

Elektronendynamik im Röntgenblick

Freie-Elektronen-Laser bringen Licht in den Auger-Prozess

MARKUS ILCHEN | WOLFRAM HELML | MICHAEL MEYER | REINHARD KIENBERGER

Der Auger-Effekt ist ein fundamentaler Prozess, bei dem Energie in Materie durch Abgabe von Elektronen umverteilt wird. Experimente an Röntgenlasern machen es nun möglich, diesen bedeutsamen Effekt in bisher unerforschten Zuständen der Materie und mit extremer Zeitauflösung zu untersuchen.

Die hellsten jemals von Menschen gebauten Röntgenquellen, Freie-Elektronen-Laser oder auch (X-ray) Free Electron Laser (XFELs), ermöglichen die Aufnahme scharfer Schnappschüsse des Quantenkosmos mit einer Belichtungszeit von wenigen Femtosekunden. Die Absorption eines Röntgenphotons und die nachfolgende Elektronendynamik setzen chemische und in komplexeren Systemen oft auch strukturelle Veränderungsprozesse in Gang. Deren Untersuchung in Echtzeit liefert wertvolle Informationen für praktisch alle naturwissenschaftlichen Disziplinen. Einer der wesentlichsten dieser Mechanismen ist der Auger- oder neuerdings auch Auger-Meitner-Effekt [1, 2] (siehe „Entdeckung durch Auger und Meitner“ auf S. 223).

Röntgenlaser bieten hier völlig neue Möglichkeiten der Untersuchung, da sie diese extrem schnellen Abläufe nicht nur „filmen“, sondern auch nie zuvor gesehene Zustände der Materie erzeugen und vermessen können. Sehr kurzlebige Ionen geben beispielsweise dank des Auger-Prozesses und der Röntgenlaser ihre Geheimnisse im Detail preis. Auch wenn der Auger-Effekt prinzipiell einen wichtigen Beitrag zu Anwendungen in so vielfältigen Gebieten wie der Festkörper- und Medizinphysik, Chemie und auch Biologie leisten kann, werden wir uns in diesem Beitrag weitgehend auf die fundamentalen Aspekte der FEL-basierten Atom- und Molekülphysik fokussieren, durch die aktuell gänzlich neue Forschungsfelder erschlossen werden.

Der Auger-Effekt, wie in Abbildung 1 dargestellt, ist eines der elementaren Energieverteilungs- und Relaxationsphänomene der Natur. Er stellt sowohl bei vielen natürlichen Stoffen als auch bei künstlichen Materialien einen Schlüsselmechanismus zur schnellen Abgabe überschüssiger Energie bereit. Zudem dient der Auger-Effekt gleichzeitig als extrem genaues, orts- und zeitauflösendes Werkzeug zur Vermessung der Struktur von Materie. In einem sehr allge-

meinen Sinn kann der Auger-Effekt als ein indirekter Abregungsprozess verstanden werden – vielleicht als einer der Prototypen schlechthin für das Prinzip der Energieumwandlung in einem einfachen atomaren oder molekularen System. Bei einer direkten An- und Abregung trägt der Abregungsvorgang über die Quantenregeln in gewissem Maße die Eigenschaften der anregenden Quelle mit sich weiter: Die Energie, die Pulsdauer oder auch die Polarisation der einfallenden Strahlung spiegeln sich in der abgegebenen Strahlung wider. Anders im speziellen Fall des indirekten Auger-Prozesses, der besonders bei leichteren atomaren Systemen die Energieabgabe durch Fluoreszenz überwiegt, unter Abgabe eines Elektrons oder mehrerer Elektronen mit zeitlicher Verzögerung nach hochenergetischer Anregung oder Ionisation. Die Charakteristika der sogenannten Auger-Elektronen sind typisch für die jeweiligen atomaren oder molekularen elektronischen Übergänge und folgen extrem schnell den Änderungen in der elektronischen Konfiguration der betrachteten Systeme. Ihre Untersuchung eignet sich daher zur Erforschung der ultraschnellen Dynamik von Anregungszuständen und deren Auswirkungen auf strukturelle Änderungen.

Betrachten wir zur Einführung einen prototypischen Auger-Zerfall: die Abregungsdynamik unter Emission eines Elektrons nach der Anregung eines Elektrons im Edelgas Neon. Dabei spielt es zunächst keine Rolle, ob dieses Innerchalenelektron, in Neon aus der 1s- oder K-Schale, nur einen höherenergetischen Rydberg-Zustand besetzt, also noch im atomaren System verbleibt, oder ob es ganz aus dem Atom als Photoelektron herausgelöst wird. In beiden Fällen bleibt ein hoch angeregtes Neon-Atom oder -Ion zurück, das energetisch bestrebt ist, wieder in einen energetisch günstigeren Zustand zurückzukehren. Ein Elektron aus einer der Außenschalen füllt nun die Innerschalenvakanz. Die Energiedifferenz dieser beiden Zustände wird durch Elektronenkorrelation an ein anderes Elektron mit geringerer Bindungsenergie als der zur Verfügung stehenden Energie abgegeben, wodurch dieses ins Kontinuum emittiert wird. Dies ist dann das Auger-Elektron.

Diverse interessante Spezialfälle ergänzen den beschriebenen Vorgang. So kann sich zum Beispiel die verfügbare Energie auf das Auger-Elektron und ein weiteres Elektron der Außenschalen aufteilen, sodass das entstandene Ion in

