

# Geräteliste

Im Folgenden sind die in den Versuchsaufbauten verwendeten apparativen Komponenten aufgeführt. Standard-Laborgeräte (Multimeter, Oszilloskope etc.) und im Eigenbau hergestellte Geräte sind nicht aufgeführt.

## 2PPE-Experiment

### Optischer Aufbau

- Pump-Laser Oszillator: Coherent, Verdi V5, Vanadate Diodenlaser
- Pump-Laser Verstärker: Coherent, Verdi V10, Vanadate Diodenlaser
- Ti:Saphir-Oszillator: Coherent, Mira SEED BRF
- Regenerativer Verstärker: Coherent, RegA 9050
- Expander-Kompressor: Coherent, EC 9150
- Optisch-Parametrischer Verstärker für 760-460 nm: Coherent, OPA 9450
- Optisch-Parametrischer Verstärker für 1050-1600 nm: Coherent, OPA 9850
- optische Verzögerung: Physik Instrumente, MI505
- IR-Spektrometer: APE Berlin, Wavescan
- Autokorrelator: APE Berlin,  $\tau$ 5050 BASIC
- Leistungs-Messgerät: Melles-Griot 13PEM001/J
- Strahlprofil-Kamera: DMK 21F04,  $640 \times 480$  Pixel, 8 Bit monochrom, The Imaging Source
- Gitterspektrometer: B & M; Diodenzeile: Hamamatsu, C4350
- Gitter-Monochromator: LOT-Oriel MS 260i, mit Gitter 300 l/mm und 1200 l/mm und Detektor-CCD: ANDOR

## UHV-System

- UHV-Kammer und Manipulator: Vakuum-Anlagen-Bau, Spezifikation 1.4335
- Turbomolekular-Drag-Pumpe (Präp.-Kammer): Pfeiffer TMU 521UP, Saugvermögen  $N_2$ : 500 l/s
- Drag-Pumpe (Vorpumpe): Balzers TPD 020, Saugvermögen  $N_2$ : 15 l/s
- Membranpumpe(Vorpumpe): Balzers TPC 015, Saugvermögen 3.6 m<sup>3</sup>/h
- Ionen-Getter Pumpe (Spektrometer-Kammer): Riber PEG 2000 S
- Turbomolekular-Pumpe (Magazin): Pfeiffer TPD 240, Saugvermögen  $N_2$ : 240 l/s
- Ionisations-Messröhre: Varian UHV-24, MultiGauge-Controller
- Pirani Messröhre: Balzers, TPR 010
- Kaltkathoden-Messröhre: Balzers, IKR 020
- Heliumverdampferkryostat: Cryo-Vac KONTI
- Quadrupol-Massenspektrometer: Spectra Satellite LM61
- Quarz-Waage: Inficon Deposition Monitor XTM/2
- Pyrometer: Impac IS 5, 800 – 2500°C bzw. 650 – 1800°C
- Auger Elektronen-Kanone: Vacuum Generators, LEG 63
- Auger Elektronen-Analysator: Vacuum Generators, CLAM 2
- LEED: Specs ErLEED 150, 3 Gitter Optik mit 100 mm z-Verschub und Th/Ir Filament
- Sputter-Kanone: Specs
- Leck-Ventil: Varian Variable Leak Valve 951-5106
- Metall-Verdampfer: Omikron UHV-Evaporator EFM3
- Netzgrät zum Heizen der Si-Proben: EPS, EPA-250-16A
- Elektronische Eis-Referenz für Typ-C Thermoelement: Newport Omega MCJ-C

---

## **Datenaufnahme**

- Messrechner: Dual-Pentium III
- Multifunktions-Messkarte: National Instruments, PCI-16 MIO E-1
- GPIB Karte: National Instruments, PCI-GPIB
- Software: NI-LabVIEW 6.1, NI-DAQ 6.1.1, NI-488.2M
- Verzögerungsstrecke: DC-Motor Controller, Physik Instrumente, C-844
- Digital-Multimeter zum Einlesen der Thermospannung: Keithley DMM2000

## **Elektronik zur Flugzeitmessung, alte Version bis Mitte 2001**

- MCP-Signal: Fast-Timing Preamplifier, Ortec VT 120A
- Stop-Pulse: Pico-Timing Discriminator, Ortec Modell 9307
- Start-Pulse: 100 MHz Discriminator, Ortec Modell 436
- Time-to-Amplitude Converter/Single Channel Analyzer, Ortec Modell 567
- Multifunktions-Messkarte: National Instruments, PCI-16 MIO E-4
- Modular System Bin, Ortec Modell 4001C
- Log/Lin Ratemeter, Ortec Modell 449

## **Elektronik zur Flugzeitmessung, neue Version**

- MCP-Signal: Fast-Timing Preamplifier Ortec VT 120A
- Stop-Pulse: Pico-Timing Discriminator, Ortec Modell 9307
- Start-Pulse: 100 MHz Discriminator, Modell 436
- MultiChannel-Scaler: FastCom-Tec Oberhachingen P7887
- Modular System Bin, Ortec Modell 4001C
- Log/Lin Ratemeter, Ortec Modell 449



# A Elektron-Phonon-Kopplung

In diesem Abschnitt soll Gl. 1.32 eingeführt werden. Der Text folgt im wesentlichen der Darstellung in [Mad78, Hoh98]. Die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen (Phononen) kann beschrieben werden, indem man annimmt, dass das Elektron dem Potential der schwingenden Atomrümpfe ausgesetzt ist [Mad78, S. 178]. In der Born-Oppenheimer Näherung, d. h. unter der Annahme, dass das Gitter quasistatisch bezüglich der Elektronenbewegung ist, lautet der Hamilton-Operator für Elektronen und Gitter (Rümpfe oder Ionen):

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i,\alpha} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{\text{ion-ion}} \quad (\text{A.1})$$

Die ersten beiden Terme sind die kinetische Energie der Elektronen und Ionen-Rümpfe, der dritte Term repräsentiert die potentielle Energie der Elektronen  $i$  am Ort  $\mathbf{r}_i$  im Potential  $V$  des Rumpfes  $\alpha$  am Ort  $\mathbf{R}_\alpha$ . Der vierte und fünfte Term stehen für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Rumpf-Rumpf-Wechselwirkung. Die Gitterschwingungen werden als zeitabhängige Ortsvariation  $\delta\mathbf{R}_\alpha$  der Atomposition um ihre Ruhelage  $\mathbf{R}_{\alpha,0}$  beschrieben. Für kleine Auslenkungen  $\delta\mathbf{R}_\alpha(t)$  der Rümpfe lässt sich das Potential in Gl. A.1 in eine Taylor-Reihe entwickeln, wobei die ersten beiden Term sind:

$$V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0} - \delta\mathbf{R}_\alpha) = V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}) - \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}). \quad (\text{A.2})$$

Dabei macht man die Annahme, dass die Elektron-Gitter-Wechselwirkung nur vom Abstand des Elektrons vom Rumpf abhängt und dass das Rumpfpotential  $V$  instantan dem Rumpf folgt.<sup>1</sup> Die Auslenkungen  $\delta\mathbf{R}_\alpha(t)$  können mit Hilfe ihrer Normalmoden mit Wellenvektor  $\mathbf{q}$  und Amplitude  $Q_{\mathbf{q}}$  ausgedrückt werden:

$$\delta\mathbf{R}_\alpha = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q}} \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha}. \quad (\text{A.3})$$

Die Schwingungsquanten nennt man Phononen, ihr Wellenvektor ist  $\mathbf{q}$  und ihr Polarisationsvektor ist  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ . Der Hamilton-Operator lautet dann:

$$\hat{H} = \left[ \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i,\alpha} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}) \right] + \sum_{i,\alpha,\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} \cdot \nabla V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}) + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{\text{ion-ion}}. \quad (\text{A.4})$$

Die beiden Terme in eckigen Klammern stellen gerade den Hamilton-Operator für Bloch-Elektronen dar, während der dritte Term die Wechselwirkung  $\hat{H}_{\text{el-ph}}$  von Bloch-Elektronen mit Phononen darstellt.

