

Relativistische Theorie der Elektronen-Koinzidenz-Spektroskopie für Festkörperoberflächen

Vom Fachbereich Physik - Technologie der
Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Dirk Meinert

aus

Bochum

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Roland Feder
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ralf Courths
Tag der mündlichen Prüfung: 9 Mai 2000

Überblick

In der vorliegenden Arbeit wird eine quantenmechanische Theorie zur Beschreibung der sogenannten $(e,2e)$ -Spektroskopie an Festkörperoberflächen formuliert. Beim $(e,2e)$ -Prozess wird das einlaufende Elektron, das auf eine Festkörperoberfläche auftritt, inelastisch gestreut, wobei die Verlustenergie vollständig von einem Kristallelektron aufgenommen wird, das daraufhin den Festkörper verlassen kann. Es handelt sich um eine elastische Zweiteilchenstreuung, an der vier Einteilchenzustände aktiv beteiligt sind: Der Zustand des einfallenden Elektrons, des gebundenen Kristallelektrons und die beiden nach dem Prozess emittierten Zustände. Die resultierende Übergangswahrscheinlichkeit wird auf der Grundlage einer relativistischen, spinabhängigen Korringa-Kohn-Rostoker(KKR)-Schicht-Theorie im sogenannten „dynamischen Einstufenmodell“ berechnet.

Das Primärelektron und die emittierten Elektronen werden durch die im Schicht-KKR-Verfahren verwendeten LEED (Low Energy Electron Diffraction)- bzw. zeitumgekehrten LEED Zustände beschrieben. Für die Beschreibung des gebundenen Kristallzustandes werden zwei unterschiedliche theoretische Ansätze gewählt: In der sogenannten KKR-Bloch-Wellenmethode benutzt man stationäre Eigenlösungen des Halbraums, die als Linearkombination von Bloch-Wellenfunktionen geschrieben werden können. In der Green-Funktionsmethode beschreibt eine relativistische Einteilchen-Green-Funktion das gebundene Kristallelektron. Die Coulomb-Wechselwirkung der am Stoß beteiligten Zustände wird in beiden Fällen durch ein abgeschirmtes Potential genähert, das in eine der Green-Funktion entsprechenden Form umentwickelt wird.

Der Bloch-Wellenansatz hat gegenüber der Green-Funktionsmethode den Vorteil, dass die numerische Behandlung des Problems erheblich vereinfacht ist, und somit einen schnellen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ermöglicht. Die hieraus gewonnenen numerischen Erfahrungen konnten genutzt werden, um entsprechende Computerprogramme für die sehr viel komplexere Green-Funktionsmethode zu entwickeln. Der Vorteil der Green-Funktionsmethode ist, dass Oberflächenzustände und die endliche Lebensdauer des Zustands im Kristall unmittelbar berücksichtigt werden können.

Numerische Rechnungen auf der Basis dieser Theorie für die Streuung von Elektronen an einer $W(001)$ -Oberfläche zeigen insgesamt eine relativ gute Übereinstimmung mit vorliegenden experimentellen Ergebnissen. Spezielle, durch Oberflächenzustände hervorgerufene Intensitätsstrukturen, werden mit Hilfe der Green-Funktionsmethode erschlossen. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Stärke der Abschirmung des Zweiteilchen-Coulomb-Potentials die Struktur der Intensitätsverteilungen wenig beeinflusst. Ebenso haben Potentialbeiträge über den atomaren Anteil hinaus sehr geringen Einfluss auf die Intensität.

Insgesamt gesehen kann durch die in der vorliegenden Arbeit entwickelte (e,2e)-Theorie die Intensitätsverteilung von korrelierten Elektronenpaaren für komplizierte Systeme, insbesondere bei Festkörperoberflächen, quantitativ erklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

Überblick	1
Kapitel 1. Einleitung	5
Kapitel 2. Grundlagen zur (e,2e)-Spektroskopie	7
2.1. Experiment	7
2.2. Theorie	10
Kapitel 3. Dirac-Gleichung und Effektives Einteilchenpotential	15
3.1. Dirac-Gleichung	15
3.2. Konstruktion des reellen Kristallpotentials	16
3.3. Imaginärteil des Potentials	16
3.4. Oberflächenpotential	17
Kapitel 4. Relativistische Schicht-KKR-Theorie	19
4.1. Nichthermitescher Dirac-Hamilton-Operator	19
4.2. Streuung am Atom	22
4.3. Streuung an einer monoatomaren Schicht	25
4.4. Blochwellen und Volumenreflexionsmatrix	30
4.5. Streuung an der Oberfläche	32
Kapitel 5. Relativistische Einteilchen-Green-Funktion	35
5.1. Atomare-Green-Funktion	36
5.2. Freiteilchen-Green-Funktion	37
5.3. Leerschicht-Green-Funktion	39
5.4. Intraschicht-Green-Funktion	41
5.5. Interschicht-Green-Funktion	43
5.6. LEED- und zeitumgekehrter LEED-Zustand	46

Kapitel 6. (e,e)-Wechselwirkung	51
6.1. Näherungen	51
6.2. Atom- und Intraschicht-Anteil	53
6.3. Interschicht-Anteil	55
Kapitel 7. (e,2e)-Intensitäten	59
7.1. Intensitäten mit Halbraumzuständen	59
7.2. Intensitäten mit Green-Funktion	64
Kapitel 8. Numerische Ergebnisse für Jellium	75
8.1. (e,2e)-Intensitäten in Freiteilchen-Näherung	75
8.2. Ergebnisse	76
Kapitel 9. Numerische Ergebnisse für die W(001)-Oberfläche	79
9.1. Potentialnäherungen	79
9.2. LEED-Ergebnisse für (00)-Strahlen	79
9.3. Ergebnisse mit der Halbraummethode	82
9.4. Ergebnisse mit der Green-Funktionsmethode	101
Zusammenfassung und Ausblick	117
Literaturverzeichnis	119
Abbildungsverzeichnis	123
Tabellenverzeichnis	125
Danksagung	127

Einleitung

Die inelastische Elektronenstreuung oder Energieverlustspektroskopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) mit spinpolarisierten Primärelektronen gehört, neben anderen Spektroskopiemethoden wie der winkelaufgelösten Photoemission ARPES (Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy) und der niederenergetischen Elektronenbeugung LEED (Low Energy Electron Diffraction), zu einer der wichtigsten Methoden der Untersuchung von elektronischen Strukturen von Festkörpern und deren Oberflächen sowie von dünnen Filmen (siehe z. B. Kapitel 8 in [1], [2] sowie [3], [4], [5] und darin zitierte Arbeiten).

Die bei einem EELS-Experiment auf die Oberfläche eines Kristalls gelenkten Primärelektronen wechselwirken mit den Elektronen und Atomen des Kristalls und werden vielfach gestreut, wobei sie Energieverluste erfahren. Da solche Elektronen mit hohem Wirkungsquerschnitt elastisch an den Atomrümpfen gestreut werden und inelastisch mit Festkörperelektronen wechselwirken (unter Anregung von Teilchen-Lochpaaren und Plasmonen etc.), dringen sie nur wenige Atomlagen in den Festkörper ein, bzw. stammen bei Emissionsprozessen nur aus einer Tiefe von wenigen Atomlagen. Bei ausreichender Energie können sie wieder zur Oberfläche zurückgestreut und bei Austritt aus dem Kristall bzgl. Energie, Impuls und möglicher Spinauflösung analysiert werden. Eine Hauptursache für die inelastische Elektronenstreuung ist die Coulomb-Wechselwirkung, bei welcher, nach inelastischer Streuung des einfallenden Elektrons an den Kristallelektronen, zwei Elektronen in Koinzidenz ausgelöst werden können. Bei der EELS wird üblicherweise nur ein Elektron detektiert, das heißt, Informationen über die Korrelationen zwischen den beiden Sekundärelektronen geht hierbei verloren. Der Nachweis beider Elektronen erfolgt in der sogenannten (e,2e)-Spektroskopie, die einen deutlich höheren Aufwand in der Meßtechnik erfordert. Da man andererseits bei der theoretischen Analyse der resultierenden (e,2e)-Intensitäten nicht über alle erlaubten Zustände des zweiten Elektrons summieren muss, erhält man detailliertere Informationen über den Streuprozess, die Korrelation zwischen den Elektronen sowie über die elektronische Struktur des zu untersuchenden Kristalls, insbesondere die der Oberfläche.

Für Primärelektronen mit Energien über 100 eV wird diese Methode in [6], [7] und darin zitierte Arbeiten beschrieben. Das Primärelektron sowie die beiden auslaufenden Elektronen werden dabei in guter Näherung durch ebene Wellen und die Kristallelektronen durch deren Impulsdichte beschrieben. Bei tieferliegenden Primärenergien (unterhalb von 100 eV) müssen dagegen für das Primärelektron und für die emittierten Elektronen die aus der LEED-Theorie bekannten starken elastischen Vielfachstreuungen mit den Atomrümpfen berücksichtigt werden. Dies führt auf eine deutlich kompliziertere Theorie (vergl. [5], [8], [9] und [10]) als im hochenergetischen Fall.

Wesentliche experimentelle Fortschritte an kristallinen Oberflächen wurden durch Einführung einer sogenannten Rückreflexionsgeometrie mit niederenergetischen Primärelektronen

(unter 50 eV) erzielt. Jeweils zwei Elektronen, die unter einem festen Winkel aus der Oberfläche austreten, werden in Koinzidenz gemessen (siehe [11], [12], [13] sowie [14], [15] und dort zitierte Arbeiten). Insbesondere eine neue Koinzidenztechnik im niederenergetischen Bereich (unter 25 eV), bei der Primärelektronen auf eine Wolfram W(001)-Oberfläche geschossen werden, ermöglicht es, simultan Energie und Impuls eines korrelierten Elektronenpaares zu messen [16] und die Auswahl nur solcher zeitkorreliert emittierter Elektronenpaare zu treffen, die durch ein Primärelektron ausgelöst wurden. Dadurch werden alle weiteren inelastisch gestreuten Elektronen von der Beobachtung ausgeschlossen, die nicht durch den (e,2e)-Prozess verursacht werden. Man erhält ein komplettes Energiespektrum der emittierten Elektronenpaare bei vorgegebenen Ausfallswinkeln. Neben der relativ gut verstandenen elektronischen Struktur des Kristallgrundzustands und des LEED-Mechanismus bestimmt vor allen Dingen das Zweiteilchen-Wechselwirkungspotential das (e,2e)-Spektrum. Ein genaue Analyse der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der (e,2e)-Spektroskopie sollte Rückschlüsse auf das Wechselwirkungspotential und somit auf die Dielektrizitäts-Funktion des Festkörpers erlauben.

In dieser Arbeit soll, auf Grundlage der Korringer-Kohn-Rostoker-(KKR)-Theorie [17] und [18], ein spinabhängiges, vollrelativistisches theoretisches Modell der niederenergetischen (e,2e)-Spektroskopie im sogenannten „dynamischen Einstufenmodell“ vorgestellt werden. Die am (e,2e)-Prozess beteiligten Zustände für das einfallende und die emittierten Elektronen werden durch LEED- bzw. zeitumgekehrte LEED Zustände (Kapitel 5.6) beschrieben. Der an der Wechselwirkung beteiligte Kristallzustand wird einerseits durch stationäre Lösungen des Halbraumproblems (Überlagerung von Bloch-Wellen) und andererseits durch eine neu entwickelte relativistische Einteilchen-Green-Funktion, die die Streueigenschaft sowie die endliche Lebensdauer des Zustands im Kristall enthält (Kapitel 5), berechnet. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung der am Streuprozess beteiligten Elektronen wird durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential genähert. Dieses Wechselwirkungspotential, das Atom-, Schicht- und Interschichtbeiträge enthält (Kapitel 6), wurde hierzu ebenfalls entwickelt. Zusammen mit der Einteilchen-Green-Funktion, die die gesamten elektronischen Eigenschaften des halbunendlichen Kristalls enthält, lassen sich inelastische Streuprozesse an Festkörperoberflächen in einem dynamischen Modell simulieren und durch entsprechende Intensitätsausdrücke (Kapitel 7.2) beschreiben. In Vorüberlegungen werden Modellpotentiale in Kapitel 8 und geeignete Oberflächenpotentiale für die W(001)-Oberfläche in Kapitel 9.1 und 9.2 näher untersucht.

Die Theorie wird in Rechnerprogramme umgesetzt, wobei Teilprogramme von [19] übernommen wurden. Rechnungen mit der Halbraummethode werden für eine W(001)-Oberfläche in Kapitel 9.3 durchgeführt und die erhaltenen Intensitätsverteilungen mit entsprechenden experimentellen Ergebnissen verglichen. In Kapitel 9.4.1 werden die Eigenschaften der Einteilchen-Green-Funktion, wie Konvergenzverhalten, Zustandsdichte und Oberflächenzustände hin untersucht. Für einige ausgewählte Primärenergien werden dann die numerischen Ergebnisse von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode in Kapitel 9.4.2 miteinander verglichen.

In dieser Arbeit wird die Skalierung $m = \hbar = e = 1$ und $c = 137,037$ verwendet, das heißt, Längen sind in atomaren Einheiten von a_0 (Bohrscher Radius) und Energien in Hartree (27,2116 eV) angegeben.

Grundlagen zur (e,2e)-Spektroskopie

Theoretisch lässt sich der inelastische Wechselwirkungsprozess, der im (e,2e)-Experiment untersucht wird, als eine Elektron-Loch-Anregung beschreiben. Hierbei wird das einlaufende Elektron inelastisch gestreut, wobei die Verlustenergie vollständig von einem Kristallelektron aufgenommen wird, das daraufhin den Festkörper verlassen kann. Es handelt sich also um eine elastische Zweiteilchenstreuung an der vier Einteilchenzustände beteiligt sind. Die hierbei interessierenden Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich in Bornscher-Näherung unter Benutzung von Kristallwellenfunktionen (distorted-wave Born approximation) in erster Ordnung Störungsrechnung bzgl. der effektiven Coulomb-Wechselwirkung beschreiben (siehe z. B. Kapitel 4 in [1], [8] und dort zitierte Arbeiten).

Die Messung des Energiebeitrags der korrelierten Elektronenpaare, die nach Anregung von niederenergetischen Elektronen emittiert werden, stellt hohe Anforderungen an das Experiment. Um simultan Energie und Impuls der emittierten Elektronen zu messen, musste eine neue Koinzidenztechnik entwickelt werden (für Details siehe [16] und dort zitierte Arbeiten). Diese erlaubt, alle inelastischen Elektron-Elektron Streuprozesse auszuschließen, die nicht durch einen (e,2e)-Prozess ausgelöst werden.

2.1. Experiment

Bei der Messung der Energie eines korrelierten Elektronenpaares im Experiment [16], das durch ein einfallendes Elektron erzeugt wurde, wird die Koinzidenztechnik mit einer Flug- und Elektronenenergimessung kombiniert. Den experimentellen Aufbau zeigt Abbildung 2.1. Beide Detektoren, die Elektronenkanone sowie die Probe liegen in einer Ebene.

Im Falle des senkrechten Einfalls wurde als Winkel zwischen den beiden Detektoren und der Oberflächennormalen der Probe 40° gewählt (Abbildung 2.1 a)). In einer zweiten Anordnung wurde die Probe um 7° und die Elektronenkanone in der Ebene der Detektoren um 95° gedreht, um einen streifenden Einfall (Abbildung 2.1 b)) der Elektronen (88° relativ zur Oberflächennormalen der Probe) zu erhalten. Die Entfernung L zwischen der Probe und den Detektoren ist variabel und liegt zwischen 130 – 260 mm. Die Position und damit die Empfindlichkeit der Detektoren erlaubt die Kontrolle der Elektronenstrahlposition auf die Probe sowie der gestreuten und gespiegelten Strahlen.

Der einfallende Elektronenstrom beträgt im Mittel 10^{-14} A mit einer Impulsdauer von 1 ns. Innerhalb eines Impulses verlässt ein Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von ungefähr 1/40 die Elektronenkanone. Falls dieses einfallende Elektron ein korreliertes Elektronenpaar erzeugt, werden jeweils beide Impulse von zwei Detektoren in zwei Flugzeit-Amplituden-Konvertern (TAC) registriert. Ein Stopimpuls zu beiden TAC kommt von einer Logikeinheit, die ihn nur

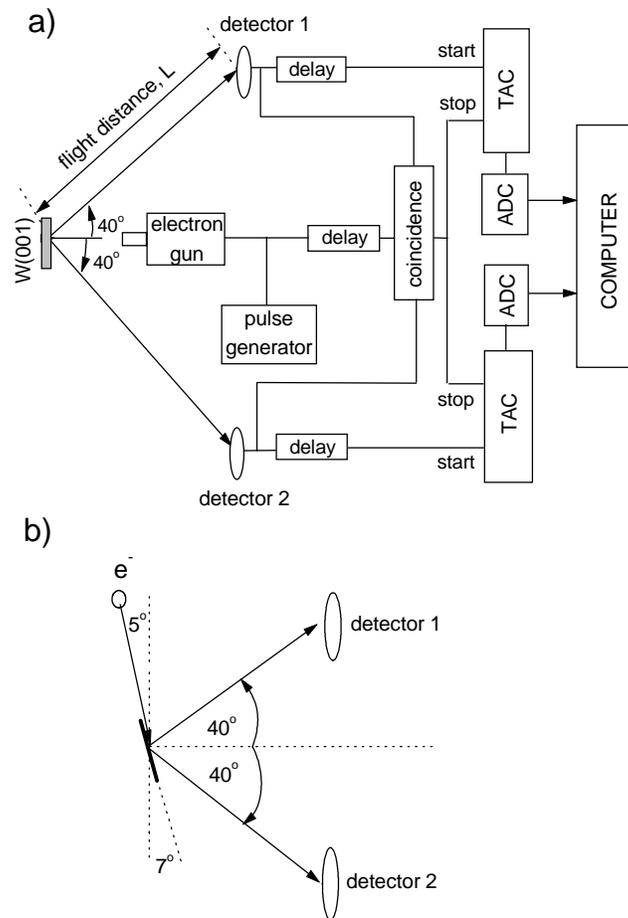
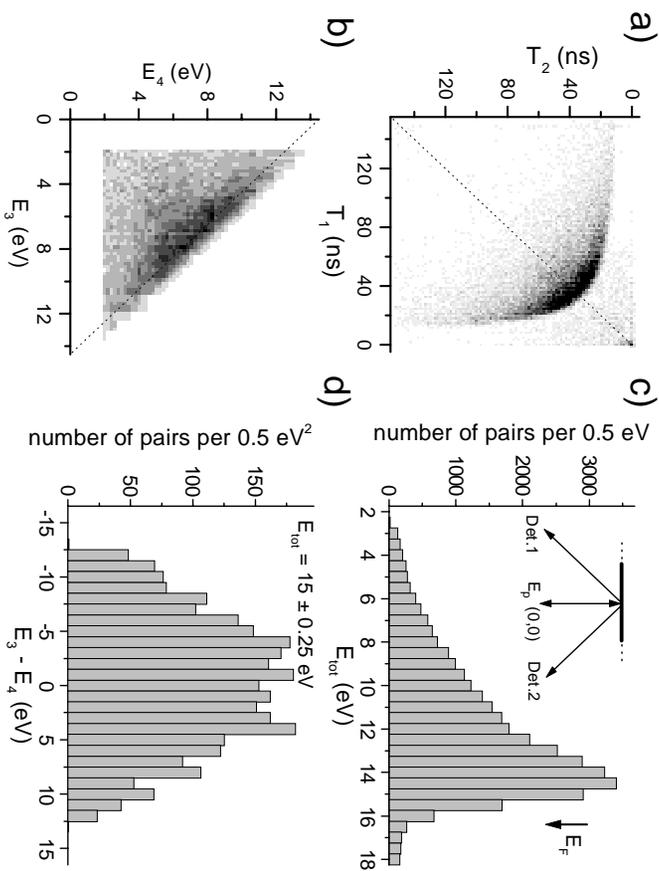


ABBILDUNG 2.1. Experimenteller Aufbau des Koinzidenzexperimentes [16]. a) Senkrechter Einfall des Primärelektron, b) streifender Einfall des Primärelektron. Der ADC stellt den Analog-Digital und TAC den Zeit-Amplituden-Konverter dar. Die Flugzeit von zwei Elektronen wird durch zwei TAC berechnet und gelangt mittels zweier ADC zur weiteren Verarbeitung in den Computer. Ein schneller Koinzidenzschaltkreis misst ein Ereignis von zwei Elektronen gleichzeitig, falls das Ereignis innerhalb eines 200 ns Fensters stattfindet.

dann übergibt, wenn diese Elektronen in einem vorgegebenen Zeitfenster von 200 ns in Koinzidenz gemessen werden. Ein gültiges Ereignis wird durch einen Punkt im zweidimensionalen Flugzeit-Koordinatensystem repräsentiert. Jeweils eine Koordinate dieses Punktes definiert die Flugzeit des ersten und die zweite Koordinate definiert die Flugzeit des zweiten Elektrons.

Abbildung 2.2 a) zeigt ein typisches Beispiel einer experimentell gemessenen zweidimensionalen Intensitätsverteilung $I(T_1, T_2)$ in Abhängigkeit der Flugzeit T von korrelierten Elektronenpaaren für senkrechten Einfall, die durch ein Elektron mit einer Primärenergie von $E_P = 20 \text{ eV}$ angeregt wurden.



ABILDUNG 2.2. Darstellung der experimentellen zweidimensionalen Intensitätsverteilung $I(T_1, T_2)$ bzw. $I(E_3, E_4)$ von korrelierten Elektronenpaaren für senkrechten Einfallswinkel und eine Primärenergie von $E_p = 20$ eV. a) Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(T_1, T_2)$ in Abhängigkeit der Flugzeit von korrelierten Elektronen. Der schwarze Punkt in der oberen rechten Ecke korrespondiert mit den zufälligen Koinzidenzen zweier elastisch reflektierter Elektronen und dient als Kalibrierungspunkt. b) Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ der korrelierten Elektronen. c) Histogramm von korrelierten Paarbeiträgen als Funktion der totalen Energie $E_{\text{tot}} = E_3 + E_4$. Die Spaltenhöhe stellt die Ereignisse innerhalb eines gesamten Energiebandes von $E_{\text{tot}} \pm 0,25$ eV dar. d) Beitrag der Energieverteilung von korrelierten Elektronenpaaren mit gegebener Gesamtenergie. Die Spaltenhöhe gibt hier die Zahl der Paare mit einer Energiedifferenz von $E_1 - E_2$ innerhalb des gesamten Energiebandes von $E_{\text{rot}} = 15 \pm 0,25$ eV wieder.

Aus der Zeit T , die ein Elektron braucht, um die Strecke L von der Probe zum Detektor zurückzulegen, wird die kinetische Energie durch

$$(2.1) \quad E = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{T} \right)^2$$

berechnet. Die Energieauflösung δE der Elektronen während dieser Flugzeit hängt von der Strecke L ab, sodass die Energie mit einer Zeitauflösung δT gemessen wird. Für die Energieauflösung gilt

$$(2.2) \quad \delta E = \frac{2E}{L} \sqrt{2E} \delta T .$$

Die Zeitauflösung hängt wiederum von der Impulsrate der Primärelektronen ab. Für $\delta T = 1$ ns, $L = 260$ mm und $\delta E = 0,05$ eV erhält man z. B. eine kinetische Energie des Elektrons von $E = 5$ eV. Im Experiment wird die relative Flugzeit T der Elektronen in Bezug zur Ankunftszeit der elastisch reflektierten Primärelektronen gemessen. Folglich wird die kinetische Energie E_P des Primärelektrons auf der Grundlage von Gleichung 2.1 gemessen, in dem man die relative Flugzeit des elastisch gestreuten Elektrons ΔT für verschiedene Entfernungen $\Delta L = L_1 - L_2$ misst. Die gemessene Energie E_P des Primärelektrons dient wiederum als Referenzenergie für die Energieskala des Analysators. Der Nullpunkt der Flugzeit-Skala korrespondiert mit der Ankunftszeit des einfallenden Elektrons, welches elastisch gestreut wird. Ein Punkt auf der Zeitskala bezeichnet die Flugzeit T eines gestreuten Elektrons, das durch ein einfallendes Elektron erzeugt wurde. Diese Zeit T wird wieder in Bezug zur Ankunftszeit des Primärelektrons der Energie E_P gemessen. Es gilt

$$(2.3) \quad T = L \left(\sqrt{\frac{1}{2E}} - \sqrt{\frac{1}{2E_P}} \right) .$$

Die Umwandlung von der Zeit- in die Energieskala erfolgt dann durch

$$(2.4) \quad E = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{L} + \sqrt{\frac{1}{2E_P}} \right)^{-2} .$$

Mit Hilfe dieser Formel lässt sich die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Flugzeit auf die entsprechende zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ von korrelierten Elektronenpaaren in der Energiedarstellung umrechnen, wie sie in Abbildung 2.2 b) dargestellt ist. Hierbei kennzeichnen E_3 und E_4 die Energien der beiden emittierten Elektronen. Abbildungen 2.2 c) und 2.2 d) zeigen zusätzlich die über $E_3 - E_4$ integrierte Zustandsdichte in Abhängigkeit von $E_3 + E_4$ und einen Schnitt durch $I(E_3, E_4)$ bei konstantem $E_3 + E_4 = 15$ eV.

2.2. Theorie

Die Beschreibung eines halbunendlichen Festkörpers mit Oberfläche, etwa mit dem Schicht-KKR-Formalismus, wird dadurch erschwert, dass die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) gebrochen ist, sodass es keinen Impulserhaltungssatz der Elektronen in dieser Richtung gibt und die z -Komponente des Wellenvektors k^z keine „gute“ Quantenzahl mehr darstellt. Aufgrund der gitterperiodischen Anordnung der Streuzentren entlang der Oberfläche (xy -Richtung) bleibt aber der Impuls \mathbf{k}^{\parallel} in dieser Richtung bis auf reziproke Gittervektoren \mathbf{g}^{\parallel} erhalten, wenn man sich z. B. auf die erste Oberflächen-Brillouin-Zone (OBZ) beschränkt. Ein elektronischer Zustand im Halbraum wird dann durch die Quantenzahlen Energie E , \mathbf{k}^{\parallel} und den Spin τ des Elektrons charakterisiert.

Sind Energie, Impuls und Spin des Primärelektrons im Zustand $|E_1, \mathbf{k}_1^{\parallel}, \tau_1\rangle \equiv |1\rangle$, das auf die Festkörperoberfläche unter einem Winkel θ_1 auftrifft sowie die Energien und Impulse der

erzeugten Streuteilchen in den Zuständen $|E_3, \mathbf{k}_3^\parallel, \tau_3\rangle \equiv |3\rangle$ und $|E_4, \mathbf{k}_4^\parallel, \tau_4\rangle \equiv |4\rangle$, die simultan und unter vorgegebenem Winkel θ_3 und θ_4 gemessen werden, vorgegeben, so ist der besetzte Zustand im Festkörper $|E_2, \mathbf{k}_2^\parallel, \tau_2\rangle \equiv |2\rangle$ nur bzgl. $\{E_2, \mathbf{k}_2^\parallel\}$ eindeutig charakterisiert. Das Primärelektron im Zustand $|1\rangle$ mit der Energie $E_1 > E_{\text{vac}}$ wechselwirkt mit einem Festkörperelektron im Zustand $|2\rangle$ der Energie $E_2 < E_F$. Durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen beiden Elektronen kann es zu einem auerähnlichen Übergang kommen und zwei Elektronen, beschrieben durch die Zustände $|3\rangle$ sowie $|4\rangle$, können den Kristall mit den Energien $E_3, E_4 > E_F + \Phi$ verlassen. E_F stellt die Fermi-Energie, Φ die Austrittsarbeit und E_{vac} die Energie bzgl. des Vakuumniveaus dar. Dabei kann der Endzustand $|3, 4\rangle$ sowohl durch den direkten Übergang $|1\rangle \rightarrow |3\rangle, |2\rangle \rightarrow |4\rangle$ als auch durch den Austauschprozess $|1\rangle \rightarrow |4\rangle$ und $|2\rangle \rightarrow |3\rangle$ erzeugt worden sein. Erreicht das Elektronen mit der kinetischen Energie E_3 und Impuls \mathbf{k}_3^\parallel den ersten Detektor bzw. das zweite Elektron mit der Energie E_4 und Impuls \mathbf{k}_4^\parallel den zweiten Detektor (siehe Abbildung 2.1) und treten keine weiteren Energieverluste während der Detektion auf, so bleibt während dieses Übergangs die Energie $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ bzw. der Impuls parallel zur Oberfläche $\mathbf{k}_1^\parallel + \mathbf{k}_2^\parallel = \mathbf{k}_3^\parallel + \mathbf{k}_4^\parallel$ erhalten.

Bezeichnet man die zeitunabhängigen Vielteilchenzustände mit $|i\rangle$ für den Anfangszustand und mit $|f\rangle$ für den Endzustand und die Coulomb-Wechselwirkung der beteiligten Elektronen mit V_C , so wird die Übergangswahrscheinlichkeit in quantenmechanischer Störungsrechnung erster Ordnung durch einen „Goldene Regel“ Ausdruck der Form

$$(2.5) \quad W_{34,12} = |\langle f | V_C | i \rangle|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4)$$

beschrieben.

Der Anfangszustand des Vielteilchensystems (Vakuum und halbunendlicher Festkörper) wird am geeignetsten symbolisch beschrieben durch die sogenannte Besetzungszahl-Darstellung (siehe z. B. [20], [21]):

$$(2.6a) \quad |N + 1\rangle_i \equiv |i\rangle = \underbrace{|1, \dots, 1, \dots, 1\rangle}_{\varepsilon < E_F}; \underbrace{|0, \dots, 0\rangle}_{E_F < \varepsilon < E_{\text{vac}}}; \underbrace{|0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0\rangle}_{\varepsilon > E_{\text{vac}}} \rangle_{N+1} \\ = |\tilde{12}\rangle \otimes |N - 1\rangle_i,$$

wobei ε für die Einteilchenenergien steht.

Näherungsweise ist eine formale Trennung des $|N + 1\rangle$ Zustands in dem am Streuprozess direkt beteiligten Zweiteilchenzustand, zu dem restlichen (nicht aktiven) $|N - 1\rangle$ Zustand möglich (etwa in Hartree-Fock-Näherung). Der Vielteilchenendzustand $|f\rangle$, der durch das eingeschossene Primärelektron verursacht wird (induzierte Streuung), ergibt sich dann zu

$$(2.6b) \quad |N + 1\rangle_f \equiv |f\rangle = |1, \dots, 0, \dots, 1; 0, \dots, 0; 0, \dots, 1, 0, 1, \dots, 0\rangle_{N+1} \\ = |\tilde{34}\rangle \otimes |N - 1\rangle_f.$$

Die Zustände $|\tilde{34}\rangle$ und $|\tilde{12}\rangle$ sind Zweiteilchenzustände, während $|N-1\rangle$ Zustände des „Restsystems“ darstellen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Prozesse lautet somit

$$\begin{aligned}
 (2.7) \quad W_{34,12} &= |\langle f | V_C | i \rangle|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \\
 &= \left| \langle \tilde{34} | V_C | \tilde{12} \rangle \otimes_f \langle N-1 | N-1 \rangle_i \right|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \\
 &= \left| \langle \tilde{34} | V_C | \tilde{12} \rangle \right|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4),
 \end{aligned}$$

wobei zusätzlich vorausgesetzt wurde, dass sich die $|N-1\rangle$ -Zustände im Anfangs- und Endzustand nur sehr wenig unterscheiden und für das Produkt ${}_f \langle N-1 | N-1 \rangle_i \cong 1$ gilt. Die Zustände $|\tilde{34}\rangle$ und $|\tilde{12}\rangle$ lassen sich dann durch Zweiteilchen-Spinoren, wie sie z. B. von [22] für den relativistischen Fall vorgeschlagen wurden, beschreiben. Dieser Ansatz führt auf eine Slater-Determinante

$$(2.8) \quad |\tilde{ij}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |i\rangle & |i\rangle \\ |j\rangle & |j\rangle \end{vmatrix} \quad \text{mit } i, j = 1, 2 \quad \text{oder } 3, 4,$$

die die Zweiteilchenzustände durch Einteilchenzustände ausdrückt. In dieser Näherung betrachtet man die Einteilchenzustände als unabhängig voneinander. Der Austausch-Streuprozess ist aufgrund des Pauli-Prinzips (Antisymmetrisierung der Wellenfunktion) automatisch enthalten.

Durch das Experiment sind die Quantenzahlen des einfallenden und der emittierten Elektronen eindeutig festgelegt, sodass über alle besetzten Festkörperzustände summiert werden muss. Die gemessene Gesamtintensität ist damit eine Funktion der Energien E_i und Impulse \mathbf{k}_i^{\parallel} und Spins τ_i , mit $i = 1, 3, 4$. Sie ist eine inkohärente Summe über alle möglichen Teilintensitäten. Man erhält die energie- und winkelaufgelöste (e,2e)-Intensitätsverteilung dann bei vorgegebenem Zustand $|1\rangle$ in der Näherung unabhängiger Teilchen analog Fermis „Goldener Regel“ durch

$$(2.9) \quad I_{3,4} = \pi \sum_{\tau_2} \int_{-\infty}^{E_F} \int_{\text{OBZ}} |f_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} - g_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4}|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) dE_2 d\mathbf{k}_2^{\parallel},$$

wobei die \mathbf{k}^{\parallel} -Erhaltung in den Matrixelementen enthalten ist. Für die Streuamplituden gilt

$$(2.10) \quad f_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} = \langle 34 | V_C | 12 \rangle \quad \text{und} \quad g_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4} = \langle 43 | V_C | 12 \rangle.$$

Obige Gleichung entspricht einer Summe über alle möglichen Spinkonfigurationen, sodass die (e,2e)-Intensitätsverteilung für beliebige Spinorientierung berechnet werden kann, wenn die Spinrichtung der Wellenfunktion im Vakuum (Zustand $|1\rangle$) vorgegeben wird. Die (e,2e)-Gesamtintensitätsverteilung hat dann die formale Gestalt

$$(2.11) \quad \begin{aligned} I_{3,4} &\equiv I(E_3, \mathbf{k}_3^\parallel, \tau_3; E_4, \mathbf{k}_4^\parallel, \tau_4) \\ &= I_{3,4}^{ff^*} + I_{3,4}^{fg^*} + I_{3,4}^{gf^*} + I_{3,4}^{gg^*} . \end{aligned}$$

Eine vereinfachte schematische Darstellung des Wechselwirkungsprozesses zeigt Abbildung 2.3.

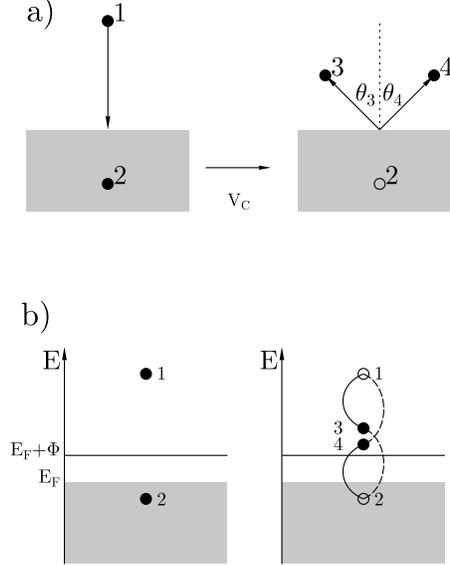


ABBILDUNG 2.3. Die Schematische Darstellung des (e,2e)-Prozesses a) im Ortsraum b) in Energiedarstellung.

Die gesamte „Spininformation“ ist in diesem Fall in den f, g enthalten, wenn man voraussetzt, dass die spinabhängigen Größen dem Experiment direkt zugänglich sind (vergl. hierzu [2], [13]). Der Spin im Zustand $|1\rangle$ sowie die Spins der gemessenen Zustände $|3\rangle$ und $|4\rangle$ sind damit festgelegt. Da der Spin des Festkörperzustands $|2\rangle$ experimentell nicht bestimmt ist, muss über ihn summiert werden.

In relativistischer Näherung bei vorgegebenen Spins τ_i mit $i = 1, \dots, 4$ besteht f und g jeweils aus vier Teilkomponenten

$$(2.12a) \quad f_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4} = f_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} + f_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow} + f_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow} + f_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow}$$

$$(2.12b) \quad g_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4} = g_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow} + g_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow} + g_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow} + g_{\tau_1 \tau_2 \tau_3 \tau_4}^{\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow} ,$$

wobei \uparrow dem Spin $\tau = 1$ und \downarrow dem Spin $\tau = -1$ entspricht.

Eine Trennung, wie im nichtrelativistischen Fall, ist nicht möglich, da sich die Gesamtintensität (Gleichung 2.9) aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung stets aus einer Mischung aller

Spinzustände zusammensetzt (siehe [1], [2], [23], [24], [25]). Weitere relativistische Effekte werden z. B. in [1] und [26] diskutiert.

Im nichtrelativistischen Fall verschwinden alle Komponenten $f_{\tau_i}^{\sigma_i}$ bzw. $g_{\tau_i}^{\sigma_i}$ mit der Spineinstellung $\sigma_i \neq \tau_i$ und man erhält, unter der Voraussetzung, dass $\tau_1 = \uparrow$ ist, die drei möglichen Teilintensitäten

$$(2.13a) \quad I_{134}^{\uparrow\uparrow\uparrow} = \sum_2 (f^{\uparrow\uparrow\uparrow} - g^{\uparrow\uparrow\uparrow})^2$$

$$(2.13b) \quad I_{134}^{\uparrow\uparrow\downarrow} = \sum_2 f^{\uparrow\downarrow\downarrow}{}^2$$

$$(2.13c) \quad I_{134}^{\uparrow\downarrow\uparrow} = \sum_2 g^{\uparrow\downarrow\uparrow}{}^2 .$$

Hierbei entspricht $I_{134}^{\uparrow\downarrow\uparrow}$ einem „Spin-Flip“-Anteil. Man erhält hieraus die Gesamtintensität

$$(2.14) \quad I_{3,4} = I_{134}^{\uparrow\uparrow\uparrow} + I_{134}^{\uparrow\uparrow\downarrow} + I_{134}^{\uparrow\downarrow\uparrow} .$$

Dirac-Gleichung und Effektives Einteilchenpotential

Die Grundzustandseigenschaften von Festkörpern mit Oberfläche lassen sich im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie [27], [28] und mit selbstkonsistenten Methoden zur Lösung einer effektiven Einteilchen-Schrödinger-Gleichung wie der LMTO-Methode (Linear Muffin Tin Orbitals) [29], [30], oder der FLAPW-Methode (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) [31], [32], [33], gut reproduzieren. Die angeregten Zustände werden dabei näherungsweise durch eine komplexe Selbstenergie beschrieben (siehe [34], [35]), die man zum Einteilchenpotential hinzu addiert und somit Quasiteilcheneigenschaften simuliert. Hiermit lassen sich LEED- und AREPS-Spektren von Festkörpern mit Oberfläche (siehe [1], [36], [37], [38] und [39], [40], [41]) quantitativ erklären.

3.1. Dirac-Gleichung

In der Quasi-Einteilchen-Näherung (siehe z. B. [34], [42]) wird die Bewegung der Elektronen durch einen effektiven Einteilchen-Dirac-Hamilton-Operator beschrieben:

$$(3.1) \quad \hat{H} = -i c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta c^2 + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) d\mathbf{r}' .$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit, $\boldsymbol{\alpha}$ und β sind Dirac-Matrizen, $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ ist das statische Coulomb- oder Hartree-Potential und $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ die komplexe Selbstenergie. Ein geschlossener Ausdruck für die nichtlokale, energieabhängige und nichthermitesche Selbstenergie existiert bislang nicht. Lediglich in der lokalen Approximation, wie im homogenen Elektronengas, existieren Näherungsverfahren, die über eine Dyson-Gleichung definiert sind. Eine Korrektur gegenüber der Grundzustandsgröße, also des Potentials $V(\mathbf{r})$, muss aufgrund empirischer Erfahrung und unter Berücksichtigung von Ergebnissen an einfachen Systemen vorgenommen werden.

In einer solchen Näherung mit effektiven Einteilchenpotentialen lautet der Dirac-Hamilton-Operator (siehe [22], [43] und [44]):

$$(3.2) \quad \hat{H} = -i c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta c^2 + V(\mathbf{r}) .$$

Die Matrizen $\boldsymbol{\alpha}$ und β ergeben sich in Dirac-Notation zu

$$(3.3) \quad \boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} ,$$

wobei $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ Pauli-Spin-Operatoren sind und β aus (2×2) -Einheitsmatrizen zusammengesetzt ist.

Das Potential $V(\mathbf{r})$ muss hier ebenfalls als Matrix aufgefasst werden, die im allgemeinen Fall auch Nichtdiagonalelemente enthält (vergl. [45]). Bei der Beschreibung nichtmagnetischer Materialien gilt näherungsweise

$$(3.4) \quad V(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

mit

$$(3.5) \quad v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + V_{\text{O}}(\mathbf{r}; E).$$

Das effektive Potential v_{eff} setzt sich zusammen aus dem Hartree-Anteil V_{H} und dem Austausch-Korrelations-Anteil v_{ex} . Diese Potentialanteile, die prinzipiell die Grundzustandseigenschaften des Kristalls beschreiben, werden im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie mit einem selbstkonsistenten Bandstrukturverfahren, wie LMTO, berechnet. Hinzu kommt das sogenannte optische Potential V_{O} , welches das Quasiteilchenverhalten bei dynamischen Prozessen beschreibt [35].

3.2. Konstruktion des reellen Kristallpotentials

Um die Eigenwerte und Eigenfunktionen der effektiven Einteilchen-Dirac-Gleichung im Kristall zu berechnen, benötigt man das gitterperiodische Potential $V(\mathbf{r}) = V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ex}}(\mathbf{r})$. Für Metalle mit dichter Kugelpackung und angenähert kugelsymmetrischer Form des Potentials um die Atomkerne sowie vergleichsweise geringer Struktur des Potentials zwischen den Atomkernen liegt es nahe, das Potential in der Muffin-Tin-Form zu nähern (siehe z. B. [46], [31]). Hierzu wird das Kristallpotential zweckmäßig in zwei Bereiche aufgeteilt: Innerhalb nicht überlappender Kugeln (Muffin-Tin-Kugeln) um die Gitterplätze wird es als kugelsymmetrisch angenommen und im Zwischenraum (interstitiellen Bereich) konstant gesetzt, wobei der konstante Bereich als Energienullpunkt gewählt wird. Dadurch ist die Winkelabhängigkeit der Wellenfunktion separierbar und man erhält entkoppelte Differentialgleichungen. Im konstanten Bereich sind die Lösungen ebene Wellen. Der Einfluss von nichtsphärischen Anteilen innerhalb der Muffin-Tin-Kugel ist z. B. in [47] untersucht worden. Die Lösungen in beiden Bereichen können dann zu Eigenfunktionen des gesamten Systems zusammengefügt werden.

Für Gitter mit Translationssymmetrie ist die Muffin-Tin-Methode zur Berechnung der elektronischen Struktur von Kristallen auf der Grundlage der KKR-Methode mit großem Erfolg angewandt worden [46], [48]. In Bezug auf Systeme mit Gittertranslationssymmetrie wurde die KKR-Theorie auf halbunendliche Kristalle mit Oberfläche durch [49], [50] verallgemeinert (siehe auch [35], [38], [39]).

3.3. Imaginärteil des Potentials

Treffen Elektronen, wie z. B. im EELS-Experiment auf die Oberfläche eines Festkörpers auf, erfahren sie eine Beschleunigung, da im Festkörper relativ zum Vakuum ein negatives Potential vorherrscht (zu Abschirmeffekten siehe [2], [38] und darin zitierte Arbeiten). Die

daraus resultierende Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen wird innerhalb der Theorie durch den Realteil $V_{Or}(\mathbf{r}; E)$ des optisches Potentials

$$(3.6) \quad V_O(\mathbf{r}; E) = V_{Or}(\mathbf{r}; E) + i V_{Oi}(\mathbf{r}; E) \quad \text{mit} \quad V_{Or}, V_{Oi} \in \mathbb{R}$$

berücksichtigt. Durch den Imaginärteil $V_{Oi}(\mathbf{r}; E)$ werden effektive Absorptionen infolge inelastischer Streuungen beschrieben. Zur Beschreibung von angeregten Zuständen ist also dem effektiven Zweiteilchen-Potential (siehe Gleichung 3.5 und vergl. [35]) das optisches Potential $V_O(\mathbf{r}; E)$ hinzu zufügen. Die Lösung der zugehörigen effektiven Einteilchen-Dirac-Gleichung (siehe Kapitel 4.2), die nun das vollständige Potential (Gleichung 3.5) enthält, liefert dann komplexe Streuphasen.

Die genaue Form des optischen Potentials ist unbekannt. Aus diesem Grunde benutzt man einfache ad hoc Näherungen, in denen z. B. der Realteil konstant gesetzt und der Imaginärteil durch einen räumlich konstanten energieabhängigen Ausdruck genähert wird (vergl. [51], [52] für niedrige Energien). Da für $E = E_F$ der Imaginärteil $V_{Oi} \cong 0$ (abgesehen von Temperatureffekten) sein muss, wird häufig als Näherung

$$(3.7) \quad V_{Oi}(E) = a(E - E_F)^b,$$

wobei a, b experimentell angepasste Parameter sind, benutzt.

Die mit Gleichung 3.6 beschriebenen „Quasieinteilchenprozesse“ besitzen entsprechende Quasiteilchenenergien, deren Imaginärteil die endliche Lebensdauer dieser Anregungen beschreibt. Die Amplituden dieser Quasiteilchen sind im allgemeinen gedämpft und gegenüber den Grundzustandsamplituden (Realteil des Potentials) verschoben. Damit sind die Elemente der Potential-Matrix, bzw. das Potential $V(\mathbf{r})$ (Gleichung 3.4), komplex. Als wichtige Konsequenz hieraus ergibt sich unter anderem, dass der effektive Dirac-Hamilton-Operator zur Beschreibung des halbunendlichen Systems (Festkörper mit Oberfläche und Vakuum) nicht mehr hermitesch ist. Die Nichthermitizität des Hamilton-Operators tritt aber schon in der LEED-Theorie selbst auf, da der gestreute LEED-Elektronenzustand im gesamten halbunendlichen Raum mit imaginärem Potentialanteil definiert ist und folglich der Hamilton-Operator unterschiedliche asymptotische Formen bzgl. der Vakuum- und Kristallseite aufweist (siehe [53] und darin zitierte Arbeiten). Diese fundamentale Eigenschaft der LEED-Wellenfunktion, bzw. die Orthogonalität der LEED-Wellenfunktion in bezug auf ihre Anwendung in der Photoemissionstheorie zur Beschreibung von Photoelektronenzuständen durch zeitumgekehrte LEED-Zustände (siehe hierzu Kapitel 5.6) und deren Überprüfung, erwies sich lange Zeit als problematisch [54], [55]. Die Umgehung dieser Schwierigkeiten erfolgt in der Theorie durch Verwendung von biorthogonalen Basissätzen zur Beschreibung der Streuungen von Elektronen im Kristall [45], [56]), wie sie auch in der relativistischen Photoemissionstheorie, im sogenannten „dynamischen Einstufenmodell“, berücksichtigt werden [41], [57].

3.4. Oberflächenpotential

Eine praktikable Beschreibung des Oberflächenpotentials ist durch die Trennung des halbunendlichen Kristalls vom Vakuum durch eine Potentialbarriere möglich. Diese kann wie eine

zusätzliche Schicht behandelt werden (siehe Kapitel 4.5) und deren Verlauf kann in einfachster Form durch eine z -abhängige Interpolation zwischen Bild- und Kristallpotential genähert werden. Im Oberflächenbereich des Kristalls steigt das Potential $-V_{\text{Or}}$ hin zu seinem per Definition festgelegten Wert Null ($V = 0$). Das einfachste Modell hat die Form einer Stufenfunktion:

$$(3.8) \quad V(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } z < 0 \\ -V_{\text{Or}} & \text{für } z > 0, \end{cases}$$

wobei V_{Or} der Realteil des inneren Potentials des Festkörpers ist (Gleichung 3.6).

