

Kapitel 3

Photoinduzierte Prozesse an Oberflächen

3.1 Desorptionsmechanismen

Photoinduzierte Prozesse an Oberflächen können durch die involvierten Wechselwirkungsmechanismen zwischen Oberfläche und Adsorbat charakterisiert werden. Im Falle der Photodesorption mit UV-Licht kommen vor allem zwei Desorptionsmechanismen in Frage: Die Laser induzierte thermische Desorption (LITD) sowie die durch elektronische Übergänge induzierte Desorption (DIET). Wenn man also photoinduzierte Prozesse untersucht, sollten immer beide Mechanismen in Betracht gezogen werden.

3.1.1 LITD

Die eingestrahelte elektromagnetische Energie trägt zwangsläufig zu Erwärmung der Oberfläche bei, wobei es zur thermischen Desorption kommen kann. Dabei hängt die Desorptionsrate exponentiell von der reziproken Temperatur ab. LITD ist daher durch eine stark super-lineare Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der eingestrahelten Lichtintensität gekennzeichnet [1, 28]. Zusätzlich sind thermisch desorbierte Moleküle in der Regel durch eine thermische Energieverteilung in den Freiheitsgraden wie Translation, Rotation und Vibration charakterisiert [29, 30].

3.1.2 DIET

Desorptionsprozesse als Folge von elektronischen Anregungen werden unter dem Begriff DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions) zusammengefasst. Solche Prozesse müssen nicht zwangsläufig durch Photonen ausgelöst werden, sondern können ebenso gut durch zum Beispiel einen Elektronenbeschuss eingeleitet werden. Im Unterschied zu thermischen Prozessen zeichnen sich DIET-Prozesse durch, im Vergleich zur Oberflächentemperatur, hohe interne und translatorische Anregungen aus. Zudem befindet sich das desorbierte Molekül in der Regel nicht im thermischen Gleichgewicht [1, 31, 67]. Die Abhängigkeit

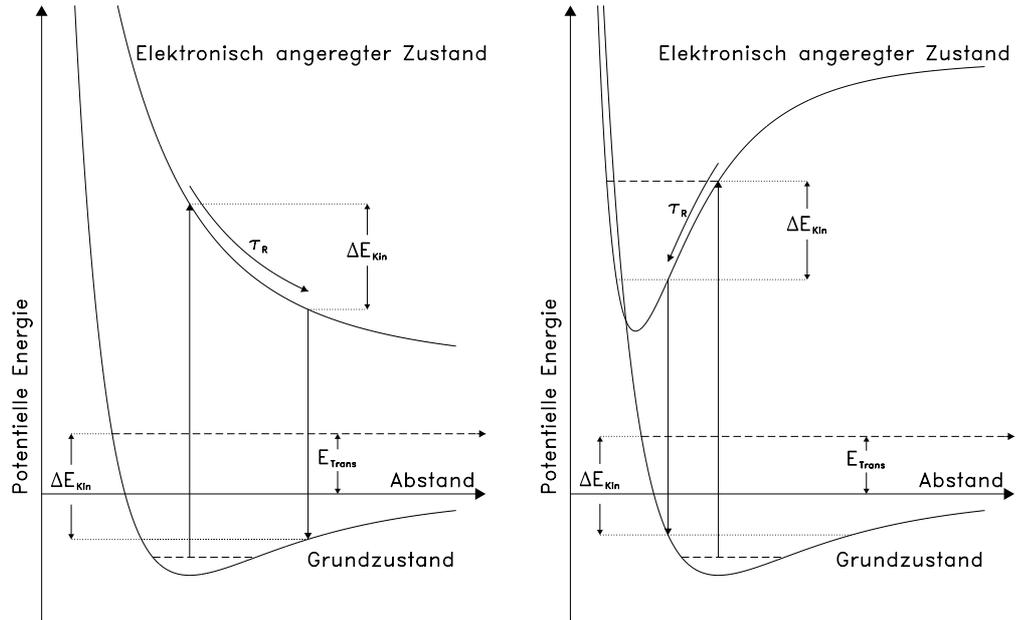


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Desorptionsmechanismus. Links: Modell nach Menzel, Gomer und Redhead mit einem repulsiven angeregten Zustand. Rechts: Modell nach Antoniewicz mit einem stark gebundenen angeregten Zustand.

der Desorptionsausbeute von der Intensität des eingestrahlichten Lichts ist dabei streng linear, da an jedem Desorptionsereignis genau ein Photon beteiligt ist.

