

Nichtlineare Optik mit Röntgenlicht

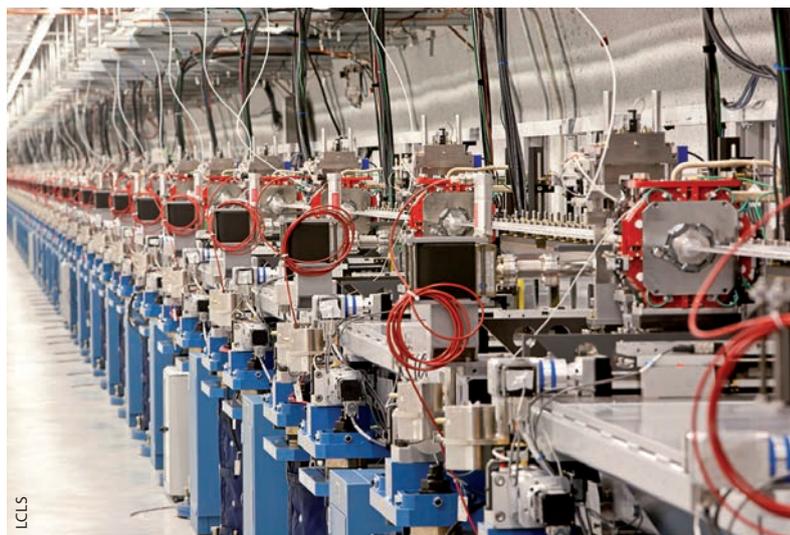
Freie-Elektronen-Laser eröffnen mit ihren hohen Intensitäten vielfältige Experimentiermöglichkeiten.

Nina Rohringer

Freie-Elektronen-Laser zählen zu den intensivsten Röntgenquellen und erlauben es erstmals, nichtlineare optische Effekte mit Röntgenlicht zu untersuchen – aufgrund der extrem kleinen Wechselwirkungsquerschnitte und der direkten Kopplung ans elektronische Kontinuum allerdings mit deutlichen Unterschieden zur nichtlinearen Optik mit sichtbarem Licht. Nach ersten grundlegenden Untersuchungen stehen nun die Entwicklung neuer nichtlinearer spektroskopischer Methoden und der Nachweis nichtlinearer optischer Prozesse in Festkörpern im Vordergrund.

Mit der Inbetriebnahme der Freie-Elektronen-Laser (FEL) FLASH in Deutschland [1], LCLS in den USA [2] und SACLA in Japan [3] stehen hochintensive Quellen für Röntgenstrahlung mit Wellenlängen von 10 bis 0,06 Nanometer zur Verfügung. Im Vergleich zu den bislang modernsten Speicherringquellen wie PETRA III am DESY in Hamburg liefern FELs eine um neun Größenordnungen bessere Spitzenbrillanz – ein Maß für die spektrale Qualität, Intensität und Divergenz des Röntgenstrahls. Für die orts- und zeitaufgelöste Untersuchung von elektronischer und nuklearer Dynamik sind es vor allem die kurzen Pulse im Femtosekunden-Bereich, die FELs attraktiv für Anwendungen machen. Auf dieser Zeitskala läuft das Aufbrechen und Bilden von chemischen Bindungen – die fundamentalen Prozesse, auf die chemische Reaktionen zurückzuführen sind – ebenso ab wie kohärenter Ladungs- und Energietransport oder relevante Prozesse in der Photosynthese. Diese lassen sich nun durch ultrakurze Röntgenpulse mit spektroskopischen Methoden oder durch Röntgenbeugung untersuchen. Darüber hinaus glänzen FELs mit Spitzenintensitäten, die jene an Speicherringquellen um zehn Größenordnungen übertreffen. Damit eröffnen FELs nicht nur neue Möglichkeiten für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung an Nanokristallen [4], an einzelnen Zellen und vielleicht künftig auch an einzelnen Molekülen, sondern an ihnen lassen sich auch erstmals nichtlineare optische Effekte mit Röntgenlicht realisieren.

Den Begriff „nichtlinear“ wollen wir vorerst ganz allgemein als die Wechselwirkung eines Quantensystems mit mehr als einem Photon definieren: Im Gegensatz zu Speicherringquellen, an denen die Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten pro Atom und pro



Bei Freie-Elektronen-Lasern wie der Linear Coherent Light Source in Stanford entsteht die Röntgenstrahlung durch kohärente Überlagerung in den Undulatoren.

Puls im Bereich von 10^{-7} liegen (Infokasten „Ionisationswahrscheinlichkeiten“), kann ein einziges Atom über die Dauer eines fokussierten FEL-Pulses mit nahezu hundertprozentiger Wahrscheinlichkeit mit mehr als einem Photon in Wechselwirkung treten. Dies kann zu erhöhten „Strahlenschäden“ als Folge von Mehrfachionisation der Probe führen und damit die elektronische Struktur verändern. Die Messdauer mit intensiver Röntgenstrahlung muss daher so kurz gehalten werden, dass eine Veränderung oder Zerstörung der Probe das Messergebnis nicht beeinflusst. Die hohen Intensitäten eröffnen darüber hinaus neue Möglichkeiten für nichtlineare spektroskopische Methoden im Röntgen-

KOMPAKT

- Freie-Elektronen-Laser erzeugen ultrakurze Röntgenpulse von 5 bis 300 fs Dauer, bei Photonenenergien von 100 eV bis zu 15 keV bei Fokusgrößen von bis zu $1\ \mu\text{m}$ im weichen und 50 nm im harten Röntgenbereich.
- Nach ersten Experimenten zur grundlegenden sukzessiven Innerschalen-Ionisation wurde schon bald die nichtlineare Kopplung in optisch dichten Medien untersucht.
- Meilensteine waren die erste Realisierung eines atomaren Innerschalen-Röntgenlasers, stimulierte elektronische Raman-Streuung, saturierte Absorption im harten Röntgenbereich, aber auch parametrische Prozesse wie die Erzeugung der zweiten Harmonischen.