Eine realistische Interpolation des Oberflächenpotentials, das in großer Entfernung vom Kristall asymptotisch gegen das Bildladungspotential läuft und im Kristallbereich sättigend und stetig in das innere Potential übergeht und erfolgreich in LEED-Untersuchungen angewandt wurde, wird durch

$$(3.9) \quad V(z) = \begin{cases} \frac{1}{4(z - z_0)}(1 - \exp[\lambda(z - z_0)]) & \text{für } z < z_0 \\ -\frac{V_{\text{Or}}}{A \exp[B(z - z_0)]} & \text{für } z > z_0, \end{cases}$$

mit $A = -1 + 4V_{\text{Or}}/\lambda$ und $B = 2V_{\text{Or}}/A$ beschrieben [58], [59], [60]. A und B ergeben sich durch die Forderung der Stetigkeit und Differenzierbarkeit in z_0 . Die anzupassenden Parameter sind λ und z_0 sowie die Bildebene, wobei z_0 der Singularität des Bildpotentials entspricht und λ der „Weichheit“ oder auch Breite der Potentialstufe.

In einigen Fällen, z. B. bei kleineren Werten von λ , reicht obige Potentialstufe zu weit in den Kristall hinein, was zu unphysikalischen Effekten führen kann (siehe [61], [62] und darin zitierte Arbeiten). Alternativ kann eine Potentialbarriere gewählt werden, die durch geschicktes Anpassen des inneren Potentials an das Oberflächenpotential mit Hilfe einer Lorentz-Kurve gebildet wird

$$(3.10) \quad V(z) = \begin{cases} -\frac{1}{4|z - z_0|} & \text{für } z < z_1 \\ \frac{a}{1 + \left(\frac{z - z_0}{b}\right)^2} & \text{für } z_1 < z < z_2, \end{cases}$$

wobei ein unphysikalischer Einfluss auf das innere Potential von vornherein vermieden wird. Die Parameter a, b ergeben sich ebenfalls aus Stetigkeit und Differenzierbarkeit des Potentials in z_1 . Hierbei bezeichnet z_2 den Ort der ersten Atomlage.

Die Auswahl einer geeigneten Potentialbarriere für die numerische Behandlung erfolgt durch Vergleich einiger theoretisch berechneter Barrierentypen mit verschiedenen Parametern für die Wolfram W(001)-Oberflächen aus experimentellen Daten (siehe Kapitel 9.2).

Relativistische Schicht-KKR-Theorie

In diesem Kapitel werden die zur Berechnung der relativistischen Streuung von spinpolarisierten Elektronen an periodischen Festkörperoberflächen benötigten grundlegenden theoretischen Methoden (siehe z. B. [38], [63], [64] und Kapitel 4 in [1] sowie [65] und darin zitierte Arbeiten) vorgestellt. Der halbunendliche Kristall wird dazu in Schichten parallel zur Oberfläche aufgeteilt. Das Vakuum wird vom Kristall durch eine Oberflächenbarriere (siehe Kapitel 3.4) getrennt. Im Vakuum hat das Potential den konstanten Wert $E_{\text{vac}} = E_{\text{MT}} + |V_{\text{Or}}|$, wobei E_{MT} den Nullpunkt der Muffin-Tin-Kugeln bezeichnet und V_{Or} den Realteil des inneren bzw. optischen Potentials (Gleichung 3.6). Die Potentialbarriere wird als Funktion von z behandelt und im einfachsten Fall durch eine Stufe beschrieben (siehe Gleichung 3.8). Das Koordinatensystem wird dabei so gewählt, dass die z -Achse parallel zur Oberflächennormalen in den Kristall hinein zeigt. Die Schichten sind zweidimensional periodisch bzgl. der (xy) -Ebene angeordnet und werden von Muffin-Tin-Kugeln ausgefüllt. Das Potential ist sphärisch symmetrisch in den Kugeln und konstant im Raum zwischen den Kugeln. Jede Schicht besitzt eine gemeinsame zweidimensionale Einheitszelle parallel zur Oberflächenebene, in der sich in einfachster Anordnung ein Atom pro Einheitszelle befindet. Nach der Oberfläche folgen ab einer bestimmten Schicht nur noch physikalisch identische Schichten, die man als Volumenschichten bezeichnet. In jeder dieser Schichten wird ein Referenzatom (Referenzpunkt) ausgezeichnet und durch einen konstanten Verschiebungsvektor \mathbf{d} verbunden.

In der Schicht-KKR-Methode wird zunächst die t -Matrix für die Streuung eines Elektrons an einer Muffin-Tin-Kugel mit definierter Energie berechnet. Ausgangspunkt ist hierbei die effektive Einteilchen-Dirac-Gleichung, die alle relativistischen Effekte berücksichtigt. Anschließend wird die Vielfachstreuung an einer zweidimensionalen periodischen Schicht, einschließlich der Vielfachstreuung innerhalb dieser Schicht, berechnet. Aus dieser Einteilchenbeschreibung folgen, mit geeigneten Randbedingungen, die Eigenzustände eines Elektrons des halbunendlichen Systems (einschließlich der Oberfläche) im sogenannten „dynamischen Einstufenmodell“ (siehe z. B. [66], [67] und darin zitierte Arbeiten für ARPES).

4.1. Nichthermitescher Dirac-Hamilton-Operator

Wegen des komplexen Potentials (siehe Gleichung 3.4) ist der Dirac-Hamilton-Operator (Gleichung 3.2) nicht mehr hermitesch ($\hat{H} \neq \hat{H}^\dagger$) und besitzt im allgemeinen auch komplexe Energien (Eigenwerte). Das hat zur Folge, dass die zur Dirac-Gleichung verbundenen Wellenfunktionen (Eigenfunktionen) nicht mehr orthogonal zueinander sind, sodass biorthogonale Basisfunktionen [56], oder auch sogenannte „rechte“ und „linke“ Bispinor-Lösungen, eingeführt werden (siehe [45]).

Betrachtet man folgende Dirac-Gleichungen

$$(4.1a) \quad (E - \hat{H}) |Z^R\rangle = 0$$

und

$$(4.1b) \quad \langle Z^L | (E - \hat{H}) = 0 ,$$

wobei $|Z^R\rangle$ und $\langle Z^L|$ „rechte“ und „linke“ Bispinor-Lösungen sind, so kann die „linke“ Lösung $\langle Z^L|$ als hermitesche Konjugation der „rechten“ Lösung der adjungierten Gleichung aufgefasst werden:

$$(4.2) \quad (E^* - \hat{H}^\dagger) |Z^L\rangle = 0 .$$

Eine Lösung von Gleichung 4.1a hat innerhalb der Muffin-Tin-Kugel die Form

$$(4.3a) \quad \langle \mathbf{r} | Z^R \rangle = \sum_{\kappa, \mu} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa\mu}^R(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle \\ i \phi_{\kappa\mu}^R(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^\mu \rangle \end{pmatrix}$$

und für die „linke“ Lösung (Gleichung 4.1b)

$$(4.3b) \quad \langle Z^L | \mathbf{r} \rangle = \sum_{\kappa, \mu} (\psi_{\kappa\mu}^L(r) \langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\mathbf{r}} \rangle, -i \phi_{\kappa\mu}^L(r) \langle \chi_{-\kappa}^\mu | \hat{\mathbf{r}} \rangle) .$$

Die Spin-Winkel-Funktionen $|\chi_\kappa^\mu\rangle$ (siehe [43]) sind definiert durch

$$(4.4) \quad \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle = \sum_{\tau \pm 1/2} C(l, \frac{1}{2}j; \mu - \tau, \tau) \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_l^{\mu - \tau} \rangle \chi^\tau ,$$

wobei $C(l, \frac{1}{2}j; \mu - \tau, \tau)$ die Clebsch-Gordan-Koeffizienten, $\langle \hat{\mathbf{r}} | Y_l^{\mu - \tau} \rangle$ die gewöhnlichen Kugelflächenfunktionen, τ der Spin und χ^τ die Pauli-Spinoren, mit

$$(4.5) \quad \chi^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \chi^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

sind. Die Quantenzahl κ legt Bahn- und Gesamtdrehimpuls l und j eindeutig fest (siehe [43]):

$$(4.6) \quad \kappa = \begin{cases} l & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \quad \kappa > 0 \\ -l - 1 & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \quad \kappa < 0 , \end{cases}$$

μ ist die z -Komponente des Gesamtdrehimpulses und nimmt die Werte zwischen $\mu = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$ an.

Die Relation zwischen „rechten“ und „linken“ Bispinor-Lösungen erfolgt durch den Zeitumkehr-Operator K (siehe z. B. [68]):

$$(4.7) \quad K = -i \begin{pmatrix} \sigma_y & 0 \\ 0 & \sigma_y \end{pmatrix} K_0 ,$$

wobei K_0 der Operator der Komplexkonjugation ist und σ_y ein Pauli-Spin-Operator.

Wendet man den Zeitumkehr-Operator auf die Dirac-Gleichung an, so erhält man

$$(4.8) \quad \widehat{H}^\dagger = K \widehat{H} K^{-1}$$

und

$$(4.9) \quad \langle Z^L | = [K |Z^R \rangle]^\dagger .$$

Die Wirkung des Zeitumkehr-Operators auf die Spin-Winkelfunktion ergibt

$$(4.10) \quad -i \sigma_y K_0 |\chi_\kappa^\mu \rangle = (-1)^{\mu+1/2} S_\kappa |\chi_\kappa^{-\mu} \rangle ,$$

mit $S_\kappa = \kappa / |\kappa|$.

Eine allgemeine Bispinor-Lösung außerhalb eines konstanten Potentials, wie sie zwischen Muffin-Tin-Kugeln ($V(\mathbf{r}) = 0$) angenommen wird, kann nach einlaufenden (regulärer Zustand $Z = J$) und auslaufenden Wellen (irregulärer Zustand $Z = H$) entwickelt werden (vergl. Gleichung 4.3a und 4.3b). Für die asymptotischen „rechten“ Bispinor-Lösungen außerhalb des Potentials gilt dann:

$$(4.11a) \quad |J_{\kappa\mu}^R \rangle \rightarrow |j_{\kappa\mu}^R \rangle + \sum_{\kappa', \mu'} |h_{\kappa'\mu'}^R \rangle t_{\kappa'\mu', \kappa\mu}^R$$

und

$$(4.11b) \quad |H_{\kappa\mu}^R \rangle \rightarrow |h_{\kappa\mu}^R \rangle ,$$

wobei ($z = j$) bzw. ($z = h$) gewöhnliche Bessel- bzw. Hankel-Funktionen und Lösungen der Dirac-Gleichung (Gleichung 4.1a) für konstantes Potential und damit ebene Wellen sind und t^R die atomare Streumatrix ist.

Eine allgemeine „rechte“ Bispinor-Lösung außerhalb des Potentials ist eine Linearkombination von ein- und auslaufenden Wellen:

$$(4.12) \quad \langle \mathbf{r} | Z^R \rangle = \sum_{\kappa, \mu} (A_{\kappa\mu} \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle + B_{\kappa\mu} \langle \mathbf{r} | H_{\kappa\mu}^R \rangle) .$$

Die „linken“ Bispinor-Lösungen ergeben sich durch Anwenden des Zeitumkehr-Operators (siehe Gleichung 4.9) aus den entsprechenden „rechten“ Bispinor-Lösungen. Die $A_{\kappa\mu}$ sind die

Amplituden des einfallenden ungestreut auslaufenden Wellenfeldes und können beliebig gewählt werden. Die Amplituden der gestreuten auslaufenden Wellen $B_{\kappa\mu}$, ergeben sich aus der stetigen Anpassung der Lösung innerhalb der Muffin-Tin-Kugel an die Lösung außerhalb der Muffin-Tin-Kugel, das heißt für $r = R_{\text{MT}}$, wobei R_{MT} der sogenannte Muffin-Tin-Radius ist. Daraus ergeben sich die atomaren Streuphasen $\delta_{\kappa\mu}$ und die atomare Streumatrix $t_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^R$, die die Amplituden $A_{\kappa\mu}$ und $B_{\kappa\mu}$ verbindet:

$$(4.13) \quad B_{\kappa\mu} = \sum_{\kappa', \mu'} t_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^R A_{\kappa'\mu'} .$$

4.2. Streuung am Atom

Obwohl das Kristallpotential im nichtmagnetischen Fall spinunabhängig ist, hat der Spin des Elektrons, wegen der Spin-Bahn-Kopplung, einen erheblichen Einfluss auf den differenziellen Streuquerschnitt. Die im vorigen Kapitel angestellten Betrachtungen bilden die Grundlage für die elastischen Streuungen an einem nichtmagnetischen Einzelatom, wie sie z. B. [38], [64] und [69] für magnetische und [45] für allgemeine Potentiale, beschreibt. Für dieses Potential wird die Streulösung der Einteilchen-Dirac-Gleichung bestimmt.

Die effektive Einteilchen-Dirac-Gleichung (vergl. Gleichung 3.2) in einem zentralsymmetrischen Potential lautet:

$$(4.14) \quad (-i c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta c^2 + V(\mathbf{r})) \langle \mathbf{r} | Z^R \rangle = E \langle \mathbf{r} | Z^R \rangle ,$$

mit $E = \varepsilon + c^2$, wobei ε die Einteilchenenergie ohne Ruheanteil ist und $V(\mathbf{r})$ das Potential aus Gleichung 3.4.

In der Schicht-KKR-Theorie hat das Potential die zweidimensionale Periodizität bzgl. der (xy) -Ebene, das heißt, es gilt

$$(4.15) \quad V(\mathbf{r}^{\parallel}, z) = V(\mathbf{r}^{\parallel} + \mathbf{R}^{\parallel}, z) ,$$

wobei \mathbf{R}^{\parallel} ein zweidimensionaler Gittervektor ist. Der Dirac-Hamilton-Operator (Gleichung 4.14) besitzt damit ebenfalls eine zweidimensionale Translationssymmetrie, sodass die Lösungen das Bloch-Theorem

$$(4.16) \quad \langle \mathbf{r}^{\parallel} + \mathbf{R}^{\parallel}, z | Z^R \rangle = \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}^{\parallel}, z | Z^R \rangle ,$$

erfüllen.

In der verwendeten Muffin-Tin-Näherung innerhalb der Einheitszelle gilt dann für das Potential

$$(4.17) \quad V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r) & \text{für } r < R_{\text{MT}} \\ 0 & \text{für } r > R_{\text{MT}} . \end{cases}$$

Innerhalb der Muffin-Tin-Kugel, das heißt in einem sphärisch symmetrischen Potential, bleibt der Drehimpuls erhalten, sodass als Lösung von Gleichung 4.14 der Viererspinor im nichtmagnetischen Fall durch

$$(4.18) \quad \langle \mathbf{r} | Z^R \rangle = \sum_{\kappa, \mu} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^R(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle \\ i \phi_{\kappa}^R(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^{\mu} \rangle \end{pmatrix}$$

angesetzt wird.

Die Winkelvariablen können in Gleichung 4.14 separiert werden (siehe [43]), wenn man folgende Beziehungen einsetzt:

$$(4.19a) \quad \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} = -i \sigma_r \left(\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l}}{r} \right) \quad \text{mit} \quad \sigma_r = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{r}}{r}$$

$$(4.19b) \quad \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{l} | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle = -(\kappa + 1) | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle \quad \text{und} \quad \sigma_r | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle = - | \chi_{-\kappa}^{\mu} \rangle$$

$$(4.19c) \quad \langle \chi_{\kappa}^{\mu} | \chi_{\kappa'}^{\mu'} \rangle = \delta_{\kappa \kappa'} \delta_{\mu \mu'}$$

$$(4.19d) \quad \langle \chi_{\kappa}^{\mu} | \sigma_z | \chi_{\kappa'}^{\mu'} \rangle = \begin{cases} -\frac{\mu}{\kappa + 1/2} & \text{für } \kappa = \kappa' \text{ und } \mu = \mu' \\ -\sqrt{1 - \left(\frac{\mu}{\kappa + 1/2} \right)^2} & \text{für } \kappa = -\kappa' - 1 \text{ und } \mu = \mu' \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases}$$

Die Lösungen der Dirac-Gleichung für den Radialanteil müssen im allgemeinen Fall (magnetischer Fall) für die „rechte“ bzw. „linke“ Dirac-Gleichung (siehe z. B. 4.1a) getrennt behandelt werden. Im nichtmagnetischen Fall hängen die Radialfunktionen nicht mehr explizit von μ ab, sodass $\psi_{\kappa}^R(r)$ und $\phi_{\kappa}^R(r)$ gilt. Das bedeutet, dass sich die „linken“ aus den „rechten“ Bispinor-Lösungen durch Gleichung 4.9 berechnen lassen. Die Radialfunktionen unterscheiden sich dann nur um ihre Komplexkonjugation und brauchen deshalb nicht mehr, wie im allgemeinen Fall, zusätzlich durch ein Subskript (R, L) (siehe Gleichung 4.3a und 4.3b) gekennzeichnet werden. Man erhält zwei mögliche Ansätze für die Radialfunktionen der Bispinor-Lösung

$$(4.20) \quad \langle r | Z^R \rangle = \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}(r) \\ i \phi_{\kappa}(r) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \langle Z^L | r \rangle = (\psi_{\kappa}(r), -i \phi_{\kappa}(r))$$

bzw.

$$(4.21) \quad \langle r | Z^R \rangle = \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^*(r) \\ i \phi_{\kappa}^*(r) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \langle Z^L | r \rangle = (\psi_{\kappa}^*(r), -i \phi_{\kappa}^*(r)) .$$

Dies hat den Vorteil, dass man sich im nichtmagnetischen Fall auf die Lösung von einer der beiden Dirac-Gleichungen (Gleichung 4.1a oder 4.1b) beschränken kann.

Die Separation der Winkelvariablen (siehe Gleichung 4.19a - 4.19d) erfolgt durch Einsetzen in die Dirac-Gleichung (Gleichung 4.14). Es ergibt sich ein gekoppeltes radiales System von Differentialgleichungen unter Berücksichtigung von Gleichung 3.4 der Form:

$$(4.22a) \quad c \frac{d}{dr} \psi_\kappa + c \frac{\kappa + 1}{r} \psi_\kappa - (E + c^2 - v_{\text{eff}}(r)) \phi_\kappa = 0$$

$$(4.22b) \quad c \frac{d}{dr} \phi_\kappa + c \frac{-\kappa + 1}{r} \phi_\kappa + (E - c^2 - v_{\text{eff}}(r)) \psi_\kappa = 0 ,$$

mit den beiden linear unabhängigen Lösungen

$$(4.23a) \quad \langle r | J_\kappa^R \rangle = \begin{pmatrix} \psi_\kappa^1(r) \\ i \phi_\kappa^1(r) \end{pmatrix}$$

und

$$(4.23b) \quad \langle r | H_\kappa^R \rangle = \begin{pmatrix} \psi_\kappa^2(r) \\ i \phi_\kappa^2(r) \end{pmatrix} .$$

Das Subskript (1,2) bezeichnet hier die regulären bzw. irregulären radialen Wellenfunktionen, wie sie zur Berechnung der LEED-Zustände (Kapitel 5.6) und der Übergangsmatrixelemente (siehe Kapitel 7.1 und 7.2) verwendet werden.

Mit Hilfe der Wronski-Determinante (die man aus Gleichung 4.22a und 4.22b erhält)

$$(4.24) \quad \begin{aligned} W &= cr^2 [\psi_\kappa^1 \psi_\kappa^2 - \psi_\kappa^2 \psi_\kappa^1] \\ &= \frac{i}{k} \frac{c^2}{E + c^2} \quad \text{mit} \quad k = \sqrt{E^2 - c^4}/c , \end{aligned}$$

die unabhängig von r ist, wird gezeigt, dass die Radialfunktionen (Gleichung 4.23a und 4.23b) ein Fundamentalsystem bilden.

Die reguläre Lösung (Gleichung 4.23a) ist überall endlich und normierbar, während die irreguläre Lösung (Gleichung 4.23b) keine physikalische Streusituation beschreibt und am Ursprung divergiert. Beide Lösungen sind jedoch zur Darstellung der atomaren Einteilchen-Green-Funktion (siehe Kapitel 5.1) notwendig. Die Lösungen der radialen Wellenfunktion (Gleichung 4.23a und 4.23b) werden durch numerische Integration mit Hilfe eines Prädiktor-Korrektor-Verfahrens berechnet. Die reguläre Lösung wird ausgehend vom Ursprung $r = 0$ bis zum Radius R_{MT} der Kristallatomkugel berechnet. Die am Ursprung irreguläre Lösung wird durch entsprechendes Rückwärtsrechnen ermittelt. Für genügend kleine Radien im Bereich $V(r) \approx -Z/r + V_{\text{Or}}$, wobei Z die Kernladungszahl ist, lassen sich die Radialgleichungen durch einen Potenzreihenansatz für die $\psi_\kappa^{(1,2)}$, $\phi_\kappa^{(1,2)}$ lösen (siehe [40], [43], [64], [69]).

Außerhalb der Muffin-Tin-Kugel ($r > R_{\text{MT}}$) erfüllen die radialen Wellenfunktionen die Randbedingungen (vergl. Gleichung 4.11a und 4.11b):

$$(4.25a) \quad \langle r | J_\kappa^R \rangle \rightarrow \exp(-i \delta \kappa) \begin{pmatrix} \exp(2i \delta \kappa) h_l^{(1)}(kr) + h_l^{(2)}(kr) \\ i c k S_\kappa / (E + c^2) \left(\exp(2i \delta \kappa) h_{\bar{l}}^{(1)}(kr) + h_{\bar{l}}^{(2)}(kr) \right) \end{pmatrix}$$

und

$$(4.25b) \quad \langle r | H_\kappa^R \rangle \rightarrow \exp(i \delta \kappa) \begin{pmatrix} h_l^{(1)}(kr) \\ i c k S_\kappa / (E + c^2) h_{\bar{l}}^{(1)}(kr) \end{pmatrix},$$

wobei $h^{(1)}$ bzw. $h^{(2)}$ gewöhnliche Hankel-Funktionen erster bzw. zweiter Art und $\delta \kappa$ die relativistische Streuphase und $S_\kappa = \kappa / |\kappa|$, $\bar{l} = l - S_\kappa$ sowie $k = \sqrt{E^2 - c^4}/c$ ist. Es können aber nur die Wellen gestreut werden, die identische κ und μ Werte haben. Damit wird die atomare Streumatrix (siehe Gleichung 4.13) diagonal. Ebenso hängen die Hankel- und Bessel-Funktionen (Gleichung 4.25a und 4.25b) explizit nicht mehr von μ ab, sodass sich für die atomare Streumatrix

$$(4.26) \quad t_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^R = \frac{\exp(2i \delta \kappa) - 1}{2} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'}$$

ergibt. Damit sind die „rechten“ bzw. „linken“ t -Matrizen identisch ($t_\kappa^R \equiv t_\kappa^L$).

4.3. Streuung an einer monoatomaren Schicht

Aufgrund der hohen Streuamplituden von niederenergetischen Elektronen an Kristallatomen liefern Vielfachstreuereignisse einen wichtigen Beitrag und müssen dementsprechend in der Theorie berücksichtigt werden. Diese Streuthorie wird als „dynamisch“ bezeichnet. Eine zentrale Größe ist dabei die Streumatrix (M -Matrix), die die Streuung eines Wellenfeldes an einer monoatomaren Schicht vollständig beschreibt (vergl. [1] und [35], [39], [64] und darin zitierte Arbeiten).

Hierzu betrachtet man eine zweidimensionale periodische Schicht (die im einfachsten Fall ein Atom pro Einheitszelle enthält), an der ein Elektron, mit vorgegebener Energie E , Wellenvektor \mathbf{k}_g^{\parallel} und Spin τ gestreut wird. E ist im allgemeinen komplex (siehe Kapitel 4.1). Die Translationssymmetrie der Schicht bewirkt, dass die Komponenten des Wellenvektors \mathbf{k}_g^s der einfallenden ebenen Welle bis auf reziproke Gittervektoren \mathbf{g}^{\parallel} parallel zur Schicht erhalten bleibt. Die Streuung kann als Folge von Einzel- bzw. Vielfachstreuungen zwischen benachbarten Schichten aufgefasst werden. Dabei fallen ebene Wellen, die von beiden Seiten nach Streuung aus benachbarten Schichten stammen, auf eine monoatomare Schicht (j -te Schicht) ein, die als Referenzschicht gewählt wird. Dieses Wellenfeld hat in der ebenen Wellendarstellung die Form:

$$\begin{aligned}
(4.27) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^j \rangle &= \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} \left(\frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s}{E + c^2} \chi^\tau \right) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} u_j^s(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle \quad \text{mit} \quad s = \begin{cases} + & \text{für } z < 0 \\ - & \text{für } z > 0 \end{cases} .
\end{aligned}$$

Der Ursprung des Koordinatensystems liegt im Zentrum des Referenzatoms der Schicht. Das Wellenfeld fällt im allgemeinen von beiden Seiten auf die Schicht ein, das heißt, Wellen mit $s = \pm$ laufen in $(\pm z)$ -Richtung, das heißt, sie treffen auf die (\mp) -Seite der Schicht. Das nach der Streuung an der Schicht auslaufende Wellenfeld ist dann

$$\begin{aligned}
(4.28) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^j \rangle &= \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} \left(\frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s}{E + c^2} \chi^\tau \right) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} v_j^s(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle \quad \text{mit} \quad s = \begin{cases} + & \text{für } z > 0 \\ - & \text{für } z < 0 \end{cases}
\end{aligned}$$

und $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s = (\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}, s k_{\mathbf{g}}^z)$ mit $k_{\mathbf{g}}^z = \sqrt{k^2 - |\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}|^2}$ sowie $k = \sqrt{E^2 - c^4}/c$.

Die Amplituden der ein- bzw. auslaufenden Wellen werden durch die M -Matrix miteinander verknüpft:

$$(4.29) \quad v_j^s(\mathbf{g}, \tau) = \sum_{\mathbf{g}', \tau', s'} M_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s', j} u_j^{s'}(\mathbf{g}', \tau') .$$

Die zu berechnende M -Matrix hängt im wesentlichen nur von der Streueigenschaft der einzelnen Atome bzw. von deren geometrischer Anordnung ab.

Infolge der Mehrfachstreuungen zwischen den Schichten erhält man für jede Schicht ein von außen einfallendes Wellenfeld, das seinen Ursprung in der Schicht oder in einer anderen Schicht hat und von anderen Schichten zurückgestreut wird. Die Lösung des Vielfachstreuproblems erfolgt zweckmäßigerweise in zwei getrennten Schritten, das heißt, man betrachtet zunächst die Streuung innerhalb einer einzelnen Atomlage (Intraschichtstreuung) und dann die zwischen den einzelnen Atomlagen (Interschichtstreuung). Hierzu wird das am Ort des Referenzatoms in der j -ten Schicht gesamte einfallende Wellenfeld in einen ungestreuten $|\psi^{o,j}\rangle$ und einen gestreuten Anteil $|\psi^{s,j}\rangle$, der von den anderen Atomen der Schicht auf das Referenzatom einfällt, unterteilt. Hierbei wird vorausgesetzt, dass alle Atome einer Schicht gleich streuen, das heißt, die Amplituden unterscheiden sich nur um einen Phasenfaktor $\exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_j^{\parallel})$. Das insgesamt aufgrund der Vielfachstreuung beim Referenzatom der j -ten Schicht einfallende Wellenfeld ist dann:

$$(4.30) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^j \rangle = \langle \mathbf{r} | \psi^{o,j} \rangle + \langle \mathbf{r} | \psi^{s,j} \rangle .$$

Das ungestreute Wellenfeld wird am Ort des Referenzatoms nach Kugelwellen entwickelt. Für $r \geq R_{\text{MT}}$ gilt:

$$(4.31) \quad \begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \psi^{0,j} \rangle &= \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} u_j^s(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle \\ &= \sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa\mu}^{0,j} \langle \mathbf{r} | j_{\kappa\mu}^R \rangle \end{aligned}$$

mit

$$(4.32) \quad A_{\kappa\mu}^{0,j} = 4\pi \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} i^l C(l\frac{1}{2}; \mu - \tau, \tau) \langle \hat{\mathbf{k}}_{\mathbf{g}}^s | Y_l^{\mu-\tau} \rangle^* .$$

Für das gesamte einfallende Wellenfeld gilt die analoge Entwicklung

$$(4.33) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^j \rangle = \sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa\mu}^j \langle \mathbf{r} | j_{\kappa\mu}^R \rangle ,$$

wobei die Amplituden der gestreuten Wellen mit denen der einlaufenden Wellen durch die t -Matrix verknüpft (Gleichung 4.13) sind. Durch Summation über alle Atome (mit Ausnahme des Referenzatoms) erhält man das von den anderen Atomen in der Referenzschicht gestreute Wellenfeld. Dieses wird dann am Ort des Referenzatoms $\mathbf{R}_{j'}^{\parallel}$ als einfallendes Wellenfeld geschrieben:

$$(4.34) \quad \begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \psi^{s,j} \rangle &= \sum_{j'} \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{j'}^{\parallel}) \sum_{\kappa', \mu'} B_{\kappa'\mu'}^j \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'} | h_{\kappa'\mu'}^R \rangle \\ &= \sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa\mu}^{s,j} \langle \mathbf{r} | j_{\kappa\mu}^R \rangle . \end{aligned}$$

Mit der Transformation (für den nichtrelativistischen Fall siehe [35]), die die Gittersumme über alle Atomorte enthält:

$$(4.35) \quad \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'} | h_{\kappa,\mu}^R \rangle = \sum_{\kappa', \mu'} G_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(-\mathbf{R}_{j'}^{\parallel}) \langle \mathbf{r} | j_{\kappa'\mu'}^R \rangle ,$$

erhält man mit (Gleichung 4.34 und 4.35 sowie 4.13) das gestreute Wellenfeld aller Atome in dieser Schicht

$$\begin{aligned}
(4.36) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^{s,j} \rangle &= \sum_{j'} \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{j'}) \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu' \\ \kappa'', \mu''}} t_{\kappa' \mu', \kappa \mu}^R A_{\kappa \mu} G_{\kappa' \mu', \kappa'' \mu''}(-\mathbf{R}_{j'}) \langle \mathbf{r} | j_{\kappa'' \mu''}^R \rangle \\
&= \sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa \mu}^{s,j} \langle \mathbf{r} | j_{\kappa \mu}^R \rangle .
\end{aligned}$$

Im Vergleich zu der Zerlegung (in der man auslaufende durch einlaufende Wellen ersetzt)

$$(4.37) \quad A_{\kappa \mu}^{s,j} = \sum_{\kappa', \mu'} A_{\kappa' \mu'}^j X_{\kappa' \mu', \kappa \mu}^j ,$$

erhält man die Streumatrix bzgl. der Vielfachstreuung an der j -ten Schicht:

$$(4.38) \quad X_{\kappa' \mu', \kappa \mu}^j(E, \mathbf{k}^{\parallel}) = \sum_{j'} \sum_{\kappa'', \mu''} \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{j'}) t_{\kappa'' \mu'', \kappa' \mu'}^R G_{\kappa'' \mu'', \kappa \mu}(-\mathbf{R}_{j'}) .$$

Insgesamt fallen am Referenzatom Wellen außerhalb der Schicht (Gleichung 4.31) und von anderen Atomen der Schicht (Gleichung 4.37) ein. Deshalb gilt für die Gesamtamplitude (vergl. [35]):

$$\begin{aligned}
(4.39) \quad A_{\kappa \mu}^j &= A_{\kappa \mu}^{\circ,j} + A_{\kappa \mu}^{s,j} \\
&= A_{\kappa \mu}^{\circ,j} + \sum_{\kappa', \mu'} A_{\kappa' \mu'}^j X_{\kappa' \mu', \kappa \mu}^j \\
&= \sum_{\kappa', \mu'} A_{\kappa' \mu'}^{\circ,j} (1 - X^j)_{\kappa' \mu', \kappa \mu}^{-1} .
\end{aligned}$$

Das gestreute Wellenfeld, einschließlich das des Referenzatoms, lässt sich dann zusammenfassen zu:

$$\begin{aligned}
(4.40) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^{s,j} \rangle &= \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} v_j^s(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle \\
&= \sum_{j'} \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{j'}) \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'} | \phi^j \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{g}^{\parallel}} \mathbf{b}_{\mathbf{g}}(z) \exp(i \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\parallel} \cdot \mathbf{r}^{\parallel}) ,
\end{aligned}$$

wobei

$$(4.41) \quad \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'} | \phi^j \rangle = \sum_{\kappa, \mu} B_{\kappa \mu}^j \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'} | h_{\kappa \mu}^R \rangle$$

eine gitterperiodische Funktion ist (Bloch-Theorem). Mit Hilfe einer zweidimensionalen Fourier-Transformation werden die Komponenten

$$\begin{aligned}
(4.42) \quad \mathbf{b}_{\mathbf{g}}(z) &= \frac{1}{A_c} \int_{A_c} \sum_{j'} \langle \mathbf{r} - \mathbf{R}_{j'} | \phi^j \rangle \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}_{j'}^{\parallel}) \exp(-i \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\parallel} \cdot \mathbf{r}^{\parallel}) \, d\mathbf{r}^{\parallel} \\
&= \frac{1}{A_c} \int_{A_c} \langle \mathbf{r} | \phi^j \rangle \exp(-i \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\parallel} \cdot \mathbf{r}^{\parallel}) \, d\mathbf{r}^{\parallel} \\
&= \frac{2\pi}{k_{\mathbf{g}}^z k A_c} \sum_{\kappa, \mu} B_{\kappa\mu}^j i^{-l} \sum_{\tau, s} C(l \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) \langle \widehat{\mathbf{k}}_{\mathbf{g}}^s | Y_l^{\mu - \tau} \rangle \exp(s i k_{\mathbf{g}}^z z),
\end{aligned}$$

mit $s = \pm$ berechnet, wobei $k_{\mathbf{g}}^z = \sqrt{k^2 - |\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}|^2}$ und $k = \sqrt{E^2 - c^4}/c$ sowie A_c die Fläche der Einheitszelle ist. Daraus erhält man für das gesamte auslaufende gestreute Wellenfeld

$$(4.43) \quad \langle \mathbf{r} | \psi^{s,j} \rangle = \frac{2\pi}{k_{\mathbf{g}}^z k A_c} \sum_{\kappa, \mu} \sum_{\mathbf{g}, \tau, s} B_{\kappa\mu}^j i^{-l} C(l \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) \langle \widehat{\mathbf{k}}_{\mathbf{g}}^s | Y_l^{\mu - \tau} \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle$$

und durch Vergleich mit Gleichung 4.40 den Zusammenhang zwischen den Amplituden in der Entwicklung von ebenen Wellen nach Kugelwellen:

$$(4.44) \quad v_j^s(\mathbf{g}, \tau) = \frac{2\pi}{k_{\mathbf{g}}^z k A_c} \sum_{\kappa, \mu} B_{\kappa\mu}^j i^{-l} C(l \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) \langle \widehat{\mathbf{k}}_{\mathbf{g}}^s | Y_l^{\mu - \tau} \rangle.$$

Setzt man in obige Gleichung nacheinander die Gleichungen 4.26, 4.32 und 4.39 ein, so erhält man durch Vergleich die M -Matrix der j -ten Schicht:

$$\begin{aligned}
(4.45) \quad M_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s', j} &= \delta_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s s'} + \frac{8\pi^2}{k_{\mathbf{g}}^z k A_c} \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu' \\ \kappa'', \mu''}} i^{-l+l'} C(l \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) \langle \widehat{\mathbf{k}}_{\mathbf{g}}^s | Y_l^{\mu - \tau} \rangle \\
&\quad \times C(l' \frac{1}{2} j'; \mu' - \tau', \tau') \langle \widehat{\mathbf{k}}_{\mathbf{g}'}^{s'} | Y_{l'}^{\mu' - \tau'} \rangle^* t_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^R (1 - X^j)_{\kappa''\mu'', \kappa'\mu'}^{-1}.
\end{aligned}$$

Die M -Matrix berücksichtigt die aus $s = \pm z$ -Richtung auf die Schicht einfallenden Wellenanteile: Die des einzelnen Kristallatoms, die durch die Streuphasen $\delta\kappa$ welche über die t -Matrix (Gleichung 4.26) definiert sind sowie die Vielfachstreuanteile, die in der Streumatrix X (Gleichung 4.38) enthalten sind. Durch Aufsummation der von allen Atomen ausgehenden gestreuten Kugelwellen erhält man die reflektierenden und transmittierenden Wellenanteile. Damit ist die Streuung an einer Schicht vollständig bestimmt. Das Kronecker-Symbol $\delta_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s s'}$ bezeichnet dabei die ursprünglich einlaufende ungestörte Welle, die als Hilfswelle eingeführt wurde und später wieder abgezogen wird.

4.4. Blochwellen und Volumenreflexionsmatrix

Werden unendlich viele identische periodische Schichten in $(-z)$ -Richtung aneinandergereiht, so kann man mit Hilfe der Translationseigenschaften von Wellenfeldern im Kristall die Volumenreflexionsmatrix R_{vol}^{-+} und die Volumenbandstruktur $E(\mathbf{k})$ des Kristalls berechnen (siehe [35]). Über die Blochwellen-Zustände, die sich als Eigenwerte aus der Transfermatrix ergeben, können Halbraumzustände konstruiert werden (siehe Kapitel 7.1). Ausgangspunkt der Betrachtung ist ein Wellenfeld, das von der $(-z)$ -Seite der j -ten Schicht auf die $(-z)$ -Seite der $(j+1)$ -ten Schicht transformiert wird. Für eine übersichtliche Darstellung werden im folgenden die Amplituden zu Spaltenvektoren zusammengefasst.

Betrachtet man zwei isolierte Schichten im Kristall, so setzt sich das Wellenfeld u_{j+1}^+ (vergl. Gleichung 4.27) aus dem durch die j -te Schicht transmittierten Anteil u_j^+ , der zur $(j+1)$ -ten Schicht propagiert sowie einem reflektierten Anteil v_{j+1}^- (vergl. Gleichung 4.28), der an der j -ten Schicht reflektiert und wieder zum Ursprung zurück propagiert, zusammen. Der Ursprung des Koordinatensystems befindet sich im Zentrum des Referenzatoms der $(j+1)$ -ten Schicht. Die freie Propagation dieser ebenen Wellen von einer Schicht zur nächsten wird durch einen Phasenfaktor $P_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'} = \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}', \tau\tau'}^{ss'} \exp(i \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \cdot \mathbf{d})$ beschrieben, falls keine Schichten durchdrungen werden. Der Verschiebungsvektor \mathbf{d} verbindet die Referenzatome zweier benachbarter Schichten.

Aus obiger Betrachtung erhält man folgende Zusammenhänge:

$$(4.46a) \quad u_{j+1}^+ = P^+ M^{++} u_j^+ + P^+ M^{+-} P^- v_{j+1}^-$$

und

$$(4.46b) \quad v_j^- = M^{-+} u_j^+ + M^{--} P^- v_{j+1}^- ,$$

mit den Komponenten der M -Matrix (siehe Gleichung 4.45).

Aus den M -Matrizen werden die Transfermatrizen (Q -Matrix) bestimmt, die das Wellenfeld auf der linken Seite der j -ten Schicht mit dem auf der linken Seite der $(j+1)$ -ten Schicht verknüpft. Das Wellenfeld wird also um eine Schicht transformiert. Es gilt:

$$(4.47) \quad \begin{pmatrix} u_{j+1}^+ \\ v_{j+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q^{++} & Q^{+-} \\ Q^{-+} & Q^{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_j^+ \\ v_j^- \end{pmatrix} .$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man die Komponenten der Q -Matrix, die mit den Komponenten der M -Matrix durch

$$(4.48) \quad \begin{aligned} Q^{++} &= P^+ M^{++} - P^+ M^{+-} P^- (M^{--} P^-)^{-1} M^{-+} \\ Q^{+-} &= P^+ M^{+-} P^- (M^{--} P^-)^{-1} \\ Q^{-+} &= -(M^{--} P^-)^{-1} M^{-+} \\ Q^{--} &= (M^{--} P^-)^{-1} \end{aligned}$$

zusammenhängen.

Die Diagonalisierung der Q -Matrix ergibt als Eigenfunktionen die Bloch-Wellen mit den Koeffizienten b_j^s und die Volumenbandstruktur $E(\mathbf{k})$, die man bei vorgegebener Energie E und Wellenvektor \mathbf{k}^{\parallel} erhält.

Es ergibt sich folgendes Eigenwertproblem:

$$(4.49) \quad \begin{pmatrix} Q^{++} & Q^{+-} \\ Q^{-+} & Q^{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_j^+ \\ b_j^- \end{pmatrix} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}) \begin{pmatrix} b_j^+ \\ b_j^- \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten $\lambda = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d})$.

Bloch-Wellen zeichnen sich dadurch aus, dass sie im gesamten Festkörper endlich bleiben und sich die Amplituden dieser Wellen bei Translation um einen Gittervektor nur um einen Phasenfaktor unterscheiden [35]. Der Betrag der Eigenwerte λ muss hierfür also eins sein. Existierende Lösungen zu $\lambda \neq 1$ beschreiben exponentiell anwachsende bzw. evaneszierende Wellen. Diese spielen bei der Konstruktion von Oberflächenzuständen eine Rolle.

Um die Streuung eines LEED-Wellenfeldes an einer halbunendlichen Anordnung von volumenähnlichen Schichten zu bestimmen, wird dieses Wellenfeld nach Bloch-Wellen entwickelt. Sind u_j^+ und v_j^- die Amplituden des Wellenfeldes unmittelbar vor der Potentialbarriere (vergl. Gleichung 4.27 und 4.28) und b_j^+ bzw. b_j^- die entsprechenden Amplituden der Bloch-Wellen, so gilt:

$$(4.50a) \quad u_j^+(\mathbf{g}, \tau) = \sum_{k^z} a_{k^z} b_{k^z, j}^+(\mathbf{g}, \tau)$$

und

$$(4.50b) \quad v_j^-(\mathbf{g}, \tau) = \sum_{k^z} a_{k^z} b_{k^z, j}^-(\mathbf{g}, \tau),$$

wobei k^z die Eigenwerte der Q -Matrix (Gleichung 4.49) sind. Man erhält hieraus eine Beziehung zwischen den Amplituden u_j^+ und v_j^- :

$$(4.51) \quad v_j^-(\mathbf{g}, \tau) = R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-+} u_j^+(\mathbf{g}', \tau'),$$

hierbei ist $R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-+} \equiv R_{\text{vol}}^{-+}$ die Volumenreflexionsmatrix des halbunendlichen Kristalls (siehe [35]), die durch

$$(4.52) \quad R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-+} = \sum_{k^z} b_{k^z}^-(\mathbf{g}, \tau) (b_{k^z}^+(\mathbf{g}', \tau'))^{-1}$$

definiert wird.

4.5. Streuung an der Oberfläche

Im Schicht-KKR-Formalismus kann die Oberflächenlage wie auch die vorgelagerte Potentialbarriere als separate Schicht behandelt werden, sodass sich die Streueigenschaften durch Angabe der M -Matrizen (Kapitel 4.3) vollständig bestimmen lassen. Die Oberfläche wird durch die Potentialbarriere (siehe Kapitel 3.4) vom Vakuum getrennt, sodass ein Primärelektron mit der Energie E_{vac} bzgl. des Vakuumniveaus im Kristall, das heißt, im Bereich des konstanten Potentials zwischen den Muffin-Tin-Kugeln, die Energie

$$(4.53) \quad E_{\text{vol}} = E_{\text{vac}} + V_{\text{O}}$$

aufweist. V_{O} ist das optische Potential (Gleichung 3.6) des Festkörpers. Für ein z -abhängiges Potential bleibt die Komponente des Wellenvektors beim Durchtritt durch die Oberfläche parallel zur (xy) -Ebene bis auf einen reziproken Gittervektor \mathbf{g}^{\parallel} der Oberfläche bei der Streuung erhalten, es ändert sich lediglich die z -Komponente. Im Vakuum hat das einfallende Elektron den Wellenvektor

$$(4.54) \quad \mathbf{k}_0^+ = (-\mathbf{k}^{\parallel}, +k_z^+)$$

und bei der Reflexion an der Oberfläche den Wellenvektor

$$(4.55) \quad \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^- = (\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}, -k_{\mathbf{g}}^z)$$

mit

$$(4.56a) \quad k_z^+ = \left(2(E_{\text{vol}} - V_{\text{O}}) + \frac{(E_{\text{vol}} - V_{\text{O}})^2}{c^2} - |\mathbf{k}^{\parallel}|^2 \right)^{1/2}$$

und

$$(4.56b) \quad k_{\mathbf{g}}^z = \left(2E_{\text{vol}} + \frac{E_{\text{vol}}^2}{c^2} - |\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}|^2 \right)^{1/2} .$$

Das Wellenfeld eines gestreuten Elektrons kann dann auf beiden Seiten der Potentialbarriere nach ebenen Wellen entwickelt werden, die stetig differenzierbar in die Barriere übergehen. Die erlaubten reziproken Gittervektoren folgen aus der Periodizität der darunterliegenden Kristalllage. Die Amplituden der ebenen Wellen auf der $(-z)$ -Seite der Oberflächenbarriere seien v_0^-, u_0^+ und v_1^-, u_1^+ die entsprechenden Amplituden auf der $(-z)$ -Seite der ersten Schicht. u_0^+ ist die Amplitude des Anfangszustandes des einfallenden Primärelektrons auf die Oberfläche (siehe Kapitel 5.6). Für die Amplituden (vergl. Gleichung 4.46a und 4.46b) erhält man dann folgenden Zusammenhang:

$$(4.57a) \quad v_0^- = M_0^{-+} u_0^+ + M_0^{--} P^- v_1^-$$

$$(4.57b) \quad v_1^+ = M_0^{++} u_0^+ + M_0^{+-} u_1^-$$

und

$$(4.57c) \quad v_1^- = R_{\text{vol}}^{-+} u_1^+ .$$

Setzt man die Gleichungen ineinander ein, so erhält man nach kurzer Umformung

$$(4.58) \quad v_0^- = [M_0^{-+} + M_0^{--} P_0^- R_{\text{vol}}^{-+} (1 - P_0^+ M_0^{+-} P_0^- R_{\text{vol}}^{-+})^{-1} P_0^+ M_0^{++}] u_0^+ ,$$

wobei $M_0^{s,s'}$ die Reflexions- bzw. Transmissionsmatrizen der Oberfläche sind, R_{vol}^{-+} die Volumenreflexionsmatrix des Kristalls (Gleichung 4.52) und $P_{0\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s,s'} = \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}', \tau\tau'}^{s,s'} \exp(i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \cdot \mathbf{d}_0)$ die Phasenfaktoren, die die Wellenfelder zwischen dem Bezugspunkt der Oberflächenbarriere und dem Referenzatom der ersten Schicht transferieren. Dabei zeigt \mathbf{d}_0 vom Bezugspunkt in der Barriere zum Referenzatom in der ersten Schicht [70]. Zu Rechnungen und Diskussionen mit „dynamischen“, also energieabhängigen Oberflächenbarrieren, siehe [61].

Unter der Voraussetzung, dass nach der Oberflächenbarriere und der ersten Schicht nur noch volumenartige Schichten folgen, ist die Reflexionsmatrix der Schicht durch Gleichung 4.51 gegeben. Das einlaufende Wellenfeld des Primärelektrons u_0^+ wird mit dem reflektierten Wellenfeld v_0^- an der Oberfläche durch die Reflexionsmatrix R_{tot}^{-+} (siehe [35])

$$(4.59) \quad v_0^- = R_{\text{tot}}^{-+} u_0^+$$

verknüpft. Dann ist die totale Reflexionsmatrix R_{tot}^{-+} der gesamten Anordnung (siehe [35]) gegeben durch

$$(4.60) \quad R_{\text{tot}}^{-+} = M_0^{-+} + M_0^{--} P_0^- R_{\text{vol}}^{-+} (1 - P_0^+ M_0^{+-} P_0^- R_{\text{vol}}^{-+})^{-1} P_0^+ M_0^{++} ,$$

mit der Volumenreflexionsmatrix und den Streumatrizen der Oberfläche (Gleichung 4.58).

Für die Propagation des einlaufenden LEED-Wellenfeldes von der Oberfläche in den Kristall hinein kann ein iteratives Verfahren angewandt werden, das in [70] angegeben wird. Sind die Amplituden u_j^+, v_j^- des LEED-Wellenfeldes auf der $(-z)$ -Seite der j -ten Schicht sowie die Streumatrix $M^{s,s'}$ dieser Schicht (Gleichung 4.29) und die Reflexionsmatrix R_{vol}^{-+} der folgenden Schichten mit $j+1 > j$ bekannt, so erhält man die Amplituden u_j^-, v_j^+ auf der $(+z)$ -Seite der j -ten Schicht und der $(-z)$ -Seite der $(j+1)$ -ten Schicht u_{j+1}^+, v_{j+1}^- durch:

$$(4.61) \quad v_j^+ = (1 - M^{+-} P^- R_{\text{vol}}^{-+} P^+)^{-1} M^{++} u_j^+ ,$$

wenn man die Beziehungen

$$(4.62a) \quad u_{j+1}^+ = P^+ v_j^+$$

$$(4.62b) \quad v_{j+1}^- = R_{\text{vol}}^{-+} u_{j+1}^+$$

$$(4.62c) \quad u_j^- = P^- v_{j+1}^-$$

in

$$(4.63) \quad v_j^+ = M^{++}u_j^+ + M^{+-}u_j^-$$

einsetzt.