MGR-Modell

Die theoretische Beschreibung der Dynamik von DIET-Prozessen basiert auf den Arbeiten von Menzel und Gomer [32] sowie Redhead [33] und wird daher als MGR-Modell bezeichnet. Der Mechanismus ist im linken Teil der Abbildung 3.1 in einem eindimensionalen Bild illustriert. Gezeigt ist der Potentialverlauf des elektronischen Grundzustands E_G und eines angeregten Zustands E_A als Funktion des Abstands r zwischen Molekül und Oberfläche.

Anfänglich befindet sich das System im Gleichgewichtsabstand, das heißt im Minimum des Grundzustands. Der Desorptionsprozess beginnt mit einer Franck-Condon-Anregung aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand. Diese Anregung kann im Falle von photoinduzierten Prozessen eine direkte optische Anregung oder eine über das Substrat vermittelte Anregung sein. Im MGR-Modell wird nun im angeregten Zustand ein rein repulsives Potential angenommen. Das Wellenpaket des Adsorbats wird von der Oberfläche weg beschleunigt und gewinnt dabei an kinetischer Energie (ΔE_{kin}). Nach einer Residenzlebensdauer τ_R fällt das System wieder in den elektronischen Grundzustand. Dabei bleibt nach dem Franck-Condon-Prinzip die kinetische Energie und Ortskoordinate r_{relax} erhalten. Wenn die im angeregten Zustand akkumulierte Energie groß genug ist, so führt der Prozess zur Desorption. Es muss

gelten:

$$\Delta E_{kin} > E_G(\infty) - E_G(r_{relax}) \quad (3.1)$$

Im Falle des hier angenommenen repulsiven angeregten Zustands steigt die gewonnene kinetische Energie mit zunehmender Lebensdauer.

Antoniewicz-Modell

Antoniewicz wies in seiner Arbeit darauf hin, dass die Annahme eines repulsiven angeregten Zustands keine Notwendigkeit zur Beschreibung eines DIET Prozesses ist [34]. Es reicht schon aus, wenn sich die Lage des Potentialminimums im angeregten Zustands von der des Grundzustands unterscheidet. Der rechte Teil der Abbildung 3.1 zeigt den Fall, dass sich das Potentialminimum im angeregten Zustand näher an der Oberfläche befindet als im Grundzustand. Diese Situation liegt vor, wenn es sich bei dem angeregten Zustand zum Beispiel um einen Ladungstransferzustand handelt, also um einen Zustand bei dem ein Elektron aus dem Substrat auf das Adsorbat transferiert wird und so die zusätzliche Coulomb-Attraktion für einen sehr stark gebundenen Zustand sorgt. In diesem Falle wird das adsorbierte Molekül im angeregten Zustand zur Oberfläche hin beschleunigt. Wenn die in der Residenzlebenszeit gesammelte Energie groß genug ist, kommt es auch hier zur Desorption, wenn Gleichung 3.1 erfüllt ist. Im Gegensatz zum MGR-Mechanismus steigt die akkumulierte kinetische Energie nicht zwangsläufig mit zunehmender Lebenszeit.

3.1.3 DIMET

Bei der Desorption mit ultrakurzen Laserpulsen ist die Photonendichte so hoch, dass es zu einer mehrfachen Anregung des Adsorbat-Substrat-Komplexes kommen kann [35, 37, 38, 41, 115]. Ein solcher Prozess ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Wenn die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands sehr kurz ist, kommt es dazu, dass die akkumulierte kinetische Energie für die meisten Moleküle nicht für die Desorption ausreicht. Statt dessen befinden sie sich in einem vibronisch angeregten Zustand¹. Ist nun die Photonendichte hoch genug, dass innerhalb der Lebensdauer des Vibrationszustands eine zweite Anregung stattfindet, so erhält das Molekül eine zweite Chance, kinetische Energie zu gewinnen. Dieser Vorgang kann sich auch mehrfach wiederholen. So kann das Molekül schrittweise die „Vibrationsleiter“ aufsteigen, bis es zur Desorption kommt. Auf Grund der Mehrfachanregung wird ein solcher Prozess als DIMET (Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions) bezeichnet. Da nun mehrere Photonen am Desorptionsprozess beteiligt sind, ist die Desorptionsausbeute super-linear von der Lichtintensität abhängig.

