

**Berechnung von relativistischen  
Wirkungsquerschnitten im Rahmen des  
Zentralfeldmodells für Anwendungen in der  
Elektronenenergieverlustspektroskopie**

**Frank Pokroppa**

**Diplomarbeit im Fach Physik  
Physikalisches Institut der  
Westfälischen Wilhelms-Universität Münster  
Mai 1999**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie der relativistischen Wirkungsquerschnitte</b>	<b>3</b>
2.1	Voraussetzungen	6
2.2	Dipolnäherung	10
<b>3</b>	<b>Analytische Auswertung des relativistischen Wirkungsquerschnitts mit Darwin-Wellenfunktionen</b>	<b>14</b>
3.1	Die Matrixelemente	16
3.2	Vergleich mit der Dipolnäherung	22
3.3	Wirkungsquerschnitte für K-Schalenionisation	23
<b>4</b>	<b>Durchführung der relativistischen Rechnungen</b>	<b>25</b>
4.1	Wirkungsquerschnitte in atomaren Einheiten	26
4.2	Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte der K-Schalenionisation	29
4.3	Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte der L-Schalenionisation	36

<b>5 Zusammenfassung</b>	<b>42</b>
<b>A Relativistische Wirkungsquerschnitte mit Darwin-Wellenfunktionen für beliebige Schalen</b>	<b>44</b>
<b>B Spezielle 3j-Symbole</b>	<b>48</b>
<b>C Relativistische Wirkungsquerschnitte mit Dirac-Wellenfunktionen</b>	<b>49</b>
C.1 Die Dirac-Wellenfunktionen für ein Zentralpotential . . . . .	50
C.2 Das relativistische Matrixelement . . . . .	51
C.3 Vollrelativistische Wirkungsquerschnitte . . . . .	55

# Kapitel 1

## Einleitung

Eine Anwendung der energiefilternden Transmissionselektronenmikroskopie besteht in der Aufzeichnung von Energieverlustspektren. Heute gibt es zahlreiche Transmissionselektronenmikroskope, die mit sehr großen Beschleunigungsspannungen ( $\geq 200\text{kV}$ ) arbeiten. Für Beschleunigungsspannungen dieser Größenordnung lassen sich relativistische Effekte nicht vernachlässigen. Von Bedeutung sind vor allem die magnetische Wechselwirkung zwischen den einfallenden und den Atomelektronen sowie die Verzögerung der Wechselwirkung aufgrund der endlich großen Lichtgeschwindigkeit (Retardierungseffekt).

Zur quantitativen Analyse dünner Präparate mittels Energieverlustspektren werden Wirkungsquerschnitte benötigt. In der vorliegenden Arbeit sollen Wirkungsquerschnitte unter Berücksichtigung der relativistischen Effekte berechnet werden. Daher wird der Wirkungsquerschnitt, so wie er sich im vollrelativistischen Propagatormodell in erster Näherung herleiten lässt, zugrunde gelegt. Für die Auswertung des Wirkungsquerschnitts braucht man den Anfangs- und den Endzustand des Atomelektrons, welches durch die Wechselwirkung mit dem einfallenden Elektron angeregt wird. Zur Berechnung der Atomwellenfunktionen werden in der Elektronenenergieverlustspektroskopie das Wasserstoffmodell und das Zentralfeldmodell herangezogen.

Relativistische Wirkungsquerschnitte sind bisher nur mit dem Wasserstoffmodell berechnet worden (vgl. [10, 11]). Dieses Modell kann mit hinreichender Genauigkeit jedoch nur im Fall der K-Schalenionisation angewandt werden. Einer solchen Einschränkung unterliegt das Zentraffeldmodell nicht. Die vorliegende Arbeit macht es sich zur Aufgabe, relativistische Wirkungsquerschnitte für K- und L-Schalenionisation auf der Grundlage des Zentraffeldmodells zu berechnen.

Kapitel 2 befaßt sich mit den theoretischen Grundlagen zum relativistischen Wirkungsquerschnitt. In Kapitel 3 wird ein Ausdruck für den relativistischen Wirkungsquerschnitt unter Verwendung von Darwin-Wellenfunktionen im Rahmen des Zentraffeldmodells hergeleitet. Dieser Ausdruck wird in Kapitel 4 für K- und L-Schalenionisation numerisch ausgewertet. Schließlich werden in Kapitel 5 die Ergebnisse zusammengefaßt und diskutiert.

## Kapitel 2

# Theorie der relativistischen Wirkungsquerschnitte

Elektronenenergieverlustspektroskopie kann in einem mit einem Energiefilter ausgestatteten Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt werden. Dabei wird ein kleiner Probenbereich mit schnellen Elektronen bestrahlt. Detektiert und in einem Spektrum aufgetragen wird die Intensität der transmittierten Elektronen in Abhängigkeit vom Energieverlust des einfallenden Elektrons. Das charakteristische Aussehen eines solchen Energieverlustspektrums, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist, beruht auf den Wechselwirkungsprozessen der einfallenden Elektronen mit den Atomen der zu untersuchenden Probe.

Der „Zero-Loss-Peak“ entsteht durch die ungestreuten und die elastisch gestreuten Elektronen. Aufgrund der endlichen Energieauflösung des Elektronenmikroskops, die durch die Energieverbreiterung des Elektronenstrahls und die Energieauflösung von Filter und Detektor zustande kommt, ergibt sich eine Verbreiterung dieses Peaks. Im Bereich bis zu Energieverlusten von ca. 50 eV sind Strukturen zu beobachten, die auf Plasmonen- und Interbandanregungen in der Probe zurückzuführen sind.

Für die qualitative und quantitative Analyse eines Energieverlustspektrums sind vor allem die Ionisationskanten, anhand derer man eine Elementanalyse durchführen kann, interessant. Ionisationskanten beruhen auf der unelastischen Streuung der Primärelektronen und entstehen durch die Ionisation innerer Schalen der Probenatome. Solche Ionisationskanten finden sich in einem Energieverlustspektrum bei Energieverlusten der eingestrahlten Elektronen, die größer als die Plasmaverlustenergien sind. Im Spektrum können unterschiedliche Kantenformen auftreten, die auf den spezifischen Energiezuständen der Atome der Elemente beruhen. Die Abbildung 2.1 zeigt einige K-Kanten, die ein typisches Sägezahnprofil, welches am Kantenbeginn scharf ansteigt und dann langsam abfällt, aufweisen.

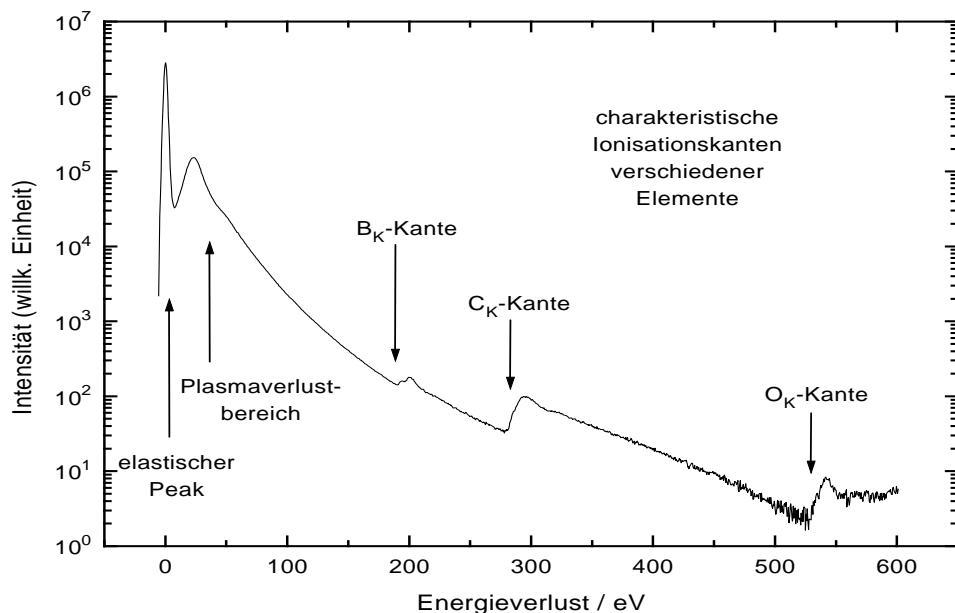


Abbildung 2.1: Typisches Elektronenenergieverlustspektrum mit Zero-Loss-Peak, Plasmonenstruktur und dem sich anschließenden Energiebereich der charakteristischen Innerschalenverluste.

Aus der Struktur der Kante lassen sich in der qualitativen Analyse Erkenntnisse über die auftretenden Bindungszustände und die Festkörperstruktur der beteiligten Elemente gewinnen. Die quantitative Analyse hat die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung des durchstrahlten Proben-

bereichs zum Ziel. Dazu werden Wirkungsquerschnitte, die die quantitative Beschreibung der unelastischen Streuprozesse ermöglichen, benötigt. Besteht die Probe aus den zwei Elementen A und B, dann gilt für das Konzentrationsverhältnis dieser beiden Elemente in einer dünnen Probe

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\beta, \Delta_A)}{I_B(\beta, \Delta_B)} \frac{\sigma_B(\beta, \Delta_B)}{\sigma_A(\beta, \Delta_A)}. \quad (2.1)$$

Dabei stehen  $N_A$  und  $N_B$  jeweils für die Anzahl der Atome der Elemente A und B, die zum Spektrum beitragen,  $I_A(\beta, \Delta_A)$  und  $I_B(\beta, \Delta_B)$  sind die über die Energiefenster  $\Delta_A$  und  $\Delta_B$  integrierten Intensitäten der Elemente A und B.  $\beta$  bezeichnet den Spektrometer-Akzeptanzwinkel. Schließlich sind  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$  die partiellen Wirkungsquerschnitte von Element A und B.

Der partielle Wirkungsquerschnitt  $\sigma(\beta, \Delta)$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron einen Energieverlust im Fenster  $\Delta$  erleidet und in einen Winkel kleiner als  $\beta$  gestreut wird. Er hat die Dimension einer Fläche und ergibt sich aus dem zweifach differentiellen Wirkungsquerschnitt durch Integration über Energiefenster und Spektrometer-Akzeptanzwinkel

$$\sigma(\beta, \Delta) = \int_{E_k}^{E_k + \Delta} d(\Delta E) \int_0^\beta d\Omega \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega \, d(\Delta E)} \right). \quad (2.2)$$

Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega \, d(\Delta E)}$  drückt die Wahrscheinlichkeit dafür aus, daß ein unelastisch gestreutes Elektron einen Energieverlust im infinitesimalen Intervall  $[\Delta E, \Delta E + d(\Delta E)]$  erleidet und dabei in das Raumwinkelement  $d\Omega$  gestreut wird.

Zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses zweier Elemente A und B nach Gleichung (2.1) sind neben den experimentell zugänglichen Meßgrößen  $I_A(\beta, \Delta_A)$  und  $I_B(\beta, \Delta_B)$  auch Wirkungsquerschnitte erforderlich. Wirkungsquerschnittsverhältnisse lassen sich bei Kenntnis eines Wirkungsquerschnitts und bekannten Konzentrationsverhältnissen ebenfalls mit Hilfe von Gleichung (2.1) experimentell bestimmen. Bewährt haben sich aber auch theoretisch berechnete Wirkungsquerschnitte. Solche theoretisch berechneten Wirkungsquerschnitte haben gegenüber den experimentell bestimmten den

Vorteil, daß sie Werte für beliebige Energiensterbreiten und Aperturwinkel liefern und nach Erstellung eines entsprechenden Programmes einfacher zugänglich sind.

## 2.1 Voraussetzungen

Im Rahmen der relativistischen Propagatortheorie kann man einen Ausdruck für die Streumatrix angeben, welche die zeitliche Entwicklung der an dem Streuprozeß beteiligten Teilchen unter dem Einfluß des zwischen diesen wirkenden Wechselwirkungspotentials wiedergibt. Aus der Streumatrix gewinnt man zunächst die Übergangsrate, indem man das Betragsquadrat des Matrixelementes bildet und durch den Zeitraum des Übergangs, innerhalb dessen die am Streuprozeß beteiligten Elektronen vom Anfangs- in den Endzustand übergehen, dividiert. Normiert man dann auf die Stromdichte der einfallenden Elektronen, so erhält man den Wirkungsquerschnitt.

Die Herleitung der relativistischen Streumatrix ist ausführlich in [10] beschrieben. Man geht dabei von folgenden Annahmen aus:

1. Das Probenpräparat ist dünner als die mittlere freie Weglänge der Primärelektronen  
⇒ Es findet nur Einfachstreuung der Elektronen auf ihrem Weg durch die Probe statt.
2. Der Einfluß von Nachbaratomen auf das angeregte Atom ist zu vernachlässigen  
⇒ Es kann ein atomares Modell des Streuvorgangs verwendet werden.
3. Eine Wechselwirkung findet nur zwischen dem einfallenden Elektron und dem Hüllenelektron, das angeregt wird, statt. Die Wechselwirkung mit dem Atomkern bleibt unberücksichtigt  
⇒ Es ist ausreichend, sich auf die Einteilchenwellenfunktionen der Elektronen zu beschränken.

4. Das angeregte Atomelektron wird ins Kontinuum und nicht in gebundene Zustände angehoben  
 $\Rightarrow$  Die Wellenfunktion des Atomelektrons nach der Streuung wird nur für das kontinuierliche Spektrum berechnet.
5. Die Energie des ionisierten Atomelektrons ist um mindestens zwei Größenordnungen größer als die Verlustenergie des gestreuten Elektrons  
 $\Rightarrow$  Austauscheffekte sind zu vernachlässigen
6. Die Verweilzeit des Primärelektrons im Potential des Atomelektrons ist sehr kurz, bzw. die Energie des einfallenden Elektrons ist sehr viel größer als die Energie des Wechselwirkungspotentials  
 $\Rightarrow$  Die relativistische Streumatrix kann in erster Näherung bezüglich des Wechselwirkungspotentials verwendet werden.

Die Streumatrix in erster Näherung hängt von den vierdimensionalen ebenen Dirac-Wellenfunktionen des Atomelektrons vor und nach der Streuung und vom Viererpotential des elektromagnetischen Feldes

$$A^\mu = \left( \frac{\Phi}{c}, \vec{A} \right) \quad (2.3)$$

mit dem Skalarpotential  $\Phi$  und dem Vektorpotential  $\vec{A}$  ab.

In Coulomb-Eichung ist das skalare Potential identisch mit dem statischen Coulomb-Potential, das Vektorpotential enthält die Retardierungsanteile aus dem Coulomb-Potential und das magnetische Potential. Die Verwendung der Coulomb-Eichung für das Viererpotential führt dann dazu, daß die Streumatrix in einen Anteil zerfällt, der aus dem statischen Coulomb-Potential stammt, und in einen Anteil, der vom Vektorpotential herrührt.  $\langle m | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle$  ist dabei das Matrixelement aus dem Coulomb-Potential und  $\langle m | \vec{a} \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle$  dasjenige aus dem Vektorpotential. Diese beiden Matrixelemente treten auch im differentiellen Wirkungsquerschnitt auf, der sich schreiben läßt als

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma(\Omega, \Delta E)}{d\Omega} &= \alpha^2 \frac{4k_i^2}{\beta_i^2} \frac{k_f}{k_i} & (2.4) \\ &\cdot \frac{1}{2} \sum_{s_n, s_m} \left| \frac{1}{q^2} \langle m | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle - \frac{\vec{t}\vec{\beta}_i}{q^2 - (\frac{\Delta E}{\hbar c})^2} \langle m | \vec{\alpha} \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle \right|^2. \end{aligned}$$

Der Nachteil, daß die Coulomb-Eichung nicht lorentzinvariant ist, läßt sich dadurch umgehen, daß man ein festes Bezugssystem ansetzt. Dabei wird das Atom mit dem Atomkern in den Ursprung gelegt.