Dr. Nina Rohringer,
Max-Planck-Institut
für Struktur und
Dynamik der Materie,
Geb. 99 (CFEL), Lu-
ruper Chaussee 149,
22761 Hamburg

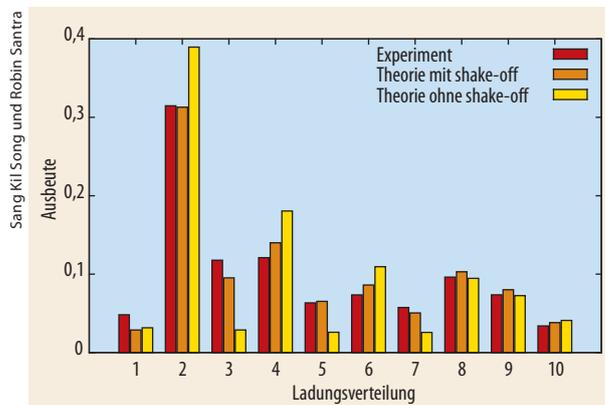


Abb. 1 Die in Neon gemessene Ladungsverteilung (Photonenenergie: 2 keV, Pulsenergie: 2,4 mJ, Pulslänge: 230 fs [6]) lässt sich mit Ratengleichungsmodellen gut reproduzieren. Das Modell „mit shake off“ berücksichtigt auch, dass ein Atom durch Wechselwirkung mit einem einzigen Photon mehrfach ionisiert werden kann.

bereich, um elektronische Strukturveränderungen z. B. bei der Photosynthese zu untersuchen.

Vergleich zu nichtlinearer Optik im Sichtbaren

Die Mechanismen nichtlinearer Wechselwirkung im Röntgenbereich unterscheiden sich von jenen im Sichtbaren und Infraroten. Die Photonenenergie eines Lasers von 800 nm Wellenlänge beträgt 1,5 eV und ist erheblich kleiner als typische elektronische Bindungsenergien. Einfachionisation im Sichtbaren ist daher ein nichtlinearer Prozess, welcher durch die quasi gleichzeitige (nichtsequenzielle) Wechselwirkung mehrerer Photonen mit dem Atom oder durch Tunnelionisation (Biegen des atomaren Bindungspotentials durch ein starkes elektrisches Feld) bestimmt ist. Im Röntgenbereich liegen die Photonenenergien über den Bindungsenergien von Valenz- und Rumpfelektronen. Die Einfachionisation mit Röntgenstrahlung ist daher in der Regel ein linearer Prozess, involviert also nur ein einziges Photon.

Nichtlineare Phänomene im Sichtbaren wie die Erzeugung von höheren Harmonischen oder das Beschleunigen von Elektronen durch lasergenerierte Plasmaschwingungen [5] („laser wake-field acceleration“) spiegeln die kinetische Energie wider, die ein Elektron durchschnittlich über eine Oszillationsperiode des elektrischen Feldes aufnehmen kann, die ponderomotorische Energie U_p . Diese ist durch

$$U_p = \frac{e^2}{2c\epsilon_0 m} \frac{I}{\omega^2}$$

gegeben, mit Ladung und Masse des Elektrons e bzw. m , Lichtgeschwindigkeit c und Permittivität des Vakuums ϵ_0 . Obwohl U_p linear mit der Intensität I der Strahlung wächst, ist U_p umgekehrt proportional zum Quadrat der Strahlungsfrequenz ω . Im Sichtbaren ($\hbar\omega \sim 1$ eV) beträgt U_p bei typischen Experimenten zur Erzeugung höherer Harmonischer 10 bis 100 eV und kann bei Laserbeschleunigung mit Laserintensitäten von ca. 10^{20} W/cm² bis zu mehreren MeV betragen. Bei den erreichbaren Intensitäten von FELs von 10^{17} bis 10^{18} W/cm² bei einer Photonenenergie von etwa 1 keV beträgt U_p gerade einmal 0,01 bis 0,1 eV, ist also vernachlässigbar klein im Vergleich zur Photonenenergie. Dieser Größenordnungsvergleich zeigt schon, dass die nichtlineare Wechselwirkung von intensiver Röntgenstrahlung anderen Mechanismen folgt.

Erzeugung hochgeladener Ionen

Die ersten Experimenten an der LCLS galten 2009 den Grundlagen der Wechselwirkung von intensiven Röntgenpulsen mit dünnen atomaren Gasen, also dem Limes der Wechselwirkung mit unabhängigen Atomen [6]. Bei Photonenenergien von ca. 1 bis 10 keV ist Photoionisation der wahrscheinlichste Prozess, und die hohen Intensitäten der FEL-Strahlung ermöglichen mehrere Ionisationsprozesse pro Puls, sodass hochgeladene Ionen entstehen. In den ersten Experimenten wurden vor allem Ladungsverteilungen als Funktion verschiedener Parameter wie Pulsdauer, Wellenlänge

IONISATIONSWAHRSCHEINLICHKEITEN

Die Wechselwirkung von Röntgenlicht mit Materie geht meist mit einem Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie einher, da die elastische Röntgenstreuung – die Grundlage für kohärente Röntgenbeugung – typischerweise eine sehr viel kleinere Wahrscheinlichkeit besitzt. Bei „weichem“ Röntgenlicht mit Energien zwischen 300 eV und einigen keV dominiert Photoionisation (Röntgenabsorption). Erst jenseits von 50 bis 100 keV überwiegen inelastische Streuprozesse (Compton-Streuung). An FELs mit Energien bis zu 15 keV dominiert damit die Photoabsorption, mit einem Wirkungsquerschnitt σ von ca. 1 Mbarn (10^{-18} cm²).

Röntgenpulse von Speicherringquellen haben eine typische Pulslänge $\tau \approx 100$ ps, beinhalten $N = 10^6$ Photonen/Puls und sind in gängigen Experimenten auf ungefähr 10 μ m Spotgröße fokussiert. Damit lässt sich die Ionisationsrate $\Gamma = N\sigma/r^2\pi\tau$ auf etwa 3×10^{-9} ps⁻¹ abschätzen. Die Ionisationswahrscheinlichkeit eines Atoms mit einem typischen Puls liegt daher bei 10^{-7} .