Hängt das Signal nichtlinear von der Laserfluenz ab, so können zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden. Dabei werden zwei Laserpulse symmetrisch um die Verzögerungszeit $\Delta t = 0$ zeitlich gegeneinander verschoben. Wenn es sich dabei um zwei gleiche Laserpulse handelt, spricht man von einer so genannten *Autokorrelationsmessung* oder auch *Korrelationsmessung*.

¹Gemeint ist die Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche und nicht eine molekülinterne Schwingung.

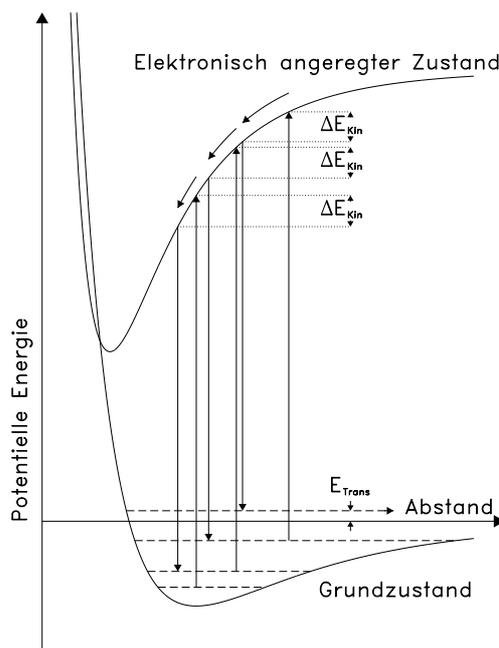


Abbildung 3.2: Schema zur Desorption nach mehrfacher elektronischer Anregung (DIMET). Führt ein einfacher Zyklus aus elektronischer Anregung und Relaxation nicht zur Desorption, so verbleibt das Molekül mit einer Vibrationsanregung im Grundzustand. Wird innerhalb der Lebensdauer der Vibrationsanregung ein zweiter Zyklus gestartet, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit einer Desorption.

In zeitaufgelösten Zweipuls-Experimenten sollte bei einem DIMET-Prozess die Desorptionsrate das zeitliche Verhalten der Vibrationsanregung widerspiegeln. Die typischen Lebensdauern für einen Vibrationszustand an einer Oberfläche liegen bei einigen Pikosekunden.

3.1.4 Reibungsmodell

Ein anderes, eher empirisches Modell, das eine nichtlineare Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Laserfluenz erklärt, ist das so genannte „Reibungsmodell“ („Friction Model“) [107–114]. Hier wird davon ausgegangen, dass die Freiheitsgrade des Adsorbats über „elektronische Reibung“ an das heiße Elektronenbad ankoppeln. Bei der Verwendung ultrakurzer Lichtpulse können das Elektronengas und das Festkörperrgitter auf der Femtosekunden-Zeitskala sehr unterschiedliche Temperaturen haben (Dies ist der wesentliche Unterschied zu LITD, bei der von einem thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen ausgegangen wird, was bei Experimenten mit Nanosekunden-Laserpulsen gut erfüllt ist.). Mit den teilweise extrem hohen Temperaturen des Elektronenbads von bis zu 10000 K werden so die oftmals hohen Vibrationsanregungen der desorbierten Moleküle erklärt. Zeitaufgelöste Messungen mit zwei Laserpulsen würden dann die zeitliche Entwicklung der Elektronentemperatur widerspiegeln, die sich auf der Zeitskala von 1-10 ps abspielt.

DIMET und das Reibungsmodell können schließlich auch gemeinsam in einem Modell zusammengefasst werden, in dem eine Adsorbatresonanz durch Tunnelprozesse an das heiße Elektronenbad ankoppelt [37, 38].

3.2 Zwei-Photonen-Photoemission

Bei der Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) an Oberflächen werden Photoelektronen untersucht, die durch die Absorption von zwei Photonen entstanden sind. Im Gegensatz zur „Ein-Photon-Photoemissionsspektroskopie“ wie XPS und UPS [39] handelt es sich bei der Zwei-Photonen-Photoemission um eine Messmethode, mit der auch unbesetzte Zustände untersucht werden können [40]. Dies ist möglich, da die Photoemission in zwei Schritte unterteilt ist. Das erste Photon regt das System in einen vorher unbesetzten Zustand an. Das zweite Photon dient danach zur Untersuchung dieses Zustands.

