haben zunächst keinen Bezug zu einem realen physikalischen System. Für die Simulationen des Drei-Niveau-Systems wurden die Matrixelemente des harmonischen Oszillators verwendet, um das Verhalten der Blochgleichungen unter Variation verschiedener Parameter, wie Dephasierungs- und Zerfallszeiten, zu illustrieren. Die Änderung der Breite der einzelnen Frequenzkomponenten der Autokorrelationsspur unter Änderung der Eingangsparameter der Simulation ist auch bei anderer Wahl der Matrixelemente qualitativ gleich. Dennoch können die Matrixelemente so gewählt werden, dass sich das Simulationsergebnis bzgl. Kontrast und ermittelter Pulsbreite ändert.

Beim Vergleich der Simulation mit einem Messergebnis müssen die Dipolmatrixelemente der Übergänge in die Simulation eingehen, um die unbekannt Parameter ermitteln zu können. Die Abhängigkeit des Simulationsergebnisses von den Matrixelementen soll anhand des Zerfalls des mittleren Zustands $|1\rangle$ im Drei-Niveau-System erläutert werden, da dies im Abschnitt 2.4 und im Kapitel 5 besonders relevant wird.

Messung der Pulsdauer

Um die Pulsdauer zu messen, wird die 0ω -Komponente des interferometrischen Autokorrelationssignals verwendet, da sie unter Annahme eines gaußförmigen Pulses die Pulsdauer enthält. Zudem ist die Rekonstruktion einfach, weil die gemessene Halbwertsbreite lediglich durch $\sqrt{2}$ geteilt werden muss, um die Pulsdauer zu erhalten. Wie in Abbildung 2.13 gezeigt wurde, entspricht die Simulation mit den Matrixelementen des harmonischen Oszillators und den gewählten Zeitkonstanten der analytisch berechneten Autokorrelationsspur zweiter Ordnung. Der Zerfall des mittleren Zustands $|1\rangle$ ist dann sehr schnell gegenüber der Pulsdauer, so dass der Zustand quasi virtuell ist.

Es wird im Folgenden untersucht, wie sich die 0ω -Komponente des Signals im Bezug auf Breite und Kontrast bei anderer Wahl der Matrixelemente p_{10} und p_{21} verhält. Der erwartete Kontrast bei einem optischen Wegunterschied von $\tau = 0$ und bei einem Wegunterschied von $\tau = \infty$ sollte in der 0ω -Komponente 1:3 betragen, denn nach Gleichung (2.20) ist für $\tau = \infty$ ein Detektorsignal von 1 und für $\tau = 0$ ein Signal von 3 zu messen.

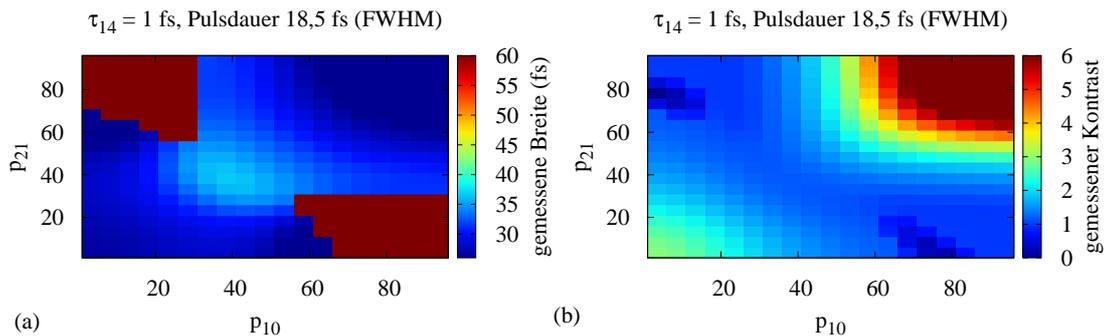


Abbildung 2.18: Abhängigkeit der Autokorrelationsbreite und des Kontrasts von der Wahl der Dipolmatrixelemente p_{10} und p_{21} in der 0ω -Komponente des Signals.

Die Simulation in Abbildung 2.18 (a) zeigt die Breite der 0ω -Komponente des interferometrischen Autokorrelationssignals in Abhängigkeit der Matrixelemente p_{10} und p_{21} . Es ist ersichtlich, dass keineswegs immer die zu erwartenden 26 fs Breite (18,5 fs Pulsdauer) gemessen werden. Es sind viel größere Breiten möglich, wenn die Matrixelemente entsprechend gewählt werden. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass

die Matrixelemente einen großen Einfluss auf das Ergebnis haben können und wenn sie nicht bekannt sind, kann zunächst keine Aussage über die Pulsdauer getroffen werden.

In Abbildung 2.18 (b) ist der Kontrast zwischen Spitzenhöhe bei optischem Wegunterschied $\tau = 0$ und bei optischem Wegunterschied von $\tau = \infty$ dargestellt. Der Kontrast von 1:3 in der 0ω -Komponente ist nur bei kleinen Werten für die Matrixelemente gegeben. Klein bedeutet hier, dass die jeweiligen Matrixelemente zusammen mit dem elektrischen Feld zu jedem Zeitpunkt eine kleine Übergangsrate im Vergleich zu den gewählten Zerfallsraten Γ ergeben. Werden die Matrixelemente größer gewählt, dominieren sie die Dynamik. Die sich ergebenden Übergangsraten sind dann viel größer als die Übergangsraten durch die Γ -Konstanten. Es können in diesem Fall andere Werte für den Kontrast entstehen. Es gibt auch bei großen Werten für die Matrixelemente den Fall, dass der Kontrast wieder 1:3 wird (grüne Bereiche oben rechts).

Bemerkenswert ist, dass, wenn in der Simulation der Kontrast bei 1:3 ist, auch die gemessene Pulsdauer korrekt ist. Der Zwischenzustand im 3-Niveau-System agiert dann als virtueller Zustand. Wenn der gemessene Kontrast nicht 1:3 ist, bestehen alle Freiheitsgrade für die tatsächliche Breite und es kann keine Aussage über die Pulsdauer getroffen werden. Dieser Sachverhalt ist daher experimentell am jeweiligen System zu berücksichtigen.

Messung der Zeitkonstanten eines Prozesses

An einem beliebigen physikalischen System mit einem schnell zerfallenden Zwischenzustand kann die Pulsdauer ermittelt werden. Der Kontrast dient hierbei als Kriterium um zu entscheiden, ob die Matrixelemente die gemessene Dynamik beeinflussen oder nicht. Ist der Kontrast 1:3, ist anzunehmen, dass auch die gemessene Pulsdauer korrekt ist.

Es stellt sich nun die Frage, ob auch die Zeitkonstante τ_{14} ermittelt werden kann. Es wurde bereits diskutiert, dass für die Matrixelemente des harmonischen Oszillators (jeweils linke untere Ecke in Abbildung 2.18) sehr kurze Zerfallszeiten experimentell nicht aufzulösen sind.

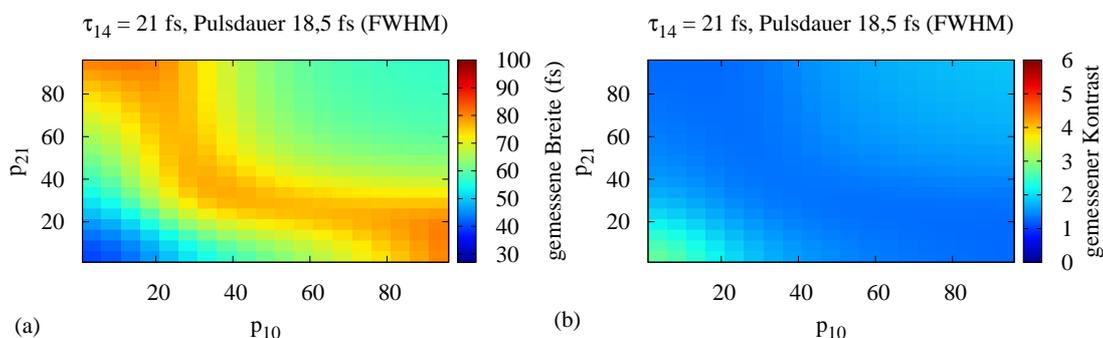


Abbildung 2.19: Abhängigkeit der Autokorrelationsbreite und des Kontrasts von der Wahl der Dipolmatrixelemente p_{10} und p_{21} in der 0ω -Komponente des Signals für einen langen Zerfall von 21 fs.

In Abbildung 2.19 wird ein Beispiel für einen langsameren Zerfall von $\tau_{14} = 21$ fs gezeigt. Die gemessene Breite kann alle möglichen Werte annehmen. Es ist aber wieder zu erkennen, dass die Matrixelemente wenig Einfluss auf das Ergebnis nehmen wenn ihr Zahlenwert, und damit die ihnen zugeordnete Übergangsrate, klein gegenüber der Pulsdauer und der Zerfallszeit ist. Als Vergleichsmaßstab darf die Faltung zweier Gaußpulse, der Breite τ_{14} und der aus der Pulsdauer $\tau_{P_{uls}}$ ermittelten Breite $\sigma_{P_{uls}}$, herangezogen werden, da sie eine gute Näherung der mit dem Blochgleichungsmodell berechneten Spur darstellt. Es ergibt sich eine neue Breite

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{\text{Puls}}^2 + \tau_{14}^2}. \quad (2.72)$$

Diese liegt mit $\sigma_{\text{Puls}} = 18,5 \text{ fs} \cdot \sqrt{2}/2.35 = 11 \text{ fs}$ und $\tau_{14} = 21 \text{ fs}$ bei $\sigma = 24 \text{ fs}$. Um die Breite der Autokorrelationsspur zu erhalten muss hier noch mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden und es ergibt sich eine erwartete Breite von 33 fs.

Der Vergleich dieser Abschätzung mit der Blochgleichungssimulation zeigt, dass, wenn die Matrixelemente die Dynamik nicht dominieren (linke untere Ecke im Bild 2.19), auch die simulierten zeitlichen Breiten mit den erwarteten (geschätzten) Breiten übereinstimmen. Sind aber die Matrixelemente so geartet, dass sie die Dynamik erheblich beeinflussen, kann auch ein gänzlich anderes Verhalten entstehen.

Zusammenfassung der wichtigsten Aussagen

Das Ergebnis der Simulation in Abhängigkeit der Wahl der Matrixelemente zu diskutieren, mag zunächst unnötig erscheinen, da diese ja in die Simulation eingehen und beispielsweise aus Absorptionsspektren ermittelt werden können. In diesem Fall ist es dennoch nötig, da bisher keine genauen Werte für das zu messende System Ethylen bekannt sind. Außerdem sind die gemessenen Werte der Matrixelemente stets mit einer Unsicherheit behaftet. Weiterhin sind sie gegebenenfalls innerhalb der Dynamik des Systems zeitabhängig. Aus diesem Grund ist es wichtig ihren Einfluss auf das Simulationsergebnis zu verstehen.

Ein großes Matrixelement $p_{21} \approx 100$ bedeutet beispielsweise, dass der Übergang vom angeregten Zustand ins Kontinuum so stark ist, dass der Zerfall nicht auf die Besetzung des ersten angeregten Zustands einwirken kann, weil die Population vorher ins Kontinuum transferiert wird. Das zeigt sich auch im gemessenen Kontrast, der dann sehr klein wird.

Was hier nicht im Detail dargestellt wird, ist das Verhalten der Simulation, wenn die Matrixelemente kleine Werte annehmen $p_{10}, p_{21} \ll 1$. Das Simulationsergebnis hängt dann nicht von den Werten der Matrixelemente ab und sie werden für die Dynamik nachrangig. Es wird das Verhalten wie bei $p_{10}, p_{21} \approx 1$ beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Matrixelemente die Dynamik nicht dominieren (linke untere Ecke in den Abbildungen 2.18 und 2.19). Der Grund dafür ist der gemessene Kontrast (vgl. Kapitel 5).

2.4 Zeitaufgelöste Molekülphysik in Ethylen

Bereits Anfang des letzten Jahrhunderts wurden Absorptionsspektren von Ethylen und seinen Derivaten von diversen Autoren [PT40, Mul42, ZW53] gemessen und ausgewertet. Mulliken und Wilkinson [WM55] haben mit ihrer Interpretation der Spektren die Grundlagen für das heutige Verständnis der Moleküldynamik des Ethylens gelegt. Das Absorptionsspektrum wird durch eine Überlagerung von zwei elektronischen Übergängen bestimmt. Der Übergang $V \leftarrow N(^1B_{1u} - ^1A_{1g})$ äußert sich in einer breiten intensiven Absorptionsregion im Bereich von 137 – 200 nm mit einem Maximum bei 163 nm (vgl. Abbildung 2.20). N beschreibt den elektronischen Grundzustand $^1A_{1g}$ und der angeregte Zustand der Kohlenstoff-Doppelbindung wird $^1B_{1u}$ genannt. Die Bindung wird durch die Anregung gelockert und eine Drehung um die Bindungsachse wird möglich (siehe Abbildung 2.21). Die ausgeprägten Maxima beginnend bei 175 nm, sind auf einen Übergang in den niedrigsten Rydbergzustand zurückzuführen $R_{mn} \leftarrow N$. Die Rydbergzustände, ebenso wie das Ionisationspotential von $(10,45 \pm 0,04) \text{ eV}$, wurden von Price und Tutte anhand von Absorptionsspektren identifiziert [PT40].

Die breite Absorptionsregion des $V \leftarrow N$ Übergangs wird von Mulliken und auch von Zelikoff [ZW53] mit einer permanenten 90° Drehung der beiden CH_2 -Gruppen relativ zueinander erklärt, da nach theore-

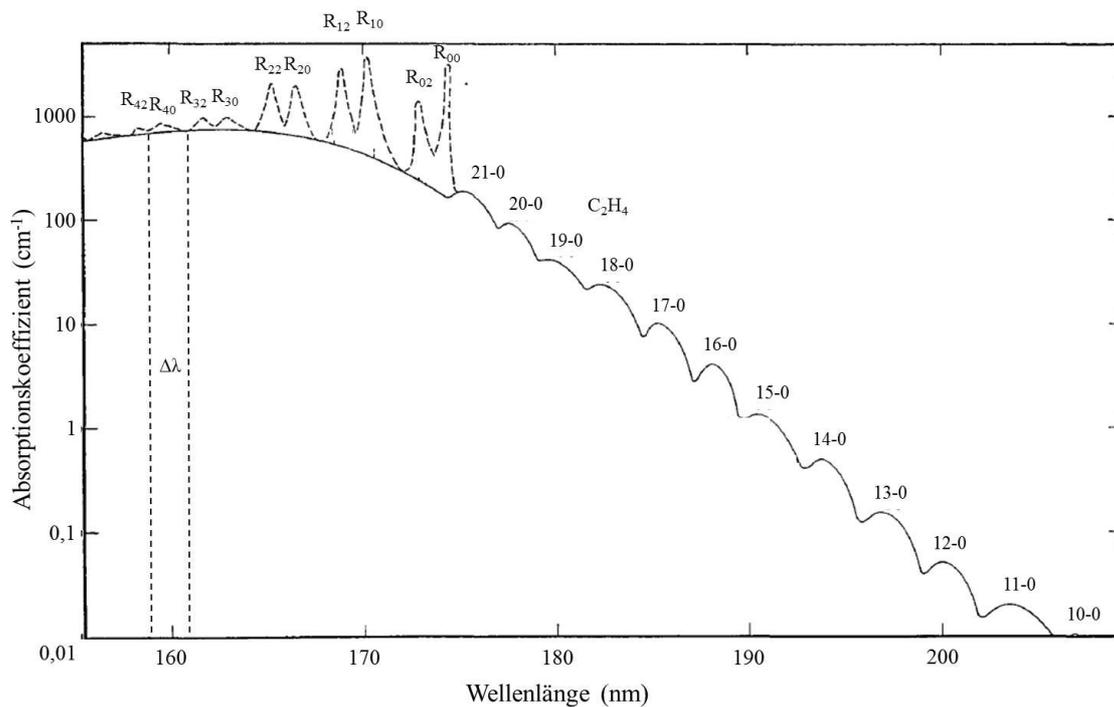


Abbildung 2.20: Gemessener Absorptionskoeffizient von Ethylen im relevanten Wellenlängenbereich von 155 nm bis 210 nm [WM55]. Die Benennung der Vibrationszustände R_{mn} des ersten Rydberg-Zustands wurde hinzugefügt. Der Index m beschreibt die Quantenzahl der C=C „stretching“-Vibration. Der Index n beschreibt die Quantenzahl der „twisting“-Vibration also der Verdrehung einer CH_2 -Gruppe gegenüber der anderen CH_2 Gruppe. Auch die erwartete spektrale Verteilung der anregenden Pulse $\Delta\lambda$ ist in der Grafik angedeutet.

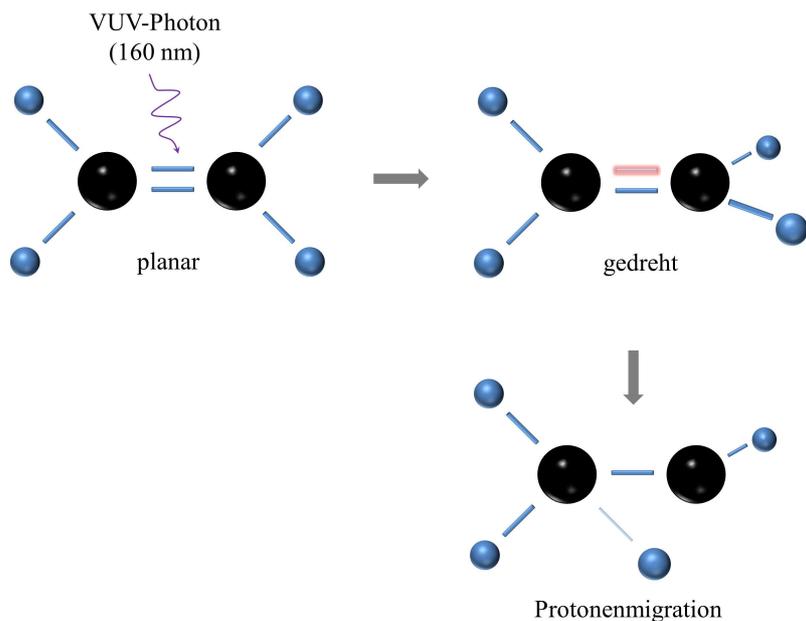


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der ${}^1B_{1u}$ -Anregung im Ethylen. Das eintreffende VUV-Photon regt die Doppelbindung an. Diese wird gelockert und erleichtert eine Drehung um die Bindungsachse. Nach der Lockerung der Bindung ist die Migration eines Protons zum anderen Kohlenstoff-Atom möglich. Eine Ionisation nach der Migration würde mit größerer Wahrscheinlichkeit zum Ionisationsprodukt $C_2H_3^+$ führen, als eine Ionisation aus der planaren Konfiguration, da die Bindung zum Proton nicht stark ist.

tischen Rechnungen für diese angeregte Konfiguration ein Energieminimum existiert. Diese Konfiguration ist also im Gegensatz zum Grundzustand nicht planar. Eine Ansammlung von „stretching“- und „twisting“-Vibrationen der C=C-Doppelbindung innerhalb dieses angeregten Zustands verbreitern ihn zu einem Kontinuum.

Um zu ermitteln, wie die Bandbreite der anregenden Pulse ist, gehen wir von einem bandbreitenlimitierten (FTL, fourier transform limited) Gauß-Puls mit einer Dauer von $\tau_p = 20$ fs FWHM (full width half maximum) aus. Damit ist die Bandbreite der Anregung [DR06, S. 10]

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar \Delta \omega = \frac{0.441 \cdot 2\pi \hbar}{\tau_p} & (2.73) \\ &= \frac{1.85 \text{ eV}}{\tau_p} \\ &\approx 0.1 \text{ eV} \\ \Delta \lambda &\approx 2 \text{ nm.} \end{aligned}$$

Zusammenfassend werden daher zwei elektronische Zustände (R und V) mit ausgeprägter Vibration und Rotation durch die anregenden Pulse bevölkert. Der Rydbergzustand R_{40} wird aufgrund des Spektrums am ehesten erreicht. Über die Unterzustände des Zustands V lässt sich an dieser Stelle keine Aussage treffen, da die Absorptionsspektren hierüber keine Information liefern.

Die bisherigen und die noch folgenden Erkenntnisse hinsichtlich der elektronisch angeregten Zustände gelten ebenso für Derivate des Ethylens, bei denen Protonen beispielsweise durch Methylgruppen ersetzt sind. Die Zeitkonstanten für die „stretching“- und „twisting“-Vibrationen werden aufgrund der veränderlichen Massen in anderen Molekülen leicht abweichen. Das Anregungsverhalten der π -Bindung ist aber stets ver-

gleichbar. Aus diesem Grund wird die Anregung $V \leftarrow N$ auch als $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregung bezeichnet, z. B. bei Tao [TAW⁺11]. Weiterhin gelten die Aussagen für alle zum Ethylen isoelektronischen Systeme, z. B. für das Sauerstoff-Molekül, welches aus diesem Grund auch mit Anregungsenergien um 7.75 eV untersucht wird [TSF11].

2.4.1 Zeitkonstanten in Ethylen

Die Absorptionsspektroskopie liefert zwar Informationen über die angeregten Zustände des Ethylens, das Absorptionskontinuum lässt sich jedoch nur mit vielen Annahmen erklären, die mit Hilfe der Spektroskopie allein nicht bestätigt oder widerlegt werden können. Aus diesem Grund wurden zahlreiche Rechnungen und zeitaufgelöste Experimente durchgeführt, z.B. [KTFS08, CKF⁺09, TAW⁺11] und entsprechende Referenzen darin.

In der Veröffentlichung von Mestdagh [MV00] wird das derzeitige Verständnis der Dynamik in Ethylen erklärt. Nach dieser Interpretation wird das im Zustand V erzeugte Wellenpaket, das durch den VUV-Puls im Molekül angeregt wird (Abbildung 2.22), sehr schnell und strahlungslos auf benachbarte Vibrationszustände verteilt. Die Möglichkeit dafür resultiert aus der starken Kopplung zwischen den benachbarten Zuständen aufgrund der Anharmonizität des Potentials. Dieser Prozess wurde zuerst von Bixon beschrieben [BJ68].

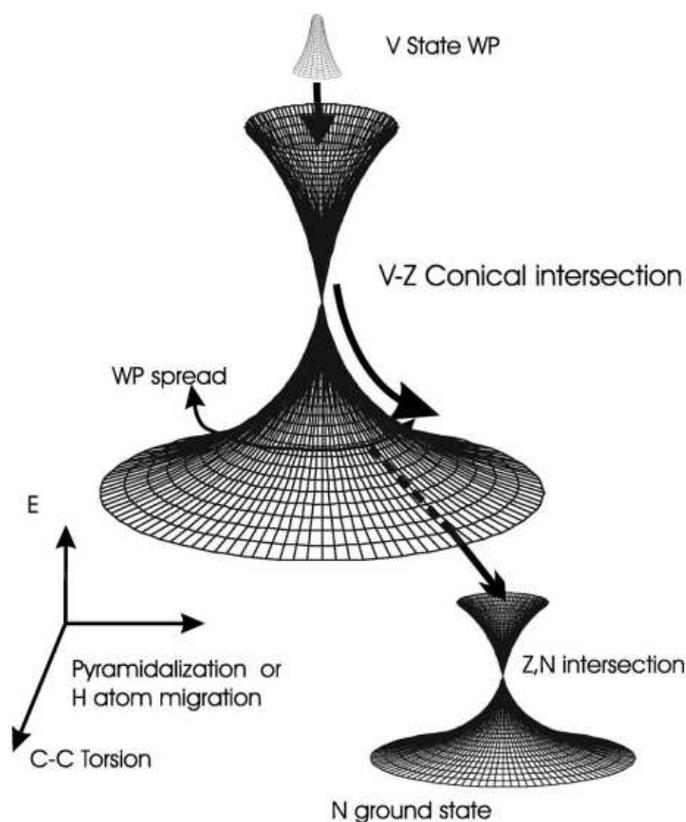


Abbildung 2.22: Anregungsmechanismus in Ethylen aus [MV00]. Der eingehende Puls bevölkert den Valenzzustand V . Dieser zerfällt schnell über eine „conical intersection“ (CI) in einen sogenannten zwitterionischen Zustand Z . Der Zustand Z zerfällt seinerseits in den Grundzustand N über eine weitere CI. Die Pfeile beschreiben dabei die Bewegung des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche. Diese ist in Abhängigkeit der Torsion um die $C=C$ -Doppelbindung und der Position eines Protons relativ zum C -Atom dargestellt (H-Atom-Migration).

τ_{14} (fs)	τ_{43} (fs)	λ_{Pump} (nm)	λ_{Probe} (nm)	Referenz
30 ± 15	-	200	267	[FSR98]
20 ± 10	-	200	800	[MV00]
10	20 ± 5	198	395	[SLRR04]
24 ± 3	10 ± 2	162	162	[CKF ⁺ 09]
21 ± 4	27 ± 5	162	162	[TAW ⁺ 11]

Tabelle 2.1: Gemessene Zeitkonstanten für den Zerfall des Zustands V (in Ethylen) in den zwitterionischen Zustand Z (Zeitkonstante τ_{14}) und für den Zerfall des zwitterionischen Zustands in den Grundzustand N (Zeitkonstante τ_{43}).

Unter der Annahme, dass sich das Wellenpaket schnell auf benachbarte Zustände verteilt, ist eine kohärente Abregung im Sinne der Rabi-Oszillationen nicht möglich oder äußerst unwahrscheinlich, da sich die Population aus der Anregungsregion weg entwickelt. Die Zeit, in der sich das Wellenpaket auf andere Zustände verteilt, ist dann im Sinne des Experiments als Dekohärenzzeit zu verstehen und hängt von der Kopplung, der Anzahl und der Energiedifferenz der umliegenden Zustände ab.

Im Autokorrelationsexperiment wird sich eine kurze Dekohärenzzeit darin äußern, dass die Oszillationen im Autokorrelationssignal allein durch das Lichtfeld bestimmt werden. Die Oszillationen des Signals einer molekularen Spezies, z. B. $C_2H_4^+$ werden den, nach der Formel (2.16) berechneten, entsprechen. Eine sehr viel längere (Rabi-) Oszillation im Signal der molekularen Spezies wäre nur dann zu beobachten, wenn die Zeit, die das Wellenpaket benötigt, um sich auf andere Zustände zu verteilen, mindestens der Pulsdauer entspricht und das Wellenpaket in dieser Zeit in der Frank-Condon-Region verbleibt.

Verteilt sich das Wellenpaket auf benachbarte Zustände oder bewegt es sich entlang der Reaktionskoordinate aus der Frank-Condon-Region heraus, so wäre eine Rabi-Oszillation zwar nicht mehr möglich, aber eine Ionisation durch ein weiteres Photon. Ändern sich die Wirkungsquerschnitte der umliegenden Zustände nicht bedeutend, sollte die Ionisationsrate bei Variation des zeitlichen Abstands der beiden Pulse etwa gleich bleiben. Für das Autokorrelationsexperiment kann daher von einem, vom optischen Wegunterschied unabhängigen, $C_2H_4^+$ -Signal ausgegangen werden.

Geht das Wellenpaket entlang einer Reaktionskoordinate über eine „conical intersection“ in einen sogenannten zwitterionischen Zustand, wie es in Abbildung 2.22 dargestellt ist, so wird angenommen, dass sich das Molekül in die CH_3 - CH -Konfiguration bewegt (vgl. Abbildung 2.21). Die Ionisation durch ein weiteres Photon führt dann zu den Reaktionsprodukten $C_2H_2^+$ und $C_2H_3^+$ [CKF⁺09]. Die Population des Zustands V nimmt durch den Zerfall in den Zustand Z mit einer gewissen Zeitkonstanten τ ab. Diese entspricht in dem in Abbildung 2.12 dargestellten Modell der Zeitkonstanten $\tau_{14} = 1/\Gamma_{14}$.

Die aus der Literatur bekannte, gemessene Zeitkonstante für den Übergang in den zwitterionischen Zustand wird hier deshalb als τ_{14} bezeichnet. Weiterhin zerfällt der Zustand Z in den Grundzustand N . Hierfür gibt es eine zweite Zeitkonstante τ_{43} . Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über die in der Literatur angegebenen Werte für die Zerfallszeiten.

2.4.2 Simulation des Modellsystems für Ethylen

In Anlehnung an Mestdagh [MV00], Stert [SLRR04] und Peralta Conde [CKF⁺09] wird Ethylen hier als zwei gekoppelte Drei-Niveau-Systeme modelliert. Dabei zerfällt das mittlere Niveau des ersten Drei-Niveau-Systems mit der Zeitkonstanten τ_{14} in einen Zustand $|4\rangle$, der mit einer weiteren Zeitkonstanten τ_{43} in einen nicht detektierbaren Grundzustand $|3\rangle$ zerfällt oder durch ein weiteres Photon in den Zustand $|5\rangle$

übergeht. Der Zustand $|5\rangle$ beschreibt dabei die Ionisation in die Produkte $C_2H_2^+$ und $C_2H_3^+$. Das komplette Modell ist in Abbildung 2.23 gezeigt.

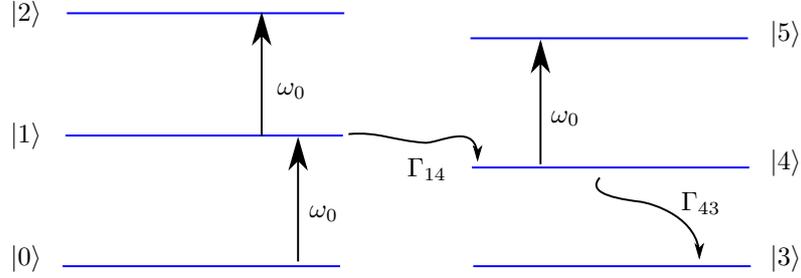


Abbildung 2.23: Ethylen, simuliert als Sechs-Niveau-System. Die Zentralfrequenz des einfallenden Lichts ist ω_0 . Die Zerfallsrate Γ_{14} beschreibt den Zerfall des elektronisch angeregten V-Zustands $|1\rangle$ in den zwit-terionischen Zustand $|4\rangle$. Dieser zerfällt mit der Zeitkonstanten Γ_{43} in den sogenannten „hot ground state“ $|3\rangle$. Der Zustand $|2\rangle$ beschreibt den ionisierten Zustand $C_2H_4^+$ und $|5\rangle$ bezeichnet die ionisierten Zustände $C_2H_2^+$ oder $C_2H_3^+$.

Die Simulation des Gesamtsystems als zwei gekoppelte Drei-Niveau-Systeme erleichtert das Aufstellen der Differentialgleichungen wesentlich. Die Differentialgleichungen des ersten Drei-Niveau-Systems sind bereits durch (2.66)-(2.71) gegeben. Das zweite System besteht aus den Zuständen $|3\rangle$, $|4\rangle$ und $|5\rangle$. Hier werden nur Dipolübergänge von $|4\rangle$ nach $|5\rangle$ betrachtet [Bau12] sowie ein Zerfall des Zustands $|4\rangle$ mit der Zerfallsrate Γ_{43} . Weiterhin ist zu bemerken, dass die beiden Teilsysteme inkohärent gekoppelt sind wie es auch bei einer CI der Fall wäre. Der Zustand $|4\rangle$ wird lediglich durch den Zerfall Γ_{14} bevölkert, wobei jede Phaseninformation verloren geht. Zu Beginn sind alle Zustände $|3\rangle$ - $|5\rangle$ des rechten Teilsystems unbesetzt. Die Differentialgleichungen für die Zustände $|3\rangle$ - $|5\rangle$ ergeben sich damit wie folgt:

$$\dot{\rho}_{33}(t) = \Gamma_{43}\rho_{44} \quad (2.74)$$

$$\dot{\rho}_{44}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a(t)p_{45}\rho_{45} - a^*(t)p_{45}^*\rho_{54}) + \Gamma_{14}\rho_{11} - \Gamma_{43}\rho_{44} \quad (2.75)$$

$$\dot{\rho}_{55}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)p_{54}\rho_{54} - a(t)p_{54}^*\rho_{45}) \quad (2.76)$$

$$\dot{\rho}_{34}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a(t)p_{45}^*\rho_{35}) - \Gamma_{44}\rho_{34} \quad (2.77)$$

$$\dot{\rho}_{02}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)p_{54}\rho_{34}) - \Gamma_{5353}\rho_{35} \quad (2.78)$$

$$\dot{\rho}_{45}(t) = \frac{j}{2\hbar} (a^*(t)(p_{54}\rho_{44} - p_{45}^*\rho_{55})) - \Gamma_{55}\rho_{45}. \quad (2.79)$$

Alle Dephasierungen werden hier auf $\Gamma_{44} = \Gamma_{5353} = \Gamma_{55} = 1$ gesetzt, damit kein Phasengedächtnis existiert. Kleinere Dephasierungsparameter hätten lediglich die aus Abschnitt 2.3.2 bekannten, ausgedehnten Oszillationen zur Folge und würden nicht zu neuen Erkenntnissen führen. Die Simulation wird später der Anpassung an die Messdaten dienen, insofern wird der C++ Code entsprechend parametrisiert, so dass er später in einer „kleinste Quadrate“-Anpassung verwendet werden kann.

In Abbildung 2.24 ist die Simulation des Modellsystems Ethylen bei einer Anregungswellenlänge von 160 nm gezeigt. Die Parameter der Zerfälle $\Gamma_{14} = \Gamma_{43} = 0.05$ 1/fs werden entsprechend der gemessenen Werte von Peralta Conde [CKF⁺09] gewählt. Es gibt in der Literatur eine Diskrepanz bzgl. der Zerfallskonstante Γ_{43} , wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist. Alle Dephasierungen werden schnell (1 fs) gewählt, da

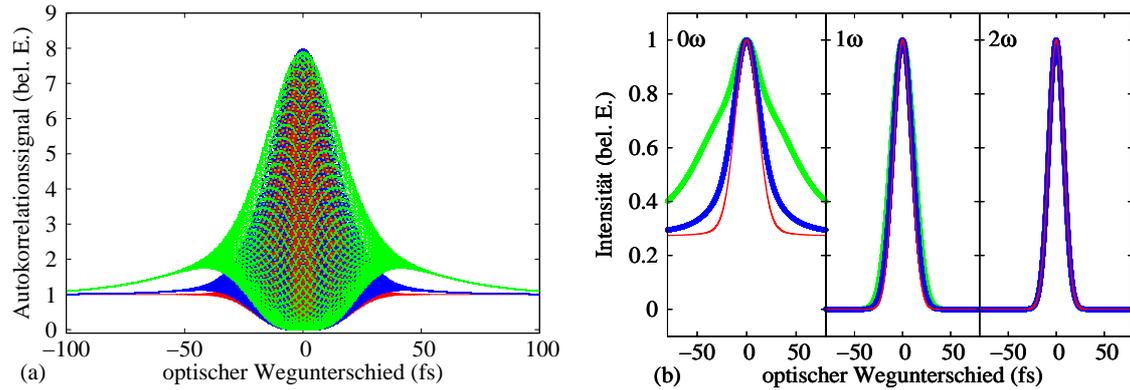


Abbildung 2.24: Autokorrelationsspur eines Pulses $a(t) = \exp[-t^2/(2\sigma^2)]$ mit $\sigma = 11$ fs mit einer Wellenlänge von 160 nm nach der analytischen Formel (2.16) (rote Spur) und durch Simulation gemäß der Blochgleichungen (2.66)-(2.71) und der Gleichungen (2.74)-(2.79) für die Besetzung des Zustands $|2\rangle$ (blau) und $|5\rangle$ (grün). Die Simulation verwendet die **Zerfallskonstanten $\Gamma_{14} = 0,05$ 1/fs und $\Gamma_{43} = 0.05$ 1/fs. Alle Dephasierungen sind sehr schnell $\Gamma_{\text{Deph}} = 1$ 1/fs.** In (b) sind die Absolutquadrate der Frequenzkomponenten 0ω , 1ω und 2ω , für die analytische Berechnung (rote Spuren) und für die Simulation (blaue Spuren für die Besetzung des Zustands $|2\rangle$ und grüne Spuren für $|5\rangle$), dargestellt. Der wesentliche Effekt ist eine Verbreiterung der 0ω -Frequenzkomponente, also der Einhüllenden des Signals.

das Wellenpaket in einen energetisch hohen Zustand angeregt wird und von dort aus sehr schnell zerfällt [Ven14]. Schnelle Dephasierung ist für eine hochenergetische Anregung wahrscheinlich, da in diesem Fall die Potentialenergieflächen sehr steil sind [HR06, S. 1928].

In der 0ω -Frequenzkomponente in Abbildung 2.24 (b) ist die Verbreiterung der Spuren aufgrund der beiden Zeitkonstanten deutlich zu erkennen. Die blaue Kurve repräsentiert die Besetzung des Zustands $|2\rangle$ und ähnelt der Simulation in Abbildung 2.14. Der Unterschied zur Grafik 2.14 besteht in der kürzeren simulierten Pulsdauer, der kürzeren Zerfallszeit und der kürzeren Anregungswellenlänge.

Die grüne Kurve gibt die Besetzung des Zustands $|5\rangle$ an und repräsentiert damit die ionische Spezies C_2H_3^+ . Hier zeigt sich eine Verbreiterung aufgrund beider Zeitkonstanten $\tau_{14} = 20$ fs und $\tau_{43} = 20$ fs. Bemerkenswert ist auch die Schulter bei einem opt. Wegunterschied von etwa 30 fs. Die grüne Kurve weicht aus diesem Grunde leicht von der gaußschen Form ab. Da die Abweichung sehr klein ist, ist dieser Effekt jedoch nicht unbedingt messbar. Für die in dieser Arbeit aufgenommenen Messdaten erfolgt eine Analyse in Kapitel 5. In den bisher veröffentlichten Messdaten [TAW⁺11, CKF⁺09] wäre der Effekt aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht sichtbar gewesen.

2.5 Erzeugung niedriger Harmonischer (LOHG)

Die Erzeugung hoher Harmonischer eines starken Laserpulses wird bereits in vielen Veröffentlichungen diskutiert ([KSK92] und Referenzen darin) und ist immer noch Gegenstand aktueller Forschung [HRB⁺14]. In dieser Arbeit wird die fünfte Harmonische ($5 \cdot 1,5$ eV = 7,5 eV) des Ti:Sa-Lasersystems erzeugt und verwendet, also eine relativ niedrige harmonische Ordnung im Vergleich zu den erreichbaren Photonenenergien von über 1 keV [SSV⁺05].

Für den Erfolg der Experimente an Molekülen sind folgende Eigenschaften der Harmonischenquelle entscheidend:

- eine kurze Pulsdauer für die bestmögliche Zeitauflösung,

- eine hohe Pulsenergie zur Erzeugung eines nichtlinearen Signals,
- eine hohe Langzeitstabilität zur Erreichung eines guten Signal-Rausch-Verhältnisses,
- eine einfache Skalierbarkeit zu höheren Photonenenergien um weitere Experimente zu ermöglichen
- und ein einfacher Aufbau, da die Quelle nur einen Teil des Gesamtexperiments darstellt.

2.5.1 Ansätze zur Erzeugung niedriger Harmonischer

Die Erzeugung der fünften Harmonischen eines Ti:Sa-Lasers in einem $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -Kristall durch Summenfrequenzmischung der vierfachen Grundwelle mit der Grundwelle wurde bereits 2004 demonstriert. Da 160 nm die kürzeste Wellenlänge ist, die sich in einem Kristall phasenangepasst erzeugen lässt [KKS04], erscheint dieser Ansatz zunächst zielführend. Die Autoren erreichen jedoch nur eine Pulsenergie von 0,8 nJ bei einer Eingangsenergie von 4 mJ. Zudem sind die Pulse aufgrund des verwendeten Lasersystems mehrere Nanosekunden lang. Ein kurzer, intensiver Puls wurde nach dem derzeitigen Kenntnisstand aufgrund der schwierigen Phasenanpassung bisher nicht direkt in Kristallen erzeugt.

Bei Ghotbi und später bei Zuo werden auf „four-wave mixing“ basierende Quellen für 160 nm gezeigt, die Pulse von etwa 50 fs mit einer Energie von 2,5 μJ [GBN10] bzw. 600 nJ [ZFH⁺12] liefern. Ein Aufbau dieser Art wäre möglich, wird hier aber wegen der zu erwartenden mangelnden Skalierbarkeit, der immer noch verhältnismäßig langen Pulsdauer sowie der Dispersion in den optischen Komponenten nicht durchgeführt. Zudem ist der Aufbau aufgrund des erforderlichen Überlapps in drei nichtlinearen Kristallen und in einer Gaskammer relativ kompliziert. Dafür ist die Konversionseffizienz von bis zu 10^{-3} bei 3 mJ IR-Pulsenergie im Vergleich zu Gasharmonischen sehr hoch.

Probleme mit einer Reduzierung der Pulsdauer werden in einer weiteren Veröffentlichung dieser Autoren ersichtlich [BGN11]. Dort werden 160 nm Pulse mit einer Länge von 20 fs und einer Energie von 400 nJ erzeugt. Die Konversionseffizienz ist hier, aufgrund der kürzeren Pulsdauer, bereits eine Größenordnung niedriger. In einer späteren Veröffentlichung zeigt eine andere Gruppe [HSS13] eine Pulsenergie von 100 nJ bei einer Pulsdauer von 18 fs und einer Eingangsenergie von 1,5 mJ. Es wird ersichtlich, dass die Erzeugung von intensiven VUV-Pulsen keine triviale Aufgabe ist. Die gewünschten Pulsdauern von weniger als 20 fs und mehrere 100 nJ Pulsenergie sollten aber mit einer Eingangspulsenergie von 15 mJ erreichbar sein.

Kürzere Pulse mit einer Länge von 11 fs bei einer Wellenlänge von 160 nm werden in einem Kreuzkorrelationsexperiment für die Analyse von Ethylen verwendet. Das VUV-Licht mit einer Pulsenergie von 4 nJ wird dabei in einer HHG-Gaszelle mit einer Konversionseffizienz von $6 \cdot 10^{-6}$ erzeugt [KTFS08]. Für eine nichtlineare Autokorrelation bei der gegebenen Repetitionsrate von 25 Hz wäre das nicht ausreichend.

Andererseits werden sehr intensive Quellen bei kürzeren Wellenlängen in der Literatur beschrieben [KLP⁺08, TNM02]. Kim et al. verwenden einen 2-Farben-Aufbau und erreichen 600 nJ in der 38ten Harmonischen. In der wegweisenden Publikation von Takahashi [TNM02] wird die Erzeugung der Harmonischen, unter Verwendung eines Lasers, ähnlich zum hier verfügbaren System, mit einer Pulsenergie von 14 mJ und einer Pulslänge von 35 fs, durchgeführt. Es wird in der elften Harmonischen eine Pulsenergie von 7 μJ angegeben. Aufgrund des Plateauverhaltens der hohen Harmonischen ist zu erwarten, dass die Pulsenergie bei der hier interessanten fünften Harmonischen mindestens gleich groß ist [LHF⁺89].

