

3. 2PPE von Oberflächenzuständen auf Cu(111)

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen für das Verständnis der Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche dargestellt werden. Abschnitt 3.1 ist den Bildladungszuständen der sauberen Cu(111)-Oberfläche gewidmet, wobei im Einzelnen auf den Einfluss der Substrat-Bandstruktur, den Unterschied zwischen Bildladungszuständen im eigentlichen Sinn und Bildladungsresonanzen, die Zerfallsmechanismen der Bildladungszustände und ihre Dispersion parallel zur Oberfläche eingegangen wird. In Abschnitt 3.2 werden die im 2PPE-Prozess auftretenden Anregungsmechanismen diskutiert. Es wird gezeigt, dass anhand der Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Polarisierung der Laserpulse zwischen direkten und indirekten Anregungsprozessen unterschieden werden kann. Für die wichtigsten Fälle direkter Anregung werden analytische Ausdrücke für die Form des 2PPE-Spektrums und der Kreuzkorrelations-Kurven hergeleitet.

3.1. Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche, Bildladungszustände

Die unbesetzten Zustände der (unbedeckten) Cu(111)-Oberfläche sind die sogenannten Bildladungszustände [3.1-4]. Diese entstehen durch das attraktive Bildladungspotential, das vor einer Metalloberfläche auf ein Elektron wirkt. Nach der klassischen Elektrostatik induziert ein Elektron bzw. eine beliebige Punktladung, die sich im Vakuum vor einer leitenden Oberfläche befindet, auf dieser eine Oberflächenladung, deren elektrisches Feld im Vakuum dem einer Bildladung [3.5] äquivalent ist (Abb. 3.1, linkes Bild). Dadurch wirkt auf das Elektron ein anziehendes Potential, das umgekehrt proportional zum Abstand von der Oberfläche ist (Abb. 3.1, rechtes Bild). Dieses sogenannte Bildladungspotential führt analog zum Wasserstoffatom zu einer Rydberg-artigen Serie gebundener Zustände unterhalb des Vakuum-Niveaus E_{Vak} , den Bildladungszuständen (BLZ). Parallel zur Oberfläche verhalten sich die BLZ in erster Näherung wie freie Elektronenzustände.

Wie Abb. 3.1 (rechtes Bild) zeigt, liegen die Wellenfunktionen der BLZ auf realen Metallen nicht vollständig im Vakuum vor der Oberfläche. Der Teil der Wellenfunktion, der im Substrat liegt, ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung für das periodische Potential des Metalls. Aus diesem Grund hängen die Eigenschaften der BLZ von der Bandstruktur des jeweiligen Substrats ab. Eine Besonderheit der Edelmetalle ist die partielle Bandlücke der in 111-Richtung projizierten Bandstruktur im Bereich zwischen dem Fermi-Niveau

3.1. Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche, Bildladungszustände

E_F und E_{Vak} [3.3, 3.6]. Die Wellenfunktionen der BLZ, die energetisch in der Bandlücke liegen, klingen exponentiell ins Volumen ab (Abb. 3.1, rechts). Es handelt sich in diesem Fall um Oberflächenzustände im eigentlichen Sinn, da sie in der Richtung senkrecht zur Oberfläche an die Oberfläche gebunden sind. Aus der Bedingung, dass die Wellenfunktion auch im Vakuum in großem Abstand von der Oberfläche exponentiell abklingen muss, ergibt sich, dass für einen gegebenen Wellenvektor parallel zur Oberfläche (k_{\parallel}) nur bei diskreten Energien gebundene Zustände existieren. Dagegen gibt es außerhalb der Bandlücke bei jeder Energie und jedem k_{\parallel} genau eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, die im Vakuum in großem Abstand von der Oberfläche exponentiell abklingt und sich ins Volumen unendlich fortsetzt. In diesem Fall treten anstelle der BLZ im eigentlichen Sinn bei diskreten Energien Bildladungs-Resonanzen auf, d.h. Wellenpakete, die für eine endliche Zeit an der Oberfläche lokalisiert bleiben.

Im Folgenden werden die Teile der BLZ-Wellenfunktion, die im Metall-Volumen und im Vakuum liegen, getrennt diskutiert. Abschnitt 3.1.1 beschäftigt sich mit den Lösungen der Schrödinger-Gleichung im Cu-Volumen, also der Cu-Bandstruktur, mit besonderer Berücksichtigung der Cu(111)-Bandlücke. Abschnitt 3.1.2 behandelt das Bildladungs-Potential vor der Oberfläche und die BLZ auf Cu(111), die sich aus der Kombination mit der Volumen-Bandstruktur ergeben. Abschnitt 3.1.3 ist den Zerfallsmechanismen der BLZ im

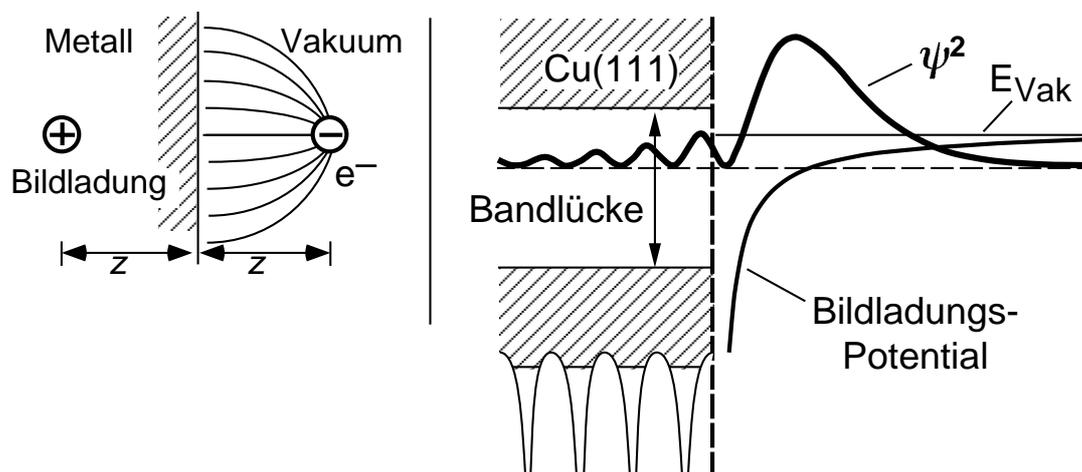


Abb. 3.1: Bildladungspotential und Bildladungszustände (BLZ). Links: Das Bildladungspotential leitet sich von der klassischen Bildladungskraft her, die auf ein geladenes Teilchen vor einer Metalloberfläche wirkt. Rechts: BLZ auf der Cu(111)-Oberfläche (Skizze): Der Teil der BLZ-Wellenfunktion (ψ), der im Metall liegt, ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung für das periodische Cu-Potential. Wenn der BLZ in der partiellen Bandlücke der in 111-Richtung projizierten Cu-Bandstruktur liegt, klingt ψ zum Volumen hin exponentiell ab, und es handelt sich um einen Oberflächenzustand im eigentlichen Sinn (siehe Text).

3.1. Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche, Bildladungszustände

eigentlichen Sinn und der Bildladungs-Resonanzen gewidmet, Abschnitt 3.1.4 der Modellierung der BLZ-Wellenfunktionen und Abschnitt 3.1.5 der Dispersion der BLZ parallel zur Oberfläche.

3.1.1. Cu-Bandstruktur, Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen

Kupfer ist ein kubisch-flächenzentrierter (fcc) Kristall. Abb. 3.2 zeigt die Einheitszelle des fcc-Gitters und die des reziproken Gitters. Das reziproke Gitter eines fcc-Gitters ist ein kubisch-raumzentriertes (bcc) Gitter [3.7]. Die Kantenlänge der fcc-Einheitszelle wird mit a bezeichnet. Für Kupfer gilt $a = 3.61 \text{ \AA}$ [3.7, 3.8]. Die fcc-Einheitszelle enthält 4 Atome (dagegen hat die primitive Einheitszelle oder Elementarzelle, in Abb. 3.2 mit durchgezogenen Strichen eingezeichnet, eine einatomige Basis). Die Dichte des fcc-Festkörpers beträgt demnach $4/a^3$. In Abb. 3.2 (links) sind die Atome, die zu verschiedenen Gitterebenen in 111-Richtung gehören, in verschiedenen Grautönen eingezeichnet. Die Länge der Raumdiagonalen beträgt $\sqrt{3} a$, der Abstand zweier 111-Ebenen (oder -Lagen) demnach $a/\sqrt{3}$ und ist damit kleiner als der Abstand $a/\sqrt{2}$ eines Atoms von seinem nächsten Nachbarn. Aus der räumlichen Dichte und dem Lagenabstand in 111-Richtung ergibt sich die Flächendichte innerhalb einer 111-Lage zu $(4/\sqrt{3})/a^2$. Diese numerischen Relationen werden später auch für die Modellierung von Adsorbat-Lagen benötigt.

In Abb. 3.2 (rechts) ist der kürzeste reziproke Gittervektor in 111-Richtung eingezeichnet, der mit \vec{g} bezeichnet wird. Für seine Länge gilt

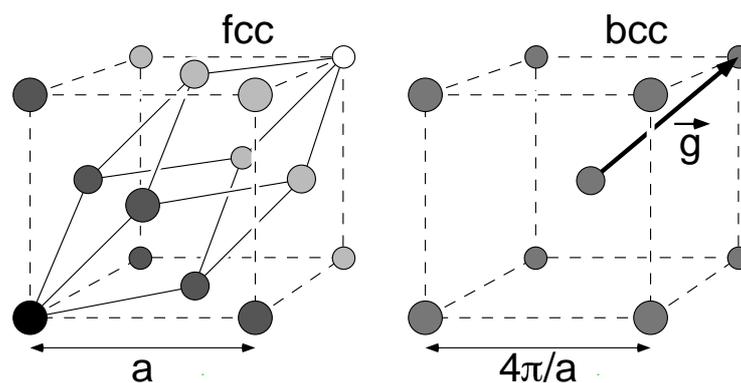


Abb. 3.2: Links: Einheitszelle des kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitters. Die primitive Einheitszelle (Elementarzelle) ist mit eingezeichnet (durchgezogene Linien). Die Gitterpunkte (Atome), die zu verschiedenen 111-Ebenen gehören, sind in unterschiedlichen Grautönen eingezeichnet. Rechts: Elementarzelle des reziproken (bcc) Gitters des fcc-Gitters. Der kürzeste reziproke Gittervektor in 111-Richtung (\vec{g}) ist mit eingezeichnet.

3.1.1. Cu-Bandstruktur, Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen

$$g := |\vec{g}| = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a} = \frac{2\pi}{111\text{-Lagenabstand}} \quad 3.1$$

Die Kupfer-Bandstruktur [3.6] oberhalb der Rumpfniveaus besteht aus zwei unterschiedlichen Anteilen: den schwach dispergierenden d-Bändern zwischen 5 und 2 eV unterhalb der Fermi-Energie E_F , die sich von den voll besetzten 3d-Niveaus des Cu-Atoms herleiten, und dem sp-Band, das sich von dem mit einem Elektron besetzten 4s-Niveau und den 4p-Niveaus des Cu-Atoms herleitet. Das sp-Band beginnt 8.6 eV unterhalb von E_F und schneidet das Fermi-Niveau. Seine Dispersion ähnelt der des freien Elektrons. Die Eigenschaften der Oberflächenzustände in der Nähe von E_F hängen entscheidend vom Verlauf des sp-Bandes ab.

Das Kupfer-sp-Band lässt sich sehr gut mit dem Modell des quasi-freien Elektrons beschreiben [3.4], dessen Ergebnisse im Folgenden kurz wiedergegeben werden. Hier sollen nur die elektronischen Zustände mit Wellenvektor in 111-Richtung, also mit $k_{\parallel} = 0$, diskutiert werden. Das Problem reduziert sich dann auf eine Dimension (die 111-Richtung). Das periodische Potential des Cu-Kristalls wird durch

$$V(z) = V_0 + 2V_g \cos(gz) \quad 3.2$$

modelliert, wobei g der Betrag des reziproken Gittervektors in 111-Richtung ist (s.o.). $z = \dots, 0, 2\pi/g, 4\pi/g, \dots$ sind die Koordinaten der Atomkerne in den verschiedenen Schichten. In der sogenannten Zwei-Band-Näherung (Voraussetzung: $V_g \ll \hbar^2 g^2 / (2m_e)$) werden Eigenzustände der Form

$$\psi_{k,E}(z) = A \cdot \exp(ikz) + B \cdot \exp[i(k-g)z] \quad 3.3$$

mit $0 \leq \text{Re}(k) \leq \frac{g}{2}$

mit Eigenenergien E gesucht, wobei die Wellenzahl k auch komplexe Werte annehmen darf. Unter Vernachlässigung von Komponenten mit anderen Wellenzahlen als k und $k-g$ erhält man das Ergebnis, dass Lösungen mit rein reellen Wellenzahlen nur für Energien außerhalb einer Bandlücke existieren, die sich von

$$E_L = V_0 + \frac{\hbar^2 (g/2)^2}{2m_e} - V_g \quad 3.4(a)$$

bis

$$E_U = V_0 + \frac{\hbar^2 (g/2)^2}{2m_e} + V_g \quad 3.4(b)$$

3.1.1. Cu-Bandstruktur, Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen

erstreckt. Für die Lösungen außerhalb der Bandlücke gilt

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2 (g/2)^2}{2 m_e} + \frac{\hbar^2 (k - g/2)^2}{2 m_e} \pm \sqrt{\frac{\hbar^4}{m_e^2} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(k - \frac{g}{2}\right)^2 + V_g^2} \quad 3.5(a)$$

$$\frac{B}{A} = \frac{E - V_0 - \hbar^2 k^2 / (2 m_e)}{V_g} \quad 3.5(b)$$

mit rein reellen k . Diese Lösungen entsprechen den Volumen-Zuständen des Kupfer-sp-Bandes in 111-Richtung. Weit genug außerhalb der Bandlücke nähert sich die Dispersionsrelation 3.5(a) der Dispersion des freien Elektrons an (siehe Abb. 3.3(a)). Für die Eigenenergie am Boden des Bandes ($k = 0$) muss aus Symmetriegründen neben der Fourier-Komponente zur Wellenzahl $k - g$ auch die zur Wellenzahl $k + g$ berücksichtigt werden. Man erhält dann für den Bandboden E_B

$$E_B = V_0 + \frac{\hbar^2 g^2}{4 m_e} - \sqrt{\frac{\hbar^4 g^4}{16 m_e^2} + 2 V_g^2} \quad 3.6$$

Die Lösungen innerhalb der Bandlücke sind im unendlich ausgedehnten Festkörper nicht normierbar, da sie aufgrund des Imaginärteils von k zu einer Seite hin exponentiell ansteigen. In Anwesenheit einer Oberfläche ist jedoch ein Imaginärteil von k mit entsprechendem Vorzeichen zugelassen. Es sei angenommen, dass der Kristall zu positiven z hin begrenzt ist. Dann sind Lösungen mit negativem Imaginärteil von k im Kristallvolumen normierbar. Diese sind von der Form

$$\psi_{k,E}(z) \propto e^{qz} \cdot \cos\left(\frac{g}{2} z + \delta\right) \quad 3.7(a)$$

mit

$$q = \left[-E + V_0 - \frac{\hbar^2 (g/2)^2}{2 m_e} + \sqrt{4(E - V_0) \cdot \frac{\hbar^2 (g/2)^2}{2 m_e} + V_g^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 3.7(b)$$

und

$$\sin(2\delta) = -\frac{\hbar^2 g \cdot q}{2 m_e V_g} \quad \wedge \quad \cos(2\delta) = \frac{E - V_0 - \hbar^2 \left[(g/2)^2 + q^2 \right] / (2 m_e)}{V_g} \quad 3.7(c)$$

Innerhalb der Bandlücke oszillieren die Wellenfunktionen mit der Periode $4 \pi/g$ und fallen mit einer Abklinglänge von $1/q$ zum Volumen hin exponentiell ab. An den Rändern der Bandlücke wird $q = 0$. Die Phasenverschiebung

3.1.1. Cu-Bandstruktur, Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen

Tab. 3.1: Gemessene Parameter des Cu-sp-Bandes in 111-Richtung bei 25 und 300 K: Band-Boden E_B , unterer Rand E_L und oberer Rand E_U der L_2' - L_1 -Bandlücke. Daraus berechnete Parameter des Zwei-Band-Modells (Gl. 3.2–3.7): mittleres Potential V_0 , halbe Oszillations-Amplitude V_g , reziproke Gitterkonstante g . Zum Vergleich: Tatsächlicher Betrag des reziproken Gittervektors \vec{g} in 111-Richtung (aus Cu-Gitterkonstante, Gl. 3.1).

	25 K	300 K
$E_B - E_{\text{Fermi}}$	- 8.7 eV	- 8.6 eV
$E_L - E_{\text{Fermi}}$	- 0.94 eV	- 0.85 eV
$E_U - E_{\text{Fermi}}$	4.15 eV	4.08 eV
$V_0 - E_{\text{Fermi}}$	- 8.378 eV	- 8.296 eV
V_g	2.545 eV	2.465 eV
g (aus Bandstruktur)	3.237 Å ⁻¹	3.226 Å ⁻¹
g (aus Gitterkonstante)	3.028 Å ⁻¹	3.015 Å ⁻¹

der Wellenfunktion gegenüber dem Kristallgitter wird durch den Parameter δ angegeben. Für $V_g < 0$ ändert sich δ beim Durchlaufen der Bandlücke von unten nach oben kontinuierlich von 0 nach $\pi/2$, für $V_g > 0$ von $-\pi/2$ nach 0. In letzterem Fall, der auch für Kupfer in 111-Richtung zutrifft, spricht man von einer Shockley-invertierten Bandlücke [3.4]. Es sei betont, dass Gl. 3.7 nur die Form der im Volumen normierbaren Wellenfunktionen angibt. Bei welcher Energie sich tatsächlich gebundene Oberflächenzustände ausbilden, hängt vom Potential vor der Oberfläche ab.

Tabelle 3.1 listet die gemessenen Parameter der Kupfer-Bandstruktur in 111-Richtung bei Temperaturen von 25 K und 300 K und die daraus mit den Gleichungen 3.2–3.7 berechneten Parameter des Zwei-Band-Modells auf. E_B bezeichnet den Band-Boden, E_L und E_U den unteren und oberen Rand der Bandlücke, die in der Literatur als L_2' - L_1 -Bandlücke bezeichnet wird.¹ Die gemessenen Parameter stammen aus den Referenzen [3.3, 3.9-11], der Wert von $E_B = -8.7$ eV bei 25 K wurde aus den Daten in [3.10] extrapoliert. Die Verkleinerung der Bandlücke bei höheren Temperaturen wird durch die thermische Gitterausdehnung verursacht. Neben dem aus der Bandstruktur mit den Gln. 3.2–3.7 berechneten Betrag des reziproken Gittervektors g ist in Tab. 3.1 auch der tatsächliche Betrag, der sich aus der Cu-Gitterkonstante [3.7,

¹ L_2' (L_{4-} in einer anderen Notation) und L_1 (L_{6+}) bezeichnen die Unter- und Oberkanten der Bandlücke in 111-Richtung. E_L und E_U sind demnach die energetischen Positionen von L_2' (L_{4-}) und L_1 (L_{6+}) [3.9].

3.1.1. Cu-Bandstruktur, Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen

3.8, 3.12] und Gl. 3.1 ergibt, aufgelistet. Die Abweichung von 7% des berechneten Werts vom tatsächlichen Wert zeigt die Grenzen des Zwei-Band-Modells auf. In Abb. 3.3(a) ist der Verlauf des Kupfer-sp-Bandes in 111-Richtung dargestellt. Zum Vergleich ist die Dispersionskurve des freien Elektrons, gespiegelt an der Brioullin-Zonen-Grenze bei $g/2$, mit eingezeichnet (dünne gestrichelte Linie). Um die Abhängigkeit der Wellenfunktion $\psi_{k,E}$ von der energetischen Position in der Bandlücke zu veranschaulichen, zeigt Abb. 3.3(b) die Wellenfunktionen an drei Punkten in der Bandlücke. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Positionen der Atomkerne in den verschiedenen 111-Lagen, die vertikalen Striche die Position der Oberfläche, definiert als π/g (s.u.). Die Energieabhängigkeit von q bewirkt, dass $\psi_{k,E}$ in der Mitte der Bandlücke wesentlich schneller zum Volumen hin abklingt als am Rand. Aus dem Verlauf der Phasenverschiebung δ folgt, dass $\psi_{k,E}$ am unteren Rand der Bandlücke ein Maximum an der Oberfläche hat, am oberen Rand der Bandlücke dagegen einen Knoten.

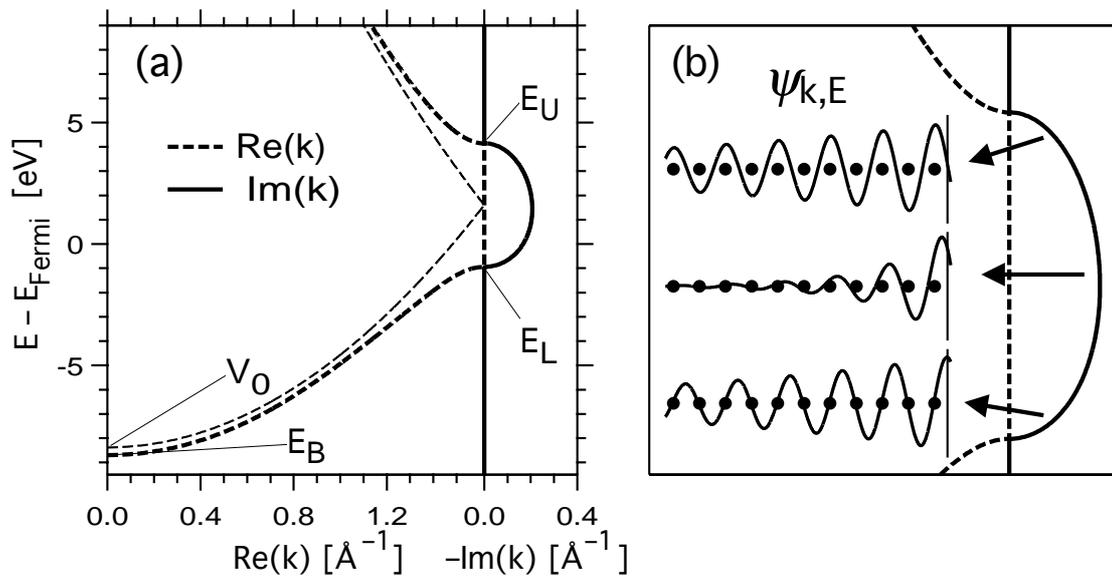


Abb. 3.3: Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen für Cu in 111-Richtung. (a) Dispersionskurve. Die dicke gestrichelte Linie zeigt den Realteil, die dicke durchgezogene Linie den Imaginärteil des Wellenvektors k . In der Bandlücke zwischen E_L und E_U ist $\text{Im}(k) \neq 0$. Im unendlich ausgedehnten Festkörper sind diese Zustände nicht normierbar. Die dünne gestrichelte Linie zeigt die Dispersion des freien Elektrons, gespiegelt an der Brioullin-Zonen-Grenze bei $g/2$. (b) Wellenfunktionen an drei Punkten in der Bandlücke. Die schwarzen Punkte bezeichnen die Positionen der Atomkerne in den verschiedenen 111-Lagen, die vertikalen Striche die Position der Oberfläche. Neben der Abklinglänge $1/(-\text{Im}(k))$ hängt auch die Phasenverschiebung der Wellenfunktion von der energetischen Position in der Bandlücke ab.