Der Grund, warum in diesem Experiment die Methoden Photodesorption und 2PPE in derselben Messapparatur miteinander kombiniert wurden, liegt darin, dass beide Methoden mit Photonen im Energiebereich von einigen Elektronenvolt durchgeführt werden können. Die involvierten angeregten Zustände sind daher in beiden Fällen gleich. 2PPE bietet also die Möglichkeit, die am DIET-Prozess beteiligten Zustände zu spektroskopieren.

Bei anderen Methoden, die ebenfalls zur Untersuchung unbesetzter Zustände dienen, wie NEXAFS und inverse Photoemission, ist das anders. So werden bei NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) Photonen sehr hoher Energie benutzt. Dies führt zur Anregung von Rumpfelektronen in Zustände, die einige eV über der Fermienergie liegen. Bei der inversen Photoemission relaxiert ein freies Elektron in einen Zustand oberhalb der Fermienergie und gibt dabei ein Photon ab. In diesem Falle hat man also ein zusätzliches Elektron und damit eine zusätzliche Ladung an der Oberfläche. In beiden Fällen unterscheidet sich der untersuchte Zustand von dem im DIET-Prozess involvierten Zustand entweder durch eine Rumpfelektronen-Anregung oder eine zusätzliche Ladung.

Ein weiteres Vorteil der 2PPE ergibt sich aus der Verwendung von ultrakurzen Lichtpulsen, die im nahen Ultraviolett erzeugt werden können. So ist es möglich, mit Hilfe von zwei Laserpulsen die Zeitentwicklung von Zuständen zu untersuchen. Dabei muss es sich um zunächst unbesetzte Zustände handeln, die mit Hilfe eines ersten Photons besetzt werden. Ein zweites Photon fragt zu einem späteren Zeitpunkt die aktuelle Besetzung dieses Zustands ab.

3.2.1 2PPE-Anregungsmechanismen

Zwei-Photonen-Photoemission bezeichnet den Prozess, bei dem ein Elektron die Probe verlässt, nachdem zwei Photonen absorbiert wurden. Die gemessene Elektronenintensität in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen ergibt das 2PPE-Spektrum. Dabei sollte die Photonenenergie kleiner als die Austrittsarbeit Φ sein, da sonst die Photoemission nach Absorption nur eines Photons das Spektrum dominiert. Bei den Messungen, die in dieser Arbeit durchgeführten wurden, entsteht die Photoemission stets durch die Anregung

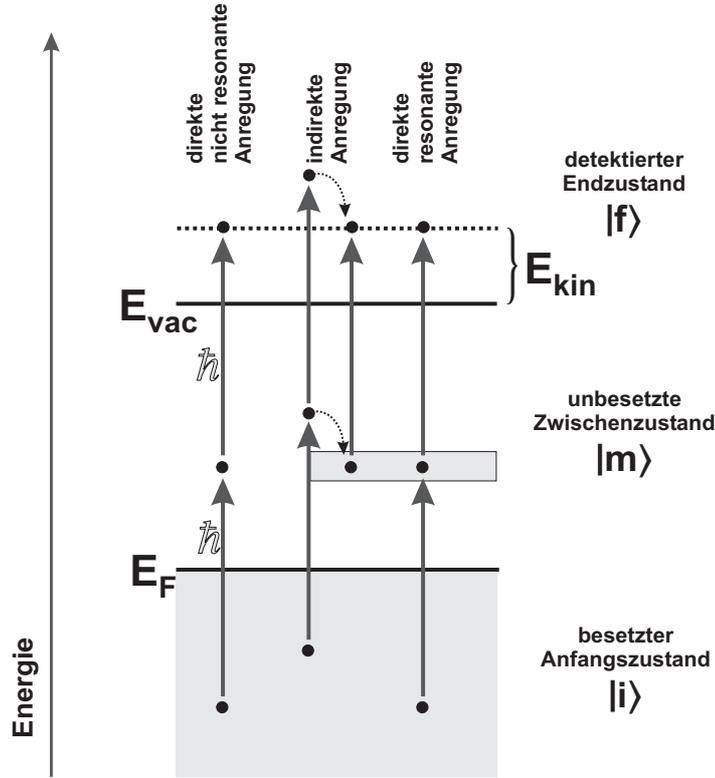


Abbildung 3.3: Mögliche Anregungsmechanismen der zwei-Photonen-Photoemission.

mit zwei identischen Photonen, also insbesondere mit gleicher Wellenlänge und Polarisation.