Durch sukzessives Einsetzen erhält man mit Gleichung 4.61 - 4.63 die Entwicklung des gesamten Wellenfeldes im Kristall, ausgehend von der Oberfläche. Wegen der Dämpfung (Imaginärteil des optischen Potentials) kann man sich auf die Kenntnis der Wellenfunktionen aus den obersten Schichten beschränken. Die auf eine Schicht zulaufenden Wellen werden mit Gleichung 4.31 beim Referenzatom der Schicht nach Kugelwellen entwickelt. Diese werden mit Gleichung 4.39 korrigiert und daraus die Amplituden der insgesamt beim Referenzatom einfallenden Wellen berechnet.

Für die Propagation des zeitumgekehrten LEED-Zustandes (siehe Kapitel 5.6) durch den Kristall muss der Zeitumkehroperator (Gleichung 4.7) angewandt werden. Dies wird bei der Berechnung der Übergangsmatrixelemente (siehe Kapitel 7) berücksichtigt.

Relativistische Einteilchen-Green-Funktion

Eine zentrale Größe im Schicht-KKR-Streuformalismus ist die Einteilchen-Green-Funktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel})$ (siehe z. B. [71], [72], [73]). Über die Lippman-Schwinger-Gleichung, die die Green-Funktion für $V(\mathbf{r})$ mit der Green-Funktion für „freie“ Teilchen verknüpft, erhält man Informationen über die Verteilung der Elektronen in einem Festkörper, die an einem Potential gestreut werden (siehe [74]). Aus ihr lassen sich die Ladungsverteilung an der Oberfläche sowie die lokale Zustandsdichte eines Kristalls berechnen.

Eine in dieser Arbeit auf der Grundlage von [75], [76] und deren relativistischer Erweiterung [41], [77] neu entwickelte Green-Funktionsmethode (vergl. [66]) erlaubt zusätzlich die Berechnung von inelastischen Anregungsprozessen und deren Propagation durch den Kristall, wie sie z. B. in Photoemissionsprozessen (siehe z. B. [78]) und darin zitierte Arbeiten) und in EELS-Prozessen auftreten. Die Darstellung der Theorie in den folgenden Kapiteln ist so allgemein gehalten, dass sie sich jederzeit auch auf komplexe Strukturen erweitern lässt.

Die Streueigenschaften des Gesamtsystems, das heißt von einzelnen Atomen, von einer Schicht sowie von verschiedenen Schichten werden mit Hilfe der Einteilchen-Green-Funktion berechnet. In dieser Entwicklung lassen sich die Green-Funktionsanteile durch Matrizen beschreiben. Oberflächenzustände sowie die endliche Lochlebensdauer der angeregten Zustände sind in dieser Darstellung ohne zusätzliche Annahmen in der Theorie enthalten. Ausgehend von der Green-Funktion des potentialfreien Raumes berechnet man die Propagation eines Elektrons innerhalb einer fehlenden Schicht (Leerschicht-Green-Funktion). Die so gewonnene Green-Funktion wird im nächsten Schritt dazu verwendet, die effektive Einteilchen-Dyson-Gleichung für die Green-Funktion mit Potential zu berechnen. Als Randbedingungen werden dabei vorausgesetzt, dass sich Quell- und Endpunkt der Green-Funktion innerhalb der Schicht befinden (Intraschicht-Green-Funktion). Die gesamte Green-Funktion, das heißt, die Green-Funktion für verschiedene Schichten, berücksichtigt die Propagation des Elektrons zwischen beliebigen Schichten. Quell- und Endpunkt der Green-Funktion können beliebig gewählt werden, haben aber ihren Ursprung in der leeren Schicht (Interschicht-Green-Funktion). Ausgehend von der Definition der Leerschicht-Green-Funktion definiert man Wellen, die ihren Ursprung in der leeren Schicht haben zusätzlich zu den Wellen, die nach Vielfachstreuung in dieselbe Richtung propagieren. Man erhält Sätze von ein- bzw. auslaufenden Wellen aus der leeren Schicht, die durch den gesamten Kristall propagieren können. Die vollständige Green-Funktion erhält man durch Lösen der entsprechenden Dyson-Gleichung für den Kristall. Die so berechneten Koeffizienten liegen in Form von Matrizen vor, die die Propagation eines Elektrons durch den gesamten Kristall einschließlich aller Vielfachstreuungen beschreiben.

5.1. Atomare-Green-Funktion

Eine weitere zentrale Größe in der Schicht-KKR-Methode ist die retardierte Einteilchen-Green-Funktion $G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ des Atoms, die Informationen über die Verteilung der Elektronen, die an einem Einteilchenpotential gestreut werden, enthält (siehe z. B. [20], [21], [73], [79]). Mit ihr gewinnt man die elektronische Struktur des Kristalls (siehe nachfolgende Kapitel). Sie erfüllt, bei vorgegebenem Potential $V(\mathbf{r})$, die inhomogenen Einteilchen-Dirac-Gleichungen mit Quellterm [45]:

$$(5.1a) \quad (E - \hat{H})G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \otimes \sum_{\tau=\pm\frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle\tau|$$

oder

$$(5.1b) \quad G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)(E - \hat{H}) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \otimes \sum_{\tau=\pm\frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle\tau| .$$

Die Green-Funktion erfüllt damit die Gleichungen 5.1a oder 5.1b für den Fall $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ und ist eine (2×2) Green-Funktionsmatrix

$$(5.2) \quad G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \begin{pmatrix} G_{11}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) & G_{12}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \\ G_{21}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) & G_{22}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \end{pmatrix} .$$

Für nichtmagnetische und kugelsymmetrische Potentiale (Muffin-Tin-Potentiale) ist die radiale Green-Funktion diagonal bzgl. $(\kappa\mu)$ und unabhängig von μ , sodass man einfache Beziehungen erhält (siehe [43], [45]).

Mit Hilfe einer Zerlegung der „ δ -Funktion“ in einen radialen und einen Winkelanteil

$$(5.3) \quad \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{r} \delta(r - r') \sum_{\kappa, \mu} \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle \langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\mathbf{r}}' \rangle$$

kann die Green-Funktion (Gleichung 5.2) separiert werden, sodass der radiale Anteil die radialen Gleichungen, die sich aus (Gleichung 5.1a oder 5.1b) ergeben, löst. Durch eine Integration lässt sich zeigen, dass die Ableitung der Elemente der radialen Green-Funktion an der Stelle $r = r'$ eine Sprungstelle haben. Nochmalige Integration zeigt, dass sie an dieser Stelle dann selbst stetig sind.

Als Randbedingung ist vorgegeben, dass die radiale Green-Funktion für $r < r'$ am Ursprung regulär ist. Die reguläre Lösung entspricht einem Streuzustand, der endlich und normierbar ist. Der Streuzustand erfüllt die Lippmann-Schwinger-Gleichung (siehe Kapitel 5.4), die äquivalent zur Dirac-Gleichung ist. Andererseits soll sie für $r > r'$ nur auslaufende Wellen enthalten. Dies entspricht einem auslaufenden Zustand, der aber am Ursprung divergiert. Diese Randbedingungen werden von Gleichung 4.25a und 4.25b erfüllt, sodass sich die Green-Funktion als Linearkombination von regulären und irregulären Lösungen der Dirac-Gleichung

(Gleichung 4.23a und 4.23b) ergibt. Unter Ausnutzung der Stetigkeit können die Entwicklungskoeffizienten bestimmt werden und man erhält die atomare Green-Funktion, die die Randbedingungen von auslaufenden Wellen erfüllt:

$$(5.4) \quad G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{W} \sum_{\kappa, \mu} \begin{cases} \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle \langle H_{\kappa\mu}^L | \mathbf{r}' \rangle & \text{für } r < r' \\ \langle \mathbf{r} | H_{\kappa\mu}^R \rangle \langle J_{\kappa\mu}^L | \mathbf{r}' \rangle & \text{für } r > r' . \end{cases}$$

Mit Hilfe der Wronski-Determinante W (siehe Gleichung 4.24) wird die Normierungskonstante der Green-Funktion bestimmt. Wendet man den Zeitumkehr-Operator (Gleichung 4.7) auf obige retardierte Green-Funktion an, so erhält man hieraus die avancierte Green-Funktion, die die Randbedingungen von einlaufenden Wellen erfüllt:

$$(5.5) \quad G_a^-(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E) = [K G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) K^{-1}]^\dagger \\ = \frac{1}{W^*} \sum_{\kappa, \mu} \begin{cases} \langle \mathbf{r}' | J_{\kappa\mu}^L \rangle \langle H_{\kappa\mu}^R | \mathbf{r} \rangle & \text{für } r < r' \\ \langle \mathbf{r}' | H_{\kappa\mu}^L \rangle \langle J_{\kappa\mu}^R | \mathbf{r} \rangle & \text{für } r > r' . \end{cases}$$

5.2. Freiteilchen-Green-Funktion

Die relativistische Green-Funktion für „freie“ Teilchen erfüllt die Einteilchen-Dirac-Gleichung

$$(5.6) \quad (E - \hat{H}_0) G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \otimes \sum_{\tau=\pm\frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle \tau| ,$$

wobei \hat{H}_0 der Einteilchen-Dirac-Operator für „freie“ Teilchen (siehe [43], [63]) ist. Die Green-Funktion genügt in der Ebene parallel zur Oberfläche dem zweidimensionalen Bloch-Theorem (periodische Randbedingung) und in senkrechter Richtung der Randbedingung auslaufender Wellen:

$$(5.7) \quad G_0^+(\mathbf{r} + \mathbf{R}^\parallel, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) = \exp(i\mathbf{k}^\parallel \cdot \mathbf{R}^\parallel) G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) .$$

Die relativistische Einteilchen-Green-Funktion für „freie“ Teilchen kann aus der nichtrelativistischen Einteilchen-Green-Funktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel)$ (siehe [80]) konstruiert werden. Aus der nichtrelativistischen Green-Funktion erhält man durch Entwicklung nach zweidimensionalen Gittervektoren \mathbf{g}^\parallel

(5.8)

$$\begin{aligned}
g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) &= -\frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} \frac{\exp(i k |\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{\parallel}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{\parallel}|} \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}) \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} \int \frac{\exp(i \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{\parallel}))}{k^2 - K^2 + i\eta} d\mathbf{K} \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}) \quad \text{mit } \eta \rightarrow 0^+ \\
&= \frac{1}{2i A_c} \sum_{\mathbf{g}^{\parallel}} \frac{1}{k_{\mathbf{g}}^z} \exp(i k_{\mathbf{g}}^z |z - z'|) \exp(i \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\parallel} \cdot (\mathbf{r}^{\parallel} - \mathbf{r}'^{\parallel})),
\end{aligned}$$

mit $k_{\mathbf{g}}^z = \sqrt{k^2 - |\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}|^2}$ sowie $k = \sqrt{E^2 - c^4}/c$ (vergl. [76]). Gleichung 5.8 wurde von Kambe (vergl. [49], [50]) in der LEED-Theorie abgeleitet.

Die als

$$(5.9) \quad G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = \frac{1}{c^2} (E + \hat{H}_0) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) \otimes \sum_{\tau=\pm\frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle\tau| \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}$$

definierte relativistische Green-Funktion erfüllt dann automatisch die Dirac-Gleichung (Gleichung 5.6). Setzt man Gleichung 5.8 in 5.9 ein, erhält man nach kurzer Rechnung (vergl. [80])

$$\begin{aligned}
(5.10) \quad G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) &= \frac{1}{i A_c} \sum_{\mathbf{g}} \frac{1}{k_{\mathbf{g}}^z} \begin{pmatrix} \frac{E + c^2}{c^2} & \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\pm}}{c} \\ \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\pm}}{c} & \frac{E - c^2}{c^2} \end{pmatrix} \otimes \sum_{\tau=\pm\frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle\tau| \\
&\quad \times \exp(\pm i k_{\mathbf{g}}^z (z - z')) \exp(i \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\parallel} \cdot (\mathbf{r}^{\parallel} - \mathbf{r}'^{\parallel})),
\end{aligned}$$

mit \pm für $(z - z') \geq 0$ und $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^{\pm} = (\mathbf{k}^{\parallel} + \mathbf{g}^{\parallel}, \pm k_{\mathbf{g}}^z)$, wobei \mathbf{r} und \mathbf{r}' innerhalb der Einheitszelle beschränkt sind.

Die Transformation der Green-Funktion in die (κ, μ) -Darstellung ergibt

$$(5.11) \quad G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = -2i k \sum_{\kappa, \mu} \begin{cases} \langle \mathbf{r} | j_{\kappa\mu}^R \rangle \langle h_{\kappa, \mu}^L | \mathbf{r}' \rangle & \text{für } r < r' \\ \langle \mathbf{r} | h_{\kappa\mu}^R \rangle \langle j_{\kappa, \mu}^L | \mathbf{r}' \rangle & \text{für } r > r', \end{cases}$$

mit den normierten Bispinor-Lösungen für „freie“ Teilchen (vergl. Kapitel 4.1)

$$(5.12a) \quad \langle \mathbf{r} | z^R \rangle = \sqrt{\frac{E + c^2}{2c^2}} \begin{pmatrix} z_l(kr) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle \\ i c k S_{\kappa} / (E + c^2) z_{\bar{l}}(kr) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^{\mu} \rangle \end{pmatrix}$$

und

$$(5.12b) \quad \langle z^L | \mathbf{r} \rangle = \sqrt{\frac{E + c^2}{2c^2}} \left(z_l(kr) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle, -i ck S_\kappa / (E + c^2) z_{\bar{l}}(kr) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^\mu \rangle \right),$$

mit $S_\kappa = \kappa / |\kappa|$, $\bar{l} = l - S_\kappa$ und $k = \sqrt{E^2 - c^4} / c$. In diesem Fall werden zwei linear unabhängige Lösungen der Dirac-Gleichung durch $z = j$ sphärische Bessel-Funktionen und für $z = h$ sphärische Hankel-Funktionen erster Art gebildet.

Aus Gleichung 5.8 erhält man die Entwicklung der sogenannten Struktur Green-Funktion für verschiedene Atomorte (siehe [49], [50]) durch

$$(5.13) \quad \begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) \otimes \sum_{\tau = \pm \frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle \tau| &= -i k \sum_{\kappa, \mu} \left(j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle \langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\mathbf{r}}' \rangle \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\mathbf{R}^\parallel} h_l^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}^\parallel|) j_l(kr') \langle \widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}^\parallel} | \chi_\kappa^\mu \rangle \langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\mathbf{r}}' \rangle \exp(i \mathbf{k}^\parallel \cdot \mathbf{R}^\parallel) \right) \\ &= -i k \sum_{\kappa, \mu} j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle \langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\mathbf{r}}' \rangle \\ &\quad + \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} A_{\kappa\mu, \kappa'\mu'} j_l(kr) j_{l'}(kr') \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_\kappa^\mu \rangle \langle \chi_\kappa^\mu | \hat{\mathbf{r}}' \rangle, \end{aligned}$$

wobei $A_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}$ die relativistische KKR-Strukturkonstante der Schicht und $r_{>} = \max(r, r')$ bzw. $r_{<} = \min(r, r')$ ist.

Einsetzen von Gleichung 5.13 in 5.9 liefert schließlich die relativistische Formulierung

$$(5.14) \quad G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) = G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + C \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r} | z_{\kappa\mu}^R \rangle A_{\kappa\mu, \kappa'\mu'} \langle z_{\kappa'\mu'}^L | \mathbf{r}' \rangle,$$

mit

$$(5.15) \quad A_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^\parallel) = -i k \sum_{\mathbf{R}^\parallel} G_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(-\mathbf{R}^\parallel) \exp(i \mathbf{k}^\parallel \cdot \mathbf{R}^\parallel).$$

Die Strukturkonstante hängt nur von der Geometrie des Gitters und nicht von den atomaren Potentialen ab. Der Vorfaktor C ergibt sich aus dem Vergleich der entsprechenden Komponenten (siehe hierzu [45]).

5.3. Leerschicht-Green-Funktion

Betrachtet man ein System, in dem eine atomare Schicht aus dem halbbunendlichen Kristall entfernt wird, so bleibt eine Leerschicht ($V(\mathbf{r}) = 0$) übrig, die durch atomare Schichten, z. B. Oberflächen- und /oder Volumenschichten, begrenzt wird. Die Berechnung der Leerschicht-Green-Funktion lässt sich nun in zwei getrennten Schritten durchführen:

1. Schritt:

- Aus dem halbumendlichen Kristall wird eine atomare Schicht entfernt, wobei diese Leerschicht durch Oberflächen- bzw. Kristallschichten begrenzt wird. Die so konstruierte Green-Funktion lässt sich dann in zwei Anteile zerlegen:
- Anteil für „freie“ Elektronen.
- Anteil, der die Randbedingungen der angrenzenden Schichten und somit die Vielfachstreuung innerhalb der leeren Schicht berücksichtigt.

2. Schritt:

- Im zweiten Schritt wird durch Auffüllen der leeren Schicht, das heißt durch Lösen der Dyson-Gleichung, die Green-Funktion für eine Schicht berechnet und die Streuung am Potential ($V(\mathbf{r}) \neq 0$) berücksichtigt. Hieraus berechnen sich die Koeffizienten (Matrizen), die neben der relativistischen Strukturkonstanten auch alle Streukorrekturen der Schicht enthalten.

Die Einteilchen-Green-Funktion für dieses System (Leerschicht-Green-Funktion) kann innerhalb der Leerschicht mit Randbedingungen in der Form

$$(5.16) \quad G_{\text{empty}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) + G_{\text{bound.}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel})$$

dargestellt werden, mit der Green-Funktion für „freie“ Elektronen (Gleichung 5.10). Man hat ein symmetrisches Randwertproblem vorliegen, in dem, ausgehend von einem Fundamentalsystem der Operator-Gleichung für die Green-Funktion, die noch zu bestimmenden Matrizen $W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'}$ alle Randbedingungen enthalten.

Die Randbedingungen lassen sich durch einen Satz biorthogonaler Basisfunktionen (siehe Kapitel 4.1)

$$(5.17) \quad G_{\text{empty}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) + \sum_{\substack{\mathbf{g}, \tau, s \\ \mathbf{g}', \tau', s'}} \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s, \tau) \rangle W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'} \langle f^L(\mathbf{k}_{\mathbf{g}'}^{s'} | \mathbf{r}') \rangle ,$$

mit $s = \pm$, ausdrücken. Die „freie“ Green-Funktion (vergl. Gleichung 5.10) hat dann die Form:

$$(5.18) \quad G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} \sum_{\mathbf{g}, \tau} \frac{1}{k_{\mathbf{g}}^z} \begin{cases} \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^+, \tau) \rangle \langle f^L(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^+, \tau) | \mathbf{r}' \rangle , & z > z' \\ \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^-, \tau) \rangle \langle f^L(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^-, \tau) | \mathbf{r}' \rangle , & z < z' . \end{cases}$$

Für die Darstellung der ebenen Wellen (vergl. Gleichung 5.12a und 5.12b) gilt:

$$(5.19a) \quad \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s, \tau) \rangle = \sqrt{\frac{E + c^2}{2c^2}} \left(\frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s}{E + c^2} \chi^\tau \right) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s \rangle$$

$$(5.19b) \quad \langle f^L(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s, \tau) | \mathbf{r} \rangle = \sqrt{\frac{E + c^2}{2c^2}} \left((\chi^\tau)^\dagger, (\chi^\tau)^\dagger \frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s}{E + c^2} \right) \langle \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s | \mathbf{r} \rangle$$

sowie

$$(5.20) \quad \langle f^L(\mathbf{k}_g^s, \tau) | \mathbf{r} \rangle \neq \langle f^R(\mathbf{k}_g^s, \tau) | \mathbf{r} \rangle = (\langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_g^s, \tau) \rangle)^\dagger, \text{ mit } \mathbf{k} \in \mathbb{C}.$$

Zur Berechnung der Koeffizienten der Matrix $W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'}$ wählt man die Anfangsbedingung $z' = 0$ und führt effektive Reflexions-Matrizen $R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-+}$ bzw. $R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{+-}$ ein (siehe Kapitel 4.4), die bei $z = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \pm \epsilon$ die Randbedingungen erfüllen.

Die Koeffizienten lassen sich eindeutig bestimmen und mit Hilfe der Matrix-Gleichung (siehe [77]):

$$(5.21) \quad \begin{pmatrix} -R^{-+} & 1 \\ 1 & -R^{+-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} W^{++} & W^{+-} \\ W^{-+} & W^{--} \end{pmatrix} = \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} \begin{pmatrix} R^{-+} & 0 \\ 0 & R^{+-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Lambda & 0 \\ 0 & \Lambda \end{pmatrix}$$

zusammenfassen. Dabei ist die diagonale Matrix Λ definiert durch $\Lambda_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'} = 1/k_g^z \delta_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}$.

Aus Gleichung 5.21 erhält man die einzelnen Matrizen durch

$$(5.22a) \quad W^{++} = W^{+-} R^{-+}, \quad W^{+-} = \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} (1 - R^{+-} R^{-+})^{-1} R^{+-} \Lambda$$

$$(5.22b) \quad W^{--} = W^{-+} R^{+-}, \quad W^{-+} = \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} R^{-+} (1 - R^{+-} R^{-+})^{-1} \Lambda.$$

Durch Transformation von ebenen Wellen nach Kugelwellen erhält man die Streukorrekturen in der Form

$$(5.23) \quad B_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^{\parallel}) = 16\pi^2 i^{l-l'} \sum_{\substack{\mathbf{g}, \tau, s \\ \mathbf{g}', \tau', s'}} W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'} C(l \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) \langle \hat{\mathbf{k}}_g^s | Y_l^{\mu - \tau} \rangle \\ \times C(l' \frac{1}{2} j'; \mu' - \tau', \tau') \langle \hat{\mathbf{k}}_{g'}^{s'} | Y_{l'}^{\mu' - \tau'} \rangle^*.$$

Die Koeffizienten der Matrix $W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'}$ sind also eindeutig durch die Randbedingungen festgelegt. Sie drücken anschaulich die Aufsummation der Vielfachstreuungen zwischen den angrenzenden Schichten bei $z = \pm \epsilon$ aus, danach geordnet, ob der erste (bzw. letzte) Streuprozess bei $z = +\epsilon$ (bzw. $z = -\epsilon$) stattfindet. Die Matrixelemente der Streuoperatoren (Gleichung 5.22a und 5.22b) werden in der Darstellung nach ebenen Wellen aus den Reflexions- und Transmissionsmatrizen (siehe Kapitel 4.4) der einzelnen Schichten berechnet.

5.4. Intraschicht-Green-Funktion

Um die Einteilchen-Green-Funktion einer Schicht ($i = j$) zu berechnen, transformiert man die Leerschicht-Green-Funktion (Gleichung 5.17) in die (κ, μ) -Darstellung. Die Green-Funktion kann dann innerhalb der Leerschicht mit der Green-Funktion (Gleichung 5.11) in der Form

$$(5.24) \quad G_{\text{empty}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) + \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r} | j_{\kappa\mu}^R \rangle D_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^{\parallel}) \langle j_{\kappa'\mu'}^L | \mathbf{r}' \rangle$$

angesetzt werden, wobei sich die Matrix $D_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}$ aus Gleichung 5.15 und 5.23 zu

$$(5.25) \quad D_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^{\parallel}) = A_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^{\parallel}) + B_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^{\parallel})$$

zusammensetzt.

Für die Berechnung der Green-Funktion des halboneendlichen Kristalls werden die „rechten- und linken“ Lösungen $|Z^R\rangle$ und $\langle Z^L|$ der Dirac-Gleichung innerhalb der Muffin-Tin-Kugel benötigt (Gleichung 4.23a und 4.23b). Damit erfüllt der reguläre Streuzustand ($Z = J$) und der irreguläre auslaufende Zustand ($Z = H$) die Dirac-Gleichung (Gleichung 4.14). Der Streuzustand erfüllt außerdem die zur Dirac-Gleichung äquivalente Lippmann-Schwinger-Gleichung

$$(5.26) \quad \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle = \langle \mathbf{r} | j_{\kappa\mu}^R \rangle + \int_{V_c} G_0^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | J_{\kappa\mu}^R \rangle d\mathbf{r}' ,$$

wobei V_c das Volumen der Einheitszelle ist. Daraus wird die atomare Streumatrix (vergl. Gleichung 4.26) der Schicht definiert durch:

$$(5.27) \quad t_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^R = -2i k \int_{V_c} \langle j_{\kappa\mu}^L | \mathbf{r}' \rangle V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | J_{\kappa'\mu'}^R \rangle d\mathbf{r}' .$$

Die Green-Funktion, die die elektronische Struktur einer monoatomaren Schicht beschreibt, kann somit in folgender Form angesetzt werden

$$(5.28) \quad G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle U_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}(E, \mathbf{k}^{\parallel}) \langle J_{\kappa'\mu'}^L | \mathbf{r}' \rangle ,$$

mit der atomaren Green-Funktion $G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ (Gleichung 5.4). Gleichung 5.28 entspricht einer Entwicklung nach Drehimpulseigenfunktionen mit den Lösungen der radialen Dirac-Gleichung innerhalb der Muffin-Tin-Potentiale. Die Matrix $U_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}$ enthält den gesamten Schichtbeitrag, einschließlich der Strukturkonstanten sowie der Streukorrekturen (Gleichung 5.25), analog zum LEED-Streuformalismus (Kapitel 4.3). Die Leerschicht-Green-Funktion (Gleichung 5.24) und die Schicht-Green-Funktion (Gleichung 5.28) erfüllen die Dyson-Gleichung einer Schicht:

$$(5.29) \quad G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = G_{\text{empty}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) + \int_{V_c} G_{\text{empty}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E, \mathbf{k}^{\parallel}) V(\mathbf{r}'') G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) d\mathbf{r}'' .$$

Die Matrix $U_{\kappa\mu,\kappa'\mu'}$ erhält man durch Einsetzen der Gleichungen 5.24, 5.27 sowie durch 5.28 in Gleichung 5.29. Anschließender Vergleich der Koeffizienten liefert folgende Matrix-Gleichung:

$$(5.30) \quad U = \left(1 - \frac{i}{2k} D t^R \right)^{-1} D .$$

Die Green-Funktion (Gleichung 5.28) beschreibt damit die gesamte elektronische Struktur einer zweidimensionalen monoatomaren Schicht. Man erhält z. B. durch Integration des Imaginärteils von $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel})$ über die Einheitszelle und Spurbildung eine schichtabhängige, spin- und \mathbf{k}^{\parallel} -aufgelöste Zustandsdichte (vergl. [66], [77]).

$$(5.31) \quad \begin{aligned} N(E, \mathbf{k}^{\parallel}) &= -\frac{1}{\pi} \text{Sp} \left(\text{Im} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) \right) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\kappa, \mu, \tau} \langle \kappa\mu, \tau | G(E, \mathbf{k}^{\parallel}) | \kappa\mu, \tau \rangle , \end{aligned}$$

wobei $|\kappa\mu, \tau\rangle$ Spin-Winkel-Eigenfunktionen der Dirac-Gleichung (Gleichung 4.14) mit

$$(5.32) \quad |\kappa\mu, 1\rangle = \begin{pmatrix} |\chi_{\kappa}^{\mu}\rangle \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad |\kappa\mu, 2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ |\chi_{-\kappa}^{\mu}\rangle \end{pmatrix}$$

sind.

5.5. Interschicht-Green-Funktion

Die Leerschicht-Green-Funktion verschiedener Schichten kann analog zu Gleichung 5.17 für den Fall $i > j$ angesetzt werden, da sich nur die vorgegebenen Randbedingungen ändern, die sich durch die Matrizen $W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'}$ ausdrücken lassen. Man hat also jetzt

$$(5.33) \quad \begin{aligned} G_{\text{empty}}^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) &= \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} \sum_{\mathbf{g}, \tau} \frac{1}{k_{\mathbf{g}}^z} \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^+, \tau) \rangle \langle f^L(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^+, \tau) | \mathbf{r}' \rangle \\ &+ \sum_{\substack{\mathbf{g}, \tau, s \\ \mathbf{g}', \tau', s'}} \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^s, \tau) \rangle W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{s, s'} \langle f^L(\mathbf{k}_{\mathbf{g}'}^{s'}, \tau') | \mathbf{r}' \rangle . \end{aligned}$$

Der obige Ansatz ist genau dann gültig, wenn z die Randbedingungen der j -ten bzw. $(j+1)$ -ten Schicht etc. erfüllt. Im Gegensatz zu Gleichung 5.17 ist jetzt $z' \neq 0$ in der j -ten Schicht frei wählbar. Man kann daher „einlaufende“ Wellen mit der Amplitude u_{j+1}^+ in Abhängigkeit von z' definieren, die mit den „auslaufenden“ Wellen der Amplitude v_j^+ aus der Leerschicht durch

$$(5.34) \quad u_{j+1}^+(\mathbf{g}, \tau) = \exp(i\mathbf{k}_{\mathbf{g}}^+ \cdot \mathbf{d}) v_j^+(\mathbf{g}, \tau)$$

verknüpft sind. Dann kann man mit Gleichung 5.33 die vielfachgestreuten, korrigierten auslaufenden Wellen aus der j -ten Schicht wie folgt definieren:

$$(5.35) \quad v_j^+(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{k}_g^+ | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} \frac{1}{k_g^z} \langle f^L(\mathbf{k}_g^+, \tau) | \mathbf{r}' \rangle + \sum_{\mathbf{g}', \tau', s'} W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{+, s'} \langle f^L(\mathbf{k}_{g'}^{s'}, \tau') | \mathbf{r}' \rangle$$

und analog für die $(j - 1)$ -te Schicht:

$$(5.36) \quad u_{j-1}^-(\mathbf{g}, \tau) = \exp(-i \mathbf{k}_g^- \cdot \mathbf{d}') v_j^-(\mathbf{g}, \tau),$$

mit

$$(5.37) \quad v_j^-(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{k}_g^- | \mathbf{r}' \rangle = \frac{1}{i A_c} \frac{E + c^2}{2c^2} \frac{1}{k_g^z} \langle f^L(\mathbf{k}_g^-, \tau) | \mathbf{r}' \rangle + \sum_{\mathbf{g}', \tau', s'} W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-, s'} \langle f^L(\mathbf{k}_{g'}^{s'}, \tau') | \mathbf{r}' \rangle.$$

Hierbei sind \mathbf{d} und \mathbf{d}' Abstandsvektoren angrenzender beliebiger Schichten. Eine analoge Rechnung gilt für den Fall $i < j$, sodass man die „auslaufenden“ Wellen in folgender Matrix-Gleichung

$$(5.38) \quad \begin{pmatrix} v_j^+ \\ v_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{i A_c} \Lambda + W^{++} & W^{+-} \\ W^{-+} & \frac{1}{i A_c} \Lambda + W^{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f^{L(+)} \\ f^{L(-)} \end{pmatrix}$$

zusammenfassen kann. Die „einlaufenden“ Wellen ergeben sich dann automatisch zu:

$$(5.39a) \quad u_j^+(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{k}_g^+ | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{\mathbf{g}', \tau', s'} W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{+, s'} \langle f^L(\mathbf{k}_{g'}^{s'}, \tau') | \mathbf{r}' \rangle$$

bzw.

$$(5.39b) \quad u_j^-(\mathbf{g}, \tau) \langle \mathbf{k}_g^- | \mathbf{r}' \rangle = \sum_{\mathbf{g}', \tau', s'} W_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-, s'} \langle f^L(\mathbf{k}_{g'}^{s'}, \tau') | \mathbf{r}' \rangle.$$

Hieraus ergibt sich wiederum eine Matrix-Gleichung:

$$(5.40) \quad \begin{pmatrix} u_j^+ \\ u_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W^{++} & W^{+-} \\ W^{-+} & W^{--} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f^{L(+)} \\ f^{L(-)} \end{pmatrix}.$$

Aus den Randbedingungen bei $z = \pm \epsilon$ folgt

$$(5.41) \quad \begin{pmatrix} u_j^+ \\ u_j^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & R^{+-} \\ R^{-+} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_j^+ \\ v_j^- \end{pmatrix},$$

sodass man mit Gleichung 5.38 und 5.41 wiederum 5.40 erhält.

Die Leerschicht-Green-Funktion beschreibt aufgrund ihrer „Konstruktion“ die Propagation von vielfach gestreuten „auslaufenden“ Wellen aus einer leeren Schicht zu vollen angrenzenden benachbarten Schichten. Die ebenen Wellen mit den Amplituden v_j^+ , u_j^- bzw. v_j^- , u_j^+ sind „Quellwellen“ der leeren j -ten Schicht, die in $(\pm z)$ -Richtung zu den angrenzenden Schichten propagieren. Um das „einlaufende“ ebene Wellenfeld mit der Amplitude u_i^\pm , das auf das Referenzatom der i -ten Schicht einfällt, zu berechnen, wird die Leerschicht-Green-Funktion in die Drehimpulsentwicklung transformiert, um die Propagation zwischen der „einlaufenden“ ungestörten und der „auslaufenden“ gestreuten Kugelwelle am Ort des Referenzatoms in der i -ten Schicht zu berechnen.

Der Ansatz für die Leerschicht-Green-Funktion für verschiedene Schichten lautet in Analogie zu Gleichung 5.24:

$$(5.42) \quad G_{\text{empty}}^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) = \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle D_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{ij}(E, \mathbf{k}^\parallel) \langle J_{\kappa'\mu'}^L | \mathbf{r}' \rangle .$$

Die Matrix $D_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{ij}$ beschreibt die Propagation der „auslaufenden“ gestreuten Wellen aus der leeren j -ten Schicht zur vollen i -ten Schicht (siehe Kapitel 4.4). Das totale „einlaufende“ Wellenfeld auf das Referenzatom der i -ten Schicht wird gemäß Gleichung 4.39 korrigiert. Das so transformierte Wellenfeld muss in der i -ten Schicht noch durch Vielfachstreuungen innerhalb dieser Schicht korrigiert werden (vergl. Gleichung 4.39), sodass

$$(5.43) \quad D_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{ij} = \sum_{\kappa'', \mu''} (1 - X^i)^{-1}_{\kappa\mu, \kappa''\mu''} D_{\kappa''\mu'', \kappa'\mu'}^{(o)ij}$$

mit der Vielfachstrematrix (Gleichung 4.38) gilt. Damit ist der Zusammenhang für „auslaufende“ Wellen aus der leeren j -ten Schicht mit „einlaufenden“ Wellen der vollen i -ten Schicht hergestellt.

Mit Hilfe des Ansatzes (Gleichung 5.42) kann nun die gesamte Green-Funktion für den halbbunendlichen Kristall, einschließlich der Oberfläche, berechnet werden. Man macht in Analogie zu Gleichung 5.28 den Ansatz:

$$(5.44) \quad G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) = G_a^+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \delta_{ij} + \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle U_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{ij}(E, \mathbf{k}^\parallel) \langle J_{\kappa'\mu'}^L | \mathbf{r}' \rangle .$$

Die Green-Funktionen G^{ij} und G_{empty}^{ij} erfüllen die Dyson-Gleichung der j -ten Schicht mit:

$$(5.45) \quad G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) = G_{\text{empty}}^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) + \int_{V_c} G_{\text{empty}}^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}''; E, \mathbf{k}^\parallel) V(\mathbf{r}'') G^{jj}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^\parallel) d\mathbf{r}'' .$$

Durch Vergleich der Koeffizienten (siehe Gleichung 5.30) erhält man die Matrix-Gleichung für verschiedene Schichten:

$$(5.46) \quad U^{ij} = D^{ij} \left(1 + \frac{i}{2k} t^R U \right),$$

mit der Matrix U (Gleichung 5.30) und der atomaren Streumatrix t^R des Referenzatoms der j -ten Schicht (Gleichung 5.27). Im Fall $i = j$ erhält man wiederum Gleichung 5.30.

Die Matrix $U_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{ij}$ und damit die Schicht-Green-Funktion (Gleichung 5.44) enthält somit Informationen über die elektronischen Eigenschaften des gesamten halbumendlichen Kristalls, einschließlich der Oberfläche und ist Lösung der Einteilchen-Dirac-Gleichung des Gesamtsystems, das heißt von Vakuum und halbumendlichem Festkörper

$$(5.47) \quad (E - \hat{H})G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \otimes \sum_{\tau=\pm\frac{1}{2}} |\tau\rangle \langle\tau|.$$

5.6. LEED- und zeitumgekehrter LEED-Zustand

Die am (e,2e)-Prozess (siehe Kapitel 2.2) beteiligten Zustände $|1\rangle$, $|3\rangle$ und $|4\rangle$ werden durch LEED-Zustände bzw. durch zeitumgekehrte LEED-Zustände beschrieben, wie sie auch im Einstufenmodell der Photoemission (siehe [40], [53], [81]) als Anfangs- bzw. Endzustand verwendet werden.

Hierzu betrachtet man die an den Detektoren gemessenen Zustände $|3\rangle$ und $|4\rangle$ (siehe Abbildung 2.1). Bei einer Ebene parallel zur Oberfläche $z = z_0$, in der die Elektronen nachgewiesen werden, gilt in Ortsdarstellung für die Wellenfunktion:

$$(5.48) \quad \begin{aligned} \langle \mathbf{r} | f^R(\mathbf{k}^{\parallel}, \tau) \rangle &\equiv \langle \mathbf{r} | E, \mathbf{k}^{\parallel}, \tau \rangle \\ &= \begin{pmatrix} \chi^{\tau} \\ \frac{c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}^{\parallel}}{E + c^2} \chi^{\tau} \end{pmatrix} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}^{\parallel} \rangle \delta(z - z_0). \end{aligned}$$

Gleichung 5.48 liefert die Randbedingungen für die Berechnungen dieser Zustände im gesamten Raum, das heißt im Vakuum und im halbumendlichen Festkörper. Für das „auslaufende“ Wellenfeld, das heißt, eines emittierten Elektrons mit vorgegebener Energie E , Wellenvektor \mathbf{k}^{\parallel} und Spin τ gilt:

$$(5.49) \quad \langle \mathbf{r} | \psi_{E, \mathbf{k}^{\parallel}}^{\tau} \rangle = \langle \mathbf{r} | G^{-}(E) | E, \mathbf{k}^{\parallel}, \tau \rangle, \quad \tau = \pm 1/2,$$

mit der Green-Funktionen G^{-} , die auslaufende Randbedingungen (vergl. Gleichung 5.5) erfüllt. Damit kann der Endzustand des Wellenfeldes geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}
(5.50) \quad \langle \mathbf{r} | \psi_{E, \mathbf{k}^{\parallel}}^{\tau} \rangle &= \langle \mathbf{r} | G^{-}(E) | E, \mathbf{k}^{\parallel}, \tau \rangle \\
&= \langle \mathbf{r} | K G^{+}(E) K^{\dagger} | E, \mathbf{k}^{\parallel}, \tau \rangle \\
&= -K \langle \mathbf{r} | G^{+}(E) | E, -\mathbf{k}^{\parallel}, -\tau \rangle \\
&= \mp K \langle \mathbf{r} | \phi_{E, -\mathbf{k}^{\parallel}}^{-\tau} \rangle,
\end{aligned}$$

wobei $|\phi_{E, -\mathbf{k}^{\parallel}}^{-\tau}\rangle$ der LEED-Zustand mit $(-\mathbf{k}^{\parallel}, +k_z^+)$, also der zeitumgekehrte Zustand eines auslaufenden Elektrons, ist. Der Zeitumkehr-Operator K (siehe Gleichung 4.7) transformiert den Zustand $\langle \mathbf{r} | E, \mathbf{k}^{\parallel}, \tau \rangle$ nach $\text{sign}(\tau) \langle \mathbf{r} | E, -\mathbf{k}^{\parallel}, -\tau \rangle$, sodass auch die $(-z)$ -Komponente das Vorzeichen wechselt und die Welle auf den Kristall zuläuft. Die zeitumgekehrte LEED-Wellenfunktion genügt den gleichen Randbedingungen wie die LEED-Wellenfunktion. Beide sind Streulösungen der Lippmann-Schwinger-Gleichung (Gleichung 5.26) und erfüllen in der Oberflächenebene periodische Randbedingungen und in der Grenzebene (Vakuum/Kristall) die Randbedingungen auslaufender Wellen (siehe z. B. [82]). Der „Anfangszustand“ $|\phi_{E, -\mathbf{k}^{\parallel}}^{-\tau}\rangle$ wird dazu verwendet, die Streueigenschaften des Kristalls zu berechnen (siehe Kapitel 4.5).

Aus der Störungsrechnung in erster Ordnung folgt

$$(5.51) \quad G^{+} = G_0^{+}(1 + T G_0^{+}) \quad \text{mit} \quad T = V + V G_0^{+} T,$$

wobei V das Kristallpotential ist. Vernachlässigt man den Kristall, so gilt mit der Green-Funktion für „freie“ Elektronen (Gleichung 5.18):

$$\begin{aligned}
(5.52) \quad \langle \mathbf{r} | \phi_{E, -\mathbf{k}^{\parallel}}^{-\tau} \rangle &= \langle \mathbf{r} | G_0^{+}(E) K^{\dagger} | E, \mathbf{k}^{\parallel}, \tau \rangle \\
&= -\frac{i}{k_z^+} \left(\frac{\chi^{-\tau}}{E + c^2} \right) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_0^+ \rangle \quad \text{mit} \quad \mathbf{k}_0^+ = (-\mathbf{k}^{\parallel}, +k_z^+) \\
&= \sum_{\mathbf{g}, \tau'} u_0^+(\mathbf{g}, \tau') \langle \mathbf{r} | \mathbf{k}_{\mathbf{g}}^+ \rangle,
\end{aligned}$$

mit $k_z^+ = \sqrt{2E_{\text{vac}} + E_{\text{vac}}^2/c^2 - |\mathbf{k}^{\parallel}|^2}$ (siehe Gleichung 4.56a) wobei Gleichung 5.48 benutzt wurde. Durch Vergleich erhält man die Amplituden des unmittelbar vor der Oberflächenbarriere auf der Vakuumseite einlaufende Wellenfeld (siehe Kapitel 4.5) durch:

$$(5.53a) \quad u_0^+(\mathbf{g}, \tau') = -\frac{i}{k_z^+} \left(\frac{\chi^{\tau'}}{E + c^2} \right) \delta_{\mathbf{g}0} \delta_{\tau', -\tau}$$

mit

$$(5.53b) \quad v_0^-(\mathbf{g}, \tau) = \sum_{\mathbf{g}', \tau'} R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-+} u_0^+(\mathbf{g}', \tau'),$$

wobei $R_{\mathbf{g}\tau, \mathbf{g}'\tau'}^{-+} \equiv R_{\text{tot}}^{-+}$ (Gleichung 4.60) die Reflexionsmatrix des halbbunendlichen Kristalls, einschließlich der Oberfläche (siehe Gleichung 4.59) ist. Der Bezugspunkt liegt unmittelbar vor der Barriere auf der Vakuumseite. Mit dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Formalismus berechnet man nun die Propagation des Wellenfeldes in den Kristall hinein. Wegen der Dämpfung des Imaginärteils des optischen Potentials (Gleichung 3.6) kann man sich auf eine endliche Anzahl von Schichten beschränken. Die auf eine Schicht zulaufenden Wellen werden am Ort des Referenzatoms nach Kugelwellen (Gleichung 4.31) entwickelt. Die Mehrfachstreuung in der Schicht wird dann durch Gleichung 4.39 berücksichtigt, wodurch sich die Amplitude $A_{\kappa\mu}^{\tau,j}$ des insgesamt bei Referenzatom der j -ten Schicht einfallenden Wellenfeldes ergibt.

Am Ort des Referenzatoms in der j -ten Schicht gilt für die LEED-Wellenfunktionen:

$$(5.54a) \quad \langle \mathbf{r} | \phi_{E, -\mathbf{k}\parallel}^{-\tau,j} \rangle = \sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa\mu}^{-\tau,j} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^1(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle \\ i \phi_{\kappa}^1(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^{\mu} \rangle \end{pmatrix},$$

bzw.

$$(5.54b) \quad \langle \phi_{E, -\mathbf{k}\parallel}^{-\tau,j} | \mathbf{r} \rangle = (\langle \mathbf{r} | \phi_{E, -\mathbf{k}\parallel}^{-\tau,j} \rangle)^{\dagger} \\ = \sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa\mu}^{-\tau,j*} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^{1*}(r) \langle \chi_{\kappa}^{\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle, -i \phi_{\kappa}^{1*}(r) \langle \chi_{-\kappa}^{\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle \end{pmatrix}.$$

Mit Hilfe des Zeitumkehr-Operators (Gleichung 4.7) und der Beziehung aus Gleichung 4.10 berechnen sich die entsprechenden zeitumgekehrten LEED-Wellenfunktionen zu

$$(5.55a) \quad \langle \mathbf{r} | \psi_{E, \mathbf{k}\parallel}^{\tau,j} \rangle = K \left(\sum_{\kappa, \mu} A_{\kappa\mu}^{-\tau,j} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^1(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa}^{\mu} \rangle \\ i \phi_{\kappa}^1(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^{\mu} \rangle \end{pmatrix} \right) \\ = \sum_{\kappa, \mu} \text{sign}(-\tau) A_{\kappa\mu}^{\tau,j*} (-1)^{\mu+1/2} S_{\kappa} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^{1*}(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa}^{-\mu} \rangle \\ i \phi_{\kappa}^{1*}(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^{-\mu} \rangle \end{pmatrix} \\ = \sum_{\kappa, \mu} \tilde{A}_{\kappa\mu}^{\tau,j*} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^{1*}(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa}^{-\mu} \rangle \\ i \phi_{\kappa}^{1*}(r) \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{-\kappa}^{-\mu} \rangle \end{pmatrix},$$

bzw.

$$(5.55b) \quad \langle \psi_{E, \mathbf{k}\parallel}^{\tau,j} | \mathbf{r} \rangle = (\langle \mathbf{r} | \psi_{E, \mathbf{k}\parallel}^{\tau,j} \rangle)^{\dagger} \\ = \sum_{\kappa, \mu} \text{sign}(-\tau) A_{\kappa\mu}^{\tau,j} (-1)^{\mu+1/2} S_{\kappa} \\ \times \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^1(r) \langle \chi_{\kappa}^{-\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle, -i \phi_{\kappa}^1(r) \langle \chi_{-\kappa}^{-\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle \end{pmatrix} \\ = \sum_{\kappa, \mu} \tilde{A}_{\kappa\mu}^{\tau,j} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^1(r) \langle \chi_{\kappa}^{-\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle, -i \phi_{\kappa}^1(r) \langle \chi_{-\kappa}^{-\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle \end{pmatrix}.$$

Die LEED-Wellenfunktionen (Gleichung 5.54a und 5.54b), bzw. die zeitumgekehrten LEED-Wellenfunktionen (Gleichung 5.55a und 5.55b) werden zur Berechnung der (e,2e)-Intensitätsausdrücke sowohl in der Halbraummethode (siehe Kapitel 7.1), als auch in der Green-Funktionsmethode (siehe Kapitel 7.2) verwendet.

(e,e)-Wechselwirkung

Bei der Beschreibung von inelastischen Prozessen, die durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen hervorgerufen werden, ist die Wahl eines geeigneten Wechselwirkungspotentials von entscheidender Bedeutung. Da man aber über das Wechselwirkungspotential im Festkörper keine allgemeinen Aussagen machen kann, ist man auf Näherungsmethoden angewiesen (vergl. Kapitel 3.3), denen das homogene Elektronengas zugrundeliegt (siehe [83] und darin zitierte Arbeiten). Im Einteilchenbild lassen sich Elektron-Elektron-Wechselwirkungen relativ gut durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential beschreiben (siehe [84], [85]). Für Entwicklungen, die über diese Näherung hinaus gehen und relativistische Effekte wie Breit-Wechselwirkungen berücksichtigen siehe [43] und darin zitierte Arbeiten. Für relativistische Wechselwirkungen zwischen Elektron und Atom siehe z. B. [86].