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

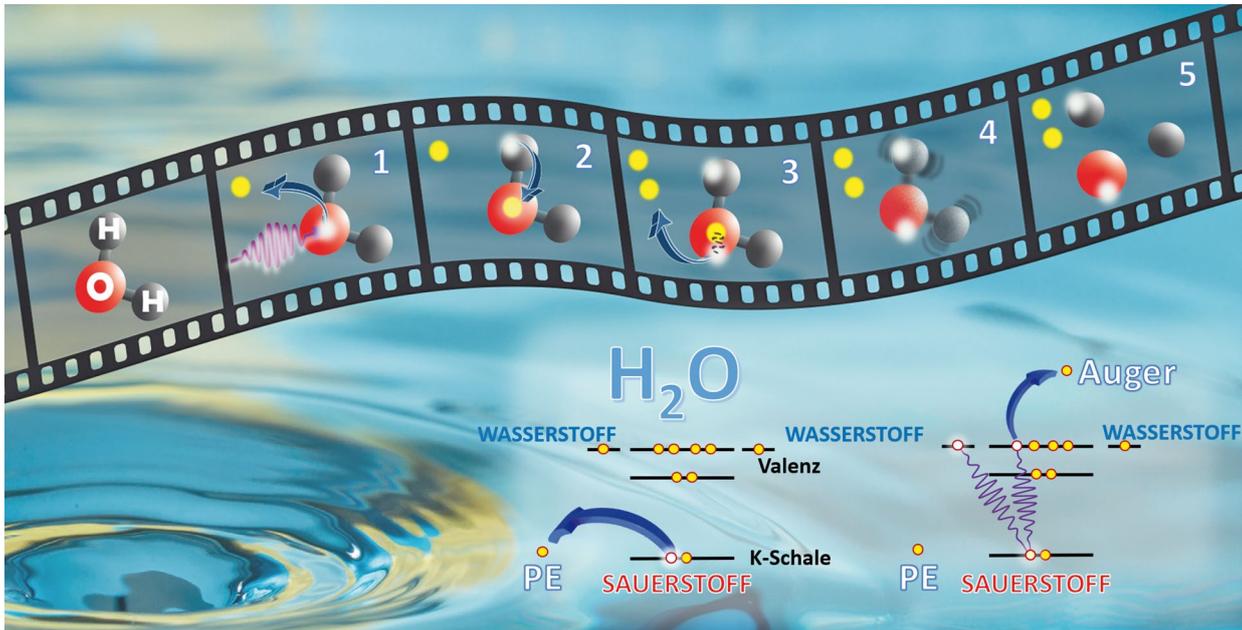


Abb. 1 Eine mögliche Variante des Auger-Prozesses am Beispiel eines Wassermoleküls. 1) Ein hochenergetisches Photon ionisiert ein kernnahes, stark gebundenes Elektron (PE: Photoelektron), hier im Sauerstoffatom. 2) Das entstandene Loch wird durch ein schwächer gebundenes Elektron aufgefüllt, entweder aus dem gleichen Atom oder wie hier gezeigt aus einem der beiden Wasserstoffatome in einem internuklearen Prozess. 3) Die bei diesem Prozess freigesetzte Energie wird auf ein weiteres Elektron aus einem weiter außen liegenden Orbital übertragen und befördert dieses aus dem Atom beziehungsweise dem Molekül in das Kontinuum (zweite Ionisation). Während all dieser Prozesse kann ein Teil der Energie in andere Freiheitsgrade übergehen und das Molekül zu Schwingungen anregen (4) sowie in vielen Fällen zum Dissoziieren bringen (5).

einem energetisch angeregten Zustand verbleibt. Die kinetische Energie des entsprechenden Auger-Elektrons ist dann um eben diese Anregungsenergie verringert.

Weitere Feinheiten lassen sich bei einer initialen resonanten Anregung in einen schon erwähnten Rydberg-Zustand unterscheiden, nämlich die „beobachtenden“ (spectator) und die „teilnehmenden“ (participator) Auger-Elektronen. Im ersten Fall bleibt das angeregte Elektron in diesem Zustand, während ein anderes Elektron der Außenschalen das Innenschalenloch füllt und das Auger-Elektron emittiert wird; es beobachtet sozusagen den Auger-Prozess. Im zweiten Fall fällt das ursprünglich angeregte Elektron selbst wieder in die innere Schale zurück und gibt seine Energie an das Auger-Elektron ab; es partizipiert also aktiv an dem Prozess. Da alle diese Fälle energetisch unterscheidbar und bezüglich ihrer Wahrscheinlichkeit quantifizierbar sind, können sie eine wertvolle Informationsquelle für den Anregungsprozess und das zu untersuchende System sein.

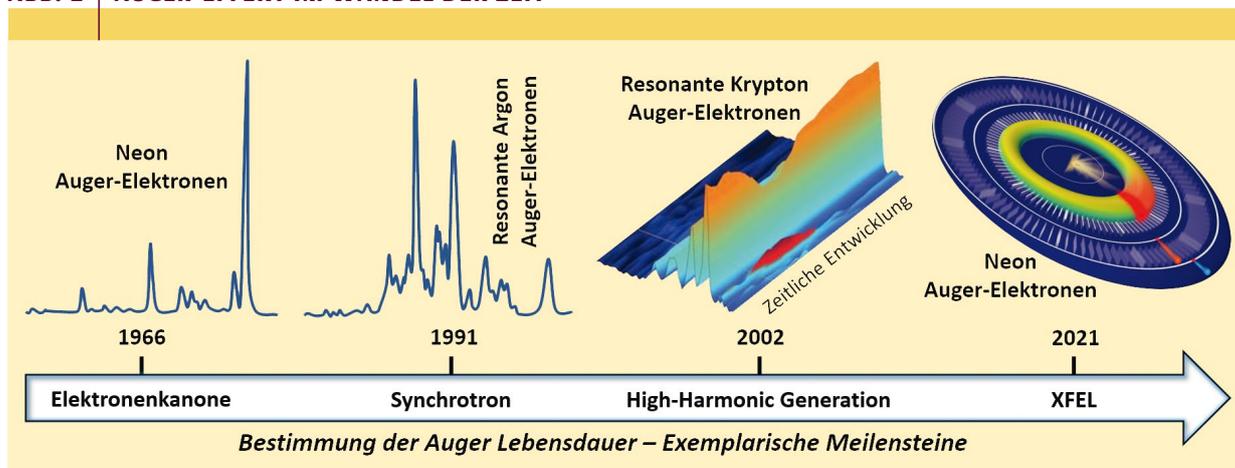
Die herkömmliche Elektronenspektroskopie kann dabei heutzutage mehrfach ergänzt werden: durch sehr fein justierbare Energieeinstellung im meV-Bereich an durchstimmbaren Röntgenquellen, durch Messung der potenziell nichtisotropen Winkelverteilungen und vor allem durch den direkten Zugang zur Zeitauflösung auf der natürlichen Zeitskala der Auger-Prozesse. Nicht nur hierzu bieten Freielektronen-Laser eine einzigartige und völlig neue Perspektive. Zusätzlich erlaubt ihre extreme Brillanz, dass ein weiteres Photon absorbiert werden kann, noch bevor der Auger-

Prozess abläuft. Damit hat das entsprechende Atom zwei Löcher in der Innenschale und ist dementsprechend quasi hohl – ein extrem kurzlebiger und hochangeregter Zustand. Seine Untersuchung erlaubt den direkten Blick in den Auger-Prozess hinein und ermöglicht sogar eine Einflussnahme auf dessen Ablauf. Dies ist ein weiterer Schritt zum tieferen Verständnis des Ursprungs und der Kontrolle molekularer Dynamik nach der Absorption von hochenergetischem Licht.