Die Abbildung 3.3 zeigt mögliche Anregungsmechanismen die zur Zwei-Photonen-Photoemission führen. Ein Elektron, das sich zunächst im Anfangszustand $|i\rangle$ befindet, wird durch das erste Photon in einen unbesetzten Zwischenzustand $|m\rangle$, der sich oberhalb der Fermienergie und unterhalb der Vakuumenergie befindet, angeregt. Von $|m\rangle$ aus wird das Elektron durch ein weiteres Photon über die Vakuumenergie in den Endzustand $|f\rangle$ angehoben, in welchem das Elektron die Probe verlassen kann. Außerhalb des oberflächennahen Bereichs hat $|f\rangle$ die Form einer ebenen Welle mit einem definierten Impuls. In der Regel ist die Probe so orientiert, dass ihre Normale in Richtung des Spektrometers weist. In diesem Fall werden nur Endzustände $|f\rangle$ detektiert, deren Impuls parallel zur Probenoberfläche verschwindet ($k_{\parallel} = 0$).

Sowohl die Zustandsdichte der besetzten Zustände $|i\rangle$ als auch die der unbesetzten Zustände $|m\rangle$ haben einen Einfluss auf das 2PPE-Spektrum. Besetzte Zustände liefern einen Signalbeitrag bei einer Photoelektronen-Energie von

$$E_{kin} = E_i + 2 \cdot \hbar\omega - \Phi, \quad (3.2)$$

während der Zwischenzustand einen Beitrag bei der Energie

$$E_{kin} = E_m + \hbar\omega - \Phi \quad (3.3)$$

liefert. Werden 2PPE-Spektren bei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen, so kann zwischen Beiträgen aus besetzten und unbesetzten Zuständen unterschieden werden. Ein besetzter Zustand ist daran zu erkennen, dass sein Signalbeitrag mit $2 \cdot \hbar\omega$ verschiebt. Der Beitrag eines unbesetzten Zustands wird seine Position dagegen mit $1 \cdot \hbar\omega$ ändern.

Bei dieser Betrachtung ist allerdings Vorsicht geboten, da hier weder eine mögliche Dispersion der Zustände, noch der mögliche Einfluss eines Endzustands betrachtet wurde. Wenn nämlich im Kontinuum der Zustände $|f\rangle$ Resonanzen vorhanden sind, so liefern auch diese einen Beitrag zum 2PPE-Signal. Dies wird in der Arbeit von Pawlik et al. am Beispiel von bei Ag(111) gezeigt [85]. Die Dispersion der Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ in Richtung der Oberflächennormalen ist bei diesem System gerade so, dass der Signalbeitrag von $|i\rangle$ nur mit $\approx 1 \cdot \hbar\omega$ verschiebt. Die Gleichungen 3.2 und 3.3 sind aber in jedem Fall dann gültig, wenn die beteiligten Zustände $|i\rangle$ und $|m\rangle$ keine Dispersion aufweisen und es keine Resonanzen innerhalb der untersuchten Kontinuumszustände gibt.

Die Breite eines 2PPE-Spektrums, also die Energiedifferenz zwischen den Elektronen höchster und niedrigster Energie, ist abhängig von der Austrittsarbeit Φ . Die schnellsten Elektronen stammen aus Anfangszuständen nahe der Fermienergie E_F . Die langsamsten Elektronen sind solche, die gerade noch die Vakuumenergie E_{vac} überschreiten (vgl. Abb. 2.17). So ergibt sich die Breite des Spektrums zu

$$\Delta E = E_F + 2 \cdot \hbar\omega - E_{vac} = 2 \cdot \hbar\omega - \Phi. \quad (3.4)$$

Direkte Anregung

Der einfachste Anregungsmechanismus ist die direkte Anregung. Die Übergänge von $|i\rangle$ zu $|m\rangle$ und von $|m\rangle$ zu $|f\rangle$ sind dann elektrische Dipolübergänge. In einem direkten 2PPE-Prozess bleibt der Wellenvektor des Elektron parallel zur Oberfläche k_{\parallel} erhalten.

Von einer *resonanten* Anregung in den Zwischenzustand spricht man, wenn die Photonenenergie gleich der Energiedifferenz zwischen dem Anfangszustand $|i\rangle$ und einem realen Zwischenzustand $|m\rangle$ ist. Dann wird $|m\rangle$ real bevölkert, und aus der Korrelationskurve (2PPE-Signal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen.) kann die Lebensdauer des Zwischenzustands entfaltet werden.

Bei einer *nicht-resonanten* Anregung wird der Zwischenzustand $|m\rangle$ nicht real bevölkert, sondern wirkt als virtueller Zustand. Die Anregung erfolgt instantan und die Korrelationskurve entspricht der Autokorrelation des Laserpulses.