Aus den Anforderungen der zu entwickelnden Theorie im Schicht-KKR-Formalismus ist es notwendig, dass das Wechselwirkungs-Potential folgenden Anforderungen genügt: In der Muffin-Tin-Näherung sollte das Coulomb-Potential die Elektron-Elektron-Wechselwirkung innerhalb eines Atoms (Atom-Anteil), zwischen verschiedenen Atomen innerhalb einer Schicht (Intraschicht-Anteil) sowie zwischen verschiedenen Schichten (Interschicht-Anteil), an jeweils verschiedenen Orten, einschließlich der Oberfläche, berücksichtigen (siehe hierzu Kapitel 5). Die grundlegende Idee hierzu ist, dass man das abgeschirmte Coulomb-Potential formal als Green-Funktion betrachtet. Man erhält, in Analogie zur Entwicklung der Green-Funktion (siehe Kapitel 5), Teilausdrücke, die alle Coulomb-Wechselwirkungsprozesse innerhalb des halbunendlichen Festkörpers, einschließlich der Oberfläche enthalten.

6.1. Näherungen

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Festkörper können durch ein Coulomb-Potential beschrieben werden. Aufgrund gegenseitiger Beeinflussung der beteiligten Teilchen sowie der Vielteilcheneffekte, muss dieses Potential durch ein sogenanntes effektives Potential ersetzt werden, für dessen Berechnung unterschiedliche Näherungen existieren. Eine Vielteilchenkorrektur des Potentials berücksichtigt dabei eine Abschirmung der Ladungsverteilung gegenüber den wechselwirkenden Elektronen. In dieser Korrektur sollen näherungsweise alle Vielteilcheneffekte wie Elektron-Elektron-, Elektron-Plasmon- Wechselwirkungen etc., enthalten sein. Die effektive Wechselwirkung der Teilchen im homogenen Elektronengas kann mit Hilfe der quantenmechanischen Störungsrechnung in der sogenannten Random-Phase-Approximation (RPA) durchgeführt werden, bei der es sich streng genommen um eine Aufsummierung von sogenannten Polarisationsanschüben handelt (siehe z. B. [87], [88]). Die Aufsummation aller Polarisationsanschübe ergibt für translationsinvariante Systeme mit spinunabhängiger, instantaner Wechselwirkung:

$$(6.1) \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = V(\mathbf{q}) + V(\mathbf{q}) Q(\mathbf{q}, \omega) V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) ,$$

wobei $Q(\mathbf{q}, \omega)$ die Summe aller irreduziblen Polarisationsanschübe darstellt. Löst man formal obige Gleichung nach der effektiven Wechselwirkung auf, so kann man eine wellenzahl- und frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ definieren durch:

$$(6.2) \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V(\mathbf{q})}{1 - V(\mathbf{q}) Q(\mathbf{q}, \omega)} =: \frac{V(\mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} .$$

Physikalisch berücksichtigt die effektive Wechselwirkung, gegenüber der reinen Elektron-Elektron-Wechselwirkung, gerade die Polarisation des Mediums im Sinne der linearen Antwort-Theorie. Die Frequenzabhängigkeit bedeutet, nach einer Fourier-Transformation, dass es sich um eine zeitabhängige effektive Wechselwirkung handelt, die man auch als Trägheit der Polarisationswolke verstehen kann. Für Coulomb-Wechselwirkungen wird in der RPA, anstelle der vollen irreduziblen Polarisation, der Polarisationspropagator in nullter Ordnung in die Dyson-Gleichung eingesetzt. In dieser Näherung wird Gleichung 6.2 zu

$$(6.3) \quad V_{\text{eff}}^{(\text{RPA})}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V(\mathbf{q})}{1 - V(\mathbf{q}) \Pi^0(\mathbf{q}, \omega)} =: \frac{V(\mathbf{q})}{\varepsilon^{(\text{RPA})}(\mathbf{q}, \omega)} ,$$

wobei

$$(6.4) \quad \varepsilon^{(\text{RPA})}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - V(\mathbf{q}) \Pi^0(\mathbf{q}, \omega)$$

ist. Ein geschlossener Ausdruck für die dielektrische Funktion $\varepsilon^{(\text{RPA})}(\mathbf{q}, \omega)$ ist nicht bekannt. Für das homogene Elektronengas existieren aber unterschiedliche Näherungen, wie die von Lindhardt (siehe [89]). Aus der expliziten Darstellung mit Hilfe der Lindhardt-Funktionen ergeben sich folgende Grenzfälle für die dielektrische Funktion:

$$(6.5a) \quad \varepsilon^{(\text{RPA})}(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{2k_{\text{F}}}{\pi q^2} \left[1 + \frac{k_{\text{F}}}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_{\text{F}}^2} \right) \ln \left| \frac{k_{\text{F}} + q/2}{k_{\text{F}} - q/2} \right| \right] \\ \cong 1 + \frac{4k_{\text{F}}}{q^2} \quad \text{für} \quad q \rightarrow 0$$

$$(6.5b) \quad \varepsilon^{(\text{RPA})}(0, \omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{p}}^2}{\omega^2} ,$$

wobei k_{F} der Fermi-Impuls, ω_{p} die Plasmafrequenz und $q = |\mathbf{q}|$ ist. Aus dem ersten Ausdruck erhält man näherungsweise für die effektive Wechselwirkung ein abgeschirmtes Coulomb-Potential

$$(6.6) \quad V_{\text{eff}}^{(\text{RPA})}(\mathbf{q}, \omega = 0) = \frac{4\pi}{q^2 + \lambda^2} ,$$

mit dem Thomas-Fermi-Abschirmparameter λ . Durch Fourier-Rücktransformation erhält man hieraus ein abgeschirmtes ortsabhängiges statisches Coulomb-Potential in der Thomas-Fermi-Näherung

$$(6.7) \quad V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(-\lambda |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ \equiv \frac{1}{4\pi} \frac{\exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{\ell_{\text{TF}}}\right)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

wobei die effektive Abschirmlänge durch $\ell_{\text{TF}} = \lambda^{-1}$ gegeben ist. Mit Gleichung 6.7 liegt ein Wechselwirkungspotential vor, das sich in vielen Fällen als gute Näherung erwiesen hat und schon erfolgreich in anderen Theorien (siehe [84], [85]) implementiert worden ist. Der Abschirmparameter λ muss dabei in sinnvoller Weise festgelegt werden (siehe hierzu Kapitel 9.3.2).

Physikalisch bedeutet die Näherung, dass das „nackte“ Elektron, aufgrund der Austausch- und Korrelationswechselwirkung, die anderen Elektronen von sich fort stößt. Es führt damit eine „Lochwolke“ mit sich, wodurch es zu einem Quasiteilchen wird, das eine geänderte Dispersionsrelation besitzt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in der unmittelbaren Umgebung des Elektrons nimmt, wegen der inversen Abschirmlänge, ab. Damit ist aus der vollen Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen eine effektive Wechselwirkung von Quasielektronen geworden. Die so gefundene Näherung für das Wechselwirkungspotential wird nun im weiteren dazu benutzt, einen Ausdruck abzuleiten, der zusammen mit der hierzu entwickelten Green-Funktionsmethode (Kapitel 5) die Berechnung inelastischer Wechselwirkungsprozesse im halbumendlichen Festkörper mit Oberfläche ermöglicht.

6.2. Atom- und Intraschicht-Anteil

Man kann die Coulomb-Wechselwirkung formal als Green-Funktion auffassen, die dann als Lösung der Gleichung

$$(6.8) \quad (\lambda^2 - \nabla^2) V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad \lambda > 0$$

definiert wird. Eine Fourier-Transformation ergibt

$$(6.9a) \quad V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int V_C(k, \lambda) \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{k}$$

mit

$$(6.9b) \quad V_C(k, \lambda) = \frac{1}{\lambda^2 + k^2}$$

und $k = \sqrt{E^2 - c^4}/c$. Die Auswertung des Integrals (Gleichung 6.9a mit 6.9b) ergibt mit Hilfe der Funktionentheorie die bekannte Näherung für das abgeschirmte Coulomb-Potential (siehe Gleichung 6.7)

$$\begin{aligned}
(6.10) \quad V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}'))}{\lambda^2 + k^2} d\mathbf{k} \\
&= \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(-\lambda |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.
\end{aligned}$$

Gleichung 6.10 ist somit Lösung von 6.8.

Für die Entwicklung des Coulomb-Potentials in einem parallel zur Oberfläche periodischen Gitter ist es notwendig, dass die Wechselwirkung die gitterperiodischen Randbedingungen erfüllt. Mit der Definition

$$(6.11) \quad V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) := \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} V_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{\parallel}; \lambda) \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}),$$

wobei \mathbf{q}^{\parallel} ein zweidimensionaler Wellenvektor ist, der sich aus der parallelen Impulserhaltung der beteiligten Elektronenzustände am Ort der Wechselwirkung ergibt, zeigt man die Gültigkeit von

$$\begin{aligned}
(6.12) \quad V_C(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{\parallel}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) &= \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} V_C(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{\parallel}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{\parallel}; \lambda) \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot (\mathbf{R}^{\parallel} - \mathbf{R}^{\parallel})) \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}) \\
&= V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}).
\end{aligned}$$

Die Bloch-Bedingung ist somit erfüllt und man erhält mit Gleichung 6.10, in Analogie zu Gleichung 5.8, die Entwicklung:

$$(6.13) \quad V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} \frac{\exp(-\lambda |\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{\parallel}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R}^{\parallel}|} \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}).$$

Die Coulomb-Wechselwirkung ist somit angepasst an die zweidimensionale Periodizität des halbinendlichen Festkörpers, parallel zur Oberfläche.

Für den Fall, dass sich die Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{r}' innerhalb einer Schicht ($i = j$) befinden, und dass $V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel})$ eine Lösung von Gleichung 6.8 ist, kann man aus der Entwicklung von Gleichung 6.13 den Atom- bzw. Intraschichtanteil getrennt berechnen, indem man analoge Beziehungen wie in Kapitel 5.2 einsetzt. Man erhält schließlich die Coulomb-Wechselwirkungsanteile eines Atoms sowie einer zweidimensionalen atomaren Schicht durch

$$\begin{aligned}
(6.14) \quad \tilde{V}_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) &= -\lambda \sum_{l,m} j_l(i\lambda r_{<}) h_l^{(1)}(i\lambda r_{>}) \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_l^m \rangle \langle \hat{\mathbf{r}}' | Y_l^m \rangle^* \\
&\quad - \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} A_{lm,l'm'}(i\lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) j_l(i\lambda r) j_{l'}(i\lambda r') \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_l^m \rangle \langle \hat{\mathbf{r}}' | Y_{l'}^{m'} \rangle^* \\
&= V_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) + \tilde{V}_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel})
\end{aligned}$$

mit

$$(6.15) \quad A_{lm,l'm'}(i\lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = \lambda \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} G_{lm,l'm'}(-\mathbf{R}^{\parallel}) \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}),$$

hierbei ist $A_{lm,l'm'}(i\lambda, \mathbf{q}^{\parallel})$ die Schicht-Strukturkonstante für die Wechselwirkung der Elektronen innerhalb einer Schicht. Es ergibt sich damit formal dieselbe Entwicklung, wie bei der Green-Funktion (vergl. Kapitel 5.2), sodass Gleichung 6.14 den vollständigen Atom- und Intraschicht-Anteil enthält. Alle Wechselwirkungen der Atome innerhalb einer Schicht sind, wegen der Periodizität der Schicht, in der Strukturkonstante erfasst, bzw. sind in deren Summation enthalten, da sich die Atome lediglich durch einen Phasenfaktor unterscheiden. Der Vorteil ist, dass keine zusätzlichen Entwicklungen, wie sie bei Überlappintegralen um verschiedene Zentren auftreten, auszuführen sind.

6.3. Interschicht-Anteil

Eine andere Situation ergibt sich, wenn sich die Vektoren $\mathbf{r}_i := \mathbf{r} - \mathbf{c}_i$ und $\mathbf{r}'_j := \mathbf{r}' - \mathbf{c}_j$ in unterschiedlichen Schichten ($i \neq j$) befinden, da man nicht entscheiden kann, ob $(z - z') \geq 0$ gilt. Es gilt aber in jedem Fall die Beziehung $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\parallel}| > |\mathbf{r}'|$. Mit Hilfe der Entwicklung Gleichung 6.11 erhält man in diesem Fall:

$$(6.16) \quad \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} V_C(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{R} + \mathbf{d}; \lambda) \exp(i\mathbf{q}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel})$$

und Analog zu Gleichung 6.10 die Identität

$$(6.17) \quad \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{d}; \lambda) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{d}))}{\lambda^2 + k^2} d\mathbf{k},$$

wobei $\mathbf{d} := \mathbf{c}_i - \mathbf{c}_j = (\mathbf{d}^{\parallel}, d^z)$ der Abstandsvektor vom Referenzatom der i -ten zum Referenzatom der j -ten Schicht ist. Aus der Gitterperiodizität von $V_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel})$ (siehe Gleichung 6.12) wird damit eine Entwicklung nach zweidimensionalen reziproken Gittervektoren \mathbf{h}^{\parallel} möglich. Es gilt:

$$(6.18) \quad \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{d}; \lambda) = \sum_{\mathbf{h}^{\parallel}} b_{\mathbf{h}}(z) \exp(-i(\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel}) \cdot \mathbf{r}^{\parallel}).$$

Mit Hilfe einer zweidimensionalen Fourier-Transformation und Einsetzen von Gleichung 6.17 berechnet man den Fourier-Koeffizienten zu

$$\begin{aligned}
(6.19) \quad b_{\mathbf{h}}(z) &= \frac{1}{A_c} \int_{A_c} V_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{d}; \lambda) \exp(-i(\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel}) \cdot \mathbf{r}^{\parallel}) \, d\mathbf{r}^{\parallel} \\
&= \frac{1}{A_c (2\pi)^3} \iint \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{d}))}{\lambda^2 + k^2} \exp(-i(\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel}) \cdot \mathbf{r}^{\parallel}) \, d\mathbf{r}^{\parallel} \, d\mathbf{k} \\
&= \frac{1}{2A_c} \frac{\exp\left(-\sqrt{\lambda^2 + (\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel})^2}\right) (|z| \mp z' + d^z)}{\sqrt{\lambda^2 + (\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel})^2}} \exp\left(-i(\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel}) \cdot (\mathbf{r}'^{\parallel} - \mathbf{d}^{\parallel})\right),
\end{aligned}$$

mit $\mathbf{k} = (\mathbf{k}^{\parallel}, k_z)$ und $k_z = \sqrt{\lambda^2 + |\mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel}|^2}$

sowie

$$|z| \mp z' = \begin{cases} z - z' & \text{für } z > 0 \\ -z + z' & \text{für } z < 0. \end{cases}$$

Setzt man nun das Ergebnis in Gleichung 6.16 ein, so erhält man

$$(6.20) \quad \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = \frac{1}{2A_c} \sum_{\mathbf{h}^{\parallel}} \frac{\exp(i\mathbf{Q}_{\mathbf{h}}^s \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{d}))}{\sqrt{\lambda^2 + \mathbf{q}_{\mathbf{h}}^{\parallel 2}}}, \quad s = \pm$$

mit

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{h}}^s = \left(\mathbf{q}_{\mathbf{h}}^{\parallel}, s i \sqrt{\lambda^2 + \mathbf{q}_{\mathbf{h}}^{\parallel 2}} \right) \quad \text{und} \quad \mathbf{q}_{\mathbf{h}}^{\parallel} = \mathbf{q}^{\parallel} + \mathbf{h}^{\parallel}.$$

Das Vorzeichen ($s = \pm$) berücksichtigt dabei den wechselwirkenden Beitrag rechts bzw. links von der jeweiligen Referenzschicht, das heißt, bei lokalisiertem Vektor \mathbf{r} , liegt der Vektor \mathbf{r}' links bzw. rechts von der Referenzschicht auf der Muffin-Tin-Kugel. Da die Vektoren \mathbf{r} und \mathbf{r}' auf dem Rand der i -ten bzw. j -ten Muffin-Tin-Kugel definiert sind, ist eine Entwicklung nach ebenen Wellen möglich. Man erhält schließlich die zweidimensionale, \mathbf{q}^{\parallel} -aufgelöste Coulomb-Wechselwirkung für verschiedene Schichten durch

$$(6.21) \quad \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = \sum_{s=\pm} \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} B_{lm,l'm'}^s j_l(i\lambda r) j_{l'}(i\lambda r') \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_l^m \rangle \langle \hat{\mathbf{r}}' | Y_{l'}^{m'} \rangle^*$$

mit

$$(6.22) \quad B_{lm,l'm'}^s = \frac{8\pi^2}{A_c} \sum_{\mathbf{h}\parallel} \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + \mathbf{q}_{\mathbf{h}}^{\parallel 2}}} \exp(i \mathbf{Q}_{\mathbf{h}}^s \cdot \mathbf{d}) i^{l-l'} \langle \hat{\mathbf{Q}}_{\mathbf{h}}^s | Y_l^m \rangle^* \langle \hat{\mathbf{Q}}_{\mathbf{h}}^s | Y_{l'}^{m'} \rangle .$$

Mit Gleichung 6.21 liegt eine allgemeine Entwicklung analog der Green-Funktion (siehe Kapitel 5.5) für die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung in der Muffin-Tin-Näherung vor. Diese Entwicklung hat dieselbe formale Eigenschaft wie die Green-Funktion (Gleichung 5.44), sodass man den Intraschicht-Anteil aus Gleichung 6.14 sowie den Interschicht-Anteil (Gleichung 6.21) entsprechend durch

$$(6.23) \quad \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = - \sum_{\substack{l,m \\ l',m'}} \left(A_{lm,l'm'}(i \lambda \mathbf{q}^{\parallel}) \delta_{ij} - \sum_{s=\pm} B_{lm,l'm'}^s (1 - \delta_{ij}) \right) \\ \times j_l(i \lambda r) j_{l'}(i \lambda r') \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_l^m \rangle \langle \hat{\mathbf{r}}' | Y_{l'}^{m'} \rangle^*$$

in einer Gleichung zusammenfasst.

Man erhält schließlich eine Darstellung des Gesamtpotentials, wenn man den atomaren Anteil aus Gleichung 6.14 sowie den Intra- und Interschichtanteil aus Gleichung 6.23 durch eine Gleichung beschreibt:

$$(6.24) \quad V_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = V_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) \delta_{ij} + \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) .$$

Damit liegt eine vollständige Entwicklung des abgeschirmten Coulomb-Potentials (vergl. Gleichung 5.44) im Schicht-KKR-Formalismus vor.

(e,2e)-Intensitäten

In diesem Kapitel wird die relativistische (e,2e)-Intensitätsverteilung im Schicht-KKR-Formalismus formuliert. Ausgangspunkt für die Ableitungen bildet der formale Ausdruck aus Gleichung 2.9, wobei die Wellenfunktionen des „einlaufenden“ Elektrons und die des emittierten Elektronenpaars im Kristall (Zustände $|1\rangle$ bzw. $|3\rangle$ und $|4\rangle$) mit der Theorie der Streuung langsamer Elektronen, das heißt, durch LEED bzw. zeitumgekehrte LEED-Zustände (Kapitel 5.6), beschrieben (vergl. [5], [8]) werden. Der Zustand des am Stoß beteiligten gebundenen Kristallelektrons (Zustand $|2\rangle$) kann als Eigenzustand des halbunendlichen Kristalls (Bloch-Wellenmethode), oder im Rahmen der dynamischen Theorie, das heißt, mit einer Einteilchen-Green-Funktion (Kapitel 7.2), berechnet werden. Die Coulomb-Wechselwirkung der am (e,2e)-Prozess beteiligten Elektronenzustände wird durch das in Kapitel 6.2 und 6.3 abgeleitete Potential berücksichtigt.

Der wesentliche Vorteil des Bloch-Wellenansatzes gegenüber der Green-Funktionsmethode ist, dass die Intensität (Gleichung 2.9) weiterhin durch Fermis „Goldene Regel“ gegeben ist, das heißt, es sind nur Übergangsmatrixelemente zu berechnen, die dann zu quadrieren sind. Dadurch wird die numerische Behandlung des Problems erheblich vereinfacht und erlaubt einen schnellen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen. Die hieraus gewonnenen numerischen Erfahrungen können genutzt werden, um entsprechende Computerprogramme für die sehr viel aufwendigere und auch komplexere Green-Funktionsmethode zu entwickeln, da beide aus dem selben Schicht-KKR-Formalismus hervorgehen. Dies wurde schon in der relativistischen Photoemissionstheorie ausgenutzt, in der sich vergleichsweise gute numerische Übereinstimmungen zwischen den beiden Methoden ergeben haben ([41]), [90], [91] und [92]).

7.1. Intensitäten mit Halbraumzuständen

Der Einteilchenzustand $|2\rangle$ des halbunendlichen Festkörpers wird mit Hilfe von Bloch-Wellen (siehe Kapitel 4.4) in folgender Weise berechnet: Jeder Halbraumzustand mit Energie E_2 und Wellenvektor $(\mathbf{k}_2^{\parallel}, k_2^{z,n})$ muss an der Oberfläche stetig differenzierbar in nach außen exponentiell abfallende Lösungen zur Energie $E = E_2 + V_{Or}$ übergehen. Dieses Randwertproblem wird gelöst, indem man den Halbraumzustand aus einem zur Oberfläche propagierenden Bloch-Zustand (Bandindex n) und einer Linearkombination aller in den Kristall propagierenden Bloch-Zustände und zusätzlich der exponentiell abfallenden Lösungen des Eigenwertproblems (Gleichung 4.49) zusammensetzt. Man erhält so aus $2N$ Bloch-Zuständen N unabhängige Halbraumlösungen $\{E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}, \tau_2, n\}$. Zur Konstruktion der Halbraumzustände siehe [40] und darin zitierte Arbeiten.

Damit ergibt sich die (e,2e)-Intensitätsverteilung (vergl. [8]) analog zu Gleichung 2.9 im Schicht-KKR-Formalismus mit Halbraumzuständen zu

$$(7.1) \quad I_{3,4} = \pi \sum_i \sum_{n, \tau_2} \int_{-\infty}^{E_F} \int_{\text{OBZ}} |f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^i - g_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^i|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) d\mathbf{k}_2^\parallel dE_2 ,$$

wobei die Streuamplituden f^i und g^i die Form (Gleichung 2.10) haben. Für die Streuamplitude f^i , die den direkten Streuprozess beschreibt, gilt dann in Ortsdarstellung:

$$(7.2) \quad f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^i = S_{\text{BZ}} \sum_j \iint_{V_c} \langle \psi_{E_3, \mathbf{k}_3^\parallel}^{\tau_3, i} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \psi_{E_4, \mathbf{k}_4^\parallel}^{\tau_4, i} | \mathbf{r}_2 \rangle V_C^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^\parallel) \langle \mathbf{r}_1 | \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1^\parallel}^{-\tau_1, j} \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \psi_{E_2, \mathbf{k}_2^\parallel}^{\tau_2, n, j} \rangle \\ \times d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad \text{mit} \quad S_{\text{BZ}} = \frac{(2\pi)^2}{A_c} .$$

V_C^{ij} ist die Coulomb-Wechselwirkung, $|\psi_2^{n, j}\rangle$ der Halbraumzustand, $|\phi_1^j\rangle$ bzw. $|\psi_{3,4}^i\rangle$ sind LEED- bzw. zeitumgekehrte LEED-Zustände (Kapitel 5.6). In obiger Gleichung sind \mathbf{k}_2^\parallel , E_2 folgendermaßen festgelegt:

$$(7.3a) \quad E_2 = E_3 + E_4 - E_1 \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{k}_2^\parallel = \mathbf{k}_3^\parallel + \mathbf{k}_4^\parallel - \mathbf{k}_1^\parallel$$

und für den Impulsübertrag \mathbf{q}^\parallel gilt

$$(7.3b) \quad \mathbf{q}^\parallel = \mathbf{k}_3^\parallel - \mathbf{k}_1^\parallel = \mathbf{k}_2^\parallel - \mathbf{k}_4^\parallel .$$

Bei der Ableitung von Gleichung 7.2 wurde die periodische Anordnung des Kristalls ausgenutzt. Da sich das halbunendliche Festkörpervolumen aus gleichartigen Schichten zusammensetzt (auf eventuelle Oberflächenrelaxationen etc. soll hier nicht explizit eingegangen werden), lassen sich die einzelnen Schichten als Summe von repräsentativen Einheitszellen mit Volumen V_c beschreiben. Die Zustände innerhalb einer Schicht sind dann bis auf Phasenfaktoren identisch, sodass wegen der Translationsinvarianz das Bloch-Theorem (Gleichung 4.16) parallel zur Schicht gilt. Somit reduziert sich die Integration über ein Schichtvolumen auf eine Integration über eine repräsentative Einheitszelle innerhalb der Referenzschicht.

Setzt man für die Coulomb-Wechselwirkung folgende Definition

$$(7.4) \quad V_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda) = \frac{1}{S_{\text{BZ}}} \int_{\text{OBZ}} V_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^\parallel) d\mathbf{q}^\parallel ,$$

die der Definition für die Green-Funktion mit Oberfläche (siehe [93]) analog ist, in Gleichung 7.2 ein und wendet das Bloch-Theorem mit

$$(7.5a) \quad \langle \mathbf{r} + \mathbf{R}^{\parallel} | \psi \rangle = \exp(i \mathbf{k}^{\parallel} \cdot \mathbf{R}^{\parallel}) \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$$

und

$$(7.5b) \quad V_C^{ij}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{\parallel}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}'^{\parallel}; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) = \exp(i \mathbf{q}^{\parallel} \cdot (\mathbf{R}^{\parallel} - \mathbf{R}'^{\parallel})) V_C^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel})$$

an, so lässt sich zusammen mit der „Kristall-Deltafunktion“

$$(7.6) \quad \frac{1}{S_{\text{BZ}}} \sum_{\mathbf{R}^{\parallel}} \exp(i (\mathbf{k}^{\parallel} - \mathbf{k}'^{\parallel}) \cdot \mathbf{R}^{\parallel}) = \delta_c(\mathbf{k}^{\parallel} - \mathbf{k}'^{\parallel}),$$

die über die Summe aller Phasenfaktoren die Impulserhaltung der Wellenvektoren \mathbf{k}_i^{\parallel} mit $i = 1, \dots, 4$ parallel zur Oberfläche enthält, der Ausdruck für die Streuamplitude gewinnen. Durch Einsetzen der Entwicklung des Coulomb-Potentials (Gleichung 6.24) sowie der Wellenfunktionen (Gleichung 5.54a - 5.55b) in Gleichung 7.2, erhält man die am Ort des Referenzatoms der i -ten Schicht nach Kugelwellen $((\kappa, \mu)$ -Darstellung) entwickelte Darstellung

$$(7.7) \quad f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^i = S_{\text{BZ}} \sum_j \iint_{V_c} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} A_{\kappa_2 \mu_2}^{\tau_2, n, i} \langle \psi_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \psi_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} | \mathbf{r}_2 \rangle \\ \times \left(V_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) \delta_{ij} + \tilde{V}_C^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \right) \langle \mathbf{r}_1 | \phi_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, j} \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \psi_{\kappa_2 \mu_2}^{\tau_2, n, j} \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Die Entwicklung des Halbraumzustandes im gesamten Kristall, einschließlich der Oberfläche und aller Vielfachstreuprozesse, wird durch die Amplitude $A_{\kappa_2 \mu_2}^{\tau_2, n, i}$ beschrieben, sodass der Vielfachstreuformalismus (siehe Kapitel 4) ganz analog für diesen Zustand angewandt werden kann.

Für jede Schicht kann die Streuamplitude f^i in einen Beitrag $f^{(0), i}$, der das atomare Coulomb-Potential (Gleichung 6.14) und in einen Beitrag $f^{(1), ij}$, der den entsprechenden Intra- und Intraschichtanteil des Potentials (Gleichung 6.23) enthält, zerlegt werden. Es gilt dann:

$$(7.8) \quad f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^i = f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(0), i} + \sum_j f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(1), ij}.$$

Die Zerlegung beschreibt Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Elektronen in einer Einheitszelle, in verschiedene Einheitszellen einer Schicht sowie zwischen unterschiedlichen Schichten. Es werden somit sämtliche Coulomb-Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen unterschiedlicher Schichten durch Einbeziehung von Vielfachstreuprozessen berücksichtigt.

Bei der Berechnung der auftretenden Matrixelemente können die kleinen Komponenten des Dirac-Spinors (vergl. Gleichung 4.27) zwischen den Muffin-Tin-Kugeln und für den Bereich innerhalb der Muffin-Tin-Kugel (vergl. Gleichung 4.18) vernachlässigt werden [94]. Diese

Näherung scheint in Anbetracht der hier vorliegenden Problematik als sinnvoll, da die gewählten Energien im Bereich bis max. 23 eV liegen (und damit kleiner als 2 Rydberg sind), sodass wegen $E/c^2 < 2/(137)^2$ die unteren Komponenten in guter Näherung vernachlässigt werden können. Diese Beiträge sollten nur dann eine Rolle spielen, wenn Rumpfstände explizit an den Streuprozessen beteiligt sind.

Für das Matrixelement $f^{(0),i}$ einer Einheitszelle der i -ten Schicht gilt:

$$(7.9) \quad f_{\tau_1, n \tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(0),i} = \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} M_{\kappa_3, \mu_3; \kappa_4, \mu_4}^{(0),i} \kappa_1, \mu_1; \kappa_2, \mu_2$$

mit

$$(7.10) \quad M_{\kappa_3, \mu_3; \kappa_4, \mu_4}^{(0),i} = \lambda \sum_{l, m} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} A_{\kappa_2 \mu_2}^{\tau_2, n, i} \\ \times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l, m; \kappa_2, \mu_2) \\ \times R^{(0),i}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l, \kappa_2) .$$

$\Omega(\dots)$ bezeichnet das Integral über die Winkelanteile und $R^{(0),i}(\dots)$ über die Radialanteile des Matrixelements. Die Winkelanteile setzen sich dabei folgendermaßen aus $C(\dots)$ Clebsch-Gordan-Koeffizienten und $G(\dots)$ Gaunt-Integralen zusammen:

$$(7.11) \quad \Omega(\kappa, \mu; l', m'; \kappa'', \mu'') = \int_{\Omega} \langle \chi_{\kappa}^{\mu} | \hat{\mathbf{r}} \rangle \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_{l'}^{m'} \rangle \langle \hat{\mathbf{r}} | \chi_{\kappa''}^{\mu''} \rangle d\Omega \\ = \sum_{\tau} C(l' \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) C(l'' \frac{1}{2} j''; \mu'' - \tau, \tau) \\ \times \int_{\Omega} \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_{l'}^{\mu - \tau} \rangle^* \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_{l'}^{m'} \rangle \langle \hat{\mathbf{r}} | Y_{l''}^{\mu'' - \tau} \rangle d\Omega \\ = \sum_{\tau} C(l' \frac{1}{2} j; \mu - \tau, \tau) C(l'' \frac{1}{2} j''; \mu'' - \tau, \tau) G(\mu - \tau, m', \mu'' - \tau; l, l', l'') .$$

Für die Radialanteile gilt:

$$(7.12) \quad R^{(0),i}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l, \kappa_2) = \left(\int \psi_{\kappa_3}^{1,i}(r_1) f_{l, \geq}(r_1) \psi_{\kappa_1}^{1,i}(r_1) \right. \\ \left. \times \int \psi_{\kappa_4}^{1,i}(r_2) f_{l, \geq}(r_2) \psi_{\kappa_2}^{1,i}(r_2) r_2^2 dr_2 \right) r_1^2 dr_1 ,$$

wobei dieser Ausdruck bzgl. r_1 und r_2 nicht separierbar ist, wegen der „kleiner-größer“ Relationen der Hankel- und Bessel-Funktionen (siehe Gleichung 6.14):

$$(7.13) \quad f_{l,\geq}(r_1)f_{l,\geq}(r_2) = \begin{cases} j_l(r_1)h_l^{(1)}(r_2) & \text{für } r_1 < r_2 \\ j_l(r_2)h_l^{(1)}(r_1) & \text{für } r_1 > r_2 . \end{cases}$$

Die Integrationsgrenzen in Gleichung 7.12 ergeben sich durch entsprechende Fallunterscheidung zu $0 \rightarrow R_{\text{MT}}$ bzw. $r \rightarrow R_{\text{MT}}$.

Der Beitrag zu Gleichung 7.8, der die Intra- und Interschichtanteile des Coulomb-Potentials enthält, ist dann:

$$(7.14) \quad f_{\tau_1, n \tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(1), ij} = \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} M_{\kappa_3, \mu_3; \kappa_4, \mu_4}^{(1), ij}$$

mit

$$(7.15) \quad M_{\kappa_3, \mu_3; \kappa_4, \mu_4}^{(1), ij} = - \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, j} A_{\kappa_2 \mu_2}^{\tau_2, n, j} \\ \times \left(A_{lm, l' m'} \delta_{ij} - \sum_{s=\pm} B_{lm, l' m'}^s (1 - \delta_{ij}) \right) \\ \times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l', m'; \kappa_2, \mu_2) \\ \times R^{(1), ij}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l', \kappa_2),$$

wobei die Potentialentwicklung (Gleichung 6.23) eingesetzt wurde.

Die entsprechende Berechnung des Radialanteils $R^{(1), ij}(\dots)$ erweist sich in diesem Fall als einfacher. Es müssen keine Fallunterscheidungen berücksichtigt werden, da sich die Koordinatensprünge der Wellenfunktionen in verschiedenen Schichten befinden. Für die Radialintegrale gilt daher

$$(7.16) \quad R^{(1), ij}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l', \kappa_2) = \int_0^{R_{\text{MT}}} \psi_{\kappa_3}^{1, i}(r_1) j_l(i \lambda r_1) \psi_{\kappa_1}^{1, i}(r_1) r_1^2 dr_1 \\ \times \int_0^{R_{\text{MT}}} \psi_{\kappa_4}^{1, j}(r_2) j_{l'}(i \lambda r_2) \psi_{\kappa_2}^{1, j}(r_2) r_2^2 dr_2 .$$

In analoger Weise werden die Matrixelemente für die Streuamplituden g^i bzw. $g^{(1), ij}$ berechnet, sodass sich für die (e,2e)-Intensitätsverteilung im Schicht-KKR-Formalismus mit Halbraumzuständen folgender Gesamtausdruck ergibt

$$(7.17) \quad I_{3,4} = \pi \sum_{i,j} \sum_{n,\tau_2} \left| \left(f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(0),i} - g_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(0),i} \right) \delta_{ij} + \left(f_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(1),ij} - g_{\tau_1, n\tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(1),ij} \right) \right|^2.$$

Summiert wird über alle Schichten $i, j = 1, \dots, N$ des halbinendlichen Festkörpers einschließlich der Oberfläche. Dieser Intensitätsausdruck wird in ein entsprechendes Computer-Programm umgesetzt und mit experimentellen Ergebnissen (siehe Kapitel 9.3) verglichen.

Ein Nachteil der Bloch-Wellenmethode ist, dass Selbstenergiekorrekturereffekte bzgl. des Kristallzustandes (Zustand |2>) zunächst nicht berücksichtigt werden können, da Bloch-Wellen als Eigenzustände des halbinendlichen Kristalls nur dann existieren, wenn die endliche Lochlebensdauer vernachlässigt wird, das heißt, im Falle eines reellen Potentials (siehe Gleichung 3.6). Die Lochlebensdauer kann daher nur nachträglich durch eine Lorentz-Faltung auf die (e,2e)-Intensitätsverteilung berücksichtigt werden. Die energetisch scharf lokalisierten Oberflächenzustände, die in der Green-Funktion implizit enthalten sind, lassen sich im Prinzip auch durch Konstruktion von Halbraumzuständen gewinnen (vergl. [40]). Dies ist aber numerisch sehr aufwendig, da das Energieraster sehr klein gewählt werden muss, um die Energien der Oberflächenzustände zu treffen.

7.2. Intensitäten mit Green-Funktion

Eine zu Gleichung 7.17 äquivalente, aber allgemeinere Formulierung der (e,2e)-Intensitätsverteilung, in der sowohl der Anfangszustand |1), als auch die Endzustände |3) und |4) und das durch die Coulomb-Wechselwirkung entstandene Loch im Valenzband (Zustand |2>) mit einem dynamischen Mehrfachstreuformalismus berechnet werden können, erfolgt mit Hilfe der Green-Funktionsmethode (siehe Kapitel 5). Auf diese Weise werden alle an der elastischen Streuung beteiligten Zustände als angeregte Zustände beschrieben. Zusätzlich kann die Lochlebensdauer sowie Volumen- und Oberflächenzustände durch die Einteilchen-Green-Funktion (Gleichung 5.44) in der Rechnung unmittelbar berücksichtigt werden. Oberflächenzustände (siehe [95] und Diskussion in Kapitel 9.4.1) werden dann leichter gefunden, weil sie wegen der endlichen Lochlebensdauer energetisch verbreitert sind, sodass sie automatisch in das gewählte numerische Energieraster (typischerweise zwischen 0,2 – 0,4 eV) fallen.

Der entsprechende Intensitätsausdruck mit Einteilchen-Green-Funktion in Ortsdarstellung kann über die Goldene Regel (Gleichung 7.1) hergeleitet werden. Die Zerlegung

$$(7.18) \quad |f - g|^2 = ff^* - fg^* - gf^* + gg^*$$

gestattet in Analogie zur Photoemission (vergl. [70] und [82]) die Ersetzung der besetzten Festkörperzustände |2) durch einen entsprechenden Green-Funktionsausdruck.

Für die f -Komponente erhält man

$$\begin{aligned}
(7.19) \quad ff^* &= \sum_2 |\langle 34V_C 12 \rangle|^2 \delta(E - E_2) \\
&= \sum_2 \langle 34V_C 12 \rangle \langle 21V_C 43 \rangle \delta(E - E_2) \\
&= -\frac{1}{\pi} \langle 34V_C 1 \text{Im} G_2^+ 1V_C 43 \rangle \quad \text{mit} \quad \sum_2 |2\rangle \langle 2| \delta(E - E_2) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_2^+(E) \\
&= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 34V_C 1G_2^+ 1V_C 43 \rangle \quad \text{mit} \quad \text{Im} G^+ = \frac{1}{2i}(G^+ - G^-)
\end{aligned}$$

Diese Ersetzung ist exakt im Fall reeller Energien (siehe [82]). Analog werden die anderen Terme berechnet, sodass sich der allgemeine Intensitätsausdruck mit Einteilchen-Green-Funktion zu

$$\begin{aligned}
(7.20) \quad I_{3,4} &= -\text{Im} \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \iiint_{V_C} \left(\langle \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, i'} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, i'} | \mathbf{r}_2 \rangle V_C^{i'i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}_1 | \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, i} \rangle \right. \\
&\quad \times G^{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2; E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, j} | \mathbf{r}'_1 \rangle V_C^{jj'*}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}'_2 | \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, j'} \rangle \langle \mathbf{r}'_1 | \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, j'} \rangle \\
&\quad - \langle \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, i'} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, i'} | \mathbf{r}_2 \rangle V_C^{i'i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}_1 | \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, i} \rangle \\
&\quad \times G^{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1; E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, j} | \mathbf{r}'_2 \rangle V_C^{jj'*}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}'_1 | \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, j'} \rangle \langle \mathbf{r}'_2 | \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, j'} \rangle \\
&\quad - \langle \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, i'} | \mathbf{r}_2 \rangle \langle \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, i'} | \mathbf{r}_1 \rangle V_C^{i'i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}_2 | \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, i} \rangle \\
&\quad \times G^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2; E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, j} | \mathbf{r}'_1 \rangle V_C^{jj'*}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}'_2 | \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, j'} \rangle \langle \mathbf{r}'_1 | \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, j'} \rangle \\
&\quad + \langle \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, i'} | \mathbf{r}_2 \rangle \langle \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, i'} | \mathbf{r}_1 \rangle V_C^{i'i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}_2 | \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, i} \rangle \\
&\quad \times G^{ij}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1}^{-\tau_1, j} | \mathbf{r}'_2 \rangle V_C^{jj'*}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}'_1 | \psi_{E_3, \mathbf{k}_3}^{\tau_3, j'} \rangle \langle \mathbf{r}'_2 | \psi_{E_4, \mathbf{k}_4}^{\tau_4, j'} \rangle \Big) \\
&\quad \times d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \\
&\equiv I_{3,4}^{ff^*} + I_{3,4}^{fg^*} + I_{3,4}^{gf^*} + I_{3,4}^{gg^*}
\end{aligned}$$

ergibt. Die Summe über alle Halbraumzustände in Gleichung 7.1 wurde durch den Imaginärteil der Einteilchen-Green-Funktion $G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ mit $E = E_2 + V_{0i}$, das heißt, für den Lochzustand (Zustand $|2\rangle$) durch

$$(7.21) \quad \sum_{\alpha} |Z_{\alpha}^R\rangle \langle Z_{\alpha}^L| \delta(E - E_{\alpha}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G^{ij}(E),$$

ersetzt (vergl. [40]). G^{ij} bezeichnet die Interschicht-Green-Funktion (Gleichung 5.44). Die Zustände $|Z_{\alpha}^R\rangle$ und $\langle Z_{\alpha}^L|$ (vergl. Gleichung 4.3a und 4.3b) sind Lösungen der Dirac-Gleichung in

einer Schicht. Die Beziehungen für die Energie E_2 , des Wellenvektors \mathbf{k}_2^{\parallel} und des Impulsübertrags \mathbf{q}^{\parallel} sind entsprechend Gleichung 7.3a und 7.3b festgelegt.

Gleichung 7.20 erhält man, wenn man die Definition der Green-Funktion mit Oberfläche (siehe [93])

$$(7.22) \quad G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{S_{\text{BZ}}} \int_{\text{OBZ}} G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel}) d\mathbf{k}^{\parallel}$$

und die Gleichungen 7.4, 7.5a und 7.5b sowie die Bedingungen des Bloch-Theorems mit

$$(7.23) \quad G^{ij}(\mathbf{r} + \mathbf{R}^{\parallel}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}'^{\parallel}; E, \mathbf{k}^{\parallel}) = \exp(i\mathbf{k}^{\parallel} \cdot (\mathbf{R}^{\parallel} - \mathbf{R}'^{\parallel})) G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel})$$

einsetzt und die Integration über eine Einheitszelle analog zu Gleichung 7.2 durchführt. Die „Kristall-Deltafunktion“ (Gleichung 7.6) sorgt dann wieder für die Impulserhaltung der Wellenvektoren \mathbf{k}_i^{\parallel} mit $i = 1, \dots, 4$ parallel zur Oberfläche.

Um den Formalismus für die zu berechnenden Übergangsmatrixelemente in einem vertretbaren Rahmen zu belassen, wird im folgenden nur der Intensitätsbeitrag für die Komponente $I_{3,4}^{ff*}$ (vergl. Gleichung 7.2) entwickelt. Die anderen Komponenten (vergl. Gleichung 7.20) ergeben sich dann in analoger Weise. Für den ersten Term von Gleichung 7.20 erhält man somit:

$$(7.24) \quad I_{3,4}^{ff*} = -\text{Im} \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \iiint_{V_c} \langle \psi_{E_3, \mathbf{k}_3^{\parallel}}^{\tau_3, i'} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \psi_{E_4, \mathbf{k}_4^{\parallel}}^{\tau_4, i'} | \mathbf{r}_2 \rangle V_C^{i'i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}_1 | \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1^{\parallel}}^{-\tau_1, i} \rangle \\ \times G^{ij}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2'; E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle \phi_{E_1, -\mathbf{k}_1^{\parallel}}^{-\tau_1, j} | \mathbf{r}_1' \rangle V_C^{jj'*}(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \langle \mathbf{r}_2' | \psi_{E_4, \mathbf{k}_4^{\parallel}}^{\tau_4, j'} \rangle \langle \mathbf{r}_1' | \psi_{E_3, \mathbf{k}_3^{\parallel}}^{\tau_3, j'} \rangle \\ \times d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_2'.$$

Setzt man in diesen Ausdruck, entsprechend Gleichung 7.7 die Entwicklungen für die Coulomb-Wechselwirkung und die entsprechenden Ausdrücke für die Green-Funktion (Gleichung 6.24 und 5.44) sowie für die Wellenfunktionen in der entsprechenden Kugelwellenentwicklung (Gleichungen 5.54a- 5.55b) ein, so erhält man den Intensitätsbeitrag in dieser Darstellung durch

$$\begin{aligned}
(7.25) \quad I_{3,4}^{ff*} &= -\text{Im} \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \iiint_{V_c} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4 \\ \kappa_1', \mu_1' \\ \kappa_3', \mu_3' \\ \kappa_4', \mu_4'}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i'} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i'} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} A_{\kappa_1' \mu_1'}^{-\tau_1', j*} \tilde{A}_{\kappa_4' \mu_4'}^{\tau_4', j'*} \tilde{A}_{\kappa_3' \mu_3'}^{\tau_3', j'*} \\
&\times \langle \psi_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i'} | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \psi_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i'} | \mathbf{r}_2 \rangle \left(V_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda) \delta_{i'i} + \tilde{V}_C^{i'i}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \right) \langle \mathbf{r}_1 | \phi_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} \rangle \\
&\times \left(G_a^+(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2'; E_2) \delta_{ij} + \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r}_2 | \psi_{\kappa \mu}^{\tau_2, i} \rangle U_{\kappa \mu, \kappa' \mu'}^{ij}(E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle \psi_{\kappa' \mu'}^{\tau_2, j} | \mathbf{r}_2' \rangle \right) \\
&\times \langle \phi_{\kappa_1' \mu_1'}^{-\tau_1', j} | \mathbf{r}_1' \rangle \left(V_a(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'; \lambda) \delta_{jj'} + \tilde{V}_C^{jj'}(\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2'; \lambda, \mathbf{q}^{\parallel}) \right)^* \langle \mathbf{r}_2' | \psi_{\kappa_4' \mu_4'}^{\tau_4', j'} \rangle \langle \mathbf{r}_1' | \psi_{\kappa_3' \mu_3'}^{\tau_3', j'} \rangle \\
&\times d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_2'.
\end{aligned}$$

Nach Ausmultiplizieren der Klammerausdrücke in obiger Gleichung erhält man zusätzlich acht verschiedene Terme, die eine Entwicklung nach Ordnungen bzgl. des Coulomb-Potentials und der zugehörigen Green-Funktion (vergl. hierzu Gleichung 7.7) darstellen. Für den Intensitätsausdruck $I_{3,4}^{ff*}$ ergeben sich damit folgende formale Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
(7.26) \quad I_{3,4}^{ff*} &= -\text{Im} \sum_{i,j} \left[\left(\langle \psi_3^i \psi_4^i V_a^i \phi_1^i G_a^{+,i} \phi_1^i V_a^i \psi_4^i \psi_3^i \rangle \delta_{ij} + \langle \psi_3^i \psi_4^i V_a^i \phi_1^i \psi_2^i U^{ij} \psi_2^j \phi_1^j V_a^j \psi_4^j \psi_3^j \rangle \right) \right. \\
&+ \sum_{j'} \left(\langle \psi_3^i \psi_4^i V_a^i \phi_1^i G_a^{+,i} \phi_1^i \tilde{V}_C^{ij} \psi_4^j \psi_3^j \rangle \delta_{jj'} + \langle \psi_3^i \psi_4^i V_a^i \phi_1^i \psi_2^i U^{ij} \psi_2^j \phi_1^j \tilde{V}_C^{jj'} \psi_4^{j'} \psi_3^{j'} \rangle \right) \\
&+ \sum_{i'} \left(\langle \psi_3^i \psi_4^i \tilde{V}_C^{ij} \phi_1^j G_a^{+,j} \phi_1^j V_a^j \psi_4^j \psi_3^j \rangle \delta_{i'i} + \langle \psi_3^{i'} \psi_4^{i'} \tilde{V}_C^{i'i} \phi_1^i \psi_2^i U^{ij} \psi_2^j \phi_1^j V_a^j \psi_4^j \psi_3^j \rangle \right) \\
&\left. + \sum_{\substack{i,j \\ i',j'}} \left(\langle \psi_3^i \psi_4^i \tilde{V}_C^{ij} \phi_1^j G_a^{+,j} \phi_1^j \tilde{V}_C^{jj'} \psi_4^{j'} \psi_3^{j'} \rangle \delta_{i'i} + \langle \psi_3^{i'} \psi_4^{i'} \tilde{V}_C^{i'i} \phi_1^i \psi_2^i U^{ij} \psi_2^j \phi_1^j \tilde{V}_C^{jj'} \psi_4^{j'} \psi_3^{j'} \rangle \right) \right].
\end{aligned}$$

Diese Beiträge lassen sich insgesamt wie folgt zusammenfassen:

$$(7.27) \quad I_{3,4}^{ff*} = \sum_{i,j} \left[I_{3,4}^{ff*(0),i} \delta_{ij} + I_{3,4}^{ff*(1),ij} + \sum_{i'j'} \left(I_{3,4}^{ff*(1,2),ijj'} \delta_{i'i} + I_{3,4}^{ff*(1,2),i'ij} \delta_{jj'} + I_{3,4}^{ff*(2,3),i'ijj'} \right) \right],$$

wobei $I_{3,4}^{ff*(1,2),ijj'} \neq I_{3,4}^{ff*(1,2),i'jj'}$ ist.