In der Gleichung (2.4) ist über die Spinanfangszustände des Atomelektrons gemittelt, zugleich über dessen Spinendzustände summiert worden. Dies ist notwendig, da wir uns für den Wirkungsquerschnitt der unpolarisierten Elektronen interessieren.  $\Delta E$  steht für den Energieverlust des Primärelektrons,  $\alpha$  symbolisiert die dimensionslose Feinstrukturkonstante, für die gilt

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad (2.5)$$

$\vec{\beta}_i$  ist die auf die Vakuumslichtgeschwindigkeit normierte Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons; es gilt

$$\vec{\beta}_i = \frac{\vec{v}_i}{c} = \frac{\vec{p}_i c}{E_i}. \quad (2.6)$$

Weiter repräsentiert  $\vec{\alpha}$  als Vektor der Dirac-Matrizen den Diracschen Geschwindigkeitsoperator;  $\vec{r}$  bezeichnet die Position des Primärelektrons. Der Einheitsvektor  $\vec{t}$  ist ein zu  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$  ( $\vec{k}_i, \vec{k}_f$  stehen für den Wellenzahlvektor des einfallenden Elektrons vor und nach der Streuung) senkrechter Vektor. Dann stellt  $\vec{t} \vec{\beta}$  die Projektion von  $\vec{\beta}$  auf eine zu  $\vec{q}$  senkrechte Ebene dar (vgl. Abbildung 2.2).

Die beiden Terme innerhalb der Betragsstriche in (2.4) interferieren nicht miteinander. Dies läßt sich durch die unterschiedlichen Auswahlregeln, die für die beiden Matrixelemente gelten, begründen [6]. Der differentielle Wirkungsquerschnitt vereinfacht sich dann zu

$$\frac{d\sigma(\Omega, \Delta E)}{d\Omega} = \alpha^2 \frac{4k_i^2}{\beta_i^2} \frac{k_f}{k_i} \quad (2.7)$$

$$\cdot \frac{1}{2} \sum_{s_n, s_m} \left\{ \frac{1}{q^4} \left| \langle m | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle \right|^2 + \left( \frac{\vec{t}\vec{\beta}_i}{q^2 - (\frac{\Delta E}{\hbar c})^2} \right)^2 \left| \langle m | \vec{\alpha} \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle \right|^2 \right\}.$$

Im Folgenden werden die relativistischen nicht mit den „rein nichtrelativistischen“ Ausdrücken verglichen, sondern mit sogenannten „kinematisch korrigierten nichtrelativistischen“. Kinematisch korrigierte Rechnungen basieren auf einem nichtrelativistischen Ansatz, setzen jedoch die relativistische Kinetik für die kinetische Energie und den Impuls an, berücksichtigen also die vom nichtrelativistischen Fall abweichenden Werte für die kinetische Energie und den Impuls des einfallenden Elektrons bei relativistischen Geschwindigkeiten desselben. Jedoch beziehen die kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitte die magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen sowie den Einfluß von Retardierungseffekten nicht mit ein. Diese Phänomene werden in (2.7) durch den zweiten Term ausgedrückt. Der erste Term in dieser Gleichung entspricht dagegen den kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitten, abgesehen davon, daß im nichtrelativistischen Fall nicht über die Spins summiert wird. Zudem ist zu berücksichtigen, daß die Wellenfunktionen in den kinematisch korrigierten Querschnitten keine spinoriellen Dirac-Felder sind, sondern Schrödinger-Wellenfunktionen.

Gleichung (2.7) zeigt also die Aufspaltung des Wirkungsquerschnitts in einen Beitrag, der die statische Coulomb-Wechselwirkung wiedergibt und den nichtrelativistischen, kinematisch korrigierten Rechnungen entspricht, und in einen Beitrag, der aus dem Vektorpotential und dem Retardierungsanteil des Coulomb-Potentials stammt und die relativistischen Effekte beschreibt. Mischterme zwischen diesen beiden Beiträgen treten nicht auf. Ein Vergleich mit den kinematisch korrigierten Ergebnissen aus den nichtrelativistischen Rechnungen ist daher einfach möglich.

## 2.2 Dipolnäherung

In diesem Abschnitt soll die Dipolnäherung eingeführt werden. Die Verhältnisse zwischen relativistischen und kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung stellen eine Kontrollmöglichkeit für die Wirkungsquerschnittsberechnungen nach dem Zentralfeldmodell dar, da sie für kleine Streuwinkel die Verhältnisse richtig wiedergeben sollten.

Ist der Impulsübertrag  $q$  viel kleiner als der reziproke Wert des mittleren Bahnradius des Atomelektrons, so kann man die Exponentialfunktion in Gleichung (2.7) bis zur niedrigsten nicht verschwindenden Ordnung entwickeln [6]. Obiges Kriterium wird durch die Verwendung hinreichend kleiner Streuwinkel erfüllt.

Durch die Einführung der Dipolnäherung lassen sich die beiden Matrixelemente  $\langle m | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle$  und  $\langle m | \vec{a}^* e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle$  auf das Dipolmatrixelement

$$\vec{r}_{nm} := \langle m | \vec{r} | n \rangle$$

zurückführen. Freie Atome sind im Ensemblemittel kugelsymmetrisch, so daß die Projektion des Dipolmatrixelementes in jeder Richtung denselben Wert annimmt. Für kleine Streuwinkel und kleine Energieverluste kann man dann den gesamten Ausdruck (2.7) durch die Größen  $\theta$ ,  $\theta_E$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  und das Dipolmatrixelement  $r_{nm}$  ausdrücken.

Anhand von Abbildung 2.2 kann man sich die Bedeutung der beiden Winkel  $\theta$  und  $\theta_E$  veranschaulichen, in der die für den Streuprozeß charakteristischen Größen dargestellt sind.  $\theta_E$  ist der charakteristische Streuwinkel. Für diesen gilt

$$\theta_E = \frac{\Delta E}{E_i} \frac{E_i + E_0}{E_i + 2E_0}, \quad (2.8)$$

wobei  $E_i$  die Energie des Primärelektrons,  $\Delta E$  dessen Energieverlust und  $E_0 = mc^2 = 511\text{keV}$  die relativistische Ruheenergie des Elektrons darstellt.  $m$  bezeichnet hier und im Folgenden die Ruhemasse des Elektrons.

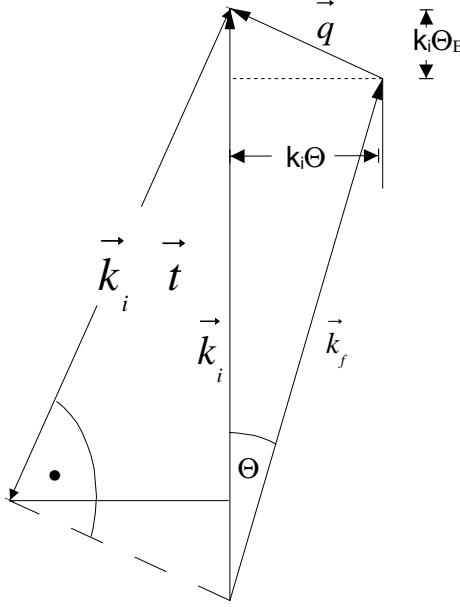


Abbildung 2.2: Veranschaulichung des unelastischen Streuprozesses

Abbildung 2.2 zeigt, daß der Streuvektor  $\vec{q}$  in eine relativ zum einfallenden Strahl parallele Komponente  $k_i\theta_E$  und eine senkrechte Komponente  $k_i\theta$  zerlegt werden kann, d.h.

$$q^2 = k_i^2 (\theta_E^2 + \theta^2). \quad (2.9)$$

Mit (2.8), (2.9) und den Beziehungen

$$(\vec{t} \cdot \vec{\beta})^2 = \beta^2 \frac{\theta^2}{\theta_E^2 + \theta^2} \quad (2.10)$$

$$\beta^2 = \frac{E_i (E_i + 2E_0)}{(E_i + E_0)^2} \quad (2.11)$$

$$\left( \frac{\Delta E}{\hbar c} \right)^2 = k_i^2 \theta_E^2 \beta^2, \quad (2.12)$$

die man sich ebenfalls anhand von Abbildung 2.2 verdeutlichen kann, folgt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt in Dipolnäherung

$$\frac{d\sigma(\Omega, \Delta E)}{d\Omega} = 4\alpha^2 r_{nm}^2 \frac{1}{\beta_i^2 \theta_E^2 + \theta^2} \left( 1 + \frac{\theta^2 \theta_E^2 \beta^4}{[\theta_E^2(1 - \beta^2) + \theta^2]^2} \right). \quad (2.13)$$

Zur Analyse von Energieverlustspektren benötigt man über den Aperturwinkel des Elektronenmikroskops integrierte Wirkungsquerschnitte. Bei Annah-

me einer kreisförmigen Aperturblende integriert man bis zum Aperturwinkel  $\theta_0$  auf und erhält

$$\begin{aligned}\sigma(\Delta E) &= 2\pi \int_0^{\theta_0} \frac{d\sigma}{d\Omega} \theta \, d\theta \\ &= 4\pi\alpha^2 \frac{r_{nm}^2}{\beta_i^2} \left[ \ln \left( 1 + \frac{x_\theta}{1 - \beta_i^2} \right) - \frac{\beta^2 x_\theta}{1 - \beta^2 + x_\theta} \right],\end{aligned}\quad (2.14)$$

wobei  $x_\theta = \frac{\theta_0^2}{\theta_E^2}$ .

Der entsprechende nichtrelativistische, kinematisch korrigierte Wirkungsquerschnitt

$$\sigma(\Delta E) = 4\pi\alpha^2 \frac{r_{nm}^2}{\beta_i^2} \ln(1 + x_\theta) \quad (2.15)$$

erlaubt mit (2.14) die Bestimmung des Verhältnisses von relativistischen zu lediglich kinematisch korrigierten winkelintegrierten Querschnitten.

Die Abweichungen der relativistischen von den kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung sind in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.9 zu erkennen. Dort sind die Quotienten aus relativistischen und kinematisch korrigierten winkelintegrierten Wirkungsquerschnitten für verschiedene Einfallsenergien des Primärelektrons und für verschiedene Aperturwinkel gegen den Energieverlust aufgetragen.<sup>1</sup> Es zeigt sich, daß die Abweichungen umso größer sind, je größer der Energieverlust ist. Zudem nehmen sie im Falle abnehmender Aperturwinkel und im Falle steigender Beschleunigungsspannungen zu.

Die großen relativistischen Zusatzbeiträge werden sich auch in der Elementanalyse niederschlagen, in der man zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses zweier Elemente deren Wirkungsquerschnittsverhältnisse braucht. Verwendet man bloß kinematisch korrigierte Wirkungsquerschnitte, erhält man umso größere Fehler, je weiter die Verlustenergien der beteiligten Elemente auseinander liegen. Diese Fehler machen sich bei kleinen Aperturwinkeln und großen Beschleunigungsspannungen stärker bemerkbar.

---

<sup>1</sup>Diese Abbildungen findet sich erst in Kapitel 4, weil in ihnen zugleich die Wirkungsquerschnittsverhältnisse nach dem Zentralfeldmodell für Elemente mit K- und L-Schalenionisation eingetragen sind.

In [10, 11] sind neben den Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung auch K-Schalen Wirkungsquerschnitte im Rahmen eines Wasserstoffmodells berechnet worden. Die in diesem Modell gewonnenen Wirkungsquerschnittsverhältnisse stimmten sehr gut mit den Ergebnissen aus der Dipolnäherung überein.

Die Dipolnäherung ist, sofern sie gültig ist, unabhängig von der Schale, die ionisiert wird. Daher kann die Dipolnäherung auch für nicht auf K-Schalenionisation beschränkte Rechnungen als Maßstab verwendet werden. Ein solches Modell ist das Zentralfeldmodell, das im weiteren Verlauf dieser Arbeit benutzt wird. Bei der Diskussion der in diesem Modell numerisch berechneten Wirkungsquerschnitte wird mit den Ergebnissen der Dipolnäherung verglichen.

# Kapitel 3

## Analytische Auswertung des relativistischen Wirkungsquerschnitts mit Darwin-Wellenfunktionen

Absolute Werte für relativistische Wirkungsquerschnitte sind bisher nur für K-Schalen in einem Wasserstoffmodell berechnet worden [10, 11]. Dabei wurden die vollrelativistischen Dirac-Wellenfunktionen durch Darwin-Wellenfunktionen genähert. Durch die Wahl von Darwin-Wellenfunktionen vernachlässigt man die magnetischen Wechselwirkungen innerhalb des Atoms.

Dirac-Wellenfunktionen lassen sich dann durch Darwin-Wellenfunktionen nähern, wenn die Bindungsenergie  $E_n$  des angeregten Elektrons sehr viel kleiner als die relativistische Ruheenergie des Elektrons ist, also

$$E_n \ll E_0. \quad (3.1)$$

In der Elektronenenergieverlustspektroskopie verwendet man üblicherweise Spektrometer, die Energieverluste bis ca. 3000 eV aufzeichnen. Die aufgezeichneten Energieverluste sind also wesentlich kleiner als die relativistische

Ruheenergie des Elektrons, so daß die magnetischen Felder innerhalb des Atoms vernachlässigt werden können. Daher setzt man für die Atomelektronen Darwin-Wellenfunktionen an.

In diesem und dem nächsten Kapitel werden die Darwin-Wellenfunktionen sowohl für L-Anregungen als auch K-Anregungen benutzt. Zur Notation sei anzumerken, daß, wenn von L-Kanten die Rede ist,  $L_{23}$ -Kanten gemeint sind. Diese entstehen durch die Anregung von 2p-Elektronen. K-Kanten sind auf die Ionisation von 1s-Elektronen zurückzuführen.

Ausgeschrieben lauten die Darwin-Wellenfunktionen für die beiden Spinrichtungen des Atomelektrons

$$\begin{aligned}\varphi_{n+\frac{1}{2}}(\vec{r}) &= N_n \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{pmatrix} \psi_n(\vec{r}) \\ \varphi_{n-\frac{1}{2}}(\vec{r}) &= N_n \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ -\frac{1}{2mc} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \psi_n(\vec{r}).\end{aligned}\quad (3.2)$$

Die Darwin-Wellenfunktionen bestehen aus Schrödinger-Wellenfunktionen  $\psi_n(\vec{r})$  und einem vierdimensionalen Faktor, dessen Komponenten als Operatoren auf die Schrödinger-Wellenfunktion wirken.  $N_n$  ist ein Normierungsfaktor.

Während das Wasserstoffmodell nur für die K-Schalenionisation sinnvolle Ergebnisse liefert, ist das Zentralfeldmodell a priori nicht auf bestimmte Übergänge des Atomelektrons beschränkt. Das Zentralfeldmodell nimmt ein radialsymmetrisches Feld innerhalb des Atoms an. Dann läßt sich die Schrödinger-Wellenfunktion aufspalten in eine Radial- und eine Winkelfunktion

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{r}). \quad (3.3)$$

$Y_{lm}$  ist die Kugelflächenfunktion.