Die Spitzenbrillanz von FELs übersteigt die von Speicherringquellen um 9 bis 10 Größenordnungen. Die Längen der Röntgenblitze lassen sich von 1 bis 100 fs variieren, mit einer typischen Photonenanzahl von 10^{11} pro Femtosekunde. Durch die transversale Kohärenz

der Strahlung lassen sich Fokusgrößen von $r \approx 1$ μ m erreichen. Damit ergibt sich eine Ionisationsrate von $\Gamma \approx 30$ fs⁻¹ und eine Ionisationswahrscheinlichkeit von 1 pro Puls. Während an einem typischen Synchrotron-Experiment also kaum ein Atom am Messprozess beteiligt ist, kann bei einem FEL-Experiment jedes Atom mit einer Wahrscheinlichkeit von 100 Prozent sukzessive mehrmals mit Röntgenphotonen in Wechselwirkung treten. Hohe Ionisierungsgrade der Probe und Mehrfachionisation sind an FELs daher durch starke Fokussierung des Strahls unvermeidbar.

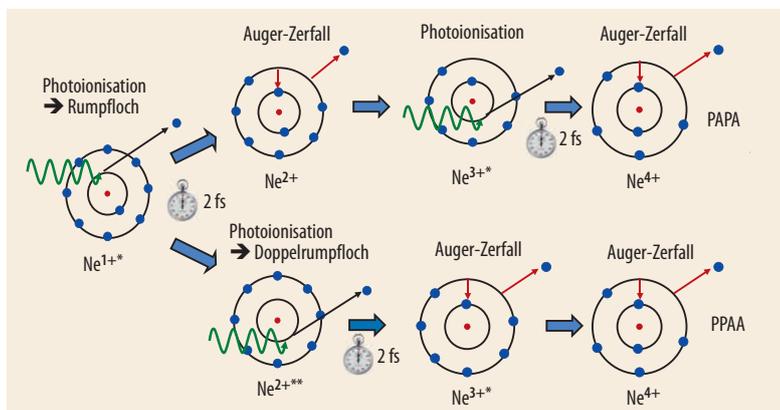


Abb. 2 Kaskade von Photoionisationen und Auger-Zerfällen in Neon: Im ersten Schritt schlägt ein Photon des einfallenden Röntgenpulses ein Rumpfelektron heraus (Photoionisation P). Das entstehende Rumpfloch hat eine mittlere Lebensdauer von 2,5 fs und zerfällt per Auger-Prozess (A). Ist der Puls lang genug, kann das nun doppelt geladene Ion erneut ionisiert werden. Ein weiterer Auger-Zerfall führt dann zu einem vierfach geladenen Ion (Kaskade PAPA, oben). Sind die Photonenflüsse hoch genug und übersteigt die Ionisationsrate die Auger-Rate, kann nach der ersten Photoionisation ein weiteres Rumpfelektron herausgeschlagen werden, bevor das einfach geladene Ion zerfällt. Dabei entsteht ein doppelt angeregtes zweifach geladenes Ion, das z. B. durch zwei aufeinanderfolgende Auger-Prozesse zerfällt (Kaskade PPAA, unten).

und Pulsenergie gemessen und mit den theoretischen Modellen für diese Mehrfachwechselwirkung verglichen, beispielsweise für Neon (Abb. 1). Wählt man die Photonenenergie jenseits der Ionisationsschwelle von neunfach geladenem Neon, ergibt sich eine beträchtliche Wahrscheinlichkeit, Neon alle seine zehn Elektronen zu entreißen. Die hochgeladenen Ionen entstehen durch Kaskaden von Innerschalen-Ionisationsprozessen und darauffolgenden Auger-Zerfällen (Abb. 2): Während Photoionisation mit Lasern im Sichtbaren nach dem Zwiebschalenprinzip mit den äußeren Schalen anfängt, findet im Röntgenbereich die Ionisierung vor allem durch das Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Schale (Rumpfelektron) statt, da der Wirkungsquerschnitt für Ionisation von Innerschalen größer ist als für Valenzschalen.

Nach Einfachionisierung eines Rumpfelektrons befindet sich das Ion in einem hochangeregten kurzlebigen Zustand, typisch im fs-Bereich. Leichte Atome bis zur Kernladungszahl $Z = 20$ relaxieren in erster Linie über elektronische Abregung (Auger-Prozess). Dabei füllt ein Elektron aus einer äußeren Schale die Lücke in der inneren Schale und überträgt die Energiedifferenz durch Coulomb-Wechselwirkung auf ein weiteres Elektron der äußeren Schale, dessen Energie nun ausreicht, um dem Bindungspotential des Ions zu entweichen. Dabei entsteht, meist innerhalb der Pulsdauer, ein doppelt geladenes Ion. Dieses Ion wird im weiteren Verlauf des Röntgenpulses erneut über ein Rumpfelektron ionisiert. Ist die Intensität des eingestrahelten Pulses so hoch, dass die Photoionisationsrate die Auger-Zerfallsrate übersteigt, können Doppellöcher in den innersten Elektronenschalen entstehen, und das entstandene hochangeregte, doppelt geladene Ion kann über einen Doppel-Auger- oder zwei sequenzielle Auger-Prozesse zerfallen. Nachdem die Energieschwelle der Rumpfionisierung mit steigendem Ionisierungsgrad anwächst, kann sich bei einer gegebenen Photonenenergie des FELs der Ionisationskanal über Rumpfelektronen schließen. Höhere Ionisationsgrade lassen sich dann in Folge über Valenzionisierung erreichen.

Bei schwereren Elementen kann es durch Rumpfionisierung zu gewaltigen Zerfallskaskaden über Auger-, Coster-Kronig- oder Fluoreszenz-Zerfälle kommen (Infokasten „Relaxationsprozesse“), sodass

innerhalb weniger Femtosekunden hochgeladene Ionen entstehen [7, 8]. In Experimenten an Xenon mit 1,5-keV-Photonen wurden Ladungszustände bis $36+$ gemessen, bei 2 keV bis zu $28+$ [7]: Abb. 3 zeigt die relative Ionenausbeute von ausgewählten Ladungszuständen in Xenon als Funktion des über die Pulslänge zeitlich integrierten Photonenflusses. Aus der Steigung der Kurven in diesem doppelt-logarithmischen Plot ergibt sich eine untere Schranke für die nichtlineare Ordnung des Prozesses im störungstheoretischen Limes. Die Kurve für Xe^{28+} ist z. B. proportional zur achten Potenz der Intensität, für den Ladungszustand $28+$ müssen also innerhalb eines Pulses sequenziell mindestens acht Photonen absorbiert werden. Die Erzeugung hochgeladener Ionen ist somit ein stark nichtlinearer optischer Prozess. Bei schweren Elementen spielen statistisch gesehen auch resonante Anregungen von inneren Schalen eine wichtige Rolle und tragen in großem Maße zu den beobachteten hohen Ladungszuständen bei [7].