Analog zu Gleichung 7.8 erhält man für jede Schicht einen Beitrag vom Einzelatom, zwischen Einzelatomen verschiedener Schichten, sowie Beiträge höherer Ordnung, die Atom- und Intra- bzw. Interschichtanteile aus einer, bzw. aus unterschiedlichen Schichten enthalten.

Die entsprechende Darstellung von Gleichung 7.26 in der Drehimpulsentwicklung führt dann auf

$$(7.28) \quad I_{3,4}^{ff*} = -\text{Im} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} \sum_{\substack{\kappa'_1, \mu'_1 \\ \kappa'_2, \mu'_2 \\ \kappa'_3, \mu'_3 \\ \kappa'_4, \mu'_4}} \left[M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(0),i} \delta_{\kappa_2 \kappa'_2} \delta_{\mu_2 \mu'_2} + \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(0),i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1}^{(0),j} \right. \\ + M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(1),ij} \delta_{\kappa_2 \kappa'_2} \delta_{\mu_2 \mu'_2} + \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(0),i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1}^{(1),jj'} \\ + M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(1),i'i} \delta_{\kappa_2 \kappa'_2} \delta_{\mu_2 \mu'_2} + \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(1),i'i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1}^{(0),j} \\ \left. + M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(2),ijj'} \delta_{\kappa_2 \kappa'_2} \delta_{\mu_2 \mu'_2} + \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(1),i'i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1}^{(1),jj'} \right],$$

wobei das Subskript (...) an den Matrixelementen die Ordnung und den Schichtindex kennzeichnet, mit der das Coulomb-Potential mit dem entsprechenden Anteil der Green-Funktion gekoppelt ist.

Die Hauptbeiträge zur (e,2e)-Intensitätsverteilung sollten die Terme in nullter und erster Ordnung (die ersten beiden Terme von Gleichung 7.28) bzgl. des atomaren Wechselwirkungspotentials liefern. Diese Beiträge koppeln den atomaren Anteil des Coulomb-Potentials mit der Green-Funktion des Atoms und der für verschiedene Schichten miteinander. Hierdurch werden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen innerhalb der i -ten Einheitszelle der i -ten Schicht sowie Nachbarschafts-Wechselwirkungen mit Elektronen der j -ten Einheitszelle in der j -ten Schicht erfasst, einschließlich aller Vielfachstreuung innerhalb der Schicht und zwischen diesen Schichten. Es ist zu erwarten, wie noch gezeigt wird, dass die übrigen Terme, u. a. wegen der relativ starken Abschirmung des Wechselwirkungspotentials, eine untergeordnete Rolle spielen.

Bei der Berechnung der entsprechenden Übergangsmatrixelemente können Vereinfachungen vorgenommen werden, da einzelne Matrixelemente $\tilde{M}^{(0),i}$, $\tilde{M}^{(1),jj'}$ oder $M^{(1),ij}$ wiederholt vorkommen, wohingegen $M^{(0),i}$ und $M^{(2),ijj'}$ jeweils nur einmal auftreten. Diese Matrixelemente sind in den Intensitätsausdrücken $Iff^*(0),i$ und $Iff^*(1),ij$ und z. B. im Ausdruck $Iff^*(1,2),ijj'$ bzw. $Iff^*(2,3),ijj'$ enthalten. Durch entsprechende Kombinationen ausgewählter Übergangsmatrixelemente lassen sich dann alle übrigen Intensitätsbeiträge zusammensetzen bzw. berechnen.

Setzt man nun die entsprechende Entwicklung für das atomare Wechselwirkungspotential und für die atomare Green-Funktion (Gleichung 6.14 und 5.4) in Gleichung 7.28 ein, so erhält man für den Beitrag in nullter Ordnung (vergl. Gleichung 7.9) am Ort des Referenzatoms, das heißt, aus der i -ten Einheitszelle der i -ten Schicht, den Intensitätsbeitrag

$$(7.29) \quad I_{3,4}^{ff^*(0),i} = -\text{Im} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} \sum_{\substack{\kappa'_1, \mu'_1 \\ \kappa'_2, \mu'_2 \\ \kappa'_3, \mu'_3 \\ \kappa'_4, \mu'_4}} M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(0),i} \cdot$$

Für das Matrixelement $M^{(0),i}$ folgt dann

$$(7.30) \quad M_{\substack{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2 \\ \kappa_2 \mu_2, \kappa_1 \mu_1, \kappa_4 \mu_4, \kappa_3 \mu_3}}^{(0),i} = -i \lambda^2 k_2 \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} A_{\kappa'_1 \mu'_1}^{-\tau'_1, i*} \tilde{A}_{\kappa'_4 \mu'_4}^{\tau'_4, i*} \tilde{A}_{\kappa'_3 \mu'_3}^{\tau'_3, i*} \\ \times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l, m; \kappa_2, \mu_2) \\ \times \Omega(\kappa_2, \mu_2; l', m'; \kappa_4, \mu_4) \Omega(\kappa'_1, \mu'_1; l', m'; \kappa'_3, \mu'_3) \\ \times R^{(0),i}(\kappa_3, l, \kappa_1, \kappa_4, l, \kappa_2; \kappa_2, l', \kappa'_4, \kappa'_1, l', \kappa'_3),$$

mit $k_2 = \sqrt{E_2^2 - c^4}/c$. Für die Winkelintegration gelten die Beziehungen von Gleichungen 7.11. Die Radialintegration $R^{a,i}(\dots)$ ist aber hier wesentlich komplizierter als in Gleichung 7.12. Man erhält:

$$(7.31) \quad R^{(0),i}(\kappa_3, l, \kappa_1, \kappa_4, l, \kappa_2; \kappa_2, l', \kappa'_4, \kappa'_1, l', \kappa'_3) = \int \left[\psi_{\kappa_3}^{1,i}(r_1) f_{l, \geq}(r_1) \psi_{\kappa_1}^{1,i}(r_1) \right. \\ \times \left\{ \int \psi_{\kappa_4}^{1,i}(r_2) f_{l, \geq}(r_2) \psi_{\kappa_2, \geq}^{1;2,i}(r_2) \left(\int \psi_{\kappa_2, \geq}^{1;2,i}(r'_2) f_{l', \geq}(r'_2) \psi_{\kappa'_4}^{1,i*}(r'_2) \right. \right. \\ \left. \left. \times \int \psi_{\kappa'_1}^{1,i*}(r'_1) f_{l', \geq}(r'_1) \psi_{\kappa'_3}^{1,i*}(r'_1) r_1'^2 dr_1' \right) r_2'^2 dr_2' \right\} r_1^2 dr_1 \left. \right],$$

mit (siehe Gleichung 5.4)

$$(7.32) \quad \psi_{\kappa_2, \geq}^{1;2}(r_1) \psi_{\kappa_2, \geq}^{1;2}(r_2) = \begin{cases} \psi_{\kappa_2}^1(r_1) \psi_{\kappa_2}^2(r_2) & \text{für } r_1 < r_2 \\ \psi_{\kappa_2}^1(r_2) \psi_{\kappa_2}^2(r_1) & \text{für } r_1 > r_2 \end{cases}$$

und Gleichung 7.13 für die $f_{l, \geq}$. Dabei gibt es insgesamt 24 verschiedene (davon 16 unabhängige) Möglichkeiten, die Argumente r_1, r_2 und r'_1, r'_2 innerhalb der Einheitszelle untereinander zu kombinieren. Die Integrationsgrenzen ergeben sich dann durch entsprechende Fallunterscheidungen.

Der zugehörige Intra- und Interschichtbeitrag, der die inelastische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen, die sich in verschiedenen Einheitszellen der i -ten bzw. j -ten Schicht befinden sowie deren Propagation vor und nach dem Wechselwirkungsprozess einschließlich deren Vielfachstreuungen zwischen den beteiligten Schichten, wird durch den Beitrag in erster Ordnung

$$(7.33) \quad I_{3,4}^{ff^*(1),ij} = -\text{Im} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} \sum_{\substack{\kappa'_1, \mu'_1 \\ \kappa'_2, \mu'_2 \\ \kappa'_3, \mu'_3 \\ \kappa'_4, \mu'_4}} \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(0),i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1}^{(0),j}$$

berechnet. Die zu berechnenden Matrixelemente (Terme in nullter Ordnung) ergeben sich zu

$$(7.34a) \quad \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(0),i} = -\lambda \sum_{l,m} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} \\ \times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l, m; \kappa_2, \mu_2) \\ \times \tilde{R}^{(0),i}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l, \kappa_2)$$

und

$$(7.34b) \quad \tilde{M}_{\kappa'_3 \mu'_3, \kappa'_4 \mu'_4}^{(0),j} = -\lambda \sum_{l', m'} A_{\kappa'_1 \mu'_1}^{-\tau'_1, j^*} \tilde{A}_{\kappa'_4 \mu'_4}^{\tau'_4, j^*} \tilde{A}_{\kappa'_3 \mu'_3}^{\tau'_3, j^*} \\ \times \Omega(\kappa'_2, \mu'_2; l', m'; \kappa'_4, \mu'_4) \Omega(\kappa'_1, \mu'_1; l', m'; \kappa'_3, \mu'_3) \\ \times \tilde{R}^{(0),j}(\kappa'_2, l', \kappa'_4; \kappa'_1, l', \kappa'_3).$$

Die entsprechenden Radialanteile der Aufatome sind entkoppelt (vergl. Gleichung 7.12) und werden durch

$$(7.35a) \quad \tilde{R}^{(0),i}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l, \kappa_2) = \left(\int \psi_{\kappa_3}^{1,i}(r_1) f_{l, \geq}(r_1) \psi_{\kappa_1}^{1,i}(r_1) \right. \\ \left. \times \int \psi_{\kappa_4}^{1,i}(r_2) f_{l, \geq}(r_2) \psi_{\kappa_2}^{1,i}(r_2) r^2 dr_2 \right) r_1^2 dr_1.$$

sowie

$$(7.35b) \quad \tilde{R}^{(0),j}(\kappa'_2, l', \kappa'_4; \kappa'_1, l', \kappa'_3) = \left(\psi_{\kappa'_2}^{1,j}(r'_2) f_{l', \geq}(r'_2) \psi_{\kappa'_4}^{1,j^*}(r'_2) \right. \\ \left. \times \int \psi_{\kappa'_1}^{1,j^*}(r'_1) f_{l', \geq}(r'_1) \psi_{\kappa'_3}^{1,j^*}(r'_1) r_1'^2 dr_1' \right) r_2'^2 dr_2'$$

berechnet.

Für den Intensitätsbeitrag, der die Intra- und Interschichtanteile der Coulomb-Wechselwirkung in linearer Ordnung enthält, gilt:

(7.36)

$$I_{3,4}^{ff^*(1,2),ijj'} = -\text{Im} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} \sum_{\substack{\kappa'_1, \mu'_1 \\ \kappa'_2, \mu'_2 \\ \kappa'_3, \mu'_3 \\ \kappa'_4, \mu'_4}} \left[M_{\substack{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2 \\ \kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1, \kappa'_4 \mu'_4, \kappa'_3 \mu'_3}}^{(1),ij} \delta_{\kappa_2 \kappa'_2} \delta_{\mu_2 \mu'_2} + \tilde{M}_{\substack{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4 \\ \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}}^{(0),i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\substack{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1 \\ \kappa'_4 \mu'_4, \kappa'_3 \mu'_3}}^{(1),jj'} \right].$$

Hierbei hat das Matrixelement, das den Atom- und Intra- bzw. Interschichtanteil des Coulomb-Potentials über die atomare Green-Funktion miteinander koppelt (Term in erster Ordnung), dann die Form

$$(7.37) \quad M_{\substack{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2 \\ \kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1, \kappa'_4 \mu'_4, \kappa'_3 \mu'_3}}^{(1),ij} = -i \lambda \kappa_2 \sum_{\substack{l, m \\ l', m'' \\ l'', m''}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} A_{\kappa'_1 \mu'_1}^{-\tau'_1, i^*} \tilde{A}_{\kappa'_4 \mu'_4}^{\tau'_4, j^*} \tilde{A}_{\kappa'_3 \mu'_3}^{\tau'_3, j^*} \\ \times \left(A_{l' m', l'' m''} \delta_{ij} - \sum_{s=\pm} B_{l' m', l'' m''}^s (1 - \delta_{ij}) \right)^* \\ \times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l, m; \kappa_2, \mu_2) \\ \times \Omega(\kappa_2, \mu_2; l', m'; \kappa'_4, \mu'_4) \Omega(\kappa'_1, \mu'_1; l'', m''; \kappa'_3, \mu'_3) \\ \times R^{(1),ij}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l, \kappa_2; \kappa_2, l', \kappa'_4; \kappa'_1, l'', \kappa'_3),$$

wobei für die Coulomb-Wechselwirkung die Entwicklung (Gleichung 6.23) eingesetzt wurde. Da sich der Koordinatenursprung des Aufatoms in der i -ten Einheitszelle befindet, kann man die Radialintegration $R^{(1),ij}$ bzgl. $r_{1,2}$ bzw. $r_{1',2'}$ nicht aufgelöst werden (vergl. Gleichung 7.12). Man erhält mit Gleichung 7.13 und 7.32 daher

$$(7.38) \quad R^{(1),ij}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l, \kappa_2; \kappa_2, l', \kappa'_4; \kappa'_1, l'', \kappa'_3) = \int \left[\psi_{\kappa_3}^{1,i}(r_1) f_{l, \geq}(r_1) \psi_{\kappa_1}^{1,i}(r_1) \right. \\ \times \left\{ \int \psi_{\kappa_4}^{1,i}(r_2) f_{l, \geq}(r_2) \psi_{\kappa_2, \geq}^{1,2,i}(r_2) \left(\int \psi_{\kappa_2, \geq}^{1,2,i}(r'_2) j_{l'}(r'_2) \psi_{\kappa'_4}^{1,j^*}(r'_2) \right. \right. \\ \left. \left. \times \int \psi_{\kappa'_1}^{1,i^*}(r'_1) j_{l''}(r'_1) \psi_{\kappa'_3}^{1,j^*}(r'_1) r_1'^2 dr_1' \right) r_2'^2 dr_2' \right\} r_2^2 dr_2 \left. \right] r_1^2 dr_1.$$

Die zugehörigen Intra- und Interschichtanteile mit den Matrixelementen $\tilde{M}^{(0),i}$ und $\tilde{M}^{(1),jj'}$ lassen sich aus den Intensitätsausdrücken $I_{ff^*}^{(1,2)}$ (in zweiter Ordnung) und z. B. aus dem Ausdruck $I_{ff^*}^{(2,3)}$ (in dritter Ordnung) kombinieren.

Der Intensitätsbeitrag in dritter Ordnung enthält nur Intra- und Interschichtbeiträge der Coulomb-Wechselwirkung (Gleichung 6.23)

(7.39)

$$I_{3,4}^{ff^*(2,3),ii'jj'} = -\text{Im} \sum_{\substack{\kappa_1, \mu_1 \\ \kappa_2, \mu_2 \\ \kappa_3, \mu_3 \\ \kappa_4, \mu_4}} \sum_{\substack{\kappa'_1, \mu'_1 \\ \kappa'_2, \mu'_2 \\ \kappa'_3, \mu'_3 \\ \kappa'_4, \mu'_4}} \left[M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(2), ij j'} \delta_{\kappa_2 \kappa'_2} \delta_{\mu_2 \mu'_2} + \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(1), i' i} U_{\kappa_2 \mu_2, \kappa'_2 \mu'_2}^{ij} \tilde{M}_{\kappa'_2 \mu'_2, \kappa'_1 \mu'_1}^{(1), j j'} \right].$$

Das Matrixelement (Term in zweiter Ordnung), das verschiedene Intra- und Interschichtanteile des Coulomb-Potentials mit der atomaren Green-Funktion verbindet, ergibt sich zu

$$(7.40) \quad M_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4, \kappa_1 \mu_1, \kappa_2 \mu_2}^{(2), ij j'} = -i k_2 \sum_{\substack{l, m \\ l', m' \\ l'', m'' \\ l''', m'''}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, j} A_{\kappa'_1 \mu'_1}^{-\tau'_1, j^*} \tilde{A}_{\kappa'_4 \mu'_4}^{\tau'_4, j'^*} \tilde{A}_{\kappa'_3 \mu'_3}^{\tau'_3, j'^*} \\ \times \left(A_{lm, l' m'} \delta_{ij} - \sum_{s=\pm} B_{lm, l' m'}^s (1 - \delta_{ij}) \right) \\ \times \left(A_{l'' m'', l''' m'''} \delta_{jj'} - \sum_{s=\pm} B_{l'' m'', l''' m'''}^s (1 - \delta_{jj'}) \right)^* \\ \times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l', m'; \kappa_2, \mu_2) \\ \times \Omega(\kappa_2, \mu_2; l'', m''; \kappa'_4, \mu'_4) \Omega(\kappa'_1, \mu'_1; l''', m'''; \kappa'_3, \mu'_3) \\ \times R^{(2), ij j'}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l', \kappa_2; \kappa_2, l'', \kappa'_4; \kappa'_1, l''', \kappa'_3).$$

Auch hier lässt sich die Radialintegration aufgrund der atomaren Green-Funktion (Koordinatenursprung in der i -ten Einheitszelle) nicht trennen (vergl. Gleichung 7.38). Man erhält daher

$$(7.41) \quad R^{(2), ij j'}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l', \kappa_2; \kappa_2, l'', \kappa'_4; \kappa'_1, l''', \kappa'_3) = \int \left[\psi_{\kappa_3}^{1, i}(r_1) j_l(r_1) \psi_{\kappa_1}^{1, j}(r_1) \right. \\ \times \left\{ \int \psi_{\kappa_4}^{1, i}(r_2) j_{l'}(r_2) \psi_{\kappa_2, \geq}^{1, 2, j}(r_2) \left(\int \psi_{\kappa_2, \geq}^{1, 2, j}(r'_2) j_{l''}(r'_2) \psi_{\kappa'_4}^{1, j'^*}(r'_2) \right. \right. \\ \left. \left. \times \int \psi_{\kappa'_1}^{1, j^*}(r'_1) j_{l'''}(r'_1) \psi_{\kappa'_3}^{1, j'^*}(r'_1) r_1'^2 dr_1' \right) r_2'^2 dr_2' \right\} r_2^2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1.$$

Anders sieht der Fall für den Intra- und Interschichtanteil aus. Diese Matrixelemente (Terme in erster Ordnung) sind entkoppelt und ergeben sich zu

(7.42a)

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{\kappa_3 \mu_3, \kappa_4 \mu_4}^{(1), i' i} &= - \sum_{\substack{l, m \\ l', m'}} \tilde{A}_{\kappa_3 \mu_3}^{\tau_3, i'} \tilde{A}_{\kappa_4 \mu_4}^{\tau_4, i'} A_{\kappa_1 \mu_1}^{-\tau_1, i} \left(A_{lm, l' m'} \delta_{i' i} - \sum_{s=\pm} B_{lm, l' m'}^s (1 - \delta_{i' i}) \right) \\ &\times \Omega(\kappa_3, \mu_3; l, m; \kappa_1, \mu_1) \Omega(\kappa_4, \mu_4; l', m'; \kappa_2, \mu_2) \tilde{R}^{(1), i' i}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l', \kappa_2) \end{aligned}$$

und

(7.42b)

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{\kappa_2' \mu_2' \kappa_1' \mu_1' \kappa_4' \mu_4' \kappa_3' \mu_3'}^{(1), j j'} &= - \sum_{\substack{l'', m'' \\ l''', m'''}} A_{\kappa_1' \mu_1'}^{-\tau_1', j^*} \tilde{A}_{\kappa_4' \mu_4'}^{\tau_4', j'^*} \tilde{A}_{\kappa_3' \mu_3'}^{\tau_3', j'^*} \left(A_{l'' m'', l''' m'''} \delta_{j j'} - \sum_{s=\pm} B_{l'' m'', l''' m'''}^s (1 - \delta_{j j'}) \right)^* \\ &\times \Omega(\kappa_2', \mu_2'; l'', m''; \kappa_4', \mu_4'; \kappa_1', \mu_1') \Omega(\kappa_1', \mu_1'; l''', m'''; \kappa_3', \mu_3') \tilde{R}^{(1), j j'}(\kappa_2', l'', \kappa_4'; \kappa_1', l''', \kappa_3') . \end{aligned}$$

Für die radialen Integrale $\tilde{R}^{(1), i' i}$ und $\tilde{R}^{(1), j j'}$ braucht man dagegen keine Fallunterscheidungen durchzuführen. Man muss aber die unterschiedliche Schichtabhängigkeit der Wellenfunktionen beachten. Die Radialanteile ergeben sich analog zu Gleichung 7.16 durch:

$$(7.43a) \quad \begin{aligned} \tilde{R}^{(1), i' i}(\kappa_3, l, \kappa_1; \kappa_4, l', \kappa_2) &= \int_0^{R_{\text{MT}}} \psi_{\kappa_3}^{1, i'}(r_1) j_l(i \lambda r_1) \psi_{\kappa_1}^{1, i}(r_1) r_1^2 dr_1 \\ &\times \int_0^{R_{\text{MT}}} \psi_{\kappa_4}^{1, i'}(r_2) j_{l'}(i \lambda r_2) \psi_{\kappa_2}^{1, i}(r_2) r_2^2 dr_2 \end{aligned}$$

und

$$(7.43b) \quad \begin{aligned} \tilde{R}^{(1), j j'}(\kappa_2', l'', \kappa_4'; \kappa_1', l''', \kappa_3') &= \int_0^{R_{\text{MT}}} \psi_{\kappa_2'}^{1, j}(r_2') j_{l''}(i \lambda r_2') \psi_{\kappa_4'}^{1, j'^*}(r_2') r_2'^2 dr_2' \\ &\times \int_0^{R_{\text{MT}}} \psi_{\kappa_1'}^{1, j^*}(r_1') j_{l'''}(i \lambda r_1') \psi_{\kappa_3'}^{1, j'^*}(r_1') r_1'^2 dr_1' . \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der anderen Terme (siehe Gleichung 7.20) ergeben sich dann insgesamt folgende Intensitätsbeiträge für den atomaren Anteil

$$(7.44) \quad I_{3,4}^{(0), i} = I_{3,4}^{f f^*(0), i} + I_{3,4}^{f g^*(0), i} + I_{3,4}^{g f^*(0), i} + I_{3,4}^{g g^*(0), i}$$

und entsprechend für die Intra- bzw. Interschichtanteile

$$(7.45) \quad I_{3,4}^{(1),ij} = I_{3,4}^{ff^*(1),ij} + I_{3,4}^{fg^*(1),ij} + I_{3,4}^{gf^*(1),ij} + I_{3,4}^{gg^*(1),ij} .$$

Die Gesamtintensität setzt sich somit aus obigen atomaren Beiträgen sowie den Intra- und Interschicht-Beiträgen zusammen. Summiert wird über alle Schichten i, j bzw. $i', j' = 1, \dots, N$ des halbumendlichen Festkörpers, einschließlich der Oberfläche. Zusammenfassend erhält man dann mit den Gleichungen 7.44 und 7.45 die gesamte (e,2e)-Intensitätsverteilung im Green-Funktionenformalismus durch

$$(7.46) \quad I_{3,4} = \sum_{i,j} \left[I_{3,4}^{(0),i} \delta_{ij} + I_{3,4}^{(1),ij} + \sum_{i',j'} \left(I_{3,4}^{(1,2),ijj'} \delta_{i'i} + I_{3,4}^{(1,2),i'ij} \delta_{jj'} + I_{3,4}^{(2,3),i'ijj'} \right) \right] .$$

Dieser Ausdruck (vergl. Gleichung 7.17) wird nun in ein Computer-Programm umgesetzt und die numerischen Ergebnisse mit denen aus der Halbraummethode (siehe Kapitel 9.4) verglichen.

Numerische Ergebnisse für Jellium

In vielen Fragen der Festkörperphysik hat sich das homogene Elektronengas, auch als Jellium-Modell bekannt, als wichtiges Modellsystem erwiesen, dessen genäherte berechenbare Eigenschaften in vielerlei Hinsicht zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur eines Festkörpers sowie seiner Oberfläche beigetragen haben. In diesem Modell können sowohl Einteilchen- als auch Vielteilcheneffekte, das heißt, Coulomb-Wechselwirkungen von Elektronen, simuliert werden. Eine wichtige und charakteristische Eigenschaft des Elektronengases ist die statische Abschirmung einer Testladung, die sich gleichmäßig in einer verschmierten positiven Untergrundladung bewegt. Die Untergrundladung kompensiert die Ladung der Elektronen, sodass das Gesamtsystem neutral ist. Für Testzwecke bietet sich dieses Modell daher an, um ein erstes Grundverständnis über die beteiligten Prozesse in der (e,2e)-Spektroskopie zu erlangen. Zum anderen kann, aufgrund der relativ einfachen numerischen Behandlung, der Einfluss wichtiger Größen, wie z. B. der Abschirmlänge ℓ_{TF} , auf verschiedene Systeme näher untersucht werden.

8.1. (e,2e)-Intensitäten in Freiteilchen-Näherung

Bei der Berechnung der Intensitätsverteilung (vergl. Gleichung 2.9) im Jellium-Modell werden alle beteiligten Zustände als ebene Wellen behandelt. Das Coulomb-Potential geht dann mit Gleichung 6.7 in die Berechnung ein. Die (e,2e)-Intensitätsverteilung wird in einem sogenannten Dreistufenmodell mit einem geeigneten Bandstrukturverfahren berechnet (siehe [84]). Das hat den Vorteil, dass die hierbei auftretenden Integrale in den Übergangsmatrixelementen sich geschlossen lösen lassen und durch einfache Ausdrücke ersetzt werden können.

In der Freiteilchen-Näherung ergibt sich für die Streuamplitude f in Ortsdarstellung (vergl. Gleichung 7.2) dann folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 (8.1) \quad f &= \int_V e^{-i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}_4 \cdot \mathbf{r}_2} \frac{e^{-\lambda|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1} e^{i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \\
 &= (2\pi)^3 \frac{4\pi}{\mathbf{q}^2 + \lambda^2} \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) \delta(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_4) ,
 \end{aligned}$$

mit $\mathbf{q} = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4$. Analog lässt sich die Teilkomponente g berechnen.

Unter der Bedingung der Energie- und Impulserhaltung kann man nun folgende analytische Betrachtungen anstellen: Beschreibt man alle vier beteiligten Zustände durch Planwellen, dann schränken die Bedingungen $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ und $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$ mit

$E_i + V_{\text{Or}} = k_i^2$ (in Rydberg-Einheiten) die Zahl der möglichen Lösungen $\{\mathbf{k}_2, E_2\}$ zur vorgegebenen E_3 und E_4 drastisch ein. Die \mathbf{k}_i sind hierbei die k -Werte innerhalb des Kristalls mit $\mathbf{k}_i = k_i(\pm \sin \theta_i, 0, \cos \theta_i)$ (wobei vorausgesetzt wurde, dass sich die Zustände $|3\rangle$ bzw. $|4\rangle$ in der (xy) -Ebene befinden). Die Potentialstufe $V_{\text{Or}} = E_F + \Phi$ (ca. 13,5 eV bei Wolfram und 14,4 eV bei Aluminium) bewirkt dann eine Brechung des primär einfallenden Elektrons an der Oberfläche mit

$$(8.2) \quad \sin(\theta_i) = \sqrt{\frac{E_i}{E_i + V_{\text{Or}}}} \sin(\theta_i^\circ) \quad \text{mit } i = 1, 3, 4,$$

wobei θ_i der Winkel im Festkörper und θ_i° der Einfallswinkel auf die Festkörperoberfläche ist. Setzt man die obigen Beziehungen ein, so erhält man aus $k_2^2 = E_3 + E_4 - E_1 + V_{\text{Or}}$ mit den Abkürzungen $s = \sin(\theta_3^\circ)$ und $c = \cos(\theta_3^\circ)$ (wobei $\theta_4^\circ = \theta_3^\circ$) die Gleichung

$$(8.3) \quad V_{\text{Or}} + E_1 - s^2 \sqrt{E_3 E_4} + \sqrt{(V_{\text{Or}} + c^2 E_3)(V_{\text{Or}} + c^2 E_4)} \\ \pm k_1 \left(\sqrt{V_{\text{Or}} + c^2 E_3} + \sqrt{V_{\text{Or}} + c^2 E_4} \right) = 0.$$

Die Vorzeichen vor den beiden letzten Wurzeln beziehen sich auf den Fall direkter inelastischer Rückstreuung (+), bzw. inelastischer Vorwärtstreuung nach elastischer Rückstreuung (-), an einer künstlich eingeführten unendlich hohen Potentialbarriere ($-\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_1$) des Primärelektrons. In dieser Gleichung ist E_1 fest, gesucht wird E_3 in Abhängigkeit von E_4 . Mit den Abkürzungen $x = \sqrt{V_{\text{Or}} + c^2 E_3}$, $A = \left(k_1 \pm \sqrt{V_{\text{Or}} + c^2 E_4} \right)^2$ und $B = s^4 E_4 / c^2$ erhält man jeweils eine quadratische Gleichung für x :

$$(8.4) \quad (A - B)x^2 \pm 2k_1 A x + A k_1^2 + B V_{\text{Or}} = 0.$$

Es stellt sich heraus, dass von den vier möglichen Lösungen für E_3 nur eine der physikalischen Bedingung $E_3 + E_4 \leq E_1 - \Phi$ genügt und zwar für den Fall der inelastischen Vorwärtstreuung nach einer elastischen Rückstreuung des Primärelektrons.

8.2. Ergebnisse

Für ausgewählte Jellium-Parameter, die eine Cu(001)-Oberfläche simulieren, wurden numerisch die Matrixelemente (Gleichung 8.1) berechnet. Als Oberflächenpotential wurde eine Stufe (siehe Gleichung 3.8) mit $-V_{\text{Or}} = 14$ eV und eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4,4$ eV gewählt. Der Abschirmparameter der Coulomb-Wechselwirkung beträgt $\ell_{\text{TF}} = 1$. Das Primärelektron trifft unter einem Winkel $\theta_1 = 0^\circ$ auf die Oberfläche und die emittierten Elektronen haben beide den gleichen Ausfallswinkel θ .

Die resultierenden (e,2e)-Intensitäten sind in Abbildung 8.1 für $E_1 = 16$ eV in Abhängigkeit der Ausfallswinkel $\theta_{3,4} = \theta$ gezeigt. Wie aus Gleichung 8.3 und 8.4 folgt, erhält man für vorgegebenen Ausfallswinkel θ und Energie E_3 für genau einen Wert E_4 einen erlaubten Übergang. Die scheinbaren Strukturen in den Intensitäten sind hierbei eine Folge des gewählten

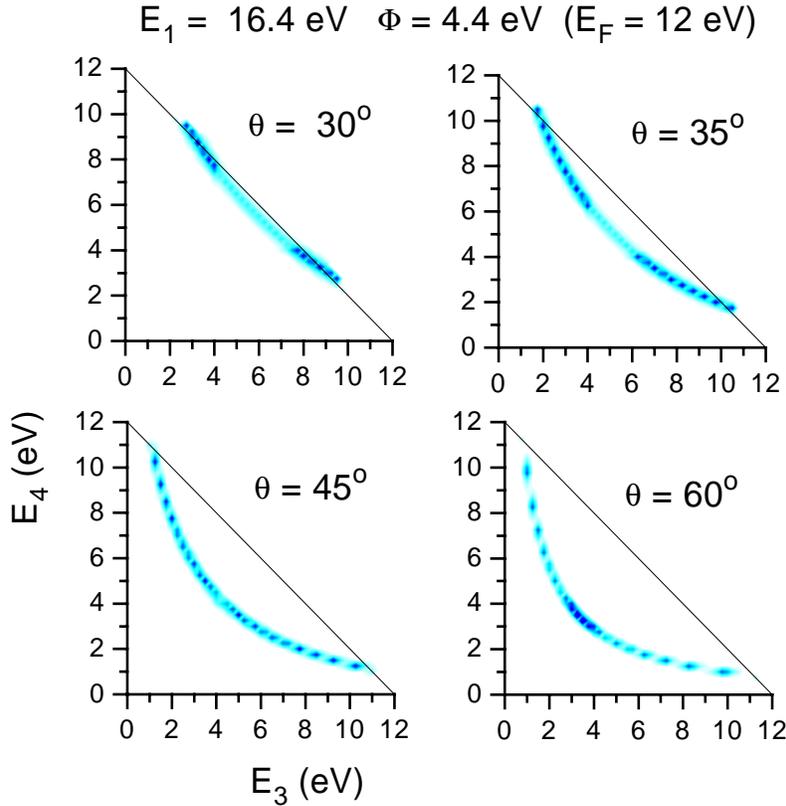


ABBILDUNG 8.1. Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 16,4 \text{ eV}$ in Abhängigkeit der Ausfallswinkel θ in der Freiteilchen-Näherung.

Energierasters. Für $\theta \lesssim 30^\circ$ erhält man im Bereich $E_3 + E_4 < E_F$ keine erlaubten Lösungen mehr.

Aus obigen Testrechnungen lässt sich ein erstes Fazit ziehen: Ähnlich, wie schon bei der Beschreibung von Spin-Flip-Prozessen an Oberflächen [96], ist die Freiteilchen-Näherung zur Beschreibung von (e,2e)-Prozessen unzureichend. Dies zeigt sich deutlich durch Vergleich mit den experimentell gewonnenen Spektren (siehe Kapitel 9.3.2). Mit obiger Näherung können die Ergebnisse nicht befriedigend erklärt werden. Hier zeigt sich der entscheidende Nachteil der Freiteilchen-Näherung. Reflexionen und Transmissionen an der Oberfläche können nur durch zusätzliche ad hoc Annahmen berücksichtigt werden (siehe Kapitel 9.3) und [84]. Ein zusätzlicher Grund könnte z. B. das Fehlen eines realen Kristallpotentials sein, das deutlich von den zugrundeliegenden Jellium-Annahmen abweicht. Daher werden nicht alle relevanten elastischen Streuprozesse sowie z. B. inelastische Vorwärtstreuungen, wie sie in realen Potentialen eine wichtige Rolle spielen, durch die Freiteilchen-Näherung berücksichtigt. Weitergehende Ansätze, wie die KKR-Bloch-Wellenmethode [5], [8], die LEED-, bzw. zeitumgekehrte LEED-Zustände für das einlaufende Primärelektron, bzw. für die emittierten Elektronenpaare und für den unteren Kristallzustand eine Linearkombination von KKR-Bloch-Lösungen (Kapitel 7.1) verwenden, sind daher notwendig. Ein solches Verfahren garantiert gleichzeitig ein

physikalisch sinnvolles Verhalten der Wellenfunktionen an der Oberfläche. Die Streuamplituden werden hierbei prinzipiell wie im Dreistufenmodell berechnet. Letztere Methode dient als Grundlage für weitere Untersuchungen an W(100)-Oberflächen und als Vergleich zur Green-Funktionsmethode (siehe Kapitel 9.4), die eine exakte dynamische Beschreibung der (e,2e)-Intensitäten liefert.

Numerische Ergebnisse für die W(001)-Oberfläche

Für erste numerische Untersuchungen wurde die Wolfram W(001)-Oberfläche gewählt, da sie sowohl eingehend experimentell, als auch theoretisch untersucht worden ist [47], [52]. Aus dem direkten Vergleich mit dem Experiment [97] erhält man Aufschlüsse über die Qualität der in dieser Arbeit verwendeten Näherungen, das heißt für die Oberflächenbarriere und den Imaginärteil des optischen Potentials.

9.1. Potentialnäherungen

Die W(001)-Oberfläche ist nicht rekonstruiert und zeigt eine Relaxation bzgl. des Abstands der beiden ersten Lagen von ca. 7 % [39], [52]. Das Kristallpotential mit Oberflächenanteil stammt aus Selbstkonsistenten LMTO-Rechnungen in Muffin-Tin-Näherung, wie sie auch [52] verwendet. Somit ist auch ein direkter Vergleich mit numerischen Ergebnissen möglich.

Der Verlauf des Imaginärteils des optischen Potentials (siehe Gleichung 3.6) für die LEED- bzw. zeitunggekehrten LEED-Zustände wurde im Bereich bis 25 eV durch den Ansatz

$$(9.1) \quad V_{O_i}(E_i) = a(E_{\text{kin}} + c)^b \quad \text{mit } i = 1, 3, 4$$

genähert (vergl. [52]), wobei die Parameter a, c und b durch den Vergleich mit experimentellen Daten bestmöglich angepasst wurden. E_{kin} ist die kinetische Energie der Elektronen im Vakuum bzgl. $V_{\text{vac}} = 0$. Für Wolfram wurden die Parameter zu $a = 0,11$ und $b = 0,83$ und die Konstante zu $c = 5,4 \text{ eV}$ gewählt (siehe [52]). In Vorarbeiten wurden verschiedene Barrieretypen (siehe Kapitel 3.4) getestet und miteinander verglichen. Als dem Experiment gut angepasste Parameter für eine Jennings-Jones-(JJ)-Barriere (Gleichung 3.9) ergaben sich schließlich $\lambda = 1,6$ und $d = z_0 - z_1 = 0,25$.

9.2. LEED-Ergebnisse für (00)-Strahlen

In Abbildung 9.1 ist der Einfluss der Potentialbeiträge auf LEED für einen (00)-Strahl bei senkrechtem Einfallswinkel $\theta = 0^\circ$ im Vergleich mit dem Experiment [97] gezeigt sowie die eindimensionalen Oberflächeneffekte bei verschiedenen Barrieretypen und einer Relaxation des Abstandes der beiden obersten Schichten um 7%. Für den senkrechten Einfall (untere Bilder von Abbildung 9.1) beobachtet man die bekannten Effekte der Oberflächenbarriere (siehe [52], [97]), die durch die Spin-Bahn-Kopplung (bei 4 eV), durch Bandstruktureffekte (bei 8 eV und 17 eV) sowie durch das Bildkraftpotential (bei 11 eV) verursacht werden. Bei $E = 0$ nimmt die Reflektivität ab, und man erhält ein vertieftes Minimum zwischen den beiden Maxima bei 4 eV und 8 eV. Bei ungefähr 11 eV erscheint eine resonanzartige Schulter. Die

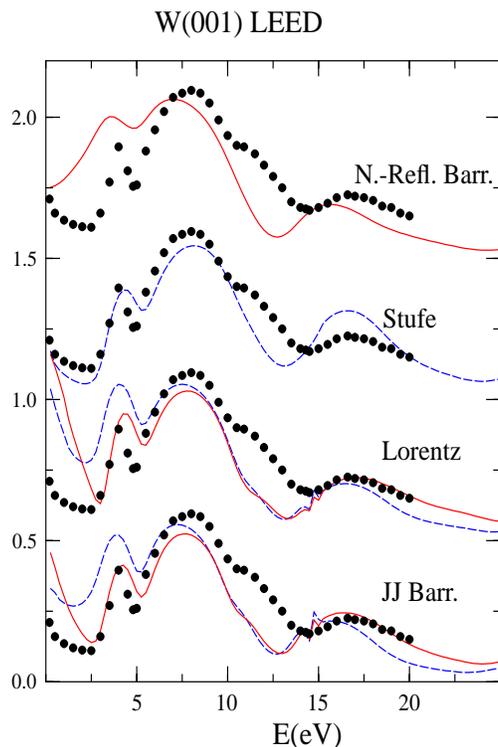


ABBILDUNG 9.1. LEED-Intensitäten des (00)-Strahls von W(001) für $\theta = 0^\circ$. Vergleich von Experiment und Theorie: (•••)-Experiment [97] (- - -) ohne Relaxation der ersten Wolframlage und (—) mit 7% Relaxation der ersten Wolframlage.

Kontraktion der obersten Wolframlagen um 7% bewirkt eine Vergrößerung des Maximums bei 11 eV und eine Verkleinerung des Maximums bei 4 eV. Deutlich ist der Einfluss des Bildkraftpotentials bei 11 eV in den unteren Barrieretypen zu erkennen, der in den Ergebnissen für eine nichtreflektierende Barriere und Stufe (obige Kurven) nicht enthalten ist. Die gute Übereinstimmung der experimentell gewonnenen LEED-Ergebnisse mit einer (JJ)-Barriere (vergl. Gleichung 3.9) zeigt, dass die verwendeten Näherungen, die dieser Arbeit zugrunde liegen, als Basis für weitere Untersuchungen im Rahmen der theoretischen Genauigkeiten geeignet sind.

Abbildung 9.2 zeigt berechnete spingemittelte LEED-Intensitäten eines (00)-Strahls in Abhängigkeit von der Energie des unpolarisierten Primärstrahls, der im (01)-Scheitelkreis unter einem Polarwinkel θ im Bereich von 0° bis 88° einfällt. Die berechneten Spektren für den senkrechten Einfall stimmen mit den experimentellen Ergebnissen aus [97] sowie im Bereich von $15^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ mit [98] und für $45^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ mit jenen aus [99], [100] recht gut überein. Bei dem Winkel $\theta = 25^\circ$ zeigt sich ein dominantes Bragg-Maximum bei 5 eV, das sich mit zunehmendem Winkel θ zu niedrigeren Energien hin verschiebt. Die Feinstrukturen auf der rechten Seite stammen aus einer Rydbergserie von Oberflächenresonanzen in Verbindung mit dem auftretenden Grenzwert des (01)-Strahls (vergl. hierzu [99], [100]). Die gute Übereinstimmung der berechneten Spektren mit den experimentellen Daten weist darauf hin,

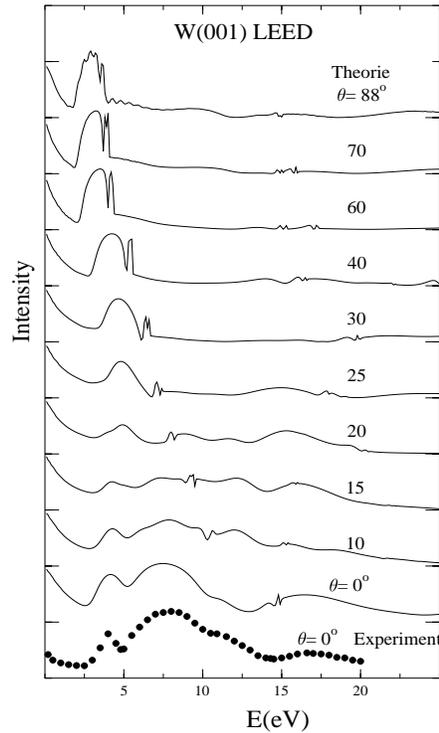


ABBILDUNG 9.2. LEED-Intensitäten für W(001): Spingemittelte Intensitäten des (00)-Strahls als Funktion der Energie eines unpolarisierten Primärstrahls. Theorie (—) und Experiment (●●●) [97]. Für jede Kurve ist die Grundlinie auf der rechten Seite gekennzeichnet. Die Strichmarke auf der y -Achse entspricht 0,5, das heißt 50 % Reflexion.

dass der einfallende und die emittierten Eielektronenzustände in dieser durchgeführten Näherung (siehe Kapitel 7.1) angemessen beschrieben werden. Im einzelnen bedeutet dies, dass die Beschreibung des Oberflächenpotentials durch eine eindimensionale Oberflächenbarriere, unter Vernachlässigung von Korrekturen, wie Winkelabhängigkeiten etc., eine ausreichende Näherung für weitere Betrachtungen darstellt (siehe Kapitel 3).

Die LEED-Spektren sind deswegen direkt von Bedeutung für die (e,2e)-Intensität, weil die Reflektivität R (siehe Kapitel 4.3) für hohe, bzw. niedrige Energien im Zusammenhang mit schwacher bzw. starker Transmission in den Festkörper steht. Für einen Primärelektronenstrahl mit vorgegebener Energie E_1 enthält die Intensität $I(E_3, E_4)$ daher den Faktor $(1 - R(E_1))$. Alle zweidimensionalen Intensitätsverteilungen $I(E_3, E_4)$, bzw. Konturplots für Primärenergien von $E_1 \geq 16$ eV, werden durch diesen Faktor, der von 0,75 bis fast 1 reicht, skaliert (vergl. hierzu senkrecht gespiegelte Reflektivitäten in Abbildung 9.2). Im Gegensatz zu $R(E_1)$ beeinflussen die Reflektivitäten $R(E_3)$ und $R(E_4)$ die Gestalt der zweidimensionalen Funktion $I(E_3, E_4)$.

9.3. Ergebnisse mit der Halbraummethode

9.3.1. Interpretation der (e,2e)-Intensitäten. Bevor eine eingehende Analyse bzw. Interpretation der numerischen und experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit erfolgt, muss vorab die Frage geklärt werden, welche Informationen niederenergetische (e,2e)-Intensitätsdaten aus der W(001)-Oberfläche bzgl. der Streudynamik, der beteiligten Elektronenzustände sowie der elektronischen Struktur liefern können. Hierzu sei kurz daran erinnert, dass in der hochenergetischen (e,2e)-Spektroskopie die beteiligten Elektronenzustände in guter Näherung durch ebene Wellen und die Impulserhaltung im dreidimensionalen Zustandsraum beschrieben werden können, sodass der beobachtbare Streuquerschnitt nur die spektrale Impulsdichte der beteiligten Elektronen widerspiegelt. Im Gegensatz hierzu ist in der niederenergetischen (e,2e)-Spektroskopie die elastische Vielfachstreuung von entscheidender Bedeutung und somit sind die beteiligten Zustände durch LEED- bzw. zeitumgekehrte LEED-Zustände zu beschreiben (siehe Kapitel 5.6).

Die Interpretation der numerischen Ergebnisse der W(001)-Oberfläche gestattet in der Einteilchennäherung eine getrennte Behandlung sowohl der individuell beteiligten vier Elektronenzustände, als auch die Untersuchung der einzelnen elastischen Streueignisse von Primärelektron und emittierten Elektronenpaaren bei der Erzeugung der (e,2e)-Intensität. Durch die experimentelle Vorgabe (siehe Kapitel 2) sind die Energien E_i sowie die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche \mathbf{k}_i^{\parallel} mit $i = 1, 3, 4$ festgelegt, sodass sich die entsprechenden Quantenzahlen E_2 und \mathbf{k}_2^{\parallel} des besetzten Festkörperzustandes $|2\rangle$ durch Energie- und Impulserhaltung berechnen lassen (siehe Kapitel 2.2). Obwohl die Normalkomponente des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche k_2^z keine „gute“ Quantenzahl darstellt, ist eine eingehende Betrachtung der entsprechenden elektronischen Festkörperstruktur aufschlussreich.

Analog zur zweidimensionalen Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ kann man die zugrundeliegende zweidimensionale Kristallzustandsdichte $D(E_3, E_4)$, kurz als \mathbf{k} -DOS bezeichnet, berechnen. Für jeden Punkt (E_3, E_4) mit zugehörigem $(\mathbf{k}_3^{\parallel}, \mathbf{k}_4^{\parallel})$ wird mit Hilfe von Energie- und Impulserhaltung der zugehörige Energiewert E_2 bzw. Wellenvektor \mathbf{k}_2^{\parallel} für den gebundenen Zustand berechnet. Abbildung 9.3 a) zeigt für $\mathbf{k}_2^{\parallel} = 0$ und $E_3 = E_4$ in Koplanarsymmetrie (alle drei Strahlen liegen in der (xz) -Ebene) die \mathbf{k} -DOS sowie die zugehörige relativistische Bandstruktur für k_2^z entlang $\Gamma - H$ bei einer Primärenergie von $E_1 = 17,2$ eV (siehe hierzu [101], [102]). Die hiermit verknüpfte Zustandsdichte (\mathbf{k} -DOS) zeigt dominante Peaks nahe der Fermienergie E_F , die hauptsächlich von d -Elektronen stammen. Für $E_4 \neq E_3$ sind die Bandstrukturen in der (k_2^x, k_2^z) -Ebene gezeigt (siehe hierzu die Bildunterschrift von Abbildung 9.3).