Durch diesen Ansatz der Wellenfunktion klassifiziert man das Atomelektron außer durch die Hauptquantenzahl  $n$  nach Drehimpulsen, d.h. nach den Quantenzahlen  $l$  und  $m$ . Wie noch gezeigt wird, erreicht man so eine Trennung von Radial- und Winkelintegration bei der Auswertung der Matrixelemente aus Gleichung (2.7). Die Winkelintegrale lassen sich analytisch auswerten, die Radialintegrale dagegen müssen numerisch berechnet werden, da die Radialfunktionen nur numerisch zugänglich sind.

### 3.1 Die Matrixelemente

Die explizite Auswertung der Matrixelemente aus (2.7) wird im Folgenden durchgeführt. Im einzelnen müssen pro Matrixelement vier Integrale berechnet werden, entsprechend den möglichen Orientierungen des Spins des Atom-  
elektrons vor und nach dem Streuvorgang. Für die verschiedenen Spin-Spin-Kombinationen lauten die Integrale

$$\begin{aligned} P_{\pm\pm} &= \int d^3r \varphi_{\kappa\pm\frac{1}{2}}^*(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) \varphi_{n\pm\frac{1}{2}}(\vec{r}) \\ P_{\pm\pm}^{(\alpha)} &= \int d^3r \varphi_{\kappa\pm\frac{1}{2}}^*(\vec{r}) \vec{\alpha} \vec{t} \exp(i\vec{q}\vec{r}) \varphi_{n\pm\frac{1}{2}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man den  $\vec{q}$ -Vektor in Richtung der z-Achse des Koordinatensystems legen. Dann ist  $\vec{t}$  ein Einheitsvektor in der x-y-Ebene.

Wie in [10] gezeigt wird, lassen sich die Integrale aus Gleichung (3.4) durch mehrfache partielle Integration vereinfachen. Man erhält

$$\begin{aligned} P_{++} &= P_{--} = N_n N_\kappa \left[ \left( I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_\Delta \right) - iq \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_z \right] \\ P_{+-} &= P_{-+}^* = -iN_n N_\kappa \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (I_x - iI_y) \\ P_{++}^{(\alpha)} &= P_{--}^{(\alpha)} = -iN_n N_\kappa \frac{\hbar}{2mc} [ (t_x - it_y) I_{x+iy} + (t_x + it_y) I_{x-iy} ] \\ P_{+-}^{(\alpha)} &= (-P_{-+}^{(\alpha)})^* = N_n N_\kappa \frac{\hbar}{2mc} q (t_x - it_y) I_0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

mit

$$\begin{aligned}
I_0 &= \int d^3r \psi_{\kappa l' m'}^*(\vec{r}) e^{iqz} \psi_{nlm}(\vec{r}) \\
I_{x \pm iy} &= \int d^3r \psi_{\kappa l' m'}^*(\vec{r}) e^{iqz} \left( \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right) \psi_{nlm}(\vec{r}) \\
I_z &= \int d^3r \psi_{\kappa l' m'}^*(\vec{r}) e^{iqz} \frac{\partial}{\partial z} \psi_{nlm}(\vec{r}) \\
I_\Delta &= \int d^3r \psi_{\kappa l' m'}^*(\vec{r}) e^{iqz} \Delta \psi_{nlm}(\vec{r}). \tag{3.6}
\end{aligned}$$

Hier bezeichnet  $\kappa$  die Wellenzahl des Atomelektrons nach der Streuung. Aus Gleichung (3.5) tragen zum relativistischen Wirkungsquerschnitt vor allem die Integrale  $P_{++}$ ,  $P_{--}$ ,  $P_{++}^{(\alpha)}$  und  $P_{--}^{(\alpha)}$  bei. In  $P_{++}$  und  $P_{--}$  tut dies hauptsächlich der erste Term. Für die angegebenen Integrale spielen Spin-Umklappprozesse des Atomelektrons keine Rolle.

$I_0$  ist das Integral, das in den nichtrelativistischen Rechnungen auftritt; es wird ausführlich in [18] behandelt. Man zerlegt die exp-Funktion nach sphärischen Besselfunktionen, d.h.

$$e^{iqz} = \sum_L i^L [4\pi(2L+1)]^{\frac{1}{2}} j_L(qr) Y_{L0}(\hat{r}). \tag{3.7}$$

Zu beachten ist, daß die M-Komponente der Kugelflächenfunktion  $Y_{LM}$  den Wert Null annimmt, weil der Vektor  $\vec{q}$  in z-Richtung orientiert ist.

Dann erhält man bei Ansatz der Wellenfunktion aus Gleichung (3.3)

$$I_0 = 4\pi \sum_L i^L R_L Y_{L0}^*(\hat{q}) \langle l'm' | Y_{L0} | lm \rangle \tag{3.8}$$

mit dem Radialintegral

$$R_L = \int_0^\infty r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_L(qr) R_{nl}(r) \tag{3.9}$$

und dem Winkelintegral gemäß [4], Gleichung (4.6.3)

$$\begin{aligned}
\langle l'm' | Y_{L0} | lm \rangle &= (-1)^m \left[ \frac{(2l'+1)(2L+1)(2l+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&\quad \begin{pmatrix} l' & L & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.10}
\end{aligned}$$

Eine Definition der 3j-Symbole findet man in [12], Gleichung (106.14).

Die 3j-Symbole verschwinden nur dann nicht, wenn der Drehimpuls  $L$  der Dreiecksungleichung

$$|l - l'| \leq L \leq l + l' \quad (3.11)$$

genügt. Für  $m = 0$  muß zudem die Summe  $l + l' + L$  gerade sein.

Der Winkelanteil von  $I_\Delta$  ist identisch mit dem des Integrals  $I_0$ , denn es gilt

$$I_\Delta = -\frac{2m}{\hbar^2} I_{E_n - V} \quad (3.12)$$

mit

$$I_{E_n - V} = \int d^3r \psi_{\kappa l' m'} (E_n - V(r)) \psi_{nlm}. \quad (3.13)$$

$I_{E_n - V}$  stimmt mit  $I_0$  bis auf das Radialintegral überein. Der Radialanteil von  $I_{E_n - V}$  ist das Integral

$$R_{E_n - V} = \int_0^\infty r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_l(kr) (E_n - V(r)) R_{nl}(r). \quad (3.14)$$

Die Integrale  $I_{x \pm iy}$  können auf  $I_z$  zurückgeführt werden. Wenn man für die exp-Funktion in den Integralen  $I_{x \pm iy}$  und  $I_z$  die Entwicklung aus (3.7) ansetzt, so tritt in diesen Integralen das Matrixelement  $\langle l'm'|Y_{L0}\nabla_\mu|lm \rangle$  auf. Die Quantenzahlen  $\kappa$  und  $n$  sind der Einfachheit halber weggelassen. Mit der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{l''m''} |l''m''\rangle \langle l''m''| = 1 \quad (3.15)$$

läßt sich obiges Matrixelement schreiben als

$$\langle l'm'|Y_{L0}\nabla_\mu|lm \rangle = \sum_{l''m''} \langle l'm'|Y_{L0}|l''m'' \rangle \langle l''m''|\nabla_\mu|lm \rangle \quad (3.16)$$

mit  $\mu = 0, \pm 1$ . Die sphärischen Komponenten des Nablaoperators sind definiert als

$$\begin{aligned} \nabla_0 &= \frac{\partial}{\partial z} \\ \nabla_{\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right). \end{aligned} \quad (3.17)$$

In [4] ist eine Ableitung des Matrixelementes  $\langle l''m''|\nabla_\mu|lm \rangle$  angegeben. Dort hat sich jedoch ein Fehler im Exponenten des Vorfaktors eingeschlichen. Statt  $m''$  muß der Exponent  $l''$  lauten. Schließlich läßt sich das Matrixelement reduzieren zu

$$\langle l''m''|\nabla_\mu|lm \rangle = (-1)^{l''} \frac{\begin{pmatrix} l'' & 1 & l \\ -m'' & \mu & m \\ l'' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} l'' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \langle l''0|\nabla_0|l0 \rangle. \quad (3.18)$$

Hier tritt das Matrixelement  $\langle l''0|\nabla_0|l0 \rangle$  auf. Nach [4] verschwindet es nur dann nicht, wenn  $l''$  die Werte  $l \pm 1$  annimmt. Mit dieser Einschränkung für die Drehimpusquantenzahl  $l''$  läßt sich Gleichung (3.16) dann wie folgt schreiben

$$\begin{aligned} & \langle l'm'|Y_{L0}\nabla_\mu|lm \rangle \\ &= \langle l'm'|Y_{L0}|l+1\ m+\mu \rangle \langle l+1\ m+\mu|\nabla_\mu|lm \rangle \\ &+ \langle l'm'|Y_{L0}|l-1\ m+\mu \rangle \langle l-1\ m+\mu|\nabla_\mu|lm \rangle. \end{aligned} \quad (3.19)$$

In Kugelkoordinaten gilt

$$\nabla_0 = \frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial}{\partial\theta}. \quad (3.20)$$

Mit den Eigenschaften der Legendre-Polynome

$$\begin{aligned} (2l+1)xP_l^m(x) &= (l+m)P_{l-1}^m(x) + (l-m+1)P_{l+1}^m(x) \\ (x^2-1)\frac{d}{dx}P_l^m(x) &= lxP_l^m(x) - (l+m)P_{l-1}^m \end{aligned} \quad (3.21)$$

und der Substitution

$$x = \cos\theta \Rightarrow (x^2-1)\frac{d}{dx} = \sin\theta \frac{d}{d\theta} \quad (3.22)$$

erhält man unter Verwendung von (3.20)

$$\begin{aligned} \langle l+1\ 0|\nabla_0|l0 \rangle &= \frac{l+1}{[(2l+1)(2l+3)]^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \\ \langle l-1\ 0|\nabla_0|l0 \rangle &= \frac{l}{[(2l-1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right), \end{aligned} \quad (3.23)$$

wobei folgende Abkürzungen definiert sind

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) &:= \int_0^\infty r^2 dr \ R_{\kappa l'}(r) \ j_L(qr) \ \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) R_{nl}(r) \quad (3.24) \\ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right) &:= \int_0^\infty r^2 dr \ R_{\kappa l'}(r) \ j_L(qr) \ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right) R_{nl}(r). \end{aligned}$$

Mit (3.23) und den im Anhang B angegebenen 3j-Symbolen findet man für die Matrixelemente  $\langle l \pm 1 \ m \pm \mu | \nabla_\mu | lm \rangle$  aus (3.19)

$$\begin{aligned} \langle l+1 \ m | \frac{\partial}{\partial z} | lm \rangle &= -(-1)^{l+m} \left[ \frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \\ \langle l-1 \ m | \frac{\partial}{\partial z} | lm \rangle &= -(-1)^{l+m} \left[ \frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right) \\ \langle l+1 \ m \pm 1 | \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} | lm \rangle &= \mp(-1)^{l+m} \left[ \frac{(l \pm m+1)(l \pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \\ \langle l-1 \ m \pm 1 | \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} | lm \rangle &= \pm(-1)^{l+m} \left[ \frac{(l \mp m-1)(l \mp m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right). \quad (3.25) \end{aligned}$$

Analog zum nichtrelativistischen Fall (s.Gleichung (3.10)) ergibt sich für die Winkelintegrale aus (3.19)

$$\begin{aligned} \langle l'm' | Y_{L0} | l+1 \ m+\mu \rangle &= (-1)^{m+\mu} \left[ \frac{(2l'+1)(2L+1)(2l+3)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \left( \begin{array}{ccc} l' & L & l+1 \\ -(m+\mu) & 0 & m+\mu \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} l' & L & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle l'm' | Y_{L0} | l-1 \ m+\mu \rangle &= (-1)^{m+\mu} \left[ \frac{(2l'+1)(2L+1)(2l-1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ -(m+\mu) & 0 & m+\mu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Für die Terme mit  $l \pm 1$  im 3j-Symbol müssen die Bedingungen

$$|l \pm 1 - l'| \leq L \leq l \pm 1 + l' \quad \wedge \quad l \pm 1 + L + l' \text{ gerade}$$

erfüllt sein.

Mit (3.25) und (3.26) erhält man schließlich für die in (3.19) auftretenden Terme

$$\begin{aligned} \left\langle l'm' \left| Y_{L0} \frac{\partial}{\partial z} \right| lm \right\rangle &= -(-1)^l \left[ \frac{(2l'+1)(2L+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \left[ [(l+m+1)(l-m+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l+1 \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \right. \\ &\quad \left. - [(l+m)(l-m)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right) \right] \\ \left\langle l'm' \left| Y_{L0} \left( \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right) \right| lm \right\rangle &= \pm (-1)^l \left[ \frac{(2l'+1)(2L+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \left[ [(l \pm m+1)(l \pm m+2)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l+1 \\ -m \mp 1 & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \right. \\ &\quad \left. - [(l \mp m)(l \mp m)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ -m \mp 1 & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

## 3.2 Vergleich mit der Dipolnäherung

Nach Kapitel 2.1 lassen sich die erforderlichen Matrixelemente für kleine Beträge des Streuvektors  $\vec{q}$  auf das Dipolmatrixelement  $r_{nm}$  zurückführen. Da wegen der willkürlichen Festlegung des Vektors  $\vec{q}$  in z-Richtung Übergänge stets in dieser Richtung erfolgen, braucht man das Dipolmatrixelement nur entlang der z-Achse zu betrachten. In Zentralfeldnäherung lautet dieses unter Beachtung von  $z = r \cos \theta$

$$r_{nm} = \int r^2 dr d\Omega R_{\kappa l'}(r) Y_{l'm'}(\hat{r}) r \cos \theta R_{nl}(r) Y_{lm}(\hat{r}). \quad (3.28)$$

Das Integral verschwindet, sofern nicht die Auswahlregel  $l'' = l \pm 1$  erfüllt ist [15]. Diese Auswahlregel gilt im Falle des Grenzübergangs  $q \rightarrow 0$  auch für die Matrixelemente aus (3.4), da sie dann auf das Dipolmatrixelement  $r_{nm}$  zurückgeführt werden können. Mit den Bedingungen (s.o)

$$|l - l'| \leq L \leq l + l' \quad \wedge \quad l + L + l' \text{ gerade}$$

$$|l \pm 1 - l'| \leq L \leq l \pm 1 + l' \quad \wedge \quad l \pm 1 + L + l' \text{ gerade}$$

sind die Matrixelemente ohne Spin-Umklappprozesse des Atomelektrons aus dem skalaren Potential (s-ME) und dem Vektorpotential (v-ME) in der Näherung  $q \rightarrow 0$  nur für die folgenden Drehimpulse  $l'$  und  $L$  ungleich Null. Wir unterscheiden die beiden relevanten Fälle  $l = 0$  und  $l = 1$ :

	s-ME		v-ME( $l''=l+1$ )		v-ME( $l''=l-1$ )	
$l=0$	$l'=1$	$L=1$	$l'=1$	$L=0,2$		
$l=1$	$l'=0$	$L=1$	$l'=0$	$L=2$	$l'=0$	$L=0$
$l=1$	$l'=2$	$L=1$	$l'=2$	$L=0,2,4$	$l'=2$	$L=2$

Für kleine Aperturwinkel sollten die genannten Matrixelemente mit obigen Drehimpulsen die wesentlichen Beiträge zum Wirkungsquerschnitt liefern.