Nimmt man an, dass die einzelnen Prozesse wie Ionisierung, Auger- und Strahlungszerrfall sequenziell stattfinden und es zu keinerlei Interferenz kommen kann, lassen sich diese Ionisations- und Zerfallskaskaden über gekoppelte Ratengleichungen für die Besetzungswahr-

RELAXATIONSPROZESSE VON RUMPFLOCHERN

Schlägt ein Röntgenphoton ein Rumpfelektron aus einer inneren Schale heraus, entsteht ein hochangeregtes und daher instabiles Ion, das entweder elektronisch oder strahlend zerfällt.

Der dominante Relaxationsprozess von leichten Atomen mit Kernladungszahl $Z < 20$ ist der **Auger-Zerfall**. Dabei füllt ein Elektron aus einer äußeren Schale das Rumpfloch. Die frei werdende Energie geht durch Coulomb-Wechselwirkung auf ein weiteres Elektron der äußeren Schale über, das damit das Bindungspotential des Ions überwinden kann. Übrig bleibt ein doppelt geladenes Ion.

Alternativ kann das Innerschalenloch durch einen **Strahlungszerrfall** relaxieren. Dabei füllt ein Elektron aus einer äußeren Schale das Rumpfloch, und ein Photon wird emittiert, dessen

Frequenz der Energiedifferenz zwischen beiden Schalen entspricht. Wird z. B. ein Rumpfloch in der K-Schale (Hauptquantenzahl $n = 1$) von einem Elektron aus der $n = 2$ -Schale aufgefüllt, spricht man vom K- α -Zerfall, bei $n = 3$ vom K- β -Zerfall.

In schweren Elementen können Innerschalenlöcher mit $n \geq 2$ durch ultraschnelle **Coster-Kronig-Prozesse** relaxieren, ein Sonderfall des Auger-Zerfalls. Ein Elektron aus einer höher gelegenen Subschale mit gleichem n füllt dabei das Loch in der n -Schale, und ein Elektron aus einer höheren Subschale wird ionisiert. Dabei kann ein weiteres instabiles Ion entstehen, das durch eine Kette weiterer Coster-Kronig- oder Auger-Prozesse zu einem stabilen hochgeladenen Ion relaxiert.

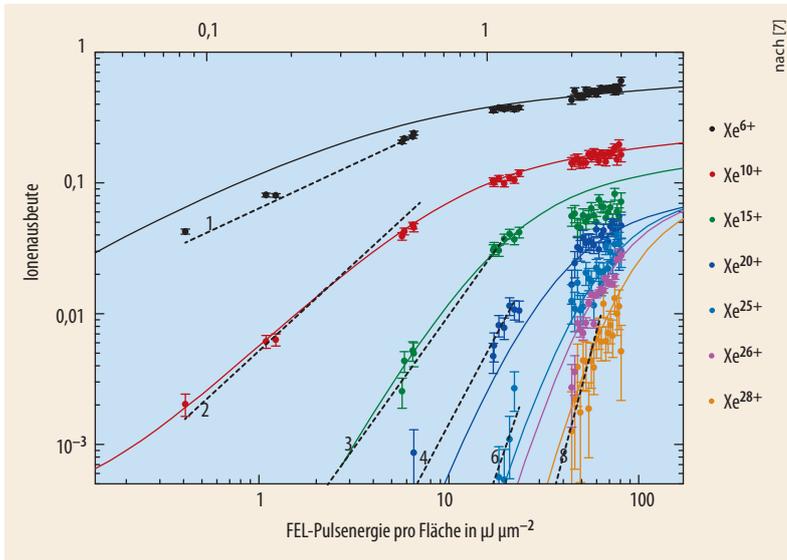


Abb. 3 Die gemessenen relativen Ionenausbeuten in Xenon nach Wechselwirkung mit 2-keV-FEL-Pulsen hängen stark von der zeitlich integrierten Intensität ab und skalieren bei geringen Ausbeuten mit der jeweils angegebenen Potenz des Flusses (punktierte Linien). Aus der Potenz ergibt sich die jeweils minimale Photonenzahl. Die Rechnungen (durchgezogene Linien) vernachlässigen resonante Anregungsprozesse.

Fluoreszenzraten etc. Damit kann man die Besetzung der verschiedenen Zustände berechnen und die dominanten Kaskaden bestimmen, welche sich experimentell über statistische Analysen von gemessenen Elektronenspektren ergeben. Während eine genaue Buchführung für Systeme wie Neon mit 50 bis 100 verschiedenen Konfigurationen noch übersichtlich ist, erweist es sich als beträchtliche numerische Meisterleistung, die Ratengleichungen für über eine Million Konfigurationen zu lösen, die bei der Wechselwirkung von Xenon mit 5-keV-Photonen auftreten. Die Herausforderung ist hier sowohl die effiziente Berechnung der Raten als auch das Lösen der Gleichungssysteme via Monte-Carlo-Methoden [7, 10]. Die Ergebnisse der Ratengleichungen stimmen mit den beobachteten Abhängigkeiten der Ladungsverteilung im Allgemeinen gut überein. Eine Beschreibung über das System von Ratengleichungen hinaus mithilfe von Dichtematrizen ist nötig, wenn stark gekoppelte resonante Anregungen und stimulierte Emission wichtig werden. Für diese Prozesse ist die Phaseninformation (Kohärenz) zwischen den verschiedenen Zuständen wichtig, was sich bei Emissionsprozessen z. B. im Aufbau einer makroskopischen Polarisation des Mediums widerspiegelt.

scheinlichkeit $P_I(t)$ der verschiedenen atomaren und ionischen Konfigurationen I beschreiben [9]:

$$d/dt P_I = \sum_{J \neq I} [\Gamma_{J \rightarrow I} P_J(t) - \Gamma_{I \rightarrow J} P_I(t)]$$

Der Index I fasst hier sowohl den Ladungszustand als auch die jeweilige Konfiguration des Atoms oder Ions zusammen. $\Gamma_{J \rightarrow I}$ bezeichnet die Rate, um von Zustand J nach I zu kommen. Dies umfasst die im Allgemeinen zeitabhängige Ionisierungsrate, konfigurationsaufgelöste Raten für Auger- und Coster-Kronig-Zerfälle,

Gleichzeitige Absorption von zwei Photonen

Kann die direkte Multiphotonenionisation signifikant zur Innerschalen-Ionisierung beitragen, wenn die Energie eines einzelnen Röntgenphotons dafür nicht ausreicht? Erste Abschätzungen ergeben verschwindend kleine Werte für den zugehörigen Wirkungsquerschnitt. Als Faustregel gilt daher, dass Valenzionisation durch ein einziges Photon dominiert, solange noch Elektronen in den äußeren Schalen vorhanden sind.