3.1.2. Bildladungszustände auf Cu(111)

Die $L_2'-L_1$ -Bandlücke von Kupfer ermöglicht die Ausbildung von gebundenen Zuständen an der Cu(111)-Oberfläche, deren Wellenfunktionen zum Volumen hin exponentiell abklingen, die also Oberflächenzustände sind. Die Bandlücke ist zwar keine globale Bandlücke – für andere Wellenvektoren ($k_{\parallel} \neq 0$) gibt es Volumenzustände – doch ist k_{\parallel} eine Erhaltungsgröße, so dass die Zustände innerhalb der Bandlücke mit $k_{\parallel} = 0$ an der Oberfläche lokalisiert bleiben. Für die Existenz eines gebundenen Zustandes ist allerdings zusätzlich erforderlich, dass seine Wellenfunktion auch zum Vakuum hin exponentiell abklingt. Deshalb bilden sich innerhalb der Bandlücke bei $k_{\parallel} = 0$ nur diskrete gebundene Zustände aus, deren energetische Lage von dem Potential abhängt, das vor der Oberfläche auf ein Elektron wirkt.

Im Abstand von $\geq 2 \text{ \AA}$ von einer Metalloberfläche spürt ein Elektron das klassische Bildladungspotential. In der klassischen Elektrodynamik induziert ein Elektron vor einer leitenden Oberfläche eine Flächenladungsdichte, deren elektrisches Feld gleich dem einer Bildladung [3.5] ist. Dieses elektrische Feld wirkt auch auf das Elektron selbst, das zur Oberfläche angezogen wird. Das Bildladungspotential ist das Integral dieser Kraft. Es lässt sich auch mit folgender Regel, von der noch mehrmals Gebrauch gemacht werden wird, herleiten: Wenn eine Ladung q , die sich an einem Punkt \vec{r} befindet, in ihrer Umgebung eine mikroskopische Ladungsdichte $\rho_{\text{ind}}(\vec{r}')$ induziert, die *proportional* zu q ist, dann hat das dadurch hervorgerufene, auf q wirkende Potential am Ort \vec{r} den Wert

$$V(\vec{r}) = \frac{q}{2} \int \frac{\rho_{\text{ind}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad 3.8$$

wobei der Nullpunkt des Potentials V das Vakuumpotential im Unendlichen ist¹. Das Potential V ist halb so groß, wie wenn die induzierte Ladungsverteilung ρ_{ind} eine feste, von q unabhängige Ladungsverteilung wäre. Zum Beweis stelle man sich vor, dass die Ladung q in infinitesimalen Portionen vom Unendlichen an den Ort \vec{r} gebracht wird. Die erste infinitesimale Portion spürt dann kein elektrisches Feld, die letzte spürt das ganze elektrische Feld von ρ_{ind} , und im Mittel wird an q die Arbeit verrichtet, die dem halben elektrostatischen Potential von ρ_{ind} entspricht.

Auf die leitende Oberfläche angewendet, bedeutet das: ein Elektron (Ladung $-e$) am Punkt $(0, 0, z > z_0)$ vor der Oberfläche (wobei z_0 die Position der

¹Alle Gleichungen im Gauß-System.

3.1.2. Bildladungszustände auf Cu(111)

Oberfläche bezeichnet) induziert eine Oberflächenladung, die äquivalent zu einer Bildladung $+e$ am Punkt $(0, 0, 2 \cdot z_0 - z)$ ist. Auf das Elektron wirkt daher nach Gl. 3.8 das Bildladungspotential

$$V_{\text{Im}}(z) = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{2(z-z_0)} = \frac{e^2}{4(z-z_0)} = \frac{1 \text{ Ry} \cdot a_0}{2(z-z_0)} = \frac{3.5999 \text{ eV}}{(z-z_0)[\text{\AA}]} \quad 3.9$$

Dieses Potential erzeugt die Rydberg-artige Serie der Bildladungszustände (BLZ). Im semiklassischen Fall, unter der Annahme, dass die Oberfläche eine unendlich hohe Potentialbarriere darstellt, hat jede Wellenfunktion einen Knoten bei z_0 , und in Analogie zum Wasserstoffatom ergeben sich bei $k_{\parallel} = 0$ Zustände mit den Energien

$$E_n(k_{\parallel} = 0) = E_{\text{Vak}} - \frac{1 \text{ Ry}}{16 n^2} = E_{\text{Vak}} - \frac{0.850 \text{ eV}}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad 3.10$$

Obwohl eine reale Metalloberfläche keine unendlich hohe Potentialbarriere darstellt und das Potential im Bereich von $\lesssim 2 \text{ \AA}$ vor der Oberfläche erheblich vom klassischen Bildladungspotential abweicht (s.u.), treten auf allen sauberen Einkristall-Oberflächen BLZ auf, deren Bindungsenergien z.T. erstaunlich gut mit Gl. 3.10 übereinstimmen [3.3]. Für Cu(111) zeigt Abb. 3.4 2PPE-Spektren, die in Normalenrichtung ($k_{\parallel} = 0$) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 460 K gemessen wurden [3.11, 3.13]. Die Photonenenergien betragen 2.37 und 4.74 eV, die Pump-Probe-Verzögerungszeit Null. Aufgrund der energetischen Lage der BLZ wirkt in diesem Fall das 4.74 eV-Photon als Pump- und das 2.37 eV-Photon als Probe-Photon. Die Spektren sind gegen die kinetische Energie der Elektronen direkt nach der Emission aufgetragen, d.h. der Nullpunkt der Energieachse ist die Vakuum-Energie E_{Vak} von Cu(111).

Die Spektren zeigen drei Peaks, die mit $(n = 1)$, $(n = 0)$ und $(n = 2)$ bezeichnet sind. Der $(n = 1)$ - und der $(n = 2)$ -Peak rühren vom ersten und zweiten BLZ her. Die BLZ sind Zwischenzustände im 2PPE-Prozess, d.h. sie werden vom Pump-Photon bevölkert und vom Probe-Photon ionisiert. Daher liegen ihre Peaks bei Energien $E_n + h\nu_{\text{Probe}}$. Höhere BLZ sind in Abb. 3.4 nicht zu sehen, weil hier die Pump-Photonenenergie zu klein ist, um sie bevölkern. Der $(n = 0)$ -Peak rührt von einem *besetzten* Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche her, der als $(n = 0)$ -Zustand bezeichnet wird. Dieser ist im 2PPE-Prozess ein Anfangszustand, daher liegt sein Peak bei $E_{n=0} + h\nu_{\text{Pump}} + h\nu_{\text{Probe}}$. Allgemein können Peaks in 2PPE-Spektren von Anfangs-, Zwischen- oder Endzuständen (bzw. entsprechenden Punkten hoher Zustandsdichte) herrühren. Von welcher Art ein Peak ist, lässt sich an der Abhängigkeit seiner energetischen Position von den Pump- und Probe-Photonenenergien

erkennen. Dass in Abb. 3.4 der ($n = 0$)-Peak zwischen dem ($n = 1$)- und dem ($n = 2$)-Peak liegt, liegt daran, dass die Pump-Photonenenergie hier größer als die Energiedifferenz zwischen dem ($n = 1$) und dem ($n = 0$), aber kleiner als die zwischen dem ($n = 2$) und dem ($n = 0$)-Zustand ist. Tabelle 3.2 listet die energetischen Positionen des ($n = 0$)-, ($n = 1$)- und ($n = 2$)-Zustands bei $k_{\parallel} = 0$ bei 25 K und 300 K auf [3.11, 3.14].

Die Bindungsenergien des ($n = 1$) und des ($n = 2$) bezüglich E_{Vak} stimmen bemerkenswert gut mit den durch Gl. 3.10 gegebenen "idealen" Werten von 0.85 eV und 0.21 eV überein. Dies liegt einerseits daran, dass die Maxima der BLZ-Wellenfunktionen weiter als 2 \AA von der Oberfläche entfernt liegen, wo das Potential nur noch schwach vom klassischen Bildladungspotential abweicht. Andererseits hängen die energetischen Positionen der BLZ auch von den elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Oberfläche ab. Im Fall von Cu(111) spielt die L_2 - L_1 -Bandlücke eine wichtige Rolle. Bei einer realen

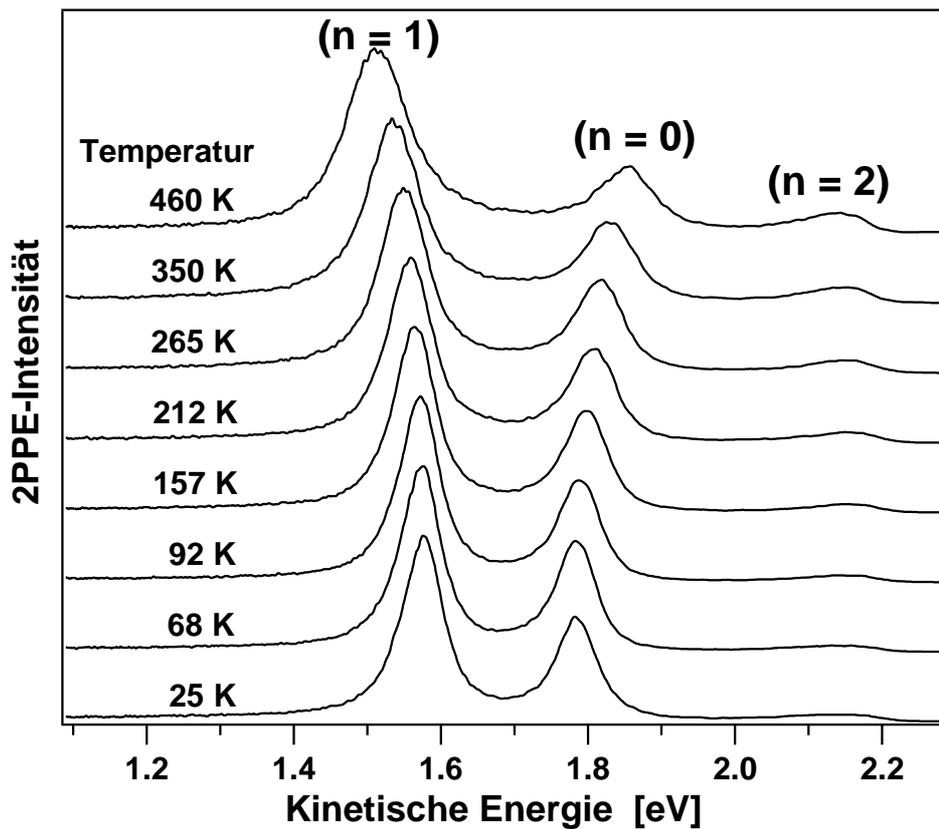


Abb. 3.4: 2PPE-Spektren von Cu(111) bei verschiedenen Temperaturen (nach [3.11, 3.13]). Die Spektren sind in Normalenrichtung aufgenommen ($k_{\parallel} = 0$), die Pump-Photonenenergie betrug 4.74 eV. Zu sehen sind die Peaks der ersten beiden Bildladungszustände ($n = 1$, $n = 2$) und des besetzten Oberflächenzustands ($n = 0$).

3.1.2. Bildladungszustände auf Cu(111)

Tab. 3.2: Austrittsarbeit Φ und Bindungsenergien des besetzten Oberflächenzustandes ($n = 0$) und der BLZ ($n = 1$) und ($n = 2$) bei $k_{\parallel} = 0$ auf Cu(111) bei 25 und 300 K.

Temperatur	Φ [eV]	$n = 0$: ($E - E_F$) [eV]	$n = 1$: ($E - E_{Vak}$) [eV]	$n = 2$: ($E - E_{Vak}$) [eV]
25 K	4.90 ± 0.05	$- 0.43 \pm 0.01$	$- 0.80 \pm 0.02$	$- 0.20 \pm 0.05$
300 K	4.90 ± 0.05	$- 0.39 \pm 0.01$	$- 0.83 \pm 0.02$	$- 0.20 \pm 0.05$

Metalloberfläche ist nicht a priori klar, wo die Bildladungsebene z_0 liegt; verschiedene Untersuchungen [3.4, 3.15] zeigen jedoch, dass sich das Potential vor der Oberfläche am besten durch eine Bildladungsebene beschreiben lässt, die etwa (bis auf einige $1/10 \text{ \AA}$) einen halben Lagenabstand außerhalb der letzten Gitterebene liegt, für Cu(111) also

$$z_0 = \frac{\pi}{g} \quad 3.11$$

wobei g wie in Abschnitt 3.1.1 definiert ist. Der ($n = 1$)-Zustand auf Cu(111) liegt energetisch am oberen Rand der Bandlücke. In diesem Energiebereich hat die Wellenfunktion einen Knoten in der Nähe von z_0 (siehe Abb. 3.3(b)). Diese Übereinstimmung mit dem "idealen" Fall, in dem die Oberfläche eine unendlich hohe Barriere darstellt, ist der Grund dafür, dass die ($n = 1$)-Bindungsenergie auf Cu(111) so gut mit Gl. 3.10 übereinstimmt. Im Vorgriff auf Abschnitt 3.1.4 ist in Abb. 3.5 die berechnete ($n = 1$)-Wellenfunktion bei $k_{\parallel} = 0$

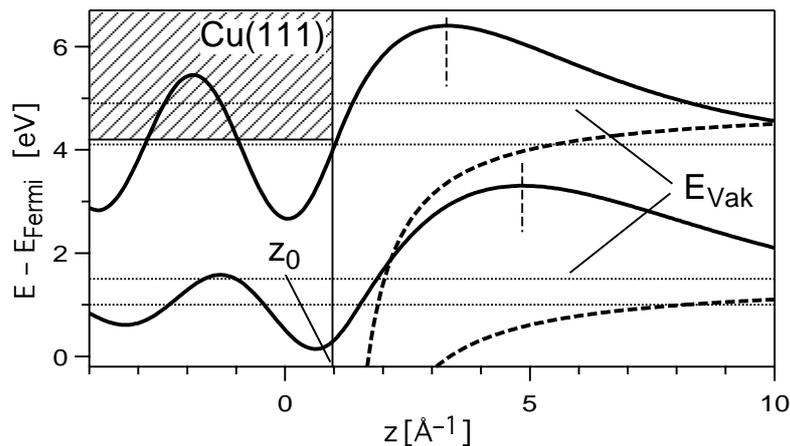


Abb. 3.5: Bildladungspotential (dicke gestrichelte Linien) und berechnete ($n = 1$)-Wellenfunktionen (dicke durchgezogene Linien) auf Cu(111) bei $k_{\parallel} = 0$. Oben: Rechnung mit der tatsächlichen Austrittsarbeit von $\Phi = 4.9 \text{ eV}$. Unten: Rechnung für eine Austrittsarbeit von $\Phi = 1.5 \text{ eV}$. Der berechnete ($n = 1$) liegt in diesem Fall in der unteren Hälfte der Bandlücke, die Wellenfunktion wird nach außen verschoben, und die berechnete Bindungsenergie nimmt auf 0.5 eV (bezüglich E_{Vak}) ab (siehe Text).

dargestellt (obere Wellenfunktion). Zum Vergleich zeigt Abb. 3.5 auch eine berechnete ($n = 1$)-Wellenfunktion, bei der die Austrittsarbeit auf 1.5 eV gesetzt wurde, so dass der ($n = 1$)-Zustand in der unteren Hälfte der Bandlücke liegt. Infolgedessen wandert der Knoten der Wellenfunktion nach außen. Dadurch wird auch das Maximum der Wellenfunktion (dünne gestrichelte Linie) von der Oberfläche weggeschoben und die Bindungsenergie (bezüglich E_{Vak}) nimmt auf 0.5 eV ab. Dass die energetische Lage bezüglich der Bandlücke tatsächlich ein ausschlaggebender Faktor ist, zeigt der Vergleich von Cu(111) mit anderen Edelmetalloberflächen, beispielsweise Cu(100), wo E_{Vak} in der Mitte einer Shockley-invertierten Bandlücke liegt und der ($n = 1$)-Zustand bei $k_{\parallel} = 0$ eine Bindungsenergie von 0.57 eV hat [3.3].

Der ($n = 2$)-Zustand auf Cu(111) unterscheidet sich grundsätzlich vom ($n = 1$), da er nicht innerhalb der L_2 - L_1 -Bandlücke, sondern 0.55 eV über ihrem oberen Rand E_U liegt. Es handelt sich bei ihm daher nicht wirklich um einen Oberflächenzustand, dessen Wellenfunktion exponentiell zum Volumen hin abklingt, sondern um eine Oberflächenresonanz. Zwischen E_U und E_{Vak} gibt es bei jeder Energie E genau einen Zustand mit $k_{\parallel} = 0$, der zum Vakuum hin ($z \rightarrow \infty$) exponentiell abklingt und sich zum Volumen hin ($z \rightarrow -\infty$) unendlich fortsetzt. Im Volumen hat seine Wellenfunktion ψ_E die Form

$$\psi_E = c \cdot \psi_{k,E} + c^* \cdot \psi_{k,E}^* = c \cdot \psi_{k,E} + c^* \cdot \psi_{-k,E} \quad 3.12$$

wobei $\psi_{k,E}$ die Bloch-Wellenfunktion zum reellen Wellenvektor k zur Energie E ist (Gl. 3.3 für die Zwei-Band-Näherung). Die Phase von c wird durch die Bedingung bestimmt, dass ψ_E zum Vakuum hin exponentiell abklingen muss. Oberflächenresonanzen ergeben sich dann, wenn der Anteil von ψ_E , der vor der Oberfläche liegt, im Vergleich zur Amplitude von ψ_E im Volumen maximal wird.

Dass die Bindungsenergie der ($n = 2$)-Bildladungsresonanz¹ mit Gl. 3.10 übereinstimmt, liegt ebenfalls daran, dass die Wellenfunktion im Maximum der Resonanz einen Knoten bei z_0 hat. Dies wiederum ist auf die energetische Lage oberhalb der Shockley-invertierten Bandlücke zurückzuführen. Der Zusammenhang lässt sich folgendermaßen veranschaulichen: Im Grenzfall $E \rightarrow E_U$ kann nur eine Wellenfunktion mit Knoten an der Stelle z_0 ins Volumen fortgesetzt werden (siehe Gl. 3.5(b)). Oberhalb von E_U ist dies zwar auch

¹Die Begriffe "Bildladungszustand" und "Bildladungsresonanz" werden in der Literatur nicht klar getrennt. Im Folgenden sind i.d.R. mit dem Begriff "BLZ" auch die Resonanzen gemeint.

3.1.2. Bildladungszustände auf Cu(111)

für eine Wellenfunktion ohne Knoten bei z_0 möglich, da die Wellenfunktion im Volumen aber stetig von E abhängt, ist dies immer noch "ungünstig", d.h. die Wellenfunktion wird dann im Volumen sehr groß.

Wenn man in der Cu(111)-Bandlücke von oben nach unten geht, so verändert sich die Phase δ (Gl. 3.7) von 0 zu $-\pi/2$, und die Wellenfunktion $\psi_{k,E}$ wandert nach außen (Abb. 3.3, 3.5). Dadurch wird die Ausbildung eines weiteren gebundenen Zustands ermöglicht, dessen Wellenfunktion vor der Oberfläche monoton abfällt, ohne einen Knoten auszubilden. Auf diese Weise kommt der besetzte ($n = 0$)-Oberflächenzustand zustande, der konsequenterweise durch seine Bezeichnung in die Reihe der BLZ eingeordnet wird. Dass sich auf Cu(111) tatsächlich der ($n = 0$) innerhalb der Bandlücke, unterhalb von E_F als besetzter Oberflächenzustand ausbildet, liegt an der Lage von E_{Vak} und E_F relativ zur Bandlücke. So erstreckt sich z.B. die Bandlücke auf Cu(100) von $E_L = E_F + 1.8$ eV bis $E_U = E_{Vak} + 3.3$ eV [3.3], und der ($n = 0$) liegt als unbesetzte Oberflächenresonanz bei $E_F + 1.15$ eV [3.4, 3.16].

3.1.3. Zerfall der Bildladungszustände und -resonanzen auf Cu(111)

Die Bildladungszustände bzw. -resonanzen liegen oberhalb des Fermi-Niveaus E_F , sind also normalerweise unbesetzt. Wenn ein Elektron in einen BLZ angeregt wird (z.B. durch ein Pump-Photon), so bleibt es dort nur für eine Zeit von typischerweise 10–100 fs, dann wird es wieder hinausgestreut, bzw. der BLZ "zerfällt". Die Lebensdauern der BLZ auf Cu(111) bei $k_{||} = 0$ wurden mit zeitaufgelöster 2PPE gemessen. Sie betragen bei 90 K Probertemperatur (18 ± 5) fs für den ($n = 1$)-Zustand und (17 ± 5) fs für den ($n = 2$) [3.17]. Für den ($n = 1$)-Zustand ergab eine detaillierte Analyse der Linienformen und der Kreuzkorrelations-Kurven auf der Basis der optischen Bloch-Gleichungen (siehe Abschnitt 3.2.3) eine temperaturabhängige Lebensdauer von (22 ± 3) fs bei 25 K und (14 ± 3) fs bei 350 K [3.11]. Wie im Folgenden ausgeführt, spiegelt diese Temperaturabhängigkeit in erster Linie die energetische Lage des ($n = 1$) bezüglich der Oberkante der Bandlücke wider [3.11]. Für den ($n = 2$) wurde eine solch detaillierte Analyse nicht durchgeführt, aufgrund seiner energetischen Lage ist jedoch keine Temperaturabhängigkeit seiner Lebensdauer zu erwarten.