---

<sup>1</sup>Nordheim's rigid ion model

Das Elektron-Phonon-Matrixelement lässt sich dann berechnen [Ash76]:

$$|M_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 = |\langle \mathbf{k}' | \widehat{H}_{\text{el-ph}} | \mathbf{k} \rangle|^2 \propto \hbar\omega_{\mathbf{q}}, \quad (\text{A.5})$$

wobei die letzte Beziehung für kleine Wellenvektoren  $\mathbf{q} \ll \mathbf{k}_F$  gilt. Für akustische Phononen ist das Matrixelement dann proportional zum Wellenvektor  $\mathbf{q}$  des Phonons, d. h. bei der Elektron-Phonon-Streuung sind Streueignisse mit großem Impulsübertrag auf das Elektron bevorzugt. Dies ist von großer Bedeutung für Transportphänomene, für die die Richtungsänderung der Elektronenbewegung und nicht der Energieübertrag wichtig ist. Die Energietransferrate pro Volumen vom Elektronen- ins Phononensystem ist gegeben durch

$$\left[ \frac{dU}{dt} \right]_{\text{e-ph}} = - \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left[ \frac{\partial n_{\mathbf{q}}}{\partial t} \right]_{\text{e-ph}}. \quad (\text{A.6})$$

Für die Änderung der Phononen-Besetzungszahl  $n_{\mathbf{q}}$  ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie ein Ausdruck analog zu Fermis Goldener Regel:

$$\left[ \frac{\partial n_{\mathbf{q}}}{\partial t} \right]_{\text{e-ph}} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}' W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cdot \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \times [(n_{\mathbf{q}} + 1) \cdot f_{\mathbf{k}'} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}}) - n_{\mathbf{q}} \cdot f_{\mathbf{k}} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}'})]. \quad (\text{A.7})$$

Hierbei sind  $f_{\mathbf{k}}$  die Besetzungszahlen der Elektronen und  $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron vom Zustand  $|\mathbf{k}\rangle$  in den Zustand  $|\mathbf{k}'\rangle$  unter Absorption bzw. Emission eines Phonons  $\mathbf{q}$  streut. Die  $\delta$ -Funktion in Gl. A.6 sorgt für die Energieerhaltung. Der erste Term in der eckigen Klammer steht für die Emission eines Phonons, der zweite Term für die Absorption.

Von den Elektronen und Phononen wird angenommen, dass sie thermalisiert sind, d. h. ihre Verteilungsfunktion ist die Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Verteilung:

$$f_{\mathbf{k}} = (e^{(E_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T_{\text{el}}} + 1)^{-1} \quad (\text{A.8})$$

$$n_{\mathbf{q}} = (e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T_{\text{ph}}} - 1)^{-1}. \quad (\text{A.9})$$

Des weiteren wird angenommen, dass nur longitudinale Phononen an die Elektronen koppeln und dass deren Phononen-Dispersionsrelation mit dem Debye-Modell beschrieben werden kann. Es ist also  $\omega_{\mathbf{q}} = c_{\text{q}}q$  mit einer Abschneidefrequenz  $\omega_D$  und einer Debye-Temperatur  $\theta_D$ , die durch  $k_B\theta_D = \hbar\omega_D$  verknüpft sind. Unter diesen Annahmen erhält man für die Transferrate [Kag57, Gro95]:

$$\left[ \frac{dU}{dt} \right]_{\text{e-ph}} = H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = f(T_{\text{el}}) - f(T_{\text{ph}}) \quad (\text{A.10})$$

$$f(T) = 4g_{\infty}\theta_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx. \quad (\text{A.11})$$

Die Energietransferrate kann also als Funktion der Elektronen- und Gittertemperatur geschrieben werden, wobei jeweils die Relation zur Debye-Temperatur  $\theta_D$  wichtig ist. Häufig wird in der Literatur die Näherung [Kag57]

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g_{\infty} \cdot (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (\text{A.12})$$

---

verwendet, die nur im Grenzfall  $T_{\text{ph}} > \theta_{\text{D}}$  und  $T_{\text{el}} - T_{\text{ph}} < T_{\text{ph}}$ , also für schwache Anregungsbedingungen, gilt. Da insbesondere in Ruthenium  $\theta_{\text{D}} = 404$  K [Sch81], wird in dieser Arbeit ausschließlich mit Gl. A.10 gerechnet.<sup>2</sup> Bezüglich der Abweichungen zwischen Gl. A.10 und A.12 wird auf die ausführliche Diskussion in [Hoh98, Den99] verwiesen.

In [Eig03] wurde gezeigt, dass für Oberflächenzustände die Born-Oppenheimer Näherung und die Aufspaltung der Hamilton-Operators in statischen und Wechselwirkungsteil gemäß Gl. A.4 zu unphysikalischen Resultaten führt (denn das Matrixelement divergiert für  $q \rightarrow 0$ ). Im dreidimensionalen Fall, also für Volumenzustände, existiert das Problem jedoch nicht.

---

<sup>2</sup>In [Bon00, Hoh00] wird fälschlicherweise mit  $\theta_{\text{D,Ru}} = 600$  K gerechnet, was jedoch nur bei tiefen Temperaturen  $T < 10$  K gilt. Dies hat jedoch keine signifikante Auswirkung auf die dort beschriebenen relativen Änderungen, wohl aber auf den absoluten Wert des Energietransfers, wie er in dieser Arbeit betrachtet wird.





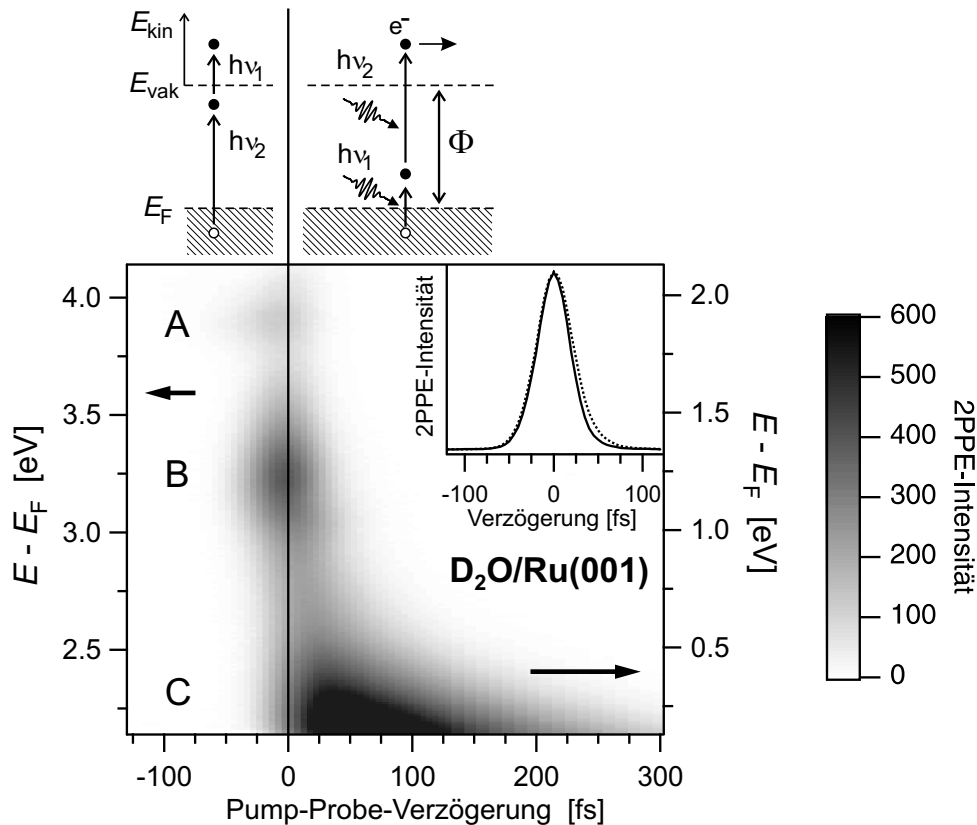
## B Elektronendynamik der D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass die Wasseradsorption keinen Einfluss auf die an der Oberfläche gemessene Elektronendynamik im Ruthenium-Volumen hat. Mit „Volumendynamik“ ist hierbei die Dynamik der Zustände gemeint, die zur Volumen-Bandstruktur gehören, in Abgrenzung zu den Zuständen, die an der Oberfläche lokalisiert sind (Oberflächenzustände und Bildladungszustände).<sup>1</sup> Der Einfluss der D<sub>2</sub>O-Bilage auf die elektronische Struktur der Oberfläche kann nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet werden. Daher wird zunächst eine Messung mit p-polarisiertem Pump- und Probe-Strahl diskutiert. Die Messungen zur Volumendynamik, die Hauptaugenmerk von Kap. 4 sind, wurden mit s-polarisiertem Pump- und Probe-Strahl gemacht, um den Signal-Beitrag der D<sub>2</sub>O-Schicht zu unterdrücken (Abschn. 4.3).