### 3.3 Wirkungsquerschnitte für K-Schalenionisation

Die Bildung des Wirkungsquerschnitts erfordert die Betragsquadratbildung der Terme aus (3.5). Für den Wirkungsquerschnitt muß über die verschiedenen Spinorientierungen gemittelt und summiert werden. Zusätzlich muß man noch über  $m$  mitteln und über  $m'$  summieren, da die diesen Quantenzahlen entsprechenden Zustände entartet sind. Schließlich ist auch über  $l'$  zu summieren, denn der Enddrehimpuls des Atomelektrons ist der Messung nicht zugänglich.

Hier seien die Betragsquadrate der einzelnen Beiträge für den Spezialfall  $l = 0$  explizit angeführt <sup>1</sup>

$$\left| I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_\Delta \right|^2 = 2 \sum_{l'} \sum_L (2l' + 1)(2L + 1) \begin{pmatrix} l' & L & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left( R_L + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} R_{E_n - V} \right)^2 \quad (3.29)$$

$$\begin{aligned} |I_z|^2 &= 2 \sum_{l'} \sum_{L,L'} (2l' + 1)(2L + 1)(2L' + 1) i^L (i^{L'})^* \\ &\quad \begin{pmatrix} l' & L & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l' & L' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)' \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} |I_{x \pm iy}|^2 &= 2 \sum_{l'} \sum_{L,L'} 2(2l' + 1)(2L + 1)(2L' + 1) i^L (i^{L'})^* \\ &\quad \begin{pmatrix} l' & L & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \\ &\quad \begin{pmatrix} l' & L' & 1 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)' . \end{aligned} \quad (3.31)$$

---

<sup>1</sup>In Anhang A finden sich die vollständigen Formeln

In  $|P_{\pm\pm}|^2$  tritt noch folgender Term auf

$$\left( I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_{\Delta} \right) I_z^* = -2 \sum_{l'} \sum_{L,L'} (2l'+1)(2L+1)(2L'+1) i^L (i^{L'})^* \\ \begin{pmatrix} l' & L' & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l' & L' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left( R_L + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} R_{E_n - V} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)' \quad (3.32)$$

mit

$$\frac{\partial}{\partial r} := \int_0^\infty r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_L(qr) \frac{\partial}{\partial r} R_{nl}(r) \quad (3.33) \\ \left( \frac{\partial}{\partial r} \right)' := \int_0^\infty r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_{L'}(qr) \frac{\partial}{\partial r} R_{nl}(r).$$

# Kapitel 4

## Durchführung der relativistischen Rechnungen

Die Berechnung der Wirkungsquerschnitte erfordert die numerische Lösung der Radialintegrale

$$\begin{aligned} R_L &= \int r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_L(qr) R_{nl}(r) \\ R_{1/r} &= \int r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_L(qr) \frac{R_{nl}(r)}{r} \\ R_{\partial r} &= \int r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_L(qr) \frac{\partial}{\partial r} R_{nl}(r) \\ R_{E_n - V} &= \int r^2 dr R_{\kappa l'}(r) j_L(qr) (E_n - V(r)) R_{nl}(r). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Das erste Integral fällt auch in den nichtrelativistischen HFS-Rechnungen <sup>1</sup> an. Die drei anderen Integrale sind relativistische Korrekturterme. Es existiert bereits ein Programm, mittels dem man das Integral  $R_L$  berechnen kann. Dabei handelt es sich um das Programm MATRIX.FOR, das in der Programmiersprache FORTRAN77 verfaßt ist [21].

---

<sup>1</sup>HFS steht für Hartree-Fock-Slater.

## 4.1 Wirkungsquerschnitte in atomaren Einheiten

Bis jetzt wurden alle Formeln in SI-Einheiten notiert. Ein in der Atomphysik gebräuchliches Einheitensystem ist das Maßsystem der atomaren Einheiten. Die atomare Längeneinheit ist der Bohrsche Radius

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_0e^2} = 0.5289\text{\AA}, \quad (4.2)$$

die zu  $a_B$  gehörige Energieeinheit ist  $1\text{AE} = 2\text{Ry} = 27.2\text{eV}$ .

Im Programm MATRIX.FOR ist die Energie nicht auf die atomare Energieeinheit, sondern auf  $1\text{Ry}$  normiert. Durch die Verwendung dieser Normierung tritt im Coulomb-Potential ein Faktor 2 auf. Im weiteren wird dieses Einheitensystem zugrunde gelegt.

Da die aus HFS-Rechnungen ermittelten Potentiale wohlbekannt sind, kann man analytische Fits an diese Potentiale verwenden. Wir verwenden das Potential nach Green, Sellin und Zachor [9], welches die Form

$$V(r) = -\frac{2}{r} \left\{ \frac{Z-1}{H[\exp(r/d) - 1] + 1} + 1 \right\} \quad (4.3)$$

hat.  $H$  und  $d$  sind zu wählende Anpassungsparameter. Bei Verwendung dieses Potentials braucht man nur das Einteilchen-Eigenwertproblem zu lösen, da es Potentialwerte an beliebigen Stützstellen liefert [21]. Die zu lösende radiale Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl}(r) = -(E_n - V(r)) R_{nl}(r). \quad (4.4)$$

Die radiale Kontinuum-Wellenfunktion  $R_{\kappa\nu}$  ermittelt man gleichfalls durch Lösen der Differentialgleichung aus (4.4)<sup>2</sup>. Dabei wird die Energie des Sekundärelektrons durch ihre Wellenzahl  $\kappa$  ersetzt.  $\kappa$  hängt mit dem Energieverlust  $\Delta E$  zusammen über

$$\Delta E = E_I + \kappa^2, \quad (4.5)$$

---

<sup>2</sup>Die numerische Vorgehensweise ist in Weickenmeier [21] erläutert.

wobei  $E_I$  der Ionisationsenergie des Atomelektrons entspricht.

Als Wellenfunktion des ionisierten Atomelektrons ist  $R_{\kappa\kappa'}$  auf eine  $\delta$ -Funktion normiert, in diesem Fall auf  $\delta\left(\frac{\kappa-\kappa'}{2\pi}\right)$ . Diese Normierung hat zur Folge, daß im Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt (2.7) der Faktor  $\frac{d\kappa}{2\pi}$  hinzugefügt werden muß. Um den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt zu erhalten, ist  $d\kappa$  durch  $dE$  zu substituieren. Nach (4.5) hat man

$$2\kappa d\kappa = d(\Delta E). \quad (4.6)$$

In der Literatur finden sich häufig energiedifferentielle Wirkungsquerschnitte. Für diese ist über das Raumwinkelement  $d\Omega$  zu integrieren. Die Integrale aus (4.1) werden jedoch in den numerischen Rechnungen auf einem exponentiellen q-Gitter mit 2048 Stützstellen ausgegeben. Daher wird über dieses q-Gitter unter Beachtung von

$$dq^2 = \frac{k_i k_f}{\pi} d\Omega = 2q^2 d\ln q \quad (4.7)$$

numerisch integriert.

Der energiedifferentielle Wirkungsquerschnitt lautet dann

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d(\Delta E)} &= 2 \frac{\alpha^2}{\beta_i^2 \kappa} \frac{1}{2} \sum_{s_n, s_\kappa} \int \left\{ \frac{1}{q^2} \left| \langle \kappa l' m' | e^{i\vec{q}\vec{r}} | n l m \rangle \right|^2 \right. \\ &+ \left. q^2 \left( \frac{\vec{t} \vec{\beta}_i}{q^2 - q_{min}^2 \beta_i^2} \right)^2 \left| \langle \kappa l' m' | \vec{\alpha} \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n l m \rangle \right|^2 \right\} d\ln q. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die Integrationsgrenzen sind in [18], Gleichung (2.1.4) zu finden

$$\begin{aligned} q_{min}^2 &= \gamma^2 \frac{T}{Ry} \left( \frac{u}{1+w} \right)^2 \\ q_{max}^2 &= 4w\gamma^2 \frac{T}{Ry} \sin^2(\theta_{max}/2) + q_{min}^2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

mit

$$\begin{aligned} u &= -\frac{\Delta E / Ry}{\gamma T / Ry} + \frac{(\Delta E / Ry)^2}{2\gamma^2(T / Ry)(E_0 / Ry)} \\ w &= \sqrt{1+u}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Zwischen der Beschleunigungsenergie  $E_i$  des einfallenden Elektrons und dessen effektiver kinetischer Energie  $T$  gilt die Beziehung

$$T = E_i \frac{1 + (E_i/2mc^2)}{[1 + (E_i/mc^2)]^2}. \quad (4.11)$$

$\beta_i^2$  läßt sich mit  $E_0$  und  $T$  darstellen als

$$\beta_i^2 = \frac{v^2}{c^2} = \frac{2T}{E_0}. \quad (4.12)$$

Anhand von Abb. 2.2 erkennt man die Beziehung

$$(\vec{t}\vec{\beta}_i)^2 = \beta_i^2 \left(1 - \frac{q_{min}^2}{q^2}\right), \quad (4.13)$$

wenn man zusätzlich die für kleine Streuwinkel gültige Gleichung

$k_i \theta_E = q_{min}$ , vgl. (2.9), ausnutzt. Die Relationen (4.12) und (4.13) sind noch in (4.8) einzusetzen.

In Gleichung (4.8) wurde bereits ausgenutzt, daß gilt

$$\left(\frac{\Delta E}{\hbar c}\right)^2 = q_{min}^2 \beta_i^2 \quad (4.14)$$

Ausgehend vom Programm MATRIX.FOR erhält man die Programme für die anderen Radialintegrale aus (4.1), indem man in MATRIX.FOR die diskrete Radialfunktion  $R_{nl}$  des Atomelektrons durch  $\frac{R_{nl}}{r}$ ,  $\frac{\partial}{\partial r} R_{nl}$  und  $(E_n - V(r)) R_{nl}$  ersetzt. In diesen Programmen sind dann noch die Betragsquadratbildung sowie die numerische Integration über das diskrete, exponentielle  $q$ -Raster auszuführen. Ausgegeben werden die über das Element  $d \ln q$  integrierten Betragsquadrate der Radialintegrale in Abhängigkeit vom Energieverlust für verschiedene Werte von  $l'$ ,  $L$  und  $L'$ . Den absoluten Wert für den relativistischen energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitt liefert schließlich das Programm RWQS.FOR, in dem noch die Winkelintegrale berechnet und mit den Radialintegralen multipliziert werden.

## 4.2 Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte der K-Schalenionisation

In den nachstehenden Abbildungen 4.1 bis 4.3 sind energiedifferentielle Wirkungsquerschnitte für die K-Schalen der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium gegen den Energieverlust für Beschleunigungsspannungen von 100, 400 und 1200 kV aufgetragen. Als Aperturwinkel wurde 3 mrad gewählt. Bei Winkeln dieser Größenordnung ergeben sich nämlich besonders große relativistische Beiträge. In den Abbildungen sind sowohl die relativistischen als auch die kinematisch korrigierten energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitte nach dem Zentralfeldmodell dargestellt. Man erkennt, daß bei Beschleunigungsspannungen von 100 kV relativistische Effekte, abgesehen von den kinematischen Korrekturen, kaum zum Wirkungsquerschnitt beitragen. Relativistische Effekte gewinnen an Bedeutung bei steigenden Beschleunigungsspannungen. Zudem sind sie zu größeren Energieverlusten hin stärker ausgeprägt.

Die Dipolnäherung wird hier als Kontrollmöglichkeit für die Korrektheit der numerischen Rechnungen benutzt, indem man die Verhältnisse zwischen relativistischen und kinematisch korrigierten Querschnitten nach dem Zentralfeldmodell mit den entsprechenden Verhältnissen nach der Dipolnäherung (s. Kapitel 2.2) vergleicht. Für Elemente mit K-Schalenionisation tragen nach den ausführten numerischen Rechnungen zum Wirkungsquerschnitt vor allem die Matrixelemente mit den in Kapitel 3.2 angeführten Drehimpuls-kombinationen, die der Dipolnäherung entsprechen, bei. Deshalb sollten die Verhältnisse nach dem Zentralfeldmodell mit denjenigen nach der Dipolnäherung, die sich aus den Gleichungen (2.14) und (2.15) ergeben, übereinstimmen.

Abbildung 4.4 zeigt explizit die gute Übereinstimmung der durchgeführten Rechnungen mit der Dipolnäherung. Hier sind die Wirkungsquerschnittsverhältnisse der drei oben genannten Elemente am Kantenbeginn in die Dia-

gramme, die sich aus den Quotienten aus relativistisch und kinematisch korrigierten Querschnitten in Dipolnäherung ergeben, eingetragen. Die Abweichungen sind sehr gering und liegen bei höchstens 2% für Aperturwinkel bis 10 mrad.

Schließlich werden in der Abbildung 4.5 exemplarisch für Kohlenstoff die nach dem Wasserstoffmodell berechneten absoluten relativistischen energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitte [10, 11] mit den in dieser Arbeit berechneten verglichen. Man sieht, daß die Querschnitte nach dem Zentralfeldmodell an der Kante etwas größer als die nach dem Wasserstoffmodell berechneten sind. Außerdem ist ihr Abfall steiler. Asymptotisch nähern sich beide Querschnitte wieder an. Da die Querschnitte beider Modelle sich in der Größenordnung nahekommen, kann dies als weitere Bestätigung der durchgeführten Rechnungen angesehen werden.

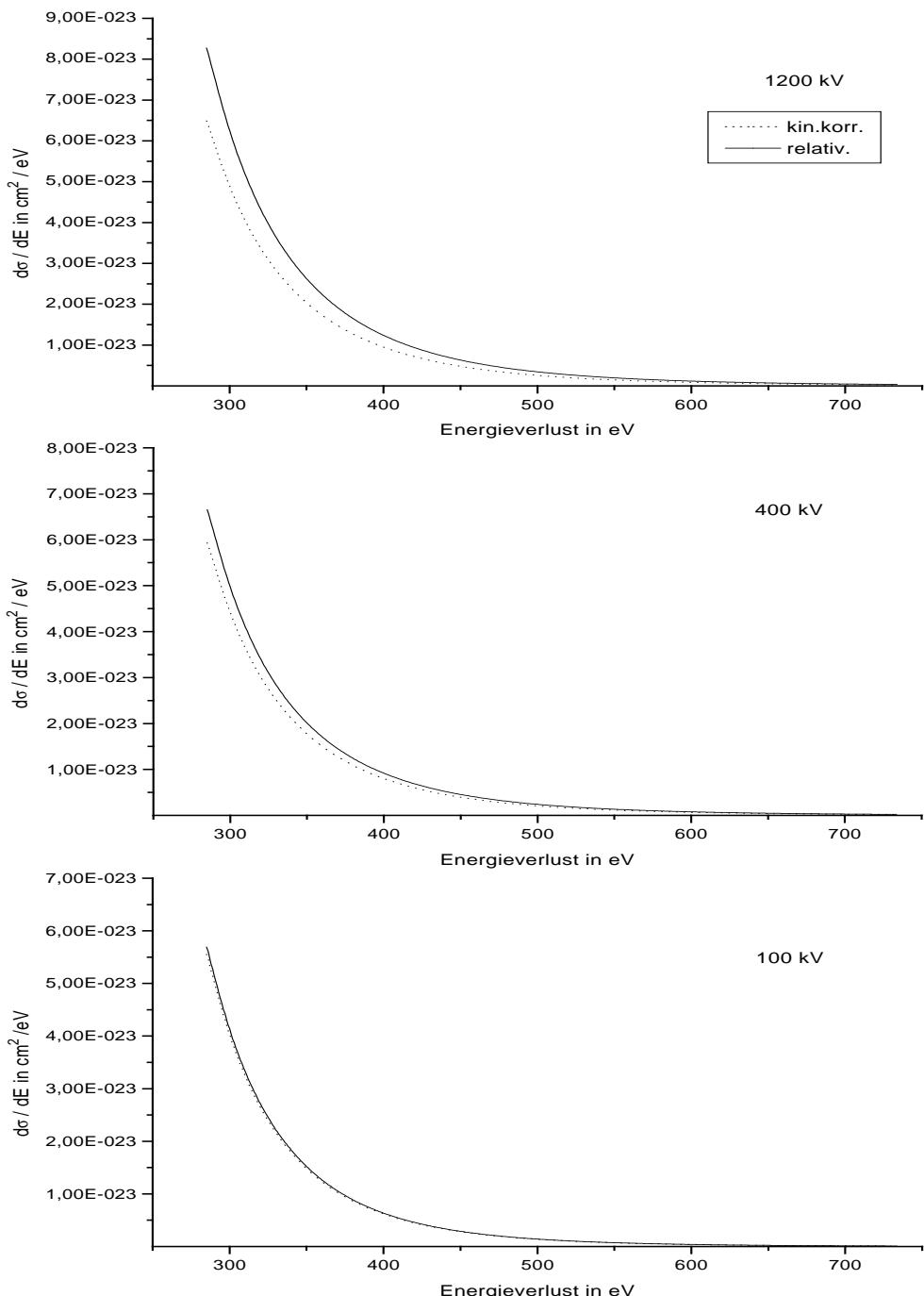


Abbildung 4.1: K-Schalen Wirkungsquerschnitte für Kohlenstoff bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich relativistisch und kinematisch korrigiert.

