

Kapitel 2

Vielfachstreu-Cluster-Modell

2.1 Die Greensche Funktion

Die zeitunabhängige Greensche Einteilchenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ für ein quantenmechanisches Problem ist durch folgende Differentialgleichung definiert:

$$[E - H] \frac{2m}{\hbar^2} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.1)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

wobei $V(\mathbf{r})$ das Potential des Systems ist. In atomaren Einheiten¹ läßt sich die Gleichung (2.1) umschreiben

$$\left(\nabla^2 - V(\mathbf{r}) + E \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.3)$$

Physikalisch beschreibt die Greensche Funktion die Bewegung von Elektronen der Energie E , die von einer Quelle am Ort \mathbf{r}' erzeugt werden und sich in dem Potential V zum Ort \mathbf{r} ausbreiten. Im Bild unabhängiger Teilchen enthält sie alle Informationen über die Elektronenverteilung des Systems, wie aus der Spektraldarstellung der Greenschen Funktion folgt:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \lim_{\gamma \rightarrow 0^+} \sum_{\alpha} \frac{\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}')}{E + i\gamma - E_{\alpha}} \quad (2.4)$$

¹Folgende Konvention wird benutzt: $\hbar = 1$; $m = \frac{1}{2}$; $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 2$. Dementsprechend gilt $a_0 = 1$ und $E = k^2$; Längen werden damit in Bohrschen Radien und Energien in Rydberg angegeben.

Die ψ_α sind die Eigenfunktionen und die E_α die Eigenwerte der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$[H - E] \Psi = 0. \quad (2.5)$$

Für ein freies Teilchen $V(\mathbf{r}) = 0$ ergeben sich für $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)^2$ folgende Lösungen: einlaufend

$$G_0^{(-)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{-ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.6)$$

auslaufend

$$G_0^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \equiv G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (2.7)$$

stationär

$$G_0^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\cos(k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2.8)$$

Bei der folgenden Diskussion der Photo- bzw. Augerelektronenbeugung interessiert nur die auslaufende Lösung (2.7), die als $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bezeichnet wird.

2.2 Lippman-Schwinger-Gleichung und die T-Matrix

Ausgangspunkt der Streutheorie ist die Lippman-Schwinger-Gleichung [40]

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (2.9)$$

welche den Zusammenhang zwischen einer gestörten Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$, die der Schrödinger-Gleichung (2.5) mit dem Hamiltonian $H = H_0 + V$ genügt, und einer ungestörten Wellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r})$ ($H_0\psi_0 = E_0\psi_0$) beschreibt. $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist die im Abschnitt 2.1 diskutierte Greensche Funktion des freien Teilchens.

Durch wiederholtes einsetzen der Lösung $\psi(\mathbf{r})$ erhält man die sogenannte Bornsche Entwicklung als Störungsreihe in $V(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= \psi_0(\mathbf{r}) + \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [V(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \\ &+ V(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') V(\mathbf{r}'') + \dots] \psi_0(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (2.10)$$

Man denkt sich diese Reihe aufsummiert

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') T(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \psi_0(\mathbf{r}'') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r}'', \quad (2.11)$$

²Die Abhängigkeit der Greenschen Funktion von der Energie wird im weiteren nicht mehr explizit gekennzeichnet.

indem man die T -Matrix einführt. Die symbolische Schreibweise für diese Gleichungen ist:

$$\begin{aligned}\psi &= \psi_0 + G_0 V \psi, \\ \psi &= \psi_0 + G_0 T \psi_0.\end{aligned}\tag{2.12}$$

Analog zur Lippman-Schwinger-Gleichung für die Wellenfunktion läßt sich eine Integralgleichung für die Greensche Funktion, die Dyson-Gleichung, aufstellen. In der symbolischen Schreibweise hat sie die folgende Form:

$$\begin{aligned}G &= G_0 + G_0 V G, \\ G &= G_0 + G_0 T G_0.\end{aligned}\tag{2.13}$$

2.3 Streuung an einem Zentralpotential

2.3.1 Die Muffin-Tin-Näherung

Viele Verfahren zur Berechnung der Elektronenstruktur verwenden die sogenannte Muffin-Tin-Näherung (MT) für das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ [41], das durch eine Summe sich nicht überlappender, sphärisch symmetrischer Potentialkugeln ersetzt wird [40], die sich an Orten \mathbf{R} befinden. Das Potential im Zwischenbereich wird dabei durch eine Konstante approximiert, i.a. durch den Potentialmittelwert dieses Gebietes:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}) & : |\mathbf{r} - \mathbf{R}| \leq R_{MT} \\ \text{konst.} & : \text{sonst.} \end{cases}\tag{2.14}$$