Die Adsorption von D<sub>2</sub>O verringert die Austrittsarbeit auf 4.16 eV. Mit einer Photonenenergie von 4.10 eV kann daher die Elektronendynamik bis knapp zum Fermi-Niveau verfolgt werden. In Abb. B.1 ist die Photoelektronenausbeute von D<sub>2</sub>O/Ru(0001) bei verschiedenen Zwischenzustandsenergien  $E - E_F$  als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung  $\Delta t$  zu sehen. Da die beiden Laserstrahlen  $h\nu_1 = 2.05$  eV und  $h\nu_2 = 4.10$  eV p-polarisiert sind, können Bildladungszustände und Adsorbatzustände angeregt bzw. abgefragt werden. Ein positives  $\Delta t$  bedeutet, dass zunächst  $h\nu_1$  auf die Probe trifft und dadurch als Pump-Puls wirkt und die Elektronenverteilung  $\Delta t$  später von  $h\nu_2$  abgefragt wird. Für negatives  $\Delta t$  ist es umgekehrt (vgl. die Energieschemata im oberen Teil der Abbildung). Die Energieachsen in Abb. B.1 für den Zwischenzustand  $E - E_F = E_{\text{kin}} + \Phi - h\nu_{1,2}$  sind folglich für positive und negative  $\Delta t$  unterschiedlich.

Man erkennt folgende Strukturen: (C) Bei kleinen Energien und positiven  $\Delta t$  sind die angeregten Elektronen im Ru-Volumen zu sehen. Auf sie richtet sich das Hauptaugenmerk in Kap. 4. Bei (A) und (B) handelt es sich um die  $n = 2$  und  $n = 1$  Bildladungszustände der D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche, wie durch Winkel- und Photonenergie-abhängige Messungen ermittelt wurde [Gah04]. Sie werden von  $h\nu_2$  bevölkert und von  $h\nu_1$  abgefragt; ihre Zeitentwicklung erfolgt daher in Richtung negativer  $\Delta t$ . Der kleine Bildausschnitt in Abb. B.1 zeigt eine Kreuzkorrelation bei 3.55 eV (durchgezogene Linie) und bei 3.2 eV (gepunktete Linie), jeweils gemittelt in einem Energieintervall von  $\pm 100$  meV. Beide Kurven sind für negative  $\Delta t$  identisch, d. h. die Zerfallsrate von (B) ist so schnell, dass sie in diesem Experiment nicht aufgelöst werden kann. Eine genauere Auswertung liefert eine obere Schranke für die Lebensdauer von 5 fs [Gah04]. Die leichte Asymmetrie der gepunkteten Linie sind wiederum, wie bei (C), heiße Elektronen.

<sup>1</sup>Genaugenommen sollte man aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission von oberflächennahen Zuständen der Volumenbandstruktur reden.



**Abbildung B.1:** 2PPE-Intensität in Graustufendarstellung für verschiedene Zwischenzustandsenergien als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit  $\Delta t$  für 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ . Die Photonenenergien sind  $h\nu_1 = 2.05$  eV und  $h\nu_2 = 4.10$  eV, jeweils p-polarisiert. Für negative  $\Delta t$  werden die angeregten Elektronen durch  $h\nu_1$  photoemittiert (linke Achse). Für positive  $\Delta t$  wird die Elektronenverteilung von  $h\nu_2$  abgefragt, d. h. 2.05 eV näher am Fermi-Niveau (rechte Achse), so dass die heißen Elektronen (C) gut zu sehen sind. Die Maxima (A) und (B) sind Bildpotential-Zustände der  $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche. Im kleinen Kasten ist die Kreuzkorrelation (s. Abschn. 1.5.9) bei Energien von 3.55 und 3.2 eV oberhalb von  $E_F$  zu sehen.

Die  $D_2O$ -Bilage beeinflusst die Elektronenverteilung in der Nähe des Fermi-Niveaus nicht. Dafür können folgende Gründe angeführt werden: (i) Außer den Bildladungszuständen werden keine weiteren adsorbatinduzierten Zustände beobachtet. Diese werden nämlich durch UV-Pulse  $> 3$  eV bevölkert und zerfallen innerhalb der Zeitaufösung des Experiments durch Elektronentransfer in unbesetzte Substratzustände. (ii) In den Messungen zur Volumendynamik (Kap. 4) ist der Photonenfluß im UV-Probe Puls so gering, dass eine signifikante Bevölkung von (A) und (B) ausgeschlossen werden kann. (iii) Beide Bildladungszustände haben  $\sigma$ -Symmetrie und können daher nur mit p-polarisiertem Licht bevölkert und abgefragt werden [Wol99].

Punkt (iii) ist der Grund dafür, dass die Untersuchung der Volumendynamik mit s-polarisiertem Licht durchgeführt worden ist.

## C RKKY-Wechselwirkung

Der stark lokalisierte Charakter der magnetischen Momente und das Fehlen eines Bahnmoments macht Gadolinium zu einem Modellsystem für einen Heisenberg-Ferromagneten. Theoretische *ab initio* Berechnungen [Lin75] der Magnonen-Dispersion stimmen daher gut mit experimentellen Daten [Koe70] überein. Die für den Ferromagnetismus verantwortliche Austausch-Wechselwirkung zwischen Elektronen wird mit dem sog. Heisenberg Hamilton-Operator wie folgt beschrieben:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (\text{C.1})$$

Die an den Gitterpositionen  $i, j$  lokalisierten Momente  $\mathbf{S}_i$  wechselwirken mit einer Stärke  $J$  miteinander. Das Minus-Zeichen bevorzugt parallele (ferromagnetische) Ausrichtung. Die Momente  $\mathbf{S}_i$  sind hierbei vektorwertig; eine vereinfachte Formulierung mit den skalaren z-Komponenten wird als *Ising-Modell* bezeichnet. Die Fouriertransformierte  $J(\mathbf{q})$  der Wechselwirkung entspricht dem Magnonen-Spektrum:

$$\hbar\omega(\mathbf{q}) = 2S[J(0) - J(\mathbf{q})]. \quad (\text{C.2})$$

Da der Überlapp benachbarter 4f-Orbitale vernachlässigbar ist, geht man davon aus, dass die Wechselwirkung  $J$  durch indirekte Kopplung via die Leitungsband-Elektronen geschieht, dies ist die sog. RKKY-Wechselwirkung. Mathematisch wird sie durch das sog. s-f Modell beschrieben, das die Kopplung von itineranten s-Elektronen (Spin  $\boldsymbol{\sigma}_j$ ) mit f-Elektronen (Spin  $\mathbf{S}_j$ ) am selben Ort  $j$  wie folgt ansetzt:

$$\hat{H} = -J \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \boldsymbol{\sigma}_j. \quad (\text{C.3})$$

Die Kopplung zwischen verschiedenen Gitterplätzen  $\mathbf{R}_j$  wird durch die delokalisierten Spins  $\boldsymbol{\sigma}_j$  vermittelt (in Gd 5d6s-Elektronen).

Eine *ab initio* Rechnung der temperaturabhängigen Bandstruktur für Gadolinium nach dem s-f Modell (Gl. C.3) ist in [Rex99] zu finden. Eine Berechnung der Austauschwechselwirkung  $J(\mathbf{R}_{ij})$  mit dem effektiven Heisenberg-Modell nach Gl. C.1 findet sich in [Tur05].

### C.1 Erhaltungssätze

Der Hamilton-Operator muss den Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$  des Systems erhalten:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}_e + \mathbf{S}_e + \mathbf{L}_p + \mathbf{L}_\omega \quad (\text{C.4})$$

Dieser setzt sich zusammen aus dem Bahn-  $\mathbf{L}_e$  und Spin-Drehimpuls  $\mathbf{S}_e$  der Elektronen, dem Drehimpuls des Gitters  $\mathbf{L}_p$  und dem Drehimpuls der Photonen  $\mathbf{L}_\omega$ . Das gesamte Magnetische Moment  $\mathbf{M}$  ist

$$\mathbf{M} \propto \mathbf{L}_e + g\mathbf{S}_e \quad (\text{C.5})$$

mit dem Landé  $g$ -Faktor ( $g \approx 2$ ). Die Tatsache, dass Magnetismus direkt mit Drehimpuls verknüpft ist, äußert sich im *Einstein - deHaas* Effekt - der Drehbeschleunigung makroskopischer magnetischer Körper bei (Um-)Magnetisierung [Ric18, Ste28].