In den Zerfallsmechanismen unterscheiden sich die eigentlichen BLZ, wie der ($n = 1$) auf Cu(111), von den Bildladungsresonanzen, wie dem ($n = 2$) auf Cu(111). Die echten BLZ zerfallen inelastisch, d.h. dadurch, dass das Elektron unter Energieverlust in einen tieferliegenden Zustand übergeht. Als tiefer-

3.1.3. Zerfall der Bildladungszustände und -resonanzen auf Cu(111)

liegende unbesetzte Zustände stehen Volumenzustände bei $k_{\parallel} \neq 0$ und der unbesetzte Teil des ($n = 0$)-Zustands ebenfalls bei $k_{\parallel} \neq 0$ zur Verfügung (mehr zur Dispersion des ($n = 0$) und der BLZ in Abschnitt 3.1.5). Da der strahlende Zerfall sich auf einer Zeitskala von Nanosekunden abspielt, ist der einzige relevante Zerfallsmechanismus für die BLZ die Elektron-Elektron-Streuung, d.h. ein Teil der Energie des BLZ-Elektrons wird beim Zerfall auf ein anderes Elektron übertragen, das in einen höherliegenden Zustand übergeht (siehe Abb. 3.6). Bei den verwendeten niedrigen Probertemperaturen und Laserintensitäten stehen für die Elektron-Elektron-Streuung des BLZ-Elektrons praktisch nur besetzte Zustände unterhalb von E_F und unbesetzte Zustände oberhalb von E_F zur Verfügung. Zum Zerfall der BLZ tragen alle derartigen Streuprozesse bei, bei denen die Energie- und k_{\parallel} -Erhaltung gewährleistet ist. Die Wechselwirkung, die zur Elektron-Elektron-Streuung führt, ist die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung

$$V_{TF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \exp[-k_{TF} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|] \quad 3.13$$

[3.7]. Dieses Potential wird auch als Thomas-Fermi-Potential bezeichnet, und die inverse Abschirmlänge k_{TF} als Thomas-Fermi-Wellenvektor. Für Kupfer ist $1/k_{TF} = 0.55 \text{ \AA}$ (aus den Werten aus [3.7]). Da die besetzten Zustände im Volumen liegen (auch der ($n = 0$) hat bei $z > z_0 + 2 \text{ \AA}$ keine nennenswerte Wahrscheinlichkeitsdichte mehr) und das Coulomb-Potential eines Elektrons außerhalb der Oberfläche sehr schnell zum Volumen hin abgeschirmt wird

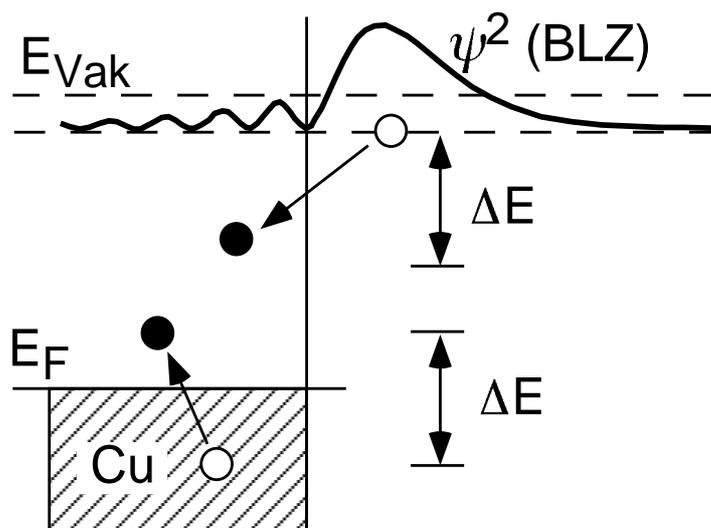


Abb. 3.6: Zerfall eines BLZ durch Elektron-Elektron-Streuung. Das BLZ-Elektron geht in einen tieferen Volumenzustand über, die Energie wird auf ein Elektron-Loch-Paar im Metallvolumen übertragen. Auf Cu(111) trägt zusätzlich zu den Volumenzuständen auch der ($n = 0$)-Oberflächenzustand zum BLZ-Zerfall bei (siehe Text).

3.1.3. Zerfall der Bildladungszustände und -resonanzen auf Cu(111)

(Gl. 3.13), trägt in erster Näherung nur der Teil eines BLZ, der im Metall-Volumen liegt, zum Zerfall bei [3.1], d.h. für die Zerfallsrate Γ_{BLZ} gilt:

$$\Gamma_{\text{BLZ}} \approx \Gamma_{\text{Vol}}(E_{\text{BLZ}}) \cdot u_{\text{BLZ}}$$

$$\text{mit } u_{\text{BLZ}} := \frac{\int_{-\infty}^{z_0} \psi_{\text{BLZ}}^2(z) dz}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\text{BLZ}}^2(z) dz} \quad 3.14$$

wobei $\Gamma_{\text{Vol}}(E_{\text{BLZ}})$ die Zerfallsrate eines Volumen-Zustands mit der gleichen Energie ist. Für Volumenzustände wird die Zerfallsrate als Funktion der Energie nach der Theorie der Fermiflüssigkeiten durch den für Zerfallsprozesse zur Verfügung stehenden Phasenraum bestimmt, was für Freie-Elektronen-Metalle eine Abhängigkeit

$$\Gamma_{\text{Vol}}(E) = a \cdot (E - E_{\text{F}})^2 \quad 3.15$$

mit einer Konstanten a impliziert [3.18]. Aus theoretischen Überlegungen (siehe Abschnitt 5.2.4) erhält man für Cu den Wert $a = 0.044 \text{ fs}^{-1} \text{ eV}^{-2}$, was in der Größenordnung gut mit gemessenen Lebensdauern von Volumenzuständen übereinstimmt [3.19]. Obwohl die Bandstruktur realer Metalle wie Kupfer, u.a. der Beitrag der d-Bänder, zu einigen Abweichungen von Gl. 3.15 führt [3.19], bleibt die Tatsache, dass die Zerfallsraten der BLZ, die alle bei Energien um $E_{\text{F}} + 4 \text{ eV}$ liegen, von ihrem Überlapp u mit dem Metallvolumen dominiert werden (Gl. 3.14). Man sollte sich aber darüber klar sein, dass Gl. 3.14 nur eine semiquantitative Beschreibung der BLZ-Zerfallsraten ist, da hier Details wie der Einfluss des unbesetzten Teils des ($n = 0$) nicht berücksichtigt sind. Vielteilchen-Rechnungen auf der Basis der realistischen Bandstruktur ergaben für den ($n = 1$)-Zustand auf Cu(111) eine Lebensdauer von 17.5 fs, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, bei einem Überlapp $u = 0.22$ mit dem Kristallvolumen [3.20]. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit wird sich mit der Frage beschäftigen, wie die Bindungsenergien und Lebensdauern von BLZ auf der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche mit einfachen Modellen verstanden werden können. Hierbei werden im Folgenden die genannten Werte aus [3.20] zum Vergleich zwischen Modellrechnungen und experimentellen Lebensdauern herangezogen:

$$\Gamma_{\text{BLZ}} \approx \frac{u_{\text{BLZ}}}{3.85 \text{ fs}} \quad 3.16$$

3.1.3. Zerfall der Bildladungszustände und -resonanzen auf Cu(111)

Die Wahrscheinlichkeitsdichte¹ ψ^2 von echten BLZ, die innerhalb der L_2 - L_1 -Bandlücke liegen, fällt zum Volumen hin mit der Abklinglänge $1/(2q)$ ab (Gl. 3.7). Der Überlapp u ist demnach proportional zu $1/q$. An der Oberkante der Bandlücke (E_U) geht q wie $q \propto \sqrt{E_U - E}$ gegen 0. Dies erklärt die starke Abhängigkeit der ($n = 1$)-Lebensdauer von der energetischen Lage, die z.B. die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer hervorruft. Nach Gl. 3.16 würde die ($n = 1$)-Lebensdauer sogar auf Null gehen, sobald die ($n = 1$)-Energie mit E_U zusammenfällt. Gleichzeitig müsste die Linienbreite des ($n = 1$) gegen ∞ gehen. Tatsächlich wird der ($n = 1$)-Zustand jedoch auch bei 460 K mit endlicher Linienbreite beobachtet, obwohl er bei dieser Temperatur knapp oberhalb von E_U liegt [3.11]. Offensichtlich ist Gl. 3.16 auf BLZ, die energetisch mit der Oberkante der Bandlücke überlappen, nicht anwendbar.

Bildladungsresonanzen wie der ($n = 2$) auf Cu(111) unterscheiden sich in ihrem Zerfallsmechanismus grundlegend von den eigentlichen BLZ. Bei den Bildladungsresonanzen handelt es sich nicht um gebundenen Zustände, deren Wellenfunktionen exponentiell zum Volumen hin abklingen, sondern um Wellenpakete, die ein Maximum vor der Oberfläche haben und kontinuierlich einen Teil ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte zum Volumen hin verlieren. Semiklassisch betrachtet, oszilliert das Elektron in einer Bildladungsresonanz zwischen der Oberfläche und der Vakuumbarriere hin und her, wobei die Oberfläche das Elektron nicht vollständig reflektiert, sondern einen gewissen Anteil ins Volumen durchlässt. Die Resonanzbedingung kann so definiert werden, dass die Phase der Wellenfunktion sich bei einem Umlauf um ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ändern muss, so dass das Elektron mit sich selbst konstruktiv interferiert [3.21]. Aus Gl. 3.5 lässt sich ableiten, dass oberhalb der Cu(111)-Bandlücke der Reflektionskoeffizient für eine vom Vakuum kommende ebene Welle an der Stelle z_0 ein reeller Wert zwischen -1 und 0 ist. Für eine unendlich hohe Barriere ist der Reflektionskoeffizient -1 ; die Reflektionsphase ist also in beiden Fällen π , eine alternative Begründung dafür, dass die ($n = 2$)-Bindungsenergie auf Cu(111) mit Gl. 3.10 übereinstimmt.

Die Bildladungsresonanz zerfällt somit nicht inelastisch, sondern elastisch, durch Abfließen der Wahrscheinlichkeitsdichte ins Volumen. Faktoren, die die elastische Lebensdauer der Resonanz bestimmen, sind die klassische Umlaufzeit des Elektrons in der Resonanz und die Reflektivität (Betrags-Quadrat des Reflektionskoeffizienten) der Oberfläche. An der Bandlücken-Oberkante E_U geht die Reflektivität der Oberfläche gegen 1. Aus der Bandstruktur in

¹Die Wellenfunktionen werden rein reell gewählt, so dass $|\psi|^2 = \psi^2$.

3.1.3. Zerfall der Bildladungszustände und -resonanzen auf Cu(111)

Abb. 3.3(a) sieht man überdies, dass die Gruppengeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche bei dieser Energie Null beträgt, so dass keine Wahrscheinlichkeitsdichte ins Volumen abfließen kann. Daraus würde folgen, dass die Lebensdauer einer Bildladungsresonanz für $E \rightarrow E_U$ gegen ∞ geht, während für einen BLZ im eigentlichen Sinn nach der obigen Argumentation die Lebensdauer für $E \rightarrow E_U$ gegen Null gehen sollte. Tatsächlich wird aber bei $E = E_U$ kein singuläres Verhalten in der einen oder anderen Richtung beobachtet [3.11]. Die Vermutung liegt nahe, dass ein BLZ, der innerhalb seiner Linienbreite mit der Oberkante der Bandlücke überlappt, sich wie ein Wellenpaket verhält, das durch Elektron-Elektron-Streuung zerfällt. Mit den in dieser Arbeit verwendeten einfachen Modellen ist es aber in diesen Fällen nicht möglich, die Lebensdauern der BLZ zu quantifizieren.

Für die im folgenden Abschnitt vorgestellte Modellierung von Bildladungszuständen und -resonanzen ist noch die Feststellung wichtig, dass sich die Linienform einer quantenmechanischen Resonanz durch eine Lorentz-Kurve beschreiben lässt [3.21], für die das Zeit-Bandbreiten-Produkt gilt:

$$\text{FWHM} = \hbar \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad 3.17$$

wobei FWHM die Halbwertsbreite der Lorentz-Kurve und τ die Lebensdauer der Resonanz bezeichnet.

3.1.4. Modellierung der Bildladungszustände auf Cu(111)

Auf der Grundlage der Cu-Bandstruktur in 111-Richtung (Abschnitt 3.1.1) und dem Bildladungspotential (Abschnitt 3.1.2.) lassen sich die BLZ bei $k_{\parallel} = 0$ in einem eindimensionalen Modell simulieren. Dies bildet die Grundlage für die Simulation der BLZ der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche in Kap. 4. Das klassische Bildladungspotential vor einer Metalloberfläche, das für die Simulation der sauberen Cu(111)-Oberfläche verwendet wird, wird für die Adsorbat-bedeckte Oberfläche durch ein Modellpotential ersetzt, das den Einfluss der Adsorbate auf ein Elektron vor der Oberfläche wiedergibt.

Die Wellenfunktion ψ_{E_n} und die Bindungsenergie E_n des n -ten echten BLZ (innerhalb der Bandlücke) wird durch eine Intervallschachtelung bestimmt. Dabei wird jeweils zu einer Test-Energie E im Kristallvolumen die Wellenfunktion des Zwei-Band-Modells (Gl. 3.7) $\psi_{k,E}$ angesetzt. An der Stelle z_0 , die mit der Bildladungs-Ebene identifiziert wird, wird der Wert und die erste Ableitung von $\psi_{k,E}$ als Randbedingung genommen, mit der die Schrödinger-Gleichung für das Bildladungspotential V_{Im} und die Energie E im Bereich

3.1.4. Modellierung der Bildladungszustände auf Cu(111)

$z \geq z_0$ gelöst wird. Die Schrödinger-Gleichung wird mit einem Runge-Kutta-Verfahren numerisch bis zu einem Punkt $z_r > z_0$ mit $V_{\text{Im}}(z_r) > E$ gelöst. Die Test-Energie E ist größer als die gesuchte Bindungsenergie E_n , wenn die errechnete Wellenfunktion ψ_E zwischen z_0 und z_r mehr als n Knoten hat oder für ihre logarithmische Ableitung an der Stelle z_r gilt

$$\frac{\psi'_E(z_r)}{\psi_E(z_r)} < -\frac{\sqrt{2 m_e [V_{\text{Im}}(z_r) - E]}}{\hbar} \quad 3.18$$

anderenfalls ist $E \leq E_n$.

Zur Simulation der Bildladungsresonanzen (außerhalb der Bandlücke) wird zu einer Energie E jeweils die Wellenfunktion ψ_E an einem Punkt $z_r > z_0$ mit $V_{\text{Im}}(z_r) > E$ mit der logarithmischen Ableitung

$$\frac{\psi'_E(z_r)}{\psi_E(z_r)} = -\frac{\sqrt{2 m_e [V_{\text{Im}}(z_r) - E]}}{\hbar} \quad 3.19$$

angesetzt und ausgehend von diesem Punkt die Schrödinger-Gleichung für V_{Im} und E nach links bis zum Punkt z_0 numerisch gelöst. Am Punkt z_0 wird ψ_E durch eine Wellenfunktion nach Gln. 3.5, 3.12 stetig und differenzierbar ins Volumen fortgesetzt. Von dem Quadrat der errechneten Wellenfunktion wird das Verhältnis zwischen dem Integral rechts von z_0 und dem Mittelwert links von z_0 gebildet:

$$r(E) := \frac{\int_{z_0}^{z_r} \psi_E^2(z) dz}{\langle \psi_E^2(z < z_0) \rangle} \quad 3.20$$

Ebenso wie bei der Simulation echter BLZ in der Bandlücke wird z_r so groß gewählt, dass dort ψ_E^2 vernachlässigbar klein ist. Resonanzen werden mit den Energien bzw. Wellenfunktionen identifiziert, bei denen $r(E)$ maximal wird.

Die Lebensdauer eines simulierten echten BLZ wird nach Gl. 3.14 bzw. 3.16 aus dem Überlapp u der gerechneten Wellenfunktion mit dem Kristallvolumen bestimmt. Die Lebensdauer einer simulierten Bildladungsresonanz wird nach Gl. 3.17 aus der Halbwertsbreite der $r(E)$ -Kurve an der Stelle der Resonanz bestimmt.

Die Simulationen werden in dem Programm "Mathematica" durchgeführt. Es werden die Bandstruktur-Parameter für 25 K (Tabelle 3.1) verwendet. Die Position der Bildladungsebene z_0 wird mit dem Wert für g aus Tabelle 3.1 ("aus Bandstruktur", bei 25 K) auf

$$z_0 = \frac{\pi}{g} = 0.971 \text{ \AA} \quad 3.21$$

3.1.4. Modellierung der Bildladungszustände auf Cu(111)

festgelegt. Eine gewisse Schwierigkeit stellt die Divergenz des klassischen Bildladungspotentials bei z_0 dar. Diese Divergenz tritt bei realen Metalloberflächen nicht auf. Die Abweichung des realen Potentials von dem klassischen Bildladungspotential ist eng verknüpft mit der Form des abgeschirmten Coulomb-Potentials (Gl. 3.13). Das reale Potential geht nicht gegen $-\infty$, weil die Ladung eines Elektrons vor der Oberfläche nicht auf einer unendlich kleinen Strecke innerhalb der Oberfläche, sondern auf einer Strecke von $1/k_{\text{TF}}$ abgeschirmt wird. Das Elektron hat also stets einen Abstand von $\geq 1/k_{\text{TF}}$ von seiner Bildladung, was eine grobe Abschätzung von

$$V_{\text{Im}}\left(\frac{1}{2k_{\text{TF}}}\right) = E_{\text{Vak}} - \frac{e^2 \cdot k_{\text{TF}}}{2} \quad 3.22$$

für den Minimalwert des realen Bildladungspotentials erlaubt. Eine Abweichung des realen Potentials vom klassischen Bildladungspotential wird erwartet, sobald der Abstand des Elektrons von der Oberfläche vergleichbar mit $1/k_{\text{TF}}$ wird. Eine genauere Rechnung auf der Basis des abgeschirmten Coulomb-Potentials ergibt, dass $e^2 \cdot k_{\text{TF}}/2$ gleich dem Energiebetrag ist, der frei wird, wenn eine Elementarladung vom Vakuum ($z = \infty$) ins Metallvolumen ($z = -\infty$) gebracht wird. Da offensichtlich der größte Teil dieser Energie auf dem Weg zur Oberfläche frei wird (im Metall wird eine Ladung schnell von allen Seiten abgeschirmt und erfährt keine Kraft mehr), stellt der Wert von Gl. 3.22 einen sinnvollen Abschneideparameter für das Bildladungspotential dar, und er wird daher in den Simulationen verwendet, um die Divergenz zu beseitigen. Mit dem Wert von $1/k_{\text{TF}} = 0.55 \text{ \AA}$ für Kupfer (s.o.) erhält man $e^2 \cdot k_{\text{TF}}/2 = 13.1 \text{ eV}$, was interessanterweise sehr ähnlich dem Abstand der Vakuum-Energie vom Boden des Cu-Leitungsbandes ist.

Abb. 3.7(a) zeigt die simulierten Wellenfunktions-Quadrate des ($n = 1$)-BLZ und der ($n = 2$)-Bildladungsresonanz auf Cu(111) bei $k_{\parallel} = 0$. Die ($n = 1$)-Wellenfunktion zeigt den erwarteten exponentiellen Abfall zum Volumen hin. Die Schwebungen der ($n = 2$)-Wellenfunktion innerhalb des Volumens entstehen durch die Überlagerung der hin- und rücklaufenden Bloch-Wellen. Der ($n = 1$) erreicht seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit 2.3 \AA vor der Oberfläche, die ($n = 2$)-Resonanz 11.6 \AA vor der Oberfläche. Abb. 3.7(b) zeigt auch die gerechnete "Resonanzfunktion" $r(E)$ (Gl. 3.20) bis zur ($n = 6$)-Resonanz. Die höheren Resonanzenergien stimmen bis auf $< 3 \text{ meV}$ mit den "idealen" Werten (Gl. 3.10) überein. Die Linienbreiten sind annähernd proportional zu n^{-3} , in Analogie zu den klassischen Umlaufzeiten.

Die gerechneten Bindungsenergien und inelastischen bzw. elastischen Lebensdauern des ($n = 1$) und ($n = 2$) werden in Tabelle 3.3 mit den gemessenen

3.1.4. Modellierung der Bildladungszustände auf Cu(111)

Werten verglichen. Das Modell reproduziert die gemessenen Werte im Rahmen der Messgenauigkeiten, mit Ausnahme der Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustands, die um etwa 50% unterschätzt wird. Dies liegt zum Teil daran, dass auch die berechnete Bindungsenergie bezüglich E_{Vak} eher niedrig ausfällt, was aufgrund der Energieabhängigkeit der Abklinglänge $1/(2q)$ zu einer kürzeren simulierten Lebensdauer führt; dieser Effekt macht allerdings nur etwa 2 fs aus. Die Stärke des Modells liegt jedoch weniger in einer exakten Modellierung der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche, als an seiner Erweiterbarkeit auf die Adsorbat-bedeckte Oberfläche.

Der ($n = 0$)-Zustand wird von dem klassischen Bildladungspotential sehr schlecht reproduziert – er erscheint als Resonanz 1.550 eV unterhalb von E_{F} . Beim ($n = 0$), der seine maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei z_0 hat, machen sich die Abweichungen des realen vom klassischen Potential, die durch den Abschneideparameter (Gl. 3.22) nur unzureichend wiedergegeben

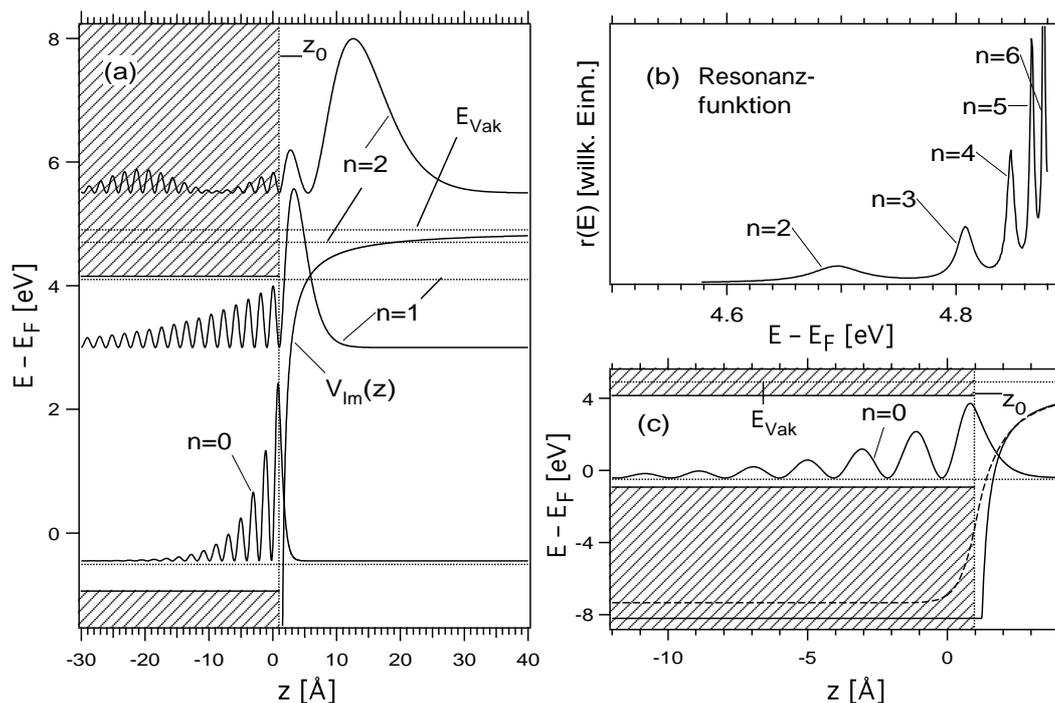


Abb. 3.7: Simulation der BLZ auf Cu(111) bei $k_{\parallel} = 0$. Die Simulation beruht auf dem Zwei-Band-Modell im Bereich $z < z_0$ (im Volumen) und dem klassischen Bildladungspotential V_{Im} im Bereich $z > z_0$ (im Vakuum). (a) Wellenfunktions-Quadrate des ($n = 0$)-Zustands, des ($n = 1$)-BLZ und der ($n = 2$)-Resonanz. Die Bindungsenergien der Zustände und die Vakuum-Energie E_{Vak} sind durch gepunktete Linien gekennzeichnet. Die schraffierten Flächen markieren den Energiebereich außerhalb der Bandlücke. Der ($n = 0$)-Zustand wurde mit dem gestrichelten Potential aus (c) gerechnet. (b) "Resonanzfunktion" $r(E)$, siehe Gl. 3.20. (c) Das in der Simulation des ($n = 1$) und ($n = 2$) verwendete Potential V_{Im} (durchgezogene Linie) und das realistischere Potential aus [3.22] (Gl. 3.23) (gestrichelte Linie). Das Quadrat der ($n = 0$)-Wellenfunktion, die mit dem Potential aus [3.22] gerechnet wurde, ist das gleiche wie in (a).