Direkte Zwei-Photonen-Ionisierung bei einer Photonenenergie von 1,11 keV wurde erstmals an Helium-ähnlichen Neon-Ionen beobachtet, d. h. achtfach geladenem Neon, in dem die verbliebenen zwei Elektronen die K-Schale besetzen [11]. Die Ionen entstehen bei der Wechselwirkung mit dem FEL-Puls. Der Zwei-Photonen-Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess wurde auf 10^{-53} bis 10^{-54} cm^4s eingeschränkt. Am SACLA in Japan wurde kürzlich Zwei-Photonen-Absorption eines Rumpfelektrons in Germanium beobachtet, bei einer Photonenenergie von 5,6 keV, der Hälfte der Ionisationsschwelle der K-Schale [12]. Aus der gemessenen K- α -Fluoreszenzausbeute ergab sich ein Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt von 10^{-60} bis 10^{-59} cm^4s . Mit einer Wahrscheinlichkeit von 10^{-5} , ein einziges Fluoreszenzphoton bei einem Puls mit 10^{11} Photonen zu detektieren, lassen sich diese Prozesse zwar experimentell realisieren, sie sind aber noch weit von Routine entfernt. Im Sichtbaren und Infraroten erlaubt die Zwei-Photonen-Spektroskopie hochaufgelöste Spektroskopie frei von Doppler-Verbreiterung oder das Abfragen nicht-dipolarer Übergänge. Als Zwei-Photonen-Fluoreszenzmikroskopie wird sie auch in bildgebenden Verfahren der Biologie genutzt.

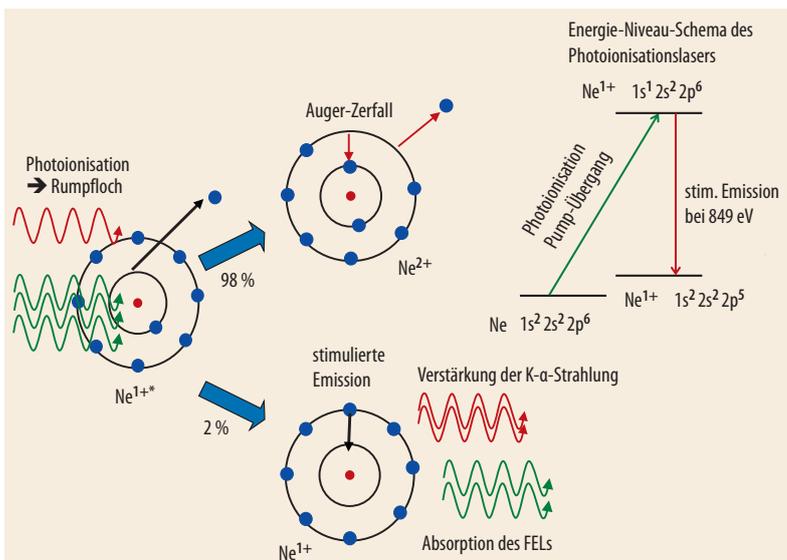


Abb. 4 Beim atomaren Innerschalen-Röntgenlaser mit Neon ionisiert ein breitbandiger Röntgenpuls mit Photonenenergie über der K-Kante (870 eV) innerhalb weniger fs ein 1s-Rumpfelektron. Das erzeugte Loch zerfällt anfangs in 98 Prozent der Fälle über den Auger-Prozess. Hat der einfallende Puls einen kleinen spektralen Überlapp mit dem K- α -Übergang (850 eV), oder zerfällt ein Ion durch K- α -Fluoreszenz, kann es durch stimulierte Emission zur exponentiellen Verstärkung der K- α -Strahlung kommen.

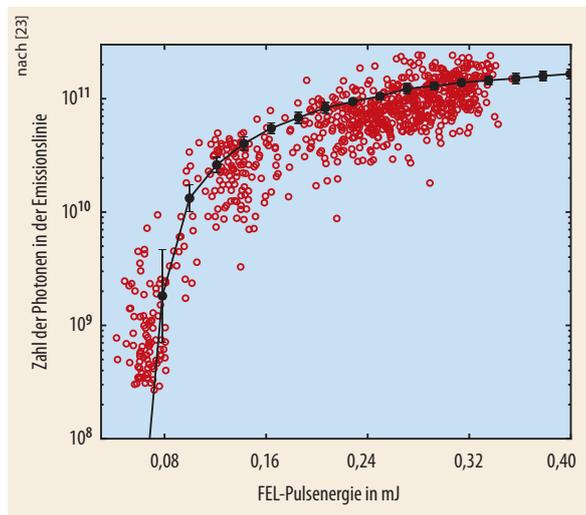


Abb. 5 Bei niedrigen Energien der FEL-Pulse wächst die K- α -Emission exponentiell an, bevor bei etwa 0,16 mJ Sättigung einsetzt. Die Messergebnisse stimmen hervorragend mit der Theorie überein, die auf Maxwell-Bloch-Gleichungen basiert (schwarze Punkte, die Balken geben die Standardabweichung des Ensembles von 5000 verschiedenen FEL Pulsen wider).

Stimulierte Emission im Röntgenbereich

Die enormen Ionisationsraten, die sich an FELs erreichen lassen, können in optisch dichten Medien die emittierte Strahlung stark mit dem Medium koppeln, sodass stimulierte Emission möglich ist und damit ein atomarer Röntgenlaser. Die erste Konzeptidee stammt von 1967 und basiert auf Verstärkung durch stimulierte Emission eines Innerschalenübergangs bei Besetzungsinversion nach Photoionisation eines Rumpfelektrons [13]. Da Rumpflöcher nur wenige fs existieren, sind inverse Ionisationsraten im fs-Bereich notwendig. Das bedeutet hohe Intensitäten der Pumpquelle, um eine Besetzungsinversion zwischen der Valenz- und Rumpfschale zu erreichen.