Der Auger-Effekt im Wandel der Zeit

Der Auger-Effekt wurde vor fast genau einem Jahrhundert in den frühen 1920er-Jahren entdeckt, und zwar im Zusammenhang mit Untersuchungen von Zerfällen im Atomkern. Sowohl experimentell als auch theoretisch konnte nachgewiesen werden, dass nach der Emission eines Elektrons aus einer inneren Schale eines Atoms der Zerfall dieser Leerstelle sowohl durch Emission von Photonen als auch durch nicht-radiative Übergänge stattfinden kann.

Es dauerte allerdings bis in die 1960er-Jahre, bis die experimentellen Techniken für eine detaillierte Charakterisierung bereitstanden und die Auger-Spektroskopie sich als aussagekräftige Untersuchungsmethode von elektronischen Wechselwirkungen auf der atomaren Ebene etablieren konnte. Einige Meilensteine zur Bestimmung der Dauer von Auger-Prozessen, wie in Abbildung 2 skizziert, sind eng mit der Entwicklung von Synchrotron-Strahlungsquellen verbunden, die es durch die frei einstellbare Photonenener-

ABB. 2 | AUGER-EFFEKT IM WANDEL DER ZEIT

Die hier gezeigten Meilensteine erstrecken sich von der indirekten Bestimmung der Lebensdauer anhand von spektralen Verbreiterungen und Anregungen mittels „Elektronenkanonen“ [4] oder Synchrotronstrahlung [5] über die Nutzung von Lasern für erste zeitauflösende Experimente [6] bis hin zum direkten Zugriff mittels Röntgenlaser auf diese Zeitskalen via Streaking-Methodologie [7].

gie ermöglichen, bestimmte Elektronenschalen gezielt anzuregen oder das Innerschalenelektron resonant in ein Rydberg-Orbital zu transferieren (siehe „Entwicklung der experimentellen Mittel“ auf S. 226). Wie in einem Überblicksartikel von Werner Mehlhorn, einem der Pioniere der Auger-Elektronen-Spektroskopie, im Detail beschrieben [4], kam besonders in dieser Zeit das spektroskopische Verständnis des Auger-Effekts voran, und Prozesse wie PCI (Post-Collision Interaction), resonante Raman-Auger-Effekte oder Auger-Kaskaden, also Abfolgen von mehreren Auger-Prozessen nacheinander mit jeweils spezifischen Spektrallinien, um nur einige zu nennen, konnten untersucht und theoretisch erklärt werden.

Einzig die Dynamik des Auger-Prozesses war einer direkten Beobachtung entzogen, da die Zerfallsprozesse meistens auf einer ultrakurzen Zeitskala von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) stattfinden. Indirekt ließ sich jedoch die sogenannte „Core-Hole-Clock“ nutzen, um Prozesse zu erforschen, die innerhalb der Lebensdauer des Lochzustands stattfinden. Das Auger-Spektrum spiegelt hier die elektronische Verteilung in den ersten Femtosekunden nach der Photoionisation wider. Die direkte Untersuchung der dynamischen Prozesse ist erst durch die Erzeugung von Pulsdauern im Attosekundenbereich (10^{-18} s) in spezialisierten Laserlaboren sowie von intensiven FEL-Pulsen auf dieser Zeitskala möglich geworden.

Der aktuelle Beitrag der Röntgenlaser

Die erste zeitaufgelöste Messung eines Auger-Prozesses, bei der die Dauer des Zerfalls also nicht aus der Linienbreite der Energieverteilung der emittierten Elektronen ermittelt wurde, erfolgte mit Attosekunden-Lichtpulsen im Bereich des extrem ultravioletten Spektrums (XUV) bei einer Photonenenergie von 97 eV und einer Dauer von 900 as [6], die von einem optischen Laser bereitgestellt wurden. In

dieser Studie an Krypton ergab sich eine spezifische Auger-Zerfallszeit von 7,9 fs, was mit der aus der Linienbreite ermittelten Zerfallszeit übereinstimmt. Optische Laser sind aber limitiert in der erreichbaren Photonenenergie, sodass XFELs hier nicht nur aufgrund der viel höheren Photonenflüsse einen entscheidenden Vorteil haben. Sie machen es effektiv möglich, einen nahezu beliebigen Auger-Prozess mit einem einstellbaren Röntgenpuls anzuregen und ein unabhängiges externes Feld zu überlagern, zum Beispiel mit Hilfe eines intensiven optischen Lasers. Mit dem äußeren Feld können sowohl die emittierten Auger-Elektronen und ihre Winkelverteilung als auch die resonanten Zustände selbst modifiziert und kontrolliert werden, was ebenfalls einen Zugang zur Dynamik ermöglicht.

Für die Emission der KLL-Auger-Linien – ein K-Schalenelektron wird durch ein L-Schalenelektron aufgefüllt und ein anderes L-Schalenelektron verlässt mit der überschüssigen Energie das System – von atomarem Neon führt die Überlagerung mit einem optischen Laserpuls zum Beispiel zu einer Interferenz von Elektronen, die innerhalb einer optischen Schwingungsperiode erzeugt wurden [8]. In der Winkelverteilung der Auger-Elektronen ist die Interferenz durch eine starke Intensitätsvariation der Auger-Linien sichtbar. Im Falle der resonanten Anregungen kann ein intensiver optischer Laser auch direkt die Relaxation beeinflussen. Durch Ionisation des Rydberg-Elektrons wird die Lebensdauer des Zustands verkürzt, was zu einer Verbreiterung des Absorptionsprofils führt [9]. Wie zuvor haben wir diesen Prozess mittels Auger-Spektroskopie untersucht.