Einige typische Beispiele dieser Bänder in Verbindung mit der Zustandsdichte zeigt Abbildung 9.3 b). Als Konsequenz aus der Koplanarsymmetrie ist die \mathbf{k} -DOS spiegelsymmetrisch bzgl. der $(E_3 = E_4)$ -Linie. Weiter ist zu bemerken, dass für die feste Energie E_1 , die Diagonallinien durch feste Werte von $E_2 = E_1 - E_3 - E_4$ charakterisiert sind. Die gestrichelte Horizontallinie bezeichnet hierbei die Lage der Fermie-Energie. Für eine Primärenergie von 17,2 eV relativ zum Vakuum-Niveau liegt E_2 bei der Fermi-Energie, wenn $E_3 + E_4 = 12,6$ eV ist. Die Differenz $E_1 - (E_3 + E_4) = 4,6$ eV entspricht in diesem Fall genau der Austrittsarbeit Φ für Wolfram. Die hierzu berechneten korrespondierenden (e,2e)-Intensitäten $I(E_3, E_4)$ (Gleichung 7.17) sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Auf der gestrichelten Winkelhalbierenden

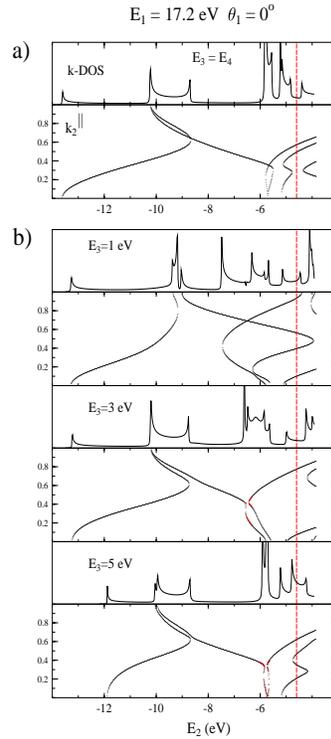


ABBILDUNG 9.3. Volumenbandstruktur und zugehörige Zustandsdichte von W(001) entlang ausgewählter Richtungen. Die Energie E_2 ist relativ zum Vakuumnullpunkt, die Fermie-Energie ist die gestrichelte Vertikallinie bei $-4,6 \text{ eV}$. a) E_2 gegen k_2^x entlang $\Gamma-H$ aufgetragen, das heißt für $(k_2^x, k_2^y) = (0, 0)$. b) Projektion von $E_2(k_2^x, k_2^y, k_2^z)$ auf die (E_2, k_2^z) -Ebene und \mathbf{k} -DOS mit $k_2^y = 0$, wobei k_2^x mit Hilfe der Energieerhaltung und Erhaltung der Parallelkomponente des Wellenvektors der Oberfläche für feste Primärenergie $E_1 = 17,2 \text{ eV}$ berechnet wurde. Der Einfallswinkel ist $\theta_1 = 0^\circ$, das heißt $\mathbf{k}_1^\parallel = 0$. Die Energie E_3 -Werte wurden durch $E_4 = E_1 + E_2 - E_3$ mit $k_2^x(E_2) = k_3^x(E_3) + k_4^x(E_4)$ berechnet, wobei $k_3^x(E_3) = \sqrt{2} E_3 \sin(\theta_3)$, $k_4^x(E_4) = -\sqrt{2} E_4 \sin(\theta_4)$ sowie Emissionswinkel $\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$.

gilt $E_3 = E_4$. Die Spiegelsymmetrie bzgl. der $(E_3 = E_4)$ -Linie ist eine Folge der gewählten Geometrie und der Tatsache, dass die Primärstrahlen unpolarisiert sind und die emittierten Elektronen nicht spinaufgelöst analysiert werden. Die Intensität ist sehr ausgeprägt für eine Energie E_2 im Bereich zwischen E_F und $E_F - 2 \text{ eV}$, überall Null im Bereich von 2 eV und wieder signifikant zwischen -4 und -6 eV . Vergleicht man die Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ und die \mathbf{k} -DOS miteinander, so erscheinen die Hauptmerkmale der Intensitäten in Bereichen hoher \mathbf{k} -DOS, wohingegen in Bereichen verschwindender \mathbf{k} -DOS die Intensitäten verschwinden. Dort ist auch keine detaillierte Korrespondenz zu finden. Abgesehen von Beiträgen aus Oberflächenzuständen ist eine merkliche \mathbf{k} -DOS eine notwendige, aber keine ausreichende Bedingung hierfür. Dies impliziert, dass einlaufende und auslaufende Elektronenzustände eine wichtige Rolle spielen, sodass die Untersuchung der drei LEED-Reflektivitäten weitere Erkenntnisse liefern kann.

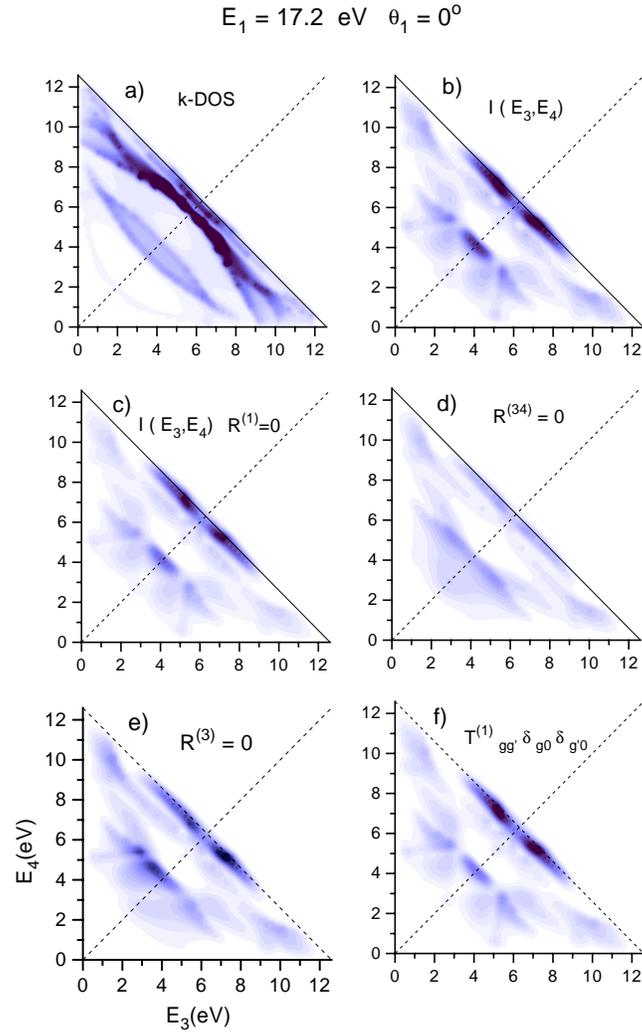


ABBILDUNG 9.4. Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$, Primärenergie von $E_1 = 17,2 \text{ eV}$ sowie Emissionswinkel $\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$ Theorie: a) \mathbf{k} -DOS, Intensitäten $I(E_3, E_4)$ b) mit elastischer Vielfachstreuung, c) mit Rückstreu-Matrixelement des Primärelektrons $R^{(1)} = 0$, d) mit $R^{(3,4)} = 0$, e) mit $R^{(4)} = 0$, f) bei Vernachlässigung aller Transmissions-Matrizen $M_{gg'}^{++}$ des Primärelektrons außer für M_{00}^{++} .

Für auslaufende Elektronen zeigt Abbildung 9.2 bei 40° einen ausgeprägten Peak zwischen 4 und 5 eV. Konsequenterweise wird der Transmissionskoeffizient und die Emission aufgrund der Zeitumkehr eingeschränkt, falls die Energien E_3 oder E_4 zwischen 4 und 5 eV liegen. Man erkennt aber in Abbildung 9.4 a), dass die Intensitätswerte bei diesen Energien trotzdem stark ausgeprägt sind. Es ist daher hilfreich, den einfallenden und die auslaufenden Elektronenzustände, welche innerhalb der Kristallebene durch Atome verursachte Vielfachstreuungen enthalten, durch künstliche Modifikation, das heißt, durch selektives Ausschalten der elastischen Streuamplitude, einer genaueren Analyse zu unterziehen (siehe hierzu Kapitel 4.3). An dieser

Stelle sei noch kurz daran erinnert, dass die gestreuten Wellenfelder mit Hilfe der M -Matrix (Gleichung 4.45) verknüpft sind. Die Matrixelemente $M_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{++}$ und $M_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{--}$ beschreiben hierbei die Transmission durch die Schicht von links nach rechts bzw. von rechts nach links, während $M_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{+-}$ und $M_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{-+}$ die Reflexionen an der rechten bzw. linken Seite einer Schicht beschreiben.

Der halbbesetzte Festkörper besetzt den Halbraum $z > 0$, sodass Reflexionen zur Oberfläche durch Setzen von $M_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{-+} = 0$ ausgeschaltet werden können. Dies wird für das „einlaufende“ Elektron (Zustand $|1\rangle$) und für die austretenden Elektronen (Zustand $|3\rangle$ und $|4\rangle$) einzeln angewendet. Im weiteren werden die Rückstreu-Matrixelemente mit $R_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^i$ mit $i = 1, 2, 3$ bezeichnet.

Der Einfluss der (e,2e)-Intensität auf die selektiv vernachlässigten Rückstreuereignisse ist in Abbildung 9.4c) und 9.4e) dargestellt. Für $R^{(1)} = 0$ (Abbildung 9.4c)) erhält man eine fast gleichförmige Veränderung der Intensitätsverteilung. Vernachlässigt man die Reflexionskoeffizienten der beiden auslaufenden Sekundärelektronen ($R^{(3,4)} = 0$ in Abbildung 9.4d)), so ergibt sich eine deutlich stärkere Veränderung der Hauptmaxima, insbesondere in der Nähe der Fermi-Energie. Falls alle drei Reflexionsmatrizen eingeschaltet und nur $R^{(4)} = 0$ ausgeschaltet ist (Abbildung 9.4e)), sieht man stärker ausgeprägte Intensitäten, die aber unsymmetrisch bzgl. $E_3 - E_4$ sind. In Abbildung 9.4f) sind alle Reflexionen berücksichtigt, aber Ereignisse für die Transmission des einlaufenden Vorwärtsstrahls, welche reziproke Gittervektoren ungleich Null enthalten, vernachlässigt, das heißt nur $M_{00}^{++} \neq 0$. Wie in Abbildung 9.4c) erhält man nur eine allgemeine Veränderung der Intensitätsverteilung, ohne Einfluss auf die relativen Strukturen.

Detaillierter lassen sich diese Einflüsse durch ausgewählte Diagonalschnitte durch die zweidimensionalen Intensitätsverteilungen $I(E_3, E_4)$ darstellen. Solche Schnitte sind in Abbildung 9.5 dargestellt. Die in Abbildung 9.5a) gezeigten Schnitte zeigen einige markante Peaks (gekennzeichnet durch $A - G$) der gesamten (e,2e)-Intensitätsverteilung. Beim Ausschalten aller Reflexionskoeffizienten des Primärstrahls $R^{(1)} = 0$ (Abbildung 9.5b)) nehmen die Intensitäten aller gezeigten Teilspektren deutlich und zwar relativ gleichförmig ab. Prozesse, wie sie in Abbildung 9.6c) und 9.6d) schematisch dargestellt sind, scheinen nach diesen Ergebnissen für alle möglichen Übergänge gleich wichtig zu sein. Ganz anders sieht es im Fall $R^{(3,4)} = 0$ (Abbildung 9.5c)) aus, wenn man die Reflexion für die auslaufenden Elektronen unterdrückt. Hier werden die Zentralpeaks B und G bzw. G' im Bereich $E_3 = E_4$ deutlich beeinflusst. Der Übergang B ist verschwunden, das heißt, dass die Übergänge B und G bzw. G' im wesentlichen durch Streuprozesse, wie sie in Abbildung 9.6e) gezeigt sind, bestimmt werden. Wird einer der beiden Sekundärstrahlen ausgeschaltet $R^{(4)} = 0$ (Abbildung 9.5d)), so werden die Intensitätsstrukturen asymmetrisch bzgl. $E_3 - E_4$. Hier bleibt der Zentralpeak A bei $E_3 < E_4$ fast unverändert, während A' (hier bei $E_3 > E_4$) stark abgeschwächt wird. Merkwürdigerweise ist dieses Verhalten bei den Zentralpeaks G bzw. G' umgekehrt. Ein möglicher (e,2e)-Prozess, aus denen A und G' im wesentlichen geformt wird, könnte Abbildung 9.6f) erklären. In Abbildung 9.5e) sind alle Reflexionskoeffizienten $R^{(1,3,4)} = 0$ ausgeschaltet. Man erkennt lediglich übriggebliebene Restintensitäten. Strahlen aus (e,2e)-Prozessen, wie sie in Abbildung 9.6a) und 9.6b) dargestellt sind, wären hierfür eine mögliche Ursache. In Abbildung 9.5f) sind bei der Transmission des Primärelektrons alle Nebenstrahlen ausgeschaltet, das heißt, es gilt $\mathbf{g}^{\parallel} \neq 0$, sodass wieder alle Teilintensitäten gleichmäßig stark auftreten. Streuprozesse, wie sie Abbildung 9.6b) und 9.6f) symbolisieren, sind in diesem Fall unterdrückt.

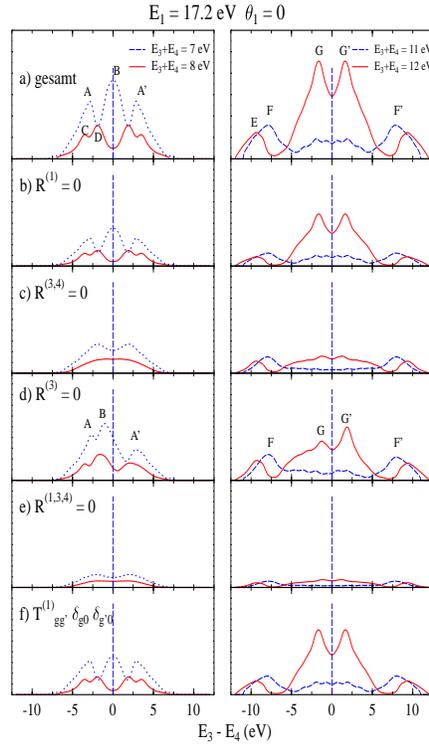


ABBILDUNG 9.5. Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ durch die zweidimensionale Intensitätsverteilungen $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 17,2 \text{ eV}$ sowie Emissionswinkel $\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$. Theorie: a) mit elastischer Vielfachstreuung, b) mit Rückstreu-Matrixelement des Primärelektrons $R^{(1)} = 0$, c) mit $R^{(3,4)} = 0$, d) mit $R^{(3)} = 0$, e) mit $R^{(1,3,4)} = 0$, f) bei Vernachlässigung aller Transmissions-Matrizen $M_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{++}$ des Primärelektrons außer für M_{00}^{++} .

Abbildung 9.6 zeigt einige typische Streupfade in schematischer Darstellung, die mögliche Übergänge bei (e,2e)-Prozessen symbolisieren. Die dargestellten Übergänge lassen sich im Einzelnen wie folgt interpretieren: Das einfallende Primärelektron (1) in Abbildung 9.6 a) erfährt eine Vorwärtsstreuung nach dem (e,2e)-Prozess (symbolisiert durch \bullet), während die beiden Sekundärelektronen (3,4) direkt den Kristall verlassen können. Dieser Prozess ist relativ ungünstig, da die beiden Sekundärelektronen fast rückwärts gestreut werden, was mit einer relativ kleinen Übergangswahrscheinlichkeit verbunden ist. Abbildung 9.6 b) enthält, wie in 9.6 a), keine Reflexionen der Sekundärelektronen. Wegen des beteiligten Gittervektors des einfallenden Primärelektrons bei der Transmission durch die Oberfläche in den Kristall hinein, wird eines der beiden Sekundärelektronen mehr als in 9.6 a) nach vorne gestreut, was eher zu einer höheren Übergangswahrscheinlichkeit führen kann. Solche Teilprozesse bilden die relativ schwachen Strukturen, wenn, wie in Abbildung 9.5 e), alle Reflexionskoeffizienten $R^{(1,3,4)}$ vernachlässigt werden. In Abbildung 9.6 c) wird das Primärelektron vor dem (e,2e)-Prozess elastisch an einer Kristalllage reflektiert, sodass die Sekundärelektronen nach dem (e,2e)-Prozess praktisch nach vorne gestreut werden. Die zugehörige (e,2e)-Übergangswahrscheinlichkeit $W(e,2e)$ ist

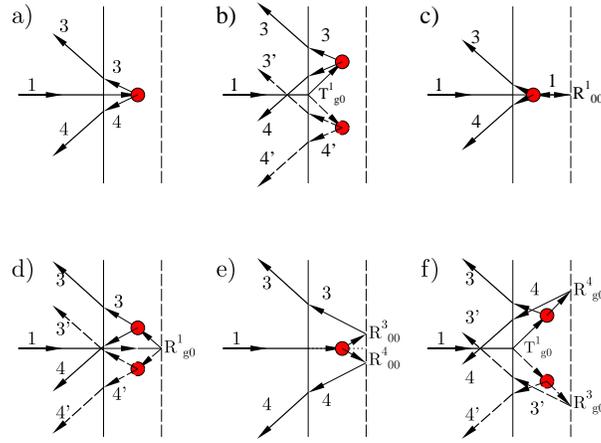


ABBILDUNG 9.6. Schematische Darstellung von typischen Streupfaden der beim $(e,2e)$ -Übergang beteiligten möglichen Teilprozesse für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ des Primärelektrons (1) und der Sekundärelektronen (3) und (4) die unter einem Polarwinkel von $\theta_{3,4} = 40^\circ$ emittiert werden. Der Punkt \bullet symbolisiert den $(e,2e)$ -Prozess. Die dünne durchgezogene vertikale Linie bezeichnet die Oberfläche und die gestrichelte die einer Kristalllage mit entsprechenden elastischen Reflexionsmatrixelementen $R^i_{g,g'}$. Die durchgezogene bzw. die gestrichelte Linie in d) bzw. f) bezeichnen verschiedene mögliche spiegelsymmetrische Streupfade.

wegen der Vorwärtstreuung relativ groß. Die gesamte Wahrscheinlichkeit dieses Teilprozesses ist dann $W(e,2e) \cdot R^1_{00}$, wobei R^1_{00} deutlich kleiner als 1 ist. Abbildung 9.6 d) unterscheidet sich von 9.6 c) dadurch, dass ein Gittervektor bei der Reflexion des Primärelektrons an einer Kristalllage beteiligt ist. Die Vernachlässigung der Reflexionskoeffizienten (Abbildung 9.6 c) und 9.6 d)) macht hier den Unterschied der Intensitäten in Abbildung 9.5 a) und 9.5 d) aus. In Abbildung 9.6 e) werden nach dem $(e,2e)$ -Prozess des Primärelektrons anschließend die beiden Sekundärelektronen an einer Kristalllage reflektiert und nach vorn gestreut. Die Vernachlässigung dieser Reflexionskoeffizienten hat großen Einfluss auf die Form der $(e,2e)$ -Intensitätsverteilung (siehe Abbildung 9.5 c)), wo die Hauptmaxima teilweise ganz verschwunden sind. In Abbildung 9.6 f) erhält zunächst das Primärelektron einen Gittervektor bei der Transmission durch die Oberfläche in den Kristall. Bei dem anschließenden $(e,2e)$ -Prozess verlässt einer der beiden Sekundärelektronen direkt den Kristall, während das zweite Sekundärelektron unter Beteiligung eines Gittervektors an einer Kristalllage reflektiert wird. Dieser Prozess kann dann besonders wichtig sein, wenn sich die Energie E_3 und der Wellenvektoren \mathbf{k}_3^{\parallel} deutlich von E_4 bzw. \mathbf{k}_4^{\parallel} unterscheiden.

Die bisherige Betrachtung lässt darauf schließen, dass die mehr qualitativen Einblicke in obige Streuprozesse, die zu Teilmerkmalen der $(e,2e)$ -Intensitätsverteilungen geführt haben, auf Vernachlässigung einzelner spiegelnder und nichtspiegelnder ebener Wellenanteile des einlaufenden bzw. der auslaufenden Eielektronenzustände beruhen. Daher sollte man diese Streuprozesse, die mit ebenen Wellen verbunden sind, näher untersuchen. Da diese ebenen Wellenanteile innerhalb des Festkörpers vorliegen, ist es unentbehrlich die Rückstreuung des

Primärelektrons und der austretenden Elektronen an der Potentialbarriere der Höhe V_{Or} , wobei V_{Or} der Realteil des optischen Potentials ist (siehe Gleichung 3.6), zu betrachten.

Der innere Polar- bzw. Einfallswinkel θ'_1 und die Austrittswinkel θ'_3, θ'_4 sind mit dem äußeren durch

$$(9.2) \quad \sin(\theta'_i) = \sqrt{\frac{E}{E + V_{\text{Or}}}} \sin(\theta_i) \quad \text{mit} \quad i = 1, 3, 4$$

verbunden. Die Brechung ist also umso stärker, je kleiner die Energie und je größer die äußeren Winkel sind. Das bringt mit sich, dass sich bei $V_{\text{Or}} = 14 \text{ eV}$ für die vorliegenden betrachteten Primärenergien von ungefähr 20 eV, die innere Streugeometrie signifikant von der äußeren unterscheidet, sogar dann, wenn man nur einen spiegelnden Teil betrachtet, da die Winkel θ'_3 bzw. θ'_4 von den Energien E_3 bzw. E_4 abhängen. Das bedeutet, dass die innere Streugeometrie von jedem der Paare (E_3, E_4) verschieden ist, sogar für die vorliegende senkrechte Einfallsgometrie, in der der Primärstrahl nicht reflektiert wird. Diese inneren Geometrien sind daher nicht länger symmetrisch, das heißt $\theta'_3 \neq \theta'_4$, abgesehen vom speziellen Fall $E_3 = E_4$. Die berechneten Ergebnisse stehen daher im direkten Zusammenhang mit Gleichung 9.2, die implizit Beugungseffekte enthält und deren Einelektronenzustände Lösungen der Einteilchen-Dirac-Gleichung (Gleichung 4.14) sind, also des gesamten halbunendlichen Festkörpers, einschließlich des Vakuums.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass elastische Reflexionsereignisse eine große Rolle spielen, mit einigen charakteristischen Merkmalen in den (e,2e)-Intensitätsverteilungen, die hauptsächlich Reflexionen des einlaufenden Elektrons sowie von auslaufenden Elektronen enthält. Diese stimmen mit EELS-Experimenten [103] und entsprechenden Rechnungen (siehe [84]) überein. Für die (e,2e)-Reflexionsmethode mit niedrigen Primärenergien werden elastische Reflexionsereignisse in [9] dargestellt, für niederenergetische wird die Bedeutung von elastischen Reflexionen des Primärelektrons in [13], [104] untersucht.

9.3.2. Ergebnisse für senkrechten Einfall. Da die vorliegende theoretische Methode in dieser Arbeit die Thomas-Fermi-Abschirmlänge ℓ_{TF} der Coulomb-Wechselwirkung (siehe Gleichung 6.7) als Parameter enthält, ist es naheliegend, den Einfluss von ℓ_{TF} auf die Intensitätsverteilung näher zu untersuchen.

Die Abschirmlänge wurde bei $T = 0 \text{ K}$ durch

$$(9.3) \quad \ell_{\text{TF}} = (4\pi N(E_{\text{F}}))^{-1/2}$$

genähert (siehe z. B. [89]), mit einem Wert von $\ell_{\text{TF}} = 0,48 \text{ \AA}$, der durchgängig in dieser Arbeit verwendet wurde. $N(E_{\text{F}})$ ist die Zustandsdichte zur Fermi-Energie E_{F} .

Abbildung 9.7 zeigt den Einfluss der Thomas-Fermi-Abschirmlänge ℓ_{TF} auf die $I(E_3, E_4)$ Intensitätsverteilung für senkrechten $\theta_1 = 0^\circ$ und streifenden Einfall $\theta_1 = 88^\circ$ des Primärelektrons mit einer Energie von 17,2 eV, wobei ℓ_{TF} zu 0,96, 0,48 und 0,24 \AA gewählt wurde. Hierbei zeigte sich, dass die absoluten Werte von $I(E_3, E_4)$ mit wachsender Abschirmlänge zunehmen, das heißt für einen längeren Bereich der Wechselwirkung mit maximaler Intensität

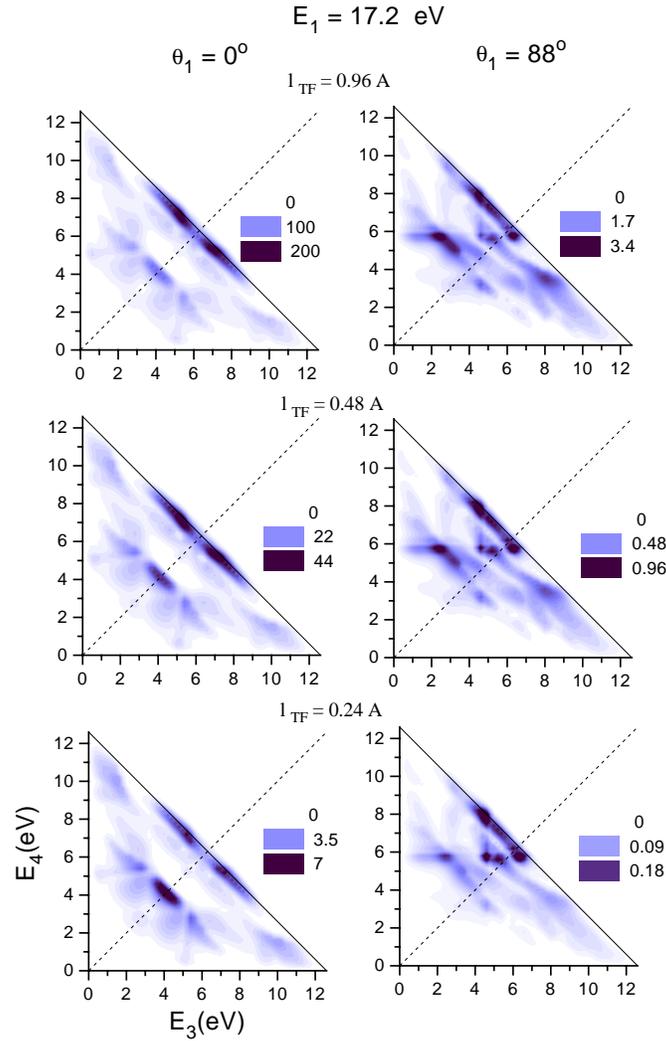


ABBILDUNG 9.7. Einfluss der Abschirmlänge ℓ_{TF} auf die Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten $\theta_1 = 0^\circ$ und streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 17,2 \text{ eV}$. a) $\ell_{\text{TF}} = 0,96 \text{ \AA}$, b) $\ell_{\text{TF}} = 0,48 \text{ \AA}$, c) $\ell_{\text{TF}} = 0,24 \text{ \AA}$. Die relativen Intensitäten werden durch die jeweiligen entsprechenden Balkendiagramme angegeben.

ratio $200 : 44 : 7$ bzw. $3,4 : 0,96 : 0,18$ für die Werte $\ell_{\text{TF}} = 0,96, 0,48$ und $0,24 \text{ \AA}$. Die relativen Intensitäten der charakteristischen Merkmale sind trotzdem nahezu gleich, das heißt, die normalisierten Konturplots sehen nahezu identisch aus. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Abschirmlänge ℓ_{TF} lediglich einen Einfluss auf die Intensität ausübt, was aber nicht verwunderlich ist, da mit zunehmender Größe der Abschirmlänge der Abschirmeffekt kleiner wird. Die markanten Strukturen der $(e,2e)$ -Intensitätsverteilung bleiben daher vollständig erhalten.

In weiteren werden experimentelle und numerische Ergebnisse für den senkrechten Einfall des Primärelektrons verglichen, wobei in allen berechneten $(e,2e)$ -Intensitätsverteilungen nur der atomare Anteil des Coulomb-Potentials (vergl. Gleichung 6.14) eingeht. Die vollständige

Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung (vergl. Gleichung 6.24), also zusätzlich des Intra- und Interschichtbeitrags sowie deren Auswirkung auf die (e,2e)-Intensitätsverteilung, wird in Kapitel 9.3.4 gezeigt bzw. diskutiert.

Die numerischen Ergebnisse hängen im wesentlichen davon ab, an welcher Stelle man die (κ, l) -Entwicklung (siehe Gleichung 4.6) abbricht. Das Konvergenzverhalten bzgl. der Drehimpulsentwicklung für die Einelektronenzustände $|1\rangle - |4\rangle$ ist in Abbildung 9.8 für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und eine Primärenergie von 24,6 eV für zwei Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ bei $E_3 + E_4 = 18,5$ eV und $E_3 + E_4 = 19$ eV gezeigt. Da die Partialwellen der Einelektronenzustände bei der Berechnung der radialen Matrixelemente über die Gaunt-Integrale (Gleichung 7.11) an die Drehimpulsentwicklung l_{coul} des Coulomb-Potentials gekoppelt sind, bedeutet dies, dass der maximale l -Wert für das Coulomb-Potential doppelt so groß ist wie l_{max} ($l_{\text{coul}} = 2 \cdot l_{\text{max}}$). Man erkennt in beiden Fällen relativ große Veränderungen in den

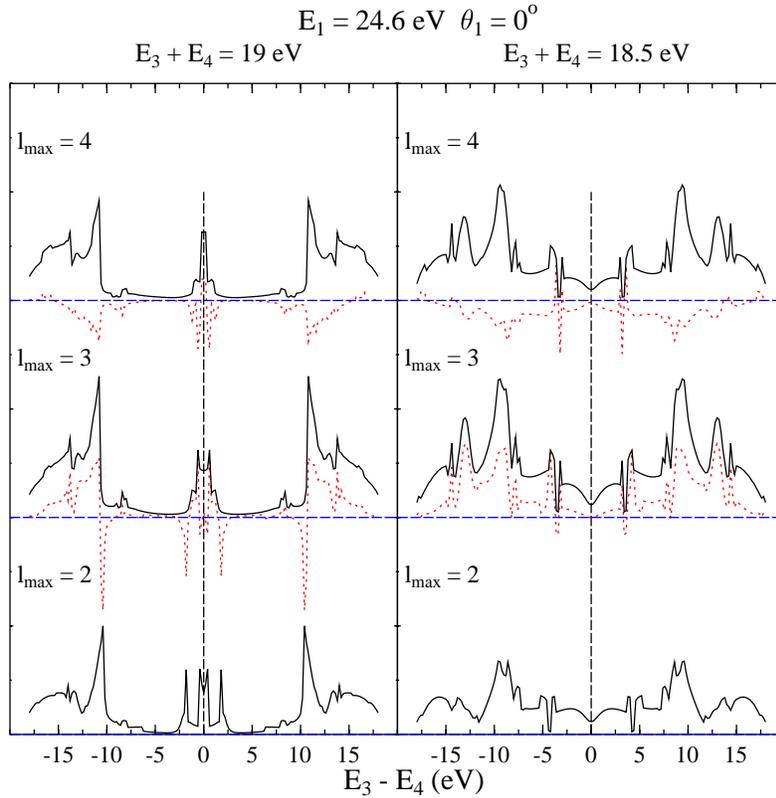


ABBILDUNG 9.8. Abhängigkeit der (e,2e)-Intensitätsverteilung von der Drehimpulsentwicklung. Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von 24,6 eV bei $E_3 + E_4 = 18,5$ eV und $E_3 + E_4 = 19$ eV. (—) $I(l_{\text{max}})$, (\cdots) $I(l_{\text{max}}) - I(l_{\text{max}} - 1)$.

Intensitätsstrukturen, wenn man die Drehimpulsentwicklung von $l_{\text{max}} = 2$ auf $l_{\text{max}} = 3$ erhöht. Zur Verdeutlichung des Unterschiedes ist die Differenz der Intensitäten $I(l_{\text{max}}) - I(l_{\text{max}} - 1)$ (\cdots) angegeben. Der Sprung von $l_{\text{max}} = 3$ auf $l_{\text{max}} = 4$ fällt weniger drastisch aus. Zwar sind noch deutliche Differenzen in der Gesamtstruktur zu erkennen, doch stimmt die relative Form

der Peaks gut überein. Da in dieser Arbeit die benutzten Primärenergien zwischen 10 und 24 eV liegen, ist das benutzte $l_{\max} = 3$ für die gegenwärtigen Untersuchungen ausreichend. Für alle folgenden Ergebnisse mit der Halbraummethode wurde daher $l_{\max} = 3$ benutzt.

Um eine quantitative Beziehung zwischen Theorie und Experiment herzustellen, müssen die endliche Energie- und Winkelaufösung der experimentellen Apparatur näher betrachtet werden. Ihren ausschlaggebenden Einfluss zeigt Abbildung 9.9 für eine Primärenergie von $E_1 = 17,2$ eV, indem einige Details des Übergangs von der theoretisch berechneten (e,2e)-Intensitätsverteilung zur experimentellen „Wirklichkeit“ dargestellt sind. Der Effekt einer ener-

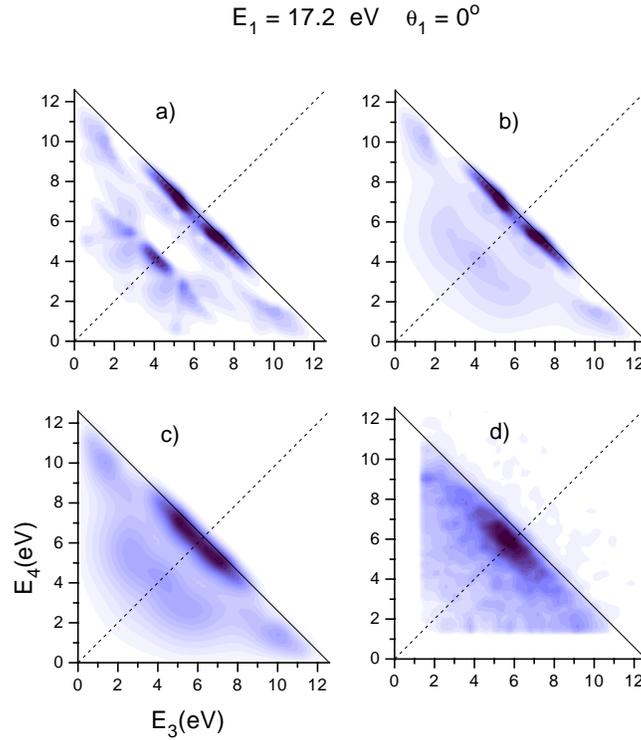


ABBILDUNG 9.9. Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie $E_1 = 17,2$ eV. Theorie: Mit scharfer Energie E_1 und Emissionswinkel $\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$, a) ohne Lochlebensdauer, b) mit Lochlebensdauer, c) mit Winkel- und Energieunschärfe, d) Experiment.

gieabhängigen endlichen Lebensdauer des gebundenen Elektrons (Zustand $|2\rangle$) erfolgt durch Vergleich der Intensitätsverteilung Abbildung 9.9 a) mit der von Abbildung 9.9 b). Dabei wurde der Verlauf von $V_{\text{Oi}}(E_2)$ durch folgende Näherung beschrieben:

$$(9.4) \quad V_{\text{Oi}}(E_2) = E_0 \frac{(E_2 - E_{\text{F}})^2}{(E_2 - E_{\text{F}})^2 + a^2},$$

mit den Parametern $E_0 = 1$ eV und $a = 4$ eV. Bei $E_2 = E_F$ verschwindet $V_{O_i}(E_2)$, steigt dann quadratisch an und sättigt sich für großen Abstand von E_F in $V_{O_i} = E_0$. In allen weiteren Rechnungen wurde der Imaginärteil des unteren Zustandes entsprechend berechnet.

Während der Streuquerschnitt E_2 nahe der Fermienergie (durchgezogene Diagonallinie) Intensitäten zeigt, die fast unverändert sind, liegen sie im Bereich von 4 eV unterhalb E_F in Abbildung 9.9 b) geschwächt, bzw. ausgeschmiert vor, in Folge der vergleichsweise kurzen Lebensdauer in diesem Energiebereich. Abbildung 9.9 c) enthält folgende Einflüsse auf die Intensitätsverteilung: Unschärfe der Primärenergie von $\pm 0,5$ eV und Mittelung der auslaufenden Elektronen über einen endlichen Emissionskegel von 22° Breite um die nominale koplanare Richtung ($\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$). Die resultierenden Verbreiterungen der Intensitätsmaxima, insbesondere um $E_3 \cong E_4$ etwas unterhalb der Fermi-Energie, führt zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Abbildung 9.9 d). Da die vorhandene Geometrie (senkrechter Einfall) und symmetrische Detektion eine spiegelbildliche Symmetrie des Konturplots verursacht, die man in der Tat in allen berechneten Abbildungen sehen kann, muss die schwache Asymmetrieabhängigkeit von der $E_3 = E_4$ Diagonallinie, die man in Abbildung 9.9 d) sieht, experimentellen Ursprungs sein. Mögliche Gründe hierfür können die Zählstatistik, oder eine leichte Abweichung von der nominalen Geometrie sein.

Abbildung 9.10 zeigt die zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 im Vergleich zum Experiment, in der alle drei in Abbildung 9.9 besprochenen Effekte (energieabhängige Lochlebensdauer, Energieunschärfe von E_1 , Winkelunschärfe etc.) enthalten sind. Für $E_1 = 15,9$ eV beobachtet man einen ziemlich scharfen zentralen charakteristischen Fleck, der von gebundenen Elektronen etwas unterhalb von E_F herrührt und für $E_3 = E_4$ ist $\mathbf{k}_2^{\parallel} \cong 0$. Für $E_1 = 19,8$ eV teilt sich dieser Fleck signifikant entlang der Diagonalen auf. In diesen Trend passen die Ergebnisse von Abbildung 9.9 c) und setzen sich für $E_1 = 23,7$ eV, aber mit individuellen Strukturen, entlang der Diagonalen fort. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist sehr gut zu erkennen, außer bei größeren Energiedifferenzen $E_3 - E_4$, bei denen die experimentellen Kurven schneller gegen Null abfallen. Der Grund hierfür ist, dass, falls eines der ausgetretenen Elektronen eine Energie von ungefähr 1,8 eV oder kleiner hat, wegen der damit verbundenen relativ langen Laufzeit zum Detektor, dieser Bereich experimentell nicht mehr erfasst werden kann. Außerdem ist es auffällig, dass für $E_3 = E_4 = 1,8$ eV die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 9.10 ein deutlich ausgeprägtes Streumaximum ergeben, das völlig in den theoretischen Ergebnissen fehlt. Dieses charakteristische Maximum (schwarzer Fleck) muss deshalb von anderen Mechanismen abhängen, als von direkter Streuung zwischen Primärelektron und einem Valenzelektron. Solche Mechanismen sind Vielfachstreuprozesse und Energieverlustprozesse sowie andere Hintergrundbeiträge. Diese Interpretation stützt sich auf die Beobachtung, dass der markante Fleck bei höheren Energien (mehr Sekundärbeiträge) und für höhere Ströme (mehr Hintergrundbeiträge) deutlicher hervortritt.

Ein detaillierteres Bild der Entwicklung dieser charakteristischen Intensitätsmaxima lässt sich im Detail an ausgewählten Schnitten der zweidimensionalen $I(E_3, E_4)$ Intensitätsverteilung darstellen. Abbildung 9.11 zeigt solche Diagonalschnitte in der jeweils $E_3 + E_4 = \text{konst.}$ gehalten wird und $\Delta = E_3 - E_4$ variiert.

Insgesamt erkennt man eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Wobei auch hier auffällt, dass die Intensitäten für große Differenzen $E_3 - E_4$ nicht wiedergegeben werden.

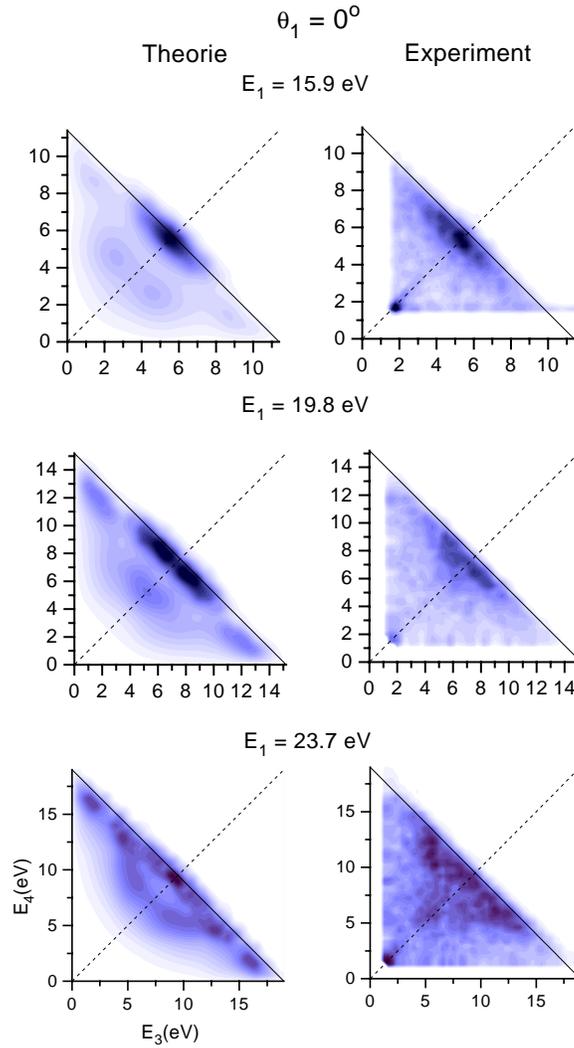


ABBILDUNG 9.10. Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Vergleich von Theorie und Experiment.

9.3.3. Ergebnisse für streifenden Einfall. Die Primärelektronen treffen unter einem Winkel von $\theta_1 = 88^\circ$ auf die Oberfläche und die emittierten Elektronen werden koplanar, das heißt unter den polaren Winkeln $\theta_3 = 47^\circ$ und $\theta_4 = 33^\circ$, mit $\phi_1 = \phi_4 = 0^\circ$ und $\phi_3 = 180^\circ$, relativ zur Flächennormalen detektiert, sodass die Zustände $|4\rangle$ und $|1\rangle$ im selben Quadranten liegen und $|3\rangle$ im gegenüberliegenden. Die Streuwinkel relativ zur Richtung des Einfallsstrahls sind demzufolge $\Theta_3 = 135^\circ$ und $\Theta_4 = 45^\circ$, das heißt ein Elektron des Paares ist vorwärts, das andere rückwärts gestreut. Die Geometrie bezieht sich in diesem Fall auf Abbildung 2.1 b) und die obere rechte Einfügung von Abbildung 9.14.

Im Falle des senkrechten Einfalls (vergl. Abbildung 9.9) mit $\Theta_3 = \Theta_4 = 140^\circ$, werden beide Elektronen z. B. rückwärts gestreut. Unter Berücksichtigung der inneren Streugeometrien, die am Ende von Kapitel 9.3.1 besprochen wurden, stellt man fest, dass für Primärenergien von E_1

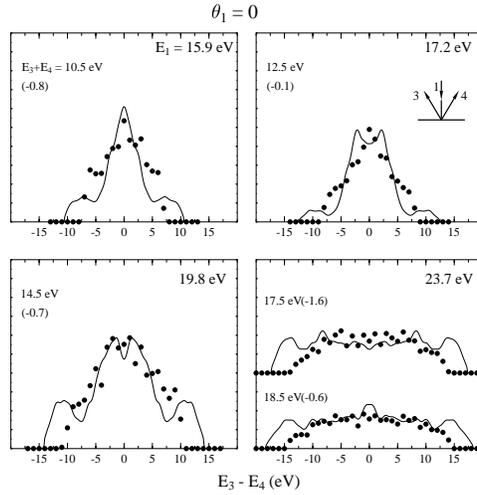


ABBILDUNG 9.11. Diagonalschnitte für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Theorie (—) und Experiment ($\bullet \bullet \bullet$). Die Intensitäten sind jeweils über ein Intervall von 1 eV gemittelt und jeweils über die Energie $E_3 + E_4$ zentriert. Die Energie E_2 entspricht relativ dem Fermi-niveau. Der Energiewert (in Klammern) ergibt sich aus $E_1 - 4,6 - (E_3 + E_4)$.

um 20 eV Brechungen an der Oberfläche (vergl. Gleichung 9.2) den externen Winkel $\theta_1 = 88^\circ$ zu einem internen $\theta'_1 \cong 50^\circ$ ändern. Der Einfallswinkel innerhalb des Kristalls ist aus diesen Gründen nicht mehr streifend.

Abbildung 9.12 zeigt im Vergleich für $E_1 = 17,2$ eV die \mathbf{k} -DOS der gebundenen Elektronen (Zustand $|2\rangle$) und die Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ von Theorie und Experiment. Ein Vergleich zwischen den Teilbildern Abbildung 9.12 a) und 9.12 b) bestätigt die berechneten Ergebnisse für den senkrechten Einfall (vergl. Abbildung 9.4). Eine endliche \mathbf{k} -DOS ist notwendig, da die Coulomb-Matrixelemente, die die anderen drei Zustände enthalten, ebenso einen wesentlichen Einfluss haben können. Man kann z. B. feststellen, dass die charakteristischen starken \mathbf{k} -DOS Maxima (Abbildung 9.12 a)) um $(E_3; E_4) = (2; 9,5)$ eV und $(9; 1)$ eV sich nicht in der Intensitätsverteilung zeigen. Die endliche Lochlebensdauer (Abbildung 9.12 c)) schwächt wiederum die charakteristische Intensität weit entfernt von E_F . Die Mittellung über den Emissionskegeln (Abbildung 9.12 d)) führt zu einer weiteren Verbreiterung, die im Ganzen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Wie im Fall des senkrechten Einfalls beobachtet bzw. diskutiert, zeigen die experimentellen Daten einen „Hintergrundfleck“ nahe $(E_3; E_4) = (2; 2)$ eV und ein Abschneiden für E_3 oder E_4 unter 2 eV, das vom 200 ns Fenster abhängt und für die Koinzidenzbedingung ausschlaggebend ist.

In Abbildung 9.13 sind für verschiedene Primärenergien experimentelle $I(E_3, E_4)$ Intensitätsverteilungen im Vergleich mit berechneten dargestellt, wobei energieabhängige Lochlebensdauer-effekte und eine vorgegebene E_1 -Unschärfe von $\pm 0,5$ eV sowie der Einfluss des Öffnungswinkels des Detektors von ungefähr 22° berücksichtigt wurden (siehe Bildunterschrift). Für $E_1 = 16,1$ eV stimmen theoretische und experimentelle Ergebnisse gut überein. In beiden Ergebnissen findet sich ein dominanter Peak, der bei $(E_3; E_4) = (5; 6)$ eV zentriert erscheint.

$$E_1 = 17.2 \text{ eV} \quad \theta_1 = 88^\circ$$

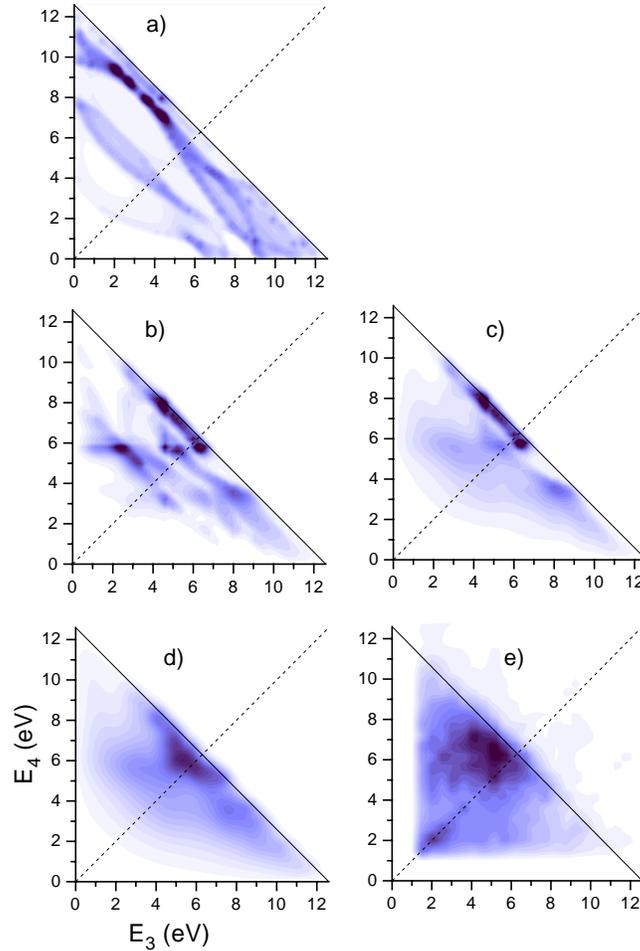


ABBILDUNG 9.12. Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 17,2 \text{ eV}$ (für Geometrie siehe Abbildung 2.2 b). Theorie: a) die \mathbf{k} -DOS, b) -d) zeigen die Intensitäten $I(E_3, E_4)$, b) ohne berechnete Lochlebensdauer, c) mit Lochlebensdauer, d) mit einem Winkelbeitrag (θ_3, θ_4) des Kegels von ungefähr 22° , e) Experiment.