Der Aufbau von Takahashi wird aufgrund der hohen Konversionseffizienz genauer untersucht. Es zeigt sich, dass die Fokussierung mit langer Brennweite in eine längenvariable Gaszelle vergleichsweise einfach umzusetzen ist, da wenige optische Komponenten notwendig sind. Für die Konversionseffizienz spielen mikroskopische Effekte, wie sie im Rahmen des 3-Stufen-Modells erklärt werden, eine Rolle. Sie werden an anderer Stelle diskutiert [Kal10, Sch11]. Makroskopische Effekte, die die Konversionseffizienz beeinflussen, werden für den Spezialfall der „loose-focusing“-Geometrie erläutert.

2.5.2 Phasen Anpassung

Für die Erzeugung der Harmonischen in einem Gas ist die Phasen Anpassung zwischen der fundamentalen Strahlung und der erzeugten harmonischen Strahlung von essentieller Bedeutung, da eine Fehlanpassung der Phasen zu destruktiver Interferenz und damit zu einer verminderten Leistung der Quelle führt. Es gibt drei zu berücksichtigende Effekte:

- die Dispersion im Gasmedium,
- die Dispersion der freien Elektronen und
- die geometrische Phasenvariation durch die Fokussierung (Gouy-Phase).

Die geometrischen Effekte der Phasen Anpassung werden ausführlich bei Balcou diskutiert [BL93]. Um Phasen Anpassungseffekte außerhalb der optischen Achse (off-axis phasematching) nicht beachten zu müssen, wird das sogenannte „loose focusing“, also eine Fokussierung mit langer Brennweite eingesetzt. Maßgeblich ist der konfokale Parameter b , der der zweifachen Rayleigh-Länge entspricht:

$$b = \frac{2\pi\omega_0^2}{\lambda}. \quad (2.80)$$

Ist der konfokale Parameter größer als die Quellenlänge, können wir die geometrischen Effekte nicht vernachlässigen aber durch Dispersion im Medium kompensieren. Beiträge von k -Vektoren mit einem Winkel zur optischen Achse spielen dann eine kleinere Rolle. Für eine „loose-focusing“-Geometrie unter Vernachlässigung des gaußschen Strahlprofils gibt Constant eine Formel zur Beschreibung der Photonenzahl am Ausgang der Quelle an [CGB⁺99]:

$$N_{out} \propto \rho^2 A_q^2 \frac{4L_{abs}^2}{1 + 4\pi^2(L_{abs}^2/L_{coh}^2)} \left[1 + \exp\left(-\frac{L_{med}}{L_{abs}}\right) - 2 \cos\left(\frac{\pi L_{med}}{L_{coh}}\right) \exp\left(\frac{L_{med}}{2L_{abs}}\right) \right]. \quad (2.81)$$

Hierbei ist die Kohärenzlänge

$$L_{coh} = \frac{\pi}{\Delta k_q} \quad (2.82)$$

mit $\Delta k_q = k_q - qk_0$. Darin finden sich der Wellenvektor der Grundwelle k_0 und der Wellenvektor der q -ten Harmonischen k_q . Der Wert von Δk_q wird durch die geometrischen Phasenverschiebungen, die Elektrodendispersion und die atomare Dispersion für das fundamentale und das VUV-Licht bestimmt. Die Absorptionslänge

$$L_{abs} = \frac{1}{\sigma\rho} \quad (2.83)$$

wird durch die Gasdichte ρ und den Absorptionswirkungsquerschnitt σ bestimmt. A_q enthält die Ionisationswahrscheinlichkeit und den intensitätsabhängigen atomaren Dipol. Im Rahmen dieser Arbeit wird A_q als konstant angenommen.

Bei Herrgott [HKM⁺02] wird dargestellt, dass sich das Feld der Harmonischen über die Kohärenzlänge aufbaut. Weiterhin wird erläutert, dass die atomare Dispersion durch das Gas ein entgegengesetztes Vorzeichen zur geometrischen Dispersion durch die Gouy-Phase und zur Dispersion durch freie Elektronen besitzt. Demzufolge gibt es einen bestimmten Druck in der Gaszelle, bei dem sich die Beiträge kompensieren, wie bei Charles experimentell gezeigt wird [IRB⁺99]. Bei diesem Gasdruck wird die Kohärenzlänge unendlich groß und die Phasen Anpassung erreicht. Der Druck bei dem die Phasen Anpassung stattfindet, steigt mit sinkender Ordnungszahl der Edelgase in der Reihenfolge Xenon, Krypton, Argon. Je dispersiver das Gas ist, desto niedriger ist der notwendige Druck.

Bei Pfeifer werden die einzelnen Terme, die zu Δk_q beitragen in geschlossener (vereinfachter) Form berechnet [PSG06, S. 457ff.]:

$$\Delta k_q = \Delta k_{disp} + \Delta k_{plasma} + \Delta k_{foc}. \quad (2.84)$$

Hierbei ist

$$\Delta k_{disp} = (n(\omega_f) - n(q\omega_f)) \frac{q\omega_f}{c} > 0 \quad (2.85)$$

die Dispersion durch die neutralen Atome, wobei q die harmonische Ordnung, $n(\omega_f)$ der Brechungsindex für die Grundwelle, $n(q\omega_f)$ der Brechungsindex für die q -te Harmonische und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Wenn weder die fundamentale Strahlung, noch die erzeugte Harmonische eine Resonanz treffen, sollte für die Fundamentale der Brechungsindex größer 1 und kleiner 1 für das harmonische Licht sein. Für den Plasmabeitrag zur Dispersion gibt Pfeifer an:

$$\Delta k_{plasma} = \frac{\omega_p^2(1 - q^2)}{2qc\omega_f} < 0. \quad (2.86)$$

Durch die hohen Intensitäten der fundamentalen Strahlung wird ein Elektron vom Atom weg beschleunigt und rekombiniert danach wieder mit dem Kern. Dies passiert jedoch nur mit einem kleinen Teil der Elektronen. Der größte Teil der Elektronen verfehlt den Kern und ist für eine gewisse Zeit frei. Es bildet sich also ein Elektronenplasma. Die Plasmafrequenz ist $\omega_p = \sqrt{e^2 N_e / (\epsilon_0 m_e)}$. Dabei ist N_e die Elektronendichte. Der letzte Term in Formel (2.84) entsteht durch die Fokussierung mit dem konfokalen Parameter b . Weiter oben wird erläutert, dass nur die Effekte auf der optischen Achse berücksichtigt werden. Es ist unter diesen Bedingungen im Bereich des Fokus

$$\Delta k_{foc} = 2(q - 1)/b > 0. \quad (2.87)$$

Es wird versucht die Dispersion der drei Parameter abzuschätzen. Ein direkter Vergleich mit Literaturwerten zur Phasenanpassung der fünften Harmonischen kann nicht gefunden werden. Für höhere Harmonische finden sich Werte für den Phasenanpassungsdruck bei Pfeifer [PSG06, S. 463] und bei Herrgott [HKM⁺02]. Der Druck liegt je nach harmonischer Ordnung von H20-H40 zwischen 40 und 80 mbar.

2.5.3 Dispersion am Beispiel Argon

Für eine Beurteilung der Zahlenwerte der einzelnen Beiträge zur Dispersion werden sie für die fünfte Harmonische für Argon abgeschätzt. Argon wird hier als Rechenbeispiel gewählt, da sich während der Messungen zeigt, dass es von den zur Verfügung stehenden Edelgasen am besten für Erzeugung der fünften Harmonischen geeignet ist (vgl. Abschnitt 4.3.4). Zur Berechnung des Brechungsindex in Argon benutzen wir die Formel für die druckabhängigen Sellmeier-Koeffizienten und die Daten bei 800 nm von Börzsönyi [BHK⁺08]. Für die Wellenlänge 160 nm findet sich ein Wert bei Bideau-Mehu [BMGAJG81]. Der Brechungsindex bei 800 nm Wellenlänge ist $n_{800\text{nm},p=1000\text{mbar}} - 1 = 276 \cdot 10^{-6}$ und bei 160 nm ist der Brechungsindex $n_{160\text{nm},p=1000\text{mbar}} - 1 = 360 \cdot 10^{-6}$. Daraus ergibt sich für einen realistischen Zelldruck von 50 mbar

$$\Delta k_{disp} = (13.8 \cdot 10^{-6} - 18 \cdot 10^{-6}) \cdot \frac{10\pi}{800 \cdot 10^{-9}\text{m}} = -1,65 \text{ cm}^{-1}. \quad (2.88)$$

Der Beitrag zur Kohärenzlänge ist kleiner 0 im Gegensatz zum vorher generell diskutierten Fall der hohen Harmonischen. Der Grund dafür liegt in den Brechungsindizes von Argon bei den jeweiligen Wellenlängen. Bei 160 nm ist der Brechungsindex nicht kleiner als 1 sondern sogar größer als bei 800 nm. Deshalb kehrt sich das Vorzeichen um.

Betrachten wir den Beitrag der freien Elektronen, so finden wir für die fünfte Harmonische und den oben angegebenen Druck von 50 mbar:

$$\Delta k_{disp} = -130 \cdot P \text{ cm}^{-1}. \quad (2.89)$$

Hierbei ist P der Ionisationsgrad. Dieser ist typischerweise wenige Prozent und kann mit dem Ionisationswirkungsquerschnitt unter Verwendung der jeweiligen Laserparameter entlang des Strahls berechnet werden. Da die Abschätzung unabhängig vom Lasersystem gehalten ist, wird der Ionisationsgrad variabel gehalten.

Zuletzt bleibt noch der geometrische Beitrag zur Dispersion mit dem konfokalen Parameter b , der hier für eine Fokallänge von 5 m und eine Aperturgröße von 25 mm Durchmesser eingesetzt wird:

$$\Delta k_{foc} = 8 / (2 \cdot 16,3 \text{ cm}) = 0,25 \text{ cm}^{-1}. \quad (2.90)$$

Ohne Berücksichtigung des Plasmabeitrags, also ohne Ionisation, ergäbe sich ein Phasen Anpassungsdruck von etwa 7,5 mbar in der Quelle. Bei auftretender Ionisation wäre der Druck kleiner.

Eine Kohärenzlänge ist beispielsweise bei 1 % Ionisation und 50 mbar Gasdruck etwa ein Zentimeter ($\Delta k = 2,7 \text{ cm}^{-1}$). Dieser Wert gibt eine Abschätzung auf welcher Skala Längen Anpassungen in der Zelle durchgeführt werden müssen, um sichtbare Änderungen im Signal zu erhalten.

2.5.4 Verluste durch Absorption und Streuung in der Quelle

Die hohen Harmonischen werden innerhalb der Quelle effizient absorbiert, da sie in der Lage sind, das Gas in der Quelle zu ionisieren. Für die niedrigen Harmonischen ist das nicht unbedingt so. Im speziellen Fall der fünften Harmonischen kann ein Photon mit einer Energie von 7,75 eV keinen angeregten Zustand in Argon erzeugen, da der niedrigste angeregte Zustand bei etwa 11,5 eV liegt [SSK14]. Eine Absorption der Photonen ist daher unwahrscheinlich. Für eine Zwei-Photonenabsorption existiert innerhalb der Quelle keine Möglichkeit, da der Fokus sehr groß ist und die Intensität klein. Vielmehr ist zu erwarten, dass die Rayleigh-Streuung an den Gasatomen den Hauptbeitrag zum Photonenverlust leistet. Der Rayleigh Wirkungsquerschnitt σ_R ist durch

$$\sigma_R = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4 N^2} (n - 1)^2 \quad (2.91)$$

gegeben [MU05]. Hierbei sind N die Gasdichte und n der Brechungsindex des Gases. Damit ergibt sich bei einem Druck von 50 mbar in Argon eine Absorptionslänge von

$$L_{abs} = 7,8 \cdot 10^5 \text{ cm}. \quad (2.92)$$

Die Absorption in Argon ist also vernachlässigbar. Es ist zu beachten, dass dieser Wert sehr stark gasabhängig ist. In Sauerstoff, bei gleichen Bedingungen, liegt die Absorptionslänge unter Verwendung des Wirkungsquerschnitts aus Abbildung A.1 bei etwa 0,16 cm. Aus diesem Grund propagiert die fünfte Harmonische auch nicht in Luft.

2.5.5 Relative Photonenzahl der fünften Harmonischen am Ausgang der Quelle

Zur Darstellung der Photonenzahl der fünften Harmonischen in Abhängigkeit der Medienlänge bei unterschiedlichen Kohärenz- und Absorptionslängen, wird auf Gleichung (2.81) zurückgegriffen (siehe Abbildung 2.25). Werden zunächst die roten Kurven betrachtet wo die Kohärenzlänge aufgrund des Gasdrucks (50 mbar) kleiner ist als die Medienlänge, ist eine typische Oszillation der ausgehenden Photonenzahl mit der Kohärenzlänge zu beobachten. Im hier nicht vorliegenden Fall der starken Absorption ($L_{abs} = 1 \text{ cm}$) ist mit steigender Medienlänge eine Sättigung zu erkennen. Die Photonenzahl ist verhältnismäßig klein und erreicht ab einer gewissen Medienlänge einen konstanten Wert. Ist die Absorption klein und die Kohärenzlänge klein (andere rote Kurve), steigt die maximale Ausgangsleistung etwas und oszilliert aufgrund der kleinen Kohärenzlänge mit wachsender Medienlänge.

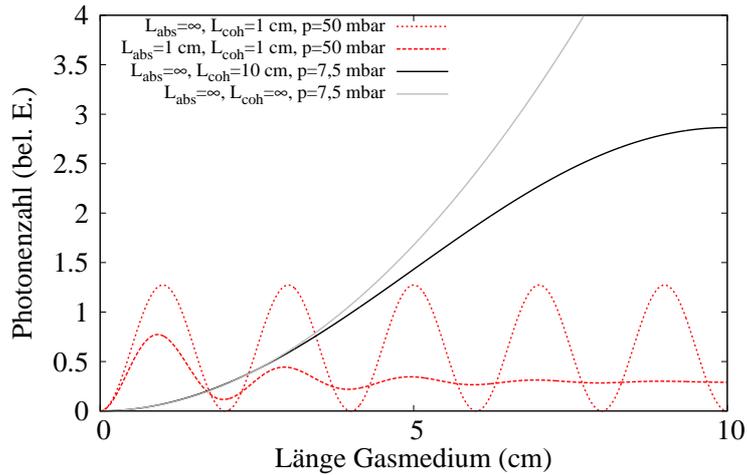


Abbildung 2.25: In der Gaszelle erzeugte Photonenzahl in Abhängigkeit der Medienlänge bei einem Druck von 50 mbar und einer Kohärenzlänge von 1 cm (rote Kurven). Die Schwarze Kurve zeigt die Photonenzahl für eine Gaszelle mit 7,5 mbar Druck und einer langen Kohärenzlänge von 10 cm. Die graue Kurve zeigt den Fall ohne Absorption bei perfekter Phasenanpassung für 7,5 mbar Druck. Obwohl der Druck die Kohärenzlänge beeinflusst, wurden die beiden Parameter für die Abbildung als unabhängig betrachtet.

Interessanter ist der Fall niedrigen Drucks, wo von einer Phasenanpassung ausgegangen wird. Die schwarze Kurve zeigt eine Kohärenzlänge von 10 cm und trotz des erheblich niedrigeren Drucks von 7,5 mbar ist die Photonenzahl am Ausgang höher. Die schwarze Kurve beschreibt eine Oszillation mit der erheblich längeren Kohärenzlänge von 10 cm, auf der sich die Ausgangsleistung aufbaut. In der grauen Kurve ist die Kohärenzlänge unendlich groß und daher kann auch die Photonenzahl beliebig wachsen.

Eine möglichst gute Phasenanpassung und eine möglichst lange Zelle sind daher sinnvolle Parameter. Ideal wäre eine Phasenanpassung bei hohem Druck, da dann der Faktor ρ^2 in Formel (2.81), und damit der erzeugte Fluss stark erhöht würden.

Dennoch ist bei allen diesen Rechnungen Vorsicht geboten. Die Effekte der Ionisation sind nicht korrekt berücksichtigt, da die Ionisation von der Intensität im Strahl und den Laserparametern abhängt. Es wird von sehr geringer Ionisation ausgegangen um eine Vorstellung vom Verhalten eines „loose focusing“-Aufbaus zu gewinnen. Mit Hilfe des Brechungsindex werden Zahlenwerte für die Kohärenzlänge ermittelt, die experimentell abweichen können, weil die Elektronenzahl höher ist als erwartet oder weil off-axis Effekte eine Rolle spielen. Weiterhin ist in dieser Rechnung die Intensität und damit der Parameter A_q vereinfacht über den ganzen Strahl als konstant angenommen. Um die Intensitätsverteilung im Fokus korrekt zu berücksichtigen, wäre ein dreidimensionales Modell anzuwenden, was den Rahmen dieser Arbeit übersteigt.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wird ein Aufbau für eine längenvariable Gaszelle mit einer möglichst langbrennweitigen Fokussierung für den Laserstrahl entwickelt. Es wird versucht den Fall der phasenanpasssten Erzeugung ohne Reabsorption experimentell herzustellen. Dieser entspricht der grauen Kurve in Abbildung 2.25.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird der Aufbau des Experiments erklärt, der für die Messungen an Krypton, Ethylen und Sauerstoff verwendet wird. Hierbei werden das Ionenmikroskop, die Harmonischenquelle und der Wellenfrontteiler im Detail erläutert.

3.1 Gesamtaufbau

Abbildung 3.1 zeigt den Gesamtaufbau im Labor, der für die Messungen mit der fünften Harmonischen des Ti:Sa Lasersystems Verwendung findet. Im Folgenden werden die einzelnen Teile diskutiert.

Das Ti:Sa-Lasersystem Amplitude Pulsar liefert Pulse von etwa 40 fs Dauer mit einer Pulsenergie von 15 mJ und einer Repetitionsrate von 25 Hz. Diese Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm werden durch die Apertur A_1 und das CaF_2 -Eintrittsfenster F_{800} (W2-PW-1006-CFIR-800-0, CVI-Melles Griot) in ein Vakuumsystem eingekoppelt. Das Fenster besitzt, mit einer Dicke von 1,5 mm, die vom Hersteller angegebene Mindestdicke für 1 bar Druckdifferenz. Das Material CaF_2 wurde aufgrund des, im Vergleich zu anderen Materialien, niedrigen nichtlinearen Brechungsindex [ACP89] gewählt. Es ergibt sich ein B-Integral von 3,6 und dadurch eine Kerr-Linse von ca. 24 m (siehe Anhang A.3).

Nach dem Eintritt ins Vakuum wird der Strahl durch den Umlenkspiegel $PS1_{800}$ (PW2037C, Laser Components) auf den Fokussierspiegel FS_{800} (TLM1-800-0-1037-10.0CC, CVI) umgelenkt. Der Spiegel $PS1_{800}$ kann heraus gefahren werden, um den Weg für einen zweiten Strahlweg freizugeben (nicht gezeigt). Der Fokussierspiegel FS_{800} besitzt einen konkaven Krümmungsradius von 10 m und damit eine Fokallänge von 5 m. Mit Hilfe der Spiegel $PS2-5_{800}$ (PW1037C, Laser Components) wird der Strahlweg so angepasst, dass sich der Fokus wenige Zentimeter vor der Harmonischenquelle HHGS befindet (siehe auch Abschnitt 3.3). Zur Feineinstellung der Fokusposition befindet sich der Spiegel $PS4_{800}$ auf einem verfahrbaren Tisch (L60, Movtec) mit einem Hub von 150 mm. Ein geringer Anteil des Strahls wird durch den Umlenkspiegel $PS5_{800}$ transmittiert. Dieses Licht wird als Kopie des in der Harmonischenquelle erzeugten Fokus auf eine Kamera (CCD) abgebildet. Dieser Strahlmonitor dient zur Justage der Fokusposition in der Quelle.

Der Hauptstrahl propagiert durch die Apertur A_2 und die Harmonischenquelle HHGS in die Spektrometerkammer. Dabei werden insgesamt drei differentielle Druckstufen D_{1-3} durchlaufen. Der Druck vor D_2 ist abhängig von der durch die Quelle eingebrachten Gasmenge. Nach D_3 ist der Druck während des Betriebs der Quelle bei unter 10^{-5} mbar, so dass im Spektrometer ein Druck von wenigen 10^{-6} mbar erreicht wird. Der Siliziumreflektor Si_{1B} (Pilz Optics) ist über die gesamte Fläche mit einer Planität von $\lambda/4$ bei 500 nm spezifiziert. Laut Aussagen des Herstellers sollte der Wert aber unter $\lambda/20$ liegen, da der Reflektor ursprünglich Teil eines größeren Röntgenspiegels war. Die Rauigkeit ist unter 0,3 nm rms spezifiziert. Eine

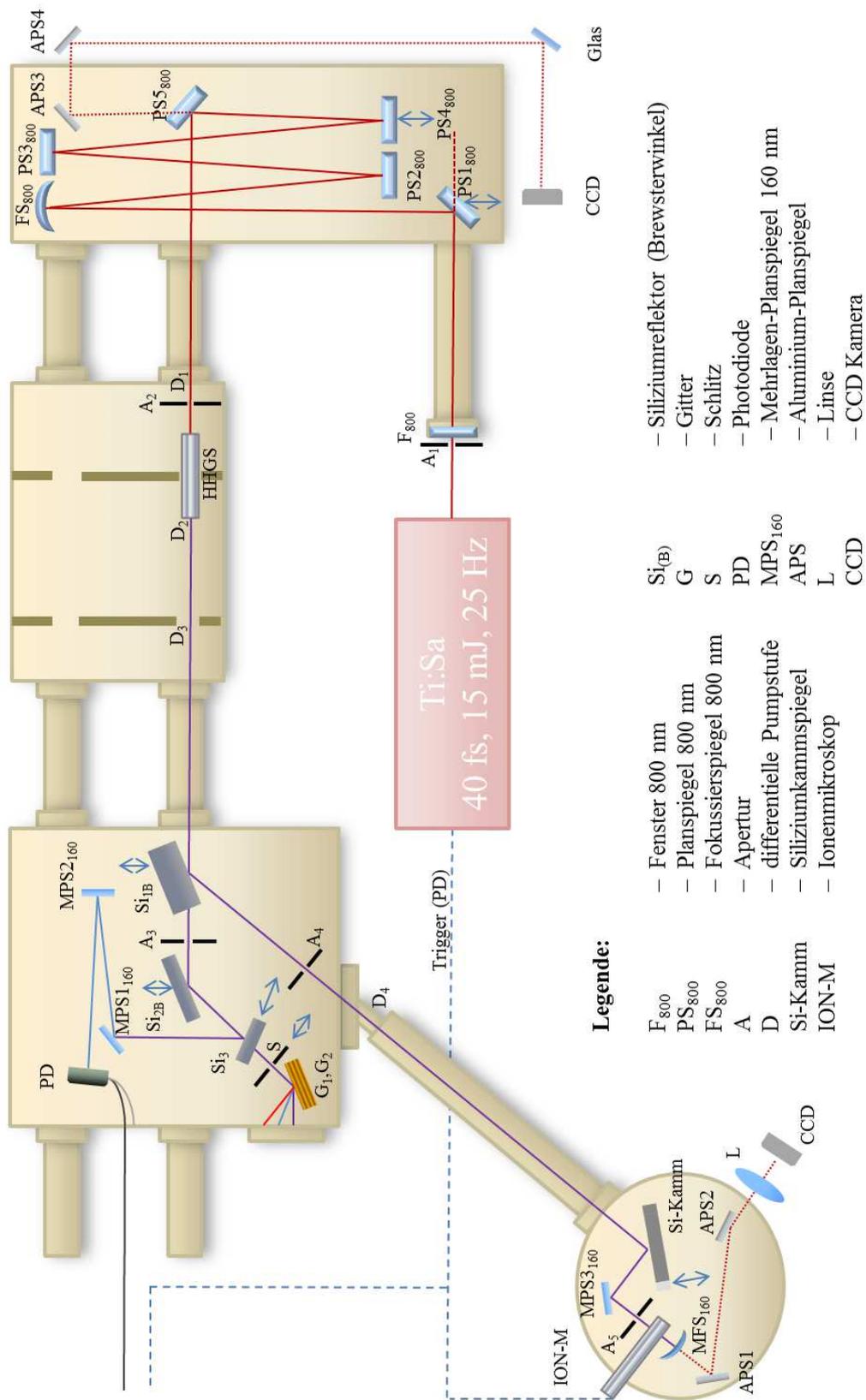


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht über den gesamten experimentellen Aufbau (nicht maßstabsgetreu).

gute Planität ist wichtig, da die Wellenfront des eingehenden Pulses nicht gestört werden soll. Der Reflektor Si_{1B} wird im Brewster-Winkel für 800 nm verwendet (daher der Index B). Hierdurch werden die fundamentalen Wellenlängen um etwa drei Größenordnungen abgeschwächt. Genaueres zu den Reflektivitäten findet sich im Abschnitt 3.4.1.

Nach dem Passieren von Si_{1B} durchläuft der Strahl eine weitere differentielle Pumpstufe D_4 zur Experimentierkammer, wo er auf den Doppelkamm Spiegel Si-Kamm trifft. Von dort aus wird er über einen 45° -Mehrlagenspiegel (Layertec GmbH) mit einer Reflektivität von $> 90\%$ in der fünften Harmonischen und einer Reflektivität in der Grundwelle und allen weiteren Harmonischen von $< 5\%$ geführt. Die nachfolgende Apertur A_5 sorgt dafür, dass das Licht nicht das Ionenmikroskop trifft und blockiert unerwünschte Anteile des Infraroten. Ein weiterer Mehrlagenspiegel (Layertec) mit einer Fokallänge von 5 cm und derselben Spezifikation wie zuvor unterdrückt die Grundwelle und alle Harmonischen weiter und fokussiert den Strahl in die Interaktionsregion des Ionenmikroskops.

Hinter dem Fokussierspiegel wird das transmittierte, infrarote Licht über zwei Aluminiumspiegel und eine Linse mit einer Fokallänge von 10 cm auf eine Kamera geführt. Damit kann die interferometrische Autokorrelation erster Ordnung (d.h. das Spektrum) der 800 nm-Grundwelle gemessen werden. Dieser Aufbau wird in den folgenden Messungen zur In-Vakuum-Justage und zur Kalibration des Piezo-Tisches (733.2VD, Physik Instrumente) benutzt.

3.2 Ionenmikroskop

Das Ionenmikroskop wird in Abbildung 3.1 als ION-M vereinfacht dargestellt. Es besteht aus einer Ionenoptik, die durch rotationssymmetrische elektrostatische Linsen gebildet wird. Die Ionen werden auf einen Detektor, bestehend aus Mikrokanalplatte (Microchannelplate - MCP) und einem Leuchtschirm (Cer:Yag), abgebildet und anhand ihrer Flugzeit getrennt. Die Gaszufuhr erfolgt durch eine gepulste Gasdüse (Parker Valve). Das Ionenmikroskop dient zur Beobachtung der räumlichen Verteilung der, im Laserfokus erzeugten, ionischen Spezies. Die ursprüngliche Version wurde in einer anderen Arbeit entwickelt [Koc10]. Diese Version wird hier in verschiedener Hinsicht erweitert und geändert. Zu den wichtigsten Änderungen zählen

- der Einbau einer gepulsten Gasdüse zur Verringerung der Gaslast,
- der Aufbau einer Schaltung zum gepulsten Betrieb des Detektors,
- der Entwurf und die Implementierung einer modularen Linsenordnung zur Änderung der Vergrößerung,
- der Einbau verschiedener Detektormaterialien und MCP-Anordnungen zur Verbesserung der Detektion und
- die Erweiterung des optischen Aufbaus des Detektors zur orts aufgelösten Bestimmung des Flugzeitpektrums.

Das Ionenmikroskop ist in der Literatur eine vergleichsweise neue Technik [SBS⁺11] obwohl es sich in der praktischen Umsetzung nur wenig vom bekannten „velocity map imaging“ (VMI) unterscheidet [EP97]. Beim VMI werden nicht die Ursprungsorte der Ionen sondern deren Geschwindigkeitsvektoren abgebildet. Das Prinzip wird anhand eines Modells aus der Software SIMION 8.0 verständlich, das in Abbildung 3.2 gezeigt ist. SIMION ermöglicht die Berechnung der Flugbahnen von geladenen Teilchen in elektrostatischen Linsensystemen.

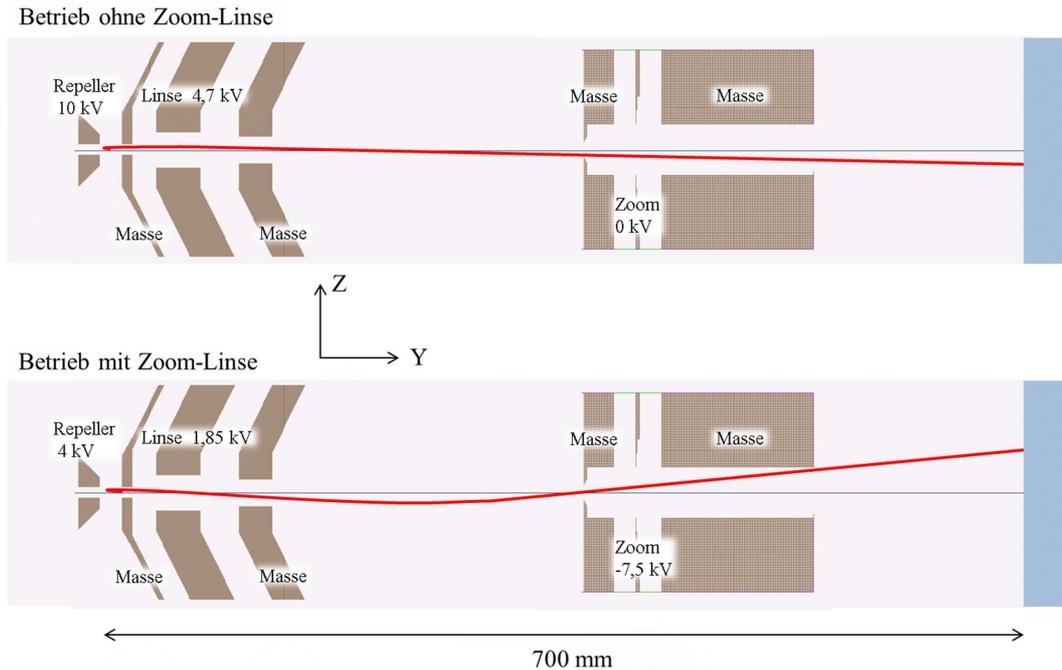


Abbildung 3.2: Übersicht über das Linsensystem des Ionenmikroskops mit (unten) und (oben) ohne Zoom-Linse. Die Elektroden sind mit ihren jeweiligen Spannungen gekennzeichnet. Der Detektor ist in blau dargestellt. Die rote Linie beschreibt die Flugbahn eines Ions, das leicht über der optischen Achse startet. Die Fokalebene für die Ionen stimmen bei den gewählten Spannungen in der oberen und der unteren Simulation nicht überein. Die Vergrößerung beträgt oben etwa $V = 28$ und unten etwa $V = 120$.

Die Abbildung zeigt oben die Spannungsanordnung ohne die Linsenanordnung zur Erhöhung der Vergrößerung und unten den Betrieb mit der sogenannten Zoom-Linse. Die obere Konfiguration mit der sogenannten Repeller-Elektrode bei einer Spannung von 10 kV und einer Linsenspannung von etwa 4,7 kV führt zu einer simulierten Vergrößerung von $V = 28$. Durch die rote Spur ist schematisch die Ionenflugbahn dargestellt. Da die Ionen die optische Achse einmal kreuzen, erscheint das Bild seitenverkehrt auf dem Detektor, der in blau dargestellt ist. Im unteren Teil der Abbildung ist der Betrieb mit Zoom-Linse gezeigt. Hier wird ein Zwischenbild vor der zweiten Elektrodenanordnung erzeugt, welches dann auf den Detektor abgebildet wird. Das Bild ist nicht mehr seitenverkehrt und stärker vergrößert ($V = 120$). Hierbei muss beachtet werden, dass der Ionenursprung für die beiden Betriebsmodi unterschiedlich ist. Es kann also nicht einfach die Zoomlinse auf die entsprechende Hochspannung gelegt werden um das bestehende Bild zu vergrößern. Es ist eine Justage der Fokalebene (oder des Spannungssatzes) erforderlich.

In dieser Arbeit wird das Ionenmikroskop größtenteils ohne Zoom-Linse verwendet, da die Apertur der ersten Abschirmelektrode der Zoom-Linse klein ist und somit einen Teil des Bildes abschneidet. Das macht die Justage schwieriger und reduziert die Signalstärke. Zudem ist die stärkere Vergrößerung von $V = 120$ für die später gezeigten Messungen nachrangig. Während einiger Strahlzeiten am Freie-Elektronen-Laser FLASH [Tea09] kam die Zoom-Linse jedoch zum Einsatz.

Zur Bewegung des Ionenmikroskops um den Laserfokus wird ein Manipulator (PMM 12, VAb) benutzt. Die Detektion der auftreffenden Ionen auf dem MCP-Cer:Yag Detektor (Eigenbau) erfolgt mit einer Kamera (QICam, QImaging) und einem Photomultiplier (H6780, Hamamatsu). Der optische Aufbau ist in Abbildung 3.5 im Abschnitt 3.2.3 dargestellt.

3.2.1 Abbildungseigenschaften ohne Zoom-Stufe

Um die Abbildungseigenschaften der gewählten Spannungskonfiguration zu ermitteln, wird zunächst mit Hilfe einer Simulation (Simion 8.0) die Fokalebene bestimmt. Eine Gruppe von Ionen wird mit einer bestimmten Gauß-verteilten kinetischen Energie auf der optischen Achse in dem Aufbau an einem festen Punkt mit einer gleichmäßigen Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren gestartet. Die Variation der Auftreffpunkte auf dem Detektor wird dann dargestellt. Die Fokalebene ist die Ebene mit der minimalen Variation der Auftreffpunkte der Ionen in der Simulation, d. h. mit der schärfsten Abbildung des Ursprungsortes auf dem Detektor.

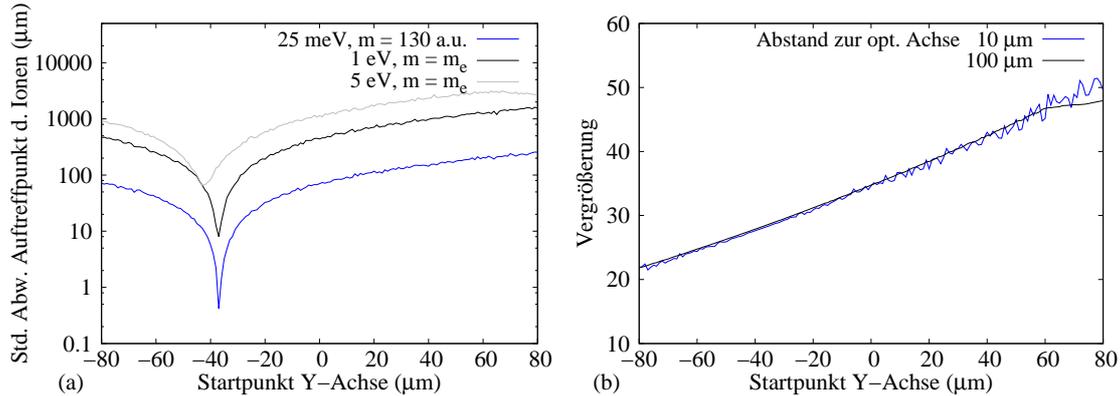


Abbildung 3.3: Abbildungseigenschaften des Ionenmikroskops ohne Zoom-Linse. In (a) ist die Auflösung in Abhängigkeit der Startposition der Teilchen zwischen Repeller und Abschirmelektrode dargestellt. Die Position der Fokalebene ist als Minimum im Plot erkennbar. Die Simulation wird für verschiedene Spezies durchgeführt. In (b) ist die Vergrößerung für verschiedene Entfernungen des Startpunkts von der optischen Achse dargestellt. Der Abstand zur optischen Achse hat keinen Einfluss, aber die Vergrößerung ist nicht für alle Startpunkte auf der Y-Achse gleich. Idealerweise ist die Vergrößerung entlang der Y-Achse konstant, d.h. eine waagerechte Linie und ändert sich nicht mit dem Abstand zur optischen Achse.

Aus Abbildung 3.3 wird deutlich, dass die gewünschte Auflösung von etwa 1 μm nur in einem Bereich von 1 μm um die Fokalebene erreicht wird. Hierbei wird von einer thermischen Geschwindigkeit von 25 meV ausgegangen. Dieses Verhalten der Ionenoptik führt zu Problemen bei Ionenkanälen, die vergleichsweise breit sind. Ein Ionenkanal mit einem Radius von 10 μm würde an den Rändern nur noch mit einer Auflösung von 17 μm abgebildet und damit entsprechend unscharf. Dieses Schärfentiefe-Problem kann durch Erhöhung der Elektrodenspannungen behoben werden. Experimentell sind dem aber durch die gepulste Gasdüse Grenzen gesetzt. Bei zu großen Spannungsdifferenzen zwischen den elektrostatischen Linsen und einem erhöhten lokalen Gasdruck kann eine Gasentladung mit entsprechendem Stromfluss stattfinden. Das würde zum Zusammenbruch der Linsenspannung führen.

In der Grafik ist ebenfalls ersichtlich, dass für schnellere Teilchen, also z.B. Elektronen mit einer kinetischen Energie von 1 eV, eine Abbildung mit einer Auflösung unter 10 μm nicht möglich ist und bei höheren Energien die Abbildung weiter verschlechtert wird. Dennoch sollte es nach diesem Graph möglich sein, Elektronen mit einer verhältnismäßig hohen Geschwindigkeit von 1 eV noch in Form eines Kanals abzubilden. Dies wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt.

Die Vergrößerung ist je nach gewählter Abbildungsebene unterschiedlich und erreicht in der Fokalebene einen Wert von

$$V_{\text{theor}} = 28.$$

Sie ist dabei weitgehend unabhängig vom Abstand der Ionen von der optischen Achse. Eine Verzeichnung

des Bildes durch die veränderliche Vergrößerung ist unwahrscheinlich, da diese in dem Bereich, wo ein Bild zu erwarten ist, nicht sehr stark variiert.

Nach den Erkenntnissen im Abschnitt 2.2.4 ist zur Trennung der Beugungsordnungen eine Auflösung von etwa $10\ \mu\text{m}$ erforderlich. Für Ionen mit thermischer Geschwindigkeit bestehen daher keine Probleme mit den gezeigten Abbildungseigenschaften des Ionenmikroskops.

3.2.2 Abbildungseigenschaften mit Zoom-Stufe

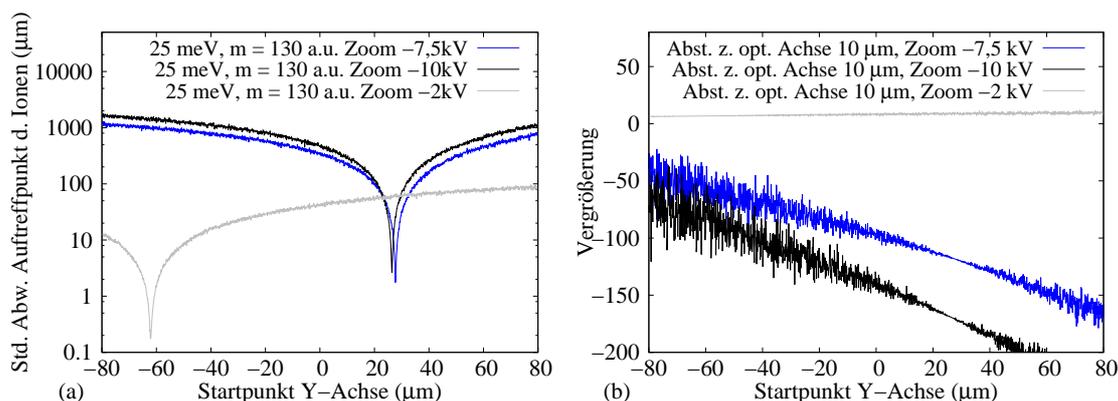


Abbildung 3.4: Abbildungseigenschaften des Ionenmikroskops mit Zoom-Stufe für Ionen mit temperaturbedingter Geschwindigkeitsverteilung. In (a) ist die Auflösung in Abhängigkeit der Startposition der Teilchen zwischen Repeller und Abschirmelektrode dargestellt. Die Position der Fokalebene ist als Minimum im Plot erkennbar. Die Simulation wurde für verschiedene Spannungssätze durchgeführt. In (b) ist die Vergrößerung für die Spannungssätze aus (a) dargestellt. Abhängig von der Spannung an der Zoom-Linse ergeben sich eine unterschiedliche Vergrößerung, Fokalebene und Schärfentiefe.

In Abbildung 3.4 ist das Verhalten des Ionenmikroskops mit der Zoom-Stufe in Abhängigkeit der angelegten Zoom-Spannungen ersichtlich. Zu beachten ist, dass zur sinnvollen Verwendung der Zoom-Stufe die Spannungen des Repellers und der ersten Linse reduziert werden müssen, da die Zoom-Stufe sonst eine zu geringe Brechkraft besitzt. Zunächst wird aus Abbildung 3.4 (a) deutlich, dass die Ortsauflösung durch die Verwendung der Zoomstufe schlechter wird. Die bestmögliche Auflösung ist $> 1\ \mu\text{m}$ mit schlechter Schärfentiefe bei hoher Spannung an der Zoom-Linse. Große unscharfe Strukturen können deshalb nicht abgebildet werden. Das Ionenmikroskop verhält sich diesbezüglich wie ein gewöhnliches Lichtmikroskop. Die Vergrößerung kann durch die Verwendung der Zoom-Stufe quasi beliebig eingestellt werden, wenn die Hochspannung experimentell realisiert werden kann. Mit realistischen Spannungen $< 10\ \text{kV}$ sind Vergrößerungen von 100-200 möglich. Zu beachten ist, dass sich abhängig vom verwendeten Spannungssatz die Fokalebene verschiebt.