## D Wechselwirkung eines intensiven Laser-Strahls mit Photoelektronen im Vakuum

Die Messungen der Bindungsenergie des Oberflächenzustands auf Gd(0001) in Kapitel 5 zeigen nicht nur eine Zeitentwicklung für positive  $\Delta t$ , also erst intensiver IR-Puls ( $h\nu_2 = 1.5$  eV) und dann schwacher UV-Puls ( $h\nu_1 = 6.0$  eV), sondern auch für negative  $\Delta t$  und zwar auf einer Zeitskala von mehr als 10 ps. Dies ist bemerkenswert, da man eigentlich davon ausgehen kann, dass der schwache UV-Puls (Pulsenergie  $< 10^{-10}$  J) keine signifikante Dynamik im Material auslöst. Sofern beide Lichtpulse nicht überlappen, sollte das Photoelektronenspektrum bei negativen  $\Delta t$  daher die Summe der beiden separaten Photoelektronenspektren von IR-Puls und UV-Puls sein.

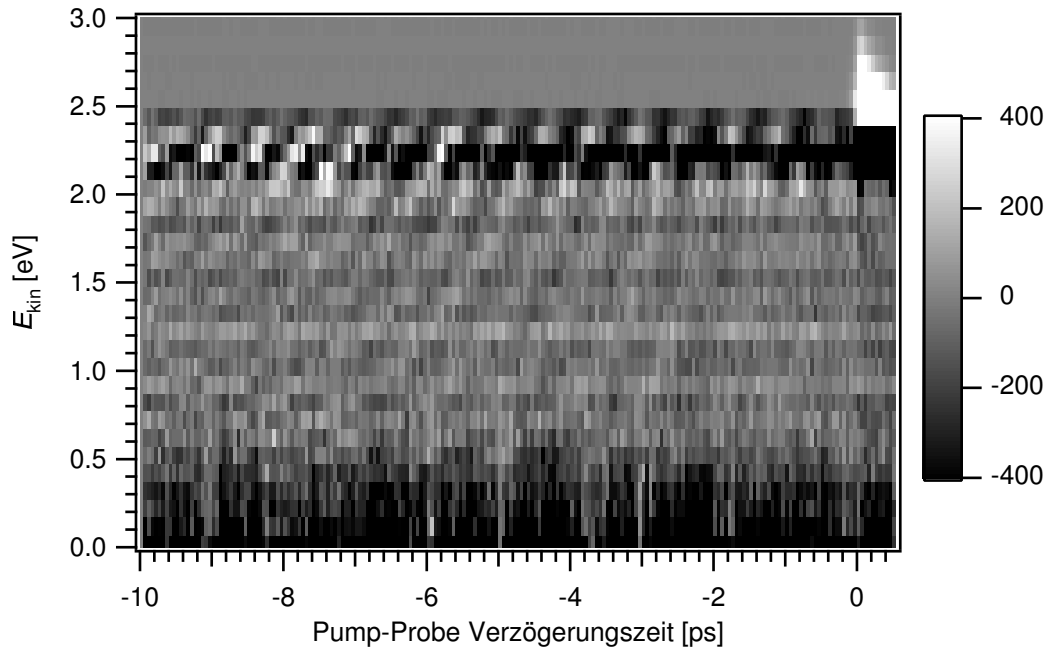
Die deutlichste Signatur für eine Dynamik bei negativen  $\Delta t$  ist eine Oszillation der Bindungsenergie des Oberflächenzustands auf der Zeitskala von wenigen THz um Beträge von über 10 meV. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass die Photoemissions-Intensität bei allen Energien zeitlich oszilliert. Dies ist in Abb. D.1 in einer Grauwertdarstellung der Photoemissions-Intensität gezeigt, wobei hier das Spektrum bei  $\Delta t = -10$  ps von allen anderen subtrahiert wurde, um die Änderung hervorzuheben.

Man sieht deutlich eine hochfrequente Oszillation bei hohen kinetischen Energien  $E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen, die zu geringeren Energien kontinuierlich abnimmt. Abbildung D.2 zeigt horizontale Schnitte durch diesen Datensatz für feste  $E_{\text{kin}}$ , als Kreissymbole. Hier wird deutlich, dass über den gesamten Energiebereich eine Modulation der Photoelektronenausbeute stattfindet.

Die durchgezogenen Linien sind Modellrechnungen, die etwas später besprochen werden.

Mehr Aufschluss über die Natur dieser Oszillationen erhält man, wenn man die Messung für eine weitere Photonenenergie  $h\nu_1$  wiederholt. Abbildung D.3 zeigt exemplarisch zwei Photoelektronen-Spektren bei  $\Delta t = -10$  ps für  $h\nu_1 = 6.0$  eV bzw. 4.6 eV und  $h\nu_2 = 1.5$  eV. Ebenfalls eingezeichnet sind die Oszillationsfrequenzen bei verschiedenen Energien, ermittelt durch Anpassen einer Sinus-Funktion an die Schnitte in Abb. D.2. Man sieht, dass die Oszillationsfrequenzen nur mit der kinetischen Energie der Photoelektronen skalieren, und zwar nur, wenn man die Kontaktpotentialdifferenz  $\Delta\Phi$  subtrahiert bzw. zu Null setzt. Das bedeutet, dass die relevante kinetische Energie der Photoelektronen jene direkt vor der Probe ist, bevor sie durch die Kontaktpotentialdifferenz zum Spektrometer hin beschleunigt werden.

Bei  $\Delta t < -100$  fs ist der UV-Puls bereits vorbei und die Photoelektronen befinden sich im Vakuum vor der Probe, da sie diese mit Fermi-Geschwindigkeit ( $v_F = 1$  nm/fs) verlassen. Es muss sich also um eine Beeinflussung der Photoelektronen durch den intensiven IR-Puls im Vakuum direkt vor der Probe handeln.

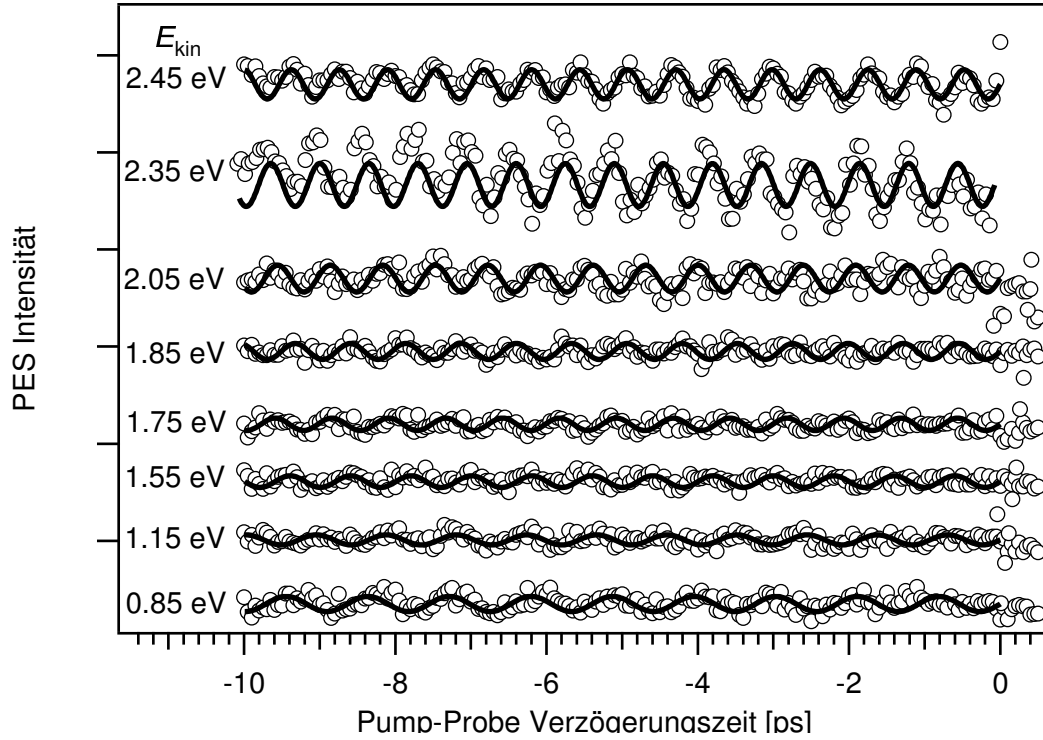


**Abbildung D.1:** Grauwertdarstellung der Photoelektronenausbeute-Änderung (Spektrum bei  $\Delta t = -10$  ps von allen anderen subtrahiert) der Gd(0001)-Oberfläche für die Parameter  $h\nu_1 = 6.0$  eV,  $h\nu_2 = 1.5$  eV,  $F_{\text{abs}} = 2.4$  mJ/cm<sup>2</sup>. Negative  $\Delta t$  bedeuten zuerst UV-Puls, dann IR-Puls.