Besteht das betrachtete System aus einer bestimmter Anordnung von Streuern (Cluster), so bewegt sich das Teilchen im Potential (2.14). Der Einfluß des Streuers, welcher um den Ort \mathbf{R} lokalisiert ist, wird durch die Einzelstreuematrix $t_{\mathbf{R}} = (1 - v_{\mathbf{R}} G_0)^{-1} v_{\mathbf{R}}$ beschrieben. Die Streuematrix für das Gesamtsystem erhält nun mit

$$T = \sum_{\mathbf{R}_1} t_{\mathbf{R}_1} + \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1} t_{\mathbf{R}_2} G_0 t_{\mathbf{R}_1} + \sum_{\mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1} t_{\mathbf{R}_3} G_0 t_{\mathbf{R}_2} G_0 t_{\mathbf{R}_1} + \dots\tag{2.15}$$

eine sehr anschauliche Form. Dabei beschreibt $t_{\mathbf{R}} \equiv t(\mathbf{r} - \mathbf{R}, \mathbf{r}' - \mathbf{R})$ die Streuung an einem Atom an der Position \mathbf{R} . Für die Ausbreitung des Photo- bzw. Augerelektrons ist es zweckmäßig, den Einfluß des Emitterpotentials zu erfassen. Man formt Gleichung (2.13) um, indem die atomare Greensche Funktion des Emitters $G_a = G_0 + G_0 t_{\mathbf{R}_0} G_0$ nach rechts herausgezogen wird:

$$G = G_a + G_0 T' G_a\tag{2.16}$$

mit

$$T' = \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} t_{\mathbf{R}_1} + \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} t_{\mathbf{R}_2} G_0 t_{\mathbf{R}_1} + \sum_{\mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} t_{\mathbf{R}_3} G_0 t_{\mathbf{R}_2} G_0 t_{\mathbf{R}_1} + \dots \quad (2.17)$$

Die Gleichungen (2.16, 2.17) lassen sich wie folgt interpretieren. Die Greensche Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ beschreibt die Ausbreitung des Teilchens von \mathbf{r}' nach \mathbf{r} . Das Elektron wird im Atom am Platz \mathbf{R}_0 erzeugt. Die erste Streuung kann nur an Plätzen $\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0$ erfolgen. Zwischen den Streuern und auf dem Weg zum Detektor breitet sich das emittierte Elektron in einem Bereich konstanten Potentials aus. Daher steht links von T' die Ausbreitungsfunktion G_0 des freien Teilchens. Eine wesentliche Stärke des Cluster-Modells ist die Beschreibung der Vielfachstreuung von Elektronen durch Zerlegung in eine Folge von Einzelstreuungsprozessen an den einzelnen MT-Potentialen. Die Eigenschaften des Einzelstreuers können dabei von ihrer geometrischen Anordnung getrennt werden.

2.3.2 Drehimpulsdarstellung der Greenschen Funktion

In diesem Abschnitt werden die Lösungen der elastischen Streuung an einem Zentralpotential der Form $v(r)$ mit $v(r) = 0$ für $r > R_{MT}$ kurz diskutiert. Am Ende wird die Entwicklung der entsprechenden Greenschen Funktion nach den Streulösungen angegeben. Für ein Zentralpotential ist der Drehimpuls des Systems eine Erhaltungsgröße. Läßt man die Spin-Bahn-Kopplung außer Betracht, dann können die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung als Produkte von Kugelflächenfunktionen $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ (Anhang A.1) mit $L \equiv (l, m)$ und Radialfunktionen $\phi_l(r, \varepsilon)$ dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \varphi_L(\mathbf{r}) &= \phi_l(r, \varepsilon) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \\ &\equiv \phi_l(r, \varepsilon) |lm\rangle. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Die magnetische und die Drehimpulsquantenzahl m bzw. l der Kugelflächenfunktionen werden zu einem kombinierten Index L zusammengefaßt. Das Argument bei $Y_L(\hat{\mathbf{r}})$ ist der Einheitsvektor \mathbf{r}/r . Die Funktion $\phi_l(r, \varepsilon)$ genügt folgender Radialgleichung:

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) + \varepsilon \right] r \phi_l(r, \varepsilon) = 0. \quad (2.19)$$

Zu jeder Energie $\varepsilon = k^2 > 0$ und jedem Drehimpuls l existieren zwei linear unabhängige Lösungen mit jeweils unterschiedlichem asymptotischen Verhalten. Die reguläre Lösung $\phi_l(kr)$, die für $r > R_{MT}$ die Form

$$\phi_l(kr) = \cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr), \quad (2.20)$$

hat, und sich asymptotisch wie

$$\phi_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin \left(kr - l\frac{\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (2.21)$$

verhält, und die singuläre Lösung $\chi_l(kr)$ (für $r > R_{MT}$)

$$\chi_l(kr) = e^{i\delta_l} h_l^+(kr) \quad (2.22)$$

mit dem asymptotischen Verlauf

$$\chi_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\delta_l} \frac{e^{ikr}}{i^{l+1}kr}. \quad (2.23)$$

Zunächst wird die reguläre Lösung betrachtet. Außerhalb des MT-Radius ist $\phi_l(kr)$ eine Linearkombination der sphärischen Bessel- und Neumannfunktionen $j_l(kr)$ und $n_l(kr)$, die sich als radialsymmetrische Lösungen des potentialfreien Falls $V(r) = 0$ ergeben. Bei der Verwendung der sphärischen Hankelfunktion $h_l^+ = j_l + in_l$ läßt sich Formel (2.20) umschreiben:

$$\phi_l(kr) = \left(j_l(kr) - ikt_l h_l^+(kr) \right) e^{-i\delta_l}, \quad (2.24)$$

mit

$$-ikt_l \equiv i \sin \delta_l e^{i\delta_l}. \quad (2.25)$$

Im Bereich $r \leq R_{MT}$ hängt die Wellenfunktion $\phi_l(kr)$ von der speziellen Form des Potentials ab und unterscheidet sich von der freien Lösung. Um ϕ_l für $r \leq R_{MT}$ zu erhalten, muß die radiale Schrödinger-Gleichung numerisch gelöst werden. Dies geschieht meist mit Standardverfahren, wie z.B. Algorithmen nach Numerov oder Runge-Kutta.

Die Greensche Funktion läßt sich bezüglich ihrer Richtungsabhängigkeit nach Kugelflächenfunktionen Y_L (vollständiges Funktionensystem) entwickeln.

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_L G_L(r, r') Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.26)$$

Für den potentialfreien Fall $V(r) = 0$ gilt für die auslaufende Lösung:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -ik \sum_L j_l(kr_{<}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) h_l^+(kr_{>}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.27)$$

wobei $r_{<} = \min\{r, r'\}$ und $r_{>} = \max\{r, r'\}$.

Analog zu der Entwicklung (2.27) der Greenschen Funktion des freien Teilchens kann auch die Greensche Funktion $G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zum kugelsymmetrischen Potential $v(r)$ nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -ik \sum_L \phi_l(kr_{<}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) \chi_l(kr_{>}) Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.28)$$

An die Stelle der freien Streulösungen j_l und h_l^+ treten nun die eben angesprochenen Lösungen ϕ_l und χ_l . G_a erfüllt für alle $r \neq r'$ die Schrödinger-Gleichung mit dem Potential $v(r)$, da alle ϕ_l und χ_l diese Gleichung erfüllen.

Mit der Drehimpulsdarstellung der Streumatrix ($|r|, |r'| < R_{MT}$)

$$t(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_L t_l(r, r') Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}') \quad (2.29)$$

läßt sich der Zusammenhang zwischen t_l aus (2.25) und t -Matrix aus (2.29) herstellen. Unter Verwendung der Dyson-Gleichung (2.13) mit der Entwicklung (2.27) erhält man folgende Beziehung:

$$t_l = -ik \int_0^{R_{MT}} dr r^2 \int_0^{R_{MT}} dr' r'^2 j_l(kr) t_l(r, r') j_l(kr'). \quad (2.30)$$

Wegen der sphärischen Symmetrie ist die t -Matrix diagonal, d.h. sie hängt nur von einem Drehimpuls l ab.