Auch kleine Vergrößerungen mit höherer Schärfentiefe sind möglich. Im Beispiel der grauen Kurve in Abbildung 3.4 (b) ist eine Vergrößerung von etwa $V=7$ in der Fokalebene realisiert. Die zugehörige Auflösung und Schärfentiefe in Abbildung 3.4 (a) ist wesentlich besser als bei höheren Vergrößerungen. Bei kleinen Zoom-Spannungen ist die Vergrößerung positiv. Das Vorzeichen der Vergrößerung kehrt sich bei Erhöhung der (negativen) Spannung an der Zoom-Linse um.

Generell lässt sich das Ionenmikroskop in vielerlei Hinsicht mit Lichtmikroskopen vergleichen. Zu beachten ist immer die mögliche Auflösung und Schärfentiefe bei einem gewählten Spannungssatz. Die Abbildungseigenschaften müssen für die abzubildende Struktur optimiert werden, da ein Lichtfokus ein dreidimensionales Objekt mit einer gewissen Ausdehnung ist.

3.2.3 Eigenschaften des Flugzeitspektrometers

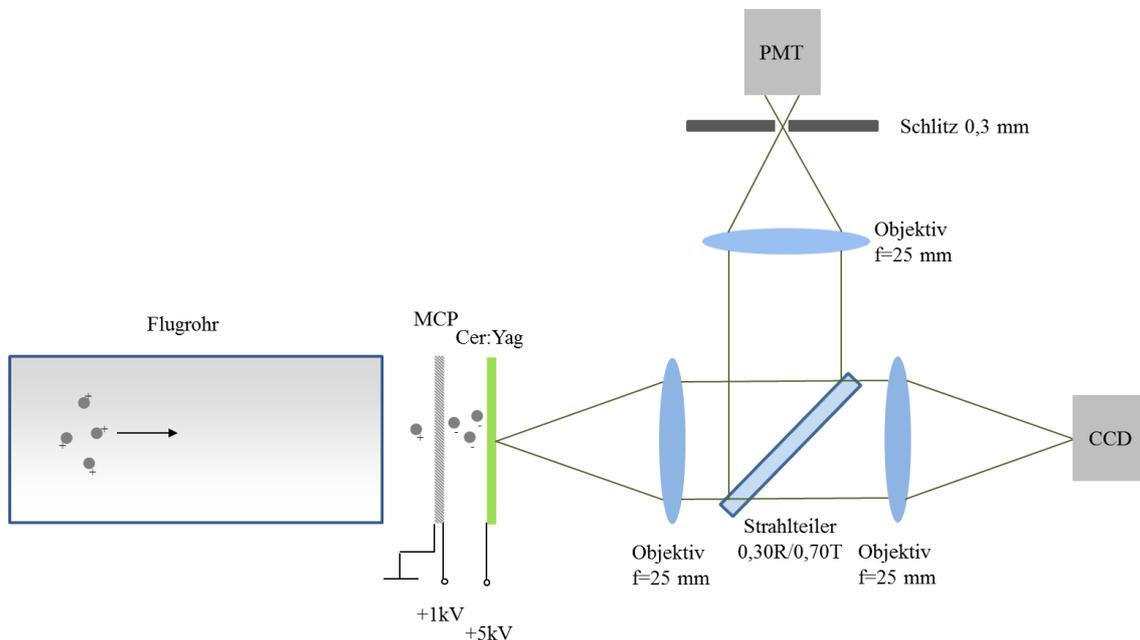


Abbildung 3.5: Skizze des Detektors des Ionenmikroskops. Die Ionen werden auf der MCP in Elektronen umgewandelt und verstärkt. Die entstehende Elektronenwolke trifft auf den mit Aluminium beschichteten Leuchtschirm (Cer:Yag). Ein Anteil von 30% des Lichts des Schirms wird auf einem PMT und 70% des Lichts wird auf der CCD-Kamera beobachtet. Der Schlitz ermöglicht eine räumliche Filterung des Bildes am PMT.

Das Ionenmikroskop funktioniert gleichzeitig als Ionenflugzeitspektrometer (TOF). Die Auftreffzeit der Ionen kann prinzipiell durch Auskopplung des Stroms der Mikrokanalplatte (MCP) gemessen werden. Um aber das elektronische Rauschen zu vermeiden, wird das Signal der MCP auf einen Leuchtschirm gegeben und das Licht dieses Schirms auf einer Kamera beobachtet und gleichzeitig mit einem Photomultiplier (PMT) gemessen. Der PMT ist auf einzelne Photonen sensitiv und vermag diese vom Rauschuntergrund zu trennen. Der Nachteil ist die lange Abfallzeit des Szintillatormaterials von mehreren 10 ns. Hier wird ein Cer:Yag-Szintillator mit einer Abfallzeit von 70 ns verwendet. Ein Schema des Aufbaus ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die in Abbildung 3.6 dargestellte Flugzeitkurve zeigt die Flugdauer der Ionen in Abhängigkeit ihrer Masse. Zunächst ist die Flugzeit der Ionen von mehreren Mikrosekunden leicht mit einem Oszilloskop mit einer Bandbreite von 50 MHz oder mehr messbar. Mit dem verfügbaren Oszilloskop (Lecroy Waverunner 204Xi) ist die Messung des Flugzeitunterschieds von Ionen, die aus der Fokalebene kommen und Ionen die nicht aus der Fokalebene kommen (rechte Achse im Bild 3.6), möglich. So kann der Überlapp zwischen zwei Teilstrahlen senkrecht zu den beiden auf der Kamera sichtbaren Achsen, also senkrecht zur Lichtpropagationsrichtung, gemessen werden. Wenn die beiden Teilstrahlen nicht überlappen, wird sich in den Flugzeiten abhängig von der Ionenmasse ein Unterschied von wenigen Nanosekunden ergeben. Werden die Flugzeiten für beispielsweise Krypton (Atommasse 83) auf etwa 1 ns angeglichen, ist auch der Überlapp der beiden Teilstrahlen bis auf etwa 1 μm sichergestellt.

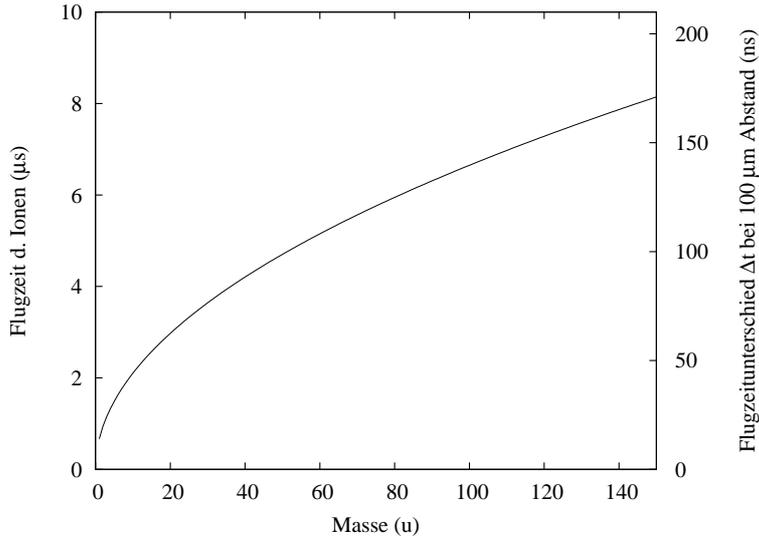


Abbildung 3.6: Simulierte Flugzeit im Ionenmikroskop (linke Achse) in Abhängigkeit der Masse für einfach geladene Ionen. Die Flugzeit variiert je nach Gewicht der Ionen und nach Startpunkt der Ionen bezüglich der Fokalebene. Auf der rechten Achse ist die simulierte Abweichung der Flugzeit bei einem Startpunkt der Ionen, 100 µm von der Fokalebene entfernt, angegeben. Obwohl die Abweichung gering ist, kann sie zur Justage des räumlichen Überlapps genutzt werden.

3.2.4 Detektionseffizienz

Die Detektionseffizienz der Detektoranordnung ergibt sich als Produkt aus der Effizienz der einzelnen Komponenten. Zunächst ist die Effizienz der MCP abzuschätzen. Hierfür verwenden wir Literaturwerte des Herstellers Hamamatsu. Demnach liegt die Detektionseffizienz einer MCP für Elektronen von etwa 5 keV Energie bei 40 %. Die Verstärkung beträgt bei 950 V Elektrodenspannung etwa $8 \cdot 10^3$ [Ham06].

Der darauf folgende Cer:Yag-Schirm besitzt laut Moszynski[MLW⁺94] eine Effizienz von etwa 14 Photonen pro keV Elektronenenergie. In der Bachelorarbeit von M. Hornig, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde, wird ein Wert von 12 Photonen pro keV Elektronenenergie gemessen [Hor12, S. 34]. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass im Messaufbau der Arbeit deutliche Sättigungseffekte zu beobachten waren. Der gemessene Wert kann also durchaus höher liegen. In dieser Arbeit wird daher von 14 Photonen pro keV Elektronenenergie ausgegangen.

Die beiden Relais-Optiken bestehend aus drei Objektiven (Navitar DO-2595 C-Mount), $NA = 0.45$ [TLD⁺08], die zur Abbildung des Lichts des Phosphorschirms auf die Kamera und auf den PMT verwendet werden, können nur einen gewissen Teil des Lichts aufnehmen. Wir berechnen den Winkel θ , den das erste Objektiv aufgrund seiner numerischen Apertur NA aufnehmen kann

$$\theta = \sin^{-1}(NA/n) = 26^\circ. \quad (3.1)$$

Aus der Lambert-Abstrahlcharakteristik ergibt sich der Anteil der vom Schirm detektierten Photonen T_{Optik} unter Berücksichtigung der einseitig reflektierenden Aluminiumbeschichtung [Wes14, S. 69]

$$T_{\text{Optik}} = 1 - \cos^2 \theta = 19\%. \quad (3.2)$$

Die Aluminiumbeschichtung soll zur Erhöhung der Lichtausbeute reflektieren, vor Streulicht schützen und eine leitfähige Oberfläche ergeben, damit eine Spannung angelegt werden kann. Es ist dabei die mittlere

freie Weglänge der Elektronen in Aluminium zu beachten. Diese beträgt bei einer Energie von 4 keV etwa $l_a = 4 \text{ nm}$ [WDR80]. Bei einem Stoß des Elektrons im Material wird allerdings nur ein kleiner Teil der Elektronenenergie an das Aluminium abgegeben, daher kann hier nicht mit dem Lambert-Beer-Gesetz gerechnet werden. Stattdessen muss die sogenannte „stopping-power“ in Aluminium (SP_{Al}) berechnet werden, diese ergibt sich zu $SP_{Al} = 0,7 \text{ eV}/\text{Å}$ [Ash75, SSK14].

Bei der Bedampfung in der Bedampfungsanlage (Balzers, siehe Anhang A.2) wird eine Frequenzänderung des messenden Schwingquarzes von 2 kHz beobachtet. Auf Grundlage der vorher angefertigten Kalibration ergibt sich damit eine Aluminium-Schichtdicke $d_{Alu} = (17,5 \pm 1,0) \text{ nm}$. Daraus ergibt sich ein Energieverlust der Elektronen von etwa 120 eV. Sie können die Schicht daher (fast) ungehindert passieren.

Da Aluminium ein natürliches Oxid mit einer stopping-power $SP_{Al_2O_3} = 1.1 \text{ eV}/\text{Å}$ besitzt und dessen Dicke etwa 5 nm beträgt [Str90], wird es hier nicht extra berücksichtigt. Um aber mit Sicherheit eine leitfähige Oberfläche zu erzeugen, darf die gewählte Aluminium-Schichtdicke nicht unterschritten werden. Es wird aus den genannten Gründen von einer Transmission der Aluminiumschicht von $> T_{Alu} \geq 0,95$ ausgegangen.

Unter Vernachlässigung der Transmission der Objektive, der Transmission zwischen den Objektiven und der Verluste in den Optiken, ergibt sich pro (in der MCP detektiertem) Ion eine in der Detektoranordnung messbare Photonenzahl von

$$N_{\text{phot}} = \underbrace{8 \cdot 10^3}_{\text{MCP}} \cdot \underbrace{14}_{\text{Cer:Yag}} \cdot \underbrace{0,95}_{\text{Alu}} \cdot \underbrace{0,19}_{\text{NA}} \approx 20 \cdot 10^3 \quad (3.3)$$

Für Ereignisse auf der optischen Achse der Objektive ist die verlustfreie Transmission eine gute Näherung, da das Licht von dort in einen Parallelstrahl übersetzt und zum nächsten Objektiv übertragen wird (siehe Abbildung 3.5). Für Ereignisse außerhalb der optischen Achse ist diese Näherung schlechter, da der Parallelstrahl das Objektiv unter einem Winkel verlässt. Wieviel Prozent dieses Lichts auf das nächste Objektiv treffen, hängt vom Objektivabstand ab. Aufgrund dieser Problematik ist eine Abschätzung in den Randbereichen des Bildes zu erwarten.

Von den erzeugten Photonen werden durch den verwendeten Strahlteiler etwa 30 % auf dem PMT gemessen und 70% auf der Kamera. Für den PMT (Hamamatsu, H6780) ist im Datenblatt eine Sensitivität von 30 mA/W angegeben. Unter Berücksichtigung der Eingangsimpedanz (50Ω) des Oszilloskops ergibt sich daraus eine Sensitivität von $2,4 \cdot 10^{-19} \text{ Vs/eV}$. Ein Ion erzeugt nach obiger Rechnung etwa 14 keV Energie in Form von Photonen bei einer Wellenlänge von 530 nm (Emissionsmaximum von Cer:Yag). Es folgt damit die erwartete Ein-Ionen-Peakhöhe

$$H_{\text{Peak}} = \frac{14 \text{ keV/Ion} \cdot 2,4 \cdot 10^{-19} \text{ Vs/eV}}{70 \text{ ns}} \cdot \text{Gain}_{\text{PMT}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ V/Ion} \cdot \text{Gain}_{\text{PMT}}. \quad (3.4)$$

Die Verstärkung des PMT (Gain) erreicht laut Datenblatt Werte von 10^6 . Es wird die Abfallzeit des Cer:Yag von etwa 70 ns berücksichtigt. So ist mit einer Einphotonen-Signalhöhe von $H_{\text{Peak}} = 50 \text{ mV}$ zu rechnen. Das reicht zur Identifikation eines Ereignisses aus, denn das Rauschen ist laut Datenblatt $< 0,6 \text{ mV}$. Zu beachten ist die anfängliche Detektionseffizienz der MCP von 40 %. Es kann also nicht jedes Ion detektiert werden, aber jedes detektierte Ion sollte im Mittel ein messbares Signal auf dem Oszilloskop erzeugen.

Um das Bild eines Ions auf der Kamera zu erzeugen, stehen etwa $14 \cdot 10^3$ Photonen zur Verfügung, von denen 45 % in Elektronen gewandelt werden. Da das Ausleserauschen bei 12 Elektronen liegt (QICam Datenblatt), ist das Ion nur dann sichtbar, wenn es sich auf weniger als 23×23 Pixel verteilt.

3.3 LOH-Quelle

Aus Abschnitt 2.5 ist bekannt, dass eine lange statische Gaszelle einen zielführenden Ansatz zur Harmonischerzeugung, insbesondere in den niedrigen Ordnungen, liefert. Dabei ist zu beachten, dass ein intensiver Laserpuls mit $E_{\text{Puls}} = 15 \text{ mJ}$ und $\tau_{\text{Puls}} = 40 \text{ fs}$ im Vakuum transportiert werden muss und dass im Labor geometrische Einschränkungen zu berücksichtigen sind.

3.3.1 Fokussierparameter des Lasers

Der Strahldurchmesser des Lasers wurde von F. Karimi mit Hilfe der Rasierklingenmethode im Rahmen seiner Diplomarbeit [Kar13] bestimmt. Es ergibt sich aus der Messung ein $1/e^2$ Strahlradius von $\omega_z = 6,5 \text{ mm}$.

Es ist zu beachten, dass der letzte Umlenkspiegel (45°) aus Platzgründen im Labor einen maximalen Abstand von $2,5 \text{ m}$ zur Quelle haben kann. Der Grund dafür ist, dass maximal 5 m gerader Strahlweg zur Verfügung stehen. Da die Divergenz in beide Richtungen vom Quellpunkt gleich ist, ergeben sich $2,5 \text{ m}$ in jede Richtung. Die Verwendung von mehreren Umlenkspiegeln im streifenden Einfall wird aus Platzgründen nicht in Erwägung gezogen.

Um die Energiedichte auf diesem Umlenkspiegel abzuschätzen verwenden wir

$$e_{\text{max}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot 2 \cdot \frac{E_{\text{Puls}}}{\pi \omega_z^2}. \quad (3.5)$$

Der Vorfaktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ergibt sich aus dem 45° Einfall und der Faktor 2 aus dem rechnerischen Vergleich der Spitzenleistung mit der Durchschnittsleistung bezogen auf die Strahlfläche $\pi \omega_z^2$. Bei einer Fokallänge von 5 m ergibt sich der halbe Strahldurchmesser nach $2,5 \text{ m}$ Länge und damit eine Energiedichte von

$$e_{\text{max}} = 0,05 \text{ J/cm}^2 \quad (3.6)$$

auf dem letzten Spiegel. Geeignete Spiegel für fs-Pulse (Laser Components, High Power HR800/45°-Beschichtung) sind mit einer Zerstörschwelle von $0,5 \text{ J/cm}^2$ bei 150 fs angegeben. Eine Skalierung auf 40 fs ergibt einen Wert von $0,1 \text{ J/cm}^2$. Da das Lasersystem für 25-fs Pulse ausgelegt ist, wird die Zerstörschwelle bei dieser Pulsdauer fast erreicht. Es wird deutlich, dass eine Fokallänge von 5 m bereits die längstmögliche Fokallänge darstellt, weshalb diese gewählt wird. Eine längere Fokallänge würde einen kleineren Strahlradius auf dem Umlenkspiegel bedeuten und diesen zerstören.

Die Fokallänge der Quelle entspricht damit der, von Takahashi verwendeten, Quelle [TNM02]. Dort wird jedoch eine plankonvexe Linse zur Fokussierung benutzt. Dadurch ist ein Verschieben des Fokus einfach möglich. Auch hier ist ein Spiegel im Strahlfaltungsaufbau beweglich, um die Fokusposition einzustellen. Aufgrund des Einfallswinkels muss allerdings bei einem Verschieben des Fokus nachjustiert werden. Dieser Nachteil wird zugunsten einer möglichst geringen Propagationsstrecke des Strahls in Glas hingenommen. Die Leistung wird mit $P_{\text{Puls}} = E_{\text{Puls}}/\tau_{\text{Puls}}$ abgeschätzt. Der Strahlmonitor (vgl. Abbildung 3.1 und Abschnitt 4.3.1) ermöglicht die Messung des realen Fokusedurchmessers in der Quelle $\text{FWHM}_{\text{foc}} = 400 \mu\text{m}$. Daraus errechnet sich die Spitzenintensität im Fokus

$$I_{\text{foc}} \approx 2,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2. \quad (3.7)$$

Damit ergibt sich eine Cutoff-Energie für Argon von [Kal10, S. 15],[SSK14]

$$E_{\text{cutoff}} = I_p + 3,17 U_p \approx 55 \text{ eV}. \quad (3.8)$$

Die Quelle ist für die Erzeugung niedriger Harmonischer bis zur 33ten Ordnung ausgelegt. Sie bietet einen weiteren Strahlweg für eine kürzere Fokallänge, der von Dimitrios Rompotis mit einer gepulsten Gasdüse

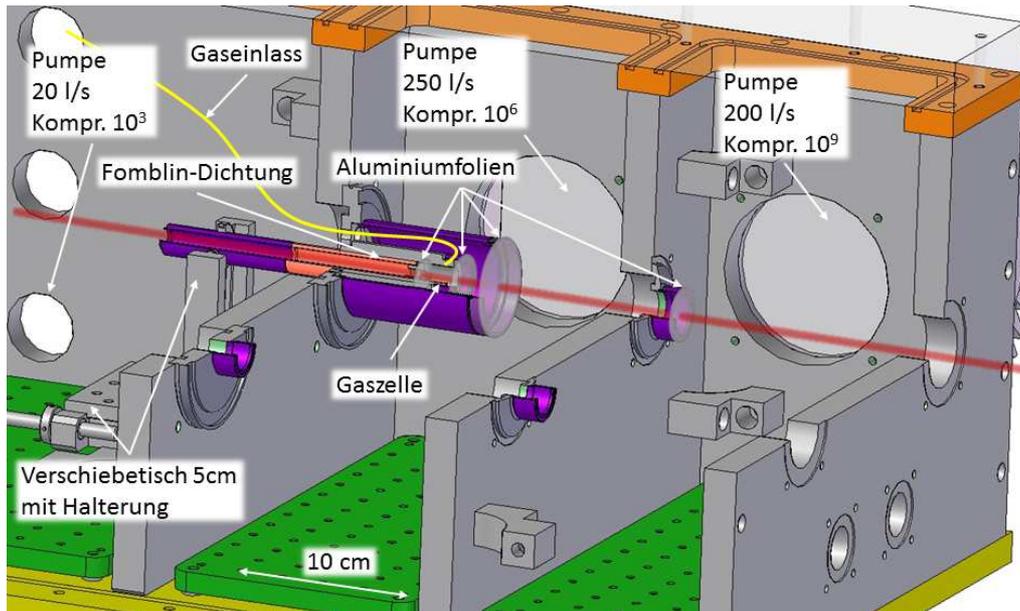


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der HHG-Kammer. Der Strahl durchläuft den Aufbau von links nach rechts. Der Fokuspunkt befindet sich in der Gaszelle. Die violett dargestellten Bauteile sind Teile des Thorlabs-Lens-Tube Systems und können durch entsprechenden Austausch in der Länge variiert werden.

betrieben wird, um festzustellen welcher Aufbau besser für die Erzeugung niedriger Harmonischer geeignet ist.

3.3.2 Design der Quelle

In Abbildung 3.7 ist die Quelle zur Erzeugung der niedrigen Harmonischen des Ti:Sa-Lasersystems dargestellt. Die Gaszelle wird durch zwei Aluminiumfolien begrenzt. Der Gaseinlass ist so gestaltet, dass sich die Zellenlänge mit Hilfe des Verschiebetisches theoretisch bis auf Null reduzieren lässt, ohne den Gaseinlass zu blockieren. Weiterhin lassen sich alle in violett dargestellten Komponenten durch längere oder kürzere Komponenten austauschen, da es modulare Komponenten des Thorlabs-Lens-Tube Systems sind. Damit kann die Quelle in diskreten Schritten verlängert oder verkürzt werden. Zur variablen Einstellung der Länge unter Vakuum dient der Verschiebetisch, der, wie andere Komponenten, mit Hilfe flexibler Tachowellen bewegt wird. Die Tachowellen sind mit Vakuumdrehdurchführungen verbunden, die von außen bedienbar sind. Ein Stück Messstab in der Kammer dient als Längenanzeige für die Zelle und ist durch den Plexiglasdeckel sichtbar. Mit dem Verschiebetisch ist eine Variation der Länge um 5 cm möglich. Die Abdichtung der in der Länge variablen Zelle erfolgt mittels Fomblin. Hierfür wird ein vom Durchmesser angepasstes Thorlabs-Rohrstück (orange) verwendet. Weitere Abdichtungen zwischen den einzelnen violetten Bauteilen werden mit Viton-Dichtringen realisiert. Damit ist sichergestellt, dass der Gasfluss aus der Zelle nur durch die vom Laser erzeugten Löcher stattfindet. Aus diesem Grund muss auch vor dem Erzeugen der Löcher beim ersten Abpumpen außerhalb der Kammer ein Hahn zum Druckausgleich in der Gaszelle geöffnet werden. Andernfalls würden die Folien aufgrund des hohen Druckunterschieds von 1 bar reißen. Dieser Hahn muss nach dem Druckausgleich wieder geschlossen werden, da das Arbeitsgas sonst direkt aus der Flasche in die Pumpe strömt.

Der Strahl nimmt seinen Weg durch den ersten Kammerteil mit einer Pumpleistung von 20 l/s mit einem vergleichsweise schlechten Vakuum durch die begrenzte Pumpleistung und Kompression der Pumpe (Pfeif-

fer, Splitflow 310) und bohrt aufgrund der hohen Intensität ein Loch in die beiden ersten Folien. Durch die entstandenen Löcher propagiert dann das Licht.

Nach der Gaszelle folgt eine differentielle Pumpstufe, die durch eine Folie gebildet wird. In diese brennt der Laser ebenfalls ein Loch. Der wesentliche Gasanteil wird dabei in den ersten Kammerabschnitt zurückgeführt. Der Strahl passiert nach dieser Folie die erste Hochvakuumstufe mit einer Pumpleistung von 250 l/s. Eine weitere Folie befindet sich auf dem Weg zur nächsten Pumpstufe mit einer Pumpleistung von 200 l/s nach der dann Hochvakuum herrscht.

Der zweite Strahlweg ist mit der gleichen Art modularer Komponenten aufgebaut. Wo immer es möglich ist, werden Standardbauteile und so wenig wie möglich verschiedene Schraubengrößen und -arten eingesetzt. Aus diesem Grund werden auch innerhalb der Kammer KF-Komponenten benutzt.

3.3.3 Aufbau des VUV-Spektrometers

Der Aufbau des VUV-Spektrometers in Abbildung 3.1 ist die Grundlage der Diplomarbeit, die im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde [Kar13]. Details des Aufbaus und der Charakterisierung können dort nachgelesen werden. Hier soll der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass im Spektrometer der leicht divergente Strahl aus der Quelle über einen Siliziumreflektor im Brewsterwinkel läuft und auf einen 50 μm breiten Schlitz trifft. Der nahezu kollimierte Strahl wird nach einem möglichst kurzem Weg (aufgrund der Beugungseffekte und der Divergenz) über ein Gitter auf einen Detektor, bestehend aus MCP und Phosphorschirm geleitet. Der Phosphorschirm wird auf eine Kamera abgebildet und somit wird das Spektrum gemessen.

Es stehen zwei Gitter mit unterschiedlicher Dispersion zur Verfügung, da nicht alle in diesem Aufbau erzeugten Energien von 4,7 eV (dritte Harmonische) bis etwa 55 eV (33. Harmonische) mit einem Gitter auf den Detektor abgebildet werden können. Es gibt ein Goldgitter mit 1200 l/mm zur Beobachtung der höheren Harmonischen ($> 7.$). Ein Verschiebetisch ermöglicht den Austausch gegen ein Aluminiumgitter mit 600 l/mm zur Beobachtung der niedrigen Harmonischen ($\leq 7.$). Beide Gitter sind um die Mitte ihrer reflektierenden Fläche drehbar, um den messbaren Energiebereich weiter zu erhöhen.

3.3.4 Aufbau zur Messung der Pulsenergie

Aus Abschnitt 2.5.4 ist bekannt, dass die Absorption der fünften Harmonischen in Sauerstoff hoch ist und dass die Absorptionslänge in Luft unter 1 mm liegt. Aus diesem Grund muss die Apparatur zur Messung der Pulsenergie der fünften Harmonischen ebenfalls im Vakuum liegen. Der Aufbau zur Messung der Pulsenergie der fünften Harmonischen ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Der Strahl wird über zwei Siliziumreflektoren geführt, von denen einer im Brewsterwinkel steht. Damit wird die fundamentale Wellenlänge um einem Faktor von etwa 10^{-3} unterdrückt. Genaue Daten zur Reflektivität finden sich in Abschnitt 3.4.1. Jeder der Siliziumreflektoren reflektiert etwa 60 % der fünften Harmonischen. Nach diesen wird der Strahl über zwei Mehrlagenspiegel (Layertec GmbH) geführt, die jeweils 90% des Lichts der fünften Harmonischen reflektieren und die fundamentalen Wellenlängen jeweils um einen Faktor $5 \cdot 10^{-2}$ unterdrücken. Diese Spiegel dienen hauptsächlich der weiteren Eliminierung der fundamentalen Wellenlängen, da die p-Polarisation der Grundwelle nicht perfekt ist und daher der reflektierte Anteil höher sein kann als in Abschnitt 3.4.1 berechnet.

Der Strahl trifft die kalibrierte Photodiode (IRD AXUV100), die sich in einem geschwärzten Rohr befindet, um Streulicht aus der Kammer fern zu halten. Die Quanteneffizienz (Elektronen pro Photon) wurde vom Hersteller mit $QE = 1.12$ bei 160 nm angegeben (Stand Feb. 2013). Die Webseite des Herstellers der Photodiode ist zum aktuellen Zeitpunkt (September 2014) nicht mehr verfügbar [Inc13]. Die Photodioden der Serie AXUV100 werden nun durch Optodiode vertrieben und spezifiziert [Cor14]. Es wird dort eine „EUV

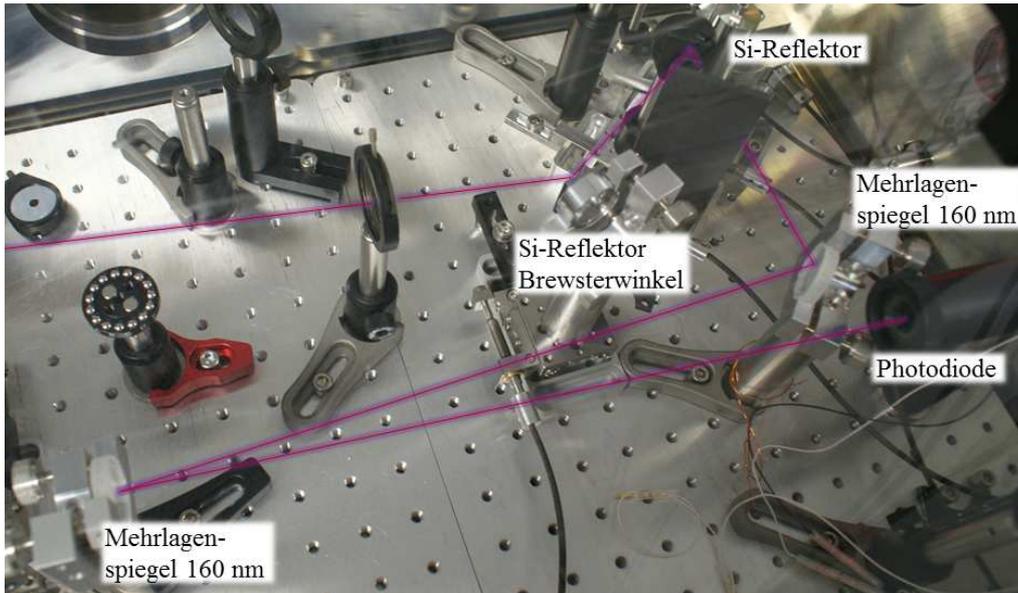


Abbildung 3.8: Foto der Spektrometerkammer mit dem Aufbau zur Messung der Pulsenergie. Der Strahl wird, wie im Experiment, über zwei Siliziumreflektoren geführt von denen einer im Brewsterwinkel reflektiert. Es folgen zwei Mehrlagenspiegel in Winkeln von 45° und 90° . Die Photodiode selbst ist durch eine abgedunkelte Röhre vor dem Streulicht aus der Kammer abgeschirmt.

Response“ von $0,12 \text{ A/W}$ angegeben und auf Nachfrage bestätigt. Für die hier verwendete Photodiode ist eine Ungenauigkeit von 20% erwartet. Es wird für 160 nm die Quanteneffizienz

$$QE = 0,12 \frac{\text{A}}{\text{W}} = 0,12 \frac{\text{As}}{\text{Ws}} = 0,12 \frac{\text{Elektronen}}{\text{eV}} = 0,93 \frac{\text{Elektronen}}{\text{Photon @ } 160 \text{ nm}} = 0,93 \quad (3.9)$$

berechnet. Die auf dem Oszilloskop, in Form der Fläche $A[\text{nVs}]$ unter der Messspur, pro Puls gemessene Ladung, muss entsprechend in die Pulsenergie umgerechnet werden

$$E_{\text{puls}}[\text{nJ}] = \frac{A[\text{nVs}]}{50\Omega} \cdot \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{QE} \cdot \frac{7,75\text{eV}}{\text{phot}} \cdot e \frac{\text{J}}{\text{eV}}. \quad (3.10)$$

Hierbei beschreibt der erste Faktor die mit Hilfe des Eingangswiderstandes im Oszilloskop aus der Fläche unter der Spur, gemessene Ladung. Durch den zweiten Faktor wird die Ladung in die Anzahl der Elektronen umgerechnet und mit der Division durch die Quanteneffizienz wird die Anzahl der Photonen ermittelt. Der vierte Faktor ergibt sich aus der Energie eines Photons bei einer Wellenlänge von 160 nm . Der letzte Faktor ist zur Umrechnung der Einheit eV in die Einheit J notwendig.

Die Formel (3.10) zur Umrechnung der auf der Photodiode gemessenen Pulsenergie kann mit der ermittelten Unsicherheit in der Quanteneffizienz zu

$$E_{\text{puls}}[\text{nJ}] = \frac{A[\text{nVs}]}{6 \pm 1,2} \quad (3.11)$$

vereinfacht werden und wird in der Arbeit in dieser Form verwendet.

Zur Abschätzung der in der Quelle erzeugten Pulsenergie, muss die Reflektivität der beiden Mehrlagenspiegel und der beiden Siliziumspiegel von insgesamt 29% berücksichtigt werden. Da im Experiment ein äquivalenter Satz von Spiegeln unter ähnlichen Bedingungen verwendet wird, ist der Faktor $0,29$ auch für das Experiment gültig.

Zu beachten ist, dass bei allen Messungen der Untergrund der Infrarotstrahlung bei 800 nm abgezogen wird. Der Untergrund wird am einfachsten durch Schließen des Dosierventils der Harmonischenquelle bestimmt.

Ist kein Gas in der Quelle, wird lediglich die fundamentale Strahlung transportiert. Bei den zu erwartenden geringen Konversionseffizienzen sollte sich keine nennenswerte Änderung des Untergrunds durch Einlassen des Gases ergeben.

Zum Betrieb der Photodiode wird eine Schaltung verwendet, die eine einstellbare Vorspannung von 0-10 V erzeugt. Diese Schaltung wird nach dem Vorbild der Thorlabs DET 100 A gebaut und hier nicht im Detail erläutert [Tho14]. Der Grund für die notwendige Vorspannung ist die mögliche Rekombination der Ladungsträger innerhalb der Photodiode sofern die Ladung nicht rechtzeitig abtransportiert wird. Es könnte daher eine zu niedrige Pulsenergie gemessen werden, wenn keine Vorspannung gewählt wird und der Messwiderstand zu groß ist. Die erzeugten freien Ladungsträger könnten dann bereits in der Photodiode rekombinieren.

3.4 Reflektiver Wellenfrontteiler

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit ist der reflektive Wellenfrontteiler. Der Aufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Grundplatte wird durch den Vakuumverschiebetisch (PI 733.2VD) gebildet, der einen

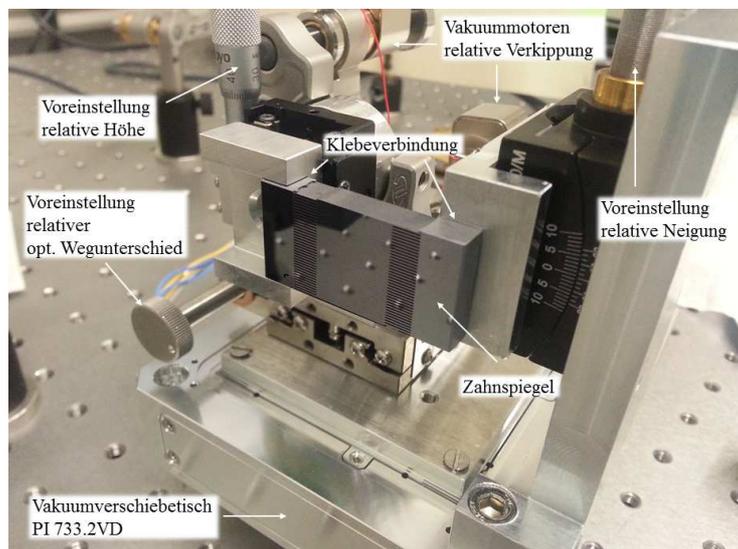


Abbildung 3.9: Aufbau des Kammspiegel-Autokorrektors. Es gibt fünf einstellbare Freiheitsgrade um beide Zahnspiegel so aufeinander auszurichten, dass sie als ein Planspiegel wirken können. Zwei dieser Freiheitsgrade sind im Vakuum einstellbar, ebenso wie der optische Wegunterschied.

Verfahrweg von $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ in zwei Achsen (x-y) besitzt. Nur eine dieser beiden Achsen wird für die Einstellung des relativen optischen Wegunterschieds zwischen den beiden Kammspiegeln (Pilz-Optics / Siliciumbearbeitung Andrea Holm) benutzt. Auf dem Vakuumverschiebetisch befindet sich ein Verschiebetisch (Newfocus Gothic Arch) um den zeitlichen Überlapp grob einzustellen. Weiterhin wird ein Mikromertisch (Mitutoyo 5 mm) zur Höhenverstellung eines Kammspiegels eingesetzt. Der Kammspiegel selbst ist mit einem 2-Komponenten-Epoxy-Kleber (R&G 5-Minuten Epoxy) , wegen der geringen Schrumpfung, vollflächig auf den Halter geklebt. Hiermit werden Drifts aufgrund des Klebers weitgehend ausgeschlossen. Ein Anschrauben oder Klemmen des Zahnspiegels ist aufgrund der Deformation nicht möglich. Der andere Kammspiegel ist zur Einstellung der Verkippung auf einem Goniometer positioniert (Thorlabs GNL10/M). Im Vakuum lässt sich mit Hilfe eines Spiegelhalters mit geringem Drift (Newport Suprema Mount) und zwei Picomotoren (Newport 8301-UHV) der Überlapp der beiden Teilstrahlen in zwei Achsen einstellen.

Die Kammspiegel in Abbildung 3.9 haben eine Zahnlänge von 20 mm mit einer Stegbreite von etwa 240 μm und einer Periode von 570 μm .

Durch die kompakte Bauweise kann der gesamte Autokorrelator außerhalb der Kammer charakterisiert werden. In der Kammer kann er nach der Vorjustage (vgl. Abschnitt 4.1.2) dann fein justiert und verwendet werden.

3.4.1 Reflektivität und Planität

In Abbildung 3.10 ist die Reflektivität einer Siliziumoberfläche mit natürlicher Oxidschicht (1,2 nm) dargestellt [CDQ⁺87, MOH⁺90]. Die Kurven sind mit IMD für XOP berechnet. Aus Abbildung 3.10 (a) ist ersichtlich, dass für die fundamentalen Wellenlängen ein deutliches Reflektivitätsminimum im Brewsterwinkel von etwa 75° existiert. Die Reflektivität ist hier über die gesamte Bandbreite des Lasers $< 10^{-3}$. Silizium bietet eine akzeptable Reflektivität von etwa 60 % bei einer Wellenlänge von 160 nm für eine

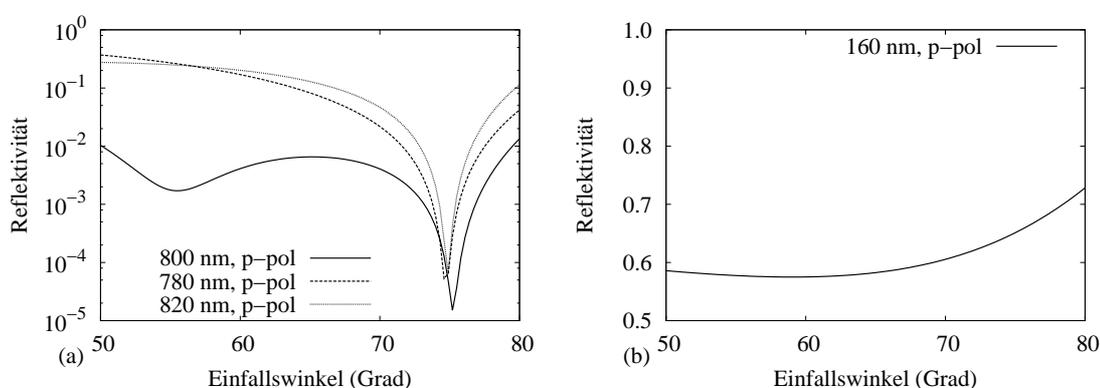


Abbildung 3.10: Reflektivität von Silizium mit natürlicher Oxidschicht (Dicke 1,2 nm) in Abhängigkeit des Einfallswinkels für ausgewählte Wellenlängen (a) innerhalb der Bandbreite des Ti:Sa Lasers und (b) für die fünfte Harmonische der Zentralwellenlänge. Für die Berechnung wird IMD für XOP verwendet.

große Spanne von Einfallswinkeln. Silizium ist daher ideal zur Abtrennung der fundamentalen Wellenlänge geeignet. Mehr als eine Reflektion im Brewsterwinkel bringt aus experimenteller Sicht keine Vorteile, da das Restlicht in der Fundamentalen zum größten Teil nicht p-polarisiert ist. Es kann daher auf diese Weise keine weitere signifikante Unterdrückung erreicht werden.

Die Verwendung von Silizium als Material für die Kammspiegel resultiert aus der Herstellbarkeit der Spiegel mittels Erodierung. Durch Erodieren von spannungsarm geätztem Silizium wird ein 6 mm dicker Kammspiegel mit guter Planität erhalten. Kammspiegel, die in Glas gesägt wurden, besitzen danach eine sehr viel schlechtere Oberflächenqualität. Auf eine Beschichtung des Siliziums mit Aluminium wird verzichtet, obwohl dies die Reflektivität von 60% auf über 90% erhöhen würde, um die fragilen Kämmen keinem Risiko auszusetzen.