FELs sind durch ihre hochenergetische Strahlung einerseits hervorragend geeignet, Auger-Prozesse zu initiieren, andererseits ermöglichen ihre kurzen hochintensiven Pulse, dass man Elektronen sowohl mehrfach hintereinander im selben Atom anregen als auch den Anregungs- oder Zerfallsprozess direkt zeitaufgelöst vermessen kann. Die Auger-

Forschung mit ultrakurzen FEL-Pulsen verspricht wegweisende Erkenntnisse für das Studium hochintensiver und zeitaufgelöster Phänomene [10], wodurch ein breiteres Verständnis von hochintensiver Licht-Materie-Wechselwirkung gewonnen werden kann [11]. Andererseits rückt die Dynamik des Auger-Prozesses selbst in den Fokus der Forschung [7, 12], wobei der essentielle Vorteil der kurzen FEL-Pulse besonders deutlich wird. In einer unserer kürzlich veröffentlichten Studien überlagerten wir den Röntgenpuls mit einem externen optischen Laser, dessen Wellenlänge von 800 nm, und damit dessen optischer Zyklus von 2,7 fs, der erwarteten Lebensdauer der Lochzustände entspricht. Mit dieser Versuchsanordnung, basierend auf der gleichzeitigen Messung von Photoelektronen und Auger-Elektronen in unserem Experiment, die auch als selbstreferenzierte Streaking-Spektroskopie bezeichnet wird, gelang es uns, die Lebensdauer des $1s$ -Lochzustands in Neon als 2,2 fs zu bestimmen [7] (Abbildung 3). Der in der Ultrakurzzeitphysik etablierte Begriff „Streaking“ geht auf das Prinzip der Schmierbildkamera zurück, die einen schnellen Vorgang über einen rotierenden Spiegel auf einen langen Bildschirm projiziert und dabei so „ausschmiert“, dass dessen Details erkennbar werden. Im Falle des optischen Streakings verwenden wir statt des rotierenden Spiegels das oszillierende elektrische Feld eines zweiten Lichtpulses, dessen Wellenlänge meist im Bereich des sichtbaren Lichts oder der infraroten Strahlung liegt.

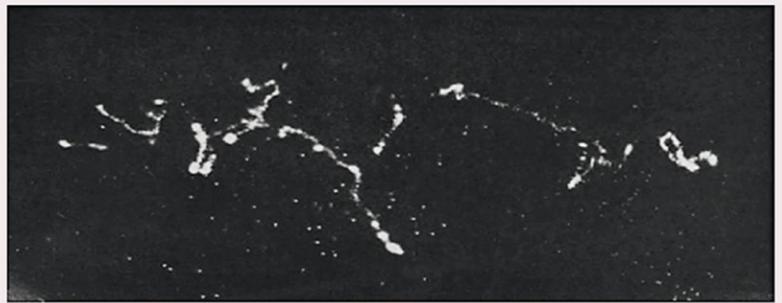
Nach Inbetriebnahme der ersten FELs dienten die extrem hohen Intensitäten zunächst dazu, den Auger-Prozess nach sequenzieller Multi-Photonen-Anregung zu untersuchen. Besonders herausstellen kann man in diesem Zusammenhang die Anregung von Zwei-Photonen-Resonanzen, bei denen beide Photonen gleichzeitig vom Atom absorbiert werden. Am FEL FLASH konnten wir beispielsweise die $3d-4d$ -Anregung in Krypton erzeugen und mittels resonanter Auger-Spektroskopie untersuchen [12]. Da mögliche Anregungen im Atom durch Auswahlregeln bezüglich des Drehimpulses beschränkt sind, kann man mit zwei Photonen eine ganz neue Klasse von angeregten Zuständen mit unterschiedlicher Symmetrie zugänglich machen, die bei einer Ein-Photon-Anregung verboten sind.

Ebenfalls ist die schnelle sequenzielle Absorption zweier Photonen für die effiziente Erzeugung und Vermessung von Doppellochzuständen essentiell. Dieser Prozess kann stattfinden, wenn beide Photonen innerhalb der Lebensdauer des Einzellochzustandes absorbiert werden. Die Auger-Spektroskopie der Doppellochzustände (Abbildung 4), wie wir sie kürzlich am European XFEL durchgeführt haben [13], ist somit nur direkt möglich, wenn mit extrem intensiven FEL-Pulsen eine genügend hohe Photonendichte am Atom erzeugt werden kann. Doppellochzustände sind beispielsweise wichtig, um bei molekularen Anwendungen eine bessere chemische Selektivität zu erreichen. In einem komplexen Molekül kann dasselbe Element natürlich an verschiedenen Stellen in der Struktur auftauchen, die sich jedoch durch die jeweiligen benachbarten Atome voneinan-

ENTDECKUNG DURCH AUGER UND MEITNER

Der französische Physiker Pierre Victor Auger (Bild unten links) verfolgte und vermaß die Spuren von Elektronen in einer der ersten Nebelkammern an der École Normale Supérieure in Paris [1] (Bild oben, Auger-Elektronen in Krypton [3]). Zur selben Zeit und unabhängig davon hatte sich allerdings auch schon die Österreicherin Lise Meitner in Berlin-Dahlem (Bild unten rechts) damit beschäftigt. Sie betrachtete in ihrer Arbeit von 1922 die Entstehung der charakteristischen Spektren von β -Strahlen beim Zerfall radioaktiver Bleisotope [2]. Meitner konnte die Energien der „Ring-Elektronen“ aus den Differenzen der „Ablösearbeiten“ zwischen verschiedenen Bindungszuständen erklären

und erkannte, dass diese Elektronen aus denselben Atomen stammen mussten, die ebenfalls den Zerfallsprozess durchgemacht hatten. Sie diskutierte auch schon die relativen Intensitätsverteilungen der gemessenen Elektronenlinien und machte sich Gedanken über den Zusammenhang der Breite der Spektren mit den relevanten Zeitskalen für diese Prozesse. Zu Ehren dieser bahnbrechenden Untersuchungen wird heute auch vom Auger-Meitner-Effekt gesprochen. Wir bleiben in unserem Text bei dem etablierten Begriff des Auger-Effekts, besonders um die Verwirrung zu vermeiden, dass es sich um einen neuartigen Vorgang handeln könnte.



Oben: Eine der ersten Nebelkammer-Aufnahmen von Auger-Elektronen in Krypton, unten: Pierre Auger und Lise Meitner (Copyright: Emilio Segrè Visual Archives / American Institute of Physics / Science Photo Library).

der unterscheiden. Das heißt, es gibt eine Anzahl von atomaren Plätzen, die mit demselben Element besetzt sind, aber jeweils eine andere chemische Umgebung aufweisen. In Abbildung 1 ist dargestellt, wie ein Auger-Prozess internuklear in Wasser ablaufen kann, was für die molekulare Dynamik ein spannendes Phänomen mit vielfältigen Konsequenzen ist [14].