## D.1 Mechanismus

Im diesem Abschnitt wird der Mechanismus vorgestellt, der zur Energiemodulation der Photoelektronen führt. Dieser beruht darauf, dass der intensive IR-Puls durch seine Reflexion an der Metalloberfläche eine (zeitlich und räumlich begrenzte) stehende Welle vor der Oberfläche erzeugt (Abb. D.4). Die dadurch entstehenden räumlich fixierten hohen Feldgradienten führen über die ponderomotive Kraft zu einer Änderung der kinetischen Energie des Photoelektrons. Die ponderomotive Kraft wirkt so, dass sie geladene Teilchen in Richtung geringerer Feldstärke, also zu den Schwingungsknoten hin, beschleunigt. Je nachdem, auf welcher Seite eines Schwingungsbauches sich das Photoelektron bei der Passage des IR-Pulses befindet, wird es also beschleunigt oder abgebremst. Diese Ortsabhängigkeit sorgt, wegen der endlichen Geschwindigkeit der Photoelektronen, zu einer Modulation in der Zeitdomäne, wie in Abb. D.2 gezeigt. Der IR-Puls ist so kurz, dass die Elektronen während seiner Passage nur einen Bruchteil der Wellenlänge durchlaufen können. Abbremsende und beschleunigende Kräfte werden deshalb nicht kompensiert.

Im Folgenden wird der Energieübertrag auf das Elektron hergeleitet. Es gehen die Bewegungsgleichung eines freien Elektron im Vakuum unter dem Einfluss schnell oszillierender Lichtwellen (Abschn. D.1.1) und die experimentelle Geometrie und Form der Lichtpulse ein (Abschn. D.1.3). Der Text folgt im wesentlichen der Darstellung in [Sch79] und [Hot05].



**Abbildung D.2:** Horizontale Schnitte ( $\circ$ ) durch den Datensatz in Abb. D.1 und Modellrechnungen (Linien) für die Änderung der kinetischen Energie  $\Delta E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen durch die ponderomotive Kraft, verursacht durch den IR-Puls.

### D.1.1 Bewegung eines freien Elektrons unter dem Einfluss zweier schnell oszillierender Lichtwellen

Die Bewegungsgleichung für freie Elektronen unter dem Einfluss eines oszillierenden elektrischen Feldes ist [Sch79, S. 47]:

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{q}{m} \mathbf{E} e^{i\omega t}. \quad (\text{D.1})$$

Das Elektron führt dann eine Oszillationsbewegung um eine Ruhelage aus. Wenn zusätzlich ein Magnetfeld vorhanden ist und die Felder nicht homogen sind, gilt:

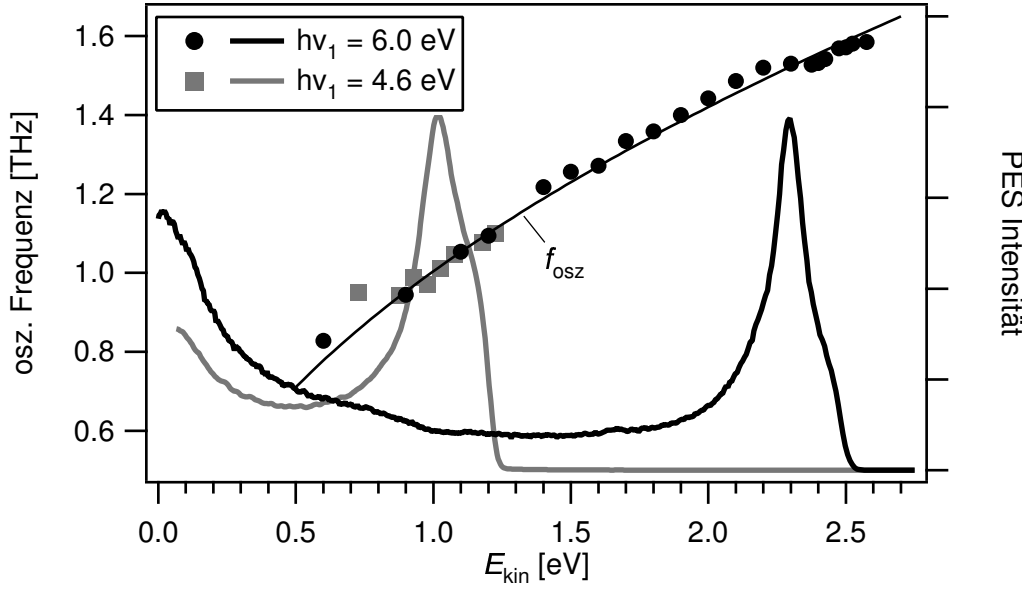
$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{q}{m} (\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r})) e^{i\omega t}. \quad (\text{D.2})$$

Die ersten beiden Terme der Taylor-Entwicklung von  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  sind:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r}_1 \cdot \nabla_0) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (\text{D.3})$$

Das Elektron führt dann eine oszillatorische Bewegung um die Ruhelage  $\mathbf{r}_0$  aus und erfährt zusätzlich eine Kraft entlang des Feldgradienten am Ort  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ . Die Ruhelage der Schwingung driftet somit in Richtung minimaler Feldstärke mit der Geschwindigkeit  $\dot{\mathbf{r}}_0$ .

Wenn (i) die Driftgeschwindigkeit  $\dot{\mathbf{r}}_0$  so klein ist, dass das Elektron innerhalb eines Schwingungszyklus der Lichtwelle keine großen Felddifferenzen abtastet und (ii) der magnetische



**Abbildung D.3:** Photoelektronen-Spektren (dicke Linien) der Gd(0001)-Oberfläche für zwei verschiedene UV-Pulse  $h\nu_1 = 6.0 \text{ eV}$  und  $h\nu_1 = 4.6 \text{ eV}$  bei gleichzeitiger Einstrahlung eines intensiven IR-Pulses ( $h\nu_2 = 1.5 \text{ eV}$ ) für  $\Delta t = -10 \text{ ps}$ . Die Symbole markieren die Oszillationsfrequenzen der Photoelektronen-Intensität bei verschiedenen kinetischen Energien für beide Messungen, ermittelt durch Anpassen einer Sinus-Funktion an die Daten in Abb. D.2 und analoge Daten für  $h\nu_1 = 4.6 \text{ eV}$ . Die dünne Linie ist die erwartete Oszillationsfrequenz nach Gl. D.26.

Term in Gl. D.2 klein ist gegen die anderen, kann die Bewegung des Elektrons aufgespalten werden in eine schnelle oszillatorische Bewegung und eine Drift der Ruhelage. Die oszillatorische Bewegung folgt der Gleichung

$$\mathbf{r}_1 = -\frac{q}{m\omega^2}\mathbf{E}_0. \quad (\text{D.4})$$

Die Driftbewegung folgt, unter Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung in  $\dot{\mathbf{r}}$

$$\ddot{\mathbf{r}}_0 = \frac{q}{m}[\langle(\mathbf{r}_1 \cdot \nabla_0)\mathbf{E}\rangle + \langle\dot{\mathbf{r}}_1 \times \mathbf{B}_0\rangle]. \quad (\text{D.5})$$