Indirekte Anregung

Bei einer indirekten Anregung kommen zu der Anregung durch die Photonen noch sekundäre Streuprozesse hinzu. Dabei handelt es sich vornehmlich um Elektron-Elektron-Streuung [86]. Solche Streuprozesse können sowohl nach der ersten als auch nach der zweiten Anregung stattfinden. Die Kohärenz der Zweiphotonenanregung wird dabei zerstört und k_{\parallel} verändert. Dies führt dazu, dass

auch Zwischenzustände mit $k_{\parallel} \neq 0$ im Spektrometer detektiert werden. Kommt es nach der ersten Anregung zur Thermalisierung der Elektronen durch Streuprozesse, so spricht man von „heißen“ Elektronen.

3.2.2 Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals

Bei komplexen Systemen ist es meist äußerst schwierig, eine genaue Aussage über die Entstehung des 2PPE-Signals zu treffen. Eine Analyse der Polarisationsabhängigkeit des Signals kann jedoch Hinweise über die Art der Anregung und über die beteiligten Zustände geben.

Direkte Anregung

Die Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals ist bei direkten Übergängen gegeben durch

$$I_{2PPE} \propto \left| \langle i | \vec{\mu} | m \rangle \vec{E} \cdot \langle m | \vec{\mu} | f \rangle \vec{E} \right|^2 \quad (3.5)$$

wobei $\vec{\mu}$ der Dipoloperator ist [84]. Ein besonders einfacher Spezialfall liegt vor, wenn $|i\rangle$ und $|m\rangle$ σ -Symmetrie bezüglich der Oberflächennormalen besitzen und die Emission in Normalenrichtung gemessen wird, so dass auch der Endzustand σ -Symmetrie besitzt. In diesem Fall sind beide Dipolmatrixelemente parallel zur z -Richtung und Gleichung 3.5 vereinfacht sich zu

$$I_{2PPE} \propto \left| \mu_z^{im} \cdot \mu_z^{mf} \right| \cdot \left| \vec{E}_z \right|^4 = \left| \mu_z^{im} \cdot \mu_z^{mf} \right| \cdot \sin^4(\varphi) \quad (3.6)$$

mit der Abkürzung $\vec{\mu}^{im} = \langle i | \vec{\mu} | m \rangle$.

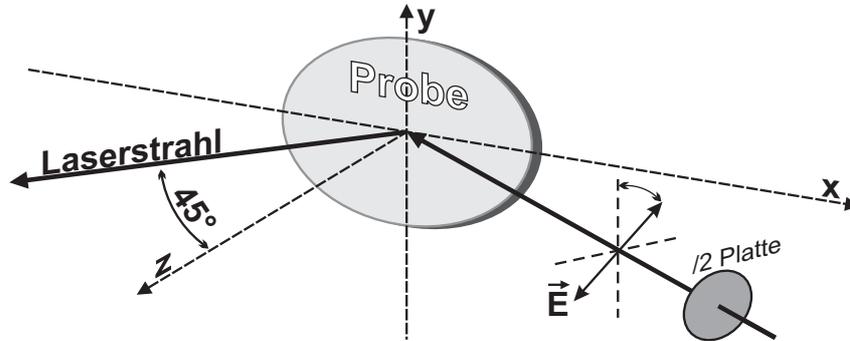


Abbildung 3.4: Schematische Ansicht der experimentellen Geometrie.

Indirekte Anregung

Im Falle einer indirekten Anregung ist die Anregungswahrscheinlichkeit für den ersten Schritt in erster Näherung proportional zum Anteil des Laserlichts, das im Kristall absorbiert wird. Wenn der zweite Übergang direkt ist, ergibt sich für die Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals:

$$I_{2PPE} \propto \left[A_p \sin^2(\varphi) + A_s \cos^2(\varphi) \right] \cdot \left| \vec{E} \cdot \vec{\mu}^{mf} \right|^2 \quad (3.7)$$

A_p und A_s sind die vom Einfallswinkel (in Abb. 3.4 liegt er bei 45°) abhängigen Absorptionsgrade für s- und p-polarisiertes Licht, wie sie aus den Fresnelformeln folgen. Für 2PPE-Prozesse, die in beiden Schritten durch die Absorption im Substrat hervorgerufen werden, ergibt sich für die Polarisationsabhängigkeit entsprechend:

$$I_{2PPE} \propto \left[A_p \sin^2(\varphi) + A_s \cos^2(\varphi) \right]^2 \quad (3.8)$$