Bei $E_1 = 19,8 \text{ eV}$ sieht man deutliche Unterschiede zwischen theoretischen und experimentellen Intensitäten. Während bei $(E_3; E_4) = (7,5; 6) \text{ eV}$ die Intensitäten noch übereinstimmen, wird der experimentelle Peak bei $(E_3; E_4) = (5; 6) \text{ eV}$ vergleichsweise schwach wiedergegeben. Ein Peak unterhalb von E_F bei $(E_3, E_4) = (8; 6) \text{ eV}$ könnte einem Oberflächenzustand zugeschrieben werden, der im Einzelnen noch in Kapitel 9.4 diskutiert wird.

Für $E_1 = 23,8 \text{ eV}$ wird im Experiment die eigentliche (e,2e)-Intensitätsverteilung unterhalb von E_F durch den $(5; 6,5) \text{ eV}$ Peak überstrahlt. Man kann diesen breiten Peak in derselben Weise interpretieren, wie den bei $(6; 6) \text{ eV}$ beobachteten Peak für den senkrechten Einfall (siehe

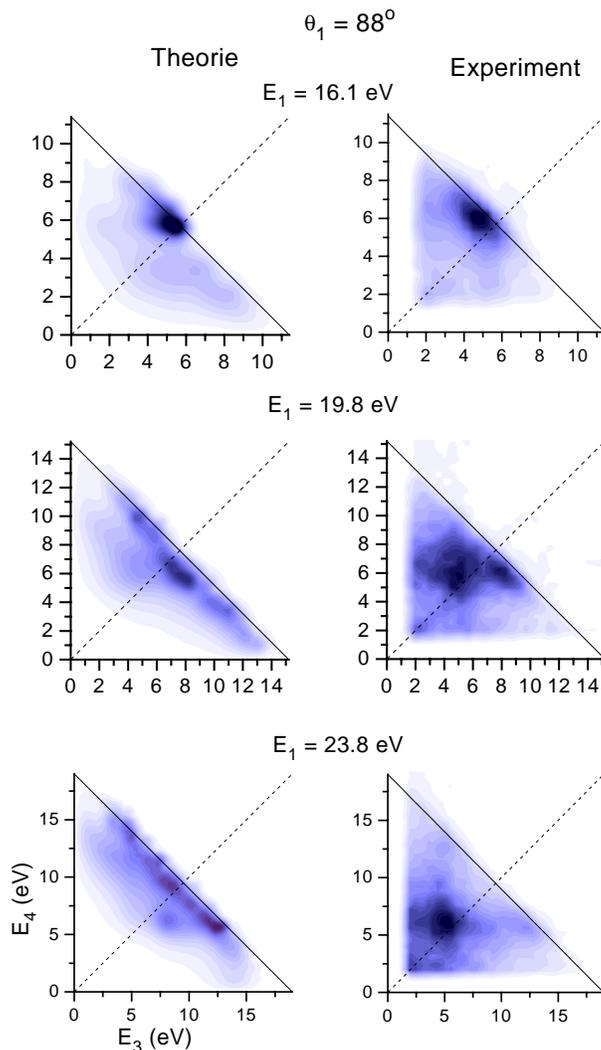


ABBILDUNG 9.13. Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Vergleich von Theorie und Experiment.

Abbildung 9.10). Energieverluste des Primärelektrons von E_1 zu einer Energie E_1' und nachfolgende Streuungen mit einem Valenzelektron und Paaremissionen hängen nicht vom Wert der Energie E_1 ab. Eine andere charakteristische Struktur, welche in den Berechnungen nicht auftritt, ist das Maximum nahe (5;6) eV in den experimentellen Ergebnissen für $E_1 = 23,8 \text{ eV}$ und das etwas weniger ausgeprägte im Energiebereich für $E_1 = 19,8 \text{ eV}$. Als möglicher Mechanismus ist ein Energieverlust des Primärelektrons mit Energie E_1 zu einer Energie E_1' denkbar, der nicht vom Wert E_1 abhängt sowie von nachfolgenden Streuungen von Valenzelektronen mit Paaremissionen. Aus der Folge der gezeigten experimentellen Konturplots würde dann der Streuquerschnitt nahe $E_3 = E_4 = 5,5 \text{ eV}$ ständig zu der Energie E_1' von ungefähr 16 eV korrespondieren. Ein Rückschluss auf die Natur dieses Mechanismus liefert das LEED-Spektrum

von Abbildung 9.2 für $\theta = 40^\circ$, welches eine Serie von Oberflächenresonanzen um 16 eV verursacht. Man kann deshalb das folgende Bild konstruieren: Das Primärelektron wird zunächst inelastisch in eine Oberflächenresonanz gestreut, die anschließend durch Streuung mit einem Valenzelektron (aus unmittelbarer Nähe zur Fermienergie) zerfällt und danach das beobachtete korrelierte Elektronenpaar mit der Energie $E_3 = E_4 = 6$ eV erzeugt. Diese Interpretation wird durch das experimentelle Ergebnis untermauert, das zeigt, dass der obere Peak durch Sauerstoffabsorption unterdrückt wird.

Wegen der zunehmenden Vielfachenergieverluste und Hintergrundeffekte mit wachsender Primärenergie wird der Vergleich von Theorie (die nur Einzelstreuereignisse enthält) und Experiment zunehmend ungenau, sodass ausgesuchte Profilschnitte durch die zweidimensionale Intensitätsverteilung aufschlussreicher sind. Im Prinzip entspricht jeder Punkt dieser Kurven $I(E_3 - E_4)$ an der Stelle $E_3 + E_4 = \text{konst.}$ dem entsprechenden Wert im $I(E_3, E_4)$ -Diagramm. Zur Unterdrückung von Rauscheffekten wurden für die experimentelle Kurve bei vorgegebenem $\Delta = E_3 - E_4$ alle Intensitäten über einen Streifen der Breite von 1 eV (von $E_3 + E_4 - 0,5$ eV bis $E_3 + E_4 + 0,5$ eV) summiert. Eine entsprechende Interpolation wurde auch für die theoretischen Kurven durchgeführt. Alle Kurven sind daher asymmetrisch hinsichtlich $E_3 - E_4 = 0$, da die Symmetrie bzgl. der Streugeometrie nicht mehr gegeben ist.

Abbildung 9.14 zeigt Diagonalschnitte durch die zweidimensionale Intensitätsverteilung für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Für eine Energie von $E_1 = 16,1$ eV zeigen Experiment und Theorie einen dominanten Peak bei $-2,5$ eV. Um seinen Ursprung zu verstehen, sind ergänzende Berechnungen mit elastischen Reflexionsmatrixelementen durchgeführt worden. Analog wie in Abbildung 9.11 sind in Abbildung 9.15 a) Diagonalschnitte, hier für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,1$ eV gezeigt, wobei $E_3 + E_4 = 15,3$ eV gewählt wurde. Im Gegensatz zu Abbildung 9.14 wurde keine Winkelmittlung durchgeführt. In Abbildung 9.15 b)- 9.15 d) sind hierzu einige mögliche Streupfade dargestellt (siehe hierzu den Text von Abbildung 9.6). Abbildung 9.15 a) zeigt drei markante Peaks A , B und C der gesamten Intensitätsverteilung. Beim Ausschalten des Reflexionskoeffizienten für den Primärstrahl $R^{(1)} = 0$, das heißt, Teilprozesse wie in 9.15 d) sind hier nicht zugelassen, nehmen die Intensitäten der beiden Peaks A und B leicht ab, während Peak C unverändert bleibt. Im Fall $R^{(3,4)} = 0$ sind die Reflexionskoeffizienten der beiden Sekundärelektronen ausgeschaltet. Die zentralen Peaks A und B sind verschwunden, man erkennt lediglich Restintensitäten. Die Intensität von Peak C nimmt ebenfalls deutlich ab. Hierfür, aber insbesondere für die Maxima A und B , sind also die elastische Reflexion der Elektronen 3 und 4 an Kristallebenen (Abbildung 9.15 c)) von entscheidender Bedeutung. Wird nur $R^{(3)}$ ausgeschaltet, so erkennt man ein leichtes Wiederansteigen des Peaks B , Peak A bleibt aber nach wie vor ausgelöscht. Peak C wird hierdurch nur leicht beeinflusst. Lediglich die Breite, nicht aber die Intensität, verändert sich. Erlaubte Übergänge für diesen Prozess wären z. B. die von Abbildung 9.15 b) und 9.15 d). Schaltet man dagegen den Reflexionskoeffizienten des Sekundärelektrons $R^{(4)} = 0$ aus, so zeigt sich, dass die Intensität von Peak C deutlich zunimmt. Peak B verschwindet wieder nahezu und man sieht ein leichtes Wiederauftauchen des Peaks A . Der Schlüssel zum Verständnis dieser Ergebnisse liegt in der Tatsache, dass der direkte Kollisionsquerschnitt groß für kleine Impulsüberträge ist, das heißt, wenn beide gestreuten Elektronen sich in Vorwärtsrichtung bewegen und klein, falls eines hiervon rückwärts gestreut wird. Da in der zugrundeliegenden Geometrie (vergl. Bild in der obersten rechten Figur von Abbildung 9.14) ein emittiertes Elektron rückwärts gestreut wird, wird die direkte Streuung in dieser Richtung, also ohne jegliche Reflexion, nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen. Für

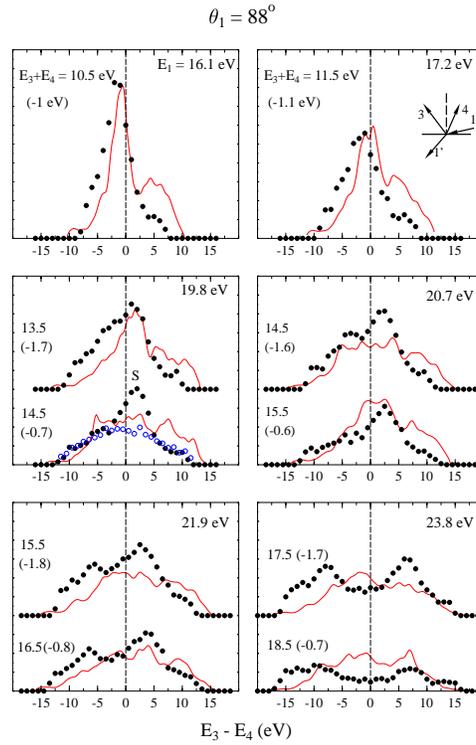


ABBILDUNG 9.14. Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ durch die zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Die Darstellung ist analog zu Abbildung 9.11. Experiment: ($\bullet \bullet \bullet$) sowie bei $E_1 = 19,8 \text{ eV}$ die experimentellen Daten nach Absorption von Sauerstoff auf der W(001)-Oberfläche ($\circ \circ \circ$). Theorie: ($—$).

Streuungen mit einem theoretisch spiegelreflektierten Primärelektron läuft Zustand $|4\rangle$ rückwärts und der Querschnitt ist folglich klein. Die Streuung des direkt transmittierten Strahls mit Valenzelektronen produziert hauptsächlich zwei Elektronen, die nach vorwärts laufen, das heißt in den Kristall. Ihre nachfolgende Reflexion in eine interne Kristallebene, wobei in einem Fall ein reziproker Gittervektor beteiligt ist, lenkt diese direkt in den Detektor. Diese Folge von Prozessen hat deshalb eine hohe Wahrscheinlichkeit.

Innerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für die meisten Kurven, aber es gibt einige Diskrepanzen. Eine Wichtige erscheint bei einer Primärenergie von $E_1 = 19,8 \text{ eV}$ und $E_2 = -0,7 \text{ eV}$ um $E_3 - E_4 = 2 \text{ eV}$. Ein starker experimenteller Peak (bezeichnet mit S) tritt im Gegensatz zu der berechneten Struktur deutlich hervor. Das Verschwinden dieses Peaks im Experiment nach Sauerstoffabsorption legt nahe, dass dieser von einem Oberflächenzustand oder Resonanz herrührt [105]. In der Tat zeigten Photoemissionsexperimente auf W(001) (siehe [106]) drei Oberflächenresonanzen, deren Energien schwach von \mathbf{k}_2^{\parallel} abhängen, deren Intensitäten aber stark variieren. Um diese Daten näher zu betrachten, muss man die Parallelkomponente des Wellenvektors \mathbf{k}_2^{\parallel} des Valenzelektrons kennen, die mit dem Peak S verbunden ist. Aus Energie-

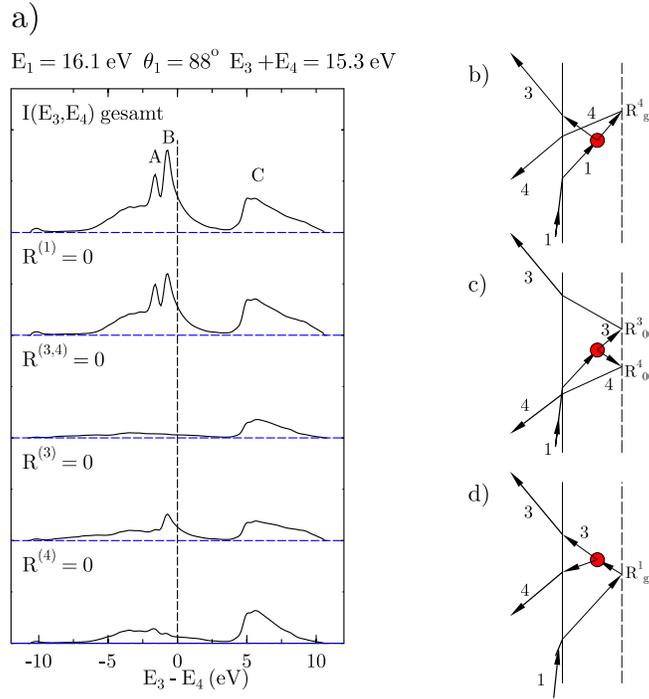


ABBILDUNG 9.15. Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ durch die zweidimensionale Intensitätsverteilungen $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 16,1 \text{ eV}$. a) mit elastischer Vielfachstreuung, mit Rückstreu-Matrixelement des Primärelektrons $R^{(1)} = 0$, mit $R^{(3,4)} = 0$, mit $R^{(4)} = 0$ und $R^{(1,3,4)} = 0$, b)- d) schematische Darstellung von typischen Streupfaden der beim (e,2e)-Übergang beteiligten möglichen Teilprozesse (zur Erläuterung siehe hierzu Abbildung 9.6).

und paralleler Impulserhaltung erhält man $\mathbf{k}_2^{\parallel} = (k_2^x, 0) = (-0,95g, 0)$, wobei g die Gitterkonstante des reziproken Gitters darstellt. In der ersten Brillion-Zone findet man $k_2^x + g = 0,05g$, welche ungefähr $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ beträgt. Bei diesem Wert zeigen die Photoemissionswerte von [106] eine starke Oberflächenresonanz bei einer Energie von $-0,4 \text{ eV}$ relativ zu E_F und eine schwächere bei $-0,8 \text{ eV}$. Der Peak S könnte demnach in Zusammenhang mit der Resonanz bei $-0,8 \text{ eV}$ stehen. Die Abwesenheit des Peaks S in den berechneten Kurven ist möglicherweise auf die in Kapitel 7.1 angewandte Halbraummethode zurückzuführen. Da diese Methode die Verwendung eines realen Kristallpotentials benötigt (vergl. hierzu Kapitel 3.3), haben diese Oberflächenzustände sehr scharfe Energien. Konsequenterweise werden sie daher in dem numerisch zugrundeliegenden Energienetz von $0,2 - 0,4 \text{ eV}$ nicht gefunden. Dieser Punkt wird in Kapitel 9.4.1 mit der Green-Funktionsmethode näher untersucht. Andererseits wird das entsprechende Maximum $E_2 = E_F - 1,7 \text{ eV}$ und auch für die Primärenergien $20,7 \text{ eV}$ und $21,9 \text{ eV}$ (bei $0,6$ bzw. $0,8 \text{ eV}$ unter E_F) durch die Halbraumergebnisse recht gut wiedergegeben. Problematisch bei der Deutung der zugrundeliegenden experimentellen Ergebnisse ist hier vor allem deren schlechte Energieauflösung.

9.3.4. Einfluss der Coulomb-Potentialanteile. In Kapitel 7.1 wurde gezeigt (Gleichung 7.8), wie die Intra- und Interschichtanteile des Coulomb-Potentials in die Berechnung der Übergangsmatrixelemente eingehen. Abbildung 9.16 zeigt die $I(E_3, E_4)$ Intensitätsverteilung mit Berücksichtigung dieser Anteile für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ des Primärelektrons mit einer Energie von $E_1 = 14,6$ eV. Im direkten Vergleich der (e,2e)-Intensitätsverteilung

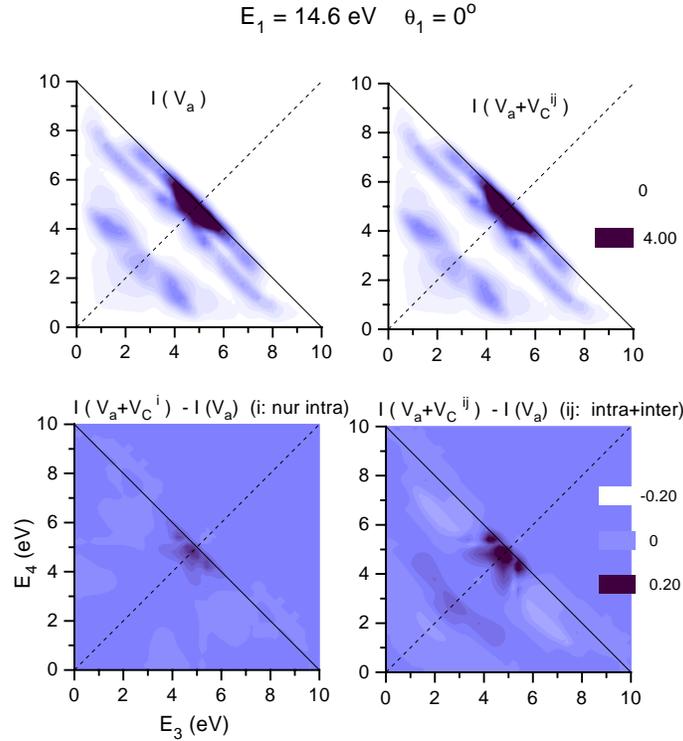


ABBILDUNG 9.16. Zweidimensionale $I(E_3, E_4)$ Intensitätsverteilung mit Berücksichtigung der gesamten Coulomb-Potentialanteile für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 14,6$ eV. (e,2e)-Intensitätsverteilung $I(V_a)$ mit atomaren und $I(V_a + \tilde{V}_{ij})$ mit vollständigen Potentialanteilen (obere Bildhälfte). Relative Intensitätsbeiträge von Intraschichtanteil $I(V_a + \tilde{V}_i) - I(V_a)$ und Intra- und Interschichtbeitrag $I(V_a + \tilde{V}_{ij}) - I(V_a)$ (untere Bildhälfte). Die jeweiligen relativen Intensitäten geben die Balkendiagramme wieder.

$I(V_a)$ mit atomaren und mit vollständigen Potentialanteilen $I(V_a + \tilde{V}_{ij})$ (obere Bildhälfte) sind keine Unterschiede in der (e,2e)-Intensitätsverteilung festzustellen. Die Beiträge $I(\tilde{V}_{ij})$ sind so schwach, dass die Graustufenskallierung der Darstellung nicht ausreicht, um Veränderungen optisch wahrzunehmen. Daher sind in der unteren Bildhälfte von Abbildung 9.16 die Differenz der Intensitäten des Intra bzw. des Intra- und Interschichtanteils dargestellt. Der Intraschichtanteil alleine liefert schwache zusätzliche Intensitätsbeiträge zum dominanten Peak bei $(E_3; E_4) = (5; 5)$ eV, während der Intra- und Interschichtanteil diesen zusätzlich verstärkt, wie auch den ausgedehnten Bereich von ca. 4 eV unterhalb von E_F . Auch ist deutlich zu erkennen, wenn man die relativen Intensitäten vergleicht (Balkendiagramme), dass der Intra-

und Interschichtanteil zusammengenommen in gewissen Bereichen, hier z. B. rechts und links etwa 2 eV unterhalb von E_F , negative Intensitätsbeiträge liefert, also in diesem Bereich wieder Intensitätsbeiträge abzieht.

Die Aussage, dass die zusätzlichen Coulomb-Wechselwirkungsanteile vernachlässigbar kleine Intensitätsanteile liefern, gilt entsprechend für die Green-Funktionsmethode (siehe Kapitel 7.2) und die Diskussionen zu Gleichung 7.28, die durch Abbildung 9.16 bestätigt werden.

9.4. Ergebnisse mit der Green-Funktionsmethode

9.4.1. Zustandsdichten. Die grundlegende Größe zur Berechnung der (e,2e)-Intensitätsverteilung mit Hilfe von Gleichung 7.46 ist die Einteilchen-Green-Funktion $G^{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E, \mathbf{k}^{\parallel})$. Zunächst sollen in diesem Kapitel einige Eigenschaften dieser Funktion, z. B. das Konvergenzverhalten bzgl. der Drehimpulsentwicklung, untersucht werden. Durch Spurbildung der Green-Funktion erhält man die lagen aufgelösten Zustandsdichten. Diese in Abhängigkeit von E_3 und E_4 aufgetragen erlaubt, qualitative Aussagen über die zu erwartende (e,2e)-Intensitätsverteilung. Insbesondere lässt sich voraussagen, für welche Parameter der Sekundärelektronen Oberflächenzustände zu erwarten sind. Danach erfolgt ein Vergleich der numerischen Ergebnisse der Green-Funktionsmethode mit der Halbraummethode.

Die Anteile der Zustandsdichte aus der Green-Funktion $G^{ij}(E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel})$ (Gleichung 5.44) für $i = j$ berechnen sich im Einzelnen aus (vergl. Gleichung 5.31):

$$(9.5a) \quad N(E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) = N_a(E_2) + N_1(E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel})$$

mit

$$(9.5b) \quad N_a(E_2) = -\frac{1}{\pi} \text{Sp} (\text{Im } G_a(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_2))$$

und

$$(9.5c) \quad N_1(E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) = -\frac{1}{\pi} \text{Sp} \left(\text{Im} \sum_j \sum_{\substack{\kappa, \mu \\ \kappa', \mu'}} \langle \mathbf{r} | J_{\kappa\mu}^R \rangle U_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{ij}(E_2, \mathbf{k}_2^{\parallel}) \langle J_{\kappa'\mu'}^L | \mathbf{r}' \rangle \delta_{ij} \right).$$

Durch die Beziehungen $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ und $\mathbf{k}_1^{\parallel} + \mathbf{k}_2^{\parallel} = \mathbf{k}_3^{\parallel} + \mathbf{k}_4^{\parallel}$ lassen sich die den (e,2e)-Intensitätsverteilungen entsprechenden Zustandsdichten $N_a(E_3, E_4)$ und $N_1(E_3, E_4)$ berechnen.

In Abbildung 9.17 ist die lagenabhängige Zustandsdichte N_a und N_1 für die erste, zweite und dritte Lage bei senkrechtem Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 16,6$ eV dargestellt. Man erkennt in Abbildung 9.17 (linke Bildhälfte), dass der atomare Anteil von $N_a(E_2)$ gleichförmig verläuft und keine Strukturen zeigt. Dies gilt für jede Lage, da die atomare Green-Funktion nur die atomähnlichen Lösungen des Muffin-Tin-Potentials beschreibt. Die strukturierenden Einflüsse des Festkörpers auf die Zustandsdichte erhält man erst durch den Intraschichtanteil der Green-Funktion (Gleichung 9.5c), der von E_2 und \mathbf{k}_2^{\parallel} abhängt. Für jede Lage erhält man eine resultierende Zustandsdichte. Dabei ist auffallend, dass

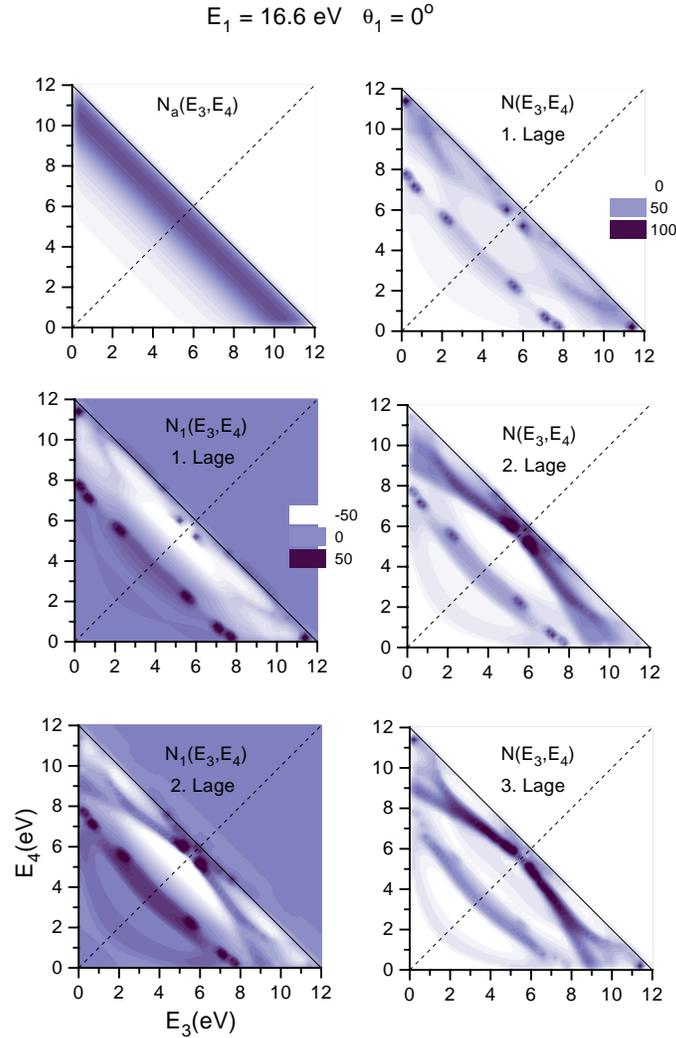


ABBILDUNG 9.17. Lagenabhängige Zustandsdichte der Green-Funktion für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,6 \text{ eV}$ von atomaren N_a , Intraschichtanteil N_1 und die gesamte Zustandsdichte der Green-Funktion $N = N_a + N_1$.

im zentralen Bereich bei $E_3 = E_4 = 6 \text{ eV}$ fast der gesamte atomare Anteil durch den Intraschichtanteil aufgehoben wird, sodass die gesamte Zustandsdichte in diesem Bereich fast Null ist. An anderen Stellen (dunkle Streifen) wird die Zustandsdichte durch die Intraschichtanteile deutlich verstärkt. Man sieht insgesamt eine deutliche Lagenabhängigkeit der Zustandsdichte. Für die dritte Lage erkennt man bereits eine gute Übereinstimmung mit der berechneten \mathbf{k} -DOS für eine Volumenschicht, wie sie Abbildung 9.3 a) zeigt.

Detaillierter ist das charakteristische Verhalten der Green-Funktion durch zweidimensionale Diagonalschnitte durch die $I(E_3, E_4)$ Intensitätsverteilung zu erkennen. Solche sind speziell für die zweite Lage mit $E_F - E_2 = 0, 1, 2, 3 \text{ eV}$, das heißt, für $E_3 + E_4 = 12,6, 11,6, 10,6$ und $9,6 \text{ eV}$

in Abbildung 9.18 gezeigt. Hierbei wurde ebenfalls eine Primärenergie $E_1 = 16,6$ eV und senkrechtem Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ gewählt. Die linke Hälfte zeigt separat die Green-Funktionsanteile N_a , N_1 und die rechte Bildhälfte die gesamte Intraschicht-Green-Funktion $N = N_a + N_1$. Während der atomare Anteil der Green-Funktion entlang $E_3 - E_4$ konstant und positiv bleibt,

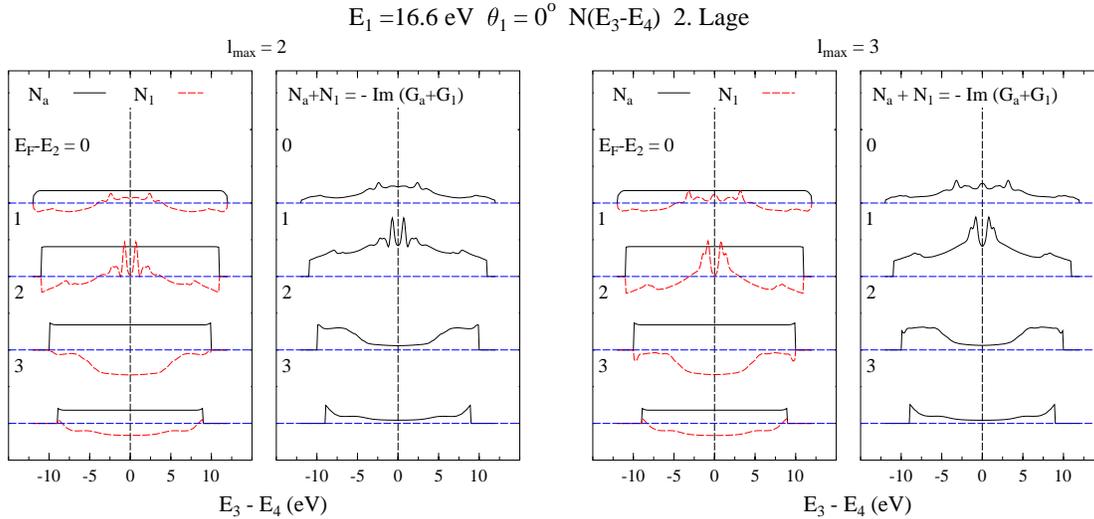


ABBILDUNG 9.18. Anteile der Zustandsdichte $N(E_3 - E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,6$ eV des atomaren N_a und Intraschichtanteils N_1 und der gesamten Green-Funktion $N = -\text{Im}(G_a + G_1)$ mit Drehimpulsentwicklung $l_{\text{max}} = 2$ und $l_{\text{max}} = 3$ der zweiten Lage. (—) N_a und (- - -) N_1 bzw. (—) $N = -\text{Im}(G_a + G_1)$.

zeigt der Intraschichtanteil auch relativ starke negative Intensitätsbeiträge. Beide Anteile können sich in weiten Bereichen fast vollständig kompensieren, etwa bei $E_F - E_2 = 3$ eV. Man sieht hier wieder recht deutlich, dass in der Summe der Intraschichtanteil die Strukturen bestimmt. Dies ist auch weiter nicht verwunderlich, da der Intraschichtanteil der Green-Funktion die Wellenfunktionen des gesamten Kristalls enthält.

Um das Konvergenzverhalten der Green-Funktion bzgl. der Kugelflächenfunktionsentwicklungen zu untersuchen, wurde diese Rechnung auch für $l_{\text{max}} = 3$ durchgeführt. Der atomare Anteil ändert sich kaum, während der Intraschichtanteil an einigen Stellen deutliche Unterschiede zeigt. Dies ist besonders auffällig für die ausgeprägten Maxima bei $E_F - E_2 = 1$ eV. Hieraus lässt sich erkennen, dass der Intraschichtanteil der Green-Funktion für $l_{\text{max}} = 2$ noch nicht auskonvergiert ist, was auch bei der Berechnung der (e,2e)-Intensitäten mit der Green-Funktionsmethode zu berücksichtigen ist. Die Berechnung vollständiger Intensitätsverteilungen für $l_{\text{max}} = 3$ der gesamten Green-Funktion ist zur Zeit aus Rechenzeitgründen noch nicht möglich.

Ursache für die hohe Rechenzeit ist die große Zahl der ineinander verschachtelten Summationen bei der Berechnung des (e,2e)-Übergangsmatrixelementes für den atomaren Anteil

(siehe Kapitel 7.2). Die Anzahl n_G der zu durchlaufenden Schleifen über κ_2 für die Green-Funktion, κ_i bzw. κ_i' für die LEED-Zustände und l bzw. l' für die Entwicklung des Coulomb-Potentials um den Block, in dem die Anteile des Übergangsmatrixelements aufsummiert werden, beträgt in diesem Fall $n_G = (2l + 1)^9$. Im Gegensatz dazu hat man bei der Halbraummethode nur Schleifen über κ_i für alle Zustände und l für das Coulomb-Potential. Man erhält hier $n_{HR} = (2l + 1)^5$. Die gleiche Anzahl von Schleifendurchläufen erhält man auch für den Intra- bzw. interschichtanteil der Green-Funktion (Gleichung 7.33).

In Tabelle 1 ist die entsprechende Anzahl der Schleifendurchläufe zur Berechnung der Übergangsmatrixelemente in Abhängigkeit von l_{\max} von beiden Methoden gegenübergestellt. Während die Rechenzeit für die Berechnung der (e,2e)-Intensitäten mit Hilfe der Intraschicht-

TABELLE 1. Anzahl n der Schleifendurchläufe bei der Berechnung von Übergangsmatrixelementen in Abhängigkeit von l_{\max} : Vergleich von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.

	Green-Funktionsmethode	Halbraummethode
	$n_G(\kappa, l)$	$n_{HR}(\kappa, l)$
$l_{\max} = 0$	1	1
$l_{\max} = 1$	19683	243
$l_{\max} = 2$	1953125	3125
$l_{\max} = 3$	40353607	16807
Schleifendurchläufe	$(2l + 1)^9$	$(2l + 1)^5$

Green-Funktion bzw. Halbraummethode für $l_{\max} = 3$ unproblematisch ist und auf den zur Verfügung stehenden Rechnern bis zu 24 CPU-Stunden für einen kompletten Durchlauf benötigt, dauern entsprechende Rechnungen für den atomaren Anteil (Gleichung 7.29) mehr als einen Monat CPU-Zeit. Aus diesen Gründen wird im folgenden die (e,2e)-Intensitätsverteilung mit Hilfe der gesamten Green-Funktion mit einer Drehimpulsentwicklung von $l_{\max} = 2$ berechnet.

Mit Hilfe der Green-Funktion, die formal als Operator

$$(9.6) \quad G(E) = (E - \hat{H} + i\eta)^{-1} \quad \text{mit } \eta \rightarrow 0^+,$$

durch den Hamilton-Operator (Gleichung 3.2) definiert ist, lässt sich über den Imaginärteil des optischen Potentials (Gleichung 3.6) die Lochlebensdauer $\tau = (2 | V_{O_i}(E_2) |)^{-1}$ des Kristallzustand berücksichtigen. Der Selbstenergieoperator und damit der Imaginärteil des Potentials ist nur eine näherungsweise bekannte Größe, die in vielen Fällen empirisch festgelegt wird (siehe Kapitel 3.1). Weitere wichtige Erkenntnisse über $V_{O_i}(E_2)$ und dessen Einfluss auf den Kristallzustand $|2\rangle$ könnte die (e,2e)-Spektroskopie liefern.

In Abbildung 9.19 ist der Einfluss des Imaginärteils $V_{O_i}(E_2)$ des optischen Potentials (siehe Gleichung 9.4) auf die Zustandsdichte $N(E_3, E_4)$ dargestellt. Die Zustandsdichten in der rechten Spalte wurden zunächst mit einem Imaginärteil $V_{O_i} \cong 0$ berechnet und anschließend mit folgender Lorentz-Kurve

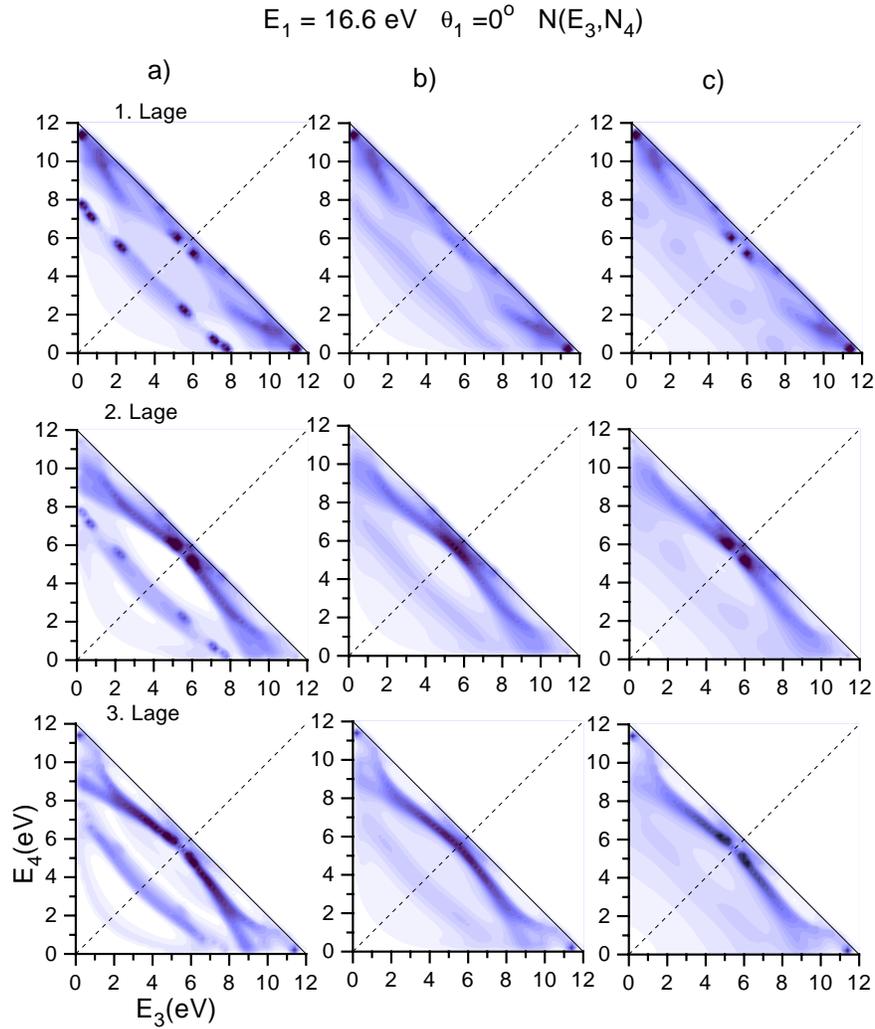


ABBILDUNG 9.19. Einfluss des Imaginärteils V_{O_i} des optischen Potentials auf die Zustandsdichte $N(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie $E_1 = 16,6 \text{ eV}$. a) $E_0 = 0,02 \text{ eV}$, $a = 4 \text{ eV}$ b) $E_0 = 1,0 \text{ eV}$, $a = 4 \text{ eV}$ c) wie a) jedoch mit Lorentz-Kurve gefaltet und V_{O_i} wie in b).

$$(9.7) \quad L(E, V_{O_i}) = \frac{1}{1 + \frac{(E - E_F)^2}{V_{O_i}^2(E_2)}}$$

gefaltet. Für V_{O_i} wurde hier ebenfalls $E_0 = 1 \text{ eV}$ und $a = 4 \text{ eV}$ gewählt (siehe auch [8]).

Man erkennt, dass eine nachträgliche Lorentz-Faltung auf die mit $V_{O_i} \cong 0$ berechneten Intensitätsverteilungen insgesamt sehr ähnliche Strukturen, wie mit entsprechendem Imaginärteil V_{O_i} berechnet, ergibt. Insbesondere werden die deutlichen Strukturen etwa 4 eV unterhalb

der Fermi-Energie verschmiert, wobei in der Lorentz-Näherung die ursprünglichen Maxima noch leicht zu erkennen sind. Andererseits ergeben sich auch charakteristische Unterschiede. So werden die Maxima etwa 1 eV unterhalb der Fermi-Energie durch die direkte Berücksichtigung des Imaginärteils in der Green-Funktion deutlich stärker modifiziert, als durch die nachträgliche Faltung mit der Lorentz-Kurve.

Die (e,2e)-Intensitätsverteilung wird auch von Oberflächenzuständen geprägt. Anders als mit der Halbraummethode lassen sich die Oberflächenzustände mit Hilfe der Green-Funktionsmethode unproblematischer finden. So gibt es experimentelle Anzeichen in [105] dafür, dass der Hauptpeak bei streifendem Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 19,8$ eV durch einen Oberflächenzustand gebildet wird. Oberflächenzustände und ihre Abhängigkeiten sind allein durch die Green-Funktion festgelegt. Charakteristisch sind dabei vergleichbar höhere Intensitäten in den Oberflächenlagen als in den Kristallschichten und eine starke Abhängigkeit von den die Kristalloberfläche beschreibenden Parameter. Hierzu gehören Form und Lage der Oberflächenbarriere und Relaxationen bzw. Rekonstruktion der Oberflächenlage.

Abbildung 9.20 zeigt hierzu als Beispiel die Zustandsdichten der ersten Oberflächenlagen in Abhängigkeit von der Lage der Oberflächenbarriere relativ zur ersten atomaren Kristalllage. Hierfür wurde eine reflektierende Stufenbarriere (vergl. Gleichung 3.8) gewählt. Zum Vergleich ist zusätzlich die Volumenzustandsdichte (gestrichelt und versetzt) dargestellt. Der Abstand s_B der Barriere zur obersten Lage wurde ausgehend vom halben Lagenabstand $s_B = 0,25 a_g$ (a_g ist die Gitterkonstante), jeweils geringfügig um $0,01 a_g$, variiert. Für $s_B = 0,25 a_g$ ergeben sich aus dem Vergleich mit der Kristallzustandsdichte die mit S gekennzeichneten Oberflächenzustände. Verschiebt man die Oberflächenlage geringfügig dichter an den Kristall, erscheint ein stark ausgeprägter Oberflächenzustand bei $E_3 - E_4 = 7,5$ eV, der bei $s_B = 0,22$ wieder verschwindet. Zusätzlich erkennt man, dass die Intensitäten dieser Oberflächenzustände ein oszillatorisches Verhalten zeigen, das heißt, stark ausgeprägt in den ungeraden Lagen und relativ schwach in den geraden Lagen sind. Die empfindliche Reaktion auf die Lage der theoretisch angenommenen Oberflächenbarriere zeigt, dass für eine genaue Analyse von Oberflächenzuständen eine zuverlässige Beschreibung der Oberflächenbarriere erforderlich ist. Ein Teilschritt besteht darin, selbstkonsistente stationäre Oberflächenpotentiale in hoher Genauigkeit zu berechnen, was mit modernen Bandstrukturmethoden wie FLAPW [33], [107] möglich ist. Die für Streuprozesse wichtigen „dynamischen“ Einflüsse auf das Oberflächenpotential lassen sich zur Zeit aber nur durch relativ einfache, parameterisierte Näherungen beschreiben. Der Einfluss solcher Näherungen für die oberen Zustände wurde in Kapitel 9.2 untersucht. Als Standardwert für den Kristallzustand wurde für alle weiteren Rechnungen eine Stufenbarriere mit dem Abstand $s_B = 0,25 a_g$ gewählt.

Um den experimentell gefundenen Oberflächenzustand näher zu analysieren, wurde die Zustandsdichte $N(E_3 - E_4)$ in Abhängigkeit von der Primärenergie bei $E_F - E_2 = 0,75$ eV berechnet. Abbildung 9.21 zeigt diese Zustandsdichte für die erste Lage, bzw. Kristalllage im Vergleich mit der entsprechenden experimentellen (e,2e)-Intensitätsverteilung. Man sieht, dass das experimentelle (e,2e)-Hauptmaximum (●●●) für 19,8 eV an der Stelle eines möglichen Oberflächenzustandes S liegt. Im Vergleich mit den anderen Primärenergien zeigt sich aber eine entgegengesetzte Wanderung des experimentellen Hauptpeaks zu der des theoretischen Oberflächenzustandes. Vergleicht man obige Abbildung mit Abbildung 9.14 so erkennt man für eine Primärenergie von 20,7 eV und 21,9 eV, dass diese Peaks bereits relativ gut mit der

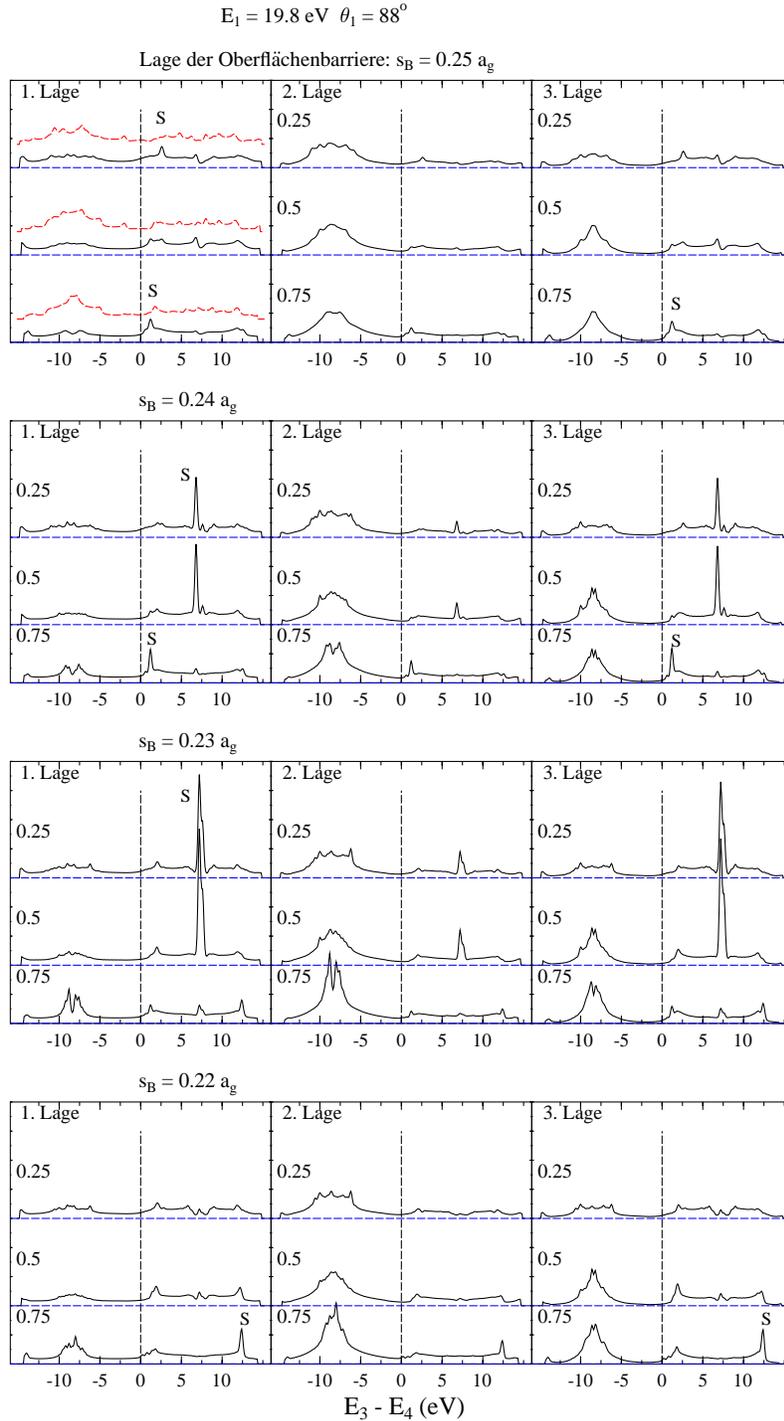


ABBILDUNG 9.20. Abhängigkeit der partiellen Zustandsdichten von der Lage der Oberflächenbarriere für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und einer Primärenergie $E_1 = 19,8 \text{ eV}$ für verschiedene Lagen und für ausgewählte Werte $E_F - E_2$ (0,25, 0,5 und 0,75 eV). *S* bezeichnet die Lage der Oberflächenzustände, die gestrichelte senkrechte Linie die Fermie-Energie E_F , s_B ist der Abstand der Barriere zur ersten Kristalllage. (---) Volumenzustandsdichte, (—) Oberflächenzustandsdichte.