2.4 Die Wellenfunktion für die Photo- und Augerelektronenbeugung

In diesem Abschnitt wird der Ausdruck für die Wellenfunktion eines aus dem Festkörper emittierten Elektrons erstellt. Zunächst wird dabei von dem Anregungsprozeß des Elektrons im Festkörper abgesehen. An dieser Stelle werden die Betrachtungen auf die Streueigenschaften der Wellenfunktion beschränkt, die sowohl für Photoelektronenbeugung (PED - Photoelectron Diffraction) als auch für AED gelten.

Die Elektronenbeugung ist schematisch in der Abbildung 2.1 dargestellt. Durch das einfallende Photon wird ein Atom angeregt. Ist der Energieüberschuß eines im Absorptionsprozeß angeregten Elektrons groß genug, um die Potentialbarriere an der Oberfläche des Festkörpers zu überwinden, und hat der Impuls \mathbf{k} dieses Elektrons eine ausreichende Komponente in Richtung der Oberflächennormalen, so wird das Elektron (Photoelektron) aus dem Festkörper emittiert. Das Loch, das dadurch entstanden ist, kann aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung mit den übrigen Elektronen durch ein anderes Elektron aufgefüllt werden, während ein weiteres Elektron (Augerelektron) in einen Zustand oberhalb der Fermikante angeregt wird (Abbildung 3.1).

Aus der historischen Perspektive gesehen wurde zuerst die Theorie der PED entwickelt und dann den Problemen der AED angepaßt. So wird auch an dieser Stelle zunächst die

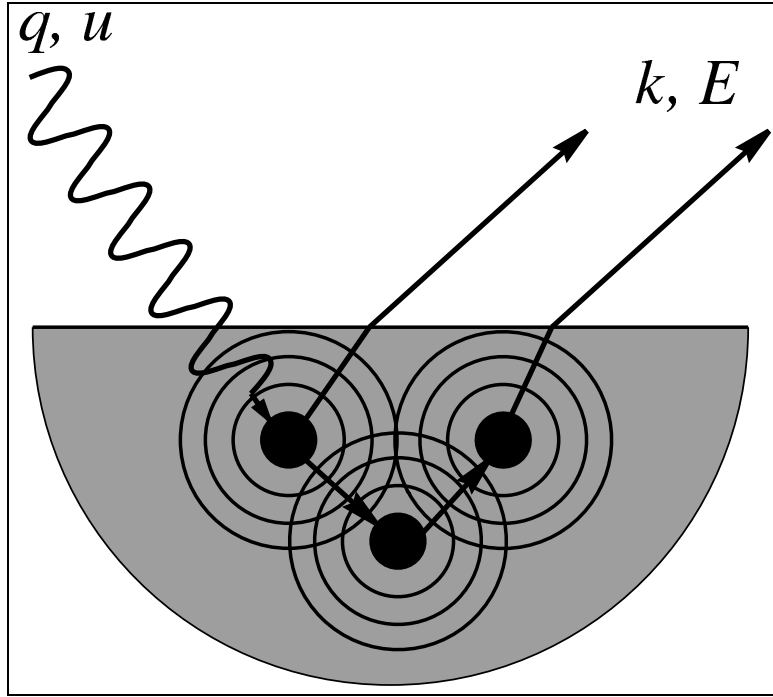


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Elektronenbeugung

Wellenfunktion für die Photoelektronenbeugung eingeführt. Die Anregung eines Augerelektrons wird im Kapitel 3 ausführlich behandelt.

In erster Ordnung der zeitabhängigen Störungsrechnung berechnet sich die Wellenfunktion des emittierten Photoelektrons [43] aus

$$\psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) H' \varphi_i(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}', \quad (2.31)$$

worin G die Greensche Funktion (2.16) und φ_i der Anfangszustand ist, aus dem das Elektron angeregt wird. H' beschreibt die Störung des Referenzsystems, d.h. die Absorption des Photons. Die Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Photon ist durch

$$H' \sim e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.32)$$

gegeben. In der in dieser Arbeit betrachteten Dipolnäherung ($e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$) und nach der Transformation $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{r}$ wird H' zu

$$H' \sim \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} = r \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{r}} \quad (2.33)$$

reduziert. Der Vektor \mathbf{u} charakterisiert die Polarisierung des anregenden Photons

$$\mathbf{u} = \mathbf{e}_1 \sin \alpha + \mathbf{e}_2 e^{i\xi} \cos \alpha. \quad (2.34)$$

Die Einheitsvektoren \mathbf{e}_1 und \mathbf{e}_2 stehen senkrecht zueinander und zur Einfallsrichtung \mathbf{q} des Photons. Es gelte $\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2 = \hat{\mathbf{q}}$. Parameter α und ξ beschreiben dabei

- linear polarisiertes Licht mit $\xi = 0$
- rechts-zirkular polarisiertes Licht mit $\xi = \pi/2, \quad \alpha = \pi/4$
- links-zirkular polarisiertes Licht mit $\xi = -\pi/2, \quad \alpha = \pi/4$.