3.2.3 Zeitaufgelöste Messungen

Beide Signale, also sowohl die photoemittierten Elektronen als auch die photo-desorbierten Moleküle, können als Funktion der Zeitverzögerung Δt zwischen den beiden Pulsen des Femtosekunden-Lasers aufgenommen werden. Dabei werden die Pulse symmetrisch um die Verzögerungszeit $\Delta t = 0$ zeitlich gegeneinander verschoben. Für eine solche *Korrelationsmessung* sollte das Signal in nichtlinearer Weise von der Laserintensität abhängen. Nur dann zeigt sich eine Abhängigkeit des Signals von der Verzögerungszeit. Bei einem linearen Prozess ist das Signal dagegen unabhängig davon, ob die Pulse gleichzeitig oder nacheinander auf die Probe treffen.

Im Falle der Zwei-Photonen-Photoemission ist das Signal in quadratischer Weise von der Lichtintensität abhängig. Wir betrachten zunächst den Fall einer direkten nicht-resonanten Anregung, bei welcher der Zwischenzustand $|m\rangle$ virtuell ist und das 2PPE-Signal der Anregung instantan folgt. Für zwei Pulse mit gleicher Polarisation und gleicher Frequenz ω , dessen elektrisches Feld die Einhüllende $E(t)$ besitzt, ergibt sich für die Intensität des 2PPE-Signals [11, 15]:

$$\begin{aligned} I_{2PPE}(\Delta t) &\propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\left| E(t)e^{-i\omega t} + E(t - \Delta t)e^{-i\omega(t-\Delta t)} \right|^2 \right]^2 \\ &\approx \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[I(t)^2 + I(t - \Delta t)^2 + 4I(t)I(t - \Delta t) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

Dabei ist $I(t) = |E(t)|^2$ die Intensität der Strahlung und Δt die Verzögerung zwischen den Pulsen. Im letzten Schritt wurde über alle schnell oszillierenden Terme gemittelt ($\langle \cos(\omega \Delta t) \rangle = 0$, $\langle \cos^2(\omega \Delta t) \rangle = \frac{1}{2}$), was im Experiment dadurch erreicht wird, dass die beiden einfallenden Strahlen einen kleinen Winkel zueinander haben. Das Integral über die ersten beiden Terme in Gleichung 3.9 ergibt einen konstanten Untergrund, während der letzte Term abhängig von der Pulsverzögerung ist und bei $\Delta t = 0$ gegenüber diesem Untergrund eine Überhöhung von 3 : 1 liefert. Dieser Term ist die Autokorrelationsfunktion des Pulses, die immer symmetrisch in Δt ist. Das Signal einer solchen nicht-resonanten Anregung oder einer Anregung über einen Zwischenzustand, dessen Lebensdauer sehr klein gegenüber der Pulsdauer ist, wird auch zur Bestimmung der Pulslänge direkt am Ort der Probe verwendet. Wie schon in anderen Arbeiten [10, 11] wurde auch hier empirisch festgestellt, dass sich die Einhüllende der Autokorrelation der verwendeten Laserpulse gut durch eine $\text{sech}^2(x)$ -Funktion darstellen lässt ($\text{sech}(x) = 1/\cosh(x)$).

Erfolgt die Anregung über einen realen Zwischenzustand, so folgt das 2PPE-Signal der Anregung nicht mehr instantan. Der Zwischenzustand wird real be-

setzt und zerfällt nach einiger Zeit wieder. Mit Hilfe von Korrelationsmessungen lassen sich dann Schlussfolgerungen über die Lebensdauer der Zwischenzustände ziehen. Ist die Lebensdauer eines solchen Zustands groß gegenüber der Länge der Laserpulse, so ist der exponentielle Zerfall des Zustands direkt in der Korrelationskurve ersichtlich. Während der erste Puls eine Besetzung des Zwischenzustands bewirkt, wird diese von dem zweiten Puls abgefragt. Das Messsignal gibt die Besetzung des angeregten Zustands wieder. Da die Messkurve bei gleichen Pulsen symmetrisch unter der Vertauschung der beiden Pulse sein muss, folgt das Signal (zusätzlich zu dem konstanten Untergrund) der Zerfallsfunktion $e^{|\Delta t/T_r|}$.