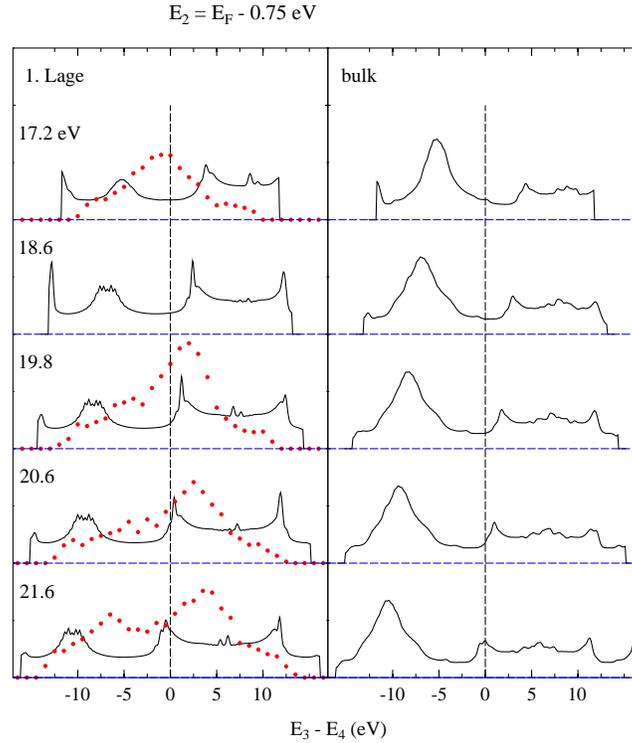


ABBILDUNG 9.21. Zustandsdichte $N(E_3 - E_4)$ für die erste Lage bzw. Kristalllage in Abhängigkeit von der Primärenergie bei $E_F - E_2 = 0,75 \text{ eV}$ im Vergleich mit experimentellen (e,2e)-Intensitäten (•••).

Halbraummethode erklärt werden können, sodass hierfür keine Oberflächenzustände notwendig sind. Zur genaueren Analyse wären aber deutlich besser aufgelöste Experimente nötig.

9.4.2. (e,2e)-Intensitäten. Im folgenden werden (e,2e)-Intensitätsverteilungen aus der Green-Funktionsmethode (Gleichung 7.46) diskutiert und mit entsprechenden Ergebnissen aus der Halbraummethode (Gleichung 7.17) verglichen. Neben den in dem vorhergehenden Kapitel diskutierten Zustandsdichten werden diese durch die drei beteiligten LEED-Zustände, bzw. zeitumgekehrten LEED-Zustände und das Wechselwirkungspotential geformt (Übergangsmatrixelement-Effekte). Wie in Kapitel 9.3.4 gezeigt wurde, haben dabei Beiträge des Coulomb-Potentials, über den atomaren Anteil hinaus, sehr geringen Einfluss auf die Intensitätsverteilung. Die nichtatomaren Anteile des Coulomb-Potentials (Gleichung 6.24) wurden daher in beiden Fällen vernachlässigt.

Abbildung 9.22 zeigt die (e,2e)-Intensitätsverteilung mit Green-Funktionsmethode und der entsprechenden Halbraummethode für eine Primärenergie von $E_1 = 14,6 \text{ eV}$ und senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$. Auffallend bei der Intensitätsverteilung berechnet mit atomarer Green-Funktion $I_{G_a}(E_3, E_4)$ ist das ausgeprägte, aber unstrukturierte Intensitätsmaximum im Bereich von $(E_3; E_4) = (5; 5) \text{ eV}$, das bis etwa 4 eV unterhalb der Fermi-Energie reicht. In der entsprechenden Verteilung, berechnet mit der Interschicht-Green-Funktion $I_{G_1}(E_3, E_4)$,

$$E_1 = 14.6 \text{ eV} \quad \theta_1 = 0^\circ$$

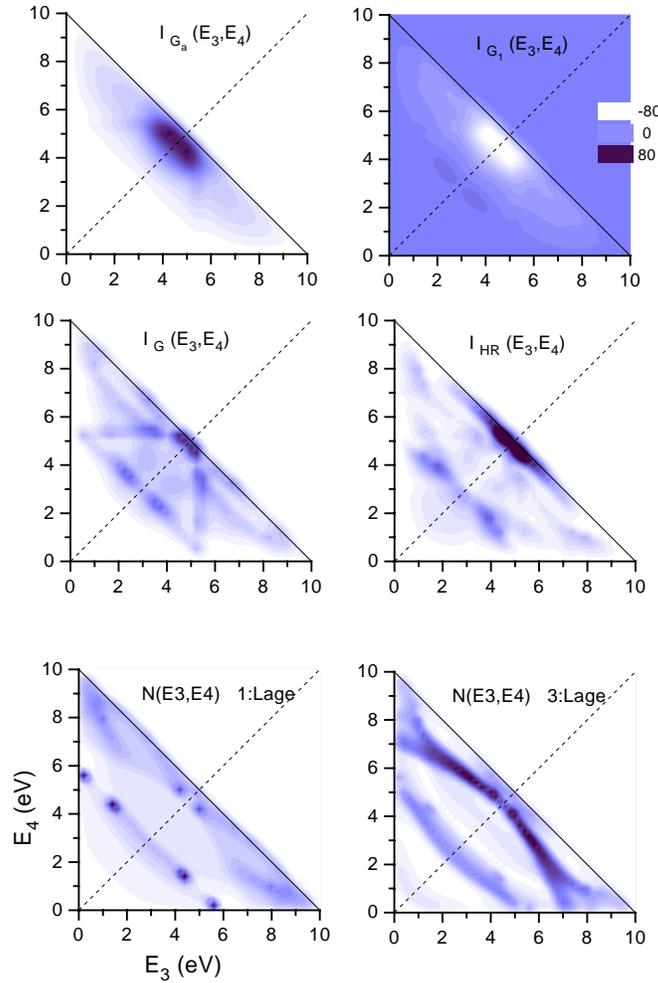


ABBILDUNG 9.22. Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 14,6 \text{ eV}$. $I_{G_a}(E_3, E_4)$: Intensität berechnet mit atomarer Green-Funktion, $I_{G_1}(E_3, E_4)$: mit Interschicht-Green-Funktion, $I_G(E_3, E_4)$: mit gesamter Green-Funktion, $I_{HR}(E_3, E_4)$: mit Halbraumzuständen, $N(E_3, E_4)$: Zustandsdichte.

erkennt man dagegen an gleicher Stelle stark negative Intensitäten (vergl. zugehörige Balkendiagramme). In der Summe $I_G(E_3, E_4)$ heben sich diese Hauptbeiträge fast vollständig auf. Die resultierende Intensitätsverteilung $I_G(E_3, E_4)$ ist deutlich strukturierter als die Teilintensitäten (siehe Diskussion in Kapitel 9.4.1). Erkennbar sind nun auch Strukturen deutlich unterhalb der Fermi-Energie, sodass sich insgesamt eine „schmetterlingsartige“ Struktur ergibt. Diese spiegelt sich prinzipiell in der Intensitätsverteilung aus der Halbraummethode $I_{HR}(E_3, E_4)$ wider. Andererseits zeigen sich eine Reihe individueller Unterschiede, sowohl in der Form, als auch in der Lage der Peaks. So ist der Zentralpeak in $I_{HR}(E_3, E_4)$ deutlich stärker ausgeprägt und erstreckt sich links und rechts um ca. 1,5 eV entlang der Diagonallinie. Ebenso treten die

Maxima etwa 5 eV unterhalb der Fermi-Energie ($(E_3; E_4) = (4; 2)$ eV und $(E_3; E_4) = (2; 4)$ eV) weit deutlicher in Erscheinung. Andererseits zeigt die Green-Funktionsmethode für große Differenzen $E_3 - E_4$ in der Nähe der Fermi-Energie ausgeprägte Intensitäten, die insgesamt eine schleifenförmige Struktur ergeben. Insbesondere findet man zwei Maxima entlang der Diagonalen ($E_2 = E_F$) bei $(E_3; E_4) = (7; 3,5)$ eV und $(E_3; E_4) = (3; 7)$ eV. Der Vergleich mit den Zustandsdichten deutet darauf hin, dass diese Schleifenstruktur Oberflächeneffekten zuzuordnen ist.

Abbildung 9.23 zeigt die entsprechenden Intensitätsverteilungen $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$. Prinzipiell zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei senkrechtem Einfallswinkel. Die nun etwas verschobenen Hauptanteile von $I_{G_a}(E_3, E_4)$ und $I_{G_1}(E_3, E_4)$ heben sich fast vollständig auf und bilden in der Summe eine deutlich anders geformte Gesamtstruktur $I_G(E_3, E_4)$, die sehr gut mit dem entsprechenden Halbraumergebnis übereinstimmt. Ein wesentlicher Unterschied ist das zusätzliche Maximum bei $(E_3; E_4) = (6; 4)$ eV. Dieses lässt sich aus dem Vergleich mit den Zustandsdichten wieder einem Oberflächeneffekt (im Zusammenspiel mit den Matrixelement-Effekten) zuordnen.

Abbildung 9.24 und 9.25 zeigen entsprechende Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für eine Primärenergie von $E_1 = 16,6$ eV. Tendenziell zeigt sich dasselbe Verhalten wie bei $E_1 = 14,6$ eV. Dabei ist auffallend, dass bei streifenden Einfall (Abbildung 9.25) eine Zuordnung zu den Zustandsdichten nur schwer möglich ist, also Matrixelement-Effekte hier also deutlich überwiegen.

Abbildung 9.26 zeigt die Beiträge einzelner Oberflächenlagen zur gesamten Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für eine Primärenergie von $E_1 = 16,6$ eV und senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$. Erkennbar ist, dass der Beitrag der ersten Lage sich deutlich von denen der übrigen Lagen unterscheidet. Auch für die Intensitäten der übrigen Lagen ergeben sich deutlich stärkere Unterschiede, als bei den zugehörigen Zustandsdichten. Da andererseits, wegen des Einflusses des optischen Potentials, die Intensitätsbeiträge aus tieferen Lagen sehr stark gedämpft werden, spielen diese Unterschiede für die Gesamtintensität keine wesentliche Rolle. Anders als bei der Photoemission, bei der üblicherweise bis zu sechzehn Lagen zur Konvergenz nötig sind, reichen für die (e,2e)-Intensitätsverteilung drei bis fünf Lagen aus. Der Vergleich von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode zeigt wieder eine tendenzielle gute Übereinstimmung beider Methoden. Die wesentlichen Strukturen der Intensitätsverteilung finden sich in allen Lagen, mit kleinen individuellen Unterschieden, wieder. Deutlich sind einige unterschiedliche Strukturen in der ersten Lage zu erkennen. So fehlen bei der Green-Funktionmethode die energetisch tiefer liegenden Intensitäten um $(E_3; E_4) = (3,0; 3,0)$ eV. Andererseits findet man eine gute Übereinstimmung beider Methoden für die zweite bis vierte Lage. Charakteristisch für beide Methoden ist, dass die beiden Zentralpeaks mit zunehmender Lage immer weiter auseinanderdriften. Der einzige markante Unterschied ist das Maximum bei $(E_3; E_4) = (2,5; 2,5)$ eV, das mit der Green-Funktionmethode nicht wiedergegeben wird. Im Vergleich mit Abbildung 9.24 erkennt man, dass die gesamte (e,2e)-Struktur hauptsächlich von der ersten Lage geprägt wird. Die (e,2e)-Spektroskopie ist also deutlich oberflächenempfindlicher als die Photoemission. Dies lässt sich anschaulich dadurch verstehen, dass bei der (e,2e)-Streuung drei gedämpfte LEED-Zustände beteiligt sind, bei der Photoemission dagegen nur einer.

In Abbildung 9.27 ist der Einfluss des optischen Potentials auf die (e,2e)-Intensitätsverteilung dargestellt. Das gewählte optische Potential bewirkt vor allem Änderungen der Struktur

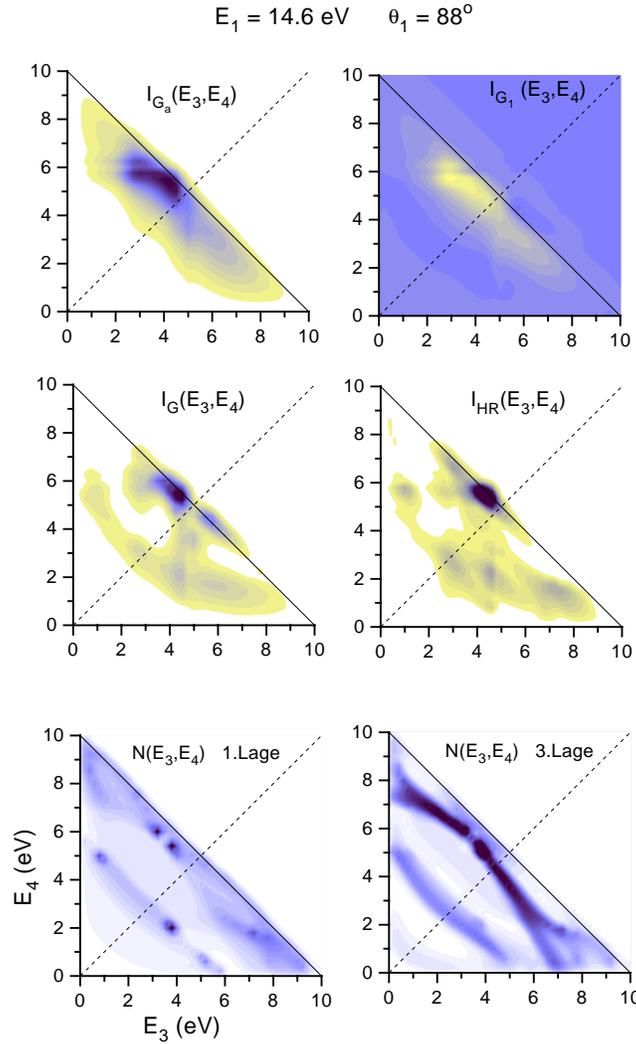


ABBILDUNG 9.23. Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 14,6 \text{ eV}$. $I_{G_a}(E_3, E_4)$: Intensität berechnet mit atomarer Green-Funktion, $I_{G_1}(E_3, E_4)$: mit Interschicht-Green-Funktion, $I_G(E_3, E_4)$: mit gesamter Green-Funktion, $I_{HR}(E_3, E_4)$: mit Halbraumzuständen, $N(E_3, E_4)$: Zustandsdichte.

einige Elektronenvolt unterhalb der Fermi-Energie, wobei allerdings auffällt, dass die bei $V_{O_i} \cong 0$ erhaltenen Intensitäten durch den in b) benutzten Imaginärteil (V_{O_i} bis zu 1 eV) nicht nur verschmiert werden, sondern auch modifizierte Strukturen zeigen. Die Lorentz-Faltung auf die mit $V_{O_i} \cong 0$ berechneten Intensitätsverteilungen I_G und I_{HR} bewirkt dagegen nur eine energieabhängige Glättung der jeweiligen Gesamtstruktur.

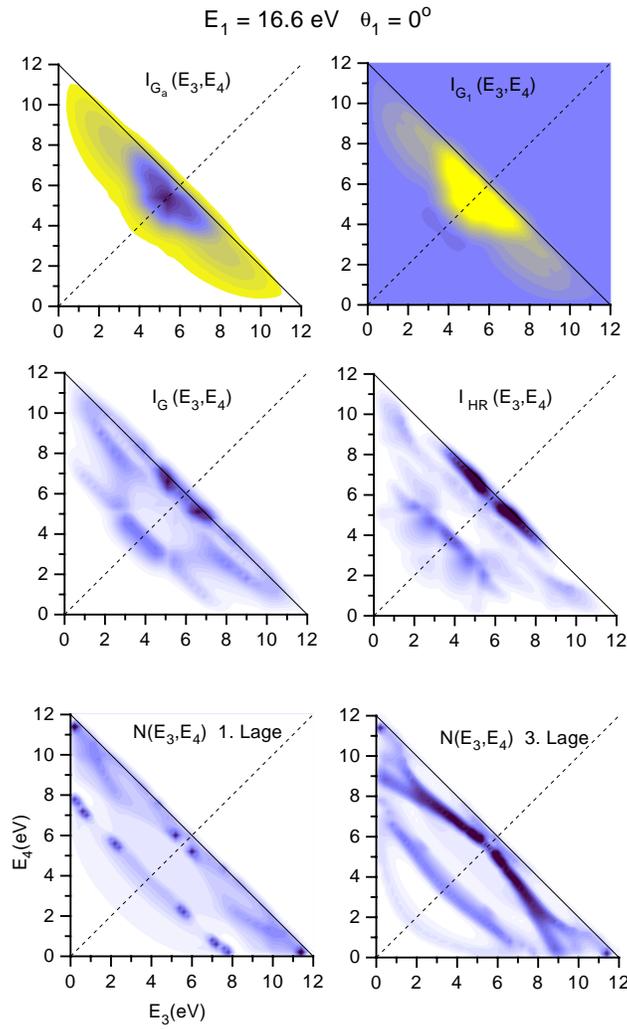


ABBILDUNG 9.24. Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 14,6 \text{ eV}$. $I_{G_a}(E_3, E_4)$: Intensität berechnet mit atomarer Green-Funktion, $I_{G_1}(E_3, E_4)$: mit Interschicht-Green-Funktion, $I_G(E_3, E_4)$: mit gesamter Green-Funktion, $I_{HR}(E_3, E_4)$: mit Halbraumzuständen, $N(E_3, E_4)$: Zustandsdichte.

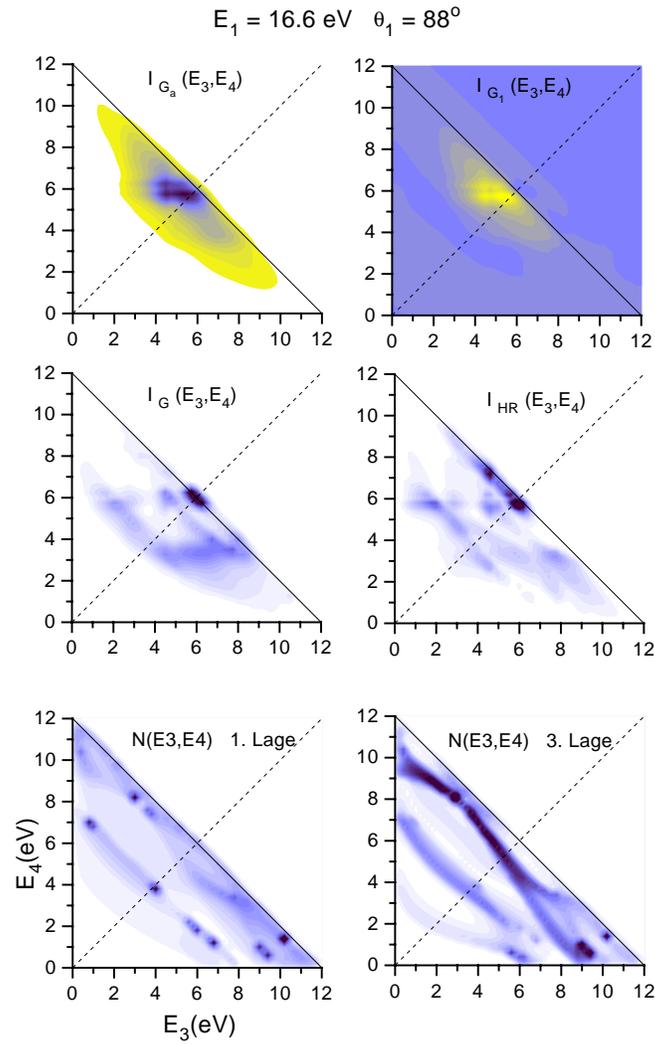


ABBILDUNG 9.25. (e,2e)-Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für streifenden Einfallswinkel $\theta_1 = 88^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 16,6 \text{ eV}$. $I_{G_a}(E_3, E_4)$: Intensität berechnet mit atomarer Green-Funktion, $I_{G_1}(E_3, E_4)$: mit Interschicht-Green-Funktion, $I_G(E_3, E_4)$: mit gesamter Green-Funktion, $I_{HR}(E_3, E_4)$: mit Halbraumzuständen, $N(E_3, E_4)$: Zustandsdichte.

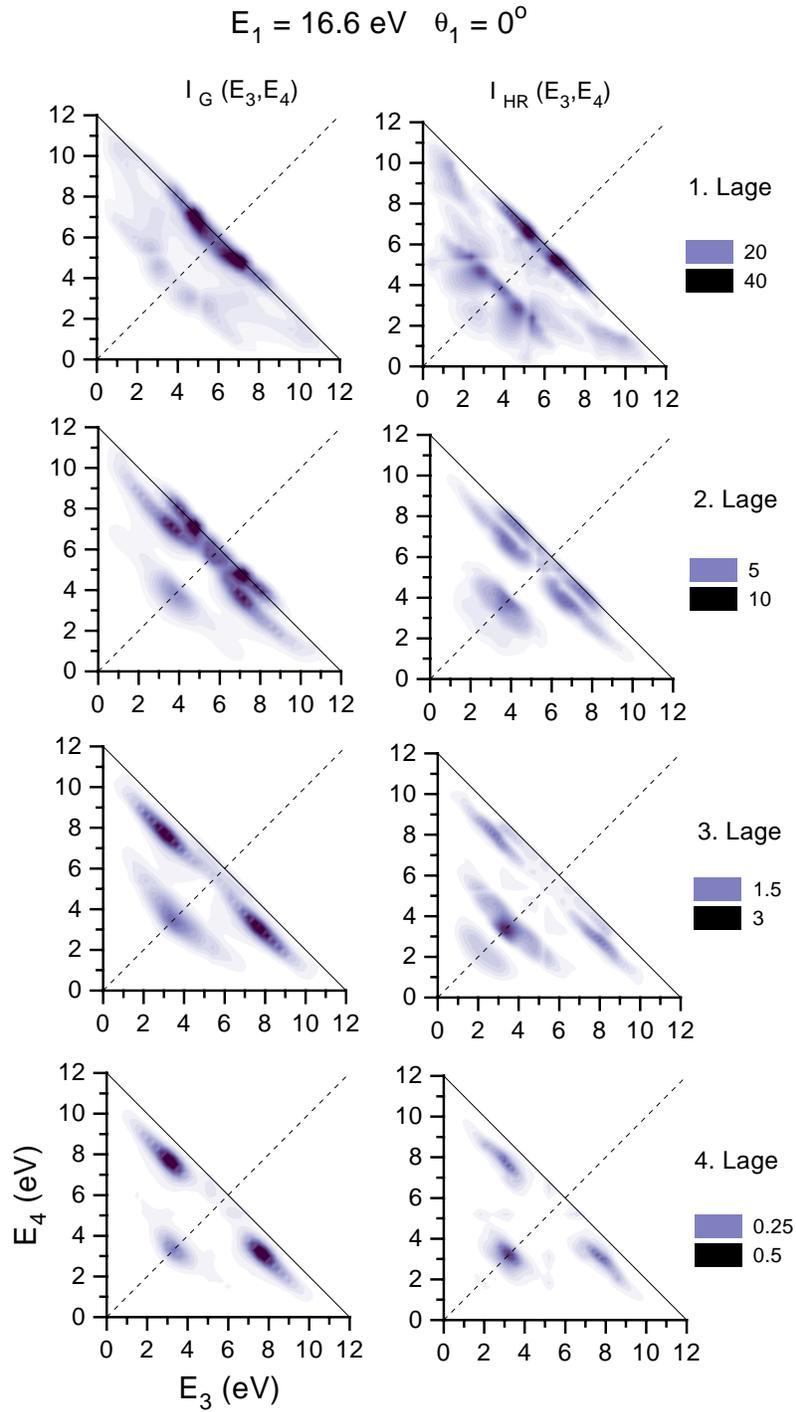


ABBILDUNG 9.26. Lagenabhängige (e,2e)-Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 16,6 \text{ eV}$. $I_G(E_3, E_4)$: Intensität berechnet mit gesamter Green-Funktion, $I_{HR}(E_3, E_4)$: mit Halbraumzuständen.

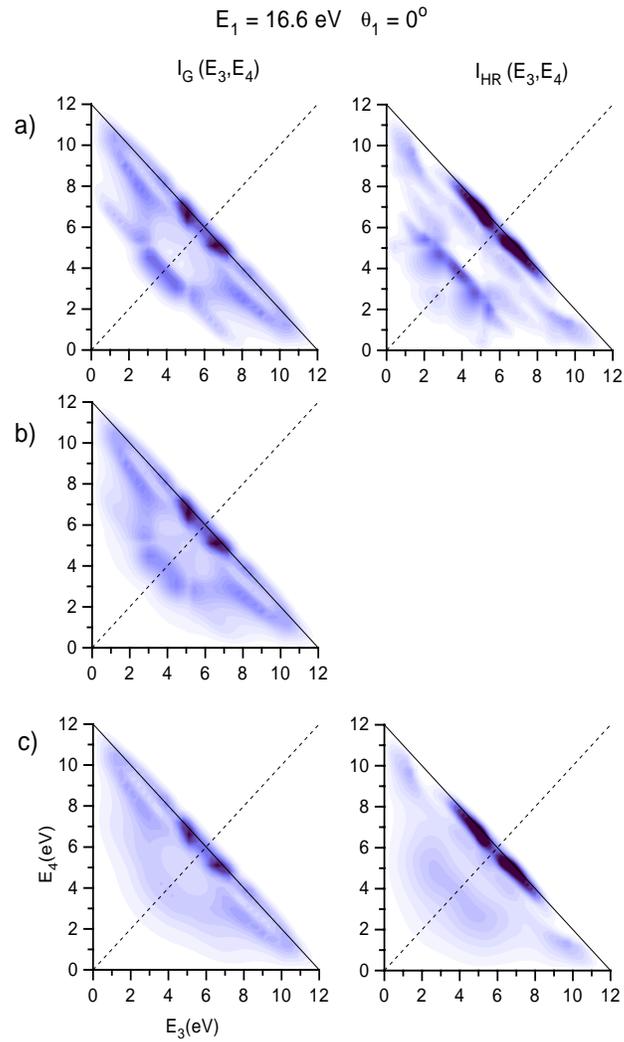


ABBILDUNG 9.27. Einfluss des optischen Potentials auf die (e,2e)-Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für senkrechten Einfallswinkel $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergie von $E_1 = 16,6 \text{ eV}$. Linke Bildhälfte: Green-Funktionsmethode $I_G(E_3, E_4)$, rechte Bildhälfte: Halbraummethode $I_{HR}(E_3, E_4)$. a) $V_{O_i} \cong 0$, b) mit Gleichung 9.4, $E_0 = 1 \text{ eV}$, $a = 4 \text{ eV}$, c) mit Lorentz-Faltung (Gleichung 9.7).

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde auf der Grundlage des Schicht-KKR-Formalismus ein theoretisches Modell zur Beschreibung der $(e,2e)$ -Streuung von niederenergetischen Elektronen an Festkörperoberflächen formuliert, wobei die zugehörigen Intensitätsausdrücke aus einem „Goldene Regel“ Formalismus abgeleitet wurden. Bei dem $(e,2e)$ -Prozess wird der Energieverlust des Primärelektrons durch die Coulomb-Wechselwirkung auf ein Kristallelektron übertragen, das ebenfalls den Kristall verlassen kann. Hierbei lassen sich die beteiligten Ein-elektronenzustände für das Primärelektron und für die beiden auslaufenden Elektronen durch LEED- bzw. zeitumgekehrte LEED-Zustände beschreiben, in denen Einflüsse der Vielfachstreuungen an den Kristalllagen enthalten sind.

Zur Beschreibung des am Streuprozess beteiligten Kristallzustandes wurden zwei verschiedene Methoden gewählt: In der KKR-Bloch-Wellenmethode wird der gebundene Kristallzustand durch Bloch-Wellenfunktionen beschrieben, die in Wellenfunktionen für den Halbraum umentwickelt werden. Da diese Zustände stationär sind, können Effekte einer endlichen Lochlebensdauer nicht direkt berücksichtigt werden. Außerdem lassen sich Oberflächenzustände hiermit nur sehr schwer lokalisieren. Diese Probleme lassen sich durch eine dynamische Beschreibung des Kristallzustandes mit Hilfe einer Einteilchen-Green-Funktion umgehen.

Das den $(e,2e)$ -Prozess bestimmende Wechselwirkungspotential wird von den nicht direkt am Prozess beteiligten Kristallelektronen modifiziert, insbesondere gedämpft. Dieser Einfluss wird näherungsweise durch einen Thomas-Fermi-Ansatz, der als Parameter die Abschirmlänge enthält, beschrieben. Der resultierende Potentialausdruck wurde zur numerischen Auswertung in einer der Green-Funktion entsprechenden Form umentwickelt. Dabei zeigt sich, dass, aufgrund der Abschirmung, im wesentlichen der inneratomare Anteil zur Intensität beiträgt. Die Abschirmlänge hat zwar einen deutlichen Einfluss auf die Stärke der Intensitäten, verändert aber die relativen Strukturen kaum.

Am Beispiel einer Wolfram W(001)-Oberfläche wurden die $(e,2e)$ -Intensitätsverteilungen für verschiedene Primärenergien für senkrechten und streifenden Einfall des Primärelektrons berechnet und die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen. Unter Berücksichtigung der experimentellen Auflösung bzgl. des Ausfallwinkels und der Primärenergien ergaben sich für niedrige Primärenergien sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment. Für Primärenergien über 20 eV findet man im Experiment zusätzliche Strukturen, die sich nicht durch einen einfachen $(e,2e)$ -Prozess erklären lassen. Eine Analyse der theoretischen Ergebnisse bzgl. der Streuanteile zeigte, dass elastische Reflexionen im Kristall entscheidend zur Intensitätsstruktur beitragen. Aus Berechnungen lagenabhängiger Zustandsdichten mit der Green-Funktionmethode zeigt sich weiter, dass die $(e,2e)$ -Intensitätsverteilung sehr oberflächenempfindlich reagiert. Insbesondere wurden mögliche Oberflächenzustände im $(e,2e)$ -Spektrum untersucht. Vergleiche mit dem Experiment sind zur Zeit, aufgrund der Auflösung vorliegender

Daten, noch nicht zufriedenstellend möglich. Im Vergleich von Green-Funktionsmethode mit der Halbraummethode zeigen sich noch charakteristische Unterschiede, insbesondere für Intensitätsbeiträge aus der ersten Lage. Eine Ursache hierfür ist die verbesserte Einbeziehung von Oberflächenzuständen in der Green-Funktionsmethode, bei der andererseits, aufgrund des deutlich höheren Rechenzeitbedarfs, die Ergebnisse bzgl. der Drehimpulsentwicklung noch nicht zufriedenstellend konvergiert sind.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss des Spins des einfallenden Primärelektrons und der emittierten Elektronen sowie der Spinrichtung des Primärelektrons auf die Intensitätsverteilung (Spin-Asymmetrie durch Spin-Bahn-Kopplung) nicht näher untersucht. Die Spinabhängigkeit der Intensitätsverteilungen könnte weitere wertvolle Informationen über die elektronische Struktur in der Nähe der Oberfläche liefern. Lohnende Systeme für weitere Untersuchungen wären daher magnetische Materialien, in denen die Spinabhängigkeit der emittierten Elektronen eine große Rolle spielt. Im gegenwärtigen Formalismus geht das Wechselwirkungspotential nur in der Berechnung der Übergangsmatrixelemente ein. Im Allgemeinen werden auch nach dem $(e,2e)$ -Streuprozess die beiden auslaufenden Elektronen von der gegenseitigen Coulomb-Wechselwirkung beeinflusst. Da in den untersuchten Geometrien die auslaufenden Elektronen unter einem festen aber verhältnismäßig großen Winkel (80°) auseinanderlaufen, spielt dieser Effekt eine geringere Rolle. Andererseits könnte dieser Einfluss sehr groß werden, falls die auslaufenden Elektronen annähernd gleiche Richtung und vergleichbare Energien haben. Erste Untersuchungen hierzu wurden in [108] veröffentlicht.

Insgesamt zeigt sich, dass das $(e,2e)$ -Spektrum im Wesentlichen von den Eigenschaften der obersten Atomlagen der Kristalloberfläche bestimmt werden. Um aber genauere Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und speziell auf die dielektrischen Funktion ziehen zu können, ist eine bessere experimentelle Auflösung der Intensitätsverteilungen sowie eine angemessene Erweiterung der Theorie wünschenswert.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Feder, Hrsg. *Polarized electrons in surface physics*. Advanced Series in Surface Science. World Scientific, Singapore, 1985.
- [2] J. Kirschner. *Polarized Electrons at Surfaces*, volume 106 of *Springer tracts in modern Physics*. Springer, Berlin, 1985.
- [3] H. Hopster. Surf. Rev. Lett. **1** (1994), 89.
- [4] M. P. Gokhale and D. L. Mills. Phys. Rev. B **49** (1994), 3880.
- [5] H. Gollisch, D. Meinert, Y. Xiao and R. Feder. Sol. State Commun. **102** (1997), 317.
- [6] S. A. Cannay, M. Vos, A. S. Kheifets, N. Clisby, I. E. McCarthy, and E. Weigold. J. Phys.: Condens. Matt. **9** (1997), 1931.
- [7] M. Vos, Z. Fang, A. Canney S. A.S. Kheifets, E. McCarthy I. and E. Weigold. Phys. Rev. B **56** (1997), 963.
- [8] R. Feder, H. Gollisch, D. Meinert, T. Scheunemann, O. M. Artamonov, S. N. Samarin, and J. Kirschner. Phys. Rev. B **58** (1998), 16418.
- [9] J. Berakdar and M. P. Das. Physical Review A **56** (1997), 1403.
- [10] A. S. Kheifets, S. Iacobucci, A. Ruocco, R. Camilloni, and G. Stefani. Phys. Rev. B **57** (1998), 7380.
- [11] J. Kirschner, O. M. Artamonov, and A. N. Terekhov. Phys. Rev. Lett. **69** (1992), 1711.
- [12] O. M. Artamonov, M. Bode, and J. Kirschner. Surf. Sci. **307** (1994), 912.
- [13] O. M. Artamonov, S. N. Samarin, and J. Kirschner. Phys. Rev. B **51** (1995), 2491.
- [14] S. Iacobucci, L. Marassi, R. Camilloni, S. Nannarone, and G. Stefani. Phys. Rev. B **51** (1995), 10525.
- [15] G. Stefani. Canadian Journal of Physics **74** (1995), 10525.
- [16] J. Kirschner, O. M. Artamonov, and S. N. Samarin. Phys. Rev. Lett. **75** (1995), 2424.
- [17] W. Kohn and N. Rostoker. Phys. Rev. **94** (1954), 1111.
- [18] J. Korringa. Physica **13** (1947), 392.
- [19] E. Tamura. (1991). private Mitteilung.
- [20] E. K. U. Gross and E. Runge. *Vielteilchentheorie*. Teubner, Stuttgart, 1986.
- [21] A. L. Fetter and J. D. Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill, New York, 1971.
- [22] D. W. Walker. J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **7** (1974), 97.
- [23] A. M. Bincer. Phys. Rev. **107** (1957), 1434.
- [24] H. Kleinpoppen. Physical Review A **3** (1971), 2015.
- [25] J. Kessler. *Polarized Electrons*, volume 1 of *Springer Series on Atoms and Plasmas*. Springer, Berlin, second edition, 1985.
- [26] R. Feder and J. Henk. Magnetic dichroism and spin polarization in angle-resolved photoemission. In H. Ebert and G. Schütz, Hrsg., *Spin-Orbit Influenced Spectroscopies of Magnetic Solids*, number 466 in Lecture Notes in Physics, page 85. Springer, Berlin, 1996.
- [27] S. Lundqvist and N. H. March, Hrsg. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum Press, New York, 1983.
- [28] A. K. Rajagopal. Advanced of Chemical Physics **41** (1980), 59.
- [29] O. K. Anderson. Phys. Rev. B **2** (1970), 883.
- [30] H. L. Skriver. *The LMTO-Method*. Springer, Berlin, 1984.
- [31] A. J. Freeman. J. Magn. Mater. **35** (1983), 31.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey. Comp. Phys. Commun. **59** (1990), 399.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz. *WIEN97*. Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Wien, 1999.
- [34] L. Hedin and B. I. Lundqvist. Sol. State Phys. **23** (1969), 1.

- [35] J. B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. Academic Press, London, 1974.
- [36] J. F. L. Hopkinson, J. B. Pendry, and D. J. Titterton. *Comp. Phys. Commun.* **19** (1980), 69.
- [37] R. H. Williams, G. P. Srivastava, and I. T. McGovern. *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980), 1357.
- [38] R. Feder. *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **14** (1981), 2049.
- [39] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C. M. Chan. *Low-energy electron diffraction*. Springer, Berlin, 1986.
- [40] B. Ackermann. Dissertation, Universität Duisburg, 1985.
- [41] E. Tamura and R. Feder. *Sol. State Commun.* **70** (1989), 205.
- [42] A. R. Williams and U. von Barth. In S. Lundqvist and N. H. March, Hrsg., *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum, New York, 1983.
- [43] E. M. Rose. *Relativistische Elektronentheorie. 2 Bände*. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1971.
- [44] I. P. Grant. *Proceedings of Royal Society A* **262** (1961), 555.
- [45] E. Tamura. *Phys. Rev. B* **45** (1992), 3271.
- [46] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams. *Calculated Electronic Properties of Metals*. Pergamon Press, New York, 1978.
- [47] J. W. Krewer. Dissertation, Universität Duisburg, 1990.
- [48] B. Segall. *Phys. Rev.* **105** (1957), 108.
- [49] K. Kambe. *Zeitschrift für Physik A* **22** (1967), 322.
- [50] K. Kambe. *Zeitschrift für Physik A* **22** (1967), 422.
- [51] E. G. McRae and C. W. Caldwell. *Surf. Sci.* **57** (1976), 77.
- [52] E. Tamura and R. Feder. *Sol. State Commun.* **58** (1986), 729.
- [53] E. Tamura. (1989). private Mitteilung.
- [54] W. L. Schaich and N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. B* **3** (1971), 2452.
- [55] H. Bross. *Zeitschrift für Physik B* **28** (1977), 173.
- [56] P. M. Morse and H. Feshbach. *Methods of Theoretical Physics*, volume I. McGraw Hill, New York, 1953.
- [57] S. V. Halilov, J. Henk, T. Scheunemann, and R. Feder. *Phys. Rev. B* **52** (1995), 14 235.
- [58] R. O. Jones, P. J. Jennings and O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **29** (1984), 6474–6480.
- [59] R. O. Jones and P. J. Jennings. *Surf. Sci. Rep.* **9** (1988), 165.
- [60] R. O. Jones, P. J. Jennings and M. Weinert. *Phys. Rev. B* **37** (1988), 6113.
- [61] E. Tamura and R. Feder. *Zeitschrift für Physik B* **81** (1990), 425.
- [62] J. Henk. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1991.
- [63] A. P. Shen. *Phys. Rev. B* **9** (1974), 1328.
- [64] R. Feder, F. Rosicky, and B. Ackermann. *Zeitschrift für Physik B* **52** (1983), 31.
- [65] P. Weinberger, Hrsg. *Electron Scattering Theory of Ordered and Disordered Matter*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [66] S. V. Halilov, E. Tamura, H. Gollisch, D. Meinert, and R. Feder. *J. Phys.: Condens. Matt.* **5** (1993), 3859.
- [67] E. Tamura and R. Feder. *Sol. State Commun.* **79** (1991), 989.
- [68] T. Inui, Y. Tanabe, and Y. Onodera. *Group Theory and Its Applications in Physics*, volume 78 of *Springer Series in Solid State Sciences*. Springer, Berlin, first edition, 1990.
- [69] R. Feder, F. Rosicky, and B. Ackermann. *Zeitschrift für Physik B* **53**, 144.
- [70] J. B. Pendry. *Surf. Sci.* **57** (1976), 679.
- [71] A. J. Layzer. *Phys. Rev.* **192** (1963), 897.
- [72] R. A. Craig. *Annals of Physics* **64** (1971), 149.
- [73] E. N. Economou. *Green's Functions in Quantum Physics*. Solid-State Sciences. Springer-Verlag, Berlin, second edition, 1990.
- [74] R. G. Newton. *Scattering Theory of Waves and Particles*. Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [75] K. Kambe and M. Scheffler. *Surf. Sci.* **89** (1979), 262.
- [76] F. Maca and M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **38** (1985), 403.
- [77] E. Tamura. In W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. L. Weaver, Hrsg., *Applications of Multiple Scattering Theory to Materials Science*, volume 253, page 347. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1992.
- [78] T. Scheunemann, S. V. Halilov, J. Henk, and R. Feder. *Sol. State Commun.* **91** (1994), 487.
- [79] K. Elk and W. Gasser. *Die Methode der Greenschen Funktionen in der Festkörperphysik*. Akademie, Berlin, 1979.
- [80] S. Takada. *Progress of Theoretical Physics* **36** (1966), 224.

- [81] B. Ackermann and R. Feder. *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **18** (1985), 1093.
- [82] P. J. Feibelman and D. E. Eastman. *Phys. Rev. B* **10** (1974), 4932.
- [83] J. Czerwonko. *Physics Letters A* **164** (1992), 349.
- [84] Y. Xiao, H. Gollisch, N. Yier, and R. Feder. *Sol. State Commun.* **99** (1996), 283.
- [85] H. Gollisch, D. Meinert, E. Tamura, and R. Feder. *Sol. State Commun.* **82** (1992), 197.
- [86] G. D. Carse and D. W. Walker. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **6** (1973), 2529.
- [87] D. Pines and P. H. Nozières. *The Theory of Quantum Liquids*, volume 1. Benjamin, New York, 1966.
- [88] S. Doniach and E. H. Sondheimer. *Green's Functions for Solid State Physicists*. Benjamin, Massachusetts, 1974.
- [89] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders International Editions, London, 1976.
- [90] B. Ackermann and R. Feder. *Sol. State Commun.* **54** (1985), 1077.
- [91] E. Tamura, W. Piepke, and R. Feder. *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 934.
- [92] E. Tamura, R. Feder, B. Schmiedeskamp, and U. Heinzmann. *Zeitschrift für Physik B* **77** (1989), 129.
- [93] R. Hora and M. Scheffler. *Phys. Rev. B* **29** (1984), 692.
- [94] D. D. Koelling. *Phys. Rev.* **188** (1969), 1049.
- [95] V. Heine. *Proceedings of the Physical Society* **81** (1963), 300.
- [96] C. J. Bocchetta, E. Tossatti, and S. Yin. *Zeitschrift für Physik B* **67** (1987), 89.
- [97] H. J. Herlt, R. Feder, G. Meister, and E. G. Bauer. *Sol. State Commun.* **38** (1981), 973.
- [98] E. G. McRae, G. C. Wang D.T Pierce, and R. J. Celotta. *Phys. Rev. B* **24** (1981), 4230.
- [99] J. M. Baribeau, J. Lopez, and J. C. Le Bosse. *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **18** (1985), 3083.
- [100] J. M. Baribeau, J. D. Carette, P. J. Jennings, and R. O. Jones. *Phys. Rev. B* **32** (1985), 6131.
- [101] N. E. Christensen and B. Feuerbach. *Phys. Rev. B* **10** (1983), 2394.
- [102] R. Feder and K. Sturm. *Phys. Rev. B* **12** (1975), 537.
- [103] D. Rebenstorff, H. Ibach, and J. Kirschner. *Sol. State Commun.* **56** (1985), 885.
- [104] O. M. Artamonov, S. N. Samarin, and J. Kirschner. *Appl. Phys. A* **65** (1997), 535.
- [105] O. M. Artamonov. (1998). private Mitteilung.
- [106] S. Weng, E. W. Plummer, and T. Gustafsson. *Phys. Rev. B* **18** (1978), 1718.
- [107] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B* **26** (1982), 4571.
- [108] J. Berakdar, H. Gollisch, and R. Feder. *Sol. State Commun.* **112** (1999), 587.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Experimenteller Aufbau des Koinzidenzexperimentes.	8
2.2	Darstellung der experimentellen zweidimensionalen Intensitätsverteilung $I(T_1, T_2)$ bzw. $I(E_3, E_4)$.	9
2.3	Schematische Darstellung des (e,2e)-Prozesses.	13
8.1	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ in Freiteilchen-Näherung.	77
9.1	LEED-Intensitäten des (00)-Strahls von W(001) bei $\theta = 0^\circ$. Vergleich von Experiment und Theorie.	80
9.2	Spingemittelte LEED-Intensitäten des (00)-Strahls von W(001). Vergleich von Experiment und Theorie.	81
9.3	Volumenbandstruktur und Zustandsdichte von W(001).	83
9.4	Zweidimensionale Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 17,2$ eV sowie $\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$	84
9.5	Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 17,2$ eV sowie $\theta_3 = \theta_4 = 40^\circ$.	86
9.6	Schematische Darstellung der beim (e,2e)-Übergang beteiligten möglichen Teilprozesse	87
9.7	Einfluss der Abschirmlänge ℓ_{TF} auf die Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$.	89
9.8	Abhängigkeit der Intensität von der Drehimpulsentwicklung für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 24,6$ eV.	90
9.9	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 17,2$ eV mit/ohne Lochlebensdauer sowie Winkel- und Energiebeiträge.	91
9.10	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Vergleich von Theorie und Experiment	93
9.11	Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 .	94
9.12	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 88^\circ$ und $E_1 = 17,2$ eV sowie mit/ohne Lochlebensdauer und Winkel- und Energiebeiträge.	95

9.13	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 88^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 . Vergleich von Theorie und Experiment.	96
9.14	Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ für $\theta_1 = 88^\circ$ und verschiedene Primärenergien E_1 .	98
9.15	Diagonalschnitte $I(E_3 - E_4)$ für $\theta_1 = 88^\circ$ und Primärenergien $E_1 = 16,1$ eV.	99
9.16	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ mit Berücksichtigung der gesamten Coulomb-Potentialanteile für $\theta_1 = 0^\circ$ und einer Primärenergien $E_1 = 14,6$ eV.	100
9.17	Lagenabhängige Zustandsdichte der Green-Funktion für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 16,6$ eV.	102
9.18	Anteile der Zustandsdichte $N(E_3 - E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 16,6$ eV	103
9.19	Einfluss des Imaginärteils des optischen Potentials auf die Zustandsdichte für $\theta_1 = 0^\circ$ und $E_1 = 16,6$ eV.	105
9.20	Abhängigkeit der partiellen Zustandsdichten von der Oberflächenbarriere.	107
9.21	Zustandsdichte $N(E_3 - E_4)$ in Abhängigkeit der Primärenergie.	108
9.22	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 14,6$ eV von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.	109
9.23	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 88^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 14,6$ eV von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.	111
9.24	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,6$ eV von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.	112
9.25	Intensitätsverteilung $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 88^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,6$ eV von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.	113
9.26	Lagenabhängigkeit von $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,6$ eV von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.	114
9.27	Einfluss des optischen Potentials auf $I(E_3, E_4)$ für $\theta_1 = 0^\circ$ und Primärenergie $E_1 = 16,6$ eV von Green-Funktionsmethode und Halbraummethode.	115

Tabellenverzeichnis

1	Anzahl n der Schleifendurchläufe in Abhängigkeit von l_{\max} .	104
---	---	-----

Danksagung

Mein besonderen Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Feder, zum einen für die interessante Themenstellung, zum anderen für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In ganz besonderer Weise bin ich Herrn Dr. H. Gollisch zu Dank verpflichtet. Ohne seine unermüdliche Bereitschaft zum Austausch, sein Engagement und seine Hilfe wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Seine Kritik und seine Anregungen waren hilfreich und fordernd zu gleich. Unsere Zusammenarbeit wird mir in guter Erinnerung bleiben.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. E. Tamura, der mir einige seiner FORTRAN-Programmpakete zur Verfügung gestellt hat und wesentliche Anregungen und Tips zum Green-Funktionsformalismus gab.

Genauso hilfreich und wichtig waren die Diskussionen mit Herrn Dr. S. Halilov und Herrn Dr. J. Henk.

Mein besonderer Dank gilt darüber hinaus Herrn Dipl. Phys. T. Scheunemann für seine hilfreiche Beratung in allen Fragen, die die elektronische Datenverarbeitung betrafen. Seine Unterstützung und seine Tips zu numerischen Problemen haben ebenfalls sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt auch der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J. Kirschner, insbesondere den Herren Prof. Dr. O. M. Artamonov und Dr. S. N. Samarin am Max-Planck-Institut für Mikrophysik in Halle, die mir Ihre experimentellen Ergebnisse zur Verfügung gestellt haben.

Den anderen Mitgliedern des Institutes danke ich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung.

Diese Arbeit wurde unter Benutzung des Makropakets $\mathcal{A}\mathcal{M}\mathcal{S}$ - \LaTeX zum Satzsystem \TeX erstellt.