Im Fall der Doppellochzustände kann man nicht nur die internukleare Relaxierung untersuchen, sondern ein ganz

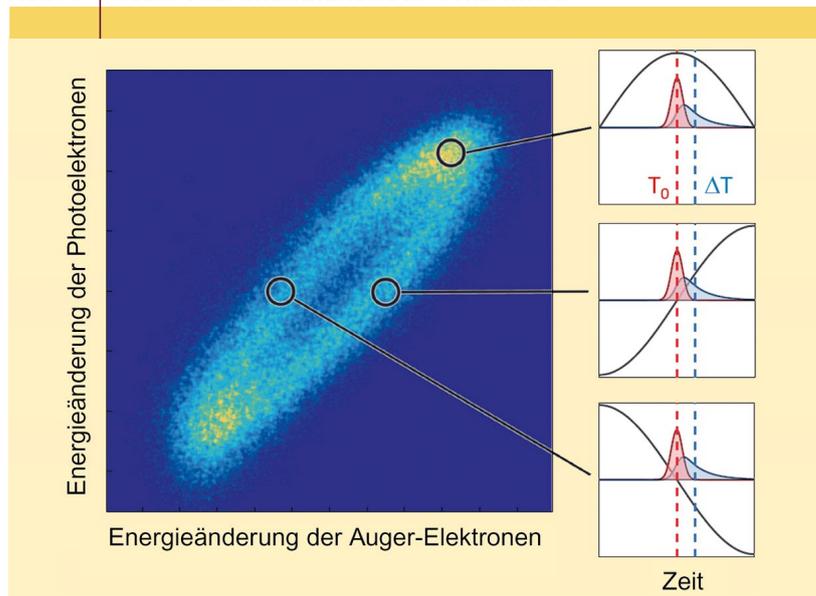
neues, deutlich komplexeres Szenario erzeugen. Beide Innerschalenlöcher können an einem Atom entstehen, oder auch jeweils ein Innerschalenloch an verschiedenen Atomen eines mehratomaren Systems [10]. Die dann folgenden Auger-Prozesse erlauben detaillierte Rückschlüsse auf die Verteilung der Ladungen und indirekt auf deren Dynamik. Durch die seit Kurzem erreichbare Zeitauflösung von FELs nahe der Attosekundengrenze können wir nun erstmalig Experimente direkt nach der Entstehung der Innerschalenlöcher und während der folgenden Umverteilung der Ladungen durchführen und sogar interatomare Oszillationsphänomene [15] beobachten.

Der Auger-Prozess ist auch ein maßgeblicher Zwischenschritt aller anschließenden Strukturveränderungen der zu untersuchenden Materie. Dies gilt sowohl für die elektronische Konfiguration als auch für die nach dem Auger-Prozess folgende strukturelle Dynamik wie Schwingungen oder die Dissoziation von Molekülen. Wie eingangs angedeutet, können Auger-Elektronen somit als „Augenzeugen“ für verschiedene Zustände der Materie fungieren, da sie elementspezifisch die elektronische und teils transiente Konfiguration preisgeben. Überdies können wir sie als Werkzeug verwenden, um gezielt nachfolgende Prozesse anzuregen und zu steuern.

Eine daher naheliegende Anwendung ist die molekulare Dissoziation, bei der die Bruchstelle an einem bestimmten Atom liegen soll. Diese Wahl kann man in einigen Fällen durch die richtige Abstimmung der entsprechenden Röntgenwellenlänge gezielt treffen. Experimente, in denen sowohl das initiierende als auch das abfragende Photon im Röntgenbereich liegen, nennt man Röntgen-Pump/Röntgen-Probe-Experimente (Abbildung 5). Trotz der seit einiger Zeit verfügbaren Möglichkeit, sowohl mit dem Pump- als auch mit dem Probe-Photon elementspezifisch anzuregen, steckt dieses spannende Gebiet für Untersuchungen in der Gasphase bisher noch in den Kinderschuhen.

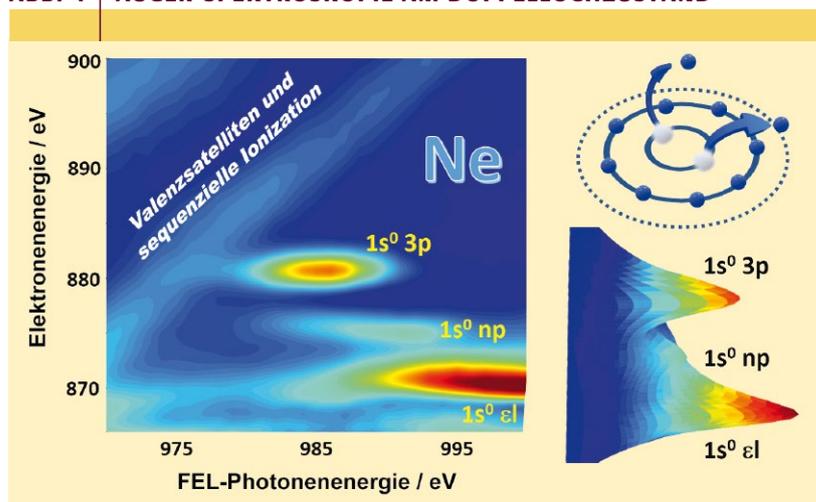
Ein weiterer interessanter Aspekt, der zunehmend ins Interesse der FEL-Forschung rückt, ist die Polarisation der Röntgenstrahlung. Typischerweise sind die sekundär emittierten Auger-Elektronen nicht von der Polarisation der ionisierenden Strahlung betroffen und spiegeln daher ausschließlich die Eigenschaften der Materie wider. Dies gilt allerdings nicht in allen Fällen, da etwa resonante Anregungen durchaus gewisse Polarisations-eigenschaften der Strahlung „speichern“ können und diese dann an den folgenden Auger-Prozess weitergeben. Es wird derzeit sogar diskutiert, inwieweit kurzlebige asymmetrische Elektronenverteilungen, die potenziell aus polarisationsabhängigen Phänomenen entstehen, signifikanten Einfluss auf Auger-Winkelverteilungen haben können. Der Begriff des Speicherns ist hier eine Vereinfachung und entspringt einer nicht-quantenmechanischen Sichtweise. Dass man die gesamte Abfolge und vor allem die Interaktion zwischen den involvierten Prozessen quantenmechanisch beschreiben muss, zeigt sich erneut durch Interferenzphänomene, die in diesem Falle eine Wechselwirkung zwischen Photoelektronen und Auger-Elektronen bedingen. Solche Wechselwirkungen manifestieren sich beispielsweise, wie weiter oben eingeführt, als PCI oder sogar als messbare Doppler-Verschiebung [18].