3.4.2 Strahlweg in Abhängigkeit des Einfallswinkels

Es muss eine Beziehung zwischen dem Versatz Δx der beiden Kammspiegel relativ zueinander und dem optischen Wegunterschied Δs hergestellt werden. Diese Beziehung ist experimentell wichtig, da sich in Abhängigkeit des Auftreffwinkels auf den Kammspiegel der optische Wegunterschied ändert. Im Extremfall eines Auftreffwinkels von $\alpha = 90^\circ$ ist der Wegunterschied $\Delta s = 2 \cdot \Delta x$. Für andere Winkel muss der Encoderweg des Verschiebetisches mit einer zu ermittelnden Gleichung in den optischen Wegunterschied

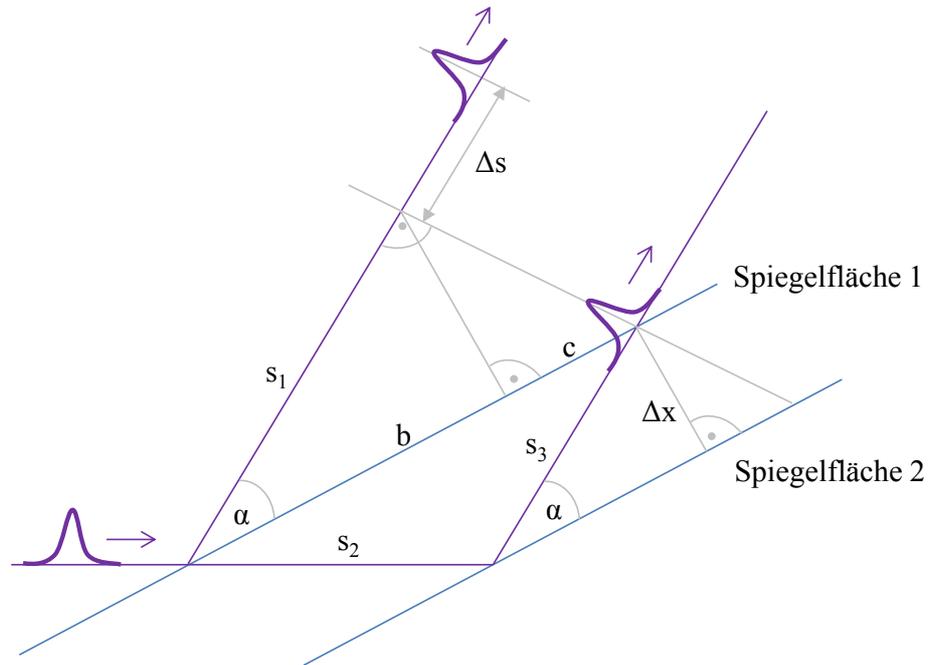


Abbildung 3.11: Skizze zur Ermittlung der mathematischen Beziehung zwischen Einfallswinkel α , optischem Wegunterschied Δs und dem am Verschiebetisch eingestelltem Wegunterschied Δx .

umgerechnet werden. Eine geometrische Skizze ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das Ziel der folgenden Rechnung ist, Δs in Abhängigkeit von Δx und α zu finden. Dabei ist

$$\Delta s = s_2 + s_3 - s_1. \quad (3.12)$$

Mit dem Kathetensatz ergibt sich weiterhin

$$b^2 + bc = s_1^2. \quad (3.13)$$

Es ist

$$s_1 \cos \alpha = b \quad (3.14)$$

und durch Umstellen von (3.13) ergibt sich

$$s_1 = \frac{c \cdot \cos \alpha}{1 - \cos^2 \alpha}. \quad (3.15)$$

Aus der Skizze folgt direkt

$$s_2 = s_3 = \frac{\Delta x}{\sin \alpha} \quad (3.16)$$

ebenso wie

$$b + c = 2 \cdot s_3 \cos \alpha \quad (3.17)$$

und mit Gleichung (3.14) folgt

$$\frac{b + c}{\cos \alpha} - \frac{b}{\cos \alpha} = \frac{c}{\cos \alpha} = \Delta s. \quad (3.18)$$

Diese Beziehung wäre durch Parallelverschiebung der Senkrechten auf die ausgehenden Strahlen erkennbar gewesen. Mit (3.16) und (3.12) ergibt sich

$$\Delta s = 2 \frac{\Delta x}{\sin \alpha} - s_1 \quad (3.19)$$

Einsetzen der Gleichungen (3.18) und (3.15) ergibt

$$\frac{c}{\cos \alpha} = 2 \frac{\Delta x}{\sin \alpha} - \frac{c \cos \alpha}{1 - \cos^2 \alpha}. \quad (3.20)$$

Das Umstellen nach c und das erneute Einsetzen von (3.18) führt zu

$$\Delta s = \frac{2\Delta x}{\sin \alpha \cos \alpha \left(\frac{1}{\cos \alpha} + \frac{\cos \alpha}{1 - \cos^2 \alpha} \right)}. \quad (3.21)$$

Durch trigonometrische Vereinfachung folgt

$$\Delta s = 2\Delta x \sin \alpha. \quad (3.22)$$

Es ist zu bemerken, dass für den im Experiment realisierten Winkel von etwa 60° der Zusammenhang $\Delta s \approx \Delta x$ zu erwarten ist. In allen Autokorrelationsexperimenten wird der optische Wegunterschied Δs geteilt durch die Lichtgeschwindigkeit c in der Zeiteinheit Femtosekunden (fs) angegeben.

Kapitel 4

Messungen zur Charakterisierung des Aufbaus

In diesem Kapitel werden charakterisierende Messungen für bestimmte Komponenten des Aufbaus gezeigt. Da im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl von Geräten entwickelt wird, ist eine genaue Kenntnis des Verhaltens dieser Systeme essentiell für eine erfolgreiche Durchführung der Experimente. Es wird dabei im Detail auf den Kammspiegelautokorrelator, auf das Ionenmikroskop und auf die LOH-Quelle eingegangen.

4.1 Kammspiegel und Autokorrelator

In diesem Abschnitt wird der Kammspiegel hinsichtlich der Planität und die Optomechanik bzgl. der Wiederholgenauigkeit charakterisiert. Es wird ein Quarzglaskammspiegel mit einem Kammspiegel aus Silizium bezüglich der Planität verglichen. Eine Abschätzung für die Positioniergenauigkeit des Verschiebetisches wird gegeben und es wird auf Justagefehler eingegangen.

4.1.1 Planität der Kammspiegel

Die Planität der Kammspiegel über deren gesamte Fläche ist ein wichtiges Kriterium für deren Brauchbarkeit. Als Vergleichsmaßstab für die Planität gilt eine Wellenlänge von 160 nm, die nicht überschritten werden sollte. Die Wellenlänge von 160 nm ist zur Charakterisierung nicht praktisch, da sie nicht in Luft propagiert und alle Messungen damit enorm erschwert werden. Eine Vermessung mit einem verfügbaren Weißlichtinterferometer (OPM, Hyperion) ist ebenfalls nicht möglich, da das Bildfeld von etwa 1 mm x 1 mm mit den verfügbaren Objektiven nicht ausreichend ist und weil das Zusammensetzen von vielen Einzelflächen zumindest beim Kammspiegel keine verlässlichen Ergebnisse liefert.

Aus diesem Grund wird ein Michelson-Interferometer mit einem grünen DPSS-Laser (532 nm) und Raumfrequenzfilter aufgebaut. Das Interferenzmuster zwischen einem $\lambda/20$ Planspiegel und dem Kammspiegel wird auf eine Leinwand geworfen und mit einer Kamera abfotografiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Mit zwei Planspiegeln wird vor jeder Messung festgestellt, dass das Interferometer so justiert werden kann, dass ein einzelner Interferenzstreifen das ganze Bild ausfüllt. Dies garantiert, dass die Wellenfront und beide Referenzspiegel plan sind. Danach wird der Zahnspiegel anstelle des einen Referenzspiegels in den Teilstrahl gestellt und einjustiert.

Es zeigt sich deutlich, dass bei den Zähnen des Quarzglas-Kamms einige hervor- oder zurückstehen und andere nicht. Die Fläche wirkt also bereits bei der Betrachtung mit Licht der Wellenlänge 532 nm inhomogen.

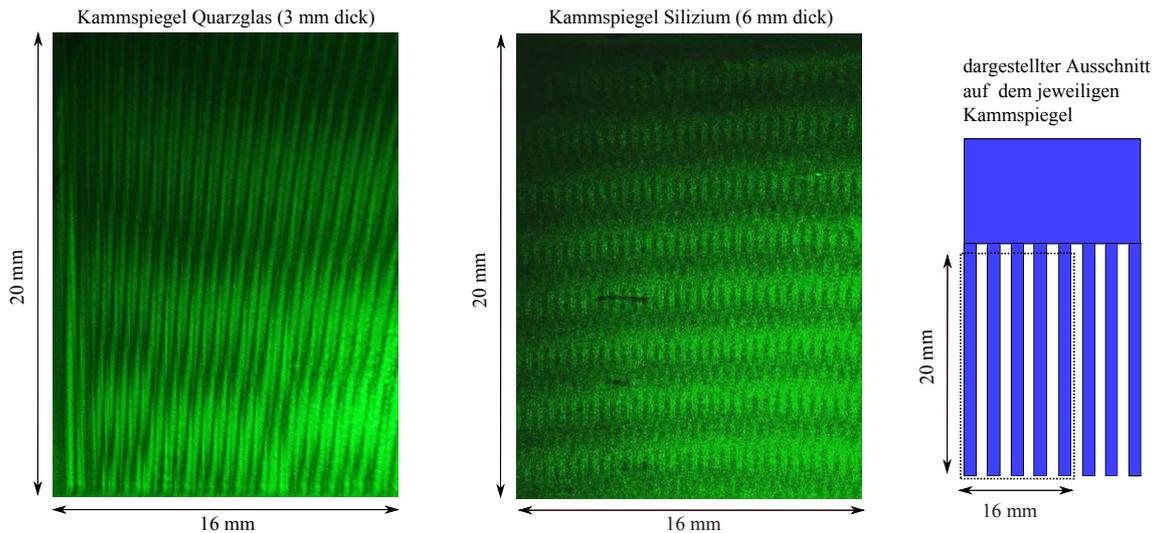


Abbildung 4.1: Interferometerbilder zweier verschiedener Kammspiegel. Der Kammspiegel links (Layer-tec) wurde aus 3 mm dickem Quarzglas geschnitten und mit Aluminium beschichtet. Eine Deformation der Zähne ist bei der Wellenlänge von 532 nm deutlich zu erkennen. Rechts ist das Interferometerbild eines Kammspiegels aus Silizium (Pilz Optics) mit einer Dicke von 6 mm dargestellt. Die Oberfläche wirkt bei dieser Wellenlänge plan. Die angegebenen Maße sind nicht ganz genau, da die Fotos nicht im rechten Winkel aufgenommen wurden.

Die Inhomogenität ist vermutlich auf Spannungen im Material zurückzuführen. Der Silizium-Kamm ist bei dieser Wellenlänge vergleichsweise plan, wenn auch die gesamte Oberfläche leicht gekrümmt erscheint. Das ist an der Krümmung der Interferenzstreifen im unteren Teil der Abbildung 4.1 (rechts) erkennbar. Die Sensitivität des Messaufbaus liegt etwa bei der halben Wellenlänge, also um 270 nm. Das bedeutet, dass Deformationen, die weit darunter liegen, keinen erkennbaren Interferenzkontrast erzeugen würden. Bei der Arbeitswellenlänge von 160 nm sind die Anforderungen entsprechend höher und Zähne, die bei 532 nm plan erscheinen, können bei 160 nm durchaus negativ zum gesamten Signal beitragen. Die einzige Möglichkeit die Wahrscheinlichkeit für unerwünschte Beiträge zum Gesamtsignal zu reduzieren, ist den auftretenden Strahldurchmesser zu verringern.

In dieser Arbeit werden ausschließlich Messungen mit dem Siliziumkamm gezeigt, da die gewünschte Interferenzstruktur im Experiment bei 160 nm (siehe Abschnitt 5) aufgrund der besseren Planität deutlicher ist. Die Messungen mit dem Interferometer bestätigen auch, dass ein Festschrauben der Kammspiegel aufgrund der Verspannung unmöglich ist. Der Kammspiegel muss daher mit einem wenig schrumpfenden Kleber aufgeklebt werden und nach der Trocknung des Klebers interferometrisch untersucht werden.

4.1.2 Justage des Autokorrektors

Die Justage des Kammspiegels stellt sich als schwierige Aufgabe heraus. Die Verkippung, die Höhe und die Neigung der beiden Spiegel zueinander müssen so eingestellt werden, dass sich die Spiegel nicht berühren, wenn sie gefahren werden. Eine Berührung der beiden Kammspiegelhälften führt zu einem „Rutschen“ der beiden Teile aufeinander. Die Reibung führt dann zu unerwünschten Effekten im Experiment. Zur Justage wird der vorher benutzte grüne DPSS-Laser (532 nm) verwendet und kollimiert durch den Autokorrektor propagiert. Das Schattenbild des Autokorrektors wird auf etwa 1 m x 1 m vergrößert und an die Wand abgebildet. Auf diese Weise sind die maximal 40 μm breiten Spalte zwischen den Zähnen mit dem Auge gut sichtbar. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Hier zeigt sich, dass es möglich ist über die gesamte

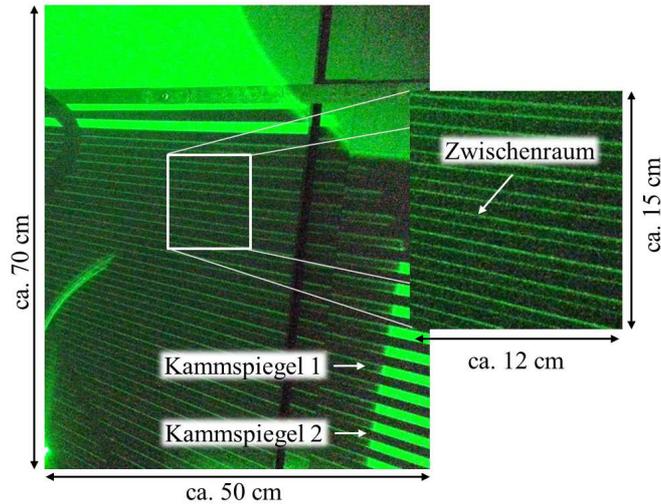


Abbildung 4.2: Autokorrelatoraufbau im Durchlicht. Für eine reibungsfreie Verschiebung der beiden Kammspiegelhälften gegeneinander ist es wichtig, dass der Autokorrelator so justiert ist, dass über die ganze Länge aller Zähne der Zwischenraum zwischen den Zähnen erkennbar ist.

Länge der Zähne von 20 mm einen erkennbaren Spalt zu erzeugen. Auch wenn die Zähne waagrecht stehen, biegen sie sich nicht nennenswert durch die Gravitation. So gelingt es die beiden Siliziumkämme reibungsfrei ineinander zu schieben.

4.1.3 Wiederholgenauigkeit des Autokorrelators

Um die Genauigkeit des Verschiebetisches mit dem Autokorrelatoraufbau zu ermitteln, wird unter Verwendung des 532 nm DPSS-Lasers die lineare Autokorrelation auf einer CCD-Kamera gemessen. Das Ergebnis entspricht der in Abbildung 2.11 dargestellten Autokorrelation mit einem unendlich langen Puls, also unendlich langer Kohärenzlänge. In Abbildung 4.3 ist die Messung zu erkennen. Im Teilbild (a) sind vier aufeinanderfolgende Fahrten mit aufgezeichnetem Interferenzkontrast zu erkennen. In diesem Fall wird der Verschiebetisch über seinen gesamten Verfahrensweg von 100 μm gefahren, um dann durch einen Sprung zum Anfangspunkt zurückzukehren und den Scan erneut auszuführen. Der Ablauf wird viermal wiederholt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich zwischen den Messpunkten (blau) und der Referenzkurve (rot) Abweichungen ergeben.

Nach dem Sprung ist der Tisch nicht mehr an derselben Encoderposition wie zuvor, da entweder die Zähne doch nicht ohne Reibung gleiten können oder weil es ein Spiel innerhalb der absoluten Positionierung gibt. Dieser Effekt konnte durch bestmögliche Justage nicht behoben werden. Es wird daher, wie es in Abbildung 4.3 (b) zu sehen ist, von links nach rechts gescannt und dann zurück ohne einen Sprung auszuführen. Sprünge müssen im Interferometeraufbau in jedem Fall vermieden werden. Die große Beschleunigung der Masse der gesamten Einheit führt zu Erschütterungen und wirkt sich negativ auf die absolute Positioniergenauigkeit aus.

Um die Scans mit interferometrischem Kontrast vergleichbar zu machen, werden jeweils nur die Scans in dieselbe Richtung genommen. In Abbildung 4.3 (b) entspricht das z.B. dem zweiten und dem vierten Scan. Hier ist die absolute Positioniergenauigkeit mit ± 30 nm am besten. Diese Genauigkeit ist ausreichend, um dieselbe Oszillation auch bei 160 nm noch mit Sicherheit zu identifizieren.

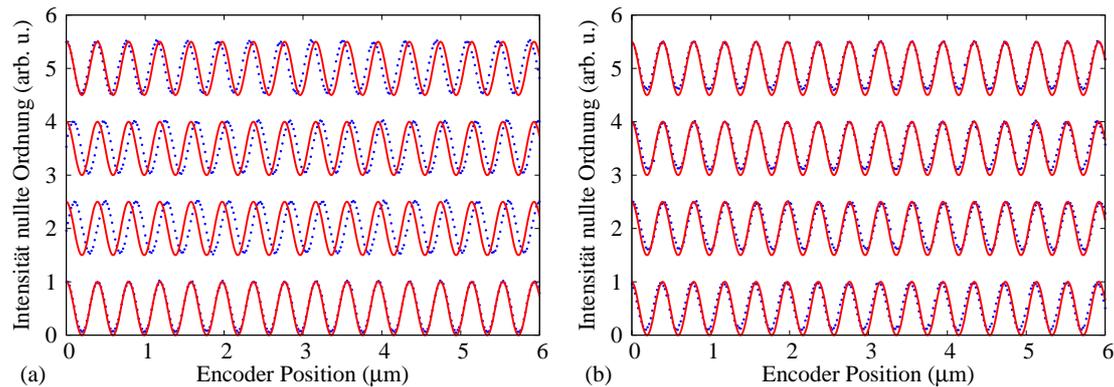


Abbildung 4.3: Messung der linearen interferometrischen Autokorrelation mit einem cw-Laser der Wellenlänge 532 nm. Im Bild (a) wird der selbe Scan immer von links nach rechts gefahren. Das heißt, dass der Verschiebetisch nach Erreichen seines vollen Hubs von 100 μm einen Sprung zurück macht und wieder von links nach rechts fährt. Im Bild (b) wird in Form einer Schleife gescannt, d.h. von links nach rechts im ersten Scan und dann zurück, ohne Sprung. Die blauen Punkte zeigen jeweils die Messung und die rote Kurve eine Referenzoszillation, die in allen vier Scans gleich ist.

4.2 Charakterisierung des Ionenmikroskops

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung des Ionenmikroskops vorgestellt. Es ist im Rahmen dieser Arbeit wesentlich verändert worden und verhält sich daher anders als bei T. Kock [Koc10]. Es wird auf die Bestimmung der bestmöglichen Ortsauflösung, auf die genaue Kalibration der Flugzeit und auf die Vergrößerung eingegangen.

4.2.1 Charakterisierung des Massenspektrometers

Im Abschnitt 3.2.4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Cer:YAG Szintillator eine Abfallzeit von etwa 70 ns besitzt. Der Szintillator führt also dazu, dass jedes Ion auf dem PMT einen Puls mit einer charakteristischen Zeitkonstante von 70 ns erzeugt. Die zeitliche Position des Maximums dieses charakteristischen exponentiellen Verlaufs gegenüber dem Zeitnullpunkt (Trigger aus der Photodiode) wird als Ankunftszeit des Ions genommen. Es ist wichtig zu wissen, welche Atommasse zu welcher Zeit auf dem Detektor auftritt, damit die gewünschte Spezies identifiziert werden kann. Die simulierten Zeiten aus Abschnitt 3.2.3 helfen bei der Identifikation, sind allein jedoch nicht ausreichend. Vielmehr muss die genaue Flugzeit mit bekannten Spezies kalibriert werden. Es findet sich dann die experimentelle Abweichung von der simulierten Flugzeit. Ist die Abweichung von der simulierten Flugzeit eine kontinuierliche Funktion der Flugzeit, so kann sie zur Korrektur der simulierten Zeit benutzt werden um die Masse pro Ladung unbekannter Spezies sehr genau zu identifizieren. In Abbildung 4.4 ist die Abweichung der gemessenen Flugzeit gegenüber der simulierten Flugzeit anhand einiger bekannter Spezies aufgetragen. Die Abweichung zeigt ein lineares Verhalten über die gemessene Flugzeit. Auch wenn der Grund für dieses lineare Verhalten nicht genau bekannt ist, wird es bzgl. seiner Parameter analysiert. Der Offset kann je nach experimentellen Bedingungen (Trigger) variieren. Deswegen wird er in der Grafik 4.4 nicht explizit angegeben. Um den Offset zu bestimmen, ist die Kalibration mit einer bekannten Spezies notwendig und hinreichend.

Um ein Beispiel zu nennen, ergibt sich bei einer zunächst unbekannt gemessenen Spezies mit der Flugzeit $t_{u,\text{mess}} = 4,074 \mu\text{s}$ und einer bekannten Spezies ^{86}Kr bei $6,412 \mu\text{s}$ eine errechnete Abweichung zur simulierten Flugzeit von

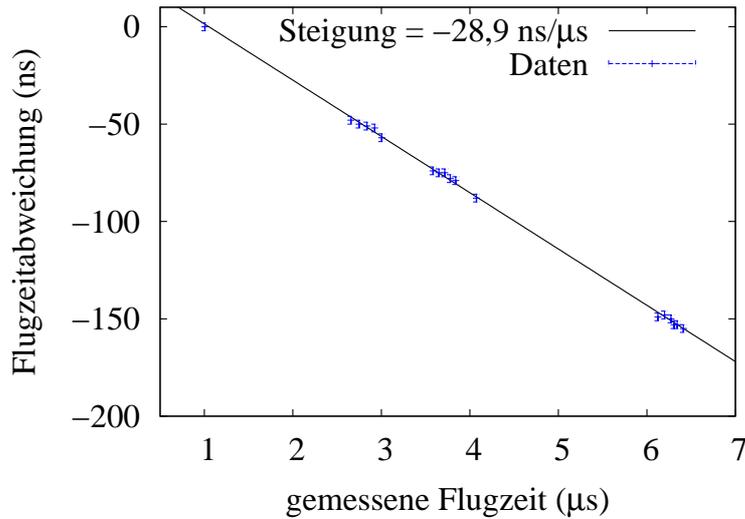


Abbildung 4.4: Abweichung der gemessenen Flugzeit zur simulierten Flugzeit mit Repeller: 10 kV, Linse: 4,7 kV, Zoom: 0 V. Die Auftragung erfolgt gegenüber der gemessenen Flugzeit. Die Abweichung ist mit einer Steigung von $(-28,9 \pm 0,2) \text{ ns}/\mu\text{s}$ linear zur gemessenen Flugzeit. Damit ist eine genaue Kalibrierung der zu erwartenden Flugzeit für jede Spezies möglich.

$$\Delta t = (6,412 \mu\text{s} - 4,074 \mu\text{s}) \cdot -28,9 \text{ ns}/\mu\text{s} = -68 \text{ ns}. \quad (4.1)$$

Die simulierte Flugzeit für ^{86}Kr beträgt $6,166 \mu\text{s}$ (entsprechend Abbildung 3.6). Damit ist die Abweichung zwischen Simulation und Experiment

$$\text{Offset} = (6,412 \mu\text{s} - 6,166 \mu\text{s}) = 246 \text{ ns}. \quad (4.2)$$

Um die unbekannte Spezies einer Atommasse pro Ladung zuzuordnen, ist deren erwartete simulierte Flugzeit $t_{u,\text{sim}}$ zu ermitteln

$$t_{u,\text{sim}} = t_{u,\text{mess}} - \text{Offset} + \Delta t = 3,760 \mu\text{s}. \quad (4.3)$$

Die errechnete, simulierte Flugzeit von $3,760 \mu\text{s}$ entspricht sehr genau einer Atommasse von 32 u. Die tatsächlich simulierte Flugzeit bei einer Masse von 32 u ist $t_{u,\text{sim}} = 3,761 \mu\text{s}$. Die Flugzeiten der Atommassen 31 u oder 33 u weichen etwa 60 ns ab. Die Identifizierung der Masse pro Ladung ist mit Hilfe der Kalibrierung über das gesamte Spektrum auf eine Atommasse sicher. Für die einfache Handhabung kann die Formel (4.3) nach $t_{u,\text{mess}}$ umgestellt und als Liste kalibrierter Flugzeiten dargestellt werden. Die Abweichung zur gemessenen Flugzeit im Ionenmikroskop ist dann $< 3 \text{ ns}$ was für eine Identifikation vollkommen ausreicht. Im Anhang A.4 wird eine Tabelle für den häufig verwendeten Spannungssatz 10 kV am Repeller und 4,7 kV an der Linse angegeben. Für andere Spannungssätze ist die beschriebene Analyse wieder durchzuführen.

4.2.2 Vergrößerung

Zur Bestimmung der Vergrößerung des Ionenmikroskops bei einem bestimmten Spannungssatz wird der Manipulator, an dem das Ionenmikroskop aufgehängt ist, in definierten Schritten senkrecht zur Strahlrichtung bewegt. Bei jeder Position wird das Bild eines Ionenkanals aufgenommen. Werden alle Bilder in der

Software ImageJ überlagert, ergibt sich Grafik 4.5. Vor einer solchen Messung muss die Fokalebene mit Hilfe der Flugzeiten bestimmt werden. Die Ionenkanäle bei verschiedenen Positionen des Manipulators er-

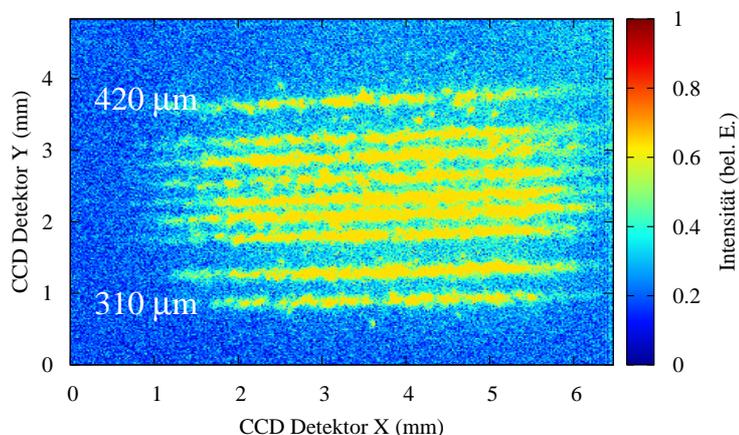


Abbildung 4.5: Messung der Vergrößerung durch Repositionierung des Manipulators und Aufnahme der Bilder des Ionenkanals. Die Änderung der Position des Ionenkanals auf der Kamera im Vergleich zur Verschiebung des Manipulators ergibt die Vergrößerung des Mikroskops. In der Abbildung ist in weiß die Manipulatorposition für die beiden äußersten Kanäle eingetragen.

lauben, unter Verwendung der bekannten Größe des CCD-Chips, die Bestimmung der Vergrößerung des Ionenmikroskops. Die Daten in Abbildung 4.5 zeigen ein Bild mit der Überlagerung mehrerer Ionenkanäle beim verwendeten Spannungssatz von 10 kV am Repeller und 4,7 kV an der Linse. In weiß im Bild ist die Position des Manipulators für die zwei äußersten Kanäle eingetragen. Die Kanäle dazwischen haben nicht den gleichen Abstand, da ungleiche Abstände für den Manipulator gewählt wurden. Aus der Bestimmung der Abstände zwischen den einzelnen Kanälen ergibt sich eine Vergrößerung von

$$V_{\text{mess}} = 27,1 \pm 2,6.$$

Diese liegt sehr nah bei der simulierten Vergrößerung von $V_{\text{theor}} = 28$ (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Maße aller in dieser Arbeit gezeigten Ionenkanäle basieren auf der hier ermittelten Vergrößerung. Wenn eine andere Einstellung verwendet wird, ist dies explizit erwähnt und die Vergrößerung wird dann bei dieser Einstellung gesondert nach derselben Methode bestimmt.

4.2.3 Abbildungseigenschaften und Ortsauflösung

Um die räumliche Auflösung eines optischen Systems zu bestimmen, wird idealerweise die Transferfunktion aus der Abbildung einer Punktquelle (Delta-Funktion im Raum) ermittelt. Die Transferfunktion gibt an, wie die verschiedenen Raumfrequenzkomponenten durch Propagation im optischen System verändert werden. Aus der Transferfunktion des Delta-Impulses kann das optische System charakterisiert und das Bild eines beliebigen Objekts berechnet werden, da im Delta-Impuls alle Frequenzen zu gleichen Anteilen enthalten sind. Für eine detaillierte Erläuterung sei beispielsweise auf Iizuka verwiesen [Iiz08, S. 233ff.]. Aus dieser sehr kurzen Erläuterung ergibt sich unmittelbar das Problem der Erzeugung der Punktquelle oder einer möglichst kleinen Quelle. Da im Ionenmikroskop die durch das Laserlicht erzeugten Ionen abgebildet

werden, ist ein möglichst kleiner Laserfokus zu erzeugen. Die Fokusgröße D_f berechnet sich mit Formel (2.41) zu

$$D_f \approx \frac{4\lambda f}{\pi D}. \quad (4.4)$$

Es ist also hilfreich die Wellenlänge λ und die Fokallänge f klein zu halten. Die Ausleuchtung D bzw. die numerische Apertur $NA \approx D/2f$ soll möglichst groß sein. Dabei muss beachtet werden, dass die Aberrationen des optischen Systems die Fokusgröße nicht negativ beeinflussen dürfen.

Messungen am FEL

Im Rahmen einer Kollaboration mit der Hochschule Koblenz (ReinAhrCampus Remagen) wurde wegen der geringen Aberrationen ein Schwarzschild-Objektiv [BLF⁺06] am freie Elektronen-Laser FLASH eingesetzt, um bei einer Wellenlänge von 13,5 nm mit einer numerischen Apertur von 0,2 einen Fokus mit einer Größe von weit unter einem Mikrometer zu erzeugen. Der Messaufbau besteht lediglich in der Fo-

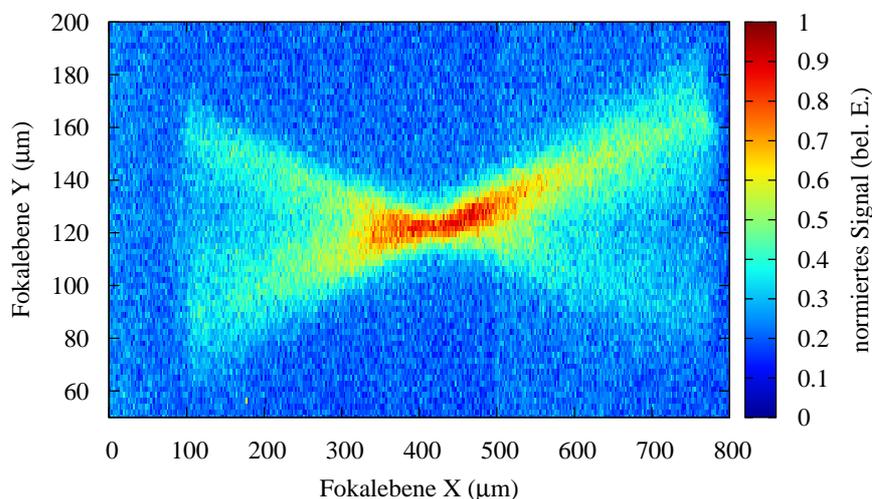


Abbildung 4.6: Darstellung des Fokus des Schwarzschildobjektivs bei 13,5 nm mit Hilfe von Xenon als Targetgas. Dargestellt sind alle erzeugten Ionen unabhängig von der Ladungsstufe. Das Signal ist linear zur Photonmenge, d.h. jedes Ionen wird durch ein Photon von FLASH erzeugt. Das Bild ist aus mehreren integrierten Einzelaufnahmen zusammengesetzt. Es ergibt sich ein Fokusdurchmesser von $D_f \approx 8 \mu\text{m}$.

kussierung des FLASH-Strahls mit Hilfe des Schwarzschild-Objektivs und in der Abbildung des Fokus mit Hilfe des Ionenmikroskops. Ein Messergebnis ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Mit $D_f \approx 8 \mu\text{m}$ ist der Fokus jedoch viel größer als erwartet. Dieser vergleichsweise große Fokus ist auf eine schlechte interne Justage des Schwarzschild-Objektivs zurückzuführen, wie sich später herausstellte. Aufgrund des großen Fokusdurchmessers konnten in diesem Experiment keine nennenswerten nichtlinearen Effekte beobachtet werden. Eine perfekte Justage dieses Objektivs ist sehr schwierig und wird in einer anderen Arbeit behandelt werden [Ewa].

Trotzdem ist die Messung wichtig, da sie interessante Erkenntnisse liefert. Zunächst wird deutlich, dass sich der Strahl auf der Distanz von 100 μm bis 400 μm auf einen Durchmesser von etwa 120 μm verbreitert. Diese Divergenz entspricht einer numerischen Apertur von 0,2 wie sie vom Schwarzschild-Objektiv zu

erwarten ist. Der Lichtfokus wird also mit Hilfe des linearen Ionensignals korrekt abgebildet. Weiterhin ist zu erkennen, dass innerhalb des Öffnungskegels weniger Ionen entstehen. Dies ist aufgrund der Bauweise des Objektivs ebenfalls zu erwarten. Es ist auch zu sehen, dass eine Asymmetrie im Strahlprofil existiert. Es wird daher festgestellt, dass das Ionenmikroskop zur Justage einer Optik verwendet werden kann und dass der Fokus damit nicht invasiv abgebildet wird. Diese Daten helfen das Verhalten des Objektivs besser zu verstehen, auch wenn in diesem Fall nicht der kleinstmögliche Fokus erreicht werden konnte. Experimente dieser Art sind auch in Zukunft geplant.

Weiterhin ist die Auflösung ausreichend um das Experiment durchzuführen, denn aus Abbildung 2.8 ist ersichtlich, dass die ersten Beugungsordnungen einen Abstand von etwa $14\ \mu\text{m}$ vom Zentrum haben. Sie sollten sich daher von der nullten Ordnung trennen lassen.

Um dieses Bild aufzunehmen, wurde die Zoom-Stufe mit einer Spannung von $-2\ \text{kV}$ (Repeller: $4\ \text{kV}$, Linse: $1850\ \text{V}$) verwendet. Die Abbildung 4.6 ist nur aufgrund der hohen Schärfentiefe bei diesem Spannungssatz möglich (vgl. auch Abbildung 3.4). Die rechnerische Auflösung ist in dieser Konfiguration etwa 7 , die tatsächlich gemessene Auflösung liegt bei $V = 8,5 \pm 0,5$. Die Abweichung ist vermutlich auf eine Ungenauigkeit der angelegten und abgelesenen Zoom-Spannung zurückzuführen, da die analoge Anzeige der Spannungsversorgung ein grobes Raster besitzt. Die Funktionalität der Zoom-Stufe ist damit gezeigt. Eine Anwendung bei sehr großen Vergrößerungen war nicht sinnvoll, da kein kleiner Fokus erzeugt werden konnte.

Messungen im Labor

Da während der Messungen am Freie-Elektronen-Laser FLASH im Rahmen dieser Arbeit nicht der gewünschte kleine Fokus erreicht werden konnte, sind die kleinsten gemessenen Ionenkanäle im Labor mit Hilfe eines nichtlinearen Signals entstanden. Es wird die entwickelte Quelle bei $160\ \text{nm}$ benutzt (vgl. Abschnitt 4.3). Zur Erzeugung einer definierten Intensitätsverteilung im Fokus wird das Experiment (vgl. Abbildung 3.1) mit dem Kammspiegel verwendet. Damit ist ein kleinstmöglicher Lichtfokus von ca. $2,5\ \mu\text{m}$ (FWHM) zu erwarten. Die kleine Apertur von $4\ \text{mm}$ im Ionenmikroskop ist dabei der begrenzende Faktor. Die Abbildung 4.7 zeigt drei gemessene Kanäle bei unterschiedlichen Einstellungen des Kammspiegels. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass nicht nur ein Fokus erzeugt wird, sondern drei „parallele Linien“, die zur Kalibration der Abbildung verwendet werden können. Die Abbildung 4.7 (a) zeigt einen Kanal mit einer Breite von

$$D_{\text{Kanal}} = (5 \pm 1)\ \mu\text{m FWHM}.$$

Dieser Wert ist bereits der bestmögliche unter Berücksichtigung der Schärfentiefe, die bei dem hier verwendeten Spannungssatz (Repeller: $10\ \text{kV}$, Linse: $4,7\ \text{kV}$, Zoom: $0\ \text{V}$) zu erwarten ist. Die Simion-Simulation ergibt $5\ \mu\text{m}$ Ionenkanalbreite für diesen Spannungssatz (vgl. blaue Kurve in Abbildung 3.3) für einen Lichtkanal von $2,5\ \mu\text{m}$ Breite.

Für die Messung wurden Krypton-Ionen verwendet, die durch einen Zwei-Photonen-Prozess ionisiert werden (vgl. Abbildung 4.15). Die Ionen können daher nur im intensivsten Bereich des Laserfokus erzeugt werden. Aus diesem Grund könnte der Fokus theoretisch etwas kleiner sein als die erwarteten $5\ \mu\text{m}$. Es ist aber zu beachten, dass bei der Berechnung der Fokusgröße keine sphärische Aberration berücksichtigt wurde. Weiterhin hängt die genaue Breite des Kanals von der Position im Bild ab, an der gemessen wird. Zur Bestimmung des tatsächlichen Laserfokus ist ein lineares Signal, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, sinnvoller, da es die Verteilung des Laserlichts im Fokus direkt repräsentiert.

Die Abbildungen 4.7 (b) und (c) zeigen, dass die Auflösung des Ionenmikroskops ausreicht, um die durch den Kammspiegel erzeugten Beugungsordnungen sicher zu trennen. Die Entfernung der ersten Beugungs-

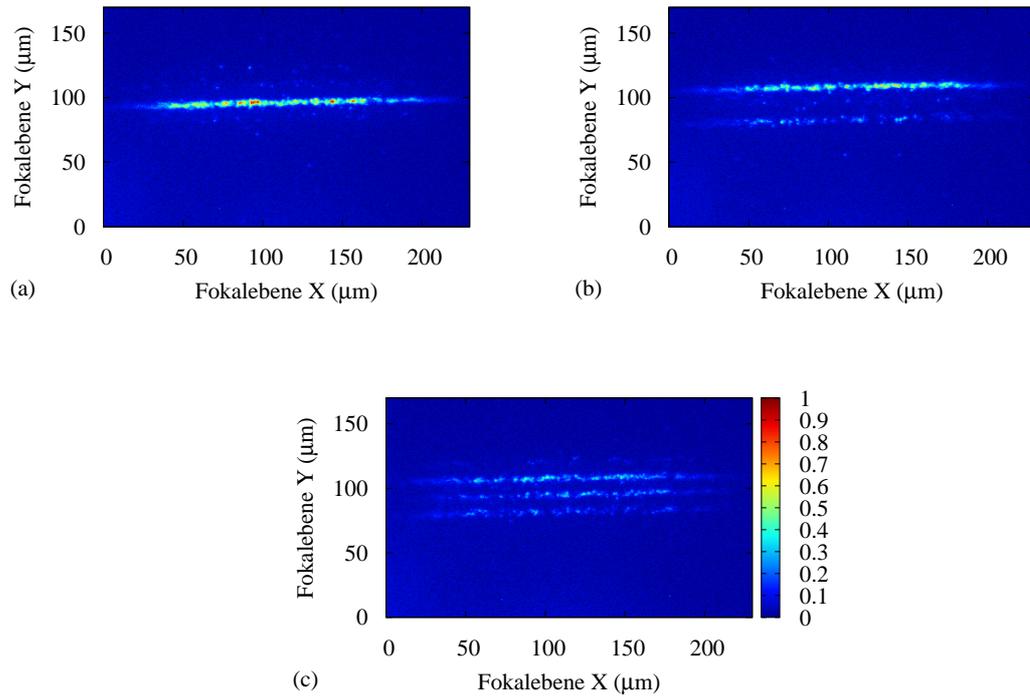


Abbildung 4.7: Darstellung der gemessenen Ionenkanäle auf der Kamera des Ionenmikroskops unter Berücksichtigung der Vergrößerung. Die Bilder sind integriert über 100 Laserpulse und zeigen jeweils die Einstellung optischer Wegunterschied = 0 in (a), optischer Wegunterschied = $\lambda/2$ in (b) und optischer Wegunterschied = $3\lambda/4$ in (c) für den Kamm Spiegel. Die verwendete Wellenlänge ist 160 nm. Die Apertur vor dem Ionenmikroskop besitzt einen Durchmesser von 4 mm. Die jeweils oberen Ionenkanäle in den Teilbildern (b) und (c) sind aufgrund von fertigungsbedingten Ungenauigkeiten im Kamm Spiegel immer etwas intensiver als die unteren Ionenkanäle.

ordnung Δ ergibt sich zu

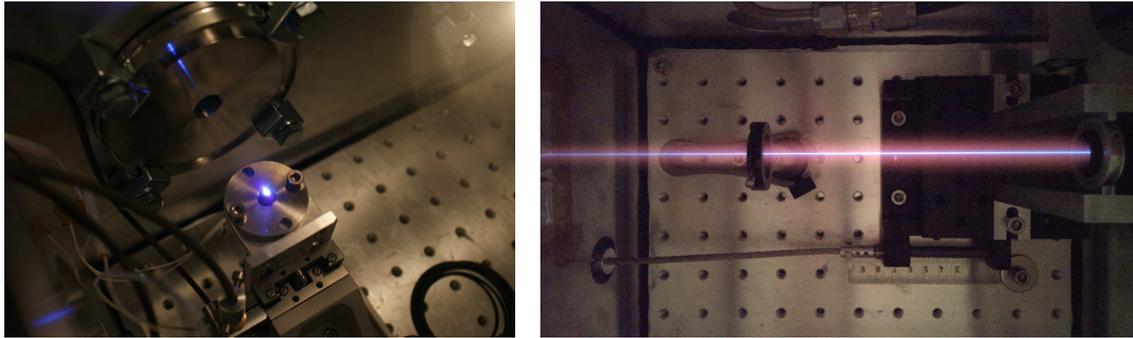
$$\Delta = (13 \pm 1,5) \mu\text{m}$$

und passt damit im Rahmen der Ungenauigkeit zum berechneten Abstand von $\Delta_{\text{theor.}} = 14 \mu\text{m}$. Zur Berechnung siehe Abschnitt 2.2.4.

4.3 Messungen an der LOH-Quelle

In diesem Abschnitt werden charakterisierende Messungen zur Quelle der fünften Harmonischen vorgestellt. Alle hier aufgeführten Messungen sind in Zusammenarbeit mit D. Rompotis durchgeführt worden. Er hat außerdem das Design der gepulsten Gasdüse entworfen und in den Aufbau implementiert. Dadurch war es möglich, die Effizienz der Gaszelle im Vergleich zur Gasdüse zu testen. Genauere Daten zur gepulsten Gasdüse werden in seiner Arbeit zu finden sein.