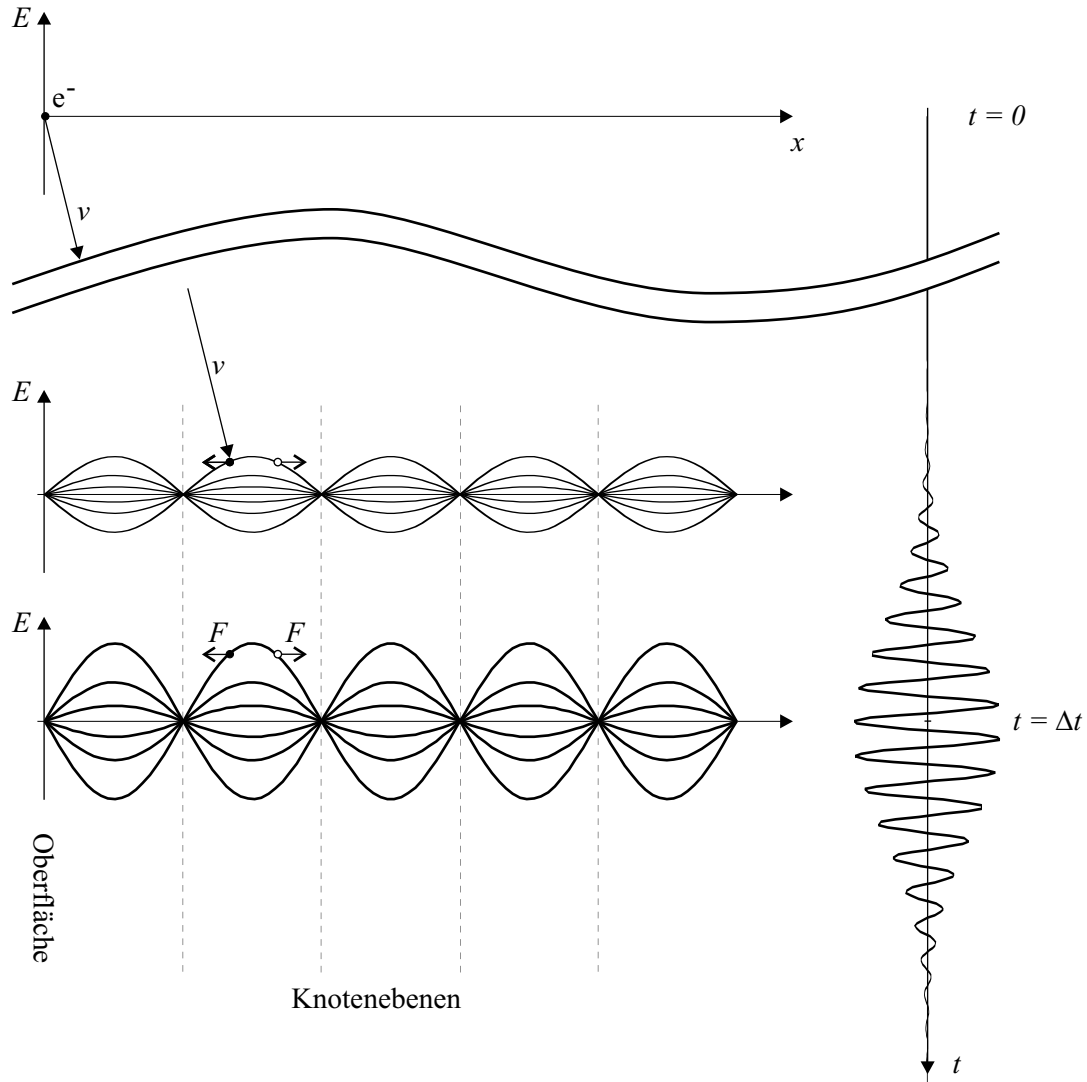
Die eckigen Klammern bezeichnen die zeitliche Mittelung über eine Schwingungsperiode des Lichts. Der erste Term bezeichnet die sog. ponderomotive Kraft. Sie wirkt auf geladenen Teilchen in einem oszillierenden Lichtfeld und zwingt diese in Regionen geringer Feldstärke.<sup>1</sup>

### D.1.2 Berechnung der Driftbewegung im Feld zweier Lichtwellen

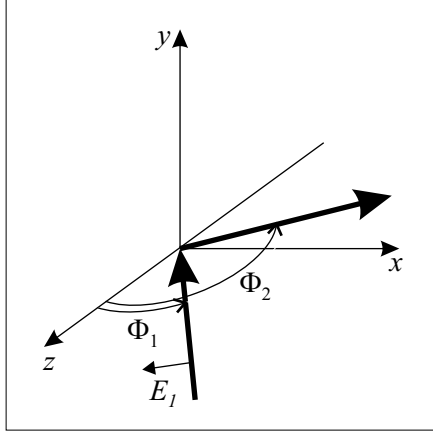
Im Folgenden soll die ponderomotive Kraft berechnet werden, die auf ein Elektron wirkt, welches zwei Lichtwellen ausgesetzt ist. Im folgenden Abschnitt werden die zwei Lichtwellen genauer spezifiziert als auftreffende und reflektierte Welle an einer Metalloberfläche.

<sup>1</sup>Man kann die ponderomotive Kraft auch als Gradient eines ponderomotiven Potentials schreiben; dieses ist proportional zu  $\mathbf{E}^2$ . Regionen hoher Feldstärke stellen somit einen Potentialberg dar.





**Abbildung D.4:** Schema des Energiemodulationsmechanismus. Die  $x$ -Achse ist die Ortsachse senkrecht zur Oberfläche ( $x = 0$ ). Vertikale Achsen: elektrische Feldstärke bzw. Zeit.  $t = 0$  ist der Zeitpunkt der Photoemission des Elektrons (schwarzer Punkt). Rechts ist der IR-Puls gezeigt, der  $\Delta t$  nach dem UV-Puls eintrifft. Er erzeugt eine stehende Welle vor der Oberfläche, deren Knotenebenen mit gestrichelten Linien markiert sind. In diesem Beispiel hat sich das Elektron bis zum Zeitpunkt  $t = \Delta t$  bis zum zweiten Schwingungsbauch bewegt. Je nachdem, auf welche Seite des Schwingungsbauches es ist, wird es abgebremst (schwarzer Punkt) oder beschleunigt (weißer Punkt).



**Abbildung D.5:** Koordinatensystem. Die Oberfläche liegt in der  $yz$ -Ebene. Die Einfallsebene ist die  $xz$ -Ebene. Die dicken Linien sind die Richtungen des einfallenden und des reflektierten Strahls mit dem elektrischen Feldvektor  $E_1$ .

Abbildung D.5 zeigt die Geometrie und das Koordinatensystem. Die beiden Lichtwellen 1, 2 (dicke Pfeile in Abb. D.5) seien um die Winkel  $\Theta_1, \Theta_2$  von der  $z$ -Achse in Richtung der  $x$ -Achse verkippt und zirkular polarisiert. Das elektrische Feld der Lichtwelle  $j$  ist dann

$$\mathbf{E}_j = \Re \hat{\mathbf{E}}_j \quad (\text{D.6})$$

$$\hat{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r}, t) = \hat{E}_j^0 \cdot \mathbf{n}_j \cdot \exp \left[ i\omega_j \left( \frac{\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j}{c} - t \right) \right] \quad (\text{D.7})$$

Größen mit Hut sind komplex.  $\hat{E}_j^0$  ist die komplexe Amplitude der jeweiligen Lichtwelle.  $\mathbf{n}_j$  ist der Polarisationsvektor

$$\mathbf{n}_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \theta_j \cdot \mathbf{e}_x + i\sigma_j \cdot \mathbf{e}_y - \sin \theta_j \cdot \mathbf{e}_z). \quad (\text{D.8})$$

Der Wellenvektor ist

$$\mathbf{k}_j = \sin \theta_j \cdot \mathbf{e}_x + \cos \theta_j \cdot \mathbf{e}_z. \quad (\text{D.9})$$

Die magnetische Induktion für eine zirkular polarisierte Welle ist

$$\hat{\mathbf{B}}_j = -i\sigma_j \cdot \hat{\mathbf{E}}_j. \quad (\text{D.10})$$

Die  $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$  sind Einheitsvektoren in die jeweilige Richtung und  $\sigma_j = \pm 1$  für die links- bzw. rechtszirkular polarisierte Welle.