ABB. 3 SELBSTREFERENZIERENDES STREAKING



Die Abbildung zeigt eine Korrelationskarte aus 80000 Einzel-Experimenten, welche die Energieverschiebungen zwischen Photo- und Auger-Elektronen in Neon zeigt. Die charakteristischen Bereiche der Karte sind rechts dargestellt und beinhalten die gewichteten Schwerpunkte der zeitaufgelösten Emission beider Elektronenarten im Feld des Streaking-Lasers. Durch das Streaking können wir die Energieverschiebungen in eine ultrahohe Zeitauflösung übersetzen, die eine direkte Bestimmung der Zerfallszeiten beim Auger-Effekt erlaubt (Abbildung aus [7]).

ABB. 4 AUGER-SPEKTROSKOPIE AM DOPPELLOCHZUSTAND



Nach einer Innerschalenionisation von Neon wird noch vor der Auger-Relaxierung (hier durchschnittlich circa 2,4 fs) ein weiteres Röntgenphoton vom verbleibenden Innerschalenelektron absorbiert und resonant in einen unbesetzten Zustand angeregt. Diese Zustände sind spezifisch für das extrem kurzlebige und quasi hohle Ion und können mittels der dann folgenden Auger-Prozesse sowohl anhand der Beobachterelektronen (Spectator-Auger) als auch durch den emittierten Partner des teilnehmenden Elektrons (Participant-Auger) vermessen werden (Abbildung in Anlehnung an [13]).

Durch die Wechselwirkung von Kontinuums- und diskreten Anregungszuständen können Auger-Prozesse sogar eine entscheidende Rolle für die Untersuchung chiraler (also händiger) Moleküle mittels schneller Elektronen spielen. An einer solchen Interferenz haben wir erstmalig gezeigt, wie Elektronen mit mehreren hundert Elektronenvolt chirale Sensitivität erlangen können, die bei der gewählten Methode des Photoelektronen-Zirkulardichroismus normalerweise bei solch hohen Energien verschwindend gering wäre [19]. Hier liegt großes Potenzial für elementspezifische Untersuchungen an chiralen Systemen, die zwar allgegenwärtig sind und sämtliches bekanntes Leben formen, allerdings nach wie vor alle Disziplinen vor Herausforderungen stellen. Polarisationskontrolle für FELs wird bei der Erforschung von Chiralität eine entscheidende Rolle spielen und unter anderem daher an Einrichtungen wie dem European XFEL, FLASH, LCLS und dem SwissFEL derzeit realisiert.

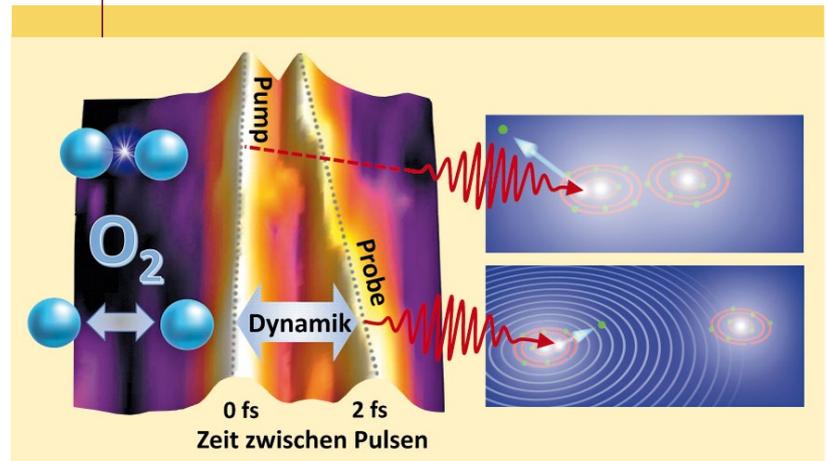
Herausforderungen und Lösungen

Die außergewöhnlichen Bedingungen, die FELs für die Forschung mit und an Auger-Elektronen so spannend machen, stellen die derzeit verfügbare Technologie zugleich vor große Herausforderungen. Die rasante Entwicklung immer neuer Möglichkeiten der Pulskontrolle bedingt eine ebenso schnelle Steigerung auf Seiten der Datenverarbeitung, -speicherung und -analyse. Zudem sind die extrem kurzen und hellen FEL-Pulse sehr schwierig zu charakterisieren, was heutige diagnostische Verfahren und Messmethoden an ihre Grenzen bringt.

Die Pulse an den meisten Röntgenlasern werden durch ein stochastisches Prinzip erzeugt. Das heißt, jeder Puls hat einen ganz eigenen Charakter, der sich in seinen Details fast allen heutigen Messverfahren entzieht. Erst durch die von uns kürzlich demonstrierte Weiterentwicklung des „Angular-Streakings“ [16] (Abbildung 5, links) sowie der ebenfalls gasbasierten Polarisations-, Spektral- und Ortsdiagnostik kann es gelingen, für jeden individuellen Puls eine vollständige Kartierung seiner Eigenschaften zu erstellen, ohne die Pulse nennenswert zu beeinflussen und somit ihre weitere Nutzung uneingeschränkt zu ermöglichen. Ein erster spektakulärer Erfolg des Angular-Streaking war die Bestimmung kohärenter Elektronendynamik beim Auger-Zerfall nach resonanter Röntgenanregung in gasförmigem Stickstoffmonoxid [20]. Die hohen Wiederholraten der neuesten FELs sind hierbei eine besondere Herausforderung, an deren Lösung auf technologischer Ebene geforscht wird. Dies gilt nicht nur für die Entwicklung neuer Detektoren und Messmethoden, die diesen Anforderungen gewachsen sind, sondern auch für die Bereitstellung einer Datenanalyse, die mit diesen Datenmengen in Echtzeit Schritt halten kann. Hier kommt der Einsatz von künstlicher Intelligenz ins Spiel [21].