3.1.4. Modellierung der Bildladungszustände auf Cu(111)

Tab. 3.3: Vergleich der gerechneten Bindungsenergien und Lebensdauern des ($n = 1$) und des ($n = 2$) auf Cu(111) mit den Messungen.

	n = 1		n = 2	
	$(E - E_{\text{Vak}})$ [eV]	τ [fs]	$(E - E_{\text{Vak}})$ [eV]	τ [fs]
Messung	-0.80 ± 0.02	22 ± 3	-0.20 ± 0.05	17 ± 5
Rechnung	-0.784	9	-0.204	12

werden, voll bemerkbar. Zum Vergleich zeigt Abb. 3.7(c) zusammen mit dem in der Simulation verwendeten Potential (durchgezogene Linie) das realistischere Potential von Jennings et al. [3.22] (gestrichelte Linie), das aus Dichtefunktional-Rechnungen hergeleitet wurde:

$$V_{\text{Jennings}}(z) = \begin{cases} E_{\text{Vak}} - \frac{U_{0J}}{A_J \cdot \exp[B_J(z - z_{0J})] + 1} & \text{für } z < z_{0J} \\ E_{\text{Vak}} - \frac{Ry \cdot a_0 \cdot [1 - \exp(-\lambda_J(z - z_{0J}))]}{2(z - z_{0J})} & \text{für } z \geq z_{0J} \end{cases} \quad 3.23$$

mit $A_J = -1 + \frac{2U_{0J}}{Ry \cdot a_0 \cdot \lambda_J}$ und $B_J = \frac{U_{0J}}{Ry \cdot a_0 \cdot A_J}$

Für Kupfer geben Jennings et al. die Parameter $z_{0J} = 1.376 \text{ \AA}$, $\lambda_J = 2.079/\text{\AA}$ und $U_{0J} = 0.90 Ry$ an. Bei dem in Abb. 3.7(c) gezeigten Potential wurde der Parameter z_{0J} auf 1.058 \AA gesetzt, womit die Bindungsenergien des ($n = 0$) und ($n = 1$) am besten reproduziert wurden. Mit dem Potential V_{Jennings} (Gl. 3.23) an Stelle von V_{Im} ergaben die Simulationen energetische Positionen von $E_F - 0.503 \text{ eV}$ für den ($n = 0$)- und $E_{\text{Vak}} - 0.763 \text{ eV}$ für den ($n = 1$)-Zustand. Die in Abb. 3.7(a) und (b) gezeigte ($n = 0$)-Wellenfunktion stammt aus dieser Simulation. Das Potential nach Jennings wird in Abb. 3.7(c) gezeigt, um ein Gefühl für die Abweichungen des Potentials in unmittelbarer Nähe der Oberfläche vom klassischen Bildladungspotential zu vermitteln.

Es erscheint bemerkenswert, dass trotz der deutlichen Abweichungen die Bindungsenergien der BLZ so gut mit den "idealen" Werten übereinstimmen und sich sowohl Bindungsenergien als auch Lebensdauern recht gut in einer Simulation mit dem klassischen Bildladungspotential reproduzieren lassen. Der Grund dafür ist offenbar, dass der größte Teil der BLZ-Wellenfunktionen weiter entfernt von der Oberfläche liegt, wo das klassische Bildladungspotential Gültigkeit hat. Im Vergleich zu dem Potential von Jennings et al. hat das klassische Bildladungspotential mit Abschneideparameter den Vorteil, dass es sich in konsistenter Weise auf die Adsorbat-bedeckte Oberfläche erweitern lässt, wie in Kap. 4 gezeigt wird.

3.1.5. Dispersion der Oberflächenzustände

Die bisherige Diskussion beschäftigte sich mit den Bildladungszuständen und dem besetzten ($n = 0$)-Oberflächenzustand bei $k_{\parallel} = 0$, wobei k_{\parallel} den Bloch-Wellenvektor parallel zur Oberfläche bezeichnet. Im Folgenden soll die Dispersion der Oberflächenzustände parallel zur Oberfläche, also die k_{\parallel} -Abhängigkeit der Bindungsenergie, diskutiert werden. Zu jedem der diskreten Oberflächenzustände ($n = 0, 1, 2, \dots$) bei $k_{\parallel} = 0$ gehört ein zweidimensionales Band von Zuständen, die sich durch ihre Wellenvektoren \vec{k}_{\parallel} parallel zur Oberfläche unterscheiden, wobei die \vec{k}_{\parallel} alle Werte aus der Oberflächen-Brioullin-Zone einnehmen. Aus der dreizähligen Symmetrie der Cu(111)-Oberfläche folgt, dass die Oberflächenzustands-Bänder in der Nähe des Zentrums ($\vec{k}_{\parallel} = 0$) isotrop sind, dass also die Bindungsenergien (und andere Eigenschaften, wie Lebensdauern) dort nur von dem Betrag $k_{\parallel} = |\vec{k}_{\parallel}|$ abhängen.

Abb. 3.8 (links) zeigt 2PPE-Spektren der Cu(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur, die in verschiedenen Emissionsrichtungen aufgenommen wurden. Die Pump- und Probe-Photonenenergien betragen 4.28 eV und 2.14 eV, die Pump-Probe-Verzögerung Null. Da die Pump-Photonenenergie hier kleiner als der energetische Abstand zwischen dem ($n = 0$) und dem ($n = 1$) bei $k_{\parallel} = 0$ ist, liegt bei den in Normalenrichtung aufgenommenen Spektren der ($n = 0$)-Peak bei niedrigeren Energien als der ($n = 1$)-Peak. Das Probenpotential U_{Bias} wurde so gewählt, dass die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer ausgeglichen wurde (siehe Abschnitt 2.4.5). Die Spektren sind gegen kinetische Energie aufgetragen, der Nullpunkt der Energieachse ist die Vakuum-Energie der Probe bzw. des Spektrometers.

Je weiter der Nachweiswinkel sich von der Normalenrichtung (0°) entfernt, desto mehr verschieben sich die ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Peaks zu höheren Energien, entsprechend der Dispersion der Oberflächenzustände parallel zur Oberfläche. Der ($n = 0$)-Zustand dispergiert stärker, hat also eine kleinere effektive Masse. Bei einem Detektorwinkel von 16° ist der energetische Abstand von ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Zustand in Resonanz mit der Pump-Photonenenergie, und die Peaks sind vollständig verschmolzen. Die Spektren in Abb. 3.8 (links) sind alle mit gleicher Peak-Höhe dargestellt, tatsächlich beobachtet man aber in der Resonanz eine deutliche Signalerhöhung. Bei noch größeren Detektorwinkeln würde man erwarten, dass der ($n = 0$)-Peak rechts vom ($n = 1$)-Peak wieder auftaucht, doch durchquert der ($n = 0$)-Zustand bei diesen k_{\parallel} -Werten das Fermi-Niveau und wird zum unbesetzten Zustand.

3.1.5. Dispersion der Oberflächenzustände

In Abb. 3.8 (rechts) sind die Peak-Positionen aus den Spektren im linken Bild gegen $k_{||}$ aufgetragen. Die Peak-Energien wurden durch Anpassen von zwei Voigt-Kurven¹ an die gemessenen Spektren bestimmt, die $k_{||}$ -Werte wurden nach Gl. 2.11 aus den Detektorwinkeln und Peak-Energien berechnet. Zur Bestimmung der effektiven Massen (parallel zur Oberfläche) des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Zustands wurden die Dispersionskurven durch zwei Parabeln angenähert (siehe Gl. 2.12). Mittelungen über verschiedene Messungen ergaben für die effektive Masse des ($n = 0$)-Zustands $m_{\text{eff}} = (0.32 \pm 0.03) m_e$ und für den ($n = 1$)-Zustand $m_{\text{eff}} = (1.0 \pm 0.11) m_e$. Während das Ergebnis für den ($n = 1$) exakt mit dem Literaturwert übereinstimmt [3.3], liegt die für den ($n = 0$) ermittelte effektive Masse unter dem Literaturwert von $(0.41 \pm 0.02) m_e$ [3.23]. Der Grund dafür ist die begrenzte Winkelauflösung des Detektors (siehe Abschnitt 2.4.4) zusammen mit der Resonanz zwischen ($n = 0$) und ($n = 1$) bei $k_{||} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. In der Resonanz wird das 2PPE-Signal maximal, und wegen der endlichen Winkelauflösung werden die "Resonanz"-Elektronen auch bei anderen Detektorwinkeln nachgewiesen. Dadurch erscheinen die

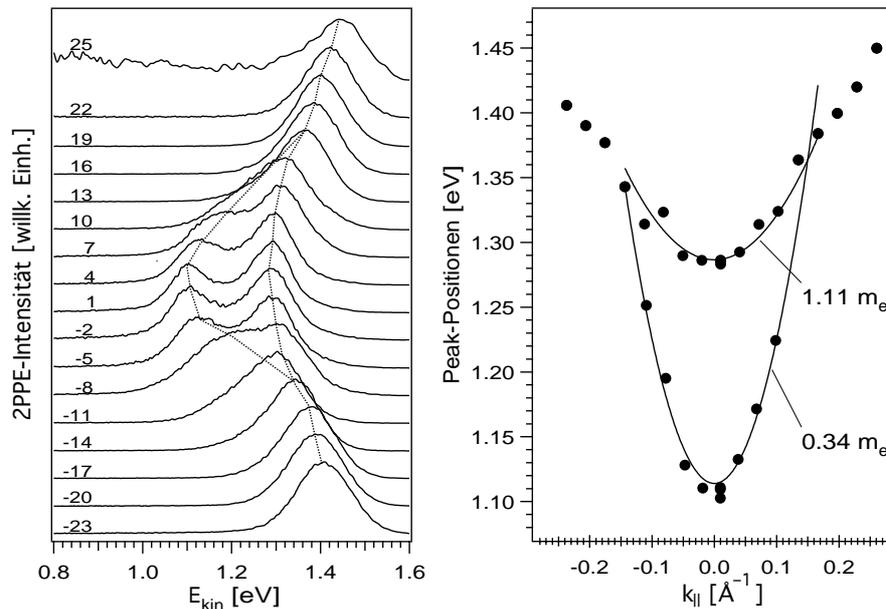


Abb. 3.8: Dispersion des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Zustands auf Cu(111) bei Raumtemperatur. Die Pump-Photonenenergie betrug 4.28 eV. Links: 2PPE-Spektren in verschiedenen Emissionsrichtungen; die Detektorwinkel bezüglich der Normalenrichtung sind angegeben. Der ($n = 0$)-Zustand dispergiert stärker als der ($n = 1$). Bei einem Detektorwinkel von 16° sind die beiden Zustände in Resonanz. Rechts: Peak-Positionen aus den Spektren, aufgetragen über $k_{||}$. Zur Bestimmung der effektiven Massen werden die Dispersionskurven durch Parabeln angenähert.

¹Eine Voigt-Funktion ist die Faltung einer Lorentz- mit einer Gauß-Funktion.

Peak-Positionen bei $k_{\parallel} < 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ bei etwas zu hohen Energien und bei $k_{\parallel} > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ bei etwas zu niedrigen Energien.

Der ($n = 0$)- und der ($n = 1$)-Zustand zeigen deutliche Dispersionen, sind also parallel zur Oberfläche delokalisiert (von einem lokalisierten Zustand spricht man bei einer flachen Dispersionskurve und einer dementsprechend hohen effektiven Masse). Der Grund für die unterschiedlichen effektiven Massen des ($n = 0$) und des ($n = 1$) liegt einerseits in den unterschiedlichen Dispersionen der Cu-Volumenzustände an der Unter- und Oberkante der L_2 - L_1 -Bandlücke, andererseits in den unterschiedlichen Wellenfunktionen des ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Zustands. Abb. 3.9 zeigt die in 111-Richtung projizierte Cu-Volumen-Bandstruktur (schraffierte Flächen) als Funktion von k_{\parallel} und die (gerechneten) Dispersionskurven des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Zustands (aus [3.4, 3.24]). Bei größeren k_{\parallel} -Werten verkleinert sich die Bandlücke. Die Unterkante der Bandlücke (E_L) dispergiert in der Nähe von $k_{\parallel} = 0$ mit einer effektiven Masse von etwa $0.3 m_e$, die Oberkante (E_U) mit etwa $2.3 m_e$. Da der größte Teil der ($n = 0$)-Wellenfunktion im Kristallvolumen liegt (siehe Abb. 3.7) folgt die ($n = 0$)-Dispersion im Wesentlichen der Dispersion der Volumenzustände. Dagegen liegt die ($n = 1$)-Wellenfunktion größtenteils vor der Oberfläche im Vakuum, die ($n = 1$)-Dispersion ähnelt daher der Dispersionskurve des freien Elektrons, wie das für BLZ typischerweise der Fall ist [3.3].

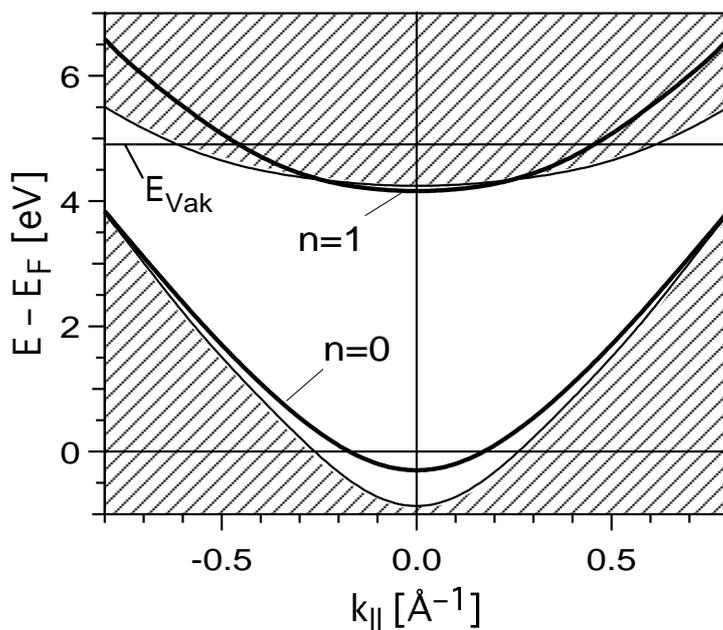


Abb. 3.9: In 111-Richtung projizierte Volumen-Bandstruktur (schraffierte Flächen). Bei höheren k_{\parallel} wird die Bandlücke auf Cu(111) kleiner. Dicke Linien: gerechnete Dispersion des ($n = 0$) und ($n = 1$) [3.4].

3.2. Mikroskopische Beschreibung des 2PPE-Prozesses

3.2. Mikroskopische Beschreibung des 2PPE-Prozesses

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen des 2PPE-Prozesses besprochen und verschiedene Anregungsmechanismen am Beispiel entsprechender Experimente analysiert. Die wichtigsten Unterschiede zwischen verschiedenen Systemen liegen in der An- bzw. Abwesenheit eines diskreten Anfangszustands und eines energetisch zugänglichen Zwischenzustands und dem unterschiedlichen Stellenwert von Streu- und Dephasierungsprozessen. Natürlich können auch in einem einzigen System an verschiedenen Stellen des 2PPE-Spektrums bzw. bei unterschiedlichen Photonenenergien verschiedene Arten von 2PPE-Prozessen auftreten.

Nachdem in Abschnitt 3.2.1 ein systematischer Überblick über die verschiedenen 2PPE-Anregungsmechanismen gegeben wird, wird in Abschnitt 3.2.2 am Beispiel der Oberflächenzustände der sauberen Cu(111)-Oberfläche und eines CO-induzierten Oberflächenzustands vorgeführt, wie die Abhängigkeit des 2PPE-Signals von der Polarisation der Pump- und Probe-Laserstrahlen benutzt werden kann, um nicht nur die Symmetrie der angeregten Zustände, sondern auch den Anregungsmechanismus zu identifizieren. In Abschnitt 3.2.3 wird eine weitere experimentelle Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Anregungsmechanismen vorgestellt, nämlich das Resonanzverhalten der 2PPE-Signalintensität als Funktion der Pump-Photonenenergie. Zu diesem Zweck werden, basierend auf den optischen Bloch-Gleichungen für ein Drei-Niveau-System, analytische Ausdrücke für das Spektrum und das Zeitverhalten für verschiedene *direkte* 2PPE-Szenarien hergeleitet, d.h. solche, bei denen zusätzliche Streuprozesse (bis auf Dephasierung) keine Rolle spielen. Es wird gezeigt, dass die saubere Cu(111)-Oberfläche ein ideales Modellsystem für direkte 2PPE von einem diskreten Ausgangszustand darstellt.

3.2.1. Überblick über die 2PPE-Anregungsmechanismen

Das Schema in Abb. 3.10 stellt die möglichen Anregungsschritte in der Zwei-Photonen-Photoemission dar. Der einfachste Fall ist die *direkte* Anregung: Durch ein Pump-Photon wird ein Elektron von einem besetzten Anfangszustand $|i\rangle$ in einen normalerweise unbesetzten Zwischenzustand $|k\rangle$ unterhalb der Vakuum-Energie E_{Vak} angehoben. Von dem Zwischenzustand wird das Elektron durch ein Probe-Photon in einen Endzustand $|f\rangle$ oberhalb von E_{Vak} angehoben. Außerhalb des Oberflächen-nahen Bereichs hat $|f\rangle$ die

3.2.1. Überblick über die 2PPE-Anregungsmechanismen

Form einer ebenen Welle mit einem definierten Impuls, mit dem das Elektron im Detektor nachgewiesen wird. Die Übergänge von $|i\rangle$ zu $|k\rangle$ und von $|k\rangle$ zu $|f\rangle$ sind elektrische Dipol-Übergänge. Im direkten 2PPE-Prozess bleibt der Wellenvektor des Elektrons parallel zur Oberfläche ($k_{||}$) erhalten.

Anfangs- und Zwischenzustände können entweder diskrete Oberflächenzustände oder kontinuierliche Volumenzustände sein. Auf der Cu(111)-Oberfläche gibt es allerdings aufgrund der Bandlücke bei Pump-Photonenenergien ≤ 5 eV keine Volumen-Zwischenzustände bei $k_{||} = 0$. Ein Beispiel für Anregung von einem diskreten Anfangszustand in einen diskreten Zwischenzustand ist, wie später nachgewiesen wird, die 2PPE vom ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Zustand auf Cu(111) mit Pump-Photonenenergien von 4.2–4.8 eV. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden: *Resonante* Anregung in den Zwischenzustand, wenn die Pump-Photonenenergie gleich dem energetischen Abstand zwischen $|i\rangle$ ($n = 0$) und $|k\rangle$ ($n = 1$) ist, und *nicht-resonante* 2PPE, wenn dies nicht der Fall ist. Im ersten Fall wird $|k\rangle$ real bevölkert, der Peak im

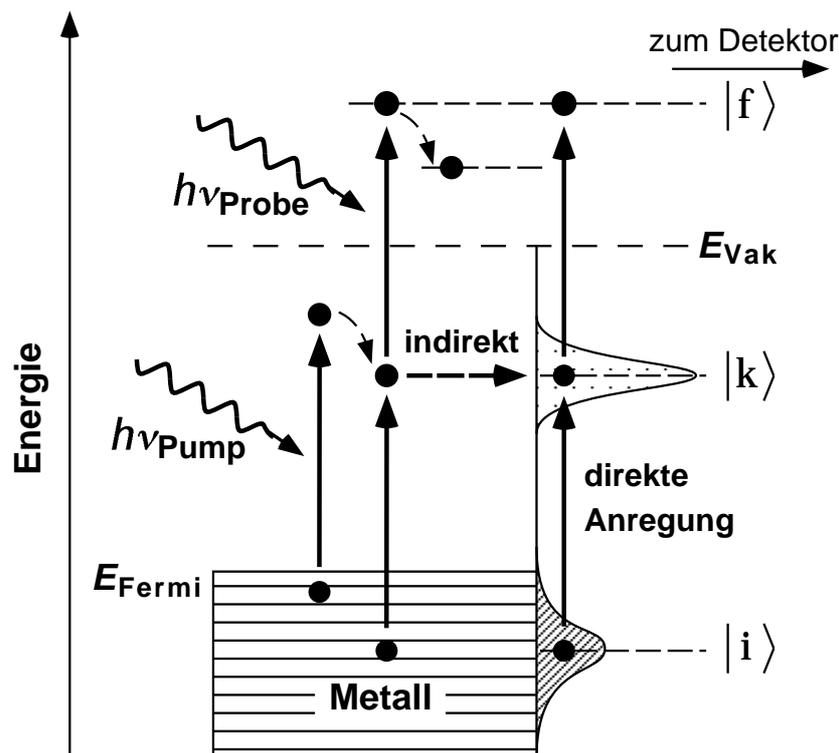


Abb. 3.10: Mögliche Anregungsmechanismen der Zwei-Photonen-Photoemission. Neben direkter Anregung durch Pump- und Probe-Photon vom Ausgangszustand $|i\rangle$ unterhalb von E_F über einen Zwischenzustand $|k\rangle$ zwischen E_F und E_{Vak} zu einem Endzustand $|f\rangle$ oberhalb von E_{Vak} , der im Vakuum die Wellenfunktion eines freien Elektrons hat, gibt es indirekte Anregungsprozesse, bei denen zu der Photoanregung noch Streuprozesse mit weiteren Elektronen, Phononen oder Defekten hinzukommen. Diese Streuprozesse können innerhalb bzw. nach dem ersten oder zweiten Photoanregungs-Schritt erfolgen. Anfangs- und Zwischenzustand können Oberflächen- oder Volumenzustände sein.

3.2.1. Überblick über die 2PPE-Anregungsmechanismen

2PPE-Spektrum ist gleichzeitig ein "Anfangszustands-Peak", d.h. ein Peak bei

$$E_{\text{kin}} = E_i + h\nu_{\text{Pump}} + h\nu_{\text{Probe}} \quad 3.24$$

und ein "Zwischenzustands-Peak", d.h. ein Peak bei

$$E_{\text{kin}} = E_k + h\nu_{\text{Probe}} \quad 3.25$$

Seine Kreuzkorrelations-Kurve (2PPE-Intensität als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit) spiegelt die Lebensdauer des Zwischenzustands wider. Im zweiten Fall entsteht ein "Anfangszustands-Peak" (siehe Gl. 3.24) durch *instantane* Anregung, wobei der Zwischenzustand $|k\rangle$ bzw. die Zwischenzustände nicht für eine endliche Zeit bevölkert werden, sondern als "virtuelle Zwischenzustände" wirken (siehe Abschnitt 3.2.3). Die Kreuzkorrelations-Kurve dieses Peaks gibt die Kreuzkorrelations-Funktion der Pump- und Probe-Pulse wieder (Gl. 2.6). Nicht-resonante, instantane 2PPE vom $(n = 0)$ -Zustand wird im Experiment zur Messung der Pulslängen verwendet.