Im Rahmen der Strategic Defense Initiative in den 1980er-Jahren erhofften sich die USA, Röntgenlaser in der Raketenabwehr einzusetzen. Um die notwendigen Röntgenintensitäten zu erzeugen, wurde auf die Energiedichte von Atombomben gesetzt. Dabei soll es von 1978 bis 1988 in unterirdischen Experimenten gelungen sein, Laseraktivität bei Nanometer-Wellenlängen zu erreichen [14].

Heute ermöglichen die erreichbaren Spitzenintensitäten an FELs für einige wenige Femtosekunden eine Besetzungsinversion unter kontrollierten Laborbedingungen. Kürzlich gelang es erstmals, einen atomaren Innerschalen-Röntgenlaser des K- α -Übergangs bei 1,45 nm (849 eV) in Neon zu realisieren [15] (Abb. 4). Der auf zwei bis drei Mikrometer fokussierte Strahl erzeugt eine lange Plasmasäule rumpfangeregter Neon-Ionen. Die erreichten Spitzenintensitäten von 10^{18} W/cm² führen im Medium zu gesättigter Absorption (ein weiterer nichtlinearer Effekt) und zu einer Besetzungsinversion. Zerfällt ein Neon-Ion am Anfang der Plasmasäule durch die im Gegensatz zum Auger-Zerfall unwahrscheinliche K- α -Fluoreszenz, kann ein einziges in

Vorwärtsrichtung emittiertes Fluoreszenzphoton eine Lawine von stimulierten Emissionsprozessen auslösen. Damit kommt es zu einer exponentiellen Verstärkung der K- α -Strahlung, sodass die Rate für stimulierte Emission exponentiell anwächst. Bei passenden Bedingungen kann sogar die Auger-Rate übertroffen werden und die Verstärkung sättigt. Der exponentielle Anstieg der Verstärkung lässt sich eindeutig zeigen, indem man die Pulsenergie des FELs verändert (Abb. 5).

Im Gegensatz zur inkohärenten Strahlung des FELs besitzt die K- α -Emission hohe spektrale Kohärenz, und Pulslängen im fs-Bereich sind möglich. Die Linienbreite der Emission ist ca. 0,3 eV im Vergleich zur Bandbreite von 6 bis 8 eV des einfallenden FEL-Strahls (Abb. 6). Erste Experimente zur stimulierten Emission von harter Röntgenstrahlung in Festkörpern verliefen vielversprechend [16]. Damit wären hochintensive Röntgenpulse mit Pulsdauern im Bereich von Attosekunden möglich. Außerdem steigt durch stimulierte Emission die Signalausbeute deutlich, was großen Einfluss auf zeitaufgelöste Röntgenemissionsspektroskopie haben kann.

Nichtlineare Effekte in Festkörpern

Nichtlineare Effekte lassen sich nicht nur in atomaren Gasen beobachten. Im Festkörper gelang es erstmals 1970, nichtlineare Effekte im Röntgenbereich durch die parametrische Konversion harter Röntgenphotonen in verschränkte Photonenpaare von nahezu gleicher Photonenenergie nachzuweisen [17]. Als parametrische Konversion bezeichnet man nichtlineare Effekte, bei denen keine Energie auf die elektronischen oder nuklearen Freiheitsgrade übertragen wird. Bei hoher Photonenenergie weit über der Bindungsenergie der Rumpfelektronen kann man die elektronische Antwort auf das intensive Photonenfeld als eine plasma-ähnliche nichtlineare Reaktion beschreiben. Aus Sicht der hochfrequenten Strahlung erscheinen selbst tiefgebundene Elektronen als freie Teilchen, und nichtlineare optische Materialeigenschaften sind, anders als im optischen Bereich, daher hauptsächlich über die Eigenschaften ungebundener, freier Elektronen bestimmt.

Ein Röntgenphoton der Energie $\hbar\omega_3$ kann in einem nichtlinearen Medium spontan, d. h. durch Vakuumfluktuationen initiiert, in ein Photonenpaar der Energien $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ konvertieren, mit $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$. Da die Konversionsrate linear mit der Intensität $I(\omega_3)$ des einfallenden Strahls skaliert und durch die hohe Anzahl der Vakuummoden im Röntgenbereich begünstigt ist, wurde dieser Prozess bereits mit Röntgenröhren und Synchrotron-Strahlungsquellen untersucht. Durch die Impulserhaltung des Prozesses (Phasenabgleich der Wellenvektoren und reziproken Gittervektoren des Kristalls) lässt sich im Experiment die Energieaufspaltung der Photonen wählen. So können Photonenpaare im Röntgenbereich, aber auch Paare mit ω_1 im optischen und ω_2 im Röntgenbereich entstehen, was sich nutzen lässt, um optische Eigenschaften von Mate-

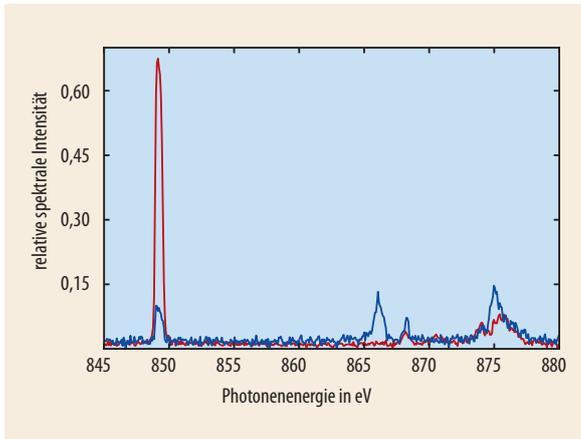


Abb. 6 Zwei gemessene Spektren des atomaren Innenschalen-Lasers in Neon. Die Intensität der Laserlinie bei 849 eV des Neon-K- α -Lasers wächst stark an, wenn die Pulsenergie von 0,25 mJ (blau) auf 0,28 mJ (rot) steigt. Die einfallenden Pulse haben eine mittlere Photonenergie von 875 eV und wurden im Neon-Gas über der K-Kante (870 eV) stark absorbiert. Die transmittierten FEL-Pulse sind ab einer Energie von 865 eV zu erkennen.

rialien (z. B. die optische Polarisierbarkeit) mikroskopisch zu bestimmen und abzubilden [18].