Die beiden Quellen sind in Abbildung 4.8 im Betrieb zu sehen. Da im Rahmen dieser Arbeit zunächst nur die fünfte Harmonische des Ti:Sa Lasers von Interesse ist, wird die Pulsenergie beider Zellen bei dieser Wellenlänge (160 nm) betrachtet. Es zeigt sich frühzeitig anhand der gemessenen Spektren, dass die Ausgangspulsenergie der Gaszelle bei niedrigen Harmonischen deutlich besser ist. Da die Pulsenergie in



(a)

(b)

Abbildung 4.8: Unbearbeitete Photos der beiden verwendeten Quellen im Betrieb. In (a) ist die gepulste Gasdüse mit Argon (blau) zu sehen, in (b) der Eintritt in die statische Gaszelle mit Xenon (violett) als Arbeitsgas. Die Gaszelle lieferte von beiden Quellen die bessere Leistung in der fünften Harmonischen und wird deshalb in dieser Arbeit genauer behandelt. Das Leuchten um den einlaufenden Strahl in Abbildung (b) entsteht durch Xenon-Atome, die durch IR-Licht oder freie Elektronen angeregt werden und unter Aussendung von Licht wieder in den Grundzustand übergehen.

der fünften Harmonischen der wesentliche Faktor bei der Erzeugung des nichtlinearen Referenzsignals ist, werden im Rahmen dieser Arbeit nur Messungen mit der Gaszelle gezeigt. Anhand von Spektren wird weiterhin die Erzeugung höherer Harmonischer gezeigt und die Cutoff-Energie ermittelt. Das Strahlprofil der hier relevanten fünften Harmonischen und die gemessene Pulsenergie der Quelle bei Variation verschiedener Parameter werden dann diskutiert. Zunächst wird aber der Fokus des infraroten Lichts diskutiert, da dessen Qualität die Erzeugung der Harmonischen maßgeblich beeinflusst.

4.3.1 Fokus des infraroten Lichts in der Harmonischenquelle

In Abbildung 4.9 ist der Fokus in der Harmonischenquelle dargestellt. Er wurde auf dem Strahlmonitor (CCD-Kamera) gemessen (vgl. Abbildung 3.1 rechts). Der Fokusbereich ist etwa $400 \mu\text{m}$ FWHM. Der Strahlmonitor ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Justage der Quelle. Der Astigmatismus aufgrund des verwendeten Fokussierspiegels, der unter einem Winkel $\neq 90^\circ$ getroffen wird, ist vernachlässigbar.

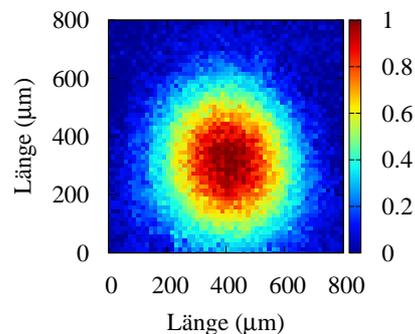


Abbildung 4.9: Fokus des infraroten Lichts in der Harmonischenquelle abgebildet auf den Strahlmonitor (CCD-Kamera). Der Strahlmonitor wird benutzt um die Position des Fokus einzujustieren. Der Fokus ist ein wenig astigmatisch, da der Fokussierspiegel unter einem Winkel $\neq 90^\circ$ getroffen wird.

4.3.2 Spektren niedriger Harmonischer

Um einen Eindruck von den erzeugten niedrigen Harmonischen zu gewinnen, wird das Spektrometer mit dem Aluminiumgitter benutzt. Um die höheren Harmonischen zu eliminieren, wird ein 0,5 mm MgF_2 -Filter (Korth-Kristalle GmbH) vor dem Schlitz platziert. Für eine genaue Erläuterung und Kalibration des Detektors wird auf [Kar13] verwiesen.

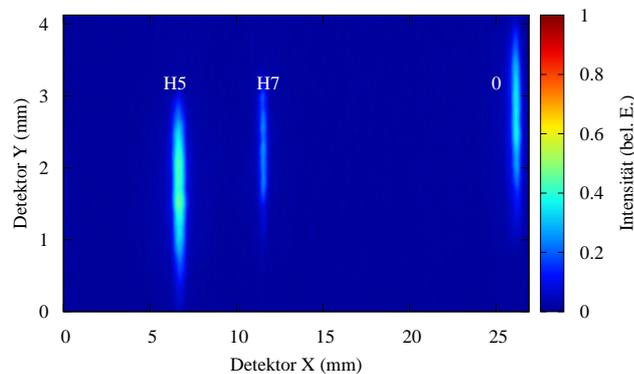


Abbildung 4.10: Spektrum der niedrigen Harmonischen beim maximal möglichen Druck unter Verwendung eines 0,5 mm MgF_2 -Filters. Es sind deutlich die fünfte und die siebte Harmonische zu sehen. Die nullte Beugungsordnung befindet sich rechts im Bild. Die verwendeten Parameter sind 100 ms Belichtung; Spannungen: Detektor 3 kV, MCP 750 V; Laser: 15 mJ.

In Abbildung 4.10 findet sich eine intensive fünfte Harmonische (H5) und eine schwächere siebte Harmonische ($\lambda(H7) = 114 \text{ nm}$). Die Intensität der fünften Harmonischen steigt mit dem Druck. Eine genauere Analyse der Druckabhängigkeit findet sich in Kapitel 4.3.4. Die Sichtbarkeit der siebten Harmonischen ist hier erstaunlich, da sich die Absorptionskante von MgF_2 bei 113,7 nm befindet und die Transmission dort höchstens wenige Prozent betragen kann [LSCB83, WMA67]. Genaue Daten zur Transmission von MgF_2 sind leider nicht verfügbar. Die deutliche Sichtbarkeit deutet aber auf eine sehr intensive siebte Harmonische hin.

4.3.3 Spektren höherer Harmonischer

Um die höheren Harmonischen zu detektieren, steht ein Gold-Gitter mit hoher Dispersion zur Verfügung. Die Kalibration wird wieder von F. Karimi genommen [Kar13]. Es zeigen sich in Abbildung 4.11, wie erwartet, die ungeraden Harmonischen des Ti:Sa Lasers. Die Cutoff-Energie befindet sich bei etwa 42 eV und liegt unter dem erwarteten Wert von 55 eV (siehe Abschnitt 3.3). Der Grund dafür ist in der geringeren Pulsenergie der Laserpulse zu suchen. Die erwarteten 15 mJ konnten nicht erreicht werden und es muss davon ausgegangen werden, dass, aufgrund von Verlusten auf den Spiegeln, nicht die gesamte Pulsenergie im Fokus zur Verfügung steht. Das Einfügen eines Aluminiumfilters vor dem Spektrometerschlitz führt zur Abschwächung aller Harmonischen und dem Eliminieren aller Strahlung $< H15$. Prinzipiell sollten auch H13 und H11 den Aluminiumfilter zum Teil passieren können. Sie sind aber scheinbar zu schwach dafür oder die Oxide auf beiden Seiten des Filters reduzieren die Transmission so stark [Kar13, S. 47], dass sie nicht mehr sichtbar sind. Ein bemerkenswerter Effekt ist das Verhalten der hohen Harmonischen unter Reduzierung des Zelldrucks. Hier ist das erwartete Zusammenspiel von Phasenanpassung und Reabsorption

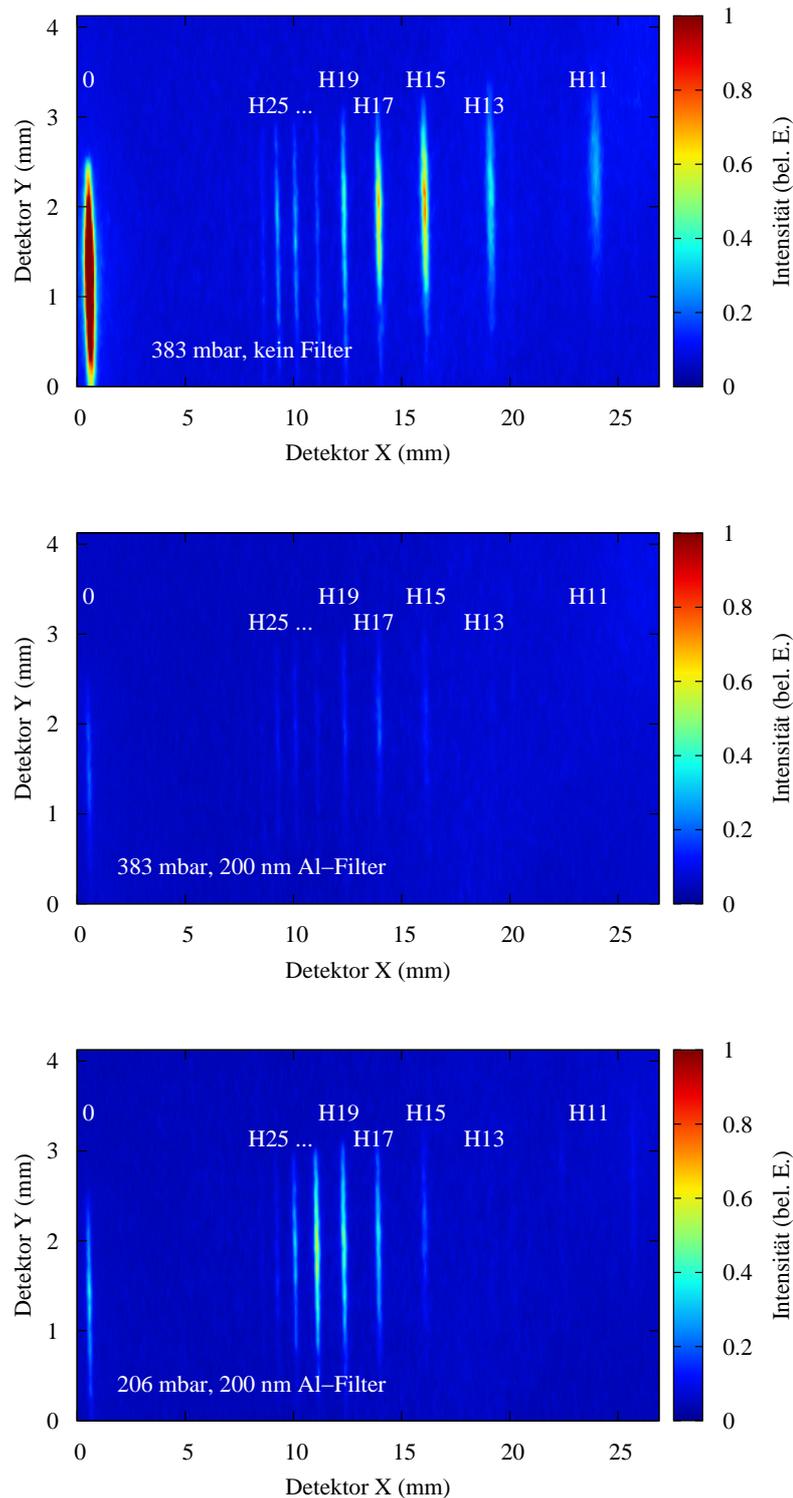


Abbildung 4.11: Spektrum der höheren Harmonischen mit und ohne Aluminiumfilter bei unterschiedlichem Druck. Bei hohem Druck sind die höheren Harmonischen mit Aluminiumfilter schwach. Wird der Druck verringert, werden sie stärker. Dieser Effekt ist konträr zu den Beobachtungen bei niedrigen Harmonischen und ist auf Reabsorption zurückzuführen. Die Intensitätsskala ist in allen drei Bildern gleich und entspricht der Detektorhelligkeit. Die Parameter sind 100 ms Belichtung; Spannungen: Detektor 3 kV, MCP 950 V; Laser: 14 mJ.

zu beobachten (siehe Bilder in der Mitte und unten in Abbildung 4.11). Eine Reduzierung des Drucks führt zur besseren Phasen Anpassung für die jeweiligen Harmonischen und dadurch zu einer Erhöhung der Ausgangsenergie. Gleichzeitig reduziert sich die Reabsorption der entsprechenden Strahlung im Gas. Dies steht experimentell im Kontrast zu den Beobachtungen der niedrigen Harmonischen, wo dieses Verhalten bei den verwendeten Einstellungen (Arbeitsgas Argon, 5 cm lange Gaszelle, Eingangsapertur voll geöffnet) nicht beobachtet werden konnte. Stattdessen bedeutet dort mehr Gasdruck mehr Ausgangsleistung. Dies ist entgegen der Erwartung, nach der es auch hier einen erreichbaren Phasen Anpassungsdruck gibt.

Das Verhalten der höheren Harmonischen entspricht damit den Erwartungen an die Quelle. Genaue Leistungsmessungen der einzelnen Harmonischen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Es ist aber gezeigt, dass Experimente im Wellenlängenbereich $< H_{27}$ (30 nm) mit dieser Quelle unter Verwendung entsprechender Filter prinzipiell möglich sind.

4.3.4 Leistungsmessung niedriger Harmonischer

Die Beobachtung, dass die fünfte Harmonische mit zunehmendem Zelldruck intensiver erscheint, soll experimentell quantifiziert werden. Es wird dazu der Aufbau zur Pulsenergiemessung mit der Photodiode (Abschnitt 3.3.4) verwendet. Die Fläche unter dem Diodensignal wird auf dem Oszilloskop (Lecroy Waverunner 204 Xi) jeweils über 200 Pulse gemittelt und dann mit Formel (3.11) in eine Pulsenergie umgerechnet. Der gemessene Untergrund durch infrarotes Licht wird vorher abgezogen. Er liegt bei etwa 1/10 der maximalen Signalhöhe (etwa 80-140 nVs auf dem Oszilloskop). In Abbildung 4.12 werden Messungen

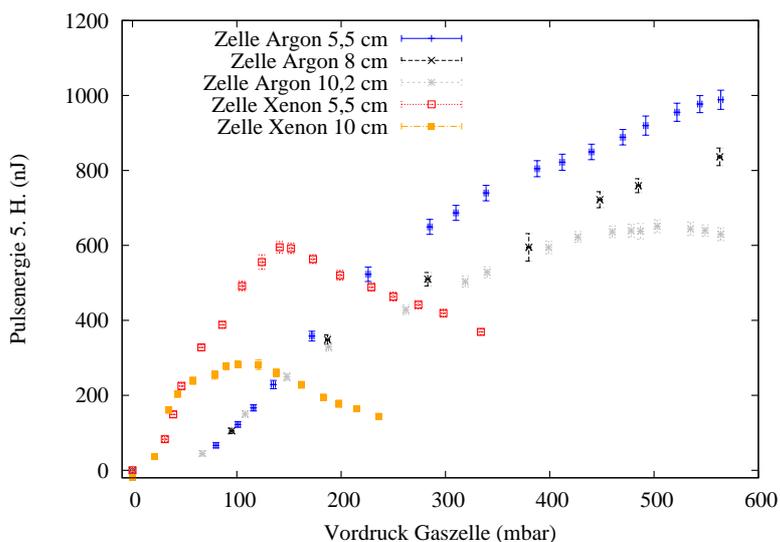


Abbildung 4.12: Messung der Ausgangspulsenergie der Quelle in Abhängigkeit der Zelllänge und des Zelldrucks. Die Messung wurde mit Xenon und Argon durchgeführt. Die angegebene Skala für die Pulsenergie berücksichtigt bereits die Reflektivität des Messaufbaus von 29 % (vgl. Abschnitt 3.3.4). Die Zahlenwerte beschreiben daher die am Ausgang der Quelle erzeugte Pulsenergie.

mit verschiedenen Zellparametern und Gasen gezeigt. Die Messungen mit Xenon zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei einem, von der Zellenlänge abhängigen, Zelldruck. Je kleiner die Zelllänge, desto höher ist dieser Druck. Ein Maximum ist aufgrund der Phasen Anpassung zu erwarten. Bei kurzen Zellen im Vergleich zum konfokalen Parameter (siehe Abschnitt 2.5.2) sollte sich dieser Druck nicht ändern. Bei diesem Druck sollte außerdem die Erzeugungseffizienz mit der Länge der Zelle steigen, da mehr Medium zur Verfügung

steht. Es wird aber festgestellt, dass die Effizienz mit noch längeren Zellen weiter abnimmt. So ist bei einer 25 cm langen Zelle mit Xenon das Maximum der Ausgangspulsenergie bei etwa 140 nJ. Dieses Verhalten ist aus der entwickelten Theorie zunächst nicht erklärbar.

Bei Argon zeigt sich ein ähnliches Verhalten, jedoch insgesamt bei höheren Drücken, höheren Ausgangsleistungen der Zelle und längerer Zelle. Die Messung bei einer 10 cm langen Zelle zeigt ein Maximum bei einem sehr hohen Vordruck von etwa 500 mbar. Bei kürzeren Zellen kann dieses Maximum nicht erreicht werden, da die Pumpleistung der Turbopumpe nicht weiter erhöht werden kann.

Mit Krypton wurden anfänglich ebenfalls Messungen durchgeführt. Es zeigte sich ein Maximum bei einem höheren Druck als bei Xenon und bei einem niedrigeren Druck, verglichen mit Argon. Die maximale Ausgangsleistung ist besser als bei Xenon und schlechter als bei Argon.

Es scheint sinnvoll die Zelle weiter zu verkürzen, ggf. das Gas Neon zu verwenden und eine stärkere Turbopumpe zu verwenden, um eine höhere Ausgangspulsenergie der Zelle zu erreichen. Die absolute Spitzenausgangsenergie von 1 μJ ist bereits groß, verglichen mit anderen Veröffentlichungen [BGN11, HSS13]. Sie ist jedoch klein gegenüber den Werten von Takahashi [TNM02], der in höheren Harmonischen sieben mal mehr Ausgangsenergie erzielt.

Die genannten Maßnahmen sind unter diesem Aspekt wenig sinnvoll, denn hierbei ist kein Faktor sieben oder mehr zu erwarten. Es bleibt daher die Frage, warum die Zelle nicht das erwartete Verhalten zeigt. Erwartet wäre ein bestimmter Phasen Anpassungsdruck und aufgrund der langen Fokallänge ein Anwachsen der Ausgangsenergie mit längerer Zelle. Die Reabsorption im Gas wird aus den in Abschnitt 2.5.2 diskutierten Gründen ausgeschlossen.

Eine Idee für ein mögliches Problem beim Vergleich von Theorie und Experiment gibt Abbildung 4.8 (b). Das Foto ist bei hohem Druck aufgenommen und zeigt einen deutlichen Laserkanal im Arbeitsgas Xenon. Die Ausgangsleistung der Zelle ist bei diesem hohen Druck sehr schlecht (vgl. Abbildung 4.12). Die gemessene Zelllänge berücksichtigt diesen Kanal vor der Zelle nicht. Es wird fälschlicherweise davon ausgegangen, dass dort Vakuum herrscht. Die tatsächliche Zelle ist daher länger, als in den Graphen angegeben wird, wobei die reale Länge unbekannt ist. Das ist für die Pulsenergie auf den ersten Blick positiv, denn es wird bei längerer Zelle eine größere Pulsenergie erwartet. Aufgrund der Fokalgeometrie spielen aber bei so einem langen Laserkanal auch Lichtanteile außerhalb der optischen Achse eine Rolle (off-axis phasematching). Diese können negativ zur Ausgangsleistung der Zelle beitragen. Ein weiterer zu erwähnender Punkt ist die Position des Fokus gegenüber der Zelle. Die Position des Fokus wird an Luft so eingestellt, dass er sich in der Zelle befindet. Das muss bei geringen Drücken nicht mehr gegeben sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht die Fokusposition besser einzustellen, jedoch ohne Erfolg. Es wäre eine systematische Studie zur Optimierung der Fokusposition notwendig. Ferner ist die Abgrenzung der Zelle durch die laserinduzierten Löcher in den Folien zu überdenken. Durch dünne Röhren am Anfang und Ende der Zelle könnte eine bessere Begrenzung erreicht werden. Ob diese Maßnahmen sinnvoll sind, bleibt aber offen. Die erreichte Ausgangspulsenergie von 1 μJ kann daher ggf. noch erhöht werden.

4.3.5 Strahlprofil der fünften Harmonischen

Das Strahlprofil der fünften Harmonischen ist ein wichtiger Parameter der Quelle, da das Licht im Experiment fokussiert werden muss. Dort ist es wichtig einen kleinstmöglichen Fokus zu erzeugen, um eine hohe Leistungsdichte zu erzielen. Diese hohe Leistungsdichte ist zur Erzeugung des nichtlinearen Signals notwendig. Die Leistungsdichte in der Quelle beeinflusst daher direkt das experimentelle Signal-Rausch-Verhältnis. In Abbildung 4.13 ist das Strahlprofil der fünften Harmonischen bei zwei verschiedenen Drücken zu sehen. Die Bilder sind mit dem Detektor im Spektrometer (Photonis APD 1 PS 25/12/10/12 D 40:1 P43) aufgenommen. Bei niedrigem Druck ist das Strahlprofil in beide Achsen in guter Näherung gauß-

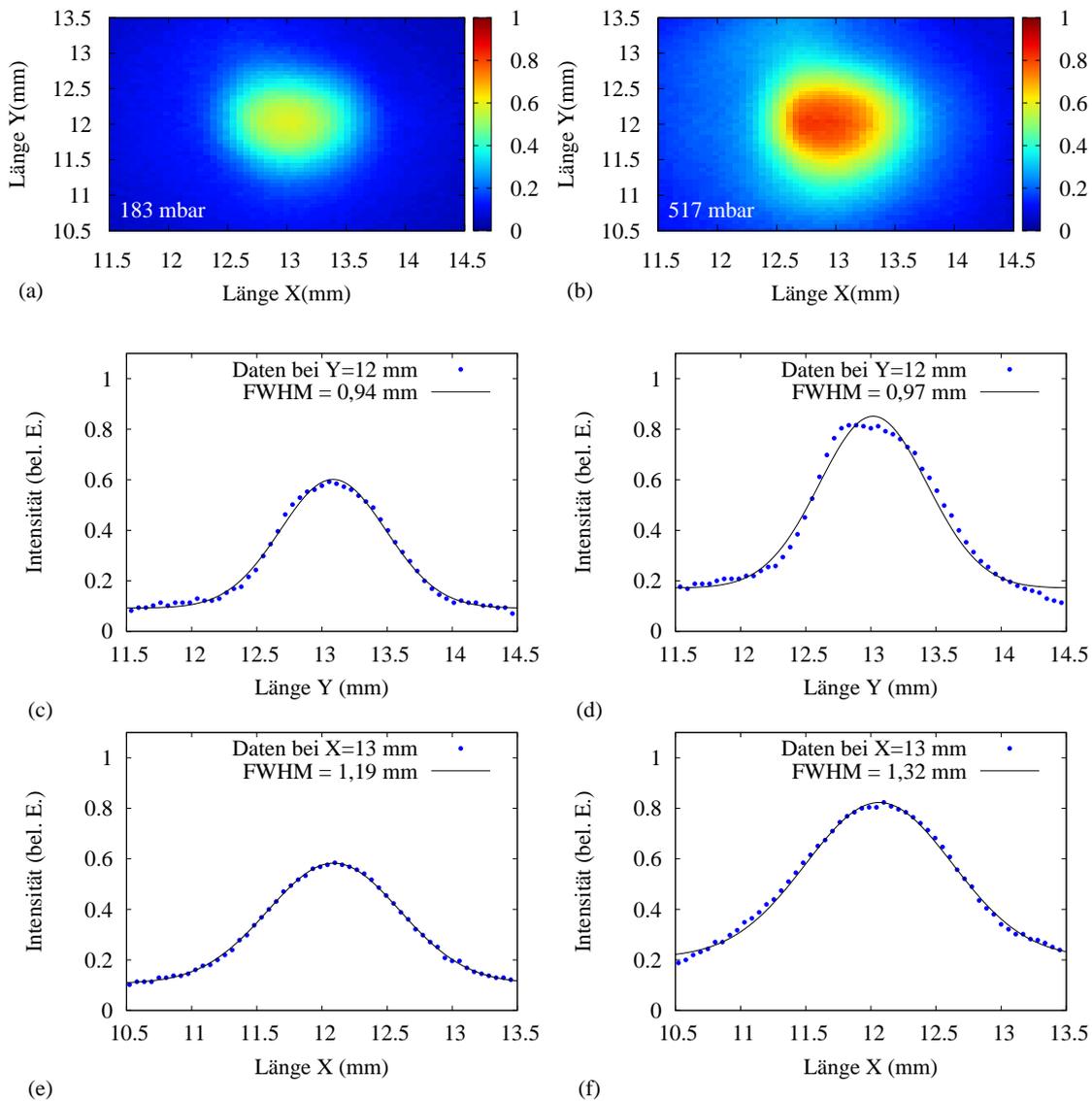


Abbildung 4.13: Strahlprofil der fünften Harmonischen auf dem Detektor (Photonis APD 1 PS 25/12/10/12 D 40:1 P43). Die Bilder (a), (c) und (e) zeigen das Strahlprofil, sowie Schnitte entlang der Mitten für einen angezeigten Druck vor der Quelle von 183 mbar. Die Bilder (b), (d) und (f) sind korrespondierend für einen Druck von 517 mbar. Zu beachten ist, dass der hier angegebene Druck nicht dem Druck innerhalb der Gaszelle entspricht.

förmig (siehe Teilbilder (c) und (e)). Bei höherem Druck und mit höherer Leistung weicht das Strahlprofil mehr von der Gaußform ab und es bildet sich eine leichte horizontale Asymmetrie aus. Weiterhin wird die Divergenz etwas größer. Dennoch bleibt das Strahlprofil in sehr guter Näherung gaußförmig. Mehr Druck als in Abbildung 4.13 (b) kann aufgrund der limitierten Pumpleistung (3 A an Pfeiffer, SplitFlow 310) in der Harmonischenquelle nicht benutzt werden. Die Länge bis zum Detektor beträgt 2,9 m. Daraus ergibt sich eine maximale horizontale Divergenz von

$$\alpha = \frac{1,32 \text{ m}}{2,9 \text{ m}} \cdot 10^{-3} = 0,45 \text{ mrad.}$$

Dieser Wert erscheint klein, aber nicht unmöglich für eine lange Quelle [LKH⁺02]. Die Divergenz der Grundwelle ist mit den Daten aus Abschnitt 3.3 mit einem FWHM-Strahldurchmesser von 7,64 mm und einer Fokussierung von 5 m etwa 3,4-mal so groß. Die kleine Divergenz ist hier vorteilhaft, wenn nicht gar notwendig, da die kleine Apertur (4 mm) des Ionenmikroskops den maximalen Strahldurchmesser im Experiment stark begrenzt. Wäre die Divergenz größer, könnte ein Teil des Lichts nicht verwendet werden. Der Abstand von der Quelle zum Experiment beträgt etwa 4,5 m und damit ist die Strahlgröße am Ionenmikroskop etwa 2 mm FWHM. Es ist hiermit möglich die gesamte Energie im Strahl auf den Fokussierspiegel zu transportieren. Das hier gezeigte Strahlprofil und die Divergenz hängen auch vom Abstand des Fokussierspiegels zur Quelle, von der Einstellung der Eingangsapertur und vom Druck ab. Die in Abbildung 4.13 (b) gezeigte Einstellung ist die im Experiment verwendete.

4.4 Pulsdauermessungen mit Hilfe des reflektiven Wellenfrontteilers

In diesem Abschnitt wird erklärt, wie aus den Ausgangsdaten die Pulsdauer ermittelt wird. Dazu wird der Weg für die Analyse der TOF-Spektren vorgestellt. Weiterhin werden Probleme und Ursachen für Ungenauigkeiten erwähnt.

4.4.1 Ausgangsdaten

Die Grundlage aller Experimente bildet das Signal des Photomultipliers nach einem Laserpuls, das aus dem Licht des Cer:YAG Schirms (siehe Abschnitt 3.2.4) resultiert. Das Photomultiplier-Signal wird auf einem digitalen Speicheroszilloskop (Lecroy Waverunner 204 Xi) dargestellt. Abbildung 4.14 zeigt sowohl

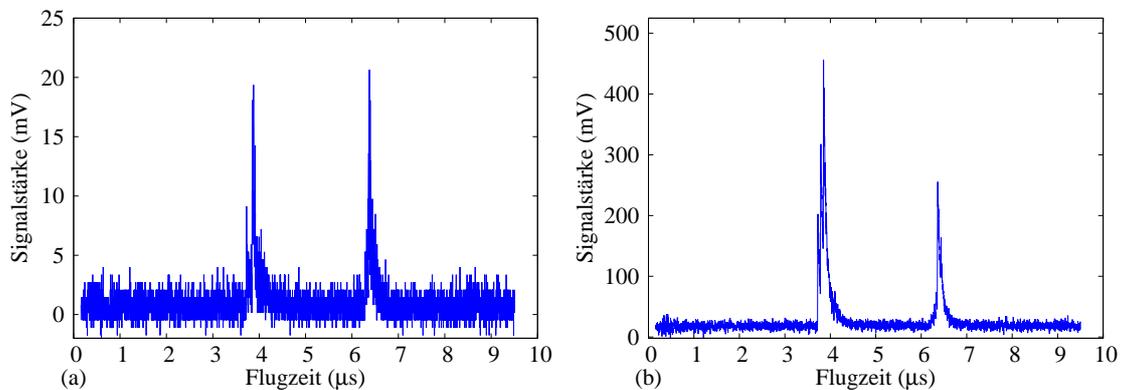


Abbildung 4.14: Flugzeitspektrum nach einem einzelnen Laserschuss (a), aufgenommen mit einem Digitaloszilloskop. Dargestellt ist das Signal das durch den Photomultiplier erzeugt wird. Die Verstärkungsspannung des Photomultipliers hier ist 0,7 V. In (b) ist dasselbe Signal, summiert über 25 Laserpulse im Sequenzmodus des Oszilloskops, zu sehen. Die Daten aus Abbildung (b) bilden die Grundlage für einen Datenpunkt.

das Einzelschusspektrum als auch das Spektrum nach einer Mittelung über 25 Pulse. Zu erkennen ist ein leichtes Rauschen zur Ankunftszeit des Lasers, bei etwa 0 µs, was vermutlich durch die Pockelszellen verursacht wird, sowie die Signale von Ethylen bei etwa 4 µs und von Krypton bei etwa 6,5 µs. Alle

Verunreinigungen in der Kammer sind vernachlässigbar, da sie nicht aus der Düse kommen und damit zur Zeit des Pulses nur einen verschwindend geringen Anteil der Zielmoleküle ausmachen.

Zur Analyse wird die Spur 4.14 (b) herangezogen. Das Signal wird daher über eine gewisse Anzahl Laserpulse summiert, um einerseits Schwankungen in der Laserintensität auszugleichen und andererseits genug Ionen zu bekommen, so dass die Zählstatistik nicht mehr relevant ist und die Anzahl der aufgenommenen Ionen sehr viel größer als eins ist.

4.4.2 Pulsdauer der fünften Harmonischen

Um sicherzustellen, dass die Krypton-Ionen wirklich ein nichtlineares Signal zweiter Ordnung darstellen, muss deren Häufigkeit in Abhängigkeit der Pulsenergie gemessen werden. Hierbei darf die Pulsdauer nicht verändert werden, da sonst die Messung verfälscht würde.

Um das zu gewährleisten, wird eine $\lambda/2$ -Platte vor den Kompressor des Lasers gestellt und nach Bedarf geregelt, um die Laserausgangsleistung zu variieren, ohne die Pulsdauer des Lasers zu beeinflussen. Diese Methode hat neben anderen Methoden, wie z.B. der Variation des Gasdrucks der Harmonischen-Quelle den Vorteil, dass die Erzeugungparameter in der Quelle konstant gehalten werden können. Das verspricht eine stabile Pulsdauer.

Die Energiemessung der Harmonischen erfolgt mit der kalibrierten XUV-Photodiode (IRD AXUV100) unter Abzug des Infrarot-Hintergrunds. Abbildung 4.15 zeigt eine Messung des Krypton-Signals am Photomultiplier mit dem Oszilloskop in Abhängigkeit der Pulsenergie der fünften Harmonischen.

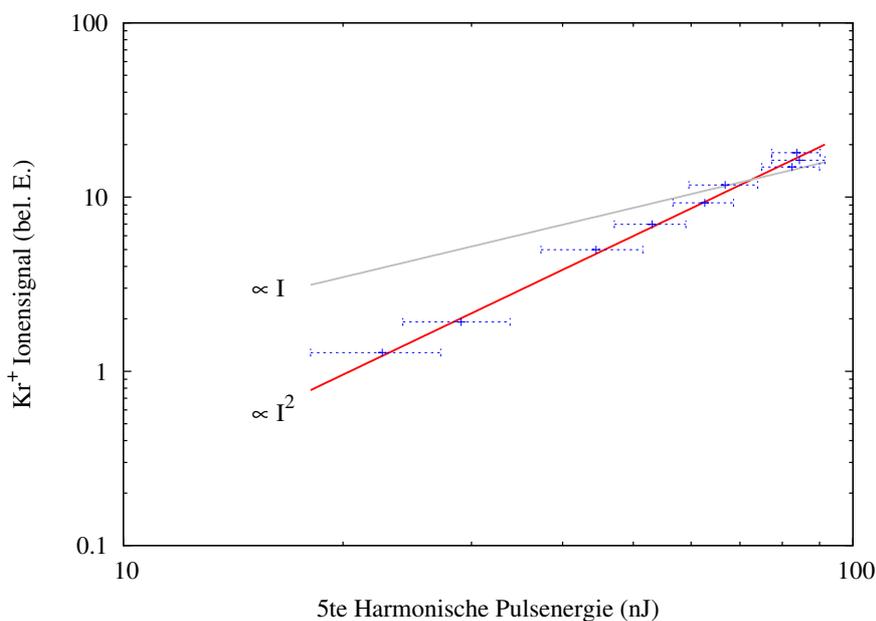


Abbildung 4.15: Abhängigkeit des Krypton-Signals (gemessen mit dem Photomultiplier) von der Pulsenergie der fünften Harmonischen (gemessen mit der kalibrierten XUV-Photodiode). Die Messung zeigt eine Nichtlinearität von 2, die für die Pulsdauerermessung erforderlich ist. Der genaue Wert des Anstiegs ist $a = 1,89 \pm 0,14$. Hiermit werden die Messungen von Descamps et al. [DRD⁺01] bestätigt.

Der Ermittelte Anstieg von

$$a = 1,89 \pm 0,14$$

spiegelt sehr gut die erforderliche Nichtlinearität von 2 wider und bestätigt damit die Messungen von Descamps et al. [DRD⁺01]. Damit ist sichergestellt, dass Krypton-Ionen als Referenzsignal zur Messung der Pulsdauer geeignet sind.

Für die Bestimmung der Pulsdauer wird die maximal mögliche Pulsenergie im Laser benötigt, da der gesamte Prozess der Erzeugung der fünften Harmonischen und der Erzeugung der Krypton-Ionen stark nicht-linear ist. Es wird daher die maximal erzielbare Intensität ohne $\lambda/2$ -Platte benutzt, um Krypton-Ionen zu erzeugen. Das gemessene Signal wird dann wie in Abbildung 4.14 über eine gewisse Anzahl Pulse gemittelt um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Die Fläche unter dem Krypton-Ionen-Signal wird vom Untergrund für jeden Datenpunkt abgezogen und in Abhängigkeit des optischen Wegunterschieds beider Teilstrahlen in Femtosekunden (fs) in Abbildung 4.16 dargestellt.

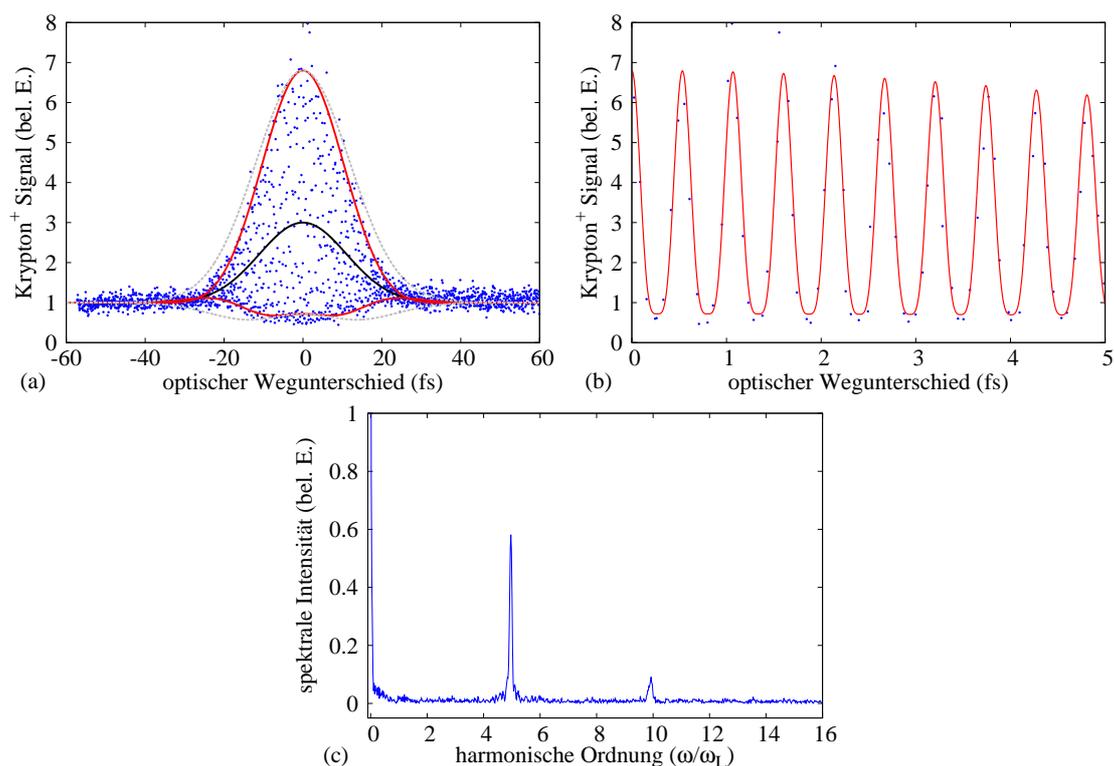


Abbildung 4.16: Autokorrelationsspur eines Pulses mit einer Pulsdauer von $(18,4 \pm 0,7)$ fs FWHM und einem Chirp von $|A| = (4, 4 \pm 0, 5) \cdot 10^{-3}$ rad/fs² in (a). Die Detailansicht mit der Auflösung der einzelnen Oszillationen wird in (b) und das zugehörige Spektrum in (c) dargestellt. Jeder Datenpunkt entsteht durch Mittelung über 25 Laserpulse.

Aus Kapitel 2 ist bekannt, dass das Signal in Abhängigkeit des optischen Wegunterschieds beider Teilstrahlen einer interferometrischen Autokorrelation entsprechen muss. In Abbildung 4.16 (a) zeigt sich, dass die Daten qualitativ der erwarteten Autokorrelationsspur folgen. In Abbildung 4.16 (b) sind deutlich die Oszillationen des Signals mit dem optischen Wegunterschied zu erkennen. Grafik 4.16 (c) zeigt die Fourieranalyse des Signals aus (a), aufgetragen über die Frequenz der infraroten Grundwelle. Es sind die erwarteten Frequenzkomponenten beim fünffachen und zehnfachen der Grundwelle des Lasers (ω_L) zu erkennen. Diese Signatur zeigt deutlich die nichtlineare interferometrische Autokorrelation in der fünften Harmonischen, wie sie nach Gleichung (2.16) erwartet wird. Wichtig ist, dass die in Gleichung (2.16) angegebene Frequenz ω_0 hier der fünften Harmonischen der Grundwelle des Lasers ω_L entspricht. Die Frequenzkompo-

nente $2 \cdot \omega_0$ ist also gleichbedeutend mit $10 \cdot \omega_L$.

Die Pulsdauer, der Chirp und die Fehler der jeweiligen Werte werden mit der Formel der Einhüllenden der Autokorrelationsspur

$$\text{FRIAC}_{\text{env}}^{\text{Gauss}}(\tau) \propto 1 + 2 \text{IAC}^{\text{Gauss}}(\tau) \pm S_1 \cdot F_1^{\text{Gauss}}(\tau) + S_3 \cdot F_2^{\text{Gauss}}(\tau) \quad (4.5)$$

mit

$$\text{IAC}^{\text{Gauss}}(\tau) = \exp\left(\frac{-\tau^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.6)$$

$$F_1^{\text{Gauss}}(\tau) = \exp\left(\frac{-(3 + 4A^2\sigma^4)\tau^2}{8\sigma^2}\right) \cdot \cos\left(\frac{A\tau^2}{2}\right) \quad (4.7)$$

$$F_2^{\text{Gauss}}(\tau) = \exp\left(\frac{-(1 + 4A^2\sigma^4)\tau^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.8)$$

ermittelt. Diese Formel ergibt sich, wenn in Gleichung (2.16) ein Gaußpuls mit der Breite σ mit linearem Chirp A eingesetzt und die obere (Vorzeichen +) und untere (Vorzeichen -) Einhüllende herausgerechnet werden. Dies geschieht durch das Weglassen der Terme $\cos(\omega_0\tau)$ und $\cos(2\omega_0\tau)$ wobei sichergestellt sein muss, dass der Term $\cos(A\tau^2/2)$ nicht schneller oszilliert als $\cos(\omega_0\tau)$. Das elektrische Feld in Gleichung (2.16) ist in diesem Fall

$$a(t) = e^{-t^2/2\sigma^2} \cdot e^{jAt^2}. \quad (4.9)$$

Ein Chirp höherer Ordnung wird hierbei vernachlässigt. Für eine genauere Analyse zum Chirp in der interferometrischen Autokorrelation sei auf Diels et al. verwiesen [DFMS85]. Die Formel (4.5) ist invariant unter Änderung des Vorzeichens von A . Das Vorzeichen des Chirp kann daher mit der nichtlinearen interferometrischen Autokorrelation zweiter Ordnung nicht ermittelt werden.

Zur Ermittlung der Pulsdauer wird zunächst nur die $0\omega_L$ -Komponente aus dem Signal herausgefiltert, indem ein Tiefpass bis $1\omega_L$ angewendet wird. Das Ergebnis wird an eine Gaußkurve angepasst und ergibt eine Pulsdauer von $\tau_{\text{FWHM}} = 18,5$ fs. Das Anwenden eines Tiefpassfilters entspricht der Berechnung der intensiometrischen Autokorrelation in Gleichung (4.5) und ist äquivalent zum Term $1 + 2 \text{IAC}^{\text{Gauss}}(\tau)$. Die intensiometrische Autokorrelation mit dieser Pulsdauer ist in Grafik 4.16 (a) in schwarz dargestellt.