Der $(n = 1)$ -Zwischenzustands-Peak auf Cu(111) im nicht-resonanten Fall kann entweder durch indirekte Anregung von den Volumenzuständen oder, wie in Abschnitt 3.2.3 besprochen, mittels "reiner" Dephasierung durch Anregung vom $(n = 0)$ zustande kommen. Die Polarisationsabhängigkeit (Abschnitt 3.2.2) und das Resonanzverhalten (Abschnitt 3.2.3) des $(n = 1)$ -Peaks zeigen eindeutig, dass bei Pump-Photonenenergien von 4.2–4.8 eV die Anregung vom $(n = 0)$ dominiert.

Neben den direkten gibt es die indirekten Anregungsprozesse, bei der zu der Anregung durch das Pump- und das Probe-Photon noch sekundäre Streuprozesse hinzukommen. Bei diesen kann es sich um Elektron-Elektron-Streuung oder Streuung an Defekten oder Phononen handeln. Alle diese Streuprozesse verändern k_{\parallel} und zerstören die Phasenbeziehung (Kohärenz) der Photo-Anregung. Bei der Elektron-Elektron-Streuung geht überdies ein erheblicher Teil (im Mittel die Hälfte) der Anregungsenergie verloren, und weitere angeregte Elektronen werden erzeugt (Kaskaden-Prozesse). Im Gegensatz dazu ist der Energieverlust durch Phononen- oder Defektstreuung i.d.R. zu vernachlässigen.

Die genannten Streuprozesse können sowohl nach (oder während) dem ersten Anregungsschritt als auch nach (oder während) dem zweiten Anregungsschritt stattfinden, wie in Abb. 3.10 skizziert. Ein Beispiel für einen indirekten *ersten* Anregungsschritt stellt die 2PPE von einem normalerweise unbesetzten Oberflächenzustand auf der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -CO-Bedeckung auf Cu(111) dar (Abschnitt 3.2.2). In diesem Fall werden, wie aus der Analyse der Polaris-

3.2.1. Überblick über die 2PPE-Anregungsmechanismen

tionsabhängigkeit hervorgeht, zunächst durch die Absorption des Pump-Lichtes angeregte Elektronen im Volumen erzeugt, die dann in den Oberflächenzustand hineinstreuen und im zweiten Schritt durch ein Probe-Photon direkt in den Endzustand angeregt werden. Dass der zweite Anregungsschritt direkt ist, zeigt sich daran, dass der Zwischenzustands-Peak im 2PPE-Spektrum eine klare Dispersion zeigt; Streuprozesse würden die $k_{||}$ -Abhängigkeit "verwischen" und zu einer asymmetrischen Form des Peaks bei $k_{||} = 0$ führen. Ein besonderer Fall von Streuprozessen im Zwischenzustand, nämlich der Intradbandzerfall innerhalb des zweidimensionalen Bandes eines Bildladungszustands, wird in Kap. 5 vorgestellt.

Ein Beispiel für einen indirekten *zweiten* Anregungsschritt ist die 2PPE von "heißen" Elektronen auf der Cu(111)-Oberfläche [3.19]. Unter "heißen" Elektronen versteht man Elektronen im Volumen, die durch Absorption des Pump-Lichtes und anschließende Elektron-Elektron-Stoßprozesse (Kaskaden-Prozesse) angeregt werden. Bei einer Anregungsenergie von 1 eV über E_F und Nachweis in Normalenrichtung zeigen diese Elektronen eine Lebensdauer von ca. 50 fs. Da es aufgrund der Cu(111)-Bandlücke bei dieser Anregungsenergie keine Zustände bei $k_{||} = 0$ gibt und es sich wegen der nicht-verschwindenden Lebensdauer im Zwischenzustand nicht um instantane Anregung über virtuelle Zwischenzustände handeln kann, kommen die nachgewiesenen Elektronen offenbar aus Zwischenzuständen bei $k_{||} \neq 0$ und werden nach oder während der Anregung durch das Probe-Photon in die Normalenrichtung gestreut.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

Durch welche Art von Anregungsprozess ein 2PPE-Peak zustandekommt, ist häufig nicht ohne weiteres ersichtlich. In vielen Fällen ist dies jedoch eine wichtige Frage, da die Effizienz, mit der ein unbesetzter Zustand bevölkert werden kann, entscheidend davon abhängt. Im Folgenden wird gezeigt, dass es anhand einer detaillierten Analyse der Abhängigkeit des 2PPE-Signals von der Polarisation der Laserpulse möglich ist, den Anregungsmechanismus zu identifizieren. Dies wird anhand von Messungen auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche und der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Überstruktur auf Cu(111) demonstriert. Die Messungen zur Polarisationsabhängigkeit der 2PPE auf der CO-Überstruktur werden hier gezeigt, weil sie sich gut als Gegenbeispiel zu den Eigenschaften der sauberen Cu(111)-Oberfläche eignen. Das Adsorbatsystem CO/Cu(111) ist ansonsten nicht Gegenstand dieser Arbeit.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

Die Messungen zur Polarisations-Abhängigkeit, die im Folgenden gezeigt werden, wurden mit einem einzigen ultravioletten Puls (2ν , siehe Abb. 2.1) durchgeführt. Pump- und Probe-Puls sind also in diesem Fall identisch. Ihr elektrisches Feld an der Oberfläche ist von der Form $\text{Re}[E_{\text{inc}}(t) \cdot e^{-i\omega t} \cdot \vec{e}]$, wobei $E_{\text{inc}}(t)$ die Einhüllende des elektrischen Feldes des Laserpulses mit der Zentral-Winkelfrequenz ω und \vec{e} das normierte elektrische Feld an der Oberfläche ist (Gl. 3.27). Im Falle einer *direkten* Anregung von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ über einen einzelnen Zwischenzustand $|k\rangle$ wird die Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals bzw. der Übergangsrates W_{if} gegeben durch

$$W_{if} \propto \left| (\vec{\mu}_{ik} \cdot \vec{e}) (\vec{\mu}_{kf} \cdot \vec{e}) \right|^2 \quad 3.26$$

wobei $\vec{\mu}_{ik}$ und $\vec{\mu}_{kf}$ die Dipolmomente der Übergänge zwischen den Zuständen $|i\rangle$, $|k\rangle$ und $|f\rangle$ bezeichnen (siehe Gl. 3.39). Die Dipolmomente können hier als rein reell angenommen werden.¹ Häufig kann der Ausdruck 3.26 auf Grund der Symmetrie der beteiligten Zustände vereinfacht werden. Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn $|i\rangle$ und $|k\rangle$ σ -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normale haben² und die Emission in Normalenrichtung gemessen wird, so dass auch der Endzustand σ -Symmetrie hat. In diesem Fall stehen die Übergangs-Dipolmomente parallel zur Normalenrichtung (z-Richtung) und Gl. 3.26 vereinfacht sich zu $W_{if} \propto (\mu_{ik}^z \mu_{kf}^z)^2 |e_z|^4$.

Zur Auswertung der Polarisationsabhängigkeit wird das normierte elektrische Feld \vec{e} an der Oberfläche benötigt. Mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen für eine "ideale" Oberfläche, bei der der komplexe Brechungsindex die Form einer Stufenfunktion hat [3.5, 3.25-27], erhält man für die Komponenten e_x , e_y , e_z auf der Vakuum-Seite

$$\begin{aligned} e_x &= (1 - r_p) \cos(\Theta_i) \cos(\Phi) \\ e_y &= (1 - r_s) \sin(\Phi) \\ e_z &= (1 + r_p) \sin(\Theta_i) \cos(\Phi) \end{aligned} \quad 3.27$$

Dabei ist Θ_i der Einfallswinkel des Laserlichtes bezüglich der Normalen-Richtung und Φ der Polarisierungswinkel des einfallenden (linear polarisierten) Laserlichtes bezüglich der Einfallsebene (x-z-Ebene), wie in Abb. 3.11 skiz-

¹Da Cu nicht magnetisch ist, keine äußeren Magnetfelder vorliegen und die Spin-Bahn-Kopplung bei den Leitungs- und d-Band-Zuständen vernachlässigt werden kann, können die beteiligten Zustände rein reell gewählt werden.

²analog zu einem σ -Orbital eines einachsigen Moleküls

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

ziert. Durch die $\lambda/2$ -Platte (siehe auch Abb. 2.1) kann der Polarisierungswinkel Φ stufenlos verstellt werden, ohne die Position des Laserstrahls auf der Probe zu verändern. Die Koeffizienten r_p und r_s in Gl. 3.27 sind die komplexen Fresnel-Reflektionskoeffizienten für p-polarisiertes ($\Phi = 0^\circ$) und s-polarisiertes ($\Phi = 90^\circ$) Licht [3.27]. r_p und r_s hängen vom Einfallswinkel Θ_i und dem komplexen Brechungsindex $n + ik$ ab. Mit den optischen Konstanten von Kupfer ($n = 1.35$, $k = 1.71$ bei $h\nu = 4.03$ eV [3.28]) erhält man für das elektrische Feld auf der Vakuum-Seite $e_x = 0.533 - i 0.308$ und $e_z = 0.882 + i 0.308$ für p-polarisiertes Licht ($\Phi = 0^\circ$) und $e_y = 0.389 - i 0.356$ für s-polarisiertes Licht ($\Phi = 90^\circ$) bei $\Theta_i = 45^\circ$ Einfallswinkel [3.27]. Während die Feldkomponenten parallel zur Oberfläche (e_x und e_y) an der Oberfläche stetig sind, ist e_z – klassisch betrachtet – beim Übergang vom Vakuum zum Metallvolumen unstetig. Tatsächlich geht e_z auf der Metallseite innerhalb von wenigen Å vom klassischen Vakuum-Wert auf den klassischen Metall-Wert über, wie "Jellium"-Rechnungen zeigen [3.29, 3.30]. Die Annahme, dass der Wert von e_z auf der Vakuum-Seite der relevante ist, setzt voraus, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte der beteiligten Zustände größtenteils im Vakuum oder direkt an der Oberfläche liegt, was nicht unbedingt gegeben ist (siehe beispielsweise die ($n = 0$)-Wellenfunktion in Abb. 3.7); solange es allerdings nicht um die quantitative Bestimmung der Übergangsmatrixelemente geht, ist es dennoch zulässig, den Wert von e_z auf der Vakuum-Seite zu verwenden, da der Wert

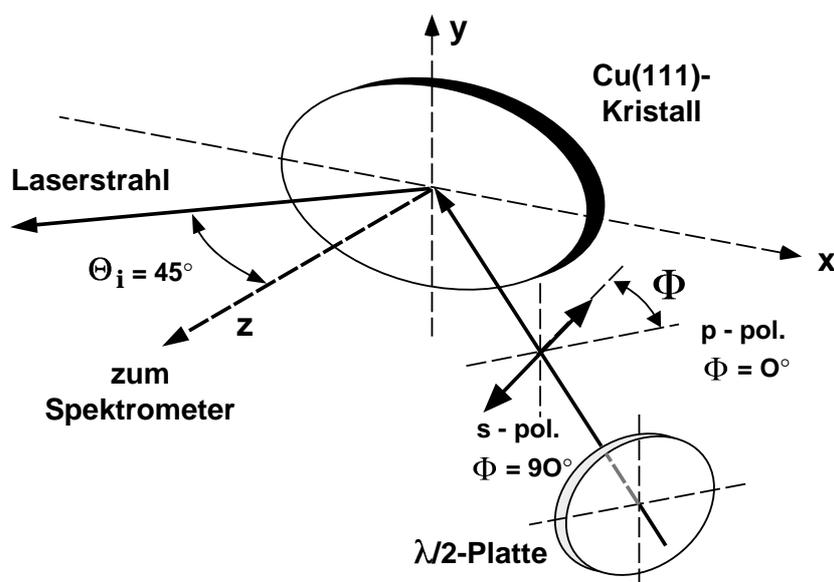


Abb. 3.11: Geometrie zur Messung der Polarisationsabhängigkeiten auf Cu(111) und CO/Cu(111). Das linear polarisierte Laserlicht trifft unter einem Einfallswinkel von $\Theta_i = 45^\circ$ bezüglich der Oberflächen-Normalen auf die Probe. Die emittierten Elektronen werden in Normalenrichtung nachgewiesen ($k_{||} = 0$). Durch die $\lambda/2$ -Platte kann der Polarisationswinkel Φ stufenlos zwischen p-Polarisation ($\Phi = 0^\circ$) und s-Polarisation ($\Phi = 90^\circ$) variiert werden.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

auf der Metall-Seite proportional dazu ist¹, die Polarisationsabhängigkeit also die gleiche ist. Ein weiteres potentielles Problem besteht darin, dass die Dipol-Näherung (Gl. 3.26) angesichts der starken Ortsabhängigkeit von e_z im Bereich der Oberfläche nicht mehr zulässig sein könnte. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Lichtfrequenz sich der Plasma-Frequenz nähert, da es dann zu Oszillationen von e_z im Oberflächenbereich kommt. Bei den verwendeten niedrigen Photonenenergien geht e_z jedoch monoton vom Vakuum- auf den Metallwert über [3.29]; die Dipolnäherung kann daher als gerechtfertigt angesehen werden.

Im Fall der indirekten Anregung eines diskreten Zwischenzustands $|k\rangle$ durch Elektronenanregung im Volumen und anschließende Streuung in $|k\rangle$ ist die Anregungswahrscheinlichkeit von $|k\rangle$ in erster Näherung proportional zum Anteil des Laserlichtes, das vom Cu-Kristall absorbiert wird (Absorptivität A_Φ). Wenn der Übergang von $|k\rangle$ nach $|f\rangle$ direkt ist, ergibt sich für die Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals

$$W \propto A_\Phi \cdot |\vec{\mu}_{kf} \cdot \vec{e}|^2 = [A_p \cos^2(\Phi) + A_s \sin^2(\Phi)] \cdot |\vec{\mu}_{kf} \cdot \vec{e}|^2 \quad 3.28$$

wobei $A_p = 1 - |r_p|^2$ und $A_s = 1 - |r_s|^2$ die Absorptivität für p- und s-polarisiertes Licht bezeichnen. Für Kupfer erhält man bei einem Einfallswinkel von $\Theta_1 = 45^\circ$ und 4.03 eV Photonenenergie $A_p = 0.75$ und $A_s = 0.5$.

Abb. 3.12 zeigt mit p- und s-polarisiertem Licht in Normalenrichtung ($k_{||} = 0$) aufgenommene 2PPE-Spektren der Cu(111)-Oberfläche (Raumtemperatur, $h\nu = 4.25$ eV; linke Seite) und der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Überstruktur auf Cu(111) ($h\nu = 4.03$ eV; rechte Seite). Die CO-Bedeckung wird präpariert, indem eine gesättigte CO-Monolage bei 88 K dosiert wird und die Probe anschließend bis 117 K erwärmt wird [3.31]. Die Spektren in Abb. 3.12 sind gegen die formale Zwischenzustandsenergie aufgetragen, d.h. die Energie der emittierten Elektronen minus $h\nu$. Die mit unterschiedlichen Polarisierungen aufgenommenen Spektren sind jeweils auf gleiche Intensität im Bereich der sekundären (niederenergetischen) Elektronen normiert ($E - E_F < 1.2$ eV im rechten Bild). Bei den sekundären Elektronen handelt es sich um Elektronen, die durch Lichtabsorption im Volumen und anschließende Streuprozesse (Kaskadenprozesse) angeregt werden; auch der zweite Anregungsschritt, der zur Emission führt, geschieht im Volumen unter Beteiligung von Streuprozessen.

¹Die Proportionalitätskonstante ist $1/\epsilon$, wobei ϵ die komplexe dielektrische Konstante von Kupfer ist.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

sen (siehe Abschnitt 3.2.1). Das 2PPE-Signal ist daher in guter Näherung proportional zu A_{Φ}^2 , dem Quadrat der Absorptivität (vergl. Gl. 3.28).

Der ($n = 0$)- und der ($n = 1$)-Peak auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche werden nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet (das kleine Signal bei s-polarisiertem Licht ist auf unvollständige Polarisation zurückzuführen). Das Übergangs-Dipolmoment $\vec{\mu}_{kf}$ des ($n = 1$)-Zustands steht demnach senkrecht zur Oberfläche. Da der Endzustand $|f\rangle$ totalsymmetrisch parallel zur Oberfläche ist, hat demnach auch der ($n = 1$)-Zustand σ -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen, wie für einen BLZ, der sich parallel zur Oberfläche in erster Näherung wie ein freies Elektron verhält (siehe Abschnitt 3.1.5) erwartet wird.

Direkte Übergänge aus dem ($n = 0$)-Zustand sind aufgrund der Bandlücke nur über "virtuelle Zwischenzustände" möglich; "virtuelle Zwischenzustände"

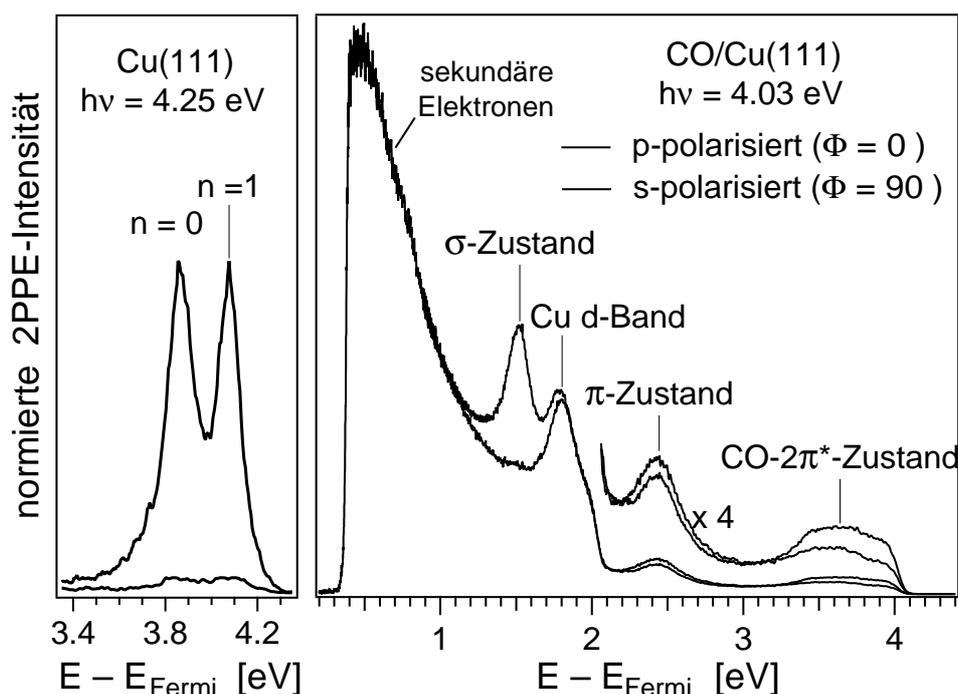


Abb. 3.12: 2PPE-Spektren, aufgenommen mit p- und s-polarisiertem Licht (Pump- und Probe-Pulse sind identisch). Links: Cu(111) bei Raumtemperatur, $h\nu = 4.25$ eV. Die ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Peaks werden infolge der σ -Symmetrie der beiden Zustände nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet (das schwache Signal bei s-polarisiertem Licht ist auf unvollständige Polarisation zurückzuführen). Rechts: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Bedeckung auf Cu(111), $h\nu = 4.03$ eV. Neben dem kontinuierlichen Signal der sekundären (niederenergetischen) Elektronen und dem Cu-d-Band-Peak sind 3 CO-induzierte Peaks zu sehen, die mit σ -Zustand (nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet), π - und $2\pi^*$ -Zustand (mit s- und p-polarisiertem Licht beobachtet) bezeichnet sind. Mit unterschiedlichen Polarisierungen aufgenommene Spektren sind jeweils auf gleiche Intensität im Bereich der sekundären Elektronen normiert.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

verhalten sich in jeder Beziehung (Auswahlregeln, insbesondere k_{\parallel} -Erhaltung) wie "reale" Zwischenzustände, außer dass sie nicht für eine endliche Zeit bevölkert werden. Zur direkten 2PPE aus dem ($n = 0$)-Zustand tragen alle unbesetzten Zustände, die nach den Auswahlregeln zugänglich sind, als "virtuelle" Zwischenzustände bei, am meisten jedoch diejenigen, die energetisch am nächsten an der Resonanz mit der Pump-Photonenenergie liegen. Bei $h\nu = 4.25$ eV bedeutet das, dass beim direkten Übergang aus dem ($n = 0$)-Zustand der ($n = 1$) als virtueller Zwischenzustand dominiert. Da der ($n = 0$)-Zustand bei $k_{\parallel} = 0$ dieselbe Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen hat wie der Volumenzustand am Punkt L_2' , nämlich σ -Symmetrie, ist die Tatsache, dass der ($n = 0$)-Peak nicht mit s-polarisiertem Licht beobachtet wird, ein Hinweis darauf, dass es sich hier tatsächlich um direkte Anregung über den ($n = 1$) als virtuellen Zwischenzustand handelt. Tatsächlich ist dies bereits aus der Tatsache ersichtlich, dass der ($n = 0$)-Peak eine "scharfe" Dispersionskurve zeigt (Abb. 3.8), was eine Emission über k_{\parallel} -verändernde Streuprozesse ausschließt. Interessanter ist die Frage, auf welche Weise der ($n = 1$)-Zustand im 2PPE-Prozess, der zum ($n = 1$)-Peak führt, bevölkert wird. Eine detailliertere Analyse der Polarisationsabhängigkeit des ($n = 1$)-Peaks kann helfen, diese Frage beantworten.

Das 2PPE-Spektrum der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Überstruktur auf Cu(111) (Abb. 3.12, rechte Seite) zeigt neben den sekundären Elektronen und dem Signal der Cu-d-Bänder drei CO-induzierte Peaks, die mit " σ -Zustand", " π -Zustand" und " $CO-2\pi^*$ -Zustand" bezeichnet sind. Eine Analyse der Photonenenergie-Abhängigkeit der Peak-Positionen zeigt, dass es sich bei allen dreien um Zwischenzustände im 2PPE-Prozess handelt, also um normalerweise unbesetzte Zustände bei den durch die Abszisse gegebenen Energien (1.45 eV, 2.4 eV und 3.6 eV über E_F). Während der " σ -Zustand" nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet wird, werden der " π "- und der " $CO-2\pi^*$ "-Zustand auch mit s-polarisiertem Licht beobachtet.¹ Der $2\pi^*$ -Zustand, der sich vom unbesetzten $2\pi^*$ -Orbital des freien CO-Moleküls herleitet [3.32-35], wird bei allen CO-Bedeckungen beobachtet. Dagegen erscheinen der σ - und der π -Zustand nur bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Bedeckung und lassen sich keinem Orbital des freien CO-Moleküls zuordnen. Eine mögliche Erklärung für diese Zustände, die mit ihrem ausschließlichen Erscheinen bei einer *kommensurablen* Bedeckung in

¹Die Bezeichnung mit " π " und " $2\pi^*$ " bedeutet hier lediglich, dass die Zustände auch mit s-polarisiertem Licht beobachtet werden und nicht unbedingt, dass sie tatsächlich π -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen haben.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

Einklang steht, ist, dass sie sich von Kupfer-Bändern herleiten, die infolge der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur zum Mittelpunkt der reduzierten Oberflächen-Brioullin-Zone ($k_{\parallel} = 0$) gefaltet werden [3.35]. Hier soll vor allem die Polarisationsabhängigkeit des σ -Zustands mit der des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Zustands auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche verglichen werden.