Setzt man (2.16) in (2.31) ein, so läßt sich die Wellenfunktion in zwei Anteile zerlegen, die direkte Welle ψ_0 und den Streuanteil ψ_s :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \psi_s(\mathbf{r}), \quad (2.35)$$

mit

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \int G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}') H'(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (2.36)$$

und

$$\psi_s(\mathbf{r}) = \iint G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') T'(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \psi_0(\mathbf{r}'') d^3 \mathbf{r}' d^3 \mathbf{r}'' \quad (2.37)$$

Aufgrund der großen Entfernung zwischen Probenoberfläche und Detektor im Verhältnis zur Probengröße ist es ausreichend, nur das asymptotische Verhalten von $\psi(\mathbf{r})$ für sehr große r zu untersuchen. Benutzt man die Drehimpulsdarstellung für die atomare Greensche Funktion (2.28) unter Berücksichtigung von (2.23), ergibt sich die direkte Welle zu

$$\psi_0(\mathbf{r}) = -ik \sum_L h_l^+(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) M_L(\varphi_i) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_L i^{-l} Y_L(\hat{\mathbf{r}}) M_L(\varphi_i) \quad (2.38)$$

mit

$$M_L(\varphi_i) = e^{i\delta_l} \int \phi_l(kr') Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}') H'(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \equiv e^{i\delta_l} \langle \varphi_L | H' | \varphi_i \rangle. \quad (2.39)$$

Die Gleichung (2.38) ist für den Fall angegeben, wenn sich der Emitter am Koordinatenursprung befindet. Befindet er sich am Ort \mathbf{R}_0 , so erhält man mit $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0| \simeq r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{R}_0$ einen zusätzlichen Phasenfaktor $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0)$.

Die Streuwelle ψ_s erhält man durch Einsetzen der Streumatrix (2.17) in (2.37). In zellenzentrierten Koordinaten

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{r}_i \quad , \quad \mathbf{r}'_i - \mathbf{R}_i \rightarrow \mathbf{r}'_i \quad (2.40)$$

bekommt man für den Beitrag n -ter Ordnung folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \psi_s^{(n)}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}_n \neq \mathbf{R}_{n-1}} \cdots \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{0}} \int d^3 \mathbf{r}_n \int d^3 \mathbf{r}'_n \cdots \int d^3 \mathbf{r}_1 \int d^3 \mathbf{r}'_1 G_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_n) \\ &\times t^{\mathbf{R}_n}(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}'_n) G_0(\mathbf{r}'_n + \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_{n-1} - \mathbf{R}_{n-1}) t^{\mathbf{R}_{n-1}}(\mathbf{r}_{n-1}, \mathbf{r}'_{n-1}) \\ &\times \cdots \\ &\times t^{\mathbf{R}_2}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2) G_0(\mathbf{r}'_2 + \mathbf{R}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1) t^{\mathbf{R}_1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) \psi_0(\mathbf{r}'_1 + \mathbf{R}_1). \end{aligned} \quad (2.41)$$

Die Abhängigkeit von den Atompositionen \mathbf{R}_n tritt durch die Koordinatentransformation nur in G_0 und ψ_0 auf und das Streupotential um den Atomort \mathbf{R}_n wird durch $t^{\mathbf{R}_n}$ charakterisiert. Nach der Auswertung in (2.41) stehender Integrale in der Drehimpulsdarstellung (Anhang. Abschnitt A.4) läßt sich die Wellenfunktion für die Photoelektronenbeugung in der Form schreiben [42]:

$$\psi(\mathbf{r}) = -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_L B_L^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) M_L^{\mathbf{R}_0}(\varphi_i) \quad (2.42)$$