Den Einhüllenden der $5\omega_L$ Grundwelle $F_1^{\text{Gauss}}(\tau)$ und der $10\omega_L$ Oberwelle $F_2^{\text{Gauss}}(\tau)$ werden die Faktoren S_1 und S_3 vorangestellt. Sie stellen die Sichtbarkeit der jeweiligen Terme im Experiment dar und wären für ein perfektes Michelson-Interferometer beide gleich 1 [MSM03]. Im realen Experiment können sich Abweichungen aufgrund von Justagefehlern oder Fertigungsungenauigkeiten in den Kammspiegeln ergeben. Für einen zweigeteilten Spiegel wäre $S_3 = 0$ und der Term damit nicht sichtbar. In der Sichtbarkeit der $10\omega_L$ -Oberwelle besteht eine wesentliche Neuerung der hier vorgestellten Technik im Vergleich zu den, in der Literatur beschriebenen, Experimenten mit zweigeteilten Spiegeln. Die Parameter S_i sind im folgenden Vorgehen Fit-Parameter, da sie nicht bekannt sind.

Mit der, aus der intensiometrischen Autokorrelation ermittelten, Pulsdauer als Startwert zur schnelleren Konvergenz wird eine „Kleinste-Quadrate“ Anpassung der oberen und unteren Einhüllenden der Messdaten unter Variation aller Parameter durchgeführt. Um die obere und untere Einhüllende der gemessenen Autokorrelationsspur zu erhalten, werden mit einem einfachen Matlab-Skript die jeweiligen Extrema für jede Oszillationsperiode bestimmt. Die variierten Parameter sind die Pulsdauer σ , der Chirp A , die Sichtbarkeit der $5\omega_L$ Grundwelle S_1 und die Sichtbarkeit der $10\omega_L$ Oberwelle S_3 .

Für die hier gezeigten Messdaten ergibt sich der in Tabelle 4.1 dargestellte Parametersatz. Der FWHM-Wert der Pulsdauer τ_{FWHM} ergibt sich aus der ermittelten Breite σ über

$$\tau_{\text{FWHM}} = \frac{2.35}{\sqrt{2}}\sigma. \quad (4.10)$$

Parameter	Wert
σ	11.24 fs ($\hat{=}$ 18.7 fs FWHM)
A	$-4.4 \cdot 10^{-3} \text{ 1/fs}^2$
S_1	0.76
S_3	0.76

Tabelle 4.1: Ergebnis-Parametersatz der „Kleinste-Quadrate“ Anpassung an die obere und untere Einhüllende der in Abbildung 4.16 (a) gezeigten Messdaten.

Die so erhaltenen Parameter erlauben eine Ermittlung des Fehlers des jeweiligen Parameters. Dazu werden alle anderen Parameter festgehalten und nur der interessierende Parameter wird variiert. Das Ergebnis wird hinsichtlich der Abweichung von den experimentellen Daten bewertet. Matlab bietet hierfür die Funktion „fit“ mit der Option „NonlinearLeastSquares“. Auf diese Weise können die Fehler und die letztendlichen Werte in der Ermittlung von σ und A bei Anpassung an die obere und untere Einhüllende erhalten werden. Das Ergebnis ist der Mittelwert der Fits an die obere und untere Einhüllende mit entsprechendem Fehler. Mit dem Vorgehen berechnet sich eine Pulsdauer für diese Spur von

$$\tau_{\text{FWHM}} = (18,4 \pm 0,7) \text{ fs}$$

und ein Chirp von

$$|A| = (4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ rad/fs}^2.$$

Dieser Wert weicht leicht von der in Tabelle 4.1 angegebenen Pulsdauer ab. Der Grund dafür ist die unterschiedliche Art der Berechnung. Die manuelle „Kleinste-Quadrate“ Anpassung an die obere und untere Einhüllende gibt keinerlei Restriktionen hinsichtlich σ , S_1 , S_3 und A vor. Sie konvergiert bei einer Pulsdauer von 18,7 fs und den weiteren in der Tabelle angegebenen Parametern. Hierbei ist aber die Ermittlung des Fehlers nicht möglich. Wird nacheinander eine „Kleinste-Quadrate“ Anpassung an die obere Einhüllende der Messdaten mit der Variable σ unter Festhalten der zuvor ermittelten Parameter S_1 , S_3 und A vorgenommen und dann das selbe Vorgehen für die untere Einhüllende durchgeführt, ergibt sich ein Mittelwert von $\tau_{\text{FWHM}} = (18,4 \pm 0,7) \text{ fs}$. Die Abweichung zwischen den beiden ermittelten Werten ist klein und im Rahmen der Standardabweichung. Das Vorgehen zur Ermittlung der Fehlergrenzen erscheint daher vernünftig.

In Abbildung 4.16 (a) sind in rot die obere und untere Einhüllende mit den hier genannten Parametern dargestellt. In Teilgrafik (b) ist die komplette Kurve in rot dargestellt. Diese ergibt sich durch einfache Multiplikation der $5\omega_L$ Grundwelle an $F_1^{\text{Gauss}}(\tau)$ und der $10\omega_L$ Oberwelle an $F_2^{\text{Gauss}}(\tau)$. Zum Vergleich mit einem Puls ohne Chirp ist in grau gestrichelt die Einhüllende dargestellt, die sich ergäbe, wenn der Chirp $A = 0$ wäre.

Es ist deutlich zu sehen, dass sich im Falle eines FTL-Pulses eine andere Autokorrelationsspur zeigen müsste. Obwohl die Abweichung nicht groß ist, ist bei dem vorliegenden Signal-Rausch-Verhältnis zu erwarten, dass der Unterschied sichtbar wäre.

Der gemessene Chirp lässt sich durch die Veröffentlichung von Sekikawa [STMW02] auch theoretisch erklären. Details zur Begründung, sowie eine Formel für den Chirp-Parameter A , finden sich dort. Unter Berücksichtigung der Nomenklatur berechnet sich

$$A = -\frac{4\alpha I_0 \log 2}{\tau_0^2}. \quad (4.11)$$

Der Parameter $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ wird in der Veröffentlichung angegeben. Es wird von einer Pulsdauer des Infraroten von $\tau_0 = (40 \pm 5) \text{ fs}$ ausgegangen. Die Pulsdauer wurde mit dem zur Verfügung

stehenden SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric field Reconstruction) der Firma APE gemessen. Diese Technik erlaubt die komplette Rekonstruktion des elektrischen Feldes der Laserpulse des Ti:Sa-Lasersystems [IW98].

Zur Berechnung von I_0 wird die Abbildung des Fokus in der Harmonischenquelle auf der Kamera (siehe Abschnitt 4.3.1) herangezogen. Hier wird ein Fokusbereich von $(400 \pm 40) \mu\text{m}$ FWHM gemessen. Die Energie eines einzelnen Laserschusses E_0 wird mit $(15 \pm 0.5) \text{ mJ}$ angenommen und die Leistung P_0 wird mit E_0/τ_0 abgeschätzt. Mit

$$I_0 = \frac{2P_0}{\pi\omega_{\text{Strahl}}^2} \quad (4.12)$$

berechnet sich der Chirp-Parameter

$$A = (-1,7 \pm_{-0,7}^{+1,6}) \cdot 10^{-3} \text{ rad/fs}^2.$$

Dieser Wert ist auch im Rahmen der Ungenauigkeit niedriger als der Gemessene. Die größte Unsicherheit liegt in der Bestimmung der Pulsdauer, da diese zur dritten Potenz in die Formel eingeht und daher den Chirp-Parameter stark beeinflusst. Zudem ist die Unsicherheit im Parameter α nicht genau bekannt.

4.4.3 Intensität der fünften Harmonischen

Mit den Daten für die Pulsdauer lässt sich die (mögliche) Intensität der fünften Harmonischen im Fokus der Wechselwirkungszone abschätzen. Die größte Unsicherheit liegt im Fokusbereich. Eine Obergrenze für den FWHM-Durchmesser ist durch den Ionenkanal bekannt (vgl. Abschnitt 4.2.3), eine Untergrenze durch die Beugung. Somit ergibt sich etwa $2 \mu\text{m} < \text{Strahlradius} < 5 \mu\text{m}$. Mit der Gleichung (4.12) lässt sich die erreichbare Intensität für $1 \mu\text{J}$ Pulsenergie in der Quelle, also 290 nJ in der Wechselwirkungszone abschätzen

$$(4 \cdot 10^{13} < I_{0 \text{ 5thHH}} < 3 \cdot 10^{14}) \text{ W/cm}^2.$$

Die Intensität wird wesentlich durch den kleinen Strahldurchmesser begrenzt. Für das Experiment ist das vorteilhaft, da das Ionenmikroskop nur eine Apertur von maximal 4 mm bietet. Bei längerer Propagationsstrecke und damit größerem Strahldurchmesser der fünften Harmonischen sind höhere Intensitäten mit der selben Fokallänge erreichbar.

4.4.4 Pulsdauer der fünften Harmonischen mit Dispersion

Auch wenn die Pulsdauer von $18,5 \text{ fs}$ sehr nah an der erwarteten Dauer von $40 \text{ fs}/\sqrt{5} = 18 \text{ fs}$ liegt [OFS⁺14], so ist das kein Beweis, dass der Autokorrelator wirklich korrekt justiert ist.

Ein wesentliches Problem aller Autokorrelatoren ist der Überlapp der beiden Teilstrahlen über den gesamten optischen Wegunterschied. Es ist nicht selbstverständlich, dass auch längere Pulse gemessen werden können. Würde beispielsweise beim Fahren des Kammspiegels mit dem Verschiebetisch einer der beiden Teilstrahlen so bewegt, dass er sich vom anderen Teilstrahl entfernt, kann eine zu kurze Pulsdauer gemessen werden. Längere Pulse wären nicht als solche zu erkennen, da bei großen optischen Wegunterschieden gar kein räumlicher Überlapp der Teilstrahlen mehr existiert. Ein solcher Autokorrelator würde immer „kurze“ Pulse messen, egal ob die Pulse lang oder kurz sind. Dieses Verhalten wäre insbesondere für die Experimente mit Ethylen fatal, da dann falsche Schlüsse gezogen würden. Um dieses Problem zu vermeiden, wurden die Pulse durch Materialdispersion verlängert und erneut gemessen.

In Abbildung 4.17 sind vier Autokorrelationsspuren gezeigt. Hier werden die Pulse durch ein 1 mm dickes Calciumfluoridplättchen ($n = 1,553$ bei $\lambda = 160 \text{ nm}$) propagiert. Die Materialdispersion führt zu einer

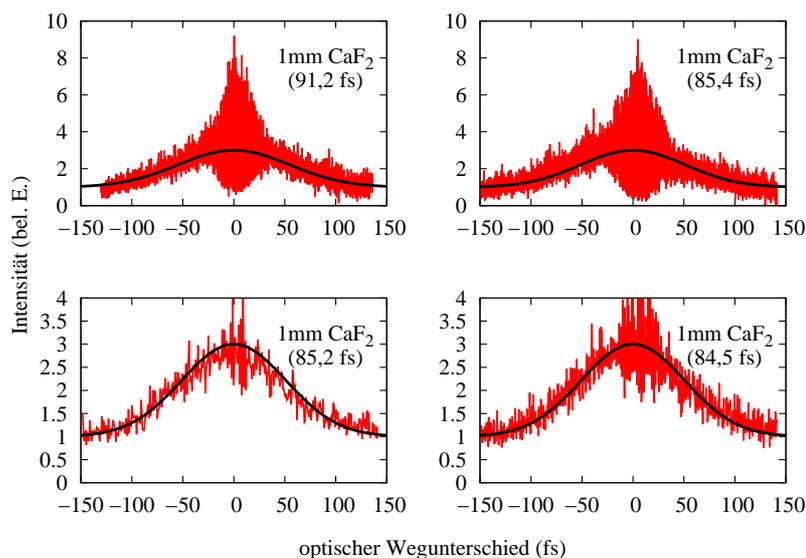


Abbildung 4.17: Autokorrelationsspuren von Pulsen, die durch Materialdispersion verlängert wurden. Für alle Pulse wurde ein Plättchen Calciumfluorid (CaF_2) von Edmund Optics mit einer Dicke von 1 mm und einer freien Apertur von etwas weniger als 5 mm verwendet. Die ermittelten Pulsdauern sind in den jeweiligen Graphen angegeben. Die Autokorrelationsspuren in den unteren beiden Bildern wurden zur Optimierung der Geschwindigkeit ohne interferometrische Auflösung aufgenommen.

größeren Pulsdauer, was als verbreiterte Autokorrelationsspur zu erkennen ist. In der Grafik 4.17 ist die angepasste Pulsdauer in Klammern angegeben. Die schwarze durchgezogene Kurve zeigt die durch Tiefpassfiltern ermittelte intensiometrische Autokorrelation an. Die letzten beiden dargestellten Messungen sind ohne interferometrische Auflösung durchgeführt, da für eine Bestimmung der Pulsdauer ohne Ermittlung des Chirp die intensiometrische Autokorrelation ausreichend ist. Weniger Datenpunkte bedeuten gleichzeitig weniger Messzeit. Das führt zu einer Reduktion von Langzeitdrifts im Signal. Solche Drifts treten beispielsweise durch Erwärmung der verwendeten Düse (Parker Valve) auf. Diese wird grundsätzlich mehrere Stunden vor dem Experiment dauerhaft mit 25 Hz betrieben. Es zeigt sich aber auch nach dieser Zeit noch eine Gasdruckverringerung über die Zeitdauer eines Experiments. Diese Verringerung des Gasdrucks ist trotz konstanten Vordrucks zu beobachten. Weitere Probleme, wie thermische Drifts im Laser und eine darauf zurückzuführende Dejustage tragen zum Drift in der Signalstärke bei.

Aus diesem Grund ist es von Vorteil das eigentliche Experiment „schnell“, d.h. in weniger als einer Stunde durchzuführen. Die Intensität in den beiden in Abbildung 4.17 unten dargestellten Autokorrelationsspuren musste nicht korrigiert werden. In den beiden Spuren oben wurde ein Intensitätsverlust von 5% (links) und 2% (rechts) durch Subtraktion einer entsprechenden Parabel korrigiert. In der Messung oben rechts ist zudem noch eine Asymmetrie aufgrund einer Intensitätsveränderung während des Experiments zu beobachten. Für die Auswertung der Pulsdauer ist das aber nicht relevant. Die Messung wird daher trotzdem verwendet. Die Mittelung über diese Messungen ergibt eine Pulsdauer von

$$\tau_{\text{FWHM}}^{1\text{mmCaF}_2} = (86,6 \pm 3,1) \text{ fs.}$$

Am selben Tag mit der Eingangspulsdauer von 18,5 fs wird auch eine Messung mit einer 1,5 mm dicken Calciumfluoridplatte durchgeführt. In dieser Messung wird durch die größere Materialdispersion und die daraus resultierende längere Pulsdauer ein sehr viel kleineres Signal beobachtet. Daher ergibt sich ein größerer Fehler

$$\tau_{\text{FWHM}}^{1,5\text{mmCaF}_2} = (125 \pm 14) \text{ fs.}$$

Mit Hilfe des Brechungsindex von CaF_2 [DM02] im Bereich von 160 nm lässt sich die „group velocity dispersion“ (GVD) des Materials berechnen und damit die erwartete Pulsdauer nach der Propagation durch das Medium (vgl. Abbildung 4.18). Bei Rulliere [Rul98, S. 32ff.] wird der Rechenweg dafür hergeleitet. Lediglich der initiale Chirp des Pulses wird dort nicht berücksichtigt. Um diesen einzubinden, müssen die Formeln angepasst werden und es muss ein Fehler in den Formeln (2.31) und (2.32) auf S. 35 korrigiert werden. Die dann berechneten Pulsdauern ohne initialen Chirp werden in anderen Wellenlängenbereichen mit Werten der Software Topicalc verglichen und stimmen überein. Die Zahlenwerte für den Brechungsindex für CaF_2 sind bis auf die fünfte Nachkommastelle genau bekannt. Somit lässt sich die GVD sehr genau bestimmen. Eine Ungenauigkeit ist hier nicht zu erwarten. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass der Brechungsindex des hier verwendeten Materials CaF_2 von dem in der Veröffentlichung [DM02] signifikant abweicht. In diesem Fall wären die berechneten Kurven entsprechend zu korrigieren. Hier ist keine genauere Aussage möglich, da keine genauen Informationen über den Brechungsindex des hier verwendeten Materials existieren.

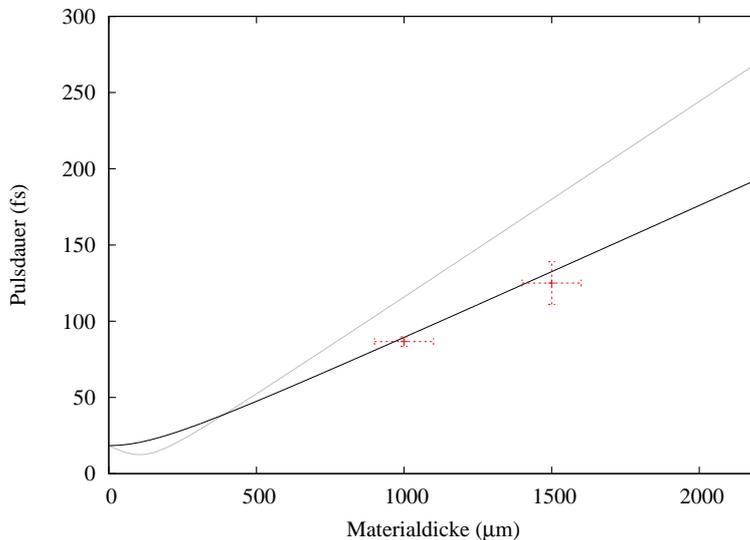


Abbildung 4.18: Berechnete und gemessene Pulsdauer nach dem Durchgang durch eine bestimmte Dicke CaF_2 . Die Schwarze Kurve zeigt die berechnete Pulsdauer eines ungechirpten 18,4 fs Pulses nach dem Durchgang durch eine bestimmte Materialdicke. Die graue Kurve zeigt dieselbe Pulsdauer für einen negativ vorgechirpten Puls mit $A = -4,4 \cdot 10^{-3} \text{ rad/fs}^2$. Nach einer kurzen Strecke im Material würde dieser Puls komprimiert. Die Messpunkte (rot) entsprechen den weiter oben vorgestellten Messungen.

Die Messungen zeigen, dass die Pulsdauer in Abhängigkeit der Materialdicke eher dem Verlauf des ungechirpten Pulses folgt. Von Diels [DFMS85] ist bekannt, dass z.B. eine statistische Variation der Zentralfrequenz der Pulse zu einem Aussehen der interferometrischen Autokorrelation, wie bei linear gechirpten Pulsen, führen kann. Eine Messung des Spektrums jedes Einzelpulses wäre notwendig um das auszuschließen. Da die Messung des Spektrums in dem bisherigen Aufbau nicht möglich ist, können solche Zweideutigkeiten nicht ausgeschlossen werden. So kann die Messung des Chirp nicht bestätigt werden. Die indirekte Ermittlung über die Materialdispersion weist darauf hin, dass andere Effekte den linearen Chirp vortäuschen. Dennoch ist von theoretischer Seite ein Chirp zu erwarten [STMW02]. Sollten weitere Messungen einen ungechirpten Puls ergeben, wäre eine theoretische Erklärung dieses Sachverhalts notwendig.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden Ergebnisse am Molekül Ethylen vorgestellt und die aus der Literatur bekannten schnellen Zerfallszeiten verglichen. Zur Quantifizierung der Zerfallszeit ist die $0\omega_L$ -Komponente des Autokorrelationssignals ausreichend, wie in Abschnitt 2.4.1 erläutert wird. Es werden dann weitere Effekte wie die Dissoziation von Ethylen bei Verwendung längerer Pulse und die Zweifarben-Ionisation mit der dritten Harmonischen beschrieben die, obwohl unerwartet, als erwähnenswerte Ergebnisse anzusehen sind. Abschließend wird die Messung der Dissoziationszeitkonstanten in Sauerstoff gezeigt, die bisher nicht in einem gleichwertigen Experiment bestimmt werden konnte.

5.1 Ausgangsdaten und Vorgehensweise

Bevor die Analyse der Signale durchgeführt wird, ist die Vorgehensweise zu erklären. Auch ein Blick auf die Daten ist notwendig, um die weiteren Schritte verständlich zu machen. Abbildung 5.1 zeigt exemplarisch das Ergebnis einer Autokorrelationsspur mit einer quantitativen Darstellung des Ionensignals für Kr^+ und für C_2H_x^+ . Zum Vergleich ist in Abbildung 5.2 die intensimetrische Messung von Peralta Conde et al. [CKF⁺09] gezeigt.

Die Ermittlung der Pulshöhe der einzelnen Spezies erfolgt aus den Flugzeitspektren nach Mittelung von jeweils 25 Laserpulsen (vgl. Abbildung 4.14 (b)). Da die Flugzeiten von C_2H_x^+ für $x = 2, 3, 4$ sehr dicht beieinander liegen, überlagern sie sich aufgrund der Abfallzeit des Cer:YAG und es muss jede, über 25 Pulse gemittelte, Spur durch einen Fit der drei Ionensignale mittels Exponentialfunktionen analysiert werden. Die Fit-Routine ist automatisiert, konvergiert sehr gut und wird für jede einzelne Datenspur kontrolliert. Die Abfallzeit und die Startposition jedes einzelnen Peaks werden variabel angepasst. Bei größerer Abweichung der ermittelten Abfallzeit von den erwarteten 70 ns oder bei falscher Ermittlung der Startposition des jeweiligen Peaks im Flugzeitspektrum wird die Spur aussortiert. Auf diese Weise gehen etwa 3-5 Prozent der Ausgangsdaten verloren. Das größere Rauschen bei C_2H_2^+ und C_2H_3^+ ist auf weniger Signal in diesen beiden Spezies zurückzuführen. Ein Detektor mit kürzerer Abfallzeit wäre vorteilhaft, um diese nachträgliche Analyse zu vermeiden.

Bei den in Abbildung 5.1 dargestellten Daten wird ein linearer Intensitätsabfall von 12 Prozent über die Zeitdauer des Experiments korrigiert. Das bedeutet für die Krypton-Daten wegen des 2-Photonen-Charakters eine Korrektur durch Subtraktion einer quadratischen Funktion

$$y_{\text{korr}} = a \cdot (t - t_0)^2.$$

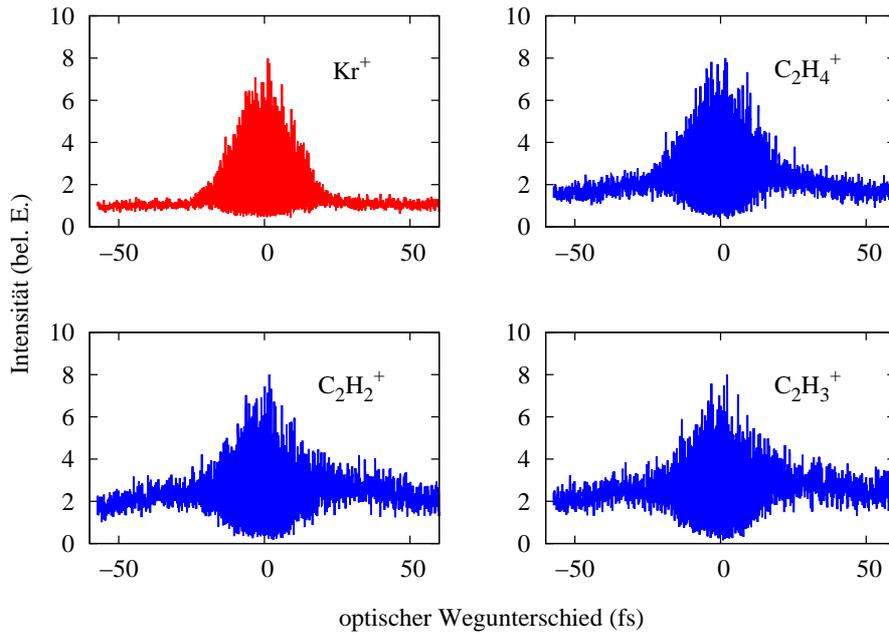


Abbildung 5.1: Simultan gemessene Autokorrelationsdaten für Krypton und Ethylen, in denen ein Signalabfall von 12 Prozent aufgrund von Drifts im Laser und in der Gaszufuhr kompensiert wurde. Ebenso sind die Signalhöhen auf ein gemeinsames Maximum angepasst.

Der Signalabfall bei den Ethylen-Daten wird mit einer Geraden kompensiert, um die gemessenen Breiten nicht zu beeinflussen und weil die Nichtlinearität nicht genau bekannt ist.

Die Signalstärke der Spezies C_2H_x^+ wird auf ein Maximum von 8 angepasst. Diese Anpassung ist willkürlich und dient nur der einheitlichen Darstellung. Lediglich beim Krypton-Signal sollte sich ein Kontrast von 1:8 ergeben, da hier ein nichtresonanter Zweiphotonenprozess über einen virtuellen Zustand stattfindet. Dieser erwartete Kontrast wird auch erreicht.

Die Messdaten von Peralta Conde et al. zeigen im Vergleich die intensimetrische Autokorrelation. Das Krypton-Signal bei Peralta-Conde zeigt nicht den erwarteten Kontrast von 1:3 sondern einen Kontrast von 1:1,5. Der Grund dafür kann z.B. ein schlechter Überlapp der beiden Teilstrahlen sein. Es wird in der Veröffentlichung nicht auf die Gründe eingegangen. Es ist auch nicht klar, ob ein Teil des Rauschens auf Oszillationen im Signal mit der Periode der fünften Harmonischen zurückzuführen ist.

5.2 Zeitkonstante τ_{14} in Ethylen

Es ist bereits in Abbildung 5.1 erkennbar, dass in den vorliegenden Messdaten ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wurde. Es wird daher zur Bestätigung der Daten von Peralta Conde aus Abbildung 5.2 eine vergleichbare Analyse durchgeführt. Die Observable ist die Verbreiterung der Autokorrelationsspur des C_2H_4^+ -Signals im Vergleich zur Autokorrelationsspur des Kr^+ -Signals. Die hier verwendeten Pulse sind mit 18,5 fs (siehe Abschnitt 4.4.2) deutlich kürzer als bei Peralta Conde mit 31 fs. Das kann die Moleküldynamik beeinflussen [TAW⁺11]. Die Abbildung 5.3 (a) zeigt die aus der interferometrischen Autokorrelation durch Tiefpassfiltern ermittelte, intensimetrische Autokorrelation (rot) und den Fit für die Pulsdauer (schwarz). Zur weiteren Analyse der Zeitkonstanten wird der Tiefpassfilter auch auf die Ethylen-Daten angewendet (Abbildung 5.3 (b)).

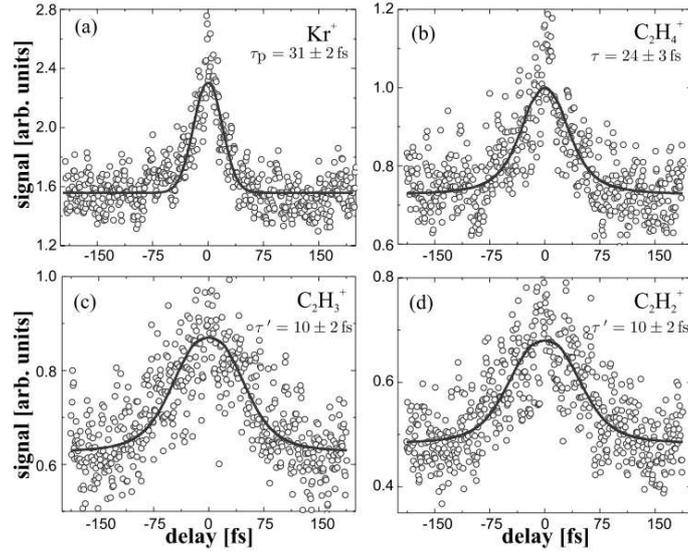


Abbildung 5.2: Autokorrelationsdaten für Krypton und Ethylen von Peralta Conde [CKF⁺09]. Der Vergleich zu den hier gemessenen Daten zeigt, dass die Zeitauflösung, der Kontrast und das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden konnten.

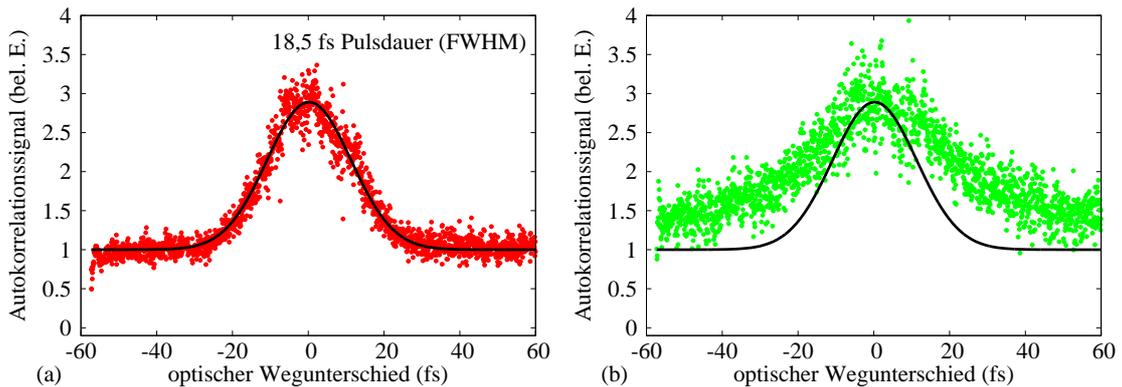


Abbildung 5.3: Tiefpassgefilterte Autokorrelationsdaten für Krypton (rot) und Ethylen ($C_2H_4^+$ grün) sowie Anpassung an die simulierte intensimetrische Autokorrelation (schwarz in (a)) mit einer Pulsdauer von 18,5 fs. In (b) ist zur Verdeutlichung der Verbreiterung ebenfalls die intensimetrische Autokorrelation aus (a) in schwarz dargestellt.

5.2.1 Abschätzung mit einer Faltung zwischen Gauß und exponentiellem Abfall

Um die Zeitkonstante τ_{14} zu ermitteln, wird eine „kleinste Quadrate“ Anpassung des tiefpassgefilterten $C_2H_4^+$ -Signals an eine Faltung einer Gauß-Funktion mit einem symmetrischen, exponentiellen Abfall genutzt. Das Vorgehen entspricht dem bei Tao erwähnten [TAW⁺11] Vorgehen. Die Fitfunktion $f(t)$ ergibt sich mit der Faltung $\text{conv}(t)$

$$\text{conv}(t) = \exp\left[\frac{\sigma^2 - 2\tau_{14}t}{2\tau_{14}^2}\right] * \left(\text{Erfc}\left[\frac{\sigma^2 - \tau_{14}t}{\sqrt{2}\tau_{14}\sigma}\right] + \exp\left[\frac{2t}{\tau_{14}}\right] \cdot \text{Erfc}\left[\frac{\sigma^2 + \tau_{14}t}{\sqrt{2}\tau_{14}\sigma}\right]\right) \quad (5.1)$$

zu

$$f(t) = 1 + \frac{c}{\text{conv}(0)} \cdot \text{conv}(t). \quad (5.2)$$

Dabei ist c ein Vorfaktor und Fitparameter. Der gesuchte Parameter ist τ_{14} und die Pulsdauer geht in Form von $\sigma = \sigma_{\text{Puls}} \cdot \sqrt{2}$ ein. Der Faktor $\sqrt{2}$ ist notwendig, damit die Simulation bei kleinem τ_{14} gegen die Autokorrelationsspur von Kr^+ konvergiert. Die Gauß-Funktion mit der Breite σ wird auch als Systemantwort bezeichnet. Der Hintergrund bei großem Zeitunterschied zwischen den Pulsen ist dabei auf 1 normiert. Die Funktion $\text{conv}(t)$ wird nicht direkt zur Anpassung benutzt, da das Maximum $\text{conv}(t = 0)$ als Normalisierungskonstante eingehen muss. Die Höhe des Maximums hängt von σ und τ_{14} ab und beeinflusst sonst den Fit. Hier soll lediglich die Breite der Kurve bei gegebenem σ mit Hilfe des Parameters τ_{14} ermittelt werden. Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis eines Fits (schwarz) an die Messdaten aus Abbildung 5.3. Der Fit konvergiert schnell und die Fit-Funktion folgt den Messdaten sehr gut.

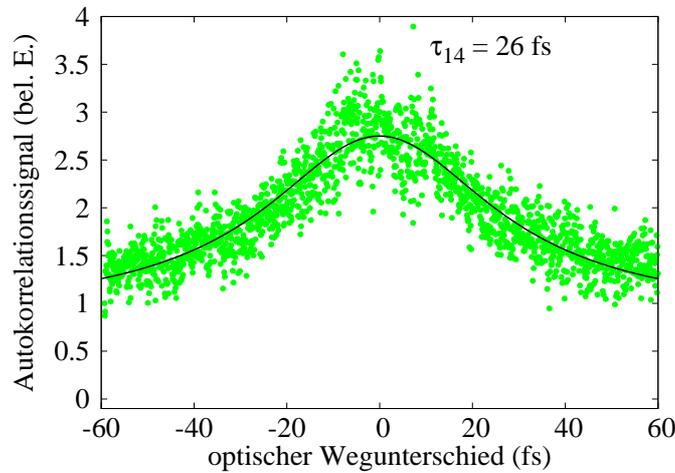


Abbildung 5.4: Tiefpassgefilterte Autokorrelationsdaten für Ethylen (C_2H_4^+) in grün sowie Anpassung an die Faltung einer Gauß-Funktion ($\sigma = 11.1$ fs) mit einem symmetrischen, exponentiellen Zerfall ($\tau_{14} = 26$ fs). Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit der angepassten Kurve.

Diese Analyse ergibt nach der Mittelung über 4 Messungen dieser Art

$$\tau_{14} = (19 \pm 5) \text{ fs}. \quad (5.3)$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit Mestdagh, Tao und Peralta Conde [MV00, TAW⁺11, CKF⁺09].

5.2.2 Ermittlung mit Hilfe des Blochgleichungsmodells

Die Daten sollen ebenfalls mit Hilfe des Blochgleichungsmodells aus Abschnitt 2.3.2 analysiert werden. Die Verbreiterung wird auf den dort ebenso benannten Zerfall τ_{14} zurückgeführt und es soll diese Zeitkonstante ermittelt werden. Wir gehen aufgrund des gemessenen Kontrastes > 2 im C_2H_4^+ -Signal davon aus, dass die Dipolmatrixelemente eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. Abschnitt 2.3.3). Bei bekannter Pulsdauer wird daher das Blochgleichungsmodell mit variablem Parameter τ_{14} angewendet. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Der optimale Fit ist in schwarz dargestellt. Eine Fehlerabschätzung wird durch eine 20-prozentige Erhöhung der Summe der kleinsten Quadrate gegeben. Die zugehörigen Kurven sind ebenfalls in Abbildung 5.5 in grau dargestellt. Der Unterschied zwischen dem optimalen Fit und den ermittelten Fehlerkurven in grau ist, trotz vergleichsweise großer Änderung des Zerfallsparameters

τ_{14} , klein. Das bedeutet, dass das Experiment in diesem Scanbereich nicht sehr sensitiv auf die Zeitkonstante τ_{14} ist. Zur besseren Visualisierung des Fehlers der kleinste-Quadrate-Anpassung wird die Summe der quadratischen Abweichungen in Abbildung 5.6 für vier verschiedene Messkurven dargestellt. Das Minimum in der Kurve zeigt den bestmöglichen Fit an. Die Steigung der Kurve um das Minimum herum dient als Abschätzung für den Fehler. Die Zahlen über den Kurven entsprechen der Pulsdauer der jeweiligen Messung.

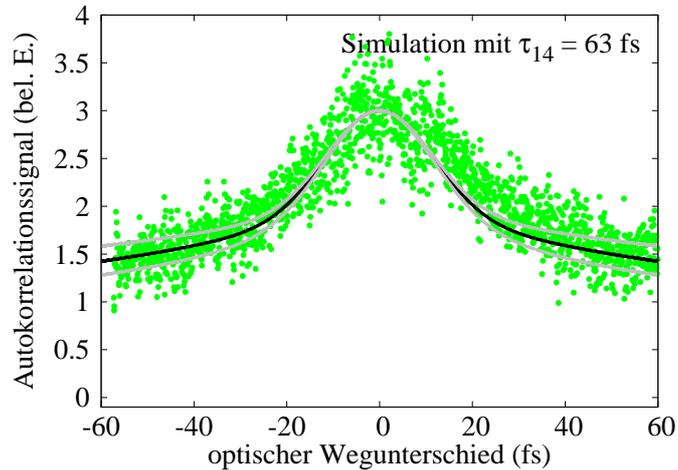


Abbildung 5.5: Tiefpassgefilterte Autokorrelationsdaten von Ethylen (C_2H_4^+) in grün sowie Anpassung an die Blochgleichungssimulation auf Basis des 3-Niveau-Systems (mit $\tau_{14} = 63$ fs schwarz in (b) und mit $\tau_{14} = 40$ fs und 103 fs grau in (b)). Die grauen Kurven entsprechen jeweils einer 20 prozentigen Abweichung der Summe der kleinsten Quadrate vom besten Fit.

Die sich in den 4 Messungen (schwarze und grüne Kurven in Abbildung 5.6) ergebende Zeitkonstante τ_{14} ist

$$\tau_{14} = (53 \pm 8) \text{ fs.}$$

Zur Überprüfung, dass keine Fehler in den für die Simulation verwendeten Zahlenwerten gemacht werden, wird dieselbe Analyse für die Kr^+ -Daten durchgeführt. Hier muss sich ein Minimum bei der Zeitkonstanten $\tau_{14} = 0$ ergeben, was auch der Fall ist (rote Kurve in Abbildung 5.6). In der Simulation werden daher die korrekten Parameter verwendet.

Die in diesem Abschnitt ermittelte Zeitkonstante $\tau_{14} = (53 \pm 8)$ fs widerspricht den Literaturwerten in der Tabelle 2.1 und dem Ergebnis im vorigen Abschnitt. Dies kann den Grund haben, dass die Matrixelemente in der Simulation falsch gewählt sind. Es ist aber zu bemerken, dass von theoretischer Seite ein größerer Wert von > 89 fs für die Zeitkonstante τ_{14} erwartet wird [TAW⁺11].

Die Matrixelemente könnten in dieser Simulation so gewählt werden, dass sie mit einer kleineren Zeitkonstanten um 20 fs die gemessene Breite erklären können (vgl. Abschnitt 2.3.3). Der gemessene Kontrast könnte dann aber nicht erklärt werden. In der Literatur findet sich kein Hinweis auf die benutzten Werte für die Matrixelemente und es bleibt daher abzuwarten, was die theoretischen Rechnungen in Zukunft ergeben. Es ist in der Abbildung 5.6 ersichtlich, dass sich bei längeren Pulsen tendenziell kürzere gemessene Pulsdauern ergeben. Ob hier aber eine Korrelation existiert, müsste durch weitere Messungen ermittelt werden.

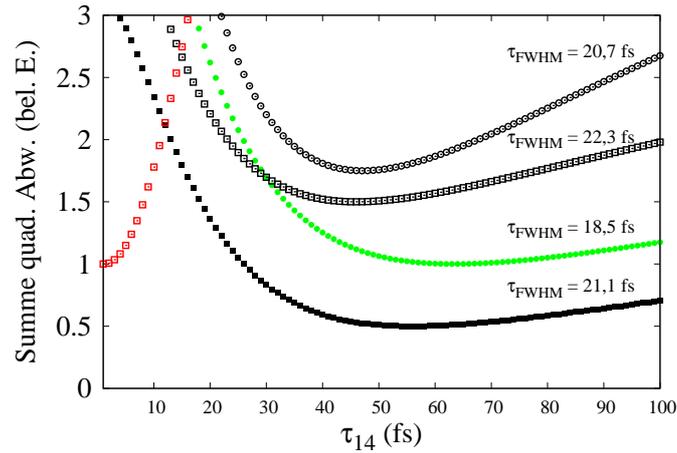


Abbildung 5.6: Darstellung der Summe der quadratischen Abweichungen der Simulation des 6-Niveau-Systems gegenüber den Messdaten in Abhängigkeit der simulierten Zeitkonstante τ_{14} . Das Minimum der Kurve gibt den optimalen (ermittelten) Fit-Wert an. Die Steigung um das Minimum gibt ein Maß für den Fehler des ermittelten Werts an. Zu jeder Messung ist ebenfalls die jeweilige Pulsdauer angegeben. Die aus diesen 4 Messungen ermittelte Zeitkonstante ist $\tau_{14} = (53 \pm 8)$ fs. Die Kurve zur Messung aus Abbildung 5.5 ist hier in grün dargestellt. Zur Kontrolle der Simulation wurde die Analyse ebenfalls mit den Kr^+ -Daten durchgeführt (rote Kurve). Es muss sich ein Minimum bei $\tau_{14} = 0$ fs ergeben, was auch der Fall ist.

5.2.3 Fehlerdiskussion

Zunächst einmal liefert die einfache Simulation mit der Faltung aus Gauß und exponentiellem Zerfall dieselben Werte mit dem selben Modell, wie sie in der Literatur angegeben werden. Bisher ist unklar, warum die Simulation mit den Blochgleichungen sehr viel größere Zeitkonstanten liefert. Der wahrscheinlichste Grund dafür ist die Wahl der entsprechenden Dipolmatrixelemente. Diese Frage wird in Zukunft mit den theoretischen Rechnungen in Kooperation mit S. Bauch geklärt werden.

Neben der Unsicherheit in der Simulation sind mögliche experimentelle Fehlerquellen zu erwähnen. Der kritische Punkt im Experiment ist der Überlapp der beiden Teilstrahlen, der während des Scans verloren gehen kann. Wenn dies geschieht, werden generell kürzere Konstanten gemessen. Es ist nicht trivial den Überlapp in den Randbereichen der Autokorrelationsspur sicher zu stellen, da das Signal dort sehr viel kleiner ist und nicht stark vom Hintergrund (ohne Überlapp) abweicht. Weiterhin ist nicht ausgeschlossen, dass sich der Kammspiegelhalter während des Scans dejustiert.

Wenn der Überlapp aber nicht optimal ist, so kann der Kontrast im Krypton Signal (siehe Abbildung 5.3 (a)) nicht bei 1:3 liegen, denn das entspricht dem theoretischen Wert (vgl. Formel 4.5). Da Ethylen im selben Scan gemessen wurde, ist diese Möglichkeit auszuschließen, es sei denn der Überlapp ist zufällig bei einem optischen Wegunterschied von $\Delta\tau = 0$ sehr gut und nimmt dann mit steigendem $\Delta\tau$ ab. Das würde zu einer kleineren Zeitkonstanten τ_{14} führen. Da aber auch sehr viel längere Pulse gemessen werden konnten (vgl. Abschnitt 4.4.4), wird davon ausgegangen, dass der Überlapp korrekt eingestellt ist. Die experimentellen Daten sind unter diesem Aspekt als korrekt anzusehen.