In Abb. 3.13 wird die Polarisationsabhängigkeit des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Peaks auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche ($h\nu = 4.03$ eV und 4.25 eV; oben) mit der des σ -Zustands der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO-Bedeckung ($h\nu = 4.03$ eV; unten) verglichen. Die 2PPE-Intensität wurde wie oben beschrieben auf das Signal der sekundären Elektronen normiert. Für den σ -Zustand wurde der Untergrund der Volumen-Elektronen abgezogen (siehe

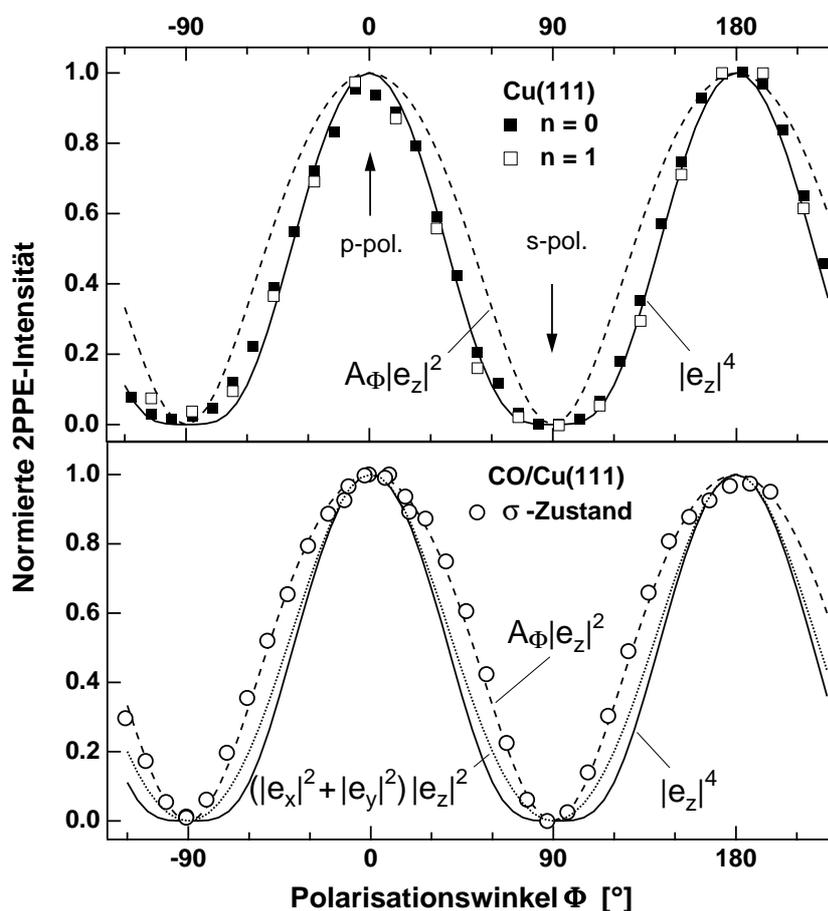


Abb. 3.13: Polarisationsabhängigkeit der Intensitäten der ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Peaks auf Cu(111) (oben) und des σ -Zustands-Peaks auf der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO-Bedeckung auf Cu(111) (unten). Der ($n = 0$)- und der ($n = 1$)-Peak haben dieselbe Polarisationsabhängigkeit, die sich sehr gut mit $|e_z|^4$ beschreiben lässt, was zeigt, dass es sich hier um direkte Anregung in beiden Schritten handelt. Die Polarisationsabhängigkeit des σ -Zustands-Peaks weicht deutlich davon ab; sie lässt sich sehr gut durch $A\Phi |e_z|^2$ beschreiben, was auf indirekte Anregung im ersten und direkte Anregung im zweiten Anregungsschritt hindeutet.

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

Abb. 3.12). Für alle drei Peaks ist die Intensität bei p-polarisiertem Licht maximal und verschwindet bei s-polarisiertem Licht. Bei den mittleren Polarisationswinkeln unterscheidet sich hingegen das Verhalten der Peaks auf der sauberen Oberfläche von dem des σ -Zustands. Das Polarisationsverhalten des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Peaks ist exakt gleich und lässt sich sehr gut durch $W \propto |e_z|^4$ (durchgezogene Linie; die Unterschiede zwischen den beiden Photonenenergien sind vernachlässigbar) beschreiben. Dies zeigt, dass beide Peaks durch direkte Übergänge (in beiden Anregungsschritten) zustande kommen, und dass die Übergangs-Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche stehen. 2PPE-Messungen mit unterschiedlichen Pump- und Probe-Photonenenergien, bei denen die Polarisierungen der beiden Pulse unabhängig voneinander variiert wurden (nicht gezeigt) brachten konsistente Ergebnisse. Indirekte Anregung über Volumenzustände im ersten Anregungsschritt (gestrichelte Linie) kann eindeutig ausgeschlossen werden. Im nächsten Abschnitt wird auf der Basis dieser Messungen und einer detaillierten Analyse der 2PPE-Spektren in Abhängigkeit von der Photonenenergie ein vollständiges Bild der 2PPE vom ($n = 0$) und ($n = 1$) auf Cu(111) hergeleitet.

Im Gegensatz zu den Peaks auf der unbedeckten Oberfläche lässt sich die Polarisationsabhängigkeit des σ -Zustands der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-CO-Bedeckung sehr gut mit der Annahme beschreiben, dass der Zustand indirekt durch angeregte Elektronen aus dem Volumen bevölkert wird (gestrichelte Linie). Da der Peak ein wohldefiniertes Dispersionsverhalten zeigt [3.35], handelt es sich offensichtlich um direkte Anregung im zweiten Schritt. Das Übergangs-Dipolmoment $\vec{\mu}_{kf}$ steht demnach senkrecht zur Oberfläche, und der σ -Zustand hat tatsächlich σ -Symmetrie. Dagegen schließt die Polarisationsabhängigkeit eine Emission über zwei direkte Anregungsschritte eindeutig aus, sowohl mit beiden Dipolmomenten senkrecht zur Oberfläche ($W \propto |e_z|^4$, durchgezogene Linie), als auch mit einem Dipolmoment senkrecht und einem parallel zur Oberfläche ($W \propto (|e_x|^2 + |e_y|^2)|e_z|^2$, gepunktete Linie).

Die Polarisationsabhängigkeiten des π -Zustands und des $2\pi^*$ -Zustands der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-CO-Bedeckung sind komplizierter zu analysieren. Wie in Abb. 3.12 zu erkennen, unterscheiden sich die Polarisationsabhängigkeiten von der der sekundären Elektronen, es muss sich also um *direkte* Anregung in mindestens einem Anregungsschritt handeln. Da auch diese Peaks eine wohldefinierte Dispersion zeigen [3.35], ist offenbar (zumindest) der zweite Anregungsschritt eine direkte Anregung. Da die Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals die C_{3v} -Symmetrie der Cu(111)-Oberfläche widerspiegeln muss, kann ein direkter Übergang nicht durch ein einzelnes Dipolmoment beschrieben werden, wenn

3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111)

dieses nichtverschwindende Komponenten parallel zur Oberfläche hat. Sowohl beim π - als auch beim $2\pi^*$ -Zustand handelt es sich demnach um mehrere energetisch entartete Zustände, und die Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeit in den Gln. 3.26 und 3.28 müssen durch entsprechende Summen ersetzt werden, die den Symmetriebedingungen genügen; dies ist bereits in dem Ausdruck $\left(|e_x|^2 + |e_y|^2\right)|e_z|^2$ in Abb. 3.13 (unten) geschehen. Eine detaillierte Analyse der Polarisationsabhängigkeit des π - und des $2\pi^*$ -Zustands ergibt, dass diese in beiden Fällen nicht durch indirekte Anregung im ersten Schritt erklärt werden kann. Es handelt sich also jeweils um direkte Anregung in beiden Schritten. In beiden Fällen findet man nichtverschwindende Komponenten von $\vec{\mu}_{kf}$ in Normalenrichtung [3.36]. Somit haben weder der " π "- noch der " $2\pi^*$ "-Zustands wirklich π -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen. Im Fall des $2\pi^*$ -Zustands zeigt dies, dass das CO-Molekül-Orbital mit den Cu-Zuständen hybridisiert, da das CO-Molekül in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Bedeckung senkrecht zur Oberfläche orientiert ist [3.31], das Orbital des freien Moleküls also π -Symmetrie haben müsste.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass bei allen untersuchten Peaks eine detaillierte Analyse der Polarisationsabhängigkeit eine eindeutige Bestimmung des Anregungsmechanismus erlaubt. Interessanterweise wurde nur beim σ -Zustand der CO-bedeckten Oberfläche ein indirekter erster Anregungsschritt gefunden. Die Vermutung liegt nahe, dass dies mit der energetischen Position des σ -Zustands zu tun hat. Wie Abb. 3.12 zeigt, liegt dieser in einem Bereich, wo es eine starke Anregung von Elektronen im Volumen gibt, nämlich energetisch unterhalb des obersten d-Band-Peaks. Die Cu-d-Bänder tragen mit ihrer hohen Zustandsdichte stark zur Erzeugung angeregter Elektronen bzw. sekundärer Elektronen bei [3.19]. Damit stehen im Fall des σ -Zustands wesentlich mehr Elektronen für indirekte Anregungsprozesse zur Verfügung als bei den anderen Zuständen, die energetisch wesentlich höher liegen.

3.2.3. Analytische Beschreibung des direkten 2PPE-Prozesses, optische Bloch-Gleichungen

In diesem Abschnitt werden analytische Ausdrücke für das 2PPE-Spektrum und die dazugehörigen Kreuzkorrelations-Kurven für den Fall direkter Anregung in beiden Anregungsschritten hergeleitet. Grundlage der Herleitung sind die optischen Bloch-Gleichungen. Die Kopplung zwischen Anfangs-, Zwischen- und Endzuständen erfolgt dabei durch die optischen

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

Störungsterme sowie durch phänomenologische Dissipationsterme, die den Zerfall der Besetzung des Zwischenzustands und der Phasenrelationen (Kohärenzen) beschreiben. Unter "direkter Anregung" sollen im Folgenden auch Prozesse verstanden werden, bei denen "reine" Dephasierung (siehe unten) auftritt, obwohl diese auch durch Streuprozesse verursacht wird; man kann sie jedoch phänomenologisch in die Beschreibung "direkter" Prozesse mit einschließen. Die Polarisationsabhängigkeit wird von "reiner" Dephasierung nicht beeinflusst.

Dies ist unseres Wissens nach das erste Mal, dass alle für die 2PPE relevanten Szenarien direkter Anregung einschließlich der Kreuzkorrelationskurven analytisch behandelt werden. Eine umfassendere theoretische Abhandlung der nichtlinearen Laserspektroskopie findet sich in [3.37]. In einer Anwendung der analytischen Ergebnisse wird gezeigt, dass sich die 2PPE vom ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Zustand auf Cu(111) vollständig durch direkte Anregung eines Drei-Niveau-Systems (wobei das dritte Niveau der Endzustand ist) beschreiben lässt. Eine numerische Anwendung der optischen Bloch-Gleichungen auf die Cu(111)-Oberfläche wurde bereits in [3.11, 3.13, 3.38] vorgestellt. Die Ergebnisse sind mit denen der hier vorgestellten analytischen Auswertung konsistent.

Zunächst soll der einfachste Fall eines diskreten Anfangszustands $|i\rangle$ und eines diskreten Zwischenzustands $|k\rangle$ bei Anregung durch monochromatisches Dauerstrich-Licht betrachtet werden. Die Zustände $|i\rangle$ und $|k\rangle$ sind an ein Kontinuum von Endzuständen $|f\rangle$ gekoppelt (wobei f eine Index-Variable ist), welche mit den Zuständen des freien Elektrons im Vakuum identifiziert werden. Die Zustände $|i\rangle$, $|k\rangle$ und $|f\rangle$ sind Eigenzustände des ungestörten Hamilton-Operators H_0 , mit $H_0|i\rangle = E_i|i\rangle = \hbar\omega_i|i\rangle$ usw. Es wird angenommen, dass die Endzustände untereinander nicht gekoppelt sind, so dass der Übergang zu jedem Zustand $|f\rangle$ unabhängig von den anderen Endzuständen behandelt werden kann und sich das Problem auf ein Drei-Niveau-System reduziert. Die optische Störung durch die Laserstrahlen ist gegeben durch

$$V(t) = -\vec{\mu} \cdot \text{Re}[\vec{e}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{e}_2 e^{-i\omega_2 t}] \quad 3.29$$

wobei $\vec{\mu}$ den Dipol-Operator und \vec{e}_1 , \vec{e}_2 , ω_1 und ω_2 die elektrischen Feldvektoren und die Winkelfrequenzen des Pump- bzw. Probe-Lichts bezeichnen. Der Zustand des Elektrons (im Schrödinger-Bild) wird durch den Dichteoperator $\rho(t)$ beschrieben, dessen Zeitentwicklung durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung [3.39] gegeben ist:

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[H_0 + V, \rho] + \dot{\rho}_{\text{diss}} \quad 3.30$$

Nach Einsetzen von Gl. 3.29 und den Definitionen

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\rho}_{ab} &:= e^{i(\omega_a - \omega_b)t} \rho_{ab} \\ (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{ab} &:= e^{i(\omega_a - \omega_b)t} (\dot{\rho}_{\text{diss}})_{ab} \\ V_{ab} &:= \frac{1}{\hbar} \langle a | V | b \rangle e^{i(\omega_a - \omega_b)t} \end{aligned} \right\} \text{ mit } a, b = i, k, f \quad 3.31$$

¹ erhält man

$$\left. \begin{aligned} \dot{\tilde{\rho}}_{aa} &= [-i(V_{ab}\tilde{\rho}_{ba} + V_{ac}\tilde{\rho}_{ca})] + \text{cc.} + (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{aa} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{ab} &= iV_{ab}(\tilde{\rho}_{aa} - \tilde{\rho}_{bb}) - i(V_{ac}\tilde{\rho}_{cb} - V_{cb}\tilde{\rho}_{ac}) + (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{ab} \end{aligned} \right\} \text{ mit } a \neq b \neq c \neq a \quad 3.32$$

Die Operatoren V , $\tilde{\rho}$ und $\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}}$ sind hermitesch. Hier sollen nur Übergänge von $|i\rangle$ nach $|k\rangle$ durch Absorption eines Pump-Photons und von $|k\rangle$ nach $|f\rangle$ durch Absorption eines Probe-Photons betrachtet werden (d.h. u.a., dass die "rotating-wave approximation" [3.40] gemacht wird). Die einzigen übrigbleibenden Störungs-Matrixelemente sind

$$\begin{aligned} V_{ik} &= \frac{-\vec{\mu}_{ik} \cdot \vec{e}_1}{2\hbar} e^{i(\omega_i - \omega_k + \omega_1)t} =: M_{ik} \cdot e^{i\Omega_{ik}t} \\ V_{kf} &= \frac{-\vec{\mu}_{kf} \cdot \vec{e}_2}{2\hbar} e^{i(\omega_k - \omega_f + \omega_2)t} =: M_{kf} \cdot e^{i\Omega_{kf}t} \end{aligned} \quad 3.33$$

und die komplex konjugierten Elemente V_{ki} und V_{fk} , wobei die Abkürzungen M_{ik} , M_{kf} , Ω_{ik} und Ω_{kf} eingeführt wurden. Nach Einsetzen von Gl. 3.33 werden die Liouville-von-Neumann-Gleichungen (3.32) als optische Bloch-Gleichungen bezeichnet [3.40].

Der dissipative Term $\dot{\rho}_{\text{diss}}$ in Gl. 3.30 beschreibt die Energie- und Phasenrelaxation auf phänomenologischer Basis. Diese Relaxationsprozesse umfassen sowohl inelastische Elektron-Elektron-Stöße, die zum Zerfall der Besetzung $\tilde{\rho}_{kk}$ des Zwischenzustands mit einer Rate Γ_k führen, als auch quasi-elastische Streuprozesse an Phononen oder Defekten, die zu einem Zerfall der Kohärenzen zwischen den Zuständen (d.h. der Nebendiagonalelemente von $\tilde{\rho}$) mit den "reinen" Dephasierungsraten

$$\Gamma_{ab}^* = \Gamma_{ba}^* = \Gamma_a^* + \Gamma_b^* \quad 3.34$$

¹Die Definitionen 3.31 entsprechen dem Übergang vom Schrödinger- zum Dirac- (Wechselwirkungs-) Bild.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

führen.¹ In die zweite Kategorie gehört auch die Besetzung des durch den Pump-Puls entvölkerten Anfangszustandes durch ein "fremdes" Elektron (z.B. aus dem Fermi-See des Volumens). Um die Zahl der Parameter möglichst klein zu halten, wird die Energierelaxation im Endzustand vernachlässigt ($\Gamma_f = 0$). Man erhält für die dissipativen Terme:

$$\begin{aligned}
 (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{kk} &= -\Gamma_k \tilde{\rho}_{kk} = -(\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{ii} \\
 (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{ff} &= 0 \\
 (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{ik} &= -\left(\Gamma_{ik}^* + \frac{\Gamma_k}{2}\right) \tilde{\rho}_{ik} =: -G_{ik} \tilde{\rho}_{ik} \\
 (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{if} &= -\Gamma_{if}^* \tilde{\rho}_{if} \\
 (\dot{\tilde{\rho}}_{\text{diss}})_{kf} &= -\left(\Gamma_{kf}^* + \frac{\Gamma_k}{2}\right) \tilde{\rho}_{kf} =: -G_{kf} \tilde{\rho}_{kf}
 \end{aligned}
 \tag{3.35}$$

Die Energierelaxation im Zwischenzustand mit der Rate Γ_k bringt automatisch eine Dephasierung zwischen $|i\rangle$ und $|k\rangle$ und zwischen $|k\rangle$ und $|f\rangle$ mit der Rate $\Gamma_k/2$ mit sich,² zu der noch der Beitrag der "reinen" Dephasierung kommt. Bei den im Experiment verwendeten schwachen Puls-Intensitäten bleiben die Anregungswahrscheinlichkeiten in beiden Schritten $\ll 1$, was daran zu erkennen ist, dass keine Intensitätsabhängigkeit der Linienbreiten (Sättigungsverbreiterung) beobachtet wird. Die Übergänge $|f\rangle \rightarrow |k\rangle$ und $|k\rangle \rightarrow |i\rangle$ können daher vernachlässigt werden, und die optischen Bloch-Gleichungen reduzieren sich zu

¹Es ist physikalisch sinnvoll, die Parameter Γ_{ab}^* als reell anzunehmen; $\Gamma_{ab}^* = \Gamma_{ba}^*$ folgt dann aus der Hermitizität von $\tilde{\rho}$. Die Zerlegung $\Gamma_{ab}^* = \Gamma_a^* + \Gamma_b^*$ ist stets in eindeutiger Weise möglich (es gibt jeweils drei unabhängige Parameter Γ_{ab}^* und Γ_a^*). Sie ist auch physikalisch sinnvoll, wenn man die "reine" Dephasierung auf Schwankungen der Eigenenergien der einzelnen Zustände zurückführt.

²Mathematisch betrachtet ist $\Gamma_k/2$ die minimale Dephasierungsrate der Nebendiagonalelemente $\dot{\tilde{\rho}}_{ik}$ und $\dot{\tilde{\rho}}_{kf}$, die durch die Bedingung gegeben ist, dass die Eigenwerte von $\tilde{\rho}$ nicht negativ werden dürfen.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{ii} &\equiv 1 \\
\dot{\tilde{\rho}}_{ik} &= iM_{ik} \cdot e^{i\Omega_{ik}t} \cdot \tilde{\rho}_{ii} - G_{ik}\tilde{\rho}_{ik} \\
\dot{\tilde{\rho}}_{if} &= iM_{kf} \cdot e^{i\Omega_{kf}t} \cdot \tilde{\rho}_{ik} - \Gamma_{if}^* \tilde{\rho}_{if} \\
\dot{\tilde{\rho}}_{kk} &= \left[-i\bar{M}_{ik} \cdot e^{-i\Omega_{ik}t} \cdot \tilde{\rho}_{ik} \right] + cc. - \Gamma_k \tilde{\rho}_{kk} \\
\dot{\tilde{\rho}}_{kf} &= iM_{kf} \cdot e^{i\Omega_{kf}t} \cdot \tilde{\rho}_{kk} - i\bar{M}_{ik} \cdot e^{-i\Omega_{ik}t} \cdot \tilde{\rho}_{if} - G_{kf}\tilde{\rho}_{kf} \\
\dot{\tilde{\rho}}_{ff} &= \left[-i\bar{M}_{kf} \cdot e^{-i\Omega_{kf}t} \cdot \tilde{\rho}_{kf} \right] + cc.
\end{aligned} \tag{3.36}$$

1. In der Näherung schwacher Anregungen ist es unerheblich, ob die Besetzung von $|k\rangle$ nur zu $|i\rangle$ oder auch zu anderen Zuständen, die in Gl. 3.36 nicht explizit auftreten, zerfällt, wie dies z.B. für die Bildladungszustände der Fall ist, die durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Kontinuum der Volumenzustände zerfallen. Mit der Regel

$$\dot{f} = \sum_j a_j e^{i\omega_j t} - \Gamma \cdot f \Rightarrow f = \sum_j \frac{a_j}{i\omega_j + \Gamma} e^{i\omega_j t} \tag{3.37}$$

lässt sich Gl. 3.36 integrieren zu

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{ik} &= \frac{iM_{ik}}{i\Omega_{ik} + G_{ik}} e^{i\Omega_{ik}t} \\
\tilde{\rho}_{if} &= \frac{-M_{ik} M_{kf}}{(i\Omega_{ik} + G_{ik})(i\Omega_{if} + \Gamma_{if}^*)} e^{i\Omega_{if}t} \\
\tilde{\rho}_{kk} &= \frac{|M_{ik}|^2}{(i\Omega_{ik} + G_{ik})\Gamma_k} + cc. = \frac{2|M_{ik}|^2 G_{ik}}{(\Omega_{ik}^2 + G_{ik}^2)\Gamma_k} = \frac{|M_{ik}|^2}{\Omega_{ik}^2 + G_{ik}^2} \left(1 + \frac{2\Gamma_{ik}^*}{\Gamma_k} \right) \\
\tilde{\rho}_{kf} &= \frac{i|M_{ik}|^2 M_{kf} e^{i\Omega_{kf}t}}{\Omega_{ik}^2 + G_{ik}^2} \cdot \left[\frac{1}{i\Omega_{if} + \Gamma_{if}^*} \left(1 + \frac{2\Gamma_i^*}{i\Omega_{kf} + G_{kf}} \right) + \frac{2\Gamma_{ik}^*}{\Gamma_k (i\Omega_{kf} + G_{kf})} \right] \\
\dot{\tilde{\rho}}_{ff} &= \frac{|M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{\Omega_{ik}^2 + G_{ik}^2} \cdot \left[\frac{1}{i\Omega_{if} + \Gamma_{if}^*} \left(1 + \frac{2\Gamma_i^*}{i\Omega_{kf} + G_{kf}} \right) + \frac{2\Gamma_{ik}^*}{\Gamma_k (i\Omega_{kf} + G_{kf})} \right] + cc. \tag{3.38}
\end{aligned}$$

mit $\Omega_{if} := \Omega_{ik} + \Omega_{kf}$. Das gemessene 2PPE-Spektrum $I_{2PPE}(E_f)$ ist proportional zu $W_{if} := \dot{\tilde{\rho}}_{ff}$ als Funktion der Endzustandsenergie E_f , mal dem Produkt $T(E_f)$ aus der Zustandsdichte der Endzustände und der Transmissionsfunktion des