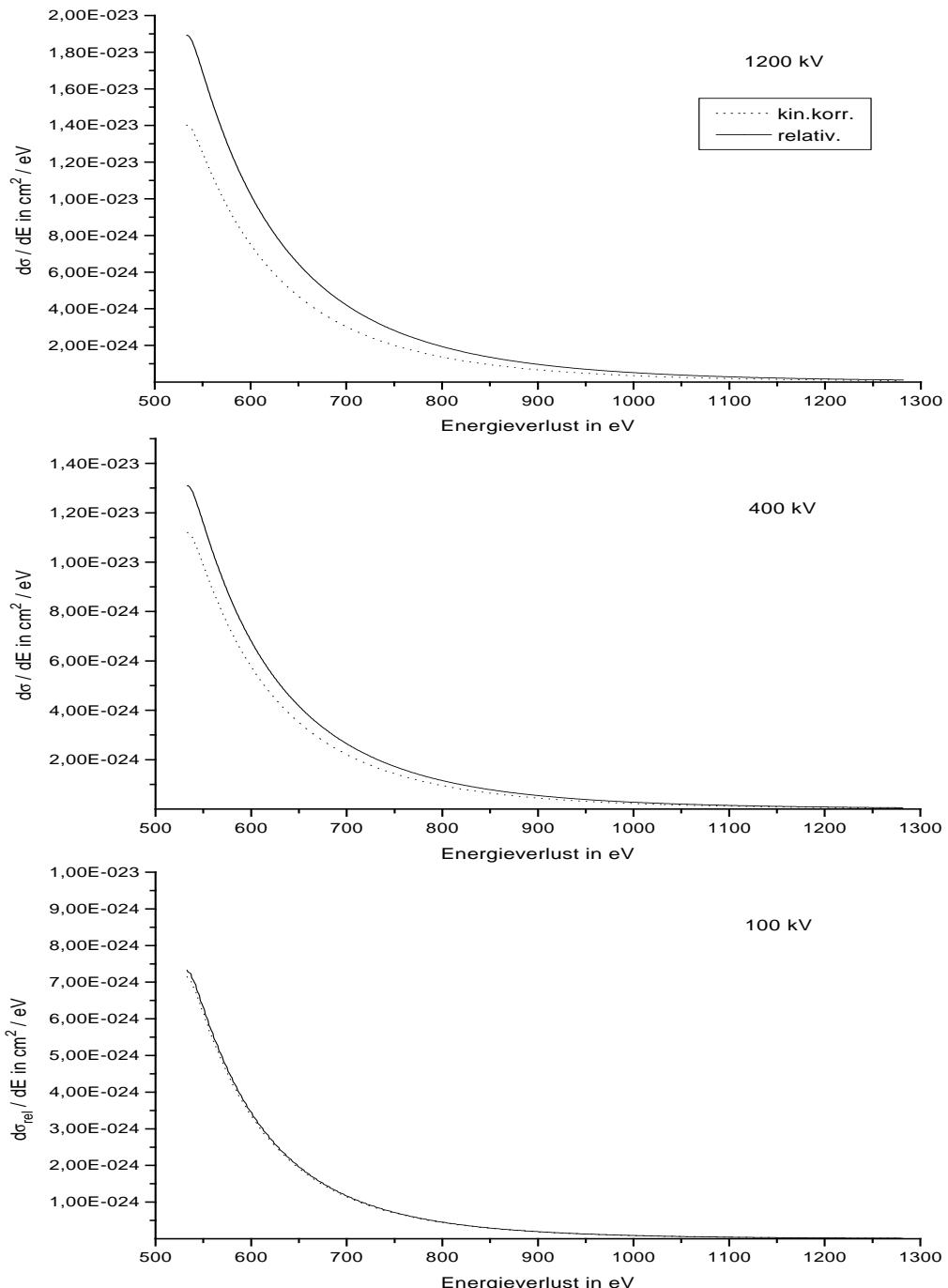


Abbildung 4.2: K-Schalen Wirkungsquerschnitte für Sauerstoff bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich relativistisch und kinematisch korrigiert.

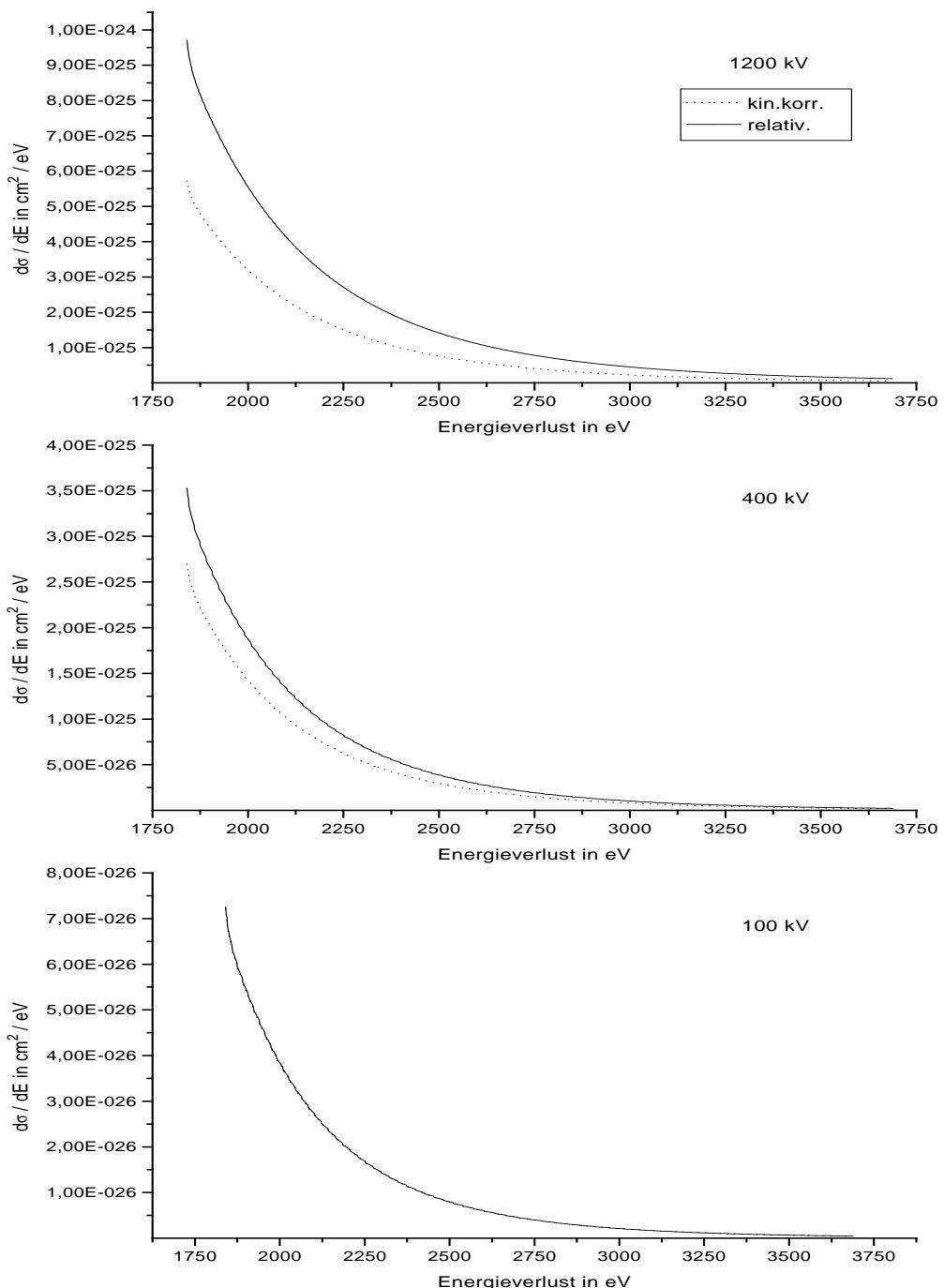


Abbildung 4.3: K-Schalen Wirkungsquerschnitte für Silizium bei einer Aper-  
tur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich  
relativistisch und kinematisch korrigiert.

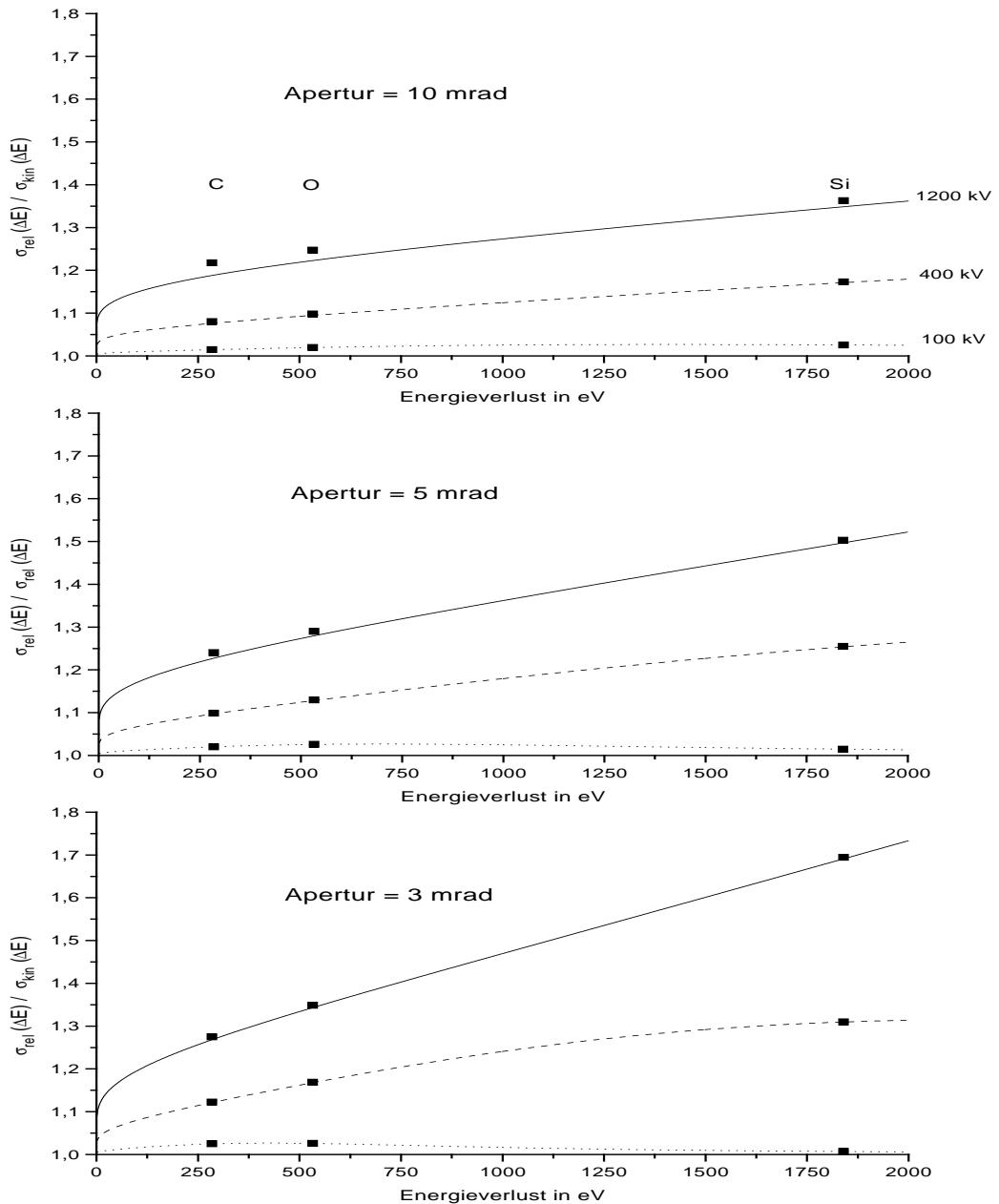


Abbildung 4.4: Verhältnis von relativistischen Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung zu kinematisch korrigierten für die Aperturwinkel 3, 5 und 10 mrad bei Beschleunigungsspannungen von 100, 400 und 1200 kV. Zusätzlich sind die Verhältnisse für die mit dem ZF-Modell berechneten K-Kanten von Kohlenstoff, Sauerstoff und Silizium am Kantenbeginn eingetragen.