5.3 Zeitkonstante τ_N in Ethylen

Zur Interpretation der Messdaten aus Abbildung 5.1 werden nun die unteren beiden Spuren für $C_2H_2^+$ und $C_2H_3^+$ betrachtet. Es zeigt sich bereits an den Messdaten ein anderes Verhalten als bei den Daten zu $C_2H_4^+$. Der Zerfall scheint sehr langsam zu sein und auch die vertikale Ausdehnung der Oszillationen ist fast symmetrisch um den asymptotischen Wert. Dieses Verhalten ist anders als bei den Messdaten zu $C_2H_4^+$. Dort ergibt sich bei Mittelung der Oszillationen eine klare Erhöhung und damit ein hoher Kontrast zum Hintergrund.

Die Spuren zu $C_2H_3^+$ und $C_2H_2^+$ zeigen diesen Kontrast nicht. Dies deutet darauf hin, dass der Zerfall sehr lange dauert, womit das Verhalten quasi einem Ein-Photonen-Prozess entspricht (vgl. Abbildung 2.11). Andererseits können auch die Matrixelemente so gearartet sein, dass sie einen signifikanten Einfluss auf die Dynamik haben wobei der Zerfall dennoch schnell sein kann. Welche von beiden Möglichkeiten zutreffend ist, kann hier in Ermangelung der entsprechenden Matrixelemente nicht entschieden werden.

Eine zu beiden Seiten abfallende Spur ist aber in den Messdaten erkennbar, daher kann zunächst ein einfacher Gauß-Fit versucht werden. Die Abbildung 5.7 zeigt das Ergebnis von vier Messungen.

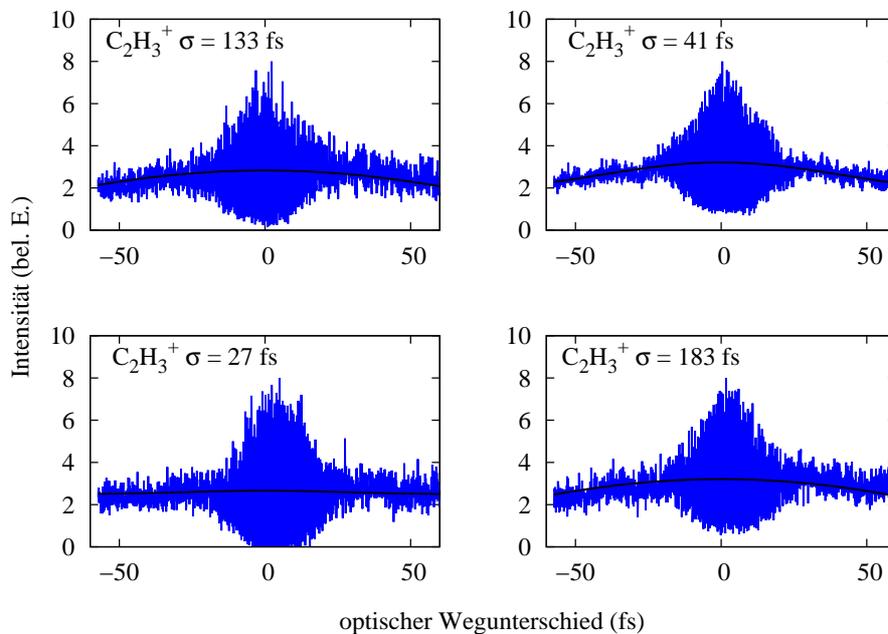


Abbildung 5.7: Autokorrelationsspektren von $C_2H_3^+$. Ein einfacher Gauß-Fit konvergiert aufgrund des verschiedenen Kontrasts in den Einzelmessungen und des fehlenden Hintergrunds bei sehr unterschiedlichen Werten. Die Zeitkonstante scheint sehr viel größer als erwartet, da das Signal auch bei großen $\Delta\tau$ noch abfällt.

Der hier gemessene Bereich $\Delta\tau$ beträgt etwa die Hälfte des gesamten Verfahrenswegs des Verschiebetisches und ist offenbar zu klein. Auch bei großen optischen Wegunterschieden zwischen den beiden Pulsen hat das Signal sein Minimum noch nicht erreicht. Um genaue Aussagen zu treffen, muss also ein größerer Bereich gemessen werden. Das wurde hier nicht realisiert, um das Experiment mit interferometrischer Auflösung ohne große Drifts durchführen zu können. Für eine Bestimmung der Zeitkonstanten ist die interferometrische Auflösung jedoch nicht unbedingt notwendig. Hier muss der große Fehler akzeptiert werden. Es wird als mittlere gemessene Breite $\sigma_N = (96 \pm 74) \text{ fs}$ bestimmt. Mit diesen Fehlergrenzen kann leider keine Aussage über die Zeitkonstante τ_N gemacht werden und eine genauere Analyse mit dem Faltungs-

modell aus Abschnitt 5.2.1 oder eine Analyse mit den Blochgleichungen ist bei der derzeitigen Datenlage nicht sinnvoll. Bei den Daten zu $C_2H_2^+$ existiert dasselbe Problem. Eine Analyse des Fourierspektrums der $C_2H_2^+$ -Daten und der $C_2H_3^+$ -Daten zeigt, abgesehen von der Verbreiterung im $0\omega_L$ -Anteil, keine besonderen Auffälligkeiten im Vergleich zur Autokorrelationsspur des Kryptons.

5.4 Weitere Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird auf einige Ergebnisse eingegangen, die sich bei der Analyse der Messdaten zeigen, jedoch nicht direkt mit der diskutierten Dynamik im Ethylen zusammenhängen und nach derzeitigem Kenntnisstand nicht untersucht sind. Im Abschnitt 5.4.1 wird das Fourierspektrum der Autokorrelationsspuren von $C_2H_4^+$ und Kr^+ analysiert. Im Kapitel 5.4.2 wird auf weitere ionische Spezies eingegangen, die bei der Verwendung langer Pulse verstärkt in den Flugzeitspektren auftreten.

5.4.1 Zweiphotonenionisation zusammen mit der dritten Harmonischen

Im Fourierspektrum der Messungen werden die fünfte und zehnte Harmonische der Grundwelle ω_L erwartet. Das geht aus Gleichung (2.16) hervor. Im Spektrum der $C_2H_4^+$ -Daten aus dem vorigen Abschnitt zeigt sich jedoch deutlich eine Erhöhung bei genau $3\omega_L$. Der Anteil ist in allen Messungen erkennbar, verbirgt sich aber bei einigen Messungen im Rauschen wie in Abbildung 5.8 in der obersten Spur erkennbar. Da

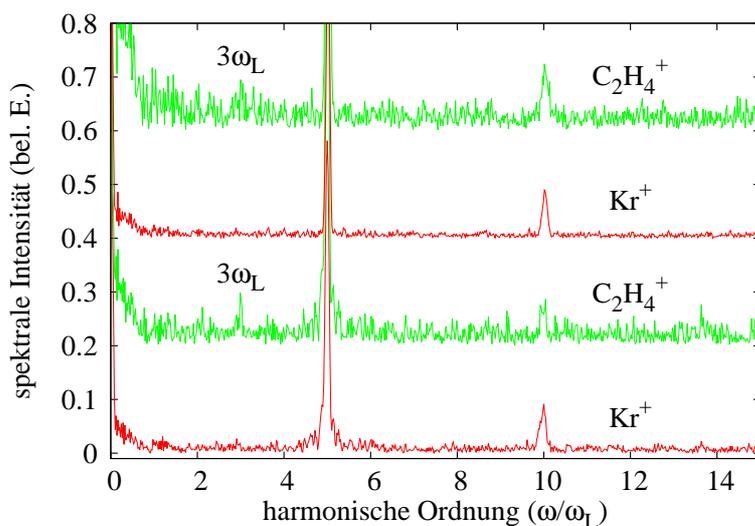


Abbildung 5.8: Darstellung des Fourierspektrums der in Abbildung 5.1 gezeigten Daten (hier die unteren beiden Kurven), sowie einer weiteren vorher nicht gezeigten Messung (hier die oberen beiden Kurven). Es ist eine Erhöhung bei $3\omega_L$ in den $C_2H_4^+$ -Daten zu erkennen, aber nicht in den Krypton-Daten.

dieser Beitrag nicht in den Krypton-Daten zu finden ist, muss er molekulspezifisch sein. Eine naheliegende Erklärung ist die mangelnde Unterdrückung der dritten Harmonischen aus der Quelle. Ethylen hat ein Ionisationspotential von 10,45 eV [PT40] und lässt sich daher prinzipiell auch mit 7,75 eV ($5\omega_L$) + 4,66 eV ($3\omega_L$) ionisieren. Es besteht die Annahme, dass das Wellenpaket im angeregten Zustand $V(^1B_{1u})$ relativ schnell den Potentialwall hinabläuft und daher mit der fünften Harmonischen nach kurzer Zeit nicht mehr ionisierbar ist. Bei Tao wird in Frage gestellt ob das der Fall ist:

...the photoion yield decays faster than the predicted excited state population. We take this as a clear indication that it is questionable to assume that the molecule is always ionizable when it is in the excited electronic state. [TAW⁺11, S. 13]

Dort wird vorgeschlagen das Experiment mit 7,7 eV und einem höher energetischen Photon durchzuführen. Die Erwartung ist, dass die Zerfallszeit dann länger wird. Nach dieser Vorstellung sollte aber der Ionisationsschritt durch das $3\omega_L$ Photon zu einer kürzeren Zeit führen. Mit anderen Worten: Die Einhüllende der $3\omega_L$ -Oszillation wäre nach dieser Erwartung schmaler als die der $5\omega_L$ -Oszillation. Um das nachzuweisen, müsste etwas mehr Licht der dritten Harmonischen im Experiment verfügbar sein. Dies sollte sich durch Austausch eines Spiegels realisieren lassen. Erwähnenswert ist auch, dass die fünfte und die dritte Harmonische zueinander phasenstabil sein müssen, damit die entsprechenden Komponenten in der Autokorrelationsspur sichtbar sind. Das ist in diesem Fall aufgrund des Prozesses der Harmonischerzeugung gegeben.

5.4.2 Dissoziation bei langen Pulsen

In Abbildung 5.9 ist ein Ausschnitt des Flugzeitspektrums von drei Autokorrelationsmessungen ausgewählt. Diese Ionenspezies wurden in den Messungen der vorigen Abschnitte dieses Kapitels nicht betrachtet. Es werden nach der Flugzeit die Massen 12 u - 16 u identifiziert. Die Zuordnung zu den Dissoziationsprodukten

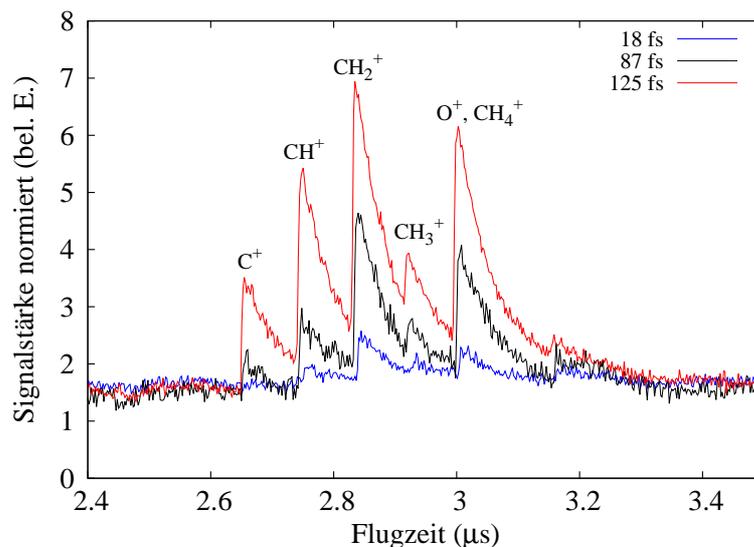


Abbildung 5.9: Darstellung bestimmter Ionensignalstärken in Abhängigkeit der Pulsdauer der fünften Harmonischen. Die Bestimmung erfolgt anhand der Flugzeit. Diese Ionenspezies treten während der Messungen am Ethylen auf und sind bei langen Pulsen stärker vertreten. Die gemeinsame Normierung der einzelnen Datenreihen erfolgt anhand des $C_2H_4^+$ -Signals, was hier nicht dargestellt ist, da es sehr viel stärker ist.

des Ethylens ergibt sich aus der Tatsache, dass in diesem Experiment nur Ethylen und Krypton vorhanden sind. Die Abbildung deutet darauf hin, dass längere Pulse eher in der Lage sind das Molekül zu dissoziieren. Kurze Pulse scheinen dafür ungeeignet. Die Datenreihen sind so normiert, dass das $C_2H_4^+$ -Signal (nicht in der Abbildung) bei allen Spuren die gleiche Höhe besitzt. Die langen Pulse werden durch Dispersion (vgl. Abschnitt 4.4.4) in CaF_2 erzeugt und sind daher gerippt. Ob der Chirp hier einen Einfluss hat, kann nicht ermittelt werden. Für die Abbildung wurde darauf geachtet für alle Spuren über dieselben optischen

Wegunterschiede $\Delta\tau$ zu integrieren. Die Dissoziationsprodukte treten selten auf und sind daher nur bei einer Mittelung von mehreren tausend Messzyklen sichtbar (hier etwa 5000).

Theoretisch bestünde auch die Möglichkeit, dass beispielsweise die Masse 14 u dem Di-Kation des Ethylens entspricht $C_2H_4^{2+}$. Das erscheint jedoch angesichts des großen Bildungspotentials von 650 kcal/mol (28,4 eV) [LBO⁺83] eher unwahrscheinlich im Vergleich zum Bildungspotential des CH_2^+ von 18 eV [SSK14].

Das Verständnis der unterdrückten Dissoziation bei kürzeren Pulsen ist, dass das Molekül zu bestimmten Zeiten während seiner relativ langen Relaxation in den Grundzustand (vgl. Abschnitt 5.3) einen hohen Dissoziationswirkungsquerschnitt besitzt. Die Zeitkonstante τ_N konnte hier nicht ermittelt werden, aber es ist an den Messungen erkennbar, dass die Dynamik nach etwa 60 fs noch nicht abgeschlossen ist. Wichtig ist, dass hier sowohl bei den langen als auch bei den kurzen Pulsen immer zwei Pulse am Experiment beteiligt sind. Dadurch wird die Analyse und die Aussage komplizierter, da das Experiment prinzipiell keine Dissoziationsdynamik in Abhängigkeit der Pulsdauer aufnehmen sollte. Der Effekt ist aber so deutlich erkennbar, dass er nicht unerwähnt bleiben sollte.

5.5 Wellenpaketrückkehr in Ethylen

Die Möglichkeit der Rückkehr des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche wird bereits in der Einleitung motiviert. Je nach Beschaffenheit der Potentialfläche kann das Wellenpaket darauf hin- und herlaufen und sich dabei auf benachbarte Vibrationszustände verteilen (vgl. Abbildung 1.1). Bewegt sich ein Teil des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche (kohärent) zum Ursprungsort (Frank-Condon-Region) der Anregung zurück, so sollte es durch stimulierte Absorption auch wieder in den Grundzustand befördert werden können. Das sollte je nach Phasenbeziehung zur Interferenz mit dem Abfrage-Puls führen und sich in einer Oszillation im Ionensignal äußern. Es wäre das molekulare Analogon zum dreistufigen Modell wie es bei Petek erklärt wird [PO97, S. 245].

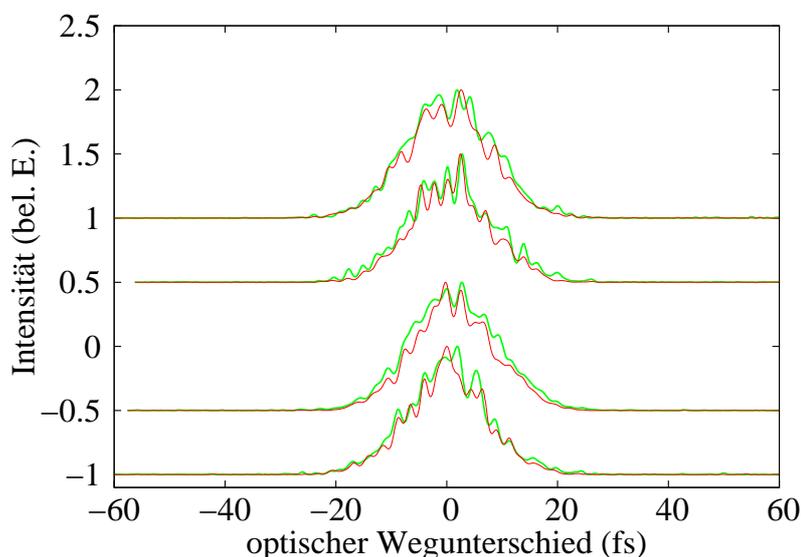


Abbildung 5.10: Darstellung der Einhüllenden der $5\omega_L$ -Oszillation im Kr^+ -Signal (rot) und $C_2H_4^+$ -Signal (grün) für vier verschiedene Durchläufe. In den oberen drei Spuren zeigt sich eine leichte Erhöhung beim Ethylen bei etwa 10 fs. Die jeweiligen Spuren derselben Messung sind auf ein gemeinsames Maximum normiert. Die Nulllinie ist zur einfacheren Sichtbarkeit für jede Messung geändert.

Dieses Experiment ermöglicht nach derzeitigem Kenntnisstand als erstes die nichtlineare interferometrische VUV-Autokorrelation und damit die detaillierte Auflösung der Lichtfeldoszillationen. Die interessante Observable ist daher die Einhüllende der Oszillationen, die durch das Lichtfeld im Krypton-Ionensignal erzeugt werden. Sie wird verglichen mit der Einhüllenden der Oszillationen, die im Ethylen erzeugt werden. Dabei ist die relative Veränderung zwischen beiden Signalen bedeutend, da sie auf die Dynamik im Ethylen zurückzuführen ist. Die Erwartung ist nach charakteristischen Zeiten ausgeprägte Oszillationen beobachten zu können, wie bei Magnier in ähnlicher Weise beschrieben [MPR99]. Dies würde sich in einer Erhöhung der Einhüllenden äußern.

Als Abschätzung für eine charakteristische Zeit kann die Vibration der C-H Schwingung dienen. Die Periode entspricht etwa 11 fs bei einer Energie von 3000 cm^{-1} [DIL78]. Nach einer C-H Schwingung könnte das Wellenpaket zurückgekehrt sein und es könnte eine stärkere Oszillation beobachtet werden. Die Grafik 5.10 zeigt die Einhüllende der $5\omega_L$ -Oszillation der jeweiligen Autokorrelationsspuren der Ionen Kr^+ und C_2H_4^+ . Die Darstellung entspricht dabei der mittleren Grafik in Abbildung 2.13. Es zeigt sich eine Erhöhung im Ethylen bei den oberen drei Spuren bei etwa 10 fs. Das könnte ein Hinweis auf die C-H Schwingung sein.

Bemerkenswert ist, dass der Effekt in den oberen drei Spuren auf beiden Seiten um den Zeitnullpunkt auftritt. Das ist aufgrund der erwarteten Symmetrie notwendig. In der untersten Spur ist der Effekt nicht zu beobachten. Damit ist klar, dass das Rauschen zu groß ist, um hier eine zweifelsfreie Aussage zu machen. Eine genaue Analyse des statistischen Fehlers ist schwierig, da die in Abbildung 5.10 angezeigte Observable durch Bandpassfiltern der Ausgangsdaten entsteht. Es wird dabei in der Fouriertransformation ein Bandpassfenster von $3,75\omega_L$ bis $6,25\omega_L$ gewählt. Allein dieser Teil des Fourierspektrums wird zurücktransformiert, der Rest des Spektrums wird auf Null gesetzt. Der Absolutbetrag der Rücktransformation entspricht der Einhüllenden der Oszillation. Dieser Absolutbetrag wird jeweils in Abbildung 5.10 dargestellt. Um festzustellen, ob Erhöhungen in der Einhüllenden des $5\omega_L$ -Signals zu erkennen sind, müsste die Frequenzverteilung der Erhöhungen und das Rauschen bei dieser Frequenzverteilung bekannt sein. Da nicht genau bekannt ist ob solche Erhöhungen existieren, ist auch deren Frequenzverteilung unbekannt. Es müsste daher ein Rauschen über die gesamte Frequenzverteilung angenommen werden (z. B. gleichverteiltes Rauschen). Es scheint bei der derzeitigen Datenlage sinnvoller zunächst nach Auffälligkeiten in der Autokorrelationsspur oder im Fourierspektrum zu suchen als Annahmen über die Verteilung des Rauschens zu machen. Der Blick auf das Fourierspektrum zeigt bisher ebenso wie der Blick auf die Ausgangsdaten, dass das Rauschen vermindert werden muss um mögliche Erhöhungen im Signal zu identifizieren. Zur Überprüfung werden daher weitere Experimente mit kleinerem Scanbereich und kleinerem Zeitschritt durchgeführt. Dabei wird darauf geachtet das Krypton-Signal bestmöglich aufzulösen, um den Beitrag durch das Lichtfeld eindeutig zu ermitteln.

In Abbildung 5.11 sind zwei Autokorrelationsspuren der Ionen Kr^+ und C_2H_4^+ zu sehen. Die Spuren im linken und rechten Bild sind jeweils im selben Durchlauf gemessen. Bei den beiden Experimenten wird über 25 Laserpulse integriert. Der Zeitschritt ist dabei 17 Attosekunden (as), um jede Oszillation (530 as) genau zu messen. Die Abtastung ist in Abbildung 5.12 im Detail zu sehen und das „Oversampling“ ist deutlich zu erkennen. Dadurch können auch schnellere Frequenzkomponenten erfasst werden. Das Krypton-Signal erscheint in Abbildung 5.11 vergleichsweise rauschfrei. Die Autokorrelationsspuren zeigen einen gleichmäßigen Anstieg und Abfall über den optischen Wegunterschied zwischen den Pulsen, wie es für einen gaußförmigen Eingangspuls zu erwarten ist. Diese Spur für Krypton ist im derzeitigen Messprogramm während des Experiments erkennbar und es kann abgebrochen werden, sofern aufgrund von Drifts oder Vibrationen ein erratic Verhalten zu beobachten ist. Die Krypton Daten in Abbildung 5.11 zeigen das bestmögliche Signal-Rausch-Verhältnis, das derzeit experimentell erreicht werden kann, dennoch ist in Abbildung 5.12 erkennbar, dass die Standardabweichung im Signal groß ist.

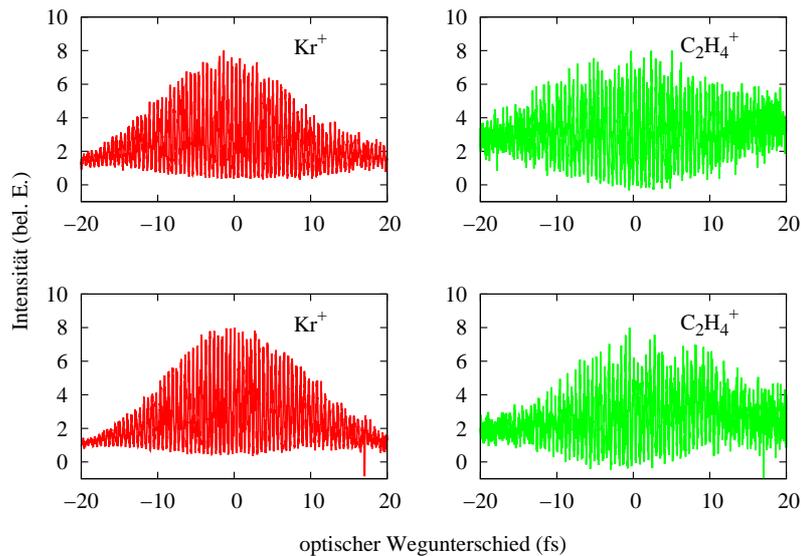


Abbildung 5.11: Autokorrelationen mit dem bestmöglichen Signal-Rausch-Verhältnis im Krypton-Signal (jeweils links in rot). Das Signal für Ethylen (jeweils rechts in grün) besitzt ein größeres Rauschen.

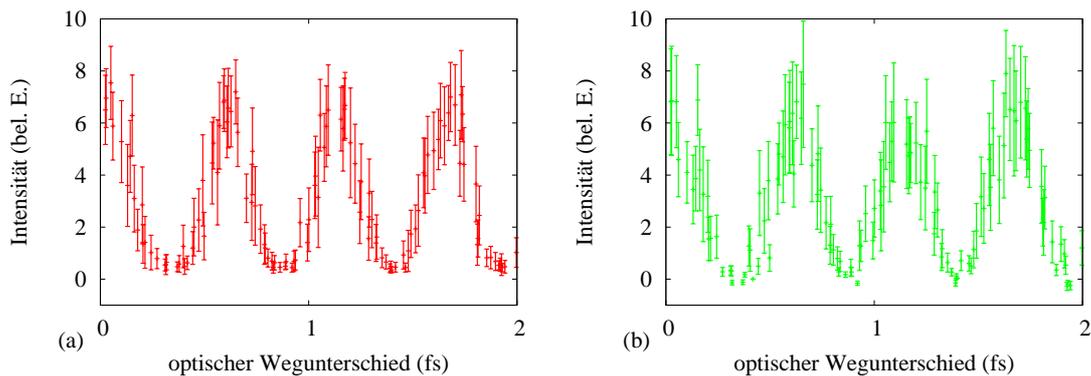


Abbildung 5.12: Darstellung der einzelnen Messpunkte innerhalb der Messungen aus Abbildung 5.11 (für Krypton in (a) und für Ethylen in (b)) mit Fehler aus der Statistik der 25 gemittelten Laserpulse. Das Experiment ist so eingestellt, dass jeder Messpunkt 17 as (5 nm) vom nächsten entfernt sein sollte. Durch Eigenschwingungen des Verschiebetisches und Ungenauigkeiten im Encoder variiert die reale Position um die eingestellte Position. Durch die begrenzten Ionenzählraten und die begrenzte Positioniergenauigkeit des Tisches ist der Fehler in der Signalthöhe relativ groß.

Da die Ethylen Daten im jeweils selben Durchlauf gemessen wurden, ist ein ähnlich rauschfreies Signal zu erwarten. Offensichtlich ist das aber nicht der Fall. Die Spuren für C_2H_4^+ sind im Vergleich zu den Spuren für Kr^+ sehr verrauscht. Sie sind während des Experiments nicht direkt sichtbar, da hierfür der Fit anhand der drei exponentiellen Funktionen durchzuführen ist (vgl. Abschnitt 5.1). Dieser Fit kann aus Zeitgründen nicht während des Experiments durchgeführt werden, da es hierdurch wesentlich verlängert und damit noch anfälliger für Drifts würde. Im derzeitigen Zustand dauert das Experiment etwa 75 Minuten für einen Abschnitt von 40 fs bei der in Abbildung 5.11 und 5.12 gezeigten Auflösung. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.12 (b) erscheinen zunächst nicht viel größer als in (a). Der Grund dafür ist, dass der Fehler

durch die Fitroutine nicht berücksichtigt werden kann, da ein Fit auf das Einzelpulssignal nicht möglich ist. Dies wurde am Anfang dieses Kapitels erwähnt (vgl. Abbildung 4.14). Der tatsächliche Fehler für die Daten in Abbildung 5.12 (b) ist daher größer als hier berechnet.

Während des Experiments kann die Qualität der Ethylenaten nicht direkt beurteilt werden. Lediglich die Signalhöhe ist im Oszilloskop während der Aufnahme im Sequenzmodus sichtbar. Diese wird so optimal wie möglich gehalten, muss aber bei Beginn des Experiments eingestellt werden und darf dann nicht mehr verändert werden. Das Experiment leidet ab dem Beginn unter Einflüssen wie

- Drifts in Position und Richtung des Lasers,
- Veränderungen des Gasdrucks aufgrund der Erwärmung der Düse und
- Veränderungen der Gasmischung innerhalb der Kapillare der Düse.

Die Auswirkung der ersten beiden Punkte zeigt sich in Abbildung 5.11 beim Vergleich der Spuren in den Endpunkten. Bei -20 fs ist das Rauschen kleiner als bei $+20$ fs. Die Auswirkung der Gasmischänderung ist omnipräsent und zeigt sich besonders stark, wenn ein neues Gas in das bereits unter Druck stehende System eingebracht wird. Im derzeitigen Aufbau ist die Gasmischung durch Einlassen der jeweiligen Gase in den zum Experiment führenden Schlauch (Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 4 mm) gelöst. Wird das jeweilige zu messende Gas einfach durch Öffnen eines Hahns in den Schlauch eingelassen, obwohl der Druck des Referenzgases (hier Krypton) schon auf eine bestimmte Signalhöhe eingestellt ist, so zeigt sich zunächst kein Effekt, da die Mischung nicht an der Düse stattfindet. Vielmehr wird der Druck des Referenzgases erhöht und dadurch steigt auch das Referenzsignal. Ionen des zugemischten Gases sind wenig bis gar nicht im Spektrum zu erkennen. Erst nach mehreren Minuten steigt deren Signal. Um eine gleichmäßige Mischung zu erreichen, sollte daher ein Gasmischer installiert werden. In den hier gezeigten Experimenten wird versucht die Mischung per Hand optimal einzustellen, was nicht immer gleich gut gelingt, wie Abbildung 5.11 zeigt.

Insgesamt ist es mit den derzeit zur Verfügung stehenden Daten nicht möglich Schwingungen des Ethylenmoleküls zweifelsfrei zu identifizieren. Nach dem momentanen Verständnis sollte es möglich sein sie zu messen, falls ein signifikanter Teil der Population innerhalb einer C-H Schwingung kohärent bleibt. Auch die bei Kosma (VUV Anregung, IR Abfrage) [KTFS08] identifizierten Oszillationen konnten daher aufgrund des gegebenen Rauschens nicht gefunden werden.

5.6 Zeitkonstante τ_{O_2} für die Photodissoziation von Sauerstoff

Zeitkonstanten für die Photodissoziation von Sauerstoff nach Anregung bei 160 nm waren zum Beginn der Arbeit nicht bekannt. Da das O_2 -Molekül aber ebenfalls eine Doppelbindung besitzt und weil Sauerstoff bei 160 nm hervorragend absorbiert (vgl. Abbildung A.1), ist eine Analyse mit VUV-Anregung-Abfrage naheliegend. Von Farmanara ist bekannt, dass bei einer 155 nm Anregung und 258 nm Abfrage eine Dissoziationszeitkonstante von etwa (40 ± 20) fs zu erwarten ist [FSW⁺99].

Peralta Conde findet in seiner Analyse bei einer 160 nm Anregung und 160 nm Abfrage keine Verbreiterung gegenüber dem Krypton-Referenzsignal und kann daher keine Zeitkonstante angeben. Während der Zeit dieser Arbeit wird von Trushin eine Zeitkonstante von $\tau_{O_2} = 4,3$ fs mit 160 nm Anregung und 800 nm Abfrage gemessen [TSF11]. Dort findet sich auch ein Energieschema, das die Dissoziation nach Anregung mit 160 nm vom $X^3\Sigma_g^-$ -Zustand in den dissoziativen $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand erklärt. Zur Erklärung der Theorie wird auf die darin zitierten Veröffentlichungen verwiesen.

In einer weiteren Arbeit finden sich nach Anregung mit verschiedenen Wellenlängen von 220-304 nm Zeitkonstanten von wenigen Femtosekunden bis zu mehreren Pikosekunden [CMO⁺13] je nach verwendeter

Wellenlänge. Zu beachten ist bei diesem Experiment, dass zum Anregen des Systems zwei Photonen benutzt werden und viele Photonen zum Abfrage-Schritt notwendig sind, was hohe Intensitäten erforderlich macht und die Analyse erschwert, wie Peralta Conde erwähnt:

However, the use of a hybrid xuv-ir interaction scheme, at often non-negligible ir intensities, may introduce resonances with unwanted intermediate states, or involve the ir radiation in the pump process, and thus it may complicate the interpretation of the measured data. Experiments involving solely xuv photons in both the excitation and the probing steps would circumvent these complications. [CKF⁺09]

VUV-Anregung und VUV/XUV-Abfrage ist daher als favorisiertes Experiment anzusehen. Der Grund warum diese Konfiguration wenig verwendet wird, liegt in der experimentellen Schwierigkeit begründet, die kurzen Pulse mit ausreichend hoher Leistung bei den entsprechenden VUV-Wellenlängen zu erzeugen. Da bei Peralta Conde [CKF⁺09] keine Zeitkonstante gemessen werden konnte aber bei Trushin [TSF11] mit dem IR-Probeimpuls eine sehr kurze Zeitkonstante gefunden wurde, ist zu vermuten, dass die Zeitkonstante aufgrund der Pulsdauer von etwa 30 fs bei Peralta Conde nicht auflösbar war.

Es wird hier dieselbe einfache Analyse wie im Abschnitt 5.2.1 verwendet um die Ergebnisse mit der Literatur vergleichbar zu machen. In Abbildung 5.13 ist eine Messdatenreihe für Kr⁺ und O₂⁺ mit Fit dargestellt.

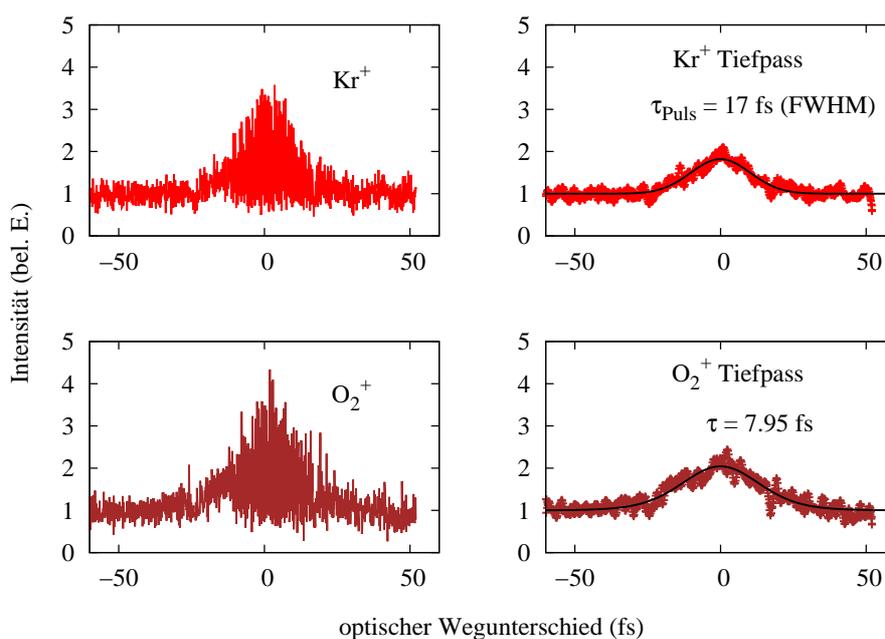


Abbildung 5.13: Darstellung einer Messung an Sauerstoff mit Auswertung. In den linken Bildern sind die Messdaten zu erkennen (Krypton oben und Sauerstoff unten). Die tiefpassgefilterten Signale sind rechts mit einem Gaußfit (oben) und einem Fit mit dem Faltungmodell aus Gleichung 5.2 (unten).

Es wurden insgesamt sieben auswertbare Messungen durchgeführt. Die sich durch Entfaltung mit Gleichung (5.2) ergebende Zeitkonstante aus diesen Messungen ist

$$\tau_{\text{O}_2} = (6,6 \pm 1,7) \text{ fs.}$$

Diese Zeitkonstante ist etwas größer als die bei Trushin [TSF11] angegebene Zeitkonstante von 4,3 fs. Die

Abweichung kann auf den dort verwendeten Abfrage-Puls mit einer Wellenlänge von 800 nm zurückgeführt werden. Die verwendeten Intensitäten sind dort groß, da eine Multiphoton-Ionisation erforderlich ist. Die mittlere Pulsdauer bei den sieben Messungen ist

$$\tau_{\text{Puls}} = (18,6 \pm 1,3) \text{ fs FWHM.}$$

Die Zeitauflösung ist besser als bei Peralta Conde [CKF⁺09]. Damit kann erklärt werden warum die Zeitkonstante dort nicht gefunden werden konnte.

Die interferometrischen Messungen zeigten wiederum keine besonderen Auffälligkeiten hinsichtlich der Oszillationen, obwohl erwähnt werden muss, dass hier nicht mit der maximalen interferometrischen Auflösung gemessen wurde, weil das Ziel die Ermittlung der Zeitkonstanten war. Bemerkenswert ist, dass eine Zeitkonstante gemessen werden konnte die wesentlich kürzer ist als die verwendete Pulsdauer. Dies ist nur möglich, da Krypton als direkter Zwei-Photonen-Prozess zum Vergleich im selben Experiment zur Verfügung steht. So können Verbreiterungen im Signal sehr genau ermittelt und charakterisiert werden.

Die Messungen zeigen, dass die interferometrische Autokorrelation zur Bestimmung ultraschneller Zerfallskonstanten in Molekülen geeignet ist. Genauere Informationen über die Wellenpaketsdynamik sind derzeit noch nicht ablesbar, da das Signal-Rausch-Verhältnis dafür nicht ausreichend ist. Durch die angedeuteten technischen Verbesserungen am experimentellen Aufbau sollte hier ein besseres Ergebnis erreichbar sein. Gleichzeitig ist eine Interpretation der Daten in Folge theoretischer Überlegungen für das Verständnis der gemessenen Daten notwendig. Mit Hilfe des Blochgleichungsmodells können die Ergebnisse in ein theoretisches Rahmenwerk eingefügt werden, so dass ein Modell der Moleküldynamik entstehen kann. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit für Sauerstoff noch nicht durchgeführt werden, wird nun aufgrund der gemessenen und bisher nicht weiter analysierten Dissoziationszeitkonstanten aber besonders interessant.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Experiment zur Erzeugung, Charakterisierung und Nutzung ultrakurzer Pulse im Wellenlängenbereich des VUV konzipiert, aufgebaut und durchgeführt. Durch die Verwendung eines neuartigen Strahlteilungskonzepts, des Kammspiegelautokorrelators, konnte erstmals die nichtlineare interferometrische Autokorrelation im VUV gezeigt werden [GRW⁺14]. Sie erlaubt die Messung ultrakurzer Zerfallskonstanten an Molekülen, wie sie in der Vergangenheit an Festkörpern mit Hilfe sichtbaren Lichts durchgeführt wurde [PO97]. Die indirekte Beobachtung der Lichtfeldoszillationen mit einer Auflösung von unter 20 Attosekunden macht Effekte, wie die Zweifarbenionisation ($3\omega_L + 5\omega_L$) sichtbar.

Es konnte mit Hilfe des Fresnel-Beugungsintegrals gezeigt werden, dass der Kammspiegelautokorrelator, im Gegensatz zum geteilten Spiegel [FTB⁺09], die für ein Michelson-Interferometer notwendigen Bedingungen erfüllt. Es war damit erstmals möglich den erwarteten Kontrast von 1:8 in der nichtlinearen interferometrischen Autokorrelation und den Kontrast 1:3 in der intensimetrischen Autokorrelation im VUV zu messen.

Die konzipierte und aufgebaute Quelle zur Erzeugung der fünften Harmonischen des Ti:Sa-Lasersystems erreicht Pulsenergien von bis zu 1 μJ bei einer Pulsdauer unter 20 fs und damit Spitzenintensitäten von 10^{14} W/cm^2 . Noch während der Arbeit konnte von D. Rompotis die nichtresonante Drei-Photonen-Ionisation von Neon mit den intensiven VUV-Pulsen nachgewiesen werden. Die Entwicklung eines Autokorrelators der dritten Ordnung im VUV-Wellenlängenbereich, der nach bisherigem Kenntnisstand nicht existiert, ist daher denkbar.

Die Kenntnis der Pulseigenschaften hinsichtlich Pulsdauer, Strahlqualität und Pulsenergie ermöglichte die Messung und Bestätigung der Zerfallskonstanten $\tau_{14} = (19 \pm 5) \text{ fs}$ an Ethylen. Die Messung der Dissoziationszeitkonstanten an Sauerstoff, nach Anregung bei 160 nm, konnte aufgrund der kurzen Pulsdauer bei hoher Pulsenergie zum ersten mal in einem VUV-Anregung-Abfrage-Experiment gelingen, wobei $\tau_{\text{O}_2} = (6.6 \pm 1.7) \text{ fs}$ gemessen wurde. Die Messdaten zeigen, dass mit Hilfe der intensiven VUV-Quelle und dem VUV-Michelson-Interferometer molekulare Zeitkonstanten mit einer Auflösung von etwa 2 fs messbar sind.

Experimentell sind durch die Repetitionsrate des Lasers Grenzen für das erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis gesetzt. Die begrenzte Repetitionsrate ist aufgrund von Drifts innerhalb der Gasdüse problematisch. Es ist schwierig das Experiment über längere Zeit, d. h. über mehrere Stunden hinweg, in allen Parametern stabil zu halten. Auch der Detektor bietet Potential zur Optimierung. Durch die lange Abfallzeit von 70 ns des Cer:Yag können die Spezies C_2H_x mit $x = 2, 3, 4$ nur durch aufwendige und langwierige Fit-Routinen numerisch getrennt werden. Diese Probleme tragen zum Rauschen in den Messdaten bei, das den wesentlichen Grund für die teilweise unzureichende Aussagekraft der interferometrischen Experimente darstellt. Es ist bekannt, dass die interferometrische Autokorrelation ihr Potential nur bei gutem Signal-Rausch-

Verhältnis entfalten kann [KKH89, CW01]. Deshalb ist durch Optimierung der Stabilität des Experiments eine wesentliche Verbesserung zu erwarten.

Aufgrund des gegebenen experimentellen Rauschens konnte die interferometrische Autokorrelation in dieser Arbeit nicht in vollem Umfang genutzt werden. Dennoch bietet dieser Aufbau aufgrund der Auflösung der Lichtfeldoszillationen die Möglichkeit, Beiträge von anderen Harmonischen am Experiment zu beurteilen (vgl. Abschnitt 5.4.1) und damit Zweifarbenexperimente zu analysieren. Das ist mit intensimetrischer Autokorrelation nicht oder nur eingeschränkt möglich. In der genauen Auflösung des Fourierspektrums einer Messspur und in der Vergleichbarkeit mit dem Referenzsignal liegt die Stärke des hier gezeigten Experiments.