¹Der Querbalken $\bar{}$ bezeichnet hier die komplexe Konjugation.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

Spektrometers. Für das Flugzeit-Spektrometer wird $T(E_f)$ am Ende dieses Abschnitts diskutiert. Man erhält

$$I_{2\text{PPE}}(\hbar\omega_f) \propto T(\hbar\omega_f)W_{if}(\hbar\omega_f) = T(\hbar\omega_f) \frac{|\langle \bar{\mu}_{ik} \cdot \bar{e}_1 \rangle \langle \bar{\mu}_{kf} \cdot \bar{e}_2 \rangle|^2}{8 \cdot \hbar^4} \cdot \left[\frac{\Gamma_f^*}{(G_{ik}^2 + \Omega_{ik}^2)(\Gamma_{if}^{*2} + \Omega_{if}^2)} + \frac{2\Gamma_{ik}^* \Gamma_{kf}^* / \Gamma_k + \Gamma_k^*}{(G_{ik}^2 + \Omega_{ik}^2)(G_{kf}^2 + \Omega_{kf}^2)} + \frac{\Gamma_i^* + 4\Gamma_i^* \Gamma_f^* (\Gamma_i^* + \Gamma_k^* + \Gamma_f^* + \Gamma_k/2)}{(\Gamma_{if}^{*2} + \Omega_{if}^2)(G_{kf}^2 + \Omega_{kf}^2)} \right] \quad 3.39$$

wobei die E_f -Abhängigkeit in $T(\hbar\omega_f)$, Ω_{kf} und Ω_{if} liegt (sofern $\bar{\mu}_{kf}$ und Γ_f^* für alle E_f gleich sind). Die Summanden in der eckigen Klammer sollen nun in Hinblick auf ihre E_f -Abhängigkeit diskutiert werden: Der erste Summand, der nur über $\Omega_{if} := \omega_i - \omega_f + \omega_1 + \omega_2$ von ω_f bzw. E_f abhängt, führt zu einem Lorentz-förmigen "Anfangszustands-Peak" bei der Energie $E_f = E_i + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ mit der Halbwertsbreite $2\hbar\Gamma_{if}^*$. Der zweite Summand, dessen E_f -Abhängigkeit in $\Omega_{kf} := \omega_k - \omega_f + \omega_2$ liegt, führt zu einem Lorentz-förmigen "Zwischenzustands-Peak" bei der Energie $E_f = E_k + \hbar\omega_2$ mit der Halbwertsbreite $2\hbar G_{kf}$. Wenn die beiden Peaks deutlich getrennt sind, d.h. $\Omega_{ik} \gg G_{kf} + \Gamma_{if}^*$, führt der letzte Summand, der proportional zum Produkt der beiden ersten ist, ebenfalls zu einem Anfangszustands- und einem Zwischenzustands-Peak. Wenn hingegen die Pump-Frequenz ω_1 in Resonanz mit dem Übergang zwischen $|i\rangle$ und $|k\rangle$ ist, d.h. $\Omega_{ik} = 0$, bewirkt das Produkt der beiden Lorentz-Nenner im letzten Summanden eine Verschmälerung des Resonanzpeaks; gleichzeitig verursachen in diesem Fall die $1/(G_{ik}^2 + \Omega_{ik}^2)$ -Faktoren ein Intensitäts-Maximum des gesamten 2PPE-Signals.

Das Erscheinen eines Zwischenzustands-Peaks erstaunt zunächst, da es scheinbar im Widerspruch zur Energie-Erhaltung steht. Ein Blick auf Gl. 3.39 zeigt jedoch, dass der Zwischenzustands-Peak nur erscheint, wenn Γ_i^* oder Γ_k^* oder beide von Null verschieden sind, wenn es also "reine" Dephasierung im ersten Anregungsschritt gibt. "Reine" Dephasierung bedeutet eine Unsicherheit in der Energiedifferenz der beiden Niveaus, die etwa durch Stoßprozesse hervorgerufen werden kann, welche die Energien der Zustände kurzzeitig verschieben [3.40]. Die Entstehung des Zwischenzustands-Peaks kann man sich anschaulich so vorstellen, dass der Übergang zwischen $|i\rangle$ und $|k\rangle$ durch Stoßprozesse kurzzeitig in Resonanz mit der Pump-Photonenenergie gerät, was eine reale Bevölkerung von $|k\rangle$ ermöglicht.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

Abb. 3.14 (Hauptteil) zeigt das 2PPE-Spektrum von Cu(111) bei 25 K, gemessen in Normalenrichtung ($k_{\parallel} = 0$) mit 80 fs Pulslänge, einer Pump-Photonenenergie von $\hbar\omega_1 = 4.74$ eV und einer Probe-Photonenenergie von $\hbar\omega_2 = 2.37$ eV (Punkte). An die Peaks des besetzten Oberflächenzustands ($n = 0$) und des ersten Bildladungszustands ($n = 1$) wurde eine Funktion entsprechend Gl. 3.39 (mit $T(\hbar\omega_f) \equiv \text{const.}$) angepasst (durchgezogene Linie). Die Lebensdauer des ($n = 1$)-BLZ ($1/\Gamma_k$) wurde auf den gemessenen Wert von 22 fs gesetzt. Um die Auswirkung der spektralen Breite der Laserpulse und der Spektrometer-Auflösung zu simulieren, wurde das mit Gl. 3.39 berechnete Spektrum mit einer Gauß-Funktion mit 40 meV Halbwertsbreite gefaltet. Wie Abb. 3.14 zeigt, wird das gemessene Spektrum sehr gut durch die Dephasierungs-Parameter $\Gamma_i^* = 0.031/\text{fs}$, $\Gamma_k^* = 0.012/\text{fs}$ und $\Gamma_f^* = 0$ wiedergegeben. Das kleine Bild in Abb. 3.14 zeigt die gemessene (Punkte) und berechnete (Linie) Resonanzkurve, d.h. die integrierte Intensität der ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Peaks als Funktion der Pump-Photonenenergie. Die gerechnete Kurve wurde

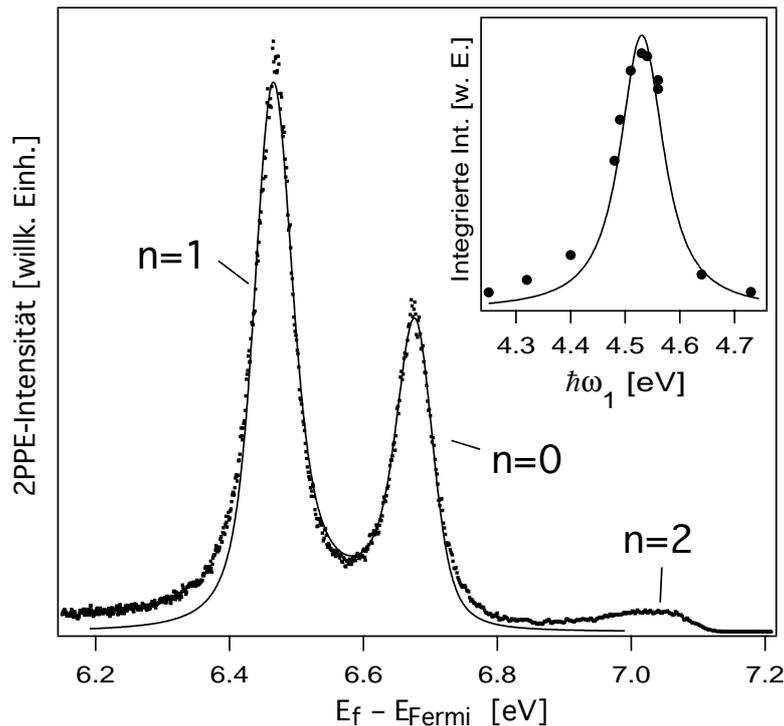


Abb. 3.14: Großes Bild: 2PPE-Spektrum von Cu(111) bei 25 K, $k_{\parallel} = 0$, $h\nu_{\text{Pump}} = 4.74$ eV, $h\nu_{\text{Probe}} = 2.37$ eV (Punkte). An den ($n = 0$)- und den ($n = 1$)-Peak wurde eine Funktion nach Gl. 3.39, gefaltet mit einer Gauß-Funktion mit 40 meV Halbwertsbreite, angepasst (durchgezogene Linie). Das gemessene Spektrum wird sehr gut durch die "reinen" Dephasierungs-Raten $\Gamma_i^* = 0.031/\text{fs}$, $\Gamma_k^* = 0.012/\text{fs}$ und $\Gamma_f^* = 0$ reproduziert, was darauf hinweist, dass der ($n = 0$)- und der ($n = 1$)-Peak auf denselben direkten Anregungsprozess zurückgehen. Kleines Bild: Gemessene und berechnete Resonanzkurve (integrierte Intensität des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Peaks als Funktion von $h\nu_{\text{Pump}}$.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

mit einer sech^2 -Funktion mit 23 meV Halbwertsbreite (Faktor 1.4 x minimale spektrale Breite eines 80 fs-Pulses, siehe Tab. 2.1) gefaltet. Auch hier wird die gemessene Kurve gut reproduziert. Zusammen mit der Polarisationsabhängigkeit des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Peaks zeigt die Übereinstimmung der gemessenen und gerechneten Spektren und Resonanzkurven, dass es sich bei der 2PPE vom ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Zustand um einen *einzig*en direkten Anregungsprozess handelt, der infolge der "reinen" Dephasierung zu einem Anfangs- und einem Zwischenzustandspeak führt.

Zur Illustration der Bedeutung der Dephasierung zeigt Abb. 3.15 noch einmal das gerechnete Spektrum aus Abb. 3.14 (ohne Faltung mit der Gauß-Funktion, durchgezogene Linie) zusammen mit einem gerechneten Spektrum *ohne* reine Dephasierung im ersten Anregungsschritt ($\Gamma_i^* = \Gamma_k^* = 0$, $\Gamma_f^* = 0.03/\text{fs}$, sonst gleiche Parameter, strich-punktierte Linie). Der Anfangszustandspeak ist bei beiden Spektren gleich, aber beim zweiten Spektrum erscheint kein Zwischenzustands-Peak. Die gestrichelte Linie zeigt das gerechnete Spektrum im Maximum der Resonanzkurve ($\Omega_{ik} = 0$, sonst gleiche Parameter wie erstes Spektrum). Neben der Resonanzüberhöhung ist eine deutliche Verschmälerung des Spektrums zu erkennen.

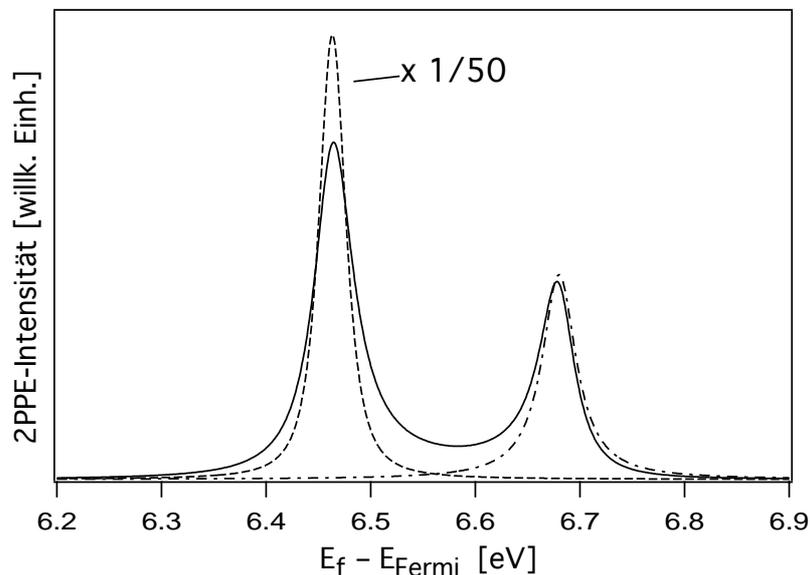


Abb. 3.15: Einfluss der "reinen" Dephasierung und der Resonanz zwischen der Pump-Photonenenergie und dem Übergang zwischen Anfangs- und Zwischenzustand, berechnet mit Gl. 3.39. Durchgezogene Linie: Gerechnetes Spektrum aus Abb. 3.14 ohne Faltung mit der Gauß-Funktion. Strich-punktierte Linie: Gleiche Parameter, bis auf $\Gamma_i^* = \Gamma_k^* = 0$, $\Gamma_f^* = 0.03/\text{fs}$. Ohne "reine" Dephasierung im ersten Anregungsschritt erscheint kein Zwischenzustands-Peak. Gepunktete Linie: Gleiche Parameter wie durchgezogene Linie, bis auf $\Omega_{ik} = 0$ (Resonanz). Neben einer starken Resonanzüberhöhung ist eine deutliche Verschmälerung des Peaks zu erkennen.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

Die optischen Bloch-Gleichungen (3.36) lassen sich numerisch auch für Femtosekunden-Pulse lösen. In [3.13, 3.38] wurde gezeigt, dass sich auch die zeitliche Entwicklung der Linienformen der ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Peaks auf der mit einer Xe-Monolage bedeckten Cu(111)-Oberfläche vollständig durch ein Drei-Niveau-System beschreiben lässt. Dabei wurde empirisch festgestellt, dass die Kreuzkorrelations-Kurve auf dem ($n = 0$)-Peak die (Intensitäts-) Kreuzkorrelations-Funktion K_{I_1, I_2} (Gl. 2.6) von Pump- und Probe-Puls wiedergibt, während die Kreuzkorrelations-Kurve auf dem ($n = 1$)-Peak annähernd proportional zur Faltung von K_{I_1, I_2} mit der Zerfallsfunktion

$$Z_{\Gamma_k}(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ e^{-\Gamma_k \cdot t} & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad 3.40$$

ist,¹ was dem physikalischen Bild entspricht, dass bei der Entstehung des ($n = 0$)-Peaks der (virtuelle) Zwischenzustand nur für unendlich kurze Zeit besetzt wird, während bei der Entstehung des ($n = 1$)-Peaks der ($n = 1$)-Zustand real besetzt wird und die Besetzung mit der Rate Γ_k zerfällt. Im Folgenden werden die Kreuzkorrelations-Kurven eines Drei-Niveau-Systems analytisch hergeleitet und mit den empirisch gefundenen Regeln verglichen.

Hierzu werden die monochromatischen elektrischen Felder $\vec{e}_1 \cdot e^{-i\omega_1 t}$ und $\vec{e}_2 \cdot e^{-i\omega_2 t}$ durch die Pulse

$$\begin{aligned} \vec{e}_1 A(t) &= \frac{\vec{e}_1}{\sqrt{2\pi}} \int \hat{A}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t} d\omega_1 \\ \vec{e}_2 B(t) &= \frac{\vec{e}_2}{\sqrt{2\pi}} \int \hat{B}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} d\omega_2 \end{aligned} \quad 3.41$$

ersetzt.² Die Lösung der optischen Bloch-Gleichungen in erster Ordnung (3.36) führt zu

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ff}(t) &= \frac{|M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{(2\pi)^2} \int d\omega_1 d\omega'_1 d\omega_2 d\omega'_2 \frac{\bar{\hat{A}}(\omega_1) \hat{A}(\omega'_1) \bar{\hat{B}}(\omega_2) \hat{B}(\omega'_2)}{(i\Omega_{ik} + G_{ik})(-i\Omega'_{ik} + G_{ik})} e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t} \\ &\cdot \left[\frac{1}{i\Omega_{if} + \Gamma_{if}^*} + \frac{2\Gamma_i^*}{(i\Omega_{if} + \Gamma_{if}^*) [i(\Omega_{if} - \Omega'_{ik}) + G_{kf}]} + \frac{2\Gamma_{ik}^*}{[i(\Omega_{ik} - \Omega'_{ik}) + \Gamma_k] [i(\Omega_{if} - \Omega'_{ik}) + G_{kf}]} \right] + \text{cc.} \end{aligned} \quad 3.42$$

wobei $\Omega_{ik} = \omega_{ik} + \omega_1$, $\Omega_{if} = \omega_{if} + \omega_1 + \omega_2$, $\Omega'_{if} = \omega_{if} + \omega'_1 + \omega'_2$ etc. nun Funktionen von ω_1 , ω'_1 , ω_2 und ω'_2 sind. Für physikalisch sinnvolle Pulse geht $\dot{\rho}_{ff}(t)$

¹Faltung und Kreuzkorrelationsfunktion sind vertauschbar: $K_{(f^*g),h} = (K_{f,h})^*g$.

²Das Zeichen ^ bezeichnet hier die Fourier-Rücktransformation.

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

für $t \rightarrow \pm\infty$ hinreichend schnell gegen 0. Das gemessene 2PPE-Spektrum ist dann proportional zu $T(E_f) \cdot W_{if}(E_f)$ (vergl. Gl. 3.39) mit

$$W_{if} := \tilde{\rho}_{ff}(\infty) = \int \dot{\tilde{\rho}}_{ff}(t) dt \quad 3.43$$

Da

$$\int e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t} dt = 2\pi \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2) \quad 3.44$$

können die Ersetzungen

$$\begin{aligned} \Omega'_{if} &= \Omega_{if} \\ \Omega_{if} - \Omega'_{ik} &= \Omega'_{kf} \\ \Omega'_{kf} - \Omega_{kf} &= \Omega_{ik} - \Omega'_{ik} = \omega_1 - \omega'_1 = \omega'_2 - \omega_2 \end{aligned} \quad 3.45$$

gemacht werden. Damit erhält man nach einigen Umformungen

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{ff}(\infty) &= \frac{|M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{2\pi^2} \int d\omega_1 d\omega'_1 d\omega_2 d\omega'_2 dt \bar{A}(\omega_1) \hat{A}(\omega'_1) \bar{B}(\omega_2) \hat{B}(\omega'_2) \cdot \\ &\cdot e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t} \left[\frac{\Gamma_f^*}{(i\Omega_{ik} + G_{ik})(-i\Omega'_{ik} + G_{ik})(\Omega_{if}^2 + \Gamma_{if}^{*2})} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2\Gamma_{ik}^* \Gamma_{kf}^* / [i(\omega_1 - \omega'_1) + \Gamma_k] + \Gamma_k^*}{(i\Omega_{ik} + G_{ik})(-i\Omega'_{ik} + G_{ik})(i\Omega'_{kf} + G_{kf})(-i\Omega_{kf} + G_{kf})} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Gamma_i^* + 4\Gamma_i^* \Gamma_f^* [\Gamma_i^* + \Gamma_k^* + \Gamma_f^* + \Gamma_k/2 + i(\omega_1 - \omega'_1)/2]}{(\Omega_{if}^2 + \Gamma_{if}^{*2})(i\Omega'_{kf} + G_{kf})(-i\Omega_{kf} + G_{kf})} \right] \quad 3.46 \end{aligned}$$

Die weitere Analyse soll auf den Fall beschränkt werden, dass der Anfangs- und der Zwischenzustands-Peak klar getrennt sind ($\Omega_{ik} \gg G_{kf} + \Gamma_{if}^*$). In der Nähe des Zwischenzustands-Peaks variiert der Lorentzterm $\Omega_{if}^2 + \Gamma_{if}^{*2}$ nur wenig mit E_f und man kann dort die Näherung

$$\Omega_{if} \equiv \Omega_{ik} \equiv \Omega'_{ik} \equiv \Omega_{ik,0} \quad 3.47$$

machen, wobei $\Omega_{ik,0}$ den Wert von Ω_{ik} für die Zentralfrequenz des Pump-Pulses bezeichnet. Das Spektrum in der Nähe des Zwischenzustands-Peaks (ohne den Untergrund vom Anfangszustandspeak) ist gegeben durch

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{ff}^{(\text{Zw.})}(\infty) &= \frac{|M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{2\pi^2} \int d\omega_1 d\omega'_1 d\omega_2 d\omega'_2 dt \bar{\hat{A}}(\omega_1) \hat{A}(\omega'_1) \bar{\hat{B}}(\omega_2) \hat{B}(\omega'_2) \cdot \\
&\cdot e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t} \left[\frac{2\Gamma_{ik}^* \Gamma_{kf}^* / [i(\omega_1 - \omega'_1) + \Gamma_k] + \Gamma_k^*}{(\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2)(i\Omega'_{kf} + G_{kf})(-i\Omega_{kf} + G_{kf})} + \right. \\
&\left. + \frac{\Gamma_i^* + 4\Gamma_i^* \Gamma_f^* [\Gamma_i^* + \Gamma_k^* + \Gamma_f^* + \Gamma_k/2 + i(\omega_1 - \omega'_1)/2] / (\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2)}{(\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2})(i\Omega'_{kf} + G_{kf})(-i\Omega_{kf} + G_{kf})} \right] \quad 3.48
\end{aligned}$$

Bei der Kreuzkorrelations-Messung wird das über E_f integrierte Signal des Peaks als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung gemessen. Mit

$$\int \frac{d\omega_f}{(i\Omega'_{kf} + G_{kf})(-i\Omega_{kf} + G_{kf})} = \frac{2\pi}{i(\omega_1 - \omega'_1) + 2G_{kf}} \quad 3.49$$

erhält man

$$\begin{aligned}
I^{(\text{Zw.})} &:= \int \tilde{\rho}_{ff}^{(\text{Zw.})}(\infty) d(\hbar\omega_f) \\
&= \frac{\hbar |M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{\pi(\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2)} \int d\omega_1 d\omega'_1 d\omega_2 d\omega'_2 dt \bar{\hat{A}}(\omega_1) \hat{A}(\omega'_1) \bar{\hat{B}}(\omega_2) \hat{B}(\omega'_2) \cdot e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t} \cdot \\
&\cdot \left(\frac{\Gamma_{ik}^*}{i(\omega_1 - \omega'_1) + \Gamma_k} + \frac{2\Gamma_i^* \Gamma_f^*}{\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2}} + \frac{\Gamma_i^* (G_{ik} + \Gamma_i^* - \Gamma_f^*) G_{kf}}{(\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2}) [i(\omega_1 - \omega'_1) + 2G_{kf}]} \right) \quad 3.50
\end{aligned}$$

Man macht sich dann zweimal die Regeln für die Fouriertransformation von Faltungen und Produkten zunutze, indem man zunächst über ω_1 und ω_2 integriert

$$\begin{aligned}
I^{(\text{Zw.})} &= \frac{2\hbar |M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2} \int d\tilde{\omega}_1 d\tilde{\omega}_2 dt \widehat{|A|^2}(\tilde{\omega}_1) \widehat{|B|^2}(\tilde{\omega}_2) \cdot e^{-i(\tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_2)t} \cdot \\
&\cdot \left(\frac{\Gamma_{ik}^*}{-i\tilde{\omega}_1 + \Gamma_k} + \frac{2\Gamma_i^* \Gamma_f^*}{\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2}} + \frac{\Gamma_i^* (G_{ik} + \Gamma_i^* - \Gamma_f^*) G_{kf}}{(\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2}) (-i\tilde{\omega}_1 + 2G_{kf})} \right) \quad 3.51
\end{aligned}$$

wobei $\bar{\hat{A}}(\omega_1) = \hat{A}(-\omega_1)$, $\bar{\hat{B}}(\omega_2) = \hat{B}(-\omega_2)$ ausgenutzt und $\tilde{\omega}_1 := \omega'_1 - \omega_1$, $\tilde{\omega}_2 := \omega'_2 - \omega_2$ gesetzt wurde, und anschließend das Integral über $\tilde{\omega}_1$ und $\tilde{\omega}_2$ ausführt

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

$$\begin{aligned}
 I^{(Zw.)} = & \frac{4\pi\hbar|M_{ik}|^2|M_{kf}|^2}{\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2} \int dt \left[\Gamma_{ik}^* (|A|^2 * Z_{\Gamma_k})(t) + \frac{2\Gamma_i^* \Gamma_f^*}{\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2}} |A|^2(t) + \right. \\
 & \left. + \frac{\Gamma_i^* (G_{ik} + \Gamma_i^* - \Gamma_f^*) G_{kf}}{\Omega_{ik,0}^2 + \Gamma_{if}^{*2}} (|A|^2 * Z_{2G_{kf}})(t) \right] \cdot |B|^2(t)
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

wobei die Z Zerfallsfunktionen nach Gl. 3.40 bezeichnen. Das gemessene Kreuzkorrelations-Signal entspricht $I^{(Zw.)}$ als Funktion der (implizit in $B(t)$ enthaltenen) Pump-Probe-Verzögerung. Es setzt sich aus drei Beiträgen zusammen, die den drei Summanden in der eckigen Klammer in Gl. 3.52 entsprechen: der erste Beitrag ist proportional zur Faltung der Kreuzkorrelations-Funktion K_{I_1, I_2} von Pump- und Probe-Puls (-Intensitäten) und der Zerfallsfunktion mit der Rate Γ_k , der zweite ist proportional zu K_{I_1, I_2} , und der dritte ist proportional zur Faltung von K_{I_1, I_2} und der Zerfallsfunktion mit der Rate $2G_{kf}$. Von diesen drei Beiträgen entspricht der erste der physikalischen Intuition. Da der zweite und der dritte Term einen zusätzlichen Lorentz-Term im Nenner haben, können sie vernachlässigt werden, wenn der Anfangs- und der Zwischenzustands-Peak ausreichend weit getrennt sind.