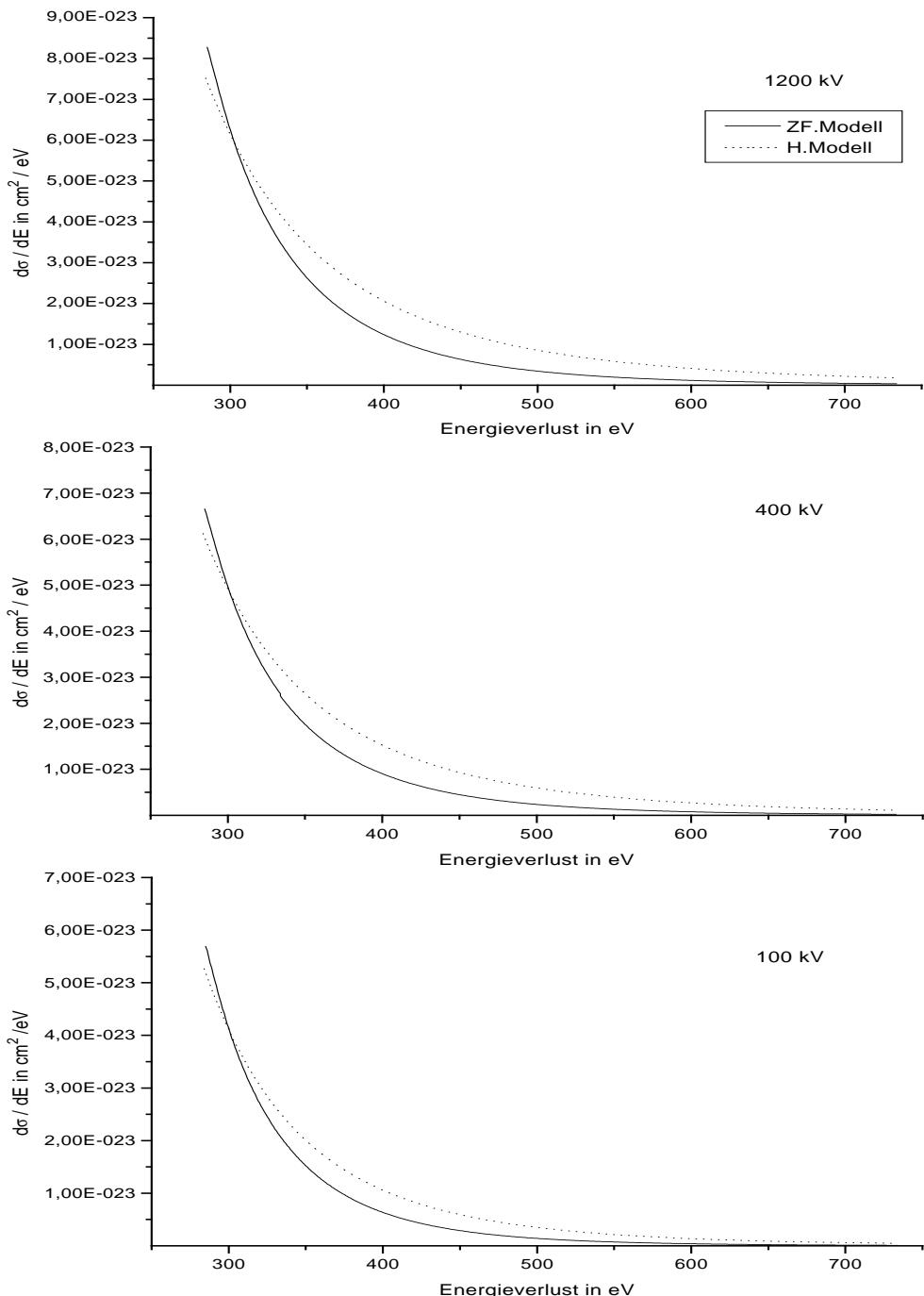


Abbildung 4.5: Vergleich der relativistischen K-Schalen Wirkungsquerschnitte für Kohlenstoff, berechnet nach dem Zentralfeldmodell und dem Wasserstoffmodell bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen.

## 4.3 Ergebnisse für die Wirkungsquerschnitte der L-Schalenionisation

Nach der Form ihrer Kante unterscheiden sich die L-Kanten der dritten und vierten Periode. Elemente der dritten Periode haben verzögerte Kanten, die sich als Folge der Dominanz des  $l'(l' + 1)$ -Terms in der radialen Schrödinger-Gleichung, Gleichung (4.4), ergeben. Die Kanten der Elemente Kalium bis Kupfer der vierten Periode weisen ein scharfes Maximum an der Ionisationskante auf, bei denen es sich um die sogenannten weißen Linien handelt. Diese entstehen dadurch, daß Übergänge in 3d-Zustände gemäß Dipol-Auswahlregel ( $l' = 2$ ) bevorzugt werden. In den berechneten L-Kanten sind diese scharfen Linien jedoch nicht zu erkennen, da Übergänge in gebundene Zustände nicht mit in die Rechnungen einbezogen werden.

In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind für die Elemente Magnesium und Silizium aus der dritten Periode die relativistischen energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitte zusammen mit den bloß kinematisch korrigierten aufgetragen. Das gerundete Profil der Kanten dieser Elemente ist gut zu erkennen. Als Element der vierten Periode ist Kalium in Abbildung 4.8 dargestellt. Als Beschleunigungsspannungen sind wiederum 100, 400 und 1200 kV gewählt worden. Der Aperturwinkel beträgt ebenfalls 3 mrad.

Auch für Elemente mit L-Schalenionisation werden die Verhältnisse zwischen relativistischen und kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung als Prüfstein für die numerischen Rechnungen verwendet, indem diese mit den Verhältnissen nach dem Zentralfeldmodell verglichen werden.

Wie im Fall der K-Schalenionisation zeigen die numerischen Rechnungen auch für L-Schalenionisation, daß die Matrixelemente, die nicht den Drehimpuls-kombinationen aus Tabelle 3.2 entsprechen, nur einen vernachlässigbaren Anteil am Wirkungsquerschnitt haben. Wie in Abbildung 4.9 ergeben sich für kleine Aperturwinkel dementsprechend auch recht gute Übereinstimmungen mit den Verhältnissen der Dipolnäherung. Im Fall der Elemente der dritten

Periode heißt dies, daß ab dem Maximum der Ionisationskante die Verhältnisse im Rahmen von 5 Prozent übereinstimmen. Bei den Elementen der vierten Periode erhält man bei großen Beschleunigungsspannungen und einem Aperturwinkel von 10 mrad in Kantennähe größere Abweichungen. Am Kantenbeginn weichen die Verhältnisse zwischen relativistischen und kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitten für Kalium bei einer Beschleunigungsspannung von 1200 kV und einem Aperturwinkel von 10 mrad schon um 10 Prozent von den mit der Dipolnäherung berechneten Verhältnissen ab. Mit zunehmendem Energieverlust der Kalium-Kante gleichen sich die Verhältnisse jedoch an. Aus Abbildung 4.9 läßt sich der Trend erkennen, daß mit zunehmendem Aperturwinkel und Energieverlust die Abweichungen der nach dem Zentralfeldmodell von den in Dipolnäherung berechneten Verhältnissen größer werden.

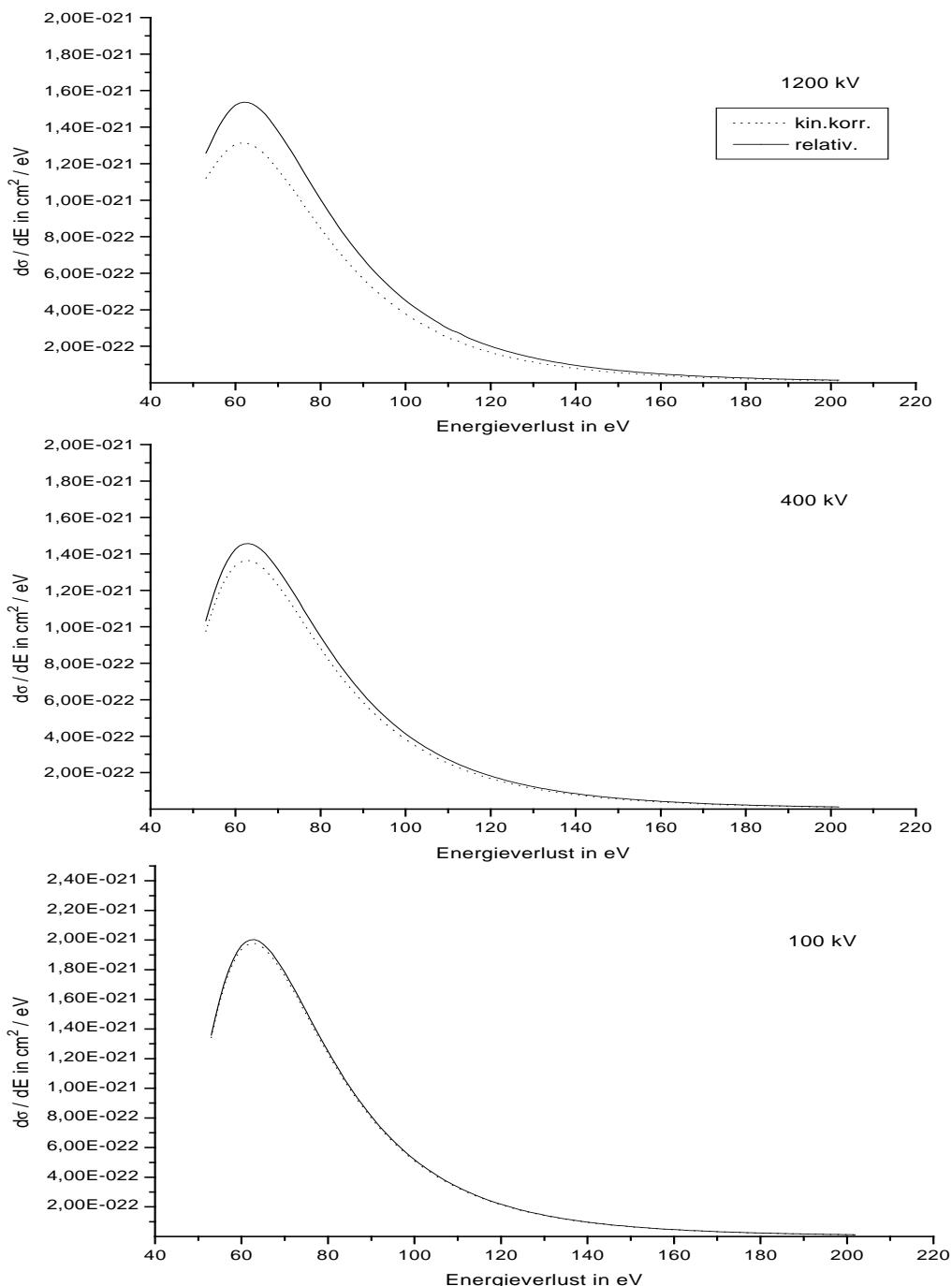


Abbildung 4.6: L-Schalen Wirkungsquerschnitte für Magnesium bei einer Apertur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich relativistisch und kinematisch korrigiert.

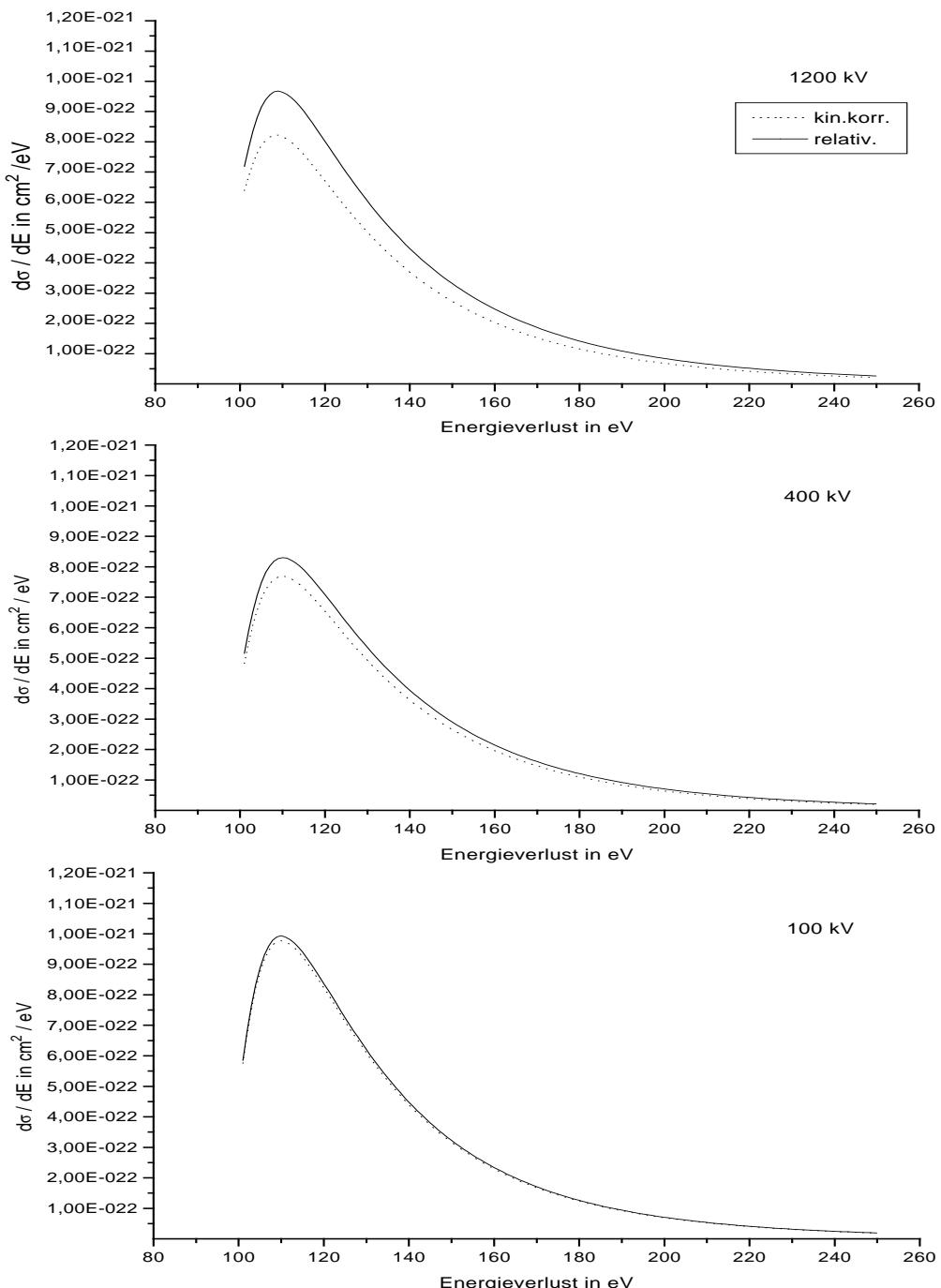


Abbildung 4.7: L-Schalen Wirkungsquerschnitte für Silizium bei einer Aper-  
tur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich  
relativistisch und kinematisch korrigiert.