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Energiebandbreite der FEL-Pulse, die mit ungefähr 1% recht groß ist. Besonders energetisch schmale Resonanzen hoher Energie kön-

ABB. 5 | INTRA-PULS-PUMP-PROBE-EXPERIMENT



Aufgrund der hohen Repetitionsrate des European XFEL kann man Pulse nach ihrer zeitlichen Struktur sortieren und gezielt nur sogenannte „Doppelpulse“ mit zwei getrennten Intensitätsmaxima herausfiltern. Durch Messung des zeitlichen Abstands zwischen dem Pump- und dem Probe-Puls mittels Angular Streaking (Zunahme von oben nach unten im Bild links) können wir so extrem fein aufgelöste Experimente im Attosekundenbereich durchführen. Hier wollen wir die zeitliche Entwicklung der Elektronen-Wellenfunktion nach Röntgenanregung im dissoziierenden System eines Sauerstoffmoleküls mit voller Winkelauflösung untersuchen und so erstmalig einen vollständigen 3D-Film der physikalischen und auch chemischen Entwicklung drehen (Abbildung adaptiert aus [16, 17]).

nen also nicht optimal mit der vollen Intensität angeregt werden. Technologische Fortschritte, wie die Bandbreitenreduzierung durch „Seeding“ sind hier vielversprechende Lösungen. Der XUV-Laser FERMI hat in diese Richtung bereits Maßstäbe gesetzt, und weitere Röntgenlaser wie beispielsweise FLASH sowie der European XFEL in Hamburg, der SwissFEL und die LCLS II in den USA sind auf dem besten Weg, diese schmalbandige und hochintensive Strahlung auch für sehr kurze Wellenlängen zu erzeugen. Durch die damit geschaffenen Möglichkeiten der hochintensiven Anregung von Resonanzen ergeben sich neue Perspektiven der nichtlinearen Röntgenphysik [13], zum Beispiel an ionischer Materie, die einen Großteil der beobachtbaren Materie im Weltall darstellt.

Die Möglichkeit, der Veränderung elektronischer Strukturen innerhalb einzelner Femtosekunden direkt folgen zu können, erlaubt revolutionäre Einblicke in die ultraschnelle Dynamik von Materie nach Anregung oder Ionisation stark gebundener Elektronen und ihrer Relaxation durch den Auger-Prozess. Die multidimensionale Aufgabenstellung, um solchen Prozessen nicht nur spektroskopisch zu folgen, sondern sie zu manipulieren, abzufangen und weitere Prozesse anzuregen, noch bevor irgendein Energietransfer im Atom oder Molekül stattfinden kann, benötigt typischerweise Millionen von Schnappschüssen innerhalb weniger Sekunden. Was bis vor Kurzem noch undenkbar war, rückt nun durch die hohen Wiederholraten von Röntgenlasern wie dem European XFEL in greifbare Nähe.

ENTWICKLUNG DER EXPERIMENTELLEN MITTEL

Die Methoden zur Erzeugung eines Innerschalenlochs haben sich im Laufe der Zeit immer mehr verfeinert. Zunächst nutzte man Röntgenröhren sowie hochenergetische Elektronenstrahlen, um ein Elektron aus einer der inneren Schalen herauszuschlagen. Allerdings war hierdurch nur bedingt eine selektive Ionisation möglich, was einen hohen Elektronenuntergrund und oftmals eine quellenlimitierte Auflösung zur Folge hatte. Dies änderte sich dramatisch mit Nutzung schmalbandiger Synchrotronstrahlungsquellen, welche dezidierte Photonenenergien zur stark selektiven Anregung von Resonanzen bereitstellen können.

Resonante Auger-Spektroskopie wurde eine der Hauptuntersuchungsmethoden, bei der sich die Wechsel-

wirkung zwischen den unterschiedlichen Elektronenschalen gezielt verändern ließ. Lichtpulse im weichen Röntgenbereich und mit Attosekunden-kurzen Zeitdauern aus laborgestützten optischen Lasern eröffneten dann die zeitaufgelöste Untersuchung der Zerfallsdynamik. Freie-Elektronen-Laser sind nunmehr der nächste Schritt für eine kontrollierte Untersuchung des Auger-Zerfalls, da sie Wellenlängendurchstimmbarkeit, kurze Pulsdauer und einen extrem hohen Photonenfluss vereinigen, was zu vielen neuartigen Ergebnissen im Bereich der zeitaufgelösten Experimente sowie zur Untersuchung von nichtlinearen Multi-Photonen-Phänomenen geführt hat und gänzlich neue Perspektiven eröffnet.



Undulatoren am European XFEL zur Erzeugung von intensiven, kurzen Röntgenpulsen (Bild: DESY/D. Nölle).

Die Zukunft des Auger-Effekts an FELs

In den bisherigen Abschnitten haben wir den aktuellen Stand der Forschung zum Auger-Prozess an FELs beleuchtet und das breite wissenschaftliche Interesse und die damit verbundenen technologischen Herausforderungen exemplarisch dargestellt. Viele der genannten Schritte zur genauen Untersuchung und Nutzung der Auger-Prozesse unterliegen einer rasanten Entwicklung. Ihr Potenzial zur Erforschung ultraschneller und nichtlinearer Phänomene bei Licht-Materie-Wechselwirkung befindet sich gerade erst am Anfang. Einige dieser bahnbrechenden Aussichten im Sinne

von ultrakurzen und ultraintensiven Attosekunden-Röntgenpulsen mit voller Polarisationskontrolle, schmaler Bandbreite und messbarer oder sogar kontrollierbarer Zeit-Energie-Struktur werden einen völlig neuen Zugang zum Auger-Effekt eröffnen. Sequenzen von schnell aufeinander folgenden polarisationskontrollierten Röntgenpulsen werden in Zukunft die Elektronendynamik, wie den Auger-Effekt, als erste Schritte von Röntgen-Materie-Wechselwirkungen von spezifischen atomaren Bausteinen, unter anderem in chiralen Molekülen, genau vermessen können.

Als Beispiel sei hier eine von uns konkret geplante und in Abbildung 5 skizzierte Anwendung erwähnt, die einer Kombination der ultrahohen zeitlichen Auflösung mit Attosekunden-Röntgenpulsen und der Detektion von Elektronen in Koinzidenz mit den zurückgelassenen Ionen entspringt. Der Versuchsaufbau für diese Koinzidenzmessung heißt Reaktionsmikroskop – ein Name, der seinen Verwendungszweck recht gut beschreibt (s. a. Physik in unserer Zeit **2007**, 38(5), 230). Es dient der Untersuchung des zeitlichen und räumlichen Ablaufs der elektronischen Reaktion in einem Atom oder einem Molekül nach Anregung mit einem Lichtpuls [22].