Die parametrische Erzeugung der zweiten Harmonischen 2ω ist jedoch nur mit den Intensitäten von FELs realisierbar, da die Rate mit dem Quadrat $I^2(\omega)$ skaliert. Aber selbst an einem FEL ist die Signalrate verschwindend klein; so betrug die Ausbeute in einem 2013 mit Diamant durchgeführten Experiment nur ein 2ω -Photon pro 150 FEL-Pulsen mit je 10^{11} Photonen [19]. Bei der erzielten Intensität von 10^{16} W/cm² war das Experiment ein Balanceakt, bei dem zwischen der Signalstärke und der Zerstörungsschwelle des Kristalls abzuwägen war.

Nichtlineare Spektroskopie

Der große Hoffnungsträger unter den nichtlinearen Effekten in Hinblick auf die Spektroskopie ist stimulierte elektronische Raman-Streuung im sub-fs-Bereich. Dieser Prozess würde hohe Zeitauflösung von elektronischen Prozessen in komplexen Systemen erlauben.

Raman-Streuung im Infraroten und Sichtbaren ist eine etablierte Methode der Vibrationspektroskopie mit breitem Anwendungsspektrum von der Charakterisierung neuer Materialien oder Nanoteilchen über chemisch sensitive, bildgebende Verfahren in Biologie und Medizin bis hin zur chemischen Analyse auf dem Detektionsniveau von einzelnen Molekülen. Die fs-stimulierte Raman-Spektroskopie mit sichtbarem Licht ist eine nichtlineare Erweiterung der Raman-Spektroskopie, die es erlaubt, mit mehreren ultrakurzen Lichtpulsen kohärent verknüpfte Schwingungs- und Torsionsmoden in großen molekularen Systemen zu identifizieren und deren Relaxationszeiten zu bestimmen. Im Gegensatz zu optischen Methoden, die vorwiegend Schwingungsmoden der Atome abfragen, ist es mit Röntgenstrahlung möglich, elektronische Freiheitsgrade direkt zu detektieren.

Eine Erweiterung der nichtlinearen Spektroskopie in den Röntgenbereich würde es daher erlauben, kohärenten elektronischen Energie- und Ladungstransfer zu untersuchen, der bei lichtinduzierten und katalytischen Prozesse in Molekülen auftritt, z. B. bei der Photosynthese. Je nach der gewählten Photonenergie lassen sich dabei spezifische Atome anpeilen und deren elektronische Struktur, die durch benachbarte Atome im Molekül bestimmt ist, während einer chemischen Reaktion verfolgen. Die Kernidee dieser neuen Methoden ist einige Jahre älter als die ersten FELs [20], und mittlerweile wurden die theoretischen Grundlagen für immer aufwändigere Messprotokolle entwickelt [21], um elektronische Bewegung auf ihrer natürlichen Zeitskala zu verfolgen.

Diesen Methoden liegt die stimulierte elektronische Raman-Streuung mit Röntgenstrahlung zugrunde. Das lässt sich an einem Gedankenexperiment zum Ladungstransport in Azurin erläutern, das Stickstoff reduziert [22] (Abb. 7): Hierbei startet die Absorption eines UV-Photons eine elektronische Anregung, und der Ladungstransport im Molekül soll weiterverfolgt werden. Oft sind es schwere Elemente und Metalle, die in Proteinen die katalytische Schlüsselrolle von chemischen Prozessen spielen, in diesem Beispiel Chlor und Kupfer. Um nun das elektronische Wellenpaket rund um das Chlor- und das Kupfer-Atom zu detektieren, wer-

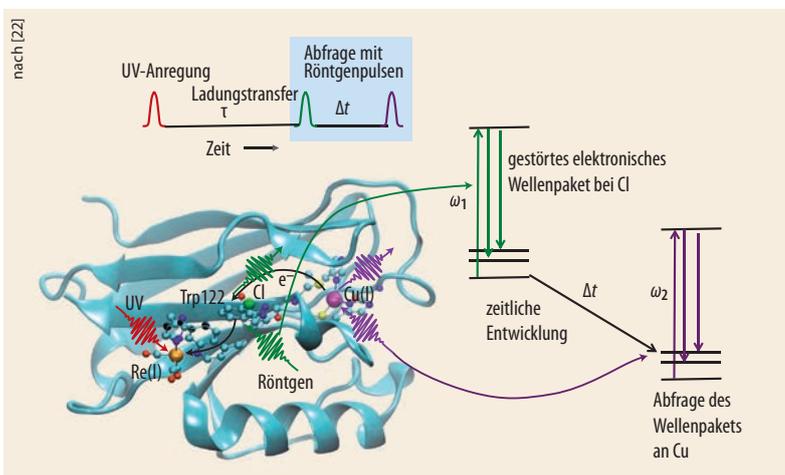


Abb. 7 Nichtlineare elektronische Raman-Spektroskopie mit zwei zeitlich und spektral getrennten Röntgenpulsen: Der UV-Puls (rot) löst einen Elektronen-Transfer aus, der sich über das Chlor- zum Kupferatom erstreckt. Der Prozess wird zu verschiedenen Zeitpunkten τ durch ein Paar zeitverzögerter Röntgenpulse verfolgt. Die Photonenergie des ersten Pulses (grün) entspricht einer Innenschalenanregung des Chlor-Atoms, die extreme Bandbreite der ultrakurzen Pulse erlaubt stimulierte Raman-Streuung zu mehreren valenzangeregten elektronischen Zuständen. Dabei entsteht eine kohärente Störung des elektronischen Wellenpakets, die sich fortpflanzt. Zu einem späteren Zeitpunkt (der Zeitabstand Δt zwischen den Pulsen ist variabel) wird das Wellenpaket an dem Kupferatom über einen weiteren stimulierten Raman-Prozess abgefragt.

den zwei aufeinanderfolgende, wohldefinierte Röntgenpulse von sub-fs-Dauer eingestrahlt. Die Photonenenergie des ersten Pulses entspricht einer resonanten Anregungsfrequenz des Chlor-Atoms, an dem eine stark lokalisierte Wechselwirkung stattfindet. Durch die große Bandbreite (kleine Pulsdauer) wird das elektronische Wellenpaket über einen stimulierten Raman-Streuprozess verändert, dabei entstehen zusätzliche Valenzanregungen, sozusagen eine lokale, kohärente Störung des Wellenpakets. Der zeitverzögerte zweite Röntgenpuls kann dann das ausgedehnte Wellenpaket am weit entfernten Kupfer-Atom abfragen und dessen Oxidationszustand bestimmen. Die Energie des zweiten Röntgenpulses entspricht hierfür einer resonanten Anregung von Kupfer. Die elementspezifische Wahl der Photonenenergie erlaubt somit eine Ortsauflösung im Molekül. Die als Funktion des Zeitabstands spektrale Veränderung des zweiten Röntgenpulses kodiert die Information über den Ladungstransport.