In der Regel ist jedoch die Lebensdauer solcher Zustände klein gegen die Laserpulslänge, so dass der exponentielle Zerfall nicht direkt ersichtlich ist. In einer Messung zeigt sich lediglich eine Verbreiterung der Korrelationskurve. Die Korrelationskurve entspricht dann einer Faltung aus der Zerfallsfunktion und der Autokorrelation der Pulse, und die Lebensdauer des Zwischenzustands muss aus der Korrelationsmessung entfaltet werden. Dafür hat sich in der Literatur folgender Ansatz durchgesetzt, in der auch der Beitrag des so genannten *kohärenten Artefakts* berücksichtigt wird [90, 91, 116]. Dafür muss die Funktion

$$I_{2PPE}(\Delta t) \propto c_0 + c_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta t - t'}{T_p}\right) \cdot \exp\left(-\left|\frac{t'}{T_r^m}\right|\right) + c_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta t - t'}{T_p}\right) \cdot \exp\left(-\left|\frac{t'}{T_r^c}\right|\right) \quad (3.10)$$

an die Messkurve angepasst werden. Die sech^2 -Funktion entspricht dabei der Autokorrelationsfunktion der Laserpulse. T_r^m ist die Lebenszeit des Zwischenzustands. Die Zeit T_r^c bestimmt die Breite des kohärenten Artefakts und ist in der Regel klein gegen T_r^m und die Breite der Laserpulse, so dass für diese schnelle Komponente statt der zweiten Faltung oft einfach nur die Autokorrelationsfunktion der Pulse benutzt wird.

Der erste Summand in Gleichung 3.10 ist ein konstanter Untergrund, der dadurch entsteht, dass bei der 2PPE beide Photonen aus dem gleichen Laserpuls stammen. Daher ist der Beitrag unabhängig von der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen. Der zweite Term entspricht der anschaulichen Vorstellung, dass ein Photon aus dem einen Laserpuls für die Anregung des Systems sorgt, während die Absorption eines Photons aus dem zweiten Laserpuls zur Photoemission führt. Auf diese Weise gibt dieser Beitrag die Lebensdauer des angeregten Zustands wieder. Das kohärente Artefakt (dritter Summand) entsteht dadurch, dass das elektrische Feld beider Pulse zu beiden Übergängen beiträgt. Im Idealfall stehen die Koeffizienten c_0 , c_1 und c_2 im Verhältnis 1:1:1 zueinander. Ist das gemessene Signal jedoch eine Überlagerung von resonanten und nicht resonanten Anregungen, so kann das Verhältnis auch davon abweichen, da eine nicht resonante Anregung einen zusätzlichen Beitrag zur schnellen Komponente liefert. In diesem Fall gilt dann $c_2 > c_1$.

Auf Grund der in dieser Arbeit benutzten relativ breiten Pulse im Vergleich zu den Lebensdauern der Elektronen ist es jedoch hier nicht möglich, eine Funktion mit zwei Zeitkonstanten an die Messwerte sinnvoll anzupassen.

Daher wurde hier, wie auch in anderen Arbeiten [11, 86, 87], die Funktion

$$I_{2PPE}(\Delta t) \propto c_0 + c_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt' \operatorname{sech}^2\left(\frac{\Delta t - t'}{T_p}\right) \cdot \exp\left(-\left|\frac{t'}{T_r}\right|\right) \quad (3.11)$$

an die Messwerte angepasst. Auch wenn die Absolutwerte der so erhaltenen „Lebensdauern“ mit Fehlern behaftet sind, so kann doch der Trend der Lebensdauern mit dieser Methode eindeutig erfasst werden. In [90] wird abgeschätzt, dass die so erhaltenen Zeiten etwa um den Faktor 2 zu klein sind.

Um eine Zerfallszeit T_r durch einen Fit mit der Funktion 3.11 zu bestimmen, wird zunächst die Autokorrelation des Pulses und damit T_p bestimmt. Dies geschieht, indem man sich das Signal der Photoelektronen anschaut, die aus Zwischenzuständen stammen, die mindestens 2,5 eV oberhalb der Fermienergie liegen. Deren Lebenszeit von 2 bis 3 fs [86, 89] liegt unterhalb der Nachweischwelle des Experiments. T_r wird also für diese Elektronen als 0 angenommen und T_p wird bestimmt, indem eine sech^2 -Funktion an die Messwerte angepasst wird. Ist T_p bekannt, kann die „Lebensdauer“ anderer Zwischenzustände bestimmt werden, indem die Faltung aus Gleichung 3.11 an die Messkurve angepasst wird.