mit

$$\begin{aligned} B_L^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} (-i)^l Y_L(\hat{\mathbf{k}}) \\ &+ \sum_{\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} \sum_{L'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} (-i)^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) (-ik) t_{l'}^{\mathbf{R}_1} G_{LL'}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0) \\ &+ \sum_{\mathbf{R}_2 \neq \mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_0} \sum_{L'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} (-i)^{l'} Y_{L'}(\hat{\mathbf{k}}) (-ik) t_{l'}^{\mathbf{R}_2} \\ &\times \sum_{L''} G_{L'L''}(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1) (-ik) t_{l''}^{\mathbf{R}_1} G_{L''L}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0) + \dots \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die Interpretation der Gleichung (2.42) ist folgende. Ein Elektron wird aus einem Zustand φ_i in mögliche Zustände zu den Drehimpulsen l angeregt und emittiert. Dieser Prozeß wird durch die Matrixelemente $M_L^{\mathbf{R}_0}(\varphi_i)$ beschrieben. Durch den Anregungsprozeß wird bestimmt, welche l mit welchem Gewicht auftreten. Die Wellenfunktion am Ort des Detektors $\psi(\mathbf{r})$ ist eine auslaufende Kugelwelle $\frac{e^{ikr}}{r}$. Der Streupfadoperator $B_L(\mathbf{k})$ (2.43) enthält die Beiträge von der direkten Welle und der mehrfach gestreuten Welle [5,44]. Bei den magnetischen Substanzen beinhaltet er zusätzlich die magnetische Streuung aufgrund der Spinabhängigkeit der umgebenden Streupotentiale [45–47]. Eine solche Darstellung der Elektronenbeugung, bei der der Anregungsprozeß und die Streuung der Elektronen getrennt behandelt werden, läßt sich auch zur Beschreibung von AED einsetzen. Die Matrixelemente $M_L^{\mathbf{R}_0}(\varphi_i)$ sind dabei entsprechende Augermatrixelemente, die im Kapitel 3 eingeführt werden. Dieses Bild beschreibt anschaulich die Prozesse der winkelaufgelösten Elektronenbeugung. Es gestattet ebenfalls, aufgrund der Reihenentwicklung der Streuwege, eine übersichtliche Umsetzung in Computerprogramme zur Berechnung dieser Spektren.

2.5 Spinaufgelöste Elektronenbeugung

Bei der bisherigen Behandlung der Elektronenbeugung wurde der Spin der Elektronen vernachlässigt. Die spinaufgelöste Elektronenbeugung wird in dieser Arbeit unter folgenden Einschränkungen diskutiert:

1. der Anfangszustand des betrachteten Emitters im Festkörper ist infolge der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten, d.h. die Emitterwelle kann spinpolarisiert sein,
2. der Spin des emittierten Elektrons wird während der weiteren Streuprozesse nicht geändert, d.h. die Spin-Bahn-Kopplung wird bei der Ausbreitung des Elektrons vernachlässigt, es treten keine *spin-flip* Prozesse auf.

Bei magnetischen Substanzen sind die Zustände mit Spin-auf und Spin-ab unterschiedlich besetzt. Dies führt dazu, daß in der Lokalen-Dichte-Näherung ein spinabhängiges mittleres Potential auftritt [40]. In semirelativistischer Beschreibung treten zwei getrennte Bandstrukturen auf, und die Streueigenschaften sind durch zwei Sätze von Streuphasen gegeben. In der Anwesenheit magnetischer Atome in der Probe werden die emittierten Elektronen mit Spin-auf und Spin-ab unterschiedlichen Streupotentialen ausgesetzt.

Die Spinabhängigkeit des Elektrons wird also durch die spinabhängigen Übergangsmatrixelemente und spinabhängigen Streuphasen, die der Streupfadoperator B_L enthält, bestimmt. Die Wellenfunktion des Elektrons ändert sich von (2.42) zu

$$\begin{pmatrix} \psi^\uparrow(\mathbf{r}) \\ \psi^\downarrow(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = -\frac{e^{ikr}}{r} \sum_L \begin{pmatrix} B_L^{\uparrow, \mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & B_L^{\downarrow, \mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_L^{\uparrow, \mathbf{R}_0}(\varphi_i) \\ M_L^{\downarrow, \mathbf{R}_0}(\varphi_i) \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Gleichung (2.44) beinhaltet zwei unabhängige Gleichungen, für jede Spinrichtung eine. Im folgenden wird zu deren Unterscheidung der zusätzliche Index σ eingeführt. In diesem Bild werden winkelaufgelöste und spinabhängige Elektronenbeugung berechnet.