Trotz Resonanzüberhöhung sind die Raman-Wirkungsquerschnitte im Röntgenbereich jedoch verschwindend klein. Die stimulierte Raman-Streuung an einem elektronischen Übergang im Röntgenbereich wurde erst kürzlich in Neon nachgewiesen [23]. Die spektralen Eigenschaften von FELs, nämlich limitierte longitudinale Kohärenz, die sich in stochastisch variierenden Spektren aus mehreren unabhängigen Moden äußern, machen allerdings eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse schwierig. Stimulierte elektronische Raman-Streuung an Molekülen, sozusagen der erste Schritt in Richtung nichtlinearer Spektroskopie, ließ sich bislang noch nicht experimentell verwirklichen. Die stochastische Natur der FEL-Pulse, kleinere Wechselwirkungsquerschnitte als in Atomen, die zufällige Ausrichtung der Moleküle in der Gasphase und damit der Übergangsdipole sowie Hintergrund im Spektrum durch starke Absorption im generierten Plasma sind nur einige Effekte, welche den Nachweis von stimulierter elektronischer Raman-Streuung in Molekülen bislang vereitelt haben. Derzeit werden statistische Methoden und Analysen von stark kontaminierten Spektren (eine Mischung aus Emissions- und Absorptionsspektren) entwickelt, damit sich die nichtlineare Röntgenspektroskopie in Zukunft als erfolgreiche Methode entwickeln kann. Überdies wird die rasche Weiterentwicklung der Spektraleigenschaften der FELs („seeded“ FELs) sowie die Entwicklung von Röntgenquellen, die auf der Erzeugung höherer Harmonischer langwelliger Laser basieren, zukünftig die Bedingungen für nichtlineare Röntgenspektroskopie begünstigen.

*

Mein herzlicher Dank geht an die Vielzahl meiner experimentellen Kollegen, vor allem Jorge Rocca, Jan-Erik Rubensson, Joseph Nordgren, John D. Bozek, Daniel Rolles, A. Ehresmann und José R. Crespo López-Urrutia, die mutig genug waren, sich auf ein „Strahlzeit-Abenteuer“ mit unserer theorieorientierten Gruppe einzulassen. Schöne, erste Experimente zur stimulierten Röntgenemission und stimulierten Röntgen-

Raman-Streuung konnten in diesen Partnerschaften realisiert werden. Weiters möchte ich mich bei Clemens Weninger, Sang-Kil Son, Shaul Mukamel und Zu Zhang für die Bereitstellung von Abbildungen und bei Robin Santra, Markus Drescher und Jochen Schneider für konstruktive Anregungen und für die Durchsicht des Manuskripts bedanken.

Literatur

- [1] J. Feldhaus, J. Rossbach und H. Weise, *Physik Journal*, Juli 2008, S. 37
- [2] P. Emma et al., *Nature Photonics* **4**, 641 (2010)
- [3] H. Tanaka et al., *Nature Photonics* **6**, 540 (2012)
- [4] H. N. Chapman et al., *Nature* **470**, 7 (2011)
- [5] H. Schwoerer, *Physik Journal*, Mai 2006, S. 25
- [6] L. Young et al., *Nature* **466**, 56 (2010)
- [7] B. Rudek et al., *Nature Photonics* **6**, 858 (2012)
- [8] H. Fukuzawa et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 173005 (2013)
- [9] N. Rohringer und R. Santra, *Phys. Rev. A* **76**, 033416 (2007)
- [10] S.-K. Son und R. Santra, *Phys. Rev. A* **85**, 063415 (2012)
- [11] G. Doumy et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 083002, (2011)
- [12] K. Tamasaku et al., *Nature Photonics* **8**, 313 (2014)
- [13] M. A. Duguay und P. M. Rentzepis, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 350 (1967)
- [14] D. M. Ritson, *Nature* **328**, 487 (1987); E. N. Avrorin et al., *Laser Part. Beams* **15**, 3 (1997); W. J. Broad, *Teller's War*, Simon & Schuster, New York (1992)
- [15] N. Rohringer et al., *Nature* **481**, 488 (2012)
- [16] H. Yoneda et al., *Nature Comm.* **5**, 5080 (2014)
- [17] P. Eisenberger and S. L. McCall, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 684 (1971)
- [18] K. Tamasaku et al., *Nature Physics* **7**, 705 (2011)
- [19] S. Shwartz et al., *Phys. Rev. Lett.* **112**, 163901 (2014)
- [20] S. Tanaka und S. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 043001 (2002)
- [21] J. D. Biggs, *J. Chem Phys.* **136**, 174117 (2012)
- [22] Y. Zhang et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3656 (2014)
- [23] C. Weninger et al., *Phys. Rev. Lett.* **111**, 233902 (2013)

DIE AUTORIN

Nina Rohringer leitet eine Forschungsgruppe am Max-Planck-Institut für Struktur und Dynamik der Materie und am Center for Free-Electron Laser Science in Hamburg. Nach dem Studium der Physik an der TU Wien und der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne und einer Dissertation auf dem Gebiet der theoretischen Atomphysik an der TU Wien führte sie ihre erste Postdoc-Stelle ans Argonne National Laboratory, wo sie u. a. theoretische Modelle für die ersten Experimente an der LCLS entwickelte. Am Lawrence Livermore National Laboratory begann sie ein eigenständiges Forschungsprojekt, das 2011 in der ersten Demonstration eines atomaren Innerschalen-Röntgenlasers an der LCLS kulminierte. Seit 2011 in Hamburg, beschäftigt sie sich mit der Entwicklung nichtlinearer Spektroskopien und quantenoptischen Prozessen im Röntgenbereich.