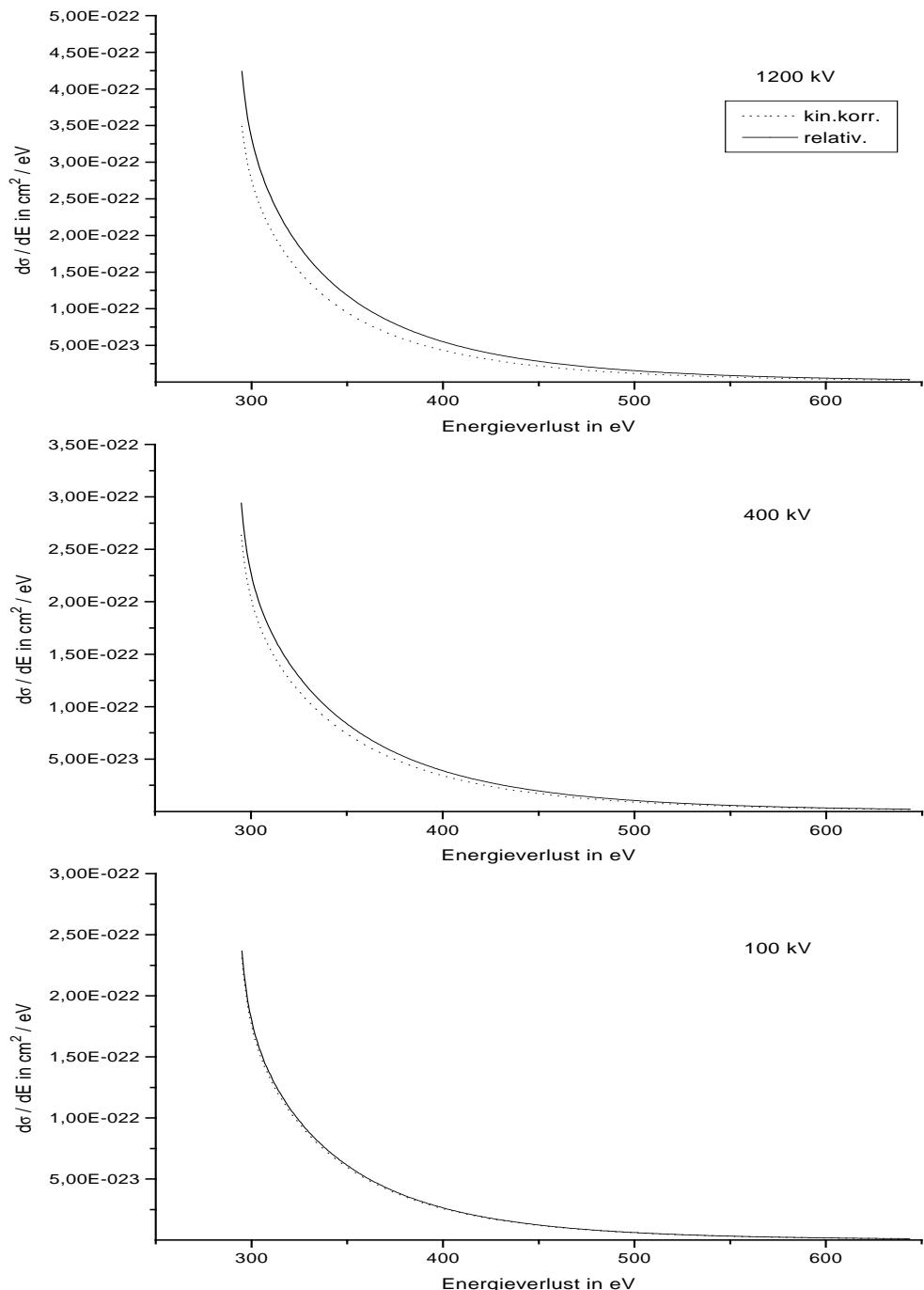


Abbildung 4.8: L-Schalen Wirkungsquerschnitte für Kalium bei einer Aper-  
tur von 3 mrad und verschiedenen Beschleunigungsspannungen, im Vergleich  
relativistisch und kinematisch korrigiert.

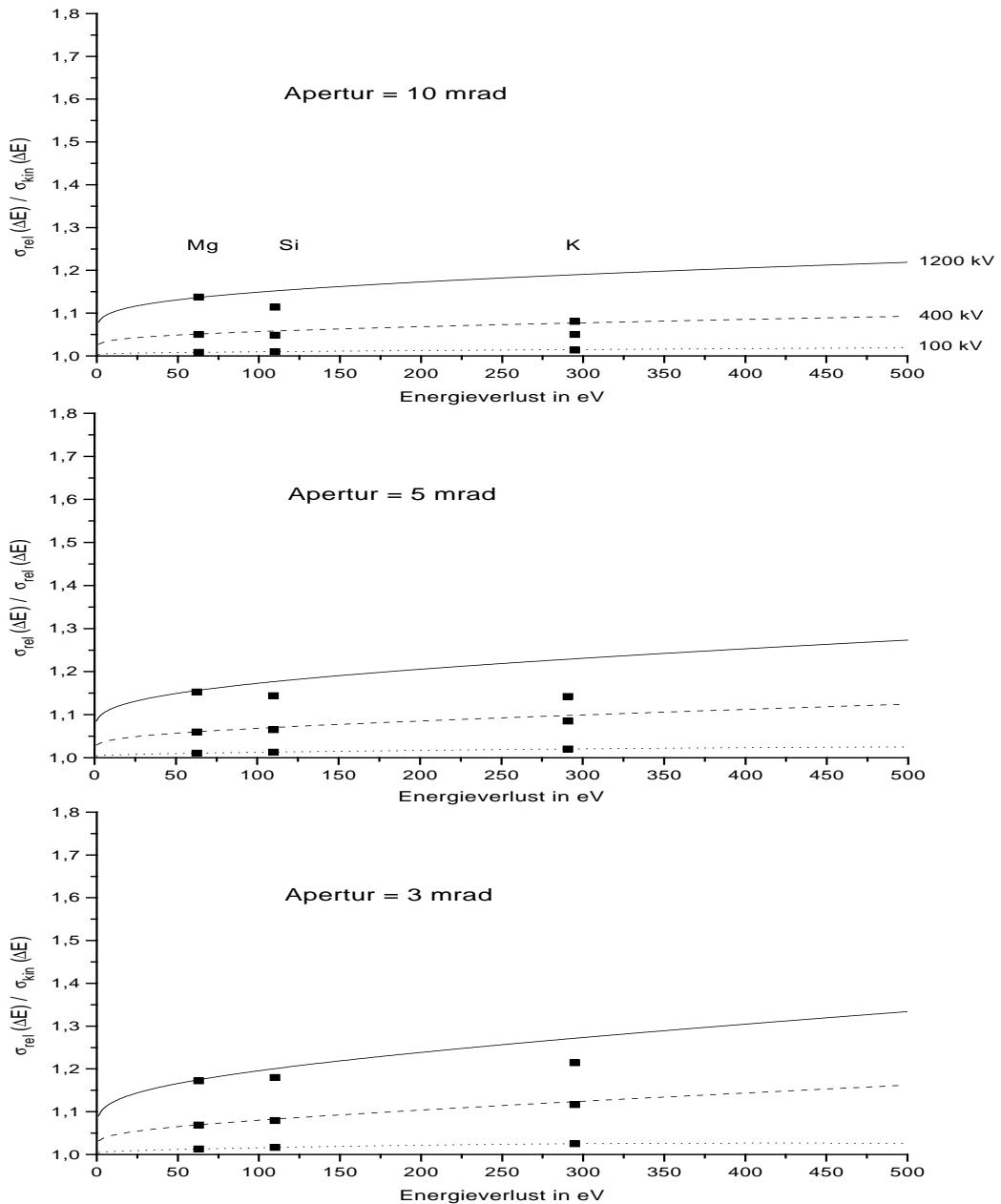


Abbildung 4.9: Verhältnis von relativistischen Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung zu kinematisch korrigierten für die Aperturwinkel 3, 5 und 10 mrad bei Beschleunigungsspannungen von 100, 400 und 1200 kV. Zusätzlich sind die Verhältnisse für die mit dem ZF-Modell berechneten L-Kanten von Magnesium, Silizium und Kalium eingetragen.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, relativistische Wirkungsquerschnitte auf der Basis des Zentralfeldmodells für K- und L-Schalenionisation zu berechnen. Die Verwendung des Zentralfeldmodells führt dazu, daß die auszuführenden Integrationen in einen Radial- und einen Winkelteil separiert werden können. Die Winkelintegrationen können analytisch ausgeführt werden, allein die Radialintegrale müssen numerisch gelöst werden.

Zunächst wurden die für die Auswertung der Wirkungsquerschnitte benötigten Atomwellenfunktionen als Darwin-Wellenfunktionen, welche auf Schrödinger-Wellenfunktionen zurückgeführt werden können, angesetzt. Aufgrund der Struktur der Darwin-Wellenfunktionen vereinfachten sich die Rechnungen, da für die Berechnung der Schrödinger-Wellenfunktionen auf vorhandene Programme zurückgegriffen werden konnte. Zugleich jedoch bedeutete der Ansatz von Darwin-Wellenfunktionen eine Nichtberücksichtigung von relativistischen Effekten innerhalb des Atoms, das angeregt wird. Dies ließ sich jedoch dadurch rechtfertigen, daß die zu betrachtenden Energieverluste sehr klein im Vergleich zur relativistischen Ruheenergie sind, da dann die magnetischen Felder innerhalb des Atoms vernachlässigbar klein sind.

Zur numerischen Auswertung der Wirkungsquerschnitte wurde ein Programm geschrieben. Wie für das Wasserstoffmodell ergab sich auch für auf der Grund-

lage des Zentralfeldmodells berechnete relativistische Wirkungsquerschnitte, daß ihre Verwendung für die Auswertung von Energieverlustspektren umso notwendiger ist, je größer der Energieverlust und die Beschleunigungsspannung sind. Besonders groß sind die relativistischen Beiträge bei Aperturwinkeln von ca. 3 mrad .

Als Kontrollmaßstab für die durchgeführten numerischen Rechnungen wurden die Verhältnisse von relativistischen und kinematisch korrigierten Wirkungsquerschnitten in Dipolnäherung verwendet. Für kleine Aperturwinkel erwartete man, daß die Verhältnisse nach dem Zentralfeldmodell nicht wesentlich von denen der Dipolnäherung abweichen. Diese Erwartung wurde für Elemente mit K-Schalenionisation sehr gut erfüllt. Man erhielt Abweichungen zwischen den Verhältnissen von höchstens 2 Prozent. Die untersuchten Elemente mit L-Schalenionisation wiesen für zunehmende Aperturwinkel schon größere Abweichungen auf. Diese lagen mit 10 Prozent aber noch innerhalb der tolerierbaren Fehlergrenzen.

## Anhang A

# Relativistische Wirkungsquerschnitte mit Darwin-Wellenfunktionen für beliebige Schalen

Hier seien die Betragsquadrate der für die Wirkungsquerschnittsbildung benötigten Integrale aus Gleichung (3.5) angegeben. Betragsquadratbildung der Terme aus (3.5) ergibt

$$\begin{aligned} |P_{\pm\pm}|^2 &= N_{\kappa}^2 N_n^2 \left[ \left| I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_{\Delta} \right|^2 + \left( \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \right)^2 q^2 |I_z|^2 \right. \\ &\quad \left. - 2 \operatorname{Re} \left( iq \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left( I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_{\Delta} \right) I_z^* \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

$$|P_{\pm\mp}|^2 = N_{\kappa}^2 N_n^2 \left( \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \right)^2 q^2 |I_{x+iy}|^2 \quad (\text{A.2})$$

$$|P_{\pm\pm}^{(\alpha)}|^2 = N_{\kappa}^2 N_n^2 \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} |I_{x+iy}|^2 \quad (\text{A.3})$$

$$|P_{\pm\mp}^{(\alpha)}|^2 = N_{\kappa}^2 N_n^2 \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} |I_0|^2. \quad (\text{A.4})$$

Der erste Term in Gleichung (A.1) lautet ausgeschrieben

$$\left| I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_\Delta \right|^2 = B_{nl} \sum_{l'} \sum_L (2l' + 1)(2L + 1) \begin{pmatrix} l' & L & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left( R_L + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} R_{E-V} \right). \quad (\text{A.5})$$

$B_{nl}$  ist die Besetzungszahl der Schale, die ionisiert wird. Es gilt:

$$B_{nl} = 2(2l + 1).$$

Die Summation über  $L$  geht nur über die  $L$ -Werte, die unter die Menge

$$M_L = \{L; |l - l'| \leq L \leq l + l' \wedge l + l' + L \text{ gerade}\}$$

fallen. Weiter treten in (A.1) auf

$$\begin{aligned} |I_z|^2 &= B_{nl} \sum_{l'} \sum_{L, L'} \frac{2l' + 1}{(2l + 1)^2} (2L + 1)(2L' + 1) i^L (i^{L'})^* \\ &\quad \sum_m \sum_{m'=m} \left\{ (l + m + 1)(l - m + 1) \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right. \\ &\quad \left( \begin{pmatrix} l' & L' & l + 1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l + 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right)' \right. \\ &\quad + (l + m)(l - m) \begin{pmatrix} l' & L & l - 1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l - 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \left( \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l + 1}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l + 1}{r} \right)' \right. \\ &\quad - 2 [(l + m + 1)(l - m + 1)(l + m)(l - m)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad \left. \left( \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l + 1}{r} \right)' \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

und der Mischterm

$$\begin{aligned}
& \left( I_0 - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} I_\Delta \right) I_z^* = B_{nl} \sum_{l',m} \sum_{m'=m} \sum_{L,L'} (-1)^{l+1+m} \frac{2l'+1}{2l+1} (2L+1)(2L'+1) i^L (i^{L'})^* \\
& \left\{ [(l+m+1)(l-m+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l+1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l+1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right)' \right. \\
& + [(l+m)(l-m)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l-1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l+1}{r} \right)' \} \\
& \left( \begin{pmatrix} l' & L & l \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( R_L - \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} R_{E-V} \right)^2 \right. \\
& \left. \left. \text{(A.7)} \right) \right.
\end{aligned}$$

In (A.2) und (A.3) hat man noch den Term

$$\begin{aligned}
& |I_{x\pm iy}|^2 = B_{nl} \sum_{l'} \sum_{L, L'} \frac{2l' + 1}{(2l + 1)^2} (2L + 1)(2L' + 1) i^L (i^{L'})^* \\
& \sum_m \sum_{m'=m\pm 1} \left\{ (l \pm m + 1)(l \pm m + 2) \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ -m' & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right. \\
& \left. \begin{pmatrix} l' & L' & l + 1 \\ -m' & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l + 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right)' \right. \\
& + (l \mp m - 1)(l \mp m) \begin{pmatrix} l' & L & l - 1 \\ -m' & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L & l - 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& \left. \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ -m' & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l + 1}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l + 1}{r} \right)' \right. \\
& - 2 [(l \pm m + 1)(l \pm m + 2)(l \mp m - 1)(l \mp m)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
& \left. \begin{pmatrix} l' & L & l + 1 \\ -m' & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & L' & l - 1 \\ -m' & 0 & m \pm 1 \end{pmatrix} \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l}{r} \right) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{l + 1}{r} \right)' \right\}.
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Hier geht die Summation nur über solche Drehimpulse  $L$ , die Element der Menge

$$M_{L\pm 1} = \{L; |l \pm 1 - l'| \leq L \leq l \pm 1 + l' \wedge l \pm 1 + l' + L \text{ gerade}\}$$

sind. In (A.3) taucht nicht mehr der Term  $Re\left[(t_x - it_y)(t_x + it_y)^* I_{x+iy} (I_{x-iy})^*\right]$  (vgl. (3.5)) auf, denn  $I_{x+iy}$  und  $I_{x-iy}$  sind orthogonal zueinander. Da in beiden Integralen unterschiedliche Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl  $m'$  gelten, verschwindet das Produkt  $I_{x+iy} (I_{x-iy})^*$ .

Daß  $|I_{x+iy}|^2 = |I_{x-iy}|^2$  gilt, erkennt man leicht, wenn man in  $|I_{x+iy}|^2$   $m$  durch  $-m$  ersetzt und außerdem beachtet, daß gilt

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

# Anhang B

## Spezielle 3j-Symbole

Hier seien die 3j-Symbole angegeben, die bei der Auswertung der Matrixelemente in Kap. 3.1 auftreten. Im einzelnen sind dies:

$$\begin{pmatrix} l+1 & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{l+1} \left[ \frac{2}{(2l+1)(2l+2)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} (l+1) \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{pmatrix} l+1 & 1 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{l+m-1} \left[ \frac{2(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+2)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{pmatrix} l+1 & 1 & l \\ -m \mp 1 & \pm 1 & m \end{pmatrix} = (-1)^{l\pm m} \left[ \frac{(l \pm m+1)(l \pm m+2)}{(2l+1)(2l+2)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{pmatrix} l-1 & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^l \left[ \frac{2}{(2l-1)2l(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} l \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{pmatrix} l-1 & 1 & l \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = (-1)^{l+m} \left[ \frac{2(l-m)(l+m)}{(2l-1)2l(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{pmatrix} l-1 & 1 & l \\ -m \mp 1 & \pm 1 & m \end{pmatrix} = (-1)^{l\pm m} \left[ \frac{(l \mp m-1)(l \mp m)}{(2l-1)2l(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.6})$$

## **Anhang C**

# **Relativistische Wirkungsquerschnitte mit Dirac-Wellenfunktionen**

In Kapitel 3 wurden die Darwin-Wellenfunktionen eingeführt. Mit ihnen wurde der relativistische Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (2.7) numerisch berechnet. Die Rechnungen vereinfachten sich insofern, als die Darwin-Wellenfunktionen aus Schrödinger-Wellenfunktionen aufgebaut sind, so daß viele Teile der nichtrelativistischen Rechnungen übernommen werden konnten.