Betrachten wir nun die Bewegung eines Elektrons in einem solchen Lichtfeld. Das Elektron sei zum Zeitpunkt  $t = 0$  am Ursprung und bewege sich mit der Geschwindigkeit  $\beta c$  in Richtung  $\mathbf{u}$ :

$$\mathbf{r} = \hat{\mathbf{r}} = \beta c t \cdot \mathbf{u} \quad \text{mit} \quad \mathbf{u} = \cos \xi \cdot \mathbf{e}_x + \sin \xi \cdot \mathbf{e}_y. \quad (\text{D.11})$$

Mit diesen Größen ist die Lösung für den oszillatorischen Anteil der Bewegung (Gl. D.4) unter dem Einfluss der jeweiligen Lichtwelle

$$\mathbf{r}_j = \frac{-q\hat{E}_j^0 \mathbf{n}_j}{m\omega_j^2(1 - \beta \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}_j)^2} \cdot \exp [i\omega_j(1 - \beta \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}_j)t]. \quad (\text{D.12})$$

Zusätzlich wirkt nach Gl. D.5 eine Kraft, die der oszillatorischen Bewegung eine Drift überlagert. Ein Elektron, welches im Lichtfeld der Welle  $j = 1$  oszilliert, erfährt durch die Lichtwelle  $j = 2$  eine Drift entsprechend der Kraft

$$\mathbf{F}_{12} = q \left[ ((\Re \hat{\mathbf{r}}_1) \cdot \nabla)(\Re \hat{\mathbf{E}}_2) + \frac{\Re \dot{\hat{\mathbf{r}}}_1}{c} \times \Re(-i\sigma_2 \hat{\mathbf{E}}_2) \right] \quad (\text{D.13})$$

Durch Vertauschen der Indizes (1,2) erhält man analog die zusätzliche Kraft auf das Elektron verursacht durch die Welle 1 wenn es im Feld der Welle 2 oszilliert. Die Gesamtbeschleunigung erhält man durch das Zeitintegral der Summe beider Kräfte:

$$\begin{aligned} \int (\mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{21}) dt &= \frac{-\pi q^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \tilde{\beta} \mathbf{u} \cdot (\omega_1 \mathbf{k}_1 - \omega_2 \mathbf{k}_2))}{mc\omega} \\ &\cdot (\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 + \sigma_1 \sigma_2) \Im(\hat{E}_1^0 \hat{E}_2^0) \\ &\cdot [(\sin \theta_2 - \sin \theta_1) \cdot \mathbf{e}_x + (\cos \theta_2 \cdot \cos \theta_1) \cdot \mathbf{e}_z]. \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

Hierbei wurden die meisten Terme in  $\beta \ll 1$  vernachlässigt und die Abkürzung  $\tilde{\beta} = \beta \cdot \cos \xi$  verwendet.  $\delta()$  ist die Dirac-Delta-Funktion. Bei Reflektion an der Oberfläche gilt  $\theta_2 = -\theta_1 = \theta$  und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\int (\mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{21}) dt = \frac{-\pi q^2 \sin \theta \cdot \delta(\dots)}{mc\omega} (1 + \sigma_1 \sigma_2 - 2 \sin^2 \theta) \Im(\hat{E}_1^0 \hat{E}_2^{0*}) \cdot \mathbf{e}_x \quad (\text{D.15})$$

### D.1.3 Pulse und Reflektion

In diesem Abschnitt werden die Lichtfelder genauer spezifiziert. Es soll sich um einen Gauß-Puls handeln, der an einer Metalloberfläche reflektiert wird. Die Feldstärke der Lichtwellen sei

$$\hat{\mathbf{E}}_j(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \hat{\mathbf{E}}_j(\omega_j, \mathbf{x}, t) d\omega_j. \quad (\text{D.16})$$

Puls 2 sei die Reflektion von Puls 1 an der Oberfläche ( $x = 0$ ) mit der Reflektivität  $R$ . Der Einfallswinkel ist

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta, \quad (\text{D.17})$$

und es gilt

$$\sigma_2 = -\sigma_1 \quad (\text{D.18})$$

$$\hat{E}_2^0(\omega) = \sqrt{R} \cdot e^{i\psi} \cdot \hat{E}_1^0(\omega). \quad (\text{D.19})$$

Hier ist  $\psi$  der Phasensprung bei der Reflektion ( $\psi = \pi$  für ein ideales Metall). Ein linear polarisierter Strahl ist die Summe einer rechts- und linkszirkularen Komponente:

$$\hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \hat{\mathbf{E}}_j(\hat{\mathbf{E}}_j^0 = e^{i\gamma} \hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma}; \sigma_j = 1) + \hat{\mathbf{E}}_j(\hat{\mathbf{E}}_j^0 = e^{-i\gamma} \hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma}; \sigma_j = -1) \right]. \quad (\text{D.20})$$

Wobei  $\hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma}^0$  die Amplitude der linear polarisierten Welle ist und  $\gamma$  der Polarisationswinkel ( $\gamma = 0$  heißt p-polarisiert). Es wird angenommen, dass der Strahl seine Polarisation bei der Reflektion nicht ändert, d. h. die weiteren Formeln gelten nur für rein s- oder rein p-polarisiertes Licht.

Die Kristall-Oberfläche liegt in der  $yz$ -Ebene. Die Einfallsebene ist die  $xz$ -Ebene. Bei einem Einfallswinkel von  $\Theta_1 = 45^\circ$  interferieren einfallende und auslaufende Welle des IR-Pulses so, dass räumlich fixe Schwingungsbauch- und Knotenebenen entstehen. Die Knotenebenen haben einen Abstand von  $\Delta = \frac{\lambda}{4 \cos \theta_1} \approx 300 \text{ nm}$  für  $\lambda = 835 \text{ nm}$  und  $\theta_1 = 45^\circ$ .

Ein Elektron mit kinetischer Energie von 2.5 eV hat eine Geschwindigkeit von  $v = 9 \cdot 10^5 \text{ m/s} = 3 \cdot 10^{-3} c$  bewegt sich also langsam im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit  $c$ . Während der Dauer eines optischen Zyklus (2.8 fs) fliegt es ca. 2.5 nm, während der Dauer des Lichtpulses (50 fs) ca. 45 nm weit. Beide Größen sind klein gegenüber dem Abstand der Schwingungsknoten in Richtung der Oberflächen-Normalen, somit ist die oben erwähnte Annahme (i) erfüllt.

Die einfallende Welle sei ein Gauß-Puls mit

$$\hat{E}^0(\omega) = \sqrt{\frac{8\pi\Phi}{c}} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\sigma} \cdot \exp(-(\sigma(\omega - \omega_0)^2)) \cdot \exp[i(\phi_0 + \Delta t(\omega - \omega_0))]. \quad (\text{D.21})$$

Für die spektrale und die zeitliche Halbwertsbreite gilt:

$$\text{FWHM}_\omega = \sqrt{8 \ln 2} \cdot \frac{1}{2\sigma} \quad \text{FWHM}_t = \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sigma, \quad (\text{D.22})$$

und  $\phi_0$  bezeichnet die absolute Phase des Pulses. Die Fluenz (Pulsenergie/Fläche) eines solchen Pulses ist

$$\Phi = \frac{c}{8\pi} \int |\hat{E}^0(\omega)|^2 d\omega = \frac{c}{8\pi} \int |\hat{E}^0(t)|^2 dt. \quad (\text{D.23})$$

Setzt man diese Größen in Gl. D.15 ein, so erhält man nach einigen Umformungen

$$\int F dt = \frac{-8\pi\Phi q^2 \sqrt{R}}{mc^2 \omega_0} \cos \alpha (2 \cos^2 \gamma \cdot \sin^2 \alpha - 1) \cdot \exp\left(-2\tilde{\beta} \cos^2 \alpha \cdot \sigma^2 \omega_0^2 - \frac{\tilde{\beta} \cos^2 \alpha \cdot (\Delta t)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \sin(2\tilde{\beta} \cos \alpha \cdot \omega_0 \Delta t + \Psi), \quad (\text{D.24})$$

mit der Abkürzung  $\tilde{\beta} := v_\perp/c$ , wobei  $v_\perp$  die Geschwindigkeitskomponente des Elektrons in  $x$ -Richtung (senkrecht zur Oberfläche) ist. Wie man sieht, ist die Kraft unabhängig von der absoluten Phase  $\phi_0$  der Lichtwelle, lediglich der Phasensprung  $\Psi$  bei der Reflektion geht ein.