2.6 Spin-Bahn-Kopplung im Anfangszustand und Intensität der Photoelektronen

Für die Beschreibung der Photoelektronenanregung aus einem Rumpfniveau, muß die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden, die zur Aufspaltung der Rumpfstände führt. Betrachtet man als Anfangszustand einen solchen Rumpfstand $|c\rangle$, sind die diesem Zustand entsprechenden guten Quantenzahlen (j, l, μ) mit $j(j+1)$ als Eigenwert des Operators $\hat{\mathbf{J}}^2$ des Gesamtdrehimpulses und μ als Eigenwert von \hat{J}_z . Die Eigenfunktionen eines solchen Systems sind, in Analogie zu (2.18)

$$|c\rangle = \phi_{l_c}(r) |j_c l_c \mu_c\rangle. \quad (2.45)$$

mit $j_c = l_c \pm \frac{1}{2}$. Der Zustand des Photoelektrons außerhalb der Probe ist die Summe auslaufender Kugelwellen, die durch $L = (l, m)$ und Spin σ charakterisiert werden. Unter

der Voraussetzung 2.5.2 ist σ im Endzustand eine gute Quantenzahl, und in der Drehimpulsdarstellung gilt für den partiellen Beitrag $|f_{L\sigma}\rangle$:

$$|f_{L\sigma}\rangle = \phi_l(r) |lm\rangle \chi_\sigma. \quad (2.46)$$

Die Übergangsmatrixelemente haben demnach die Form

$$M_{Lc}^\sigma = e^{i\delta_l^\sigma} \langle \phi_l | r | \phi_{l_c} \rangle \langle L\sigma | \mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{r}} | j_c l_c \mu_c \rangle \quad (2.47)$$

Die Radialintegrale in (2.47)

$$\langle \phi_l | r | \phi_{l_c} \rangle = \int dr r \phi_l(r) \phi_{l_c}(r) \quad (2.48)$$

wichten die relativen Intensitäten der $l = l_c \pm 1$ Anteile als Funktion der Photonenergie. Die Zustände $|j_l \mu\rangle$ lassen sich nach den Zuständen $|L\sigma\rangle$ entwickeln (siehe (A.14)), und die Matrixelemente kann man dementsprechend leicht berechnen. Weitergehende Erläuterungen befinden sich im Anhang A.2.

Die Anordnung bei einem winkelaufgelösten Experiment ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Unter einem Winkel θ_q fällt monochromatisches Licht der Energie $h\nu$ auf den

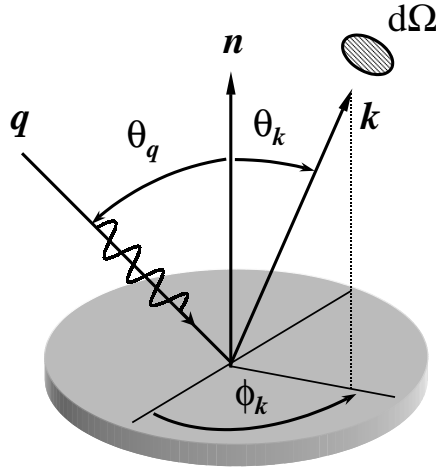


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Meßgeometrie und der Meßparameter bei der Elektronenbeugung

Einkristall. Erzeugte Photoelektronen des Wellenvektors \mathbf{k} werden unter den Winkeln θ, ϕ in das Raumelement $d\Omega$ des Detektors emittiert. Der Kristall kann um zwei Achsen gedreht werden: eine Achse senkrecht zur Oberfläche zur Messung der azimuthalen (ϕ) und eine Achse in der Oberfläche zur Messung der polaren (θ) Abhängigkeit der Photoelektronenintensität.

Der Beitrag eines Emitters zur Photoelektronenintensität zu Spin σ ist proportional zum Quadrat der Amplitude der Wellenfunktion (2.44) mit Matrixelementen (2.47)

$$I_{\sigma,c}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu_c} \left| \sum_L B_{L\sigma}(\mathbf{k}) M_{Lc}^\sigma \right|^2. \quad (2.49)$$

Die Summation ist über alle entarteten Niveaus μ_c durchzuführen. Für die Gesamtintensität sind die Beiträge (2.49) über die verschiedene Gitterplätze zu summieren

$$I_{\sigma,c}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_0} \sum_{\mu_c} \left| \sum_L B_{L\sigma}^{\mathbf{R}_0}(\mathbf{k}) M_{Lc}^\sigma \right|^2. \quad (2.50)$$