Durch die Verwendung von Darwin-Wellenfunktionen vernachlässigte man jedoch relativistische Effekte innerhalb des Atoms. Hier sollen dagegen die relativistischen Wirkungsquerschnitte mit den vollrelativistischen Dirac-Wellenfunktionen soweit ausgewertet werden, wie es analytisch möglich ist.

## C.1 Die Dirac-Wellenfunktionen für ein Zentralpotential

Es wird ein Ein-Elektronen System angenommen. Dann lautet der Diracsche Hamilton-Operator für ein Zentralpotential in atomaren Einheiten

$$H_D = -ic\vec{\alpha}\vec{\nabla} + \beta c^2 + V(r). \quad (\text{C.1})$$

$H_D$  ist invariant bezüglich Drehungen und Spiegelungen. Daher können die Dirac-Wellenfunktionen nach den Eigenwerten der Operatoren  $\vec{j}^2$ ,  $j_z$  und  $P$  klassifiziert werden. Hier ist  $\vec{j}$  der Gesamtdrehimpulsoperator und  $P$  der relativistische Paritätsoperator. Verwendet man für die Operatoren  $\vec{\alpha}$  und  $\beta$  die Standard-Darstellung, d.h.

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 \\ 0 & -1_2 \end{pmatrix}, \quad (\text{C.2})$$

wobei die Komponenten von  $\vec{\sigma}$  für die Paulischen  $2 \times 2$ -Spinmatrizen stehen und  $1_2$  die  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix ist, dann lässt sich die Diracsche-Wellenfunktion ansetzen als

$$\phi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} G(r)\chi_{\kappa}^{\mu} \\ iF(r)\chi_{-\kappa}^{\mu} \end{pmatrix}. \quad (\text{C.3})$$

Wie im nichtrelativistischen Fall faktorisiert die Eigenfunktion  $\phi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r})$  in einen Radial- und einen Winkelanteil. Die Spin-Orbit-Eigenfunktionen  $\chi_{\kappa}^{\mu}$  sind das relativistische Analogon zu den Kugelflächenfunktionen. Sie sind definiert durch

$$\chi_{\kappa}^{\mu} = \sum_m C(l_{\kappa} \frac{1}{2} j; \mu - m, m, \mu) Y_{l, \mu - m} \chi_{1/2}^m \quad (\text{C.4})$$

mit  $m = \pm \frac{1}{2}$ .  $\kappa$ <sup>1</sup> bezeichnet die Quantenzahl, die für die Parität  $\pi$  und den Gesamtdrehimpuls  $j$  des Atomelektrons steht, denn es gilt

$$\begin{aligned} j &= |\kappa| - \frac{1}{2} \\ \pi &= (-1)^{l+1} \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

---

<sup>1</sup> $\kappa$  sollte hier nicht verwechselt werden mit der Wellenzahl des Sekundärelektrons.

und

$$l = \begin{cases} \kappa & \text{für } \kappa > 0 \\ -\kappa - 1 & \text{für } \kappa < 0 \end{cases}. \quad (\text{C.6})$$

$\mu$  ist Eigenwert zum Operator  $j_z$ , und  $\chi_{1/2}^m$  sind die Spinoren zum Spin  $\frac{1}{2}$ .

Die Radialfunktionen  $G$  und  $F$  genügen den radialen Dirac-Gleichungen

$$\begin{aligned} \left( \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) G(r) &= \left( 2c + \frac{V(r) - E}{c} \right) F(r) \\ \left( -\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) F(r) &= \left( \frac{V(r) - E}{c} \right) G(r). \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Diese gekoppelten Differentialgleichungen sind numerisch zu lösen.

## C.2 Das relativistische Matrixelement

Das Matrixelement  $\langle m | \vec{a} \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle$  kann als Term des Austauschs eines virtuellen Photons zwischen den wechselwirkenden Elektronen interpretiert werden. Dann entspricht  $\vec{q}$  der Ausbreitungsrichtung des Photons und  $\vec{t}$  dessen Polarisationsvektor.

In obigem Term beschreibt  $\vec{A} = \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}}$  das Photonenfeld. Dieser Term stellt eine ebene Welle dar und kann nach dem vollständigen und orthonormalen System der Multipolfelder entwickelt werden. Die Multipolfelder lauten gemäß [2], Gleichung (4.43)

$$\begin{aligned} \vec{A}_{LM}^0(q, \vec{r}) &= (iq)^{-1} \vec{\nabla} \varphi_{LM}(\vec{r}) & \text{Parität} & (-1)^{L+1} \\ \vec{A}_{LM}^e(q, \vec{r}) &= \left[ q\sqrt{L(L+1)} \right]^{-1} \vec{\nabla} \times \vec{L} \varphi_{LM}(\vec{r}) & \text{Parität} & (-1)^{L+1} \\ \vec{A}_{LM}^m(q, \vec{r}) &= \left[ q\sqrt{L(L+1)} \right]^{-1} \vec{L} \varphi_{LM}(\vec{r}) & \text{Parität} & (-1)^L, \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

wobei

$$\varphi_{LM}(\vec{r}) = i^L \sqrt{4\pi(2L+1)} j_L(qr) Y_{LM}(\hat{r}). \quad (\text{C.9})$$

Die Multipolfelder lösen die Wellengleichung

$$(\Delta + q^2) \vec{A}_{LM}^\lambda(q, \vec{r}) = 0 \quad (\text{C.10})$$

mit  $\lambda = 0, e, m$ .

Da  $\vec{q}$  und  $\vec{t}$  senkrecht aufeinander stehen, ist das Photonenfeld  $\vec{A}$  ein transversales Feld. Wegen  $\vec{q} \cdot \vec{t} = 0$  folgt nämlich  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ . Daher lässt sich  $\vec{A}$  durch die beiden transversalen Multipolfelder  $\vec{A}_{LM}^e$  und  $\vec{A}_{LM}^m$  ausdrücken

$$\vec{A} = \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left( s \vec{A}_{LM}^e(q, \vec{r}) + \vec{A}_{LM}^m(q, \vec{r}) \right) D_{Ms}^L(R). \quad (\text{C.11})$$

$D_{Ms}^L(R)$  ist eine unitäre Drehmatrix.  $R$  beschreibt die Drehung, welche die z-Achse in die Richtung von  $\vec{q}$  überführt.  $s$  kann die Werte  $\pm 1$  annehmen, je nachdem, ob die transversale Welle rechts- oder links-zirkular polarisiert ist.

Die Felder  $\vec{A}_{LM}^e$  und  $\vec{A}_{LM}^m$  stellen die elektrischen bzw. magnetischen Anteile des transversalen elektromagnetischen Feldes dar. Dann spaltet das relativistische Matrixelement auch in einen elektrischen und einen magnetischen Term auf

$$\langle m | \vec{\alpha} \vec{t} e^{i\vec{q}\vec{r}} | n \rangle \Rightarrow \begin{aligned} M_r^e &= \langle m | \vec{\alpha} \vec{A}_{LM}^e | n \rangle \\ M_r^m &= \langle m | \vec{\alpha} \vec{A}_{LM}^m | n \rangle \end{aligned}.$$

Setzt man die Dirac-Wellenfunktionen aus Gleichung (C.3) in  $M_r^e$  und  $M_r^m$  ein, dann erhält man

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\kappa_1}^{\mu_1} | \vec{\alpha} \vec{A}_{LM}^e | \phi_{\kappa_2}^{\mu_2} \rangle &= -i^L (-1)^{L+j_2+\frac{1}{2}} \\ [2j_2 + 1]^{1/2} R_L(e) b(\kappa_1, \kappa_2, L) C(j_2 L j_1; \mu_2 M \mu_1) \delta_{\mu_1 - \mu_2, M} \\ \langle \phi_{\kappa_1}^{\mu_1} | \vec{\alpha} \vec{A}_{LM}^m | \phi_{\kappa_2}^{\mu_2} \rangle &= i^{L-1} (-1)^{L+j_2+\frac{1}{2}} \\ [2j_2 + 1]^{1/2} R_L(m) b(-\kappa_1, \kappa_2, L) C(j_2 L j_1; \mu_2 M \mu_1) \delta_{\mu_1 - \mu_2, M} \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

mit den Radialintegralen

$$\begin{aligned} R_L(e) &= (\kappa_1 - \kappa_2) \int \frac{dr}{qr} (F_1 G_2 + G_1 F_2) \left( r \frac{d}{dr} + 1 \right) j_L(qr) \\ &+ L(L+1) \int \frac{dr}{qr} (F_1 G_2 - G_1 F_2) j_L(qr) \\ R_L(m) &= (\kappa_1 + \kappa_2) \int dr j_L(qr) (F_1 G_2 + G_1 F_2) \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

und

$$b(\kappa_1, \kappa_2, L) = (2L+1) \left\{ \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{L(L+1)} \right\}^{1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j_2 \end{array} \right\} \left( \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right). \quad (\text{C.14})$$

Für elektrische Multipole verschwindet  $b(\kappa_1, \kappa_2, L)$  nur dann nicht, wenn die Summe  $l_1 + l_2 + L$  gerade ist; für magnetische Multipole muß die Summe  $\bar{l}_1 + l_2 + L$  ungerade sein. Dabei gilt für  $\bar{l}$

$$\bar{l} = \begin{cases} -\kappa & \text{für } \kappa > 0 \\ \kappa - 1 & \text{für } \kappa < 0 \end{cases}. \quad (\text{C.15})$$

Hier sollen einige Bemerkungen zur Auswertung der Matrixelemente angegeben werden. Einsetzen der Multipolfelder  $A_{LM}^{\vec{e}}$  und  $A_{LM}^{\vec{m}}$  in  $M_r^e$  und  $M_r^m$  ergibt

$$\begin{aligned} M_r^e &= i^L \frac{1}{q} \sqrt{\frac{4\pi(2L+1)}{L(L+1)}} \left\langle \phi_{\kappa_1}^{\mu_1} \left| \vec{\alpha} (\vec{\nabla} \times \vec{L}) j_L(qr) Y_{LM} \right| \phi_{\kappa_2}^{\mu_2} \right\rangle \\ M_r^m &= i^L \sqrt{\frac{4\pi(2L+1)}{L(L+1)}} \left\langle \phi_{\kappa_1}^{\mu_1} \left| \vec{\alpha} \vec{L} j_L(qr) Y_{LM} \right| \phi_{\kappa_2}^{\mu_2} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

Zuerst soll das Matrixelement  $M_r^m$  näher betrachtet werden. Setzt man die Dirac-Wellenfunktionen aus (C.3) ein, so erhält man, wenn man die Vorfaktoren, den Faktor  $\frac{1}{r}$  in der Dirac-Funktion und  $j_L(qr)$  wegläßt

$$\begin{aligned} & \left\langle \begin{pmatrix} G_1 \chi_{\kappa_1}^{\mu_1} \\ iF_1 \chi_{-\kappa_1}^{\mu_1} \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \vec{L} \\ \vec{\sigma} \vec{L} & 0 \end{pmatrix} Y_{LM} \right| \begin{pmatrix} G_2 \chi_{\kappa_2}^{\mu_2} \\ iF_2 \chi_{-\kappa_2}^{\mu_2} \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= i \left[ \left\langle G_1 \chi_{\kappa_1}^{\mu_1} \left| \vec{\sigma} \vec{L} Y_{LM} \right| F_2 \chi_{-\kappa_2}^{\mu_2} \right\rangle - \left\langle F_1 \chi_{-\kappa_1}^{\mu_1} \left| \vec{\sigma} \vec{L} Y_{LM} \right| G_2 \chi_{\kappa_2}^{\mu_2} \right\rangle \right] \\ &= -i(\kappa_1 + \kappa_2) \langle -\kappa_1 \mu_1 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle \int r^2 dr (F_1 G_2 + G_1 F_2). \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Dabei wurde ausgenutzt, daß gilt<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \langle -\kappa_1 \mu_1 | \vec{\sigma} \vec{L} Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle &= (\kappa_1 + \kappa_2) \langle -\kappa_1 \mu_1 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle \\ \langle \kappa_1 \mu_1 | \vec{\sigma} \vec{L} Y_{LM} | -\kappa_2 \mu_2 \rangle &= -(\kappa_1 + \kappa_2) \langle -\kappa_1 \mu_1 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

---

<sup>2</sup>In (C.18) benutzt man  $(\vec{\sigma} \vec{L} + 1)\chi_{\kappa}^{\mu} = -\kappa \chi_{\kappa}^{\mu}$  sowie die im folgenden Fußpunkt aufgeführten Relationen aus.

Die Auswertung von  $M_r^e$  ist etwas umfangreicher. Es gilt

$$i \vec{\alpha} (\vec{\nabla} \times \vec{L}) = \vec{\alpha} \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \vec{L}. \quad (\text{C.19})$$

Schreibt man  $\vec{\nabla}$  in Polarkoordinaten, also

$$\vec{\nabla} = \vec{r} \frac{\partial}{\partial r} - i \frac{\vec{r}}{r} \times \vec{L}, \quad (\text{C.20})$$

dann gilt weiter

$$\vec{\alpha} \vec{\nabla} = \rho_1 \sigma_r \left( \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \vec{\sigma} \vec{L} \right) \quad (\text{C.21})$$

mit  $\rho_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  und  $\sigma_r = \vec{\sigma} \vec{r}$ <sup>3</sup> hermitesch. Ausnutzung von

$$\vec{\sigma} \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \vec{L} = 1_2 \vec{L}^2 - \vec{\sigma} \vec{L} \quad (\text{C.22})$$

führt schließlich auf

$$i \vec{\alpha} (\vec{\nabla} \times \vec{L}) = \rho_1 \sigma_r \left[ \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \vec{\sigma} \vec{L} - \frac{1}{r} \vec{L}^2 \right]. \quad (\text{C.23})$$

Damit ergeben sich bei der Auswertung von  $M_r^e$  die zwei Terme

$$\left\langle \begin{pmatrix} G_1 \chi_{\kappa_1}^{\mu_1} \\ i F_1 \chi_{-\kappa_1}^{\mu_1} \end{pmatrix} \left| \rho_1 \sigma_r \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \vec{\sigma} \vec{L} Y_{LM} \right| \begin{pmatrix} G_2 \chi_{\kappa_2}^{\mu_2} \\ i F_2 \chi_{-\kappa_2}^{\mu_2} \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{C.24})$$

$$= -i (\kappa_1 - \kappa_2) \langle \kappa_1 \mu_2 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle \int r^2 dr (F_1 G_2 + G_1 F_2) \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right)$$

und

$$\left\langle \begin{pmatrix} G_1 \chi_{\kappa_1}^{\