### D.1.4 Energiemodulation eines photoemittierten Elektrons

Das photoemittierte Elektron habe die Anfangsgeschwindigkeit  $v_{\perp} = c\sqrt{\frac{2E_{\perp}}{mc^2}}$ . Die Energieänderung dieses Elektrons in der stehenden Welle des IR-Pulses berechnet sich aus der Kraft

$$\begin{aligned} \Delta E_{\perp} &\approx v_{\perp} \int F dt \\ &= \frac{-8\sqrt{2} \cdot \sqrt{E_{\perp}} \cdot \Phi \cdot \text{Ry} \cdot a_0 \cdot \sqrt{R} \cdot \lambda_0}{(mc^2)^{3/2}} \cdot \cos \alpha \cdot (2 \cos^2 \gamma \cdot \sin^2 \alpha - 1) \cdot \\ &\quad \exp \left( -\frac{2\pi^2 E_{\perp} \cdot \text{FWHM}_t^2 \cdot c^2 \cdot \cos^2 \alpha}{\ln 2 \cdot mc^2 \cdot \lambda_0^2} - \frac{8 \ln 2 \cdot E_{\perp} \cdot (\Delta t)^2 \cdot \cos^2 \alpha}{mc^2 \cdot \text{FWHM}_t^2} \right) \cdot \\ &\quad \sin \left( \frac{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sqrt{E_{\perp}} \cdot \Delta t \cdot c \cdot \cos \alpha}{\sqrt{mc^2} \cdot \lambda_0} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.25})$$

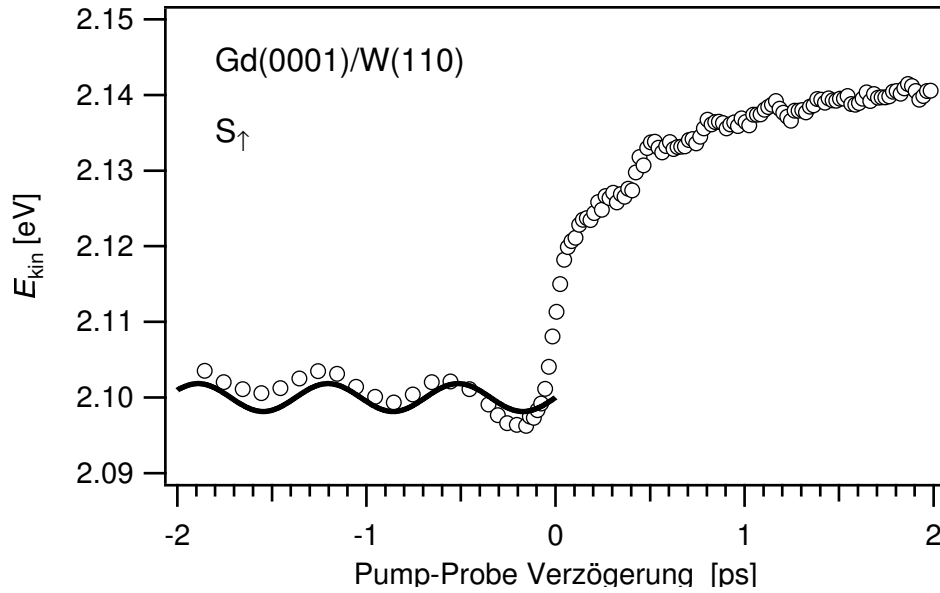
Es sind  $a_0$  der Bohr-Radius und Ry die Rydberg-Konstante und es wurde die Beziehung  $q^2 = e^2 = 2\text{Ry} \cdot a_0$  benutzt. Gleichung D.25 setzt sich zusammen aus einem konstanten Faktor, einer Exponentialfunktion und einer Sinus-Funktion. Die Sinus-Funktion beschreibt die Modulation in der Zeitdomäne. Die Exponentialfunktion setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der erste Term schmiert die Energiemodulation aus, wenn die Propagation des Elektrons während des IR-Pulses nicht klein gegen die Wellenlänge ist, und sich somit beschleunigende und abbremssende Beiträge kompensieren. Der zweite Term der Exponentialfunktion verringert die Energiemodulation, falls das Elektron so weit von der Oberfläche entfernt ist, dass einfallender und reflektierter Puls wegen ihrer kurzen Dauer nicht mehr vollständig überlappen.

Aus dem Argument der Sinus-Funktion in Gl. D.25 lässt sich die Modulationsfrequenz gewinnen,

$$f_{\text{osz}}[\text{THz}] = 7.45 \cdot 10^3 \frac{\cos \alpha \cdot \sqrt{E_{\perp}[\text{eV}]}}{2\pi\lambda[\text{nm}]} \quad (\text{D.26})$$

Sie hängt von der ursprünglichen kinetischen Energie  $E_{\perp}$  des Elektrons und vom zeitlichen Abstand  $\Delta t$  des IR-Pulses vom Photoemissionspuls ab.

Der Grund hierfür ist, dass das Elektron bis zum Eintreffen des IR-Pulses schon eine gewisse Strecke geflogen ist. Je nachdem, wo in der stehenden Welle es sich beim Eintreffen des IR-Pulses befindet, spürt es einen positiven, einen negativen oder gar keinen Feldgradienten. Entsprechend Gl. D.5 wird es in die eine oder andere Richtung beschleunigt. Da ein Elektron mit kinetischer Energie im Bereich von 2 eV nur sehr langsam fliegt, durchläuft es während der Passage des IR-Pulses deutlich weniger als eine Wellenlänge, so dass sich beschleunigende und abbremssende Anteile nicht kompensieren können (s.o.). Die so berechnete Oszillationsfrequenz ist in Abb. D.3 als dünne durchgezogene Linie eingetragen. Die beobachteten Frequenzen (Symbole) liegen auf dieser Kurve, was den vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt. Angesichts der Tatsache, dass es keine frei wählbaren Parameter gibt, ist die Übereinstimmung hervorragend.



**Abbildung D.6:** Energieposition des Oberflächenzustands  $S_{\uparrow}$  der Gd(0001)-Oberfläche für die experimentellen Parameter  $h\nu_1 = 1.5$  eV,  $h\nu_2 = 6.0$  eV,  $\Phi = 2.08$  mJ/cm<sup>2</sup>,  $\alpha = 45^\circ$ ,  $R = 0.6$ . Die durchgezogene Linie ist die nach Gl. D.25 vorhergesagte Modulation der kinetischen Energie für Photoelektronen mit  $E_{\text{kin}} = 2.10$  eV und den obigen Parametern. Negative  $\Delta t$  bedeuten zuerst trifft der UV-Puls, dann IR-Puls auf die Oberfläche.

Berechnet man die Energiemodulation für die Daten in Abb. D.2, erhält man die dort abgebildeten durchgezogenen Kurven. Dabei wurde lediglich die Modulationsamplitude mit einem geeigneten Faktor multipliziert, da die horizontalen Schnitte ja Intensitätsschwankungen wiedergeben, die nur indirekt mit einer Energiemodulation zusammenhängen. Wie zuvor ist auch hier die Übereinstimmung mit dem Experiment überzeugend.

Am leichtesten lässt sich eine Energieverschiebung an einem scharfen Zustand messen. Ein guter Kandidat hierfür ist der besetzte Majoritäts-Oberflächenzustand  $S_{\uparrow}$  auf Gd(0001), dessen transiente Energieposition in Abb. D.6 gezeigt ist. Die experimentellen Parameter für diese Messung sind  $h\nu_1 = 1.5$  eV,  $h\nu_2 = 6.0$  eV, IR-Fluenz  $\Phi = 2.08$  mJ/cm<sup>2</sup>, Einfallswinkel  $\alpha = 45^\circ$ , Reflektivität  $R = 0.6$ . Die Energieskala ist die kinetische Energie der Photoelektronen und die Position des Oberflächenzustands wurde wie in Kapitel 5 durch Anpassen einer Modellfunktion an die Photoelektronenspektren bestimmt. Die Dynamik für positive  $\Delta t$  wurde bereits in Kap. 5 ausführlich besprochen. Die Oszillation bei negativen  $\Delta t$  sind dagegen eine Folge des oben beschriebenen Modulationmechanismus. Dies wird verdeutlicht durch die schwarze Kurve in Abb. D.6, die aus Gl. D.25 gewonnen wird. Die Energiemodulation beträgt in diesem Fall 3.5 meV (von Spitze zu Spitze).

Abschließend stellt sich die Frage, ob der beschriebene Effekt sich nutzen lässt. Letztendlich ist in dem Modulationssignal der Ort des Elektrons zum Zeitpunkt des IR-Pulses kodiert. Über eine detaillierte Analyse der Modulationen könnte man somit die Trajektorie  $x(t)$  des Elektrons vermessen und so das Potential an der Oberfläche experimentell bestimmen.