Entsprechend erhält man für die Kreuzkorrelations-Kurve des Anfangszustands-Peaks

$$\begin{aligned}
 I^{(Anf.)} = & \frac{\hbar|M_{ik}|^2|M_{kf}|^2}{\Gamma_{if}^*} \int d\tilde{\omega}_1 d\tilde{\omega}_2 dt \widehat{|A|^2}(\tilde{\omega}_1) \widehat{|B|^2}(\tilde{\omega}_2) \cdot e^{-i(\tilde{\omega}_1 + \tilde{\omega}_2)t} \\
 & \cdot \left[\frac{\Gamma_f^*}{\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2} + \frac{\Gamma_i^* + 4\Gamma_i^* \Gamma_f^* (\Gamma_i^* + \Gamma_k^* + \Gamma_f^* + \Gamma_k/2 - \tilde{\omega}_1/2)}{(\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2)} \right] \\
 = & \frac{2\pi\hbar|M_{ik}|^2|M_{kf}|^2}{\Gamma_{if}^*} \int dt \left[\left(\frac{\Gamma_f^*}{\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2} + \frac{\Gamma_i^*}{\Omega_{ik,0}^2 + G_{kf}^2} + \frac{4\Gamma_i^* \Gamma_f^* (\Gamma_i^* + \Gamma_k^* + \Gamma_f^* + \Gamma_k/2)}{(\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2)(\Omega_{ik,0}^2 + G_{kf}^2)} \right) \cdot |A|^2(t) + \right. \\
 & \left. + \frac{4i\Gamma_i^* \Gamma_f^*/2}{(\Omega_{ik,0}^2 + G_{ik}^2)(\Omega_{ik,0}^2 + G_{kf}^2)} \cdot \frac{d|A|^2}{dt}(t) \right] \cdot |B|^2(t)
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

Der erste Summand in der eckigen Klammer entspricht einem Kreuzkorrelations-Signal, das proportional zu K_{I_1, I_2} ist, wie es der physikalischen Intui-

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

tion entspricht. Der zweite Term in der eckigen Klammer, der die Ableitung der zeitlichen Intensitätsverteilung des Pump-Pulses enthält, ist wegen der zwei Lorentz-Terme im Nenner bei genügend großem Abstand zwischen Anfangs- und Zwischenzustands-Peak zu vernachlässigen. Bei dem System des ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Zustands auf Cu(111) ist darüber hinaus $\Gamma_f^* \approx 0$, wie aus den Linienformen der Peaks hervorgeht (s.o.), so dass hier der zweite Term verschwindet und die Kreuzkorrelations-Kurve auf dem ($n = 0$)-Peak tatsächlich exakt die Kreuzkorrelations-Funktion von Pump- und Probe-Puls wiedergibt. Voraussetzung ist lediglich, dass der ($n = 0$)-Peak klar vom ($n = 1$)-Peak getrennt ist.

Unabhängig von allen Näherungen ist das Zeitverhalten sehr einfach, sobald Pump- und Probe-Puls zeitlich vollständig getrennt sind. Dann fällt der Anregungspfad $\tilde{\rho}_{ii} \rightarrow \tilde{\rho}_{ik} \rightarrow \tilde{\rho}_{if} \rightarrow \tilde{\rho}_{kf} \rightarrow \tilde{\rho}_{ff}$ weg und nur der Pfad $\tilde{\rho}_{ii} \rightarrow \tilde{\rho}_{ik} \rightarrow \tilde{\rho}_{kk} \rightarrow \tilde{\rho}_{kf} \rightarrow \tilde{\rho}_{ff}$ bleibt übrig (vergl. Gl. 3.36). Das Spektrum besteht dann nur aus einem Zwischenzustands-Peak. $\tilde{\rho}_{kk}$ wird nach dem Ende des Pump-Pulses nicht mehr weiter bevölkert, sondern zerfällt exponentiell mit Γ_k . Daraus folgt, dass die Kreuzkorrelations-Kurve proportional zu $e^{-\Gamma_k \tau}$ ist (wobei τ die Pump-Probe-Verzögerungszeit ist) und sich die Linienform nicht mehr mit τ ändert. Dies gilt auch, wenn $|k\rangle$ indirekt bevölkert wird; Voraussetzung ist lediglich, dass die Bevölkerung von $|k\rangle$ abgeschlossen ist, bevor der Probe-Puls einsetzt. Umgekehrt signalisiert bei zeitlich nicht mehr überlappenden Pump- und Probe-Pulsen eine Abweichung vom $e^{-\Gamma_k \tau}$ -Verhalten oder eine Veränderung der Linienform mit τ die Beteiligung sekundärer Streuprozesse nach dem Ende des Pump-Pulses, eine inhomogene Verbreiterung von $|k\rangle$ oder eine Kopplung von $|k\rangle$ an andere Freiheitsgrade (beispielsweise Kernkoordinaten, wenn $|k\rangle$ eine Molekül-Resonanz ist).

Als nächstes werden die Fälle der direkten Anregung in Systemen mit mehreren Zwischenzuständen und mit einem Kontinuum von Anfangszuständen behandelt. Hier wird nur der Fall ohne "reine" Dephasierung zwischen Anfangs- und Zwischenzuständen diskutiert, d.h. $\Gamma_i^* = \Gamma_k^* = 0 \forall i, k$. Bei einem einzigen Anfangszustand $|i\rangle$ und mehreren untereinander nicht gekoppelten Zwischenzuständen $|k\rangle$ (wobei k nun eine Index-Variable ist) erweitern sich die optischen Bloch-Gleichungen (3.36) zu

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

$$\tilde{\rho}_{ii} \equiv 1$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{ik} = iM_{ik} \cdot e^{i\Omega_{ik}t} \cdot \tilde{\rho}_{ii} - \frac{\Gamma_k}{2} \tilde{\rho}_{ik}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{if} = i \sum_k M_{kf} \cdot e^{i\Omega_{kf}t} \cdot \tilde{\rho}_{ik} - \Gamma_f^* \tilde{\rho}_{if}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{kk'} = -i\bar{M}_{ik} \cdot e^{-i\Omega_{ik}t} \cdot \tilde{\rho}_{ik'} + iM_{ik'} \cdot e^{i\Omega_{ik'}t} \cdot \tilde{\rho}_{ik} - \frac{\Gamma_k + \Gamma_{k'}}{2} \tilde{\rho}_{kk'}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{kf} = i \sum_{k'} M_{k'f} \cdot e^{i\Omega_{k'f}t} \cdot \tilde{\rho}_{kk'} - i\bar{M}_{ik} \cdot e^{-i\Omega_{ik}t} \cdot \tilde{\rho}_{if} - \left(\frac{\Gamma_k}{2} + \Gamma_f^* \right) \tilde{\rho}_{kf} \quad 3.54$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{ff} = \left[-i \sum_k \bar{M}_{kf} \cdot e^{-i\Omega_{kf}t} \cdot \tilde{\rho}_{kf} \right] + cc.$$

Man erhält mit monochromatischem Dauerstrich-Licht (Gl. 3.29)

$$W_{if}(\hbar\omega_f) = \dot{\tilde{\rho}}_{ff} = \frac{1}{8\hbar^4} \left| \sum_k \frac{(\bar{\mu}_{ik} \cdot \bar{e}_1)(\bar{\mu}_{kf} \cdot \bar{e}_2)}{\Gamma_k/2 - i(\omega_k - \omega_i - \omega_1)} \right|^2 \frac{\Gamma_f^*}{\Gamma_f^{*2} + (\omega_i - \omega_f + \omega_1 + \omega_2)^2} \quad 3.55$$

Unter der Voraussetzung, dass die $\bar{\mu}_{kf}$ und Γ_f^* unabhängig von E_f sind, liegt die E_f -Abhängigkeit in Gl. 3.55 nur im zweiten Lorentz-Term. Ohne "reine" Dephasierung im ersten Anregungsschritt besteht demnach das Spektrum auch bei mehreren Zwischenzuständen nur aus einem Lorentz-förmigen Anfangszustands-Peak mit der Halbwertsbreite $2\hbar\Gamma_f^*$. Dies ist letztlich eine Folge der Energie-Erhaltung. Gl. 3.55 zeigt auch, dass die Beiträge verschiedener Zwischenzustände zur Übergangsrate von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ interferieren.

Bei mehreren untereinander nicht wechselwirkenden Anfangszuständen $|i\rangle$ (wobei auch i nun eine Index-Variable ist) addieren sich die Übergangsraten der einzelnen $|i\rangle$ zum gemessenen 2PPE-Spektrum

$$I_{2PPE}(\hbar\omega_f) \propto T(\hbar\omega_f) \cdot W(\hbar\omega_f) = T(\hbar\omega_f) \cdot \sum_i W_{if}(\hbar\omega_f) \quad 3.56$$

Einen besonders einfachen Fall stellt ein Kontinuum von Anfangszuständen mit einer konstanten Zustandsdichte D_i dar, bei dem die Dipol-Matrixelemente $\bar{\mu}_{ik}$ jeweils für alle $|i\rangle$ gleich sind. Wenn die Zwischenzustands-Energien weit genug unterhalb der maximal erreichbaren Energie $E_F + \hbar\omega_1$ liegen, kann man $W_{if}(\hbar\omega_f)$ (Gl. 3.55 für $\Gamma_i^* = \Gamma_k^* = 0$) über $\hbar\omega_i$ von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren und erhält

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

$$W(\hbar\omega_f) = \frac{D_i}{8\hbar^3} \int \left| \sum_k \frac{(\bar{\mu}_{ik} \cdot \bar{e}_1)(\bar{\mu}_{kf} \cdot \bar{e}_2)}{\Gamma_k/2 - i(\Omega_{kf} - \omega)} \right|^2 \cdot \frac{\Gamma_f^*}{\Gamma_f^{*2} + \omega^2} d\omega \quad 3.57$$

wobei die Substitution $\omega = \omega_i - \omega_f + \omega_1 + \omega_2$ gemacht wurde. Das Spektrum besteht aus interferierenden Lorentz-förmigen Zwischenzustands-Peaks mit Halbwertsbreiten $\hbar\Gamma_k$, gefaltet mit einer Lorentz-Kurve der Halbwertsbreite $2\hbar\Gamma_f^*$. Wenn $\Gamma_f^* \ll \Gamma_k \forall k$, reduziert sich Gl. 3.57 zu

$$W(\hbar\omega_f) = \frac{\pi D_i}{8\hbar^3} \left| \sum_k \frac{(\bar{\mu}_{ik} \cdot \bar{e}_1)(\bar{\mu}_{kf} \cdot \bar{e}_2)}{\Gamma_k/2 - i\Omega_{kf}} \right|^2 \quad 3.58$$

Wenn die einzelnen Zwischenzustands-Peaks klar getrennt sind, erhält man die Zeitabhängigkeit des 2PPE-Signals eines einzelnen Zwischenzustands-Peaks, indem man Gl. 3.46 mit $\Gamma_i^* = \Gamma_k^* = 0$ über $\hbar\omega_i$ und $\hbar\omega_f$ integriert. Man erhält

$$\begin{aligned} I^{(k)} &= \hbar^2 D_i \frac{|M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2}{2\pi^2} \int d\omega_i d\omega_f d\omega_1 d\omega'_1 d\omega_2 d\omega'_2 dt \bar{A}(\omega_1) \hat{A}(\omega'_1) \bar{B}(\omega_2) \hat{B}(\omega'_2) \cdot \\ &\quad \cdot e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t} \cdot \frac{\Gamma_f^*}{(i\Omega_{ik} + G_{ik})(-i\Omega'_{ik} + G_{ik})(\Omega_{if}^2 + \Gamma_{if}^{*2})} \\ &= \hbar^2 D_i |M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2 \int d\omega_1 d\omega'_1 d\omega_2 d\omega'_2 dt \frac{\bar{A}(\omega_1) \dots \hat{B}(\omega'_2) \cdot e^{i(\omega_1 + \omega_2 - \omega'_1 - \omega'_2)t}}{i(\omega_1 - \omega'_1) + \Gamma_k} \\ &= 4\pi^2 \hbar^2 D_i |M_{ik}|^2 |M_{kf}|^2 \int dt (|A|^2 * Z_{\Gamma_k})(t) \cdot |B|^2(t) \end{aligned} \quad 3.59$$

Die Kreuzkorrelations-Kurve ist proportional zur Faltung der Kreuzkorrelations-Funktion K_{I_1, I_2} von Pump- und Probe-Puls mit einer Zerfallsfunktion der Rate Γ_k , wie in Analogie zu Fermis goldener Regel [3.21] zu erwarten war.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass ein Zwischenzustands-Peak durch direkte Anregung auf drei Arten zustande kommen kann: (i.) durch Anregung von einem diskreten Anfangszustand, wenn der Übergang von diesem in Resonanz mit der Pump-Photonenenergie ist, (ii.) durch nicht-resonante Anregung von einem diskreten Anfangszustand mit Hilfe von "reiner" Dephasierung im ersten Anregungsschritt und (iii.) durch Anregung aus einem Kontinuum von Anfangszuständen, wobei "reine" Dephasierung nicht

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

notwendig ist. Für (ii.) (bei genügend großem Abstand zwischen Anfangs- und Zwischenzustands-Peak) und (iii.) (mit $\Gamma_i^* = \Gamma_k^* = 0$) wurde gezeigt, dass die Kreuzkorrelations-Kurve des Zwischenzustands-Peaks proportional zur Faltung der Intensitäts-Kreuzkorrelations-Funktion K_{I_1, I_2} von Pump- und Probe-Puls und der Zerfallsfunktion mit der inversen Lebensdauer Γ_k des Zwischenzustands ist, wie intuitiv zu erwarten ist. Ein Anfangszustands-Peak entsteht bei Vorliegen eines diskreten Anfangszustands. Bei genügend großem Abstand von der Position des Zwischenzustands-Peaks ist seine Kreuzkorrelations-Kurve proportional zu K_{I_1, I_2} . Falls mehrere Zwischenzustände zum Anfangszustands-Peak beitragen, interferieren deren Beiträge. Wenn Pump- und Probe-Puls zeitlich nicht überlappen, erscheint in jedem Fall (höchstens) ein Zwischenzustands-Peak, der mit Γ_k zerfällt.

Zuletzt soll noch das Produkt $T(E_f)$ aus der Zustandsdichte der Endzustände und der Transmissionsfunktion des Flugzeitspektrometers diskutiert werden (siehe Gl. 3.39). Dabei wird zunächst angenommen, dass die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer abgeglichen wird (siehe Abschnitt 2.4.5) und der Raum zwischen der Probe und der Eintrittsöffnung des Spektrometers feldfrei ist. Dann werden alle Elektronen nachgewiesen, die innerhalb des durch die Winkelauflösung von $\pm 3.8^\circ$ gegebenen Raumwinkels $\Delta\Omega$ emittiert werden. $T(E_f)$ ist proportional zu der Zahl der elektronischen Vakuum-Zustände, die innerhalb von $\Delta\Omega$ und in dem infinitesimalen Energieintervall $[E_f, E_f + dE_f]$ liegen. Da die Dichte der elektronischen Vakuum-Zustände im k -Raum konstant ist, gilt

$$T(E_f) \propto \Delta\Omega \cdot k_f^2 \cdot \left. \frac{1}{dE/dk} \right|_{k_f} \quad 3.60(a)$$

mit

$$k_f = \frac{\sqrt{2 m_e \cdot E_{\text{kin}}}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 m_e (E_f - E_{\text{Vak}})}}{\hbar} \quad 3.60(b)$$

und

$$\left. \frac{dE}{dk} \right|_{k_f} = \frac{\hbar^2 k_f}{m_e} \quad 3.60(c)$$

Somit ist

$$T(E_f) \propto \Delta\Omega \cdot k_f \propto \Delta\Omega \cdot \sqrt{E_{\text{kin}}} = \Delta\Omega \cdot \sqrt{E_f - E_{\text{Vak}}} \quad 3.61$$

3.2.3. Analyt. Beschreibung des dir. 2PPE-Prozesses, opt. Bloch-Gleichungen

Wenn die Probe auf negatives Potential ($U_{\text{Bias}} < -\Delta\Phi/e$) gelegt wird und die Elektronen zum Spektrometer hin beschleunigt werden, vergrößert sich der Nachweiswinkel für alle Energien E_f , für die niederenergetischen Elektronen jedoch stärker als für die hochenergetischen. Der Beitrag der niederenergetischen Elektronen zum gemessenen Spektrum wächst demnach an. Umgekehrt führt ein positives Probenpotential ($U_{\text{Bias}} > -\Delta\Phi/e$) dazu, dass der Beitrag der niederenergetischen Elektronen abnimmt.

Sofern die untersuchten Peaks nicht direkt an der sekundären Kante oder der Untergrenze des vom Spektrometer nachgewiesenen Energiebereichs liegen, ist $T(E_f)$ eine langsam variierende Funktion und kann bei der Diskussion des Spektrums vernachlässigt werden, wie oben auch geschehen ist. Dies kann sich ändern, wenn sich ein Adsorbat auf der Oberfläche befindet, das einen unbesetzten Zustand oberhalb von E_{Vak} im Bereich der 2PPE-Endzustände hat. In diesem Fall erhöht sich die Zustandsdichte an der Oberfläche, und es kommt zu einem Endzustands-Peak, der von einem Anfangs- oder Zwischenzustands-Peak dadurch zu unterscheiden ist, dass seine energetische Position nicht mit der Pump- oder Probe-Photonenenergie variiert. Ein solcher Endzustands-Peak zeigt sich beispielsweise auf der Benzol-Doppellage (Kap. 7).

Literatur

- [3.1] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *J. Phys. C* 11 (1978) 2065.
- [3.2] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *Prog. Surf. Sci.* 32 (1990) 111.
- [3.3] T. Fauster und W. Steinmann, in: *Electromagnetic Waves: Recent Development in Research*, Hrsg. P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995) Bd. 2, *Photonic Probes of Surfaces*, S. 347.
- [3.4] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3549.
- [3.5] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1975).
- [3.6] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1995).
- [3.7] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid state physics* (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
- [3.8] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).
- [3.9] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, *Surf. Sci.* 336 (1995) 113.
- [3.10] J. A. Knapp, F. J. Himpsel, A. R. Williams und D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 2844.

3. 2PPE von Oberflächenzuständen auf Cu(111)

- [3.11] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88-91 (1998) 577.
- [3.12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg. D. R. Lide und H. P. R. Frederikse (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [3.13] E. Knoesel, Dissertation, Freie Universität Berlin (1997).
- [3.14] A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf und G. Ertl, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 615.
- [3.15] T.-C. Chiang, G. Kaindl und T. Mandel, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 695.
- [3.16] F. J. Himpsel und J. E. Ortega, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9719.
- [3.17] M. Wolf, E. Knoesel und T. Hertel, *Phys. Rev. B* 54 (1996) R5295 .
- [3.18] D. Pines und P. Nozieres, *The theory of quantum liquids*, Bd. 1: *Normal Fermi liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [3.19] E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 12812.
- [3.20] E. V. Chulkov, I. Sarria, V. M. Silkin, J. M. Pitarke und P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4947.
- [3.21] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1990).
- [3.22] P. J. Jennings, R. O. Jones und M. Weinert, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 6113.
- [3.23] R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14807.
- [3.24] S. D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 526.
- [3.25] X.-Y. Zhu, J. M. White, M. Wolf, E. Hasselbrink und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* 176 (1991) 459.
- [3.26] L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King und R. R. Cavanagh, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 423.
- [3.27] J. D. E. McIntyre, in: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Hrsg. P. Delahay und C. W. Tobias (Wiley, New York, 1973) Bd. 9, S. 61.
- [3.28] *Physik Daten*, Bd. 18, Hrsg. H. Behrens und G. Ebel (Fachinformationszentrum, Karlsruhe, 1981).
- [3.29] P. J. Feibelman, *Progr. Surf. Sci.* 12 (1982) 287.
- [3.30] E. W. Plummer und W. Eberhardt, *Adv. Chem. Phys.* 49 (1982) 533.
- [3.31] R. Raval, S. F. Parker, M. E. Pemble, P. Hollins, J. Prichard und M. A. Chesters, *Surf. Sci.* 203 (1988) 353.
- [3.32] T. Hertel, E. Knoesel, E. Hasselbrink, M. Wolf und G. Ertl, *Surf. Sci.* 317 (1994) L1147.
- [3.33] E. Knoesel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995) 409.

3. 2PPE von Oberflächenzuständen auf Cu(111)

- [3.34] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2004.
- [3.35] E. Knoesel, D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf, H. Over, G. Ertl, L. Bartels, T. Klamrot und P. Saalfrank (unveröffentlicht).
- [3.36] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel und D. Velic, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 5926.
- [3.37] V. S. Letokhov und V. P. Chebotayev, *Nonlinear Laser Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1977).
- [3.38] T. Hertel, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *J. Vac. Soc. Technol. A* 15 (1997) 1503.
- [3.39] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum Press, New York, 1981).
- [3.40] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, New York, 1983).