Auf experimenteller Seite der Forschung mit Photonen werden zeitgleich ebenfalls große Fortschritte gemacht, um die einzigartigen Charakteristika der FEL-Pulse optimal zu nutzen. Eines der methodologisch spannendsten Beispiele, die ein ganz neues Forschungsfeld eröffnen, sind Experimente in der Flüssigphase, bei denen Einblicke nicht nur in prototypische Zustände und isolierte Umgebungen, sondern auch in das natürliche Umfeld vieler molekularer Strukturen ermöglicht werden. Auger-Elektronen sind auch hier von außerordentlicher Bedeutung, da sie einerseits reichhaltige Informationen über den bindungsspezifischen Ort der Emission bereitstellen, aber auch so schnell sind, dass sie in signifikanter Menge die Wasserumgebung verlassen können und so spektroskopisch detektierbar sind.

Zusammenfassung

Der Auger-Effekt ist ein fundamentaler Prozess, bei dem Energie in Materie, etwa nach Aufnahme kurzweiliger Strahlung, durch Abgabe von Elektronen typischerweise innerhalb weniger Femtosekunden umverteilt wird. Experimente an Röntgenlasern machen es nun möglich, diesen bedeutsamen Effekt in bisher unerforschten Zuständen der Materie und in „Echtzeit“ zu untersuchen. Hierdurch lässt sich die interdisziplinäre Bedeutung des Auger-Prozesses aus ganz neuen Blickwinkeln studieren, und wir erlangen im Detail Zugang zur ultraschnellen Dynamik der komplexen elektronischen Struktur von Materie.

Stichwörter

Auger-Effekt, Auger-Meitner-Effekt, Auger-Elektron, Freie-Elektronen-Laser, Elektronendynamik, Röntgen-Materie-Wechselwirkung, Angular Streaking.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Britta Liebaug (DESY) für die Unterstützung bei der Erstellung von Abbildung 1 sowie Prof. Dr. Till Jahnke bei der Erstellung von Abbildung 5. Wir danken den vielen Freund*Innen und Kolleg*Innen, die zu den hier vorgestellten Arbeiten beigetragen und in unzähligen Diskussionen eine lebhaftere Ideenfindung ermöglicht haben.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Literatur

- [1] P. Auger, CR Acad. Sci.(F) **1923**, 177, 169.
- [2] L. Meitner, Zeitschrift für Physik **1922**, 9, 131.
- [3] L. H. Martin et al., Proc. R. Soc. Lond. A **1937**, 158, 46.
- [4] W. Mehlhorn, AIP Conf. Proc. **2000**, 506, 33.
- [5] M. Meyer et al., Phys. Rev. A **1991**, 43, 177.
- [6] M. Drescher et al., Nature **2002**, 419, 803.
- [7] D. Haynes et al., Nat. Phys. **2021**, 17, 512.
- [8] M. Meyer et al., Phys. Rev. Lett. **2012**, 108, 063007.
- [9] T. Mazza et al., J. Phys. B **2012**, 45, 141001.
- [10] L. Young et al., J. Phys. B **2018**, 51, 032003.
- [11] L. Young et al., Nature **2010**, 466, 56.
- [12] M. Meyer et al., Phys. Rev. Lett. **2010**, 104, 213001.
- [13] T. Mazza, et al. Phys. Rev. X **2020**, 10, 041056.
- [14] A. Hans et al., J. Phys. Chem. Lett. **2021**, 12, 7146.
- [15] L. Inhester et al. J. Chem. Phys. **2019**, 151, 054107.
- [16] N. Hartmann et al., Nat. Photon. **2018**, 12, 215.
- [17] G. Kastirke et al., Phys. Rev. X **2020**, 10, 021052.
- [18] M. Simon et al., Nat. Commun. **2014**, 5, 1.
- [19] G. Hartmann et al., Phys. Rev. Letters **2019**, 123, 043202.
- [20] S. Li et al., Science **2022**, 375, 285.
- [21] K. Dingel et al., **2021**, arXiv:2108.13979.
- [22] J. Ullrich et al., Rep. Prog. Phys. **2003**, 66, 1463.

Die Autoren



Markus Ilchen promovierte 2012 an der TU Berlin mit Forschungsstandort am DESY in Hamburg. Nach einem Jahr am European XFEL forschte er zweieinhalb Jahre am Röntgenlaser der Stanford University in Kalifornien, USA. Von 2017 bis 2021 leitete er eine Nachwuchsgruppe an der Universität Kassel. Seit 2021 Wissenschaftler am DESY, mit Schwerpunkten in der Attosekunden- und Polarisationsmetrologie und speziell der Untersuchung ultraschneller Dynamiken in chiralen Molekülen mit FELs.



Wolfram Helml promovierte 2012 an der TU München. Nach zwei Jahren am Röntgenlaser der Stanford University kehrte er nach Deutschland an die LMU München zurück. Seit August 2018 Juniorprofessor am Zentrum für Synchrotronstrahlung (DELTA) der TU Dortmund. Er beschäftigt sich mit der zeitlichen Auflösung ultraschneller Prozesse, insbesondere mit der Vermessung von Röntgenpulsen an FELs und deren Anwendung für Experimente an Proben im gasförmigen und flüssigen Zustand.



Michael Meyer promovierte 1990 an der Universität Hamburg, danach Postdoc an der französischen Synchrotron-Strahlungsquelle LURE und Eintritt ins Nationale Forschungszentrum CNRS 1993. Dort leitete er seit 2000 Programme zur Untersuchung der Elektronendynamik in Atomen und Molekülen. Seit 2010 Leitender Wissenschaftler am SQS (Small Quantum System) Instrument des European XFEL. Er widmet sich nichtlinearen Prozessen und elektronischen Relaxationsprozessen nach Röntgenanregung.



Reinhard Kienberger promovierte 2002 an der TU Wien. Nach einem Forschungsjahr am Stanford Linear Accelerator Laboratory leitete er ab 2006 eine Forschungsgruppe am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching. Seit 2008 Professor an der TU München, seit 2013 Leiter des Lehrstuhls für Laser- und Röntgenphysik, mit Schwerpunkt in der Attosekundenphysik und ultraschnellen elektronischen Prozessen mit Röntgenstrahlung.

Anschriften

Dr. Markus Ilchen, Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg.
markus.ilchen@desy.de

Dr. Wolfram Helml, TU Dortmund, Maria-Goeppert-Mayer-Straße 2, 44227 Dortmund.
wolfram.helml@tu-dortmund.de

Dr. Michael Meyer, European XFEL, Holzkoppel 4, 22869 Schenefeld.
michael.meyer@xfel.eu

Prof. Dr. Reinhard Kienberger, TU München, James-Franck-Str. 1, 85748 Garching.
reinhard.kienberger@tum.de