Zusätzlich zum experimentellen Aufbau wird das von Sebastian Bauch entwickelte und an die Literatur angelehnte Blochgleichungsmodell erklärt und verwendet, um die Messdaten zu analysieren [Bau12, PO97, SLRR04, CKF⁺09]. Zunächst ist das Modell gut geeignet, um die experimentelle Autokorrelationsspur zu simulieren. Eine Vergleichbarkeit hinsichtlich der Moleküldynamik ist jedoch schwer, da die in der Simulation verwendeten Zustände $|i\rangle$ im Molekül zeitabhängig sind. Zudem sind die Matrixelemente des Ethylens noch nicht bekannt, sollen aber in Zukunft in Zusammenarbeit mit der Universität Kiel zur Verfügung stehen. Die in Abschnitt 5.2 getroffenen Aussagen müssen dann ggf. angepasst werden. So beschränkt sich die Analyse momentan, auch wegen des experimentellen Rauschens, auf die Zerfallskonstanten die prinzipiell auch mit der intensimetrischen Autokorrelation gemessen werden können.

Zur Nutzung der Aussagekraft der interferometrischen Autokorrelation ist die Verbesserung der Stabilität des Experiments ebenso wichtig, wie eine detailliertere theoretische Behandlung der Moleküldynamik. Der derzeitige Aufbau bietet jedoch in der momentanen Form viele Möglichkeiten zur Analyse molekularer Dynamik. So kann durch Verwendung von C_2D_4 oder $C_2(CH_3)_4$ anstelle von C_2H_4 mit dem selben Aufbau der Einfluss der größeren Trägheitsmomente auf die Zeitkonstante τ_{14} studiert werden. Hier sind längere Zeitkonstanten zu erwarten, da die Torsion des Moleküls von den Trägheitsmomenten beeinflusst wird und weil die Geschwindigkeit der Torsion wiederum die Zeitkonstante bestimmen sollte. Weiterhin kann durch Verwendung der dritten Harmonischen als Probe-Photon der Einfluss auf die Zerfallskonstante analysiert werden (vgl. Abschnitt 5.4.1). Sauerstoff bietet sich aufgrund seiner Dissoziationsdynamik ebenfalls als Molekül zur Untersuchung bei der Wellenlänge von 160 nm an.

Die Verwendung des Autokorrelators bei kürzeren Wellenlängen und ggf. die Nutzung der ersten Beugungsordnungen zur spektral aufgelösten interferometrischen Autokorrelation ermöglichen viele weitere Experimente, deren Umfang hier noch nicht abgeschätzt werden kann. Die Arbeit eröffnet daher viele Möglichkeiten für zukünftige Studien im Forschungsfeld der ultraschnellen molekularen Prozesse.

Anhang A

Anhang

A.1 Transmission von Materialien im VUV-Wellenlängenbereich

Im Wellenlängenbereich des Vakuum-ultravioletten Lichts (VUV) und des extrem ultravioletten Lichts (XUV) nimmt die Absorption von Materialien zu. Lithiumfluorid ist das optische Material, dessen Transmission sich am weitesten in den VUV-Bereich erstreckt. Der sogenannte Cut-off, d. h. die Wellenlänge bei der noch ein nennenswerter Anteil des eintreffenden Lichts durch das Material transmittiert wird, liegt für Lithiumfluorid bei etwa 110 nm [JMA⁺96]. Für kürzere Wellenlängen sind dickere Schichten als etwa 1 μm eines jeden Materials praktisch undurchlässig. Dieses Verhalten ist mit Hilfe des imaginären Anteils β des Brechungsindex $n(\omega) = 1 - \delta + j\beta$ eines Materials erklärbar. Dieser ist proportional zum linearen Absorptionskoeffizienten μ_l und berechnet sich nach [P.06, S. 29] zu

$$\mu_l = \frac{4\pi\beta}{\lambda}. \quad (\text{A.1})$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Die Werte für μ_l sind für viele Materialien und Wellenlängen tabelliert. Für genaue Daten und Berechnungen, siehe [LMC93, S.192 ff.]. Für Silizium beispielsweise errechnet sich eine Transmission von 10^{-5} für eine Schichtdicke von 100 nm und eine Wellenlänge von 100 nm. Für Lithiumfluorid ergibt sich, ungeachtet der Herstellbarkeit, bei denselben Parametern noch eine Transmission von 20 Prozent. Insbesondere im hier relevanten Wellenlängenbereich des Schumann-Runge Kontinuums um 160 nm [JHN66] absorbieren auch Gase wie Sauerstoff das Licht sehr stark, weshalb alle Experimente im Rahmen dieser Arbeit im Vakuum durchgeführt werden müssen. Andererseits ist die hohe Absorption auch eine Ursache dafür, dass Licht im VUV-Bereich besonders zur Untersuchung von Sauerstoff geeignet ist [TSF11, CKF⁺09].

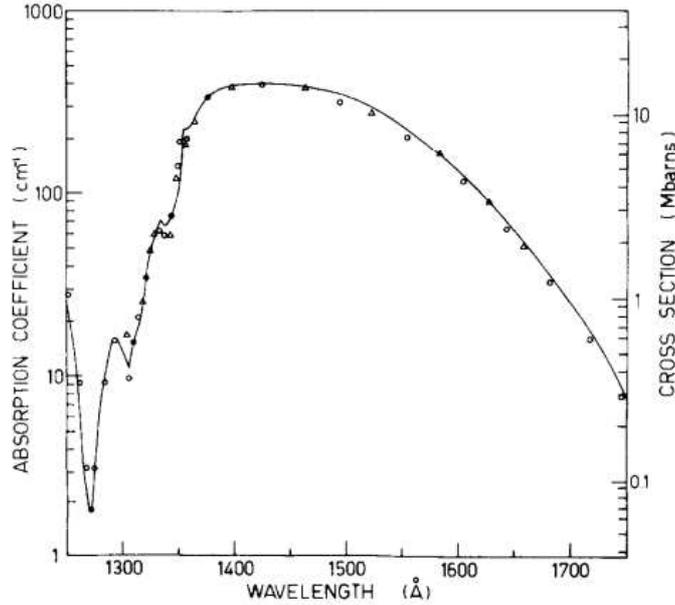


Abbildung A.1: Die Absorption von Sauerstoff im Schumann-Runge Kontinuum ist sehr stark. Deswegen propagiert Licht der Wellenlänge 160 nm nicht durch Luft. Die Messung stammt von Blake [JHN66].

A.2 Kalibration der Aufdampfanlage

Die zur Verfügung stehende Aufdampfanlage der Firma Balzers (Geb. 67, Peter Buhmann) war nicht kalibriert. Da sowohl Kammspiegel als auch Szintillatoren während der Arbeit bedampft wurden, war eine Kalibration erforderlich. Dafür wird auf ein Testsubstrat ein Klebestreifen geklebt. Der Wafer wird bedampft und danach wird der Klebestreifen abgezogen (vgl. Abbildung A.2 (a)). Es entsteht ein Spalt der mit dem Interferometer vermessen werden kann. Es zeigt sich bei einer Frequenzverschiebung am Schwingquarz von 8 kHz eine Schichtdicke von 70 nm Aluminium (vgl. Abbildung A.2 (b)). Die Kalibration ist bei drehendem Teller (ca. 0,5 U/sek, nicht einstellbar) in der Anlage durchgeführt.

$$D_{\text{drehend,Alu}} = 8,7 \pm 0,5 \text{ nm/kHz} \quad (\text{A.2})$$

Die Schwingquarzfrequenz ist sensitiv auf die aufgedampfte Masse. Für andere Metalle muss der Zahlenwert daher entsprechend korrigiert werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur Aluminium verwendet wird, ist das aber nicht notwendig.

A.3 Nichtlinearität am Eingangsfenster ins Vakuum

Das CaF_2 -Eintrittsfenster F_{800} (W2-PW-1006-CFIR-800-0, CVI-Melles Griot) in das Vakuumsystem besitzt eine Dicke von $d = 1,5 \text{ mm}$. An dieser Stelle wird ein $1/e^2$ Strahlradius von $\omega_z = 6,5 \text{ mm}$ gemessen [Kar13]. Die Pulsenergie ist 15 mJ, die Pulsdauer ist 40 fs. Damit ergibt sich die Spitzenintensität auf dem Fenster mit Gleichung (4.12) zu $I_0 = 5,6 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Der nichtlineare Brechungsindex für CaF_2 ist $n_2(746 \text{ nm}) = 0,92 \cdot 10^{-13} \text{ esu} = 5,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [ACP89].

Bei der Wellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ ergibt sich das B-Integral zu

$$B_{\text{int}} = \frac{2\pi}{\lambda} I_0 \cdot d \cdot n_2 = 3,6. \quad (\text{A.3})$$

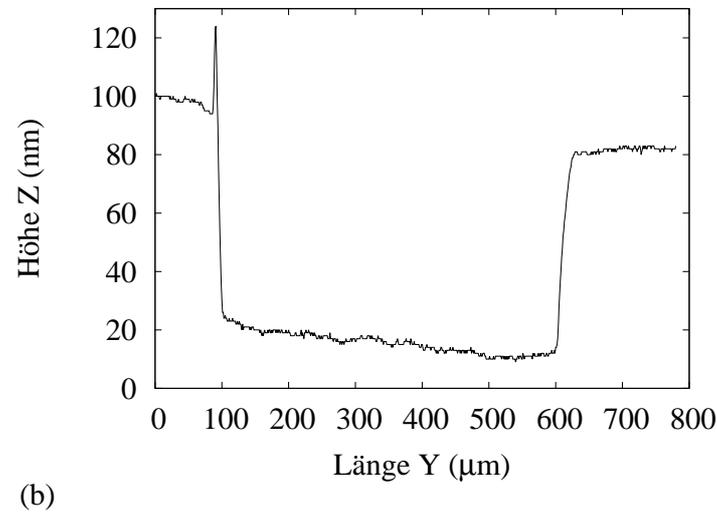
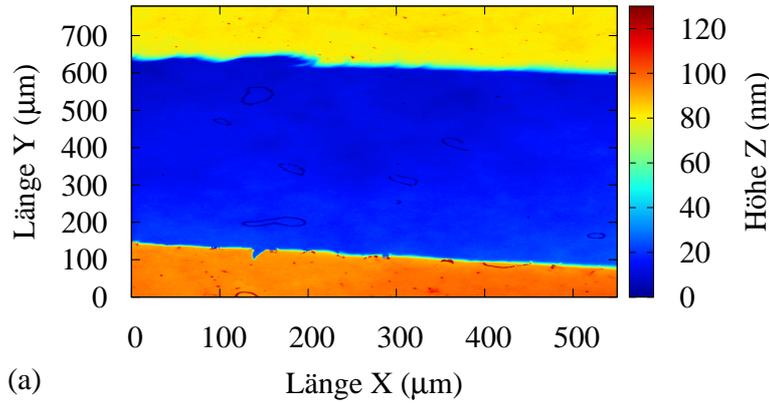


Abbildung A.2: Kalibrationsmessung der Bedampfanlage mit einem Testsubstrat (Si-Wafer). Auf den Wafer wird vor der Bedampfung ein schmaler Klebestreifen geklebt. Der Klebestreifen wird nach der Bedampfung abgezogen und der entstehende Spalt wird mit dem Weißlichtinterferometer (OPM, Hyperion) vermessen. In (a) ist der sichtbare Ausschnitt auf dem Interferometer zu sehen. In (b) ein Schnitt bei $X=400 \mu\text{m}$. Die Frequenzverschiebung am Schwingquarz der Anlage beträgt 8 kHz. Der Teller wird während der ganzen Bedampfungsphase mit der nicht einstellbaren Geschwindigkeit gedreht.

Dies bedeutet eine Phasenverschiebung in der Mitte des Strahls gegenüber den Außenbereichen um $\phi_{foc} = 3,6 \text{ rad}$. Die Phase kann einem fokussierenden Element mit der Fokallänge f zugeordnet werden [Goo05, S. 101]

$$\exp(j\phi_{foc}) = \exp(j\frac{k}{2f}r^2). \quad (\text{A.4})$$

Im Außenbereich $\omega_z = r = 6,5 \text{ mm}$ wird keine Phasenverschiebung angenommen. Damit ergibt sich eine Fokallänge von

$$f = \frac{\omega_z^2}{2I_0dn_2} = 47 \text{ m}. \quad (\text{A.5})$$

Die tatsächlich entstehende Linse ist aufgrund des gaußschen Strahlprofils komplexer. Der Wert für f darf nur als Abschätzung dienen. Eine Berechnung der zweiten Ableitung ergibt, dass die größte Phasenver-

schiebung, d. h. die kürzeste Fokussierung gerade an den Umkehrpunkten des gaußschen Strahlprofils bei $r = \omega_z/2$ entsteht. Die Krümmung der Wellenfront an dieser Stelle führt auf die effektive Kerr-Linse [Pho14]

$$f_K = \frac{\omega_z^2}{4I_0 n_2 d} = 24 \text{ m.} \quad (\text{A.6})$$

Es sei darauf hingewiesen, dass es weitere Definitionen mit anderen Vorfaktoren im Nenner gibt [Liu05]. Deren Ursprung konnte nicht ermittelt werden. Dort ergäbe sich $f_K = 13 \text{ m}$. Die Nichtlinearität führt zu einer kürzeren effektiven Fokallänge des Fokussierspiegels im Aufbau. Es ist aber nicht zu erwarten, dass der Strahl im Vakuumfenster kollabiert.

A.4 Kalibrierte Flugzeiten des Ionenmikroskops

Hier sind die kalibrierten Flugzeiten in Abhängigkeit der Ionenmasse dargestellt. Die Kalibration erfolgt anhand von Referenzspektren und der Erläuterung im Abschnitt 4.2.1. Die Abweichung im Experiment sollte $< 3 \text{ ns}$ sein. Die Flugzeiten sind für den Spannungssatz 10 kV am Repeller und 4,7 kV an der Linse in Tabelle A.1 dargestellt. Weiterhin lässt sich die Flugzeit $t_{u,me ss}$ als Funktion der Masse pro Ladung m/z darstellen

$$t_{u,me ss} = 0,646\sqrt{m/z} - 0,646. \quad (\text{A.7})$$

m/z (u)	$t_{u,mess}$ (μ s)						
1	0,000	36	3,232	71	4,799	106	6,007
2	0,268	37	3,285	72	4,838	107	6,039
3	0,474	38	3,338	73	4,875	108	6,070
4	0,647	39	3,390	74	4,913	109	6,101
5	0,799	40	3,441	75	4,951	110	6,132
6	0,937	41	3,492	76	4,988	111	6,163
7	1,064	42	3,542	77	5,025	112	6,193
8	1,182	43	3,592	78	5,062	113	6,224
9	1,293	44	3,641	79	5,098	114	6,254
10	1,398	45	3,689	80	5,134	115	6,284
11	1,498	46	3,737	81	5,170	116	6,314
12	1,593	47	3,785	82	5,206	117	6,344
13	1,684	48	3,831	83	5,242	118	6,374
14	1,772	49	3,878	84	5,277	119	6,404
15	1,857	50	3,924	85	5,312	120	6,433
16	1,939	51	3,969	86	5,347	121	6,462
17	2,019	52	4,014	87	5,382	122	6,492
18	2,096	53	4,059	88	5,416	123	6,521
19	2,171	54	4,103	89	5,451	124	6,550
20	2,244	55	4,147	90	5,485	125	6,579
21	2,316	56	4,190	91	5,519	126	6,608
22	2,385	57	4,233	92	5,553	127	6,637
23	2,453	58	4,276	93	5,586	128	6,665
24	2,520	59	4,318	94	5,620	129	6,694
25	2,585	60	4,360	95	5,653	130	6,722
26	2,649	61	4,401	96	5,686	131	6,750
27	2,712	62	4,443	97	5,719	132	6,779
28	2,774	63	4,483	98	5,751	133	6,807
29	2,834	64	4,524	99	5,784	134	6,835
30	2,894	65	4,564	100	5,816	135	6,862
31	2,952	66	4,604	101	5,849	136	6,890
32	3,010	67	4,644	102	5,881	137	6,918
33	3,066	68	4,683	103	5,913	138	6,945
34	3,122	69	4,722	104	5,944	139	6,973
35	3,177	70	4,761	105	5,976	140	7,000

Tabelle A.1: Kalibrierte Flugzeiten des Ionenmikroskops. Die Masse pro Ladung m/z ist in Vielfachen der atomaren Masseneinheit u angegeben. Die Flugzeit ist mit $t_{u,mess}$ benannt.

Anhang B

Danksagung

Zuerst möchte ich PROF. DR. MARKUS DRESCHER danken. Er hatte die Idee für dieses Projekt und gab mir die Zuversicht das Projekt in der mir gegebenen Zeit durchführen zu können. Zudem gab er mir in seinem Labor die Möglichkeit diese Arbeit mit großer Freiheit umzusetzen. Ich konnte mit ihm alle Fragen und Vorschläge offen diskutieren und er half mir mit kompetenten Ratschlägen bei der Lösung unzähliger Probleme. Großes Lob gilt auch DR. MAREK WIELAND, der mir bei der Organisation und Umsetzung experimenteller Aufgaben zur Hilfe kam. Auch er hatte für alle Fragestellungen stets ein offenes Ohr. Ich danke ebenso OLIVER BECKER für die technische Unterstützung im Labor und für die zuverlässige und schnelle Herstellung aller kleinen Bauteile und Adapter, die immer „am besten jetzt“ fertig sein sollten. Ich bedanke mich ebenfalls bei DIMITRIOS ROMPOTIS für die vielen Abende im Labor, in denen er mir bei der Justage und bei den Messungen zur Seite stand. Durch seine gute Kenntnis der Literatur konnte er mich auf viele Irrwege aufmerksam machen. Ich danke SEBASTIAN BAUCH für die Unterstützung bei der Theorie zu den optischen Blochgleichungen und die erste Version des C++-Codes zu den Blochgleichungen.

Bei der Arbeit unterstützte mich ebenfalls FAWAD KARIMI mit seiner Diplomarbeit über das Spektrometer. Ihm danke ich für die viele Arbeit im Labor und ebenso für die wertvollen Ideen und die Hilfe beim Aufbau. Weiterhin half mir MATTHIAS HORNIG mit seiner Bachelorarbeit über schnelle Phosphore und deren Sedimentation.

Ich danke JOHANNES EWALD, der mir einen wertvollen Hinweis zum Piezo-Verschiebetisch gab und mir damit ein Problem löste, welches mich bereits lange Zeit beschäftigt hatte. Ich danke ihm ebenso wie THOMAS NISIUS für die Unterstützung bei den Strahlzeiten an FLASH, die in dieser Arbeit nur am Rande diskutiert wurden. Ich danke THOMAS GAUMNITZ aus der AG Dynamix und MARTIN HEYER von Layertec für die Mühen bei der Herstellung der ersten Kammspiegel. Mit diesen Kammspiegeln konnte ich wertvolle Vorarbeit leisten und Probleme im Aufbau verstehen. Ich danke auch HERRN PILZ und HERRN HOLM für die Herstellung der Silizium-Kammspiegel, die dann letztlich für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurden.

Danken möchte ich ebenfalls der feinmechanischen Werkstatt der Universität Hamburg, insbesondere den Leitern STEPHAN FLEIG und FRANK JONAS für die kompetente Beratung in vielen CAD-Fragen und die vielen Kleinaufträge, die mit „dringend“ bezeichnet waren. Ebenso bin ich dem Leiter der Elektronikwerkstatt ARMIN SPIKOFSKY und JÜRGEN SCHÜTT für die Herstellung diverser elektronischer Komponenten und die Beratung bei Fragestellungen zur Elektronik sehr dankbar.

Ohne die finanzielle Unterstützung durch den SFB 925 „Light induced dynamics and control of correlated quantum systems“ (Projekt A2) und das GRK 1355 „Physik mit neuartigen kohärenten Strahlungsquellen“ (Projekt B3) wäre das Projekt nicht möglich gewesen. Insbesondere danke ich dem Sprecher des GRK 1355 PROF. DR. KLAUS SENGSTOCK für die Bereitschaft als Gutachter an der Disputation teilzu-

nehmen und für die Unterstützung als Co-Supervisor. Ich danke ebenso PROF. DR. ROBIN SANTRA für die Unterstützung als Co-Supervisor im SFB 925. Erwähnen möchte ich auch DR. DIRK SÖREN LÜHMANN für die vielen hilfreichen Anregungen und die enorme zusätzliche finanzielle Unterstützung des Projekts in Form von Restmitteln. Ohne dies wäre die Aufgabe sehr viel schwerer, wenn nicht gar unlösbar für mich geworden. Ebenso gilt mein Dank DR. TIM LAARMANN für die gute Zusammenarbeit im SFB 925 und die großartige Vorlesung über Molekülphysik. Ebenso danke ich ihm für die Begutachtung der Dissertation als Zweitgutachter.

Ich freue mich über die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe von JUN. PROF. DR. ULRIKE FRÜHLING und bedanke mich für die Ermutigung zur Fertigstellung der Arbeit. Zudem danke ich ihr ebenso wie NEELE GREEDA und PHILIPP WESSELS für das freundschaftliche Verhältnis, die vielen Tipps und Hilfen und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich bedanke mich ebenso bei allen weiteren Mitarbeitern der AG Dynamix und bei den Mitarbeitern des DESY, die hier nicht gesondert erwähnt wurden für ihre Hilfe bei der Umsetzung des Projekts.

Zuletzt danke ich meiner Frau ANNELIE GEBERT besonders für die Unterstützung in den Jahren meines zweiten Studiums und für die Ermutigung zur Anfertigung einer Dissertation. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden. Meinen Kindern ANNABELL und HENRY danke ich dafür, dass sie noch eine andere Sicht auf die Welt haben als ich.

Anhang C

Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich schriftlich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ort, Datum

Thomas Gebert

Literaturverzeichnis

- [ACP89] R. Adair, L. L. Chase, and Stephen A. Payne. Nonlinear refractive index of optical crystals. *Phys. Rev. B*, 39/5:3337–49, 1989.
- [Ash75] J. C. Ashley. Inverse mean free path, stopping power, csda range, and straggling in aluminum and aluminum oxide for electrons of energy = or < 10 keV. *Air Force Cambridge Research Laboratories*, 1975.
- [ATG⁺12] T.K. Allison, H. Tao, W. J. Glover, T. W. Wright, A. M. Stooke, C. Khurmi, J. van Tilborg, Y. Liu, R. W. Falcone, T. J. Martinez, and A. Belkacem. Ultrafast internal conversion in ethylene. II. mechanisms and pathways for quenching and hydrogen elimination. *Chemical Physics*, 136/124317, 2012.
- [Bau12] S. Bauch. Optical bloch equations and interferometric autocorrelation. *unpublished*, 2012.
- [BGN11] M. Beutler, M. Ghotbi, and F. Noack. Generation of intense sub-20-fs vacuum ultraviolet pulses compressed by material dispersion. *Opt. Lett.*, 36:3726–28, 2011.
- [BHK⁺08] A. Börzsönyi, Z. Heiner, M. P. Kalashnikov, A. P. Kovacs, and K. Osvay. Dispersion measurement of inert gases and gas mixtures at 800 nm. *Applied Optics*, 47/27:4856–63, 2008.
- [BJ68] M. Bixon and J. Jortner. Intramolecular radiationless transitions. *Journal of Chemical Physics*, 48(2), 1968.
- [BL93] Ph. Balcou and A. L’Huillier. Phase-matching effects in strong-field harmonic generation. *Phys. Rev. A*, 47/2:1447–1459, 1993.
- [BLF⁺06] S. Bollanti, P. Di Lazzaro, F. Flora, L. Mezi, D. Murra, and A. Torre. Conventional and modified Schwarzschild objective for EUV lithography: design relations. *Appl. Phys. B*, 85:603–610, 2006.
- [Blo46] F. Bloch. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 70:460–74, 1946.
- [BMGAJG81] A. Bideau-Mehu, Y. Guern, R. Abjean, and A. Johannin-Gilles. Measurement of refractive indices of neon, argon, krypton and xenon in the 253.7-140.4 nm wavelength range. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 25:395–402, 1981.
- [CDQ⁺87] A. H. Carim, M. M. Dovek, C. F. Quate, R. Sinclair, and C. Vorst. High-resolution electron microscopy and scanning tunneling microscopy of native oxides on silicon. *Science*, 237:630–33, 1987.
- [CGB⁺99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mevel, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin, and P. Agostini. Optimizing high harmonic generation in absorbing gases: model and experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 82/8:1668–71, 1999.

- [Cha05] Paul M. Champion. Following the flow of energy in biomolecules. *Science*, 310/5750:980–2, 2005.
- [CKF⁺09] A. Peralta Conde, J. Kruse, O. Faucher, P. Tzallas, E. P. Benis, and D. Charalambidis. Realization of time-resolved two-vacuum-ultraviolet-photon ionization. *Physical Review A*, 79(061405(R)), 2009.
- [CMO⁺13] A. Peralta Conde, R. Montero, V. Ovejas, M. Fernandez-Fernandez, F. Castano, and A. Longarte. Ultrafast dynamics of the ns ($n = 3,4$) and 3d rydberg states of O_2 . *Chemical Physics*, 15:4914–20, 2013.
- [Cor14] Opto Diode Corp. AXUV100G, April 2014.
- [CW01] J. Chung and A. M. Weiner. Ambiguity of ultrashort pulse shapes retrieved from the intensity autocorrelation and the power spectrum. *IEEE Journal on selected topics in quantum electronics*, 7/4:656–66, 2001.
- [DFMS85] J-C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, and F. Simoni. Control and measurement of ultrashort pulse shapes (in amplitude and phase) with femtosecond accuracy. *Applied Optics*, 24/9:1270–82, 1985.
- [DIL78] J. E. Demuth, H. Ibach, and S. Lehwald. CH vibration softening and the dehydrogenation of hydrocarbon molecules on Ni(111) and Pt(111). *Phys. Rev. Lett.*, 40/15:1044–7, 1978.
- [DM02] M. Daimon and A. Masumura. High-accuracy measurements of the refractive index and its temperature coefficient of calcium fluoride in a wide wavelength range from 138 to 2326 nm. *Applied Optics*, 41/25:5275–5281, 2002.
- [DR06] J-C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena (2nd edition)*. Elsevier, 2006.
- [DRD⁺01] D. Descamps, L. Roos, C. Delfin, A. L’Huillier, and C-G. Wahlström. Two- and three-photon ionization of rare gases using femtosecond harmonic pulses generated in a gas medium. *Phys. Rev. A*, 64:031404, 2001.
- [EP97] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68/9:3447–84, 1997.
- [Ewa] J. Ewald. (*unpublished*). PhD thesis.
- [FBBS89] H.L. Fragnito, J. Y. Bigot, P. C. Becker, and C. V. Shank. The first step in vision: Femtosecond isomerization of rhodopsin. *Chem. Phys. Lett.*, 160/2:101–4, 1989.
- [FLM⁺98] W. Fuß, S. Lochbrunner, A. M. Müller, T. Schikarski, W. E. Schmid, and S. A. Trushin. Pathway approach to ultrafast photochemistry: potential surfaces, conical intersections and isomerizations of small polyenes. *Chemical Physics*, 232:161–74, 1998.
- [FSR98] P. Farmanara, V. Stert, and W. Radloff. Ultrafast internal conversion and fragmentation in electronically excited C_2H_4 and C_2H_3Cl molecules. *Chemical Physics Letters*, 288:518–22, 1998.

- [FSW⁺99] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert, and W. Radloff. Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155 nm laser pulses. *Journal of Chemical Physics*, 111/14:6264–6270, 1999.
- [FTB⁺09] O. Faucher, P. Tzallas, E. P. Benis, J. Kruse, A. Peralta Conde, C. Kalpouzos, and D. Charalambidis. Four-dimensional investigation of the 2nd order volume autocorrelation technique. *Appl. Phys. B*, 97:505–10, 2009.
- [GBN10] M. Ghotbi, M. Beutler, and F. Noack. Generation of 2.5 μ J vacuum ultraviolet pulses with sub-50 fs duration by noncollinear four-wave mixing in argon. *Opt. Lett.*, 35:3492–94, 2010.
- [Goo05] J. W. Goodman. *Introduction To Fourier Optics 3rd ed.* Greenwood Village: Roberts & Company Publishers, 2005.
- [GRW⁺14] T. Gebert, D. Rompotis, M. Wieland, F. Karimi, A. Azima, and M. Drescher. Michelson-type all-reflective interferometric autocorrelation in the vuv regime. *New Journal of Physics*, accepted, 2014.
- [GUH⁺05] C. Gohle, T. Udem, M. Herrmann, J. Rauschenberger, R. Holzwarth, H. A. Schuessler, F. Krausz, and T. W. Hänsch. A frequency comb in the extreme ultraviolet. *Nature*, 404:234–237, 2005.
- [Ham06] Hamamatsu. Mcp assembly, technical information. [http://www.triumf.ca/sites/default/files/Hamamatsu MCP 20guide.pdf](http://www.triumf.ca/sites/default/files/Hamamatsu_MCP_20guide.pdf), pages 1–43, 2006.
- [HBF⁺13] V. Hilbert, A. Blinne, S. Fuchs, T. Feigl, T. Kämpfer, C. Rödel, I. Uschmann, M. Wünsche, G. G. Paulus, E. Förster, and U. Zastra. An extreme ultraviolet michelson interferometer for experiments at free-electron lasers. *Review of Scientific Instruments*, 84:095111, 2013.
- [HKM⁺02] J.-F. Herrgott, M. Kovacev, H. Merdji, C. Hubert, Y. Mairesse, E. Jean, P. Breger, P. Agostini, B. Carre, and P. Salieres. Extreme-ultraviolet high-order harmonic pulses in the microjoule range. *Phys. Rev. A*, 66/021801, 2002.
- [Hor12] M. Hornig. Herstellung und Charakterisierung von Phosphorschirmen aus ZnO:Ga und Gd₂O₂S:Tb, 2012.
- [HR06] I. V. Hertel and W. Radloff. Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters. *Rep. Prog. Phys.*, 69:1897–2003, 2006.
- [HRB⁺14] C. M. Heyl, P. Rudawski, F. Brizuela, S. N. Bengtsson, J. Mauritsson, and A. L. Huillier. Macroscopic effects in noncollinear high-order harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.*, 112:143902, 2014.
- [HSS13] T. Horio, R. Spesyvtsev, and T. Suzuki. Simultaneous generation of sub-20 fs deep and vacuum ultraviolet pulses in a single filamentation cell and application to time-resolved photoelectron imaging. *Opt. Expr.*, 21:22423–22428, 2013.
- [Iiz08] K. Iizuka. *Engineering Optics, 3rd. ed.* Springer Series in Optical Sciences, 2008.
- [Inc13] IRD Inc. Quantum efficiency of AXUV100, February 2013.

- [IRB⁺99] Charles G. D. III, A. R. Rundquist, S. Backus, C. Herne, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn. Phase matching of high-order harmonics in hollow waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, 83/11:2187–90, 1999.
- [IW98] C. Iaconis and I.A. Walmsley. Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. *Opt. Lett.*, 23(10):792–4, May 1998.
- [JHN66] Blake A. J., Carver J. H., and Haddad G. N. Photo-absorption cross sections of molecular oxygen between 1250 Å and 2350 Å. *J. Quant Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 6:451–9, 1966.
- [JMA⁺96] Mason N. J., Gingell J. M., Davies J. A., Zhao H., Walker I. C., and Siggel M. R. F. Vuv optical absorption and electron energy-loss spectroscopy of ozone. *Journal of Physics B*, 29(14):3075–89, 1996.
- [Kal10] R. Kalms. *Eine lasergestützte Apparatur für Experimente zum magnetischen Lineardichroismus in der Photoemission*. PhD thesis, Universität Hamburg, 2010.
- [Kar13] F. Karimi. Spectrometer for diagnostics of lower orders of hhg xuv-pulses. Master’s thesis, University of Hamburg, 2013.
- [KKH88] Mogi K., Naganuma K., and Yamada H. A novel real-time chirp measurement method for ultrashort optical pulses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27:2078–81, 1988.
- [KKH89] Naganuma K., Mogi K., and Yamada H. General method for ultrashort light pulse chirp measurement. *IEEE Journal of quantum electronics*, 25(6):1225–33, 1989.
- [KKS04] T. Kanai, T. Kanada, T. Sekikawa, and S. Watanabe. Generation of vacuum-ultraviolet light below 160 nm in a KBBF crystal by the fifth harmonic of a single-mode Ti:sapphire laser. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21/2:370–5, 2004.
- [KLP⁺08] I. J. Kim, G. H. Lee, S. B. Park, Y. S. Lee, T. K. Kim, C.H. Nam, T. Mocek, and Krzysztof Yakubczak. Generation of submicrojoule high harmonics using a long gas jet in a two-color laser field. *Appl. Phys. Lett.*, 92/021125, 2008.
- [Koc10] Thorste Kock. *Aufbau und Charakterisierung eines Ionenmikroskops zur nichtinvasiven Messung eines Lichtfokus*, 2010.
- [KSK92] J. L. Krause, K. J. Schafer, and K. C. Kulander. High-order harmonic generation from atoms and ions in the high intensity regime. *Phys. Rev. Lett.*, 68/24:3535–8, 1992.
- [KTFS08] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuss, and W. E. Schmid. Ultrafast dynamics and coherent oscillations in ethylene and ethylene- D_4 excited at 162 nm. *J. Phys. Chem.*, 112:7514–29, 2008.
- [LBO⁺83] K. Lammertsma, M. Barzaghi, G. A. Olah, J. A. Pople, A. J. Kos, and P. v. R. Schleyer. The first step in vision: Femtosecond isomerization of rhodopsin. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:5252–5257, 1983.
- [Lef78] C. Leforestier. Classical trajectories using the full abinitio potential energy surface $H^- + CH_4 \rightarrow CH_4 + H^-$. *The Journal of Chemical Physics*, 68(10), 1978.
- [LHF⁺89] X. F. Li, A. L’Huillier, M. Ferray, L. A. Lompre, and G. Mainfray. Multiple-harmonic generation in rare gases at high laser intensity. *Phys. Rev. A*, 39/11:5751–60, 1989.

- [Liu05] Jia-Ming Liu. *Photonic Devices*. Cambridge University Press, 2005.
- [LKH⁺02] D. G. Lee, H. T. Kim, K. H. Hong, C. H. Nam, I. W. Choi, A. Bartnik, and H. Fiedorowicz. Generation of bright low-divergence high-order harmonics in a long gas jet. *Applied Physics Letters*, 81(20):3726–28, 2002.
- [LMC93] Henke B. L., Gullikson E. M., and Davis J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30,000 eV, Z = 1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54:181–342, 1993.
- [LSCB83] P. Laporte, J. L. Subtil, M. Courbon, and M. Bon. Vacuum-ultraviolet refractive index of LiF and MgF₂ in the temperature range 80-300 K. *J. Opt. Soc. Am.*, 73(8):1062–9, 1983.
- [M.09] Weiner A. M. *Ultrafast Optics*. Wiley, 2009.
- [MLW⁺94] M. Moszynski, T. Ludziejewski, D. Wolski, W. Klamra, and L.O.Norlin. Properties of the YAG:Ce scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 345/3:461–7, 1994.
- [MOH⁺90] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *J. Appl. Phys.*, 68/3:1272–81, 1990.
- [MPR99] S. Magnier, M. Persico, and N. Rahman. Rabi oscillations between dissociative molecular states. *Phys. Rev. Lett.*, 83/11:2159–62, 1999.
- [MSM03] H. Mashiko, A. Suda, and K. Midorikawa. All-reflective interferometric autocorrelator for the measurement of ultra-short optical pulses. *App. Phys B*, 76:525–30, 2003.
- [MTGB96] H. Meddecki, E. Tejnil, K. A. Goldberg, and J. Bokor. Phase-shifting point diffraction interferometer. *Optics Letters*, 21/19:1526–8, 1996.
- [MU05] Sneep M. and W. Ubachs. Direct measurement of the rayleigh scattering cross section in various gases. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 92:293–310, 2005.
- [Mul42] R. S. Mulliken. Structure and ultraviolet spectra of ethylene, butadiene, and their alkyl derivatives. *Reviews of Modern Physics*, 14:265–75, 1942.
- [Mun09] Michel Castellanos Munoz. Aufbau und Test eines Autokorrelators auf der Basis von Multiphotonen-Ionisation, 2009.
- [MV00] J. M. Mestdagh and J. P. Visticot. Prereactive evolution of monoalkenes excited in the 6 eV region. *Journal of Chemical Physics*, 113(1), 2000.
- [NSF⁺13] Y. Nabekawa, T. Shimizu, Y. Furukawa, E. J. Takahashi, and K. Midorikawa. Interferometry of an attosecond pulse train generated from Xe gas target. *Chemical Physics*, 414:20–25, 2013.
- [OFS⁺14] T. Okino, Y. Furukawa, T. Shimizu, Y. Nabekawa, K. Yamanouchi, and K. Midorikawa. Nonlinear fourier transformation spectroscopy of small molecules with intense attosecond pulse train. *J. Phys. B*, 47:124007, 2014.
- [ONP97] S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek. Optical dephasing in Cu(111) measured by interferometric two-photon time-resolved photoemission. *Phys. Rev. Lett.*, 78/7:1339–42, 1997.

- [P.06] Jaegle P. *Coherent Sources of XUV Radiation*. Springer, 2006.
- [Pho14] RP Photonics. Kerr lens. http://www.rp-photonics.com/kerr_lens.html, 2014.
- [PL04] C. Palmer and E. Loewen. *Diffraction Grating Handbook, 6th ed.* Newport Corporation, 2004.
- [PO97] H. Petek and S. Ogawa. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Progress in Surface Science*, 56, No. 4:239–310, 1997.
- [PSG06] T. Pfeifer, C. Spielmann, and G. Gerber. Femtosecond x-ray science. *Reports on Progress in Physics*, 69, 2006.
- [PT40] W. C. Price and W. T. Tutte. The absorption spectra of ethylene, deuterio-ethylene and some alkyl-substituted ethylenes in the vacuum ultra-violet. *Proceedings of the Royal Society of London*, 174(957):207–20, 1940.
- [Rul98] C. Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*. Springer, 1998.
- [SBS⁺11] M. Schultze, B. Bergues, H. Schröder, F. Krausz, and K. L. Kompa. Spatially resolved measurement of ionization yields in the focus of an intense laser pulse. *New Journal of Physics*, 13/033001, 2011.
- [Sch11] B. Schütte. *Laser-based terahertz-field-driven streak camera for the temporal characterization of ultrashort processes*. PhD thesis, University of Hamburg, 2011.
- [SJPP93] J. Svatos, D. Joyeux, D. Phalippou, and F. Polack. Soft-x-ray interferometer for measuring the refractive index of materials. *Optics Letters*, 18/16:1367–9, 1993.
- [SLRR04] V. Stert, H. Lippert, H.-H. Ritze, and W. Radloff. Femtosecond time-resolved dynamics of the electronically excited ethylene molecule. *Chemical Physics Letters*, 388:144–9, 2004.
- [SPMS91] R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank. The first step in vision: Femtosecond isomerization of rhodopsin. *Science*, 254:412–15, 1991.
- [SSK14] V.K. Shen, D.W. Siderius, and W. P. Krekelberg. *NIST Standard Reference Simulation Website*. NIST Standard Reference Database Number 173, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 04/2014.
- [SSV⁺05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Strelci, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann, and F. Krausz. Multiple-harmonic generation in rare gases at high laser intensity. *Nature*, 433:596, 2005.
- [ST91] B. E. A. Salehi and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley and Sons, 1991.
- [STMW02] T. Sekikawa, K. Tomotaka, S. Miura, and S. Watanabe. Measurement of the intensity-dependent atomic dipole phase of a high harmonic by frequency-resolved optical gating. *Phys. Rev. Lett.*, 88/19:193902, 2002.
- [Str90] B. R. Strohmaier. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 15:51–56, 1990.
- [TAW⁺11] H. Tao, T. K. Allison, T. W. Wright, A. M. Stooke, C. Khurmi, J. van Tilborg, Y. Liu, R. W. Falcone, A. Belkacem, and T. J. Martinez. Ultrafast internal conversion in ethylene I. The excited state lifetime. *Journal of Chemical Physics*, 134(244306), 2011.

- [Tea09] K. Tiedtke and et. al. The soft x-ray free-electron laser FLASH at DESY: beamlines, diagnostics and end-stations. *New Journal of Physics*, 11:023029, 2009.
- [Tho14] Thorlabs. High-speed photodetectors, April 2014.
- [TLD⁺08] K. Takagaki, M. T. Lippert, B. Dann, T. Wanger, and F. W. Ohl. Normalization of voltage-sensitive dye signal with functional activity measures. *PLOS One*, 3/12, 2008.
- [TNM02] E. Takahashi, Y. Nabekawa, and K. Midorikawa. Generation of 10- μ J coherent extreme-ultraviolet light by use of high-order harmonics. *Opt. Lett.*, 27/21:1920–2, 2002.
- [TSF11] S. A. Trushin, W. E. Schmid, and W. Fuß. Time-resolved photodissociation of oxygen at 162 nm. *Journal of Physics B*, 44(165602), 2011.
- [TSN⁺11] P. Tzallas, E. Skantzakis, L. A. A. Nikolopoulos, G. D. Tsakiris, and D. Charalambidis. Extreme-ultraviolet pump-probe studies of one-femtosecond-scale electron dynamics. *Nature Physics*, 7:781–4, 2011.
- [TYA99] Y. Tanimura, K. Yamashita, and P. A. Anfinrud. Femtochemistry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96:8823–4, 1999.
- [Ven14] Oriol Vendrell. Private kommunikation. 2014.
- [WDR80] C. D. Wagner, L. E. Davis, and W. M. Riggs. The energy dependence of the electron mean free path. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 2/2, 1980.
- [Wes14] P. Wessels. *Timeresolved imaging of magnetic nanostructures in the visible and soft X-ray spectral range*. PhD thesis, 2014.
- [WHS⁺14] L. Wimmer, G. Herink, D. R. Solli, S. V. Yalunin, K. E. Echternkamp, and C. Ropers. Terahertz control of nanotip photoemission. *Nature Physics*, 10:432–6, 2014.
- [WM55] P.G. Wilkinson and R. S. Mulliken. Far ultraviolet absorption spectra of ethylene and ethylene- D_4 . *Journal of Chemical Physics*, 23(10):1895–1907, 1955.
- [WMA67] M. W. Williams, R. A. MacRae, and E. T. Arakawa. Optical properties of magnesium fluoride in the vacuum ultraviolet. *Journal of Applied Physics*, 38(4):1701–5, 1967.
- [ZFH⁺12] P. Zuo, T. Fuji, T. Horio, S. Adachi, and T. Suzuki. Simultaneous generation of ultrashort pulses at 158 and 198 nm in a single filamentation cell by cascaded four-wave mixing in Ar. *App. Phys B*, 108:815–19, 2012.
- [ZW53] M. Zelikoff and K. Watanabe. Absorption coefficients of ethylene in the vacuum ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America*, 43(9):756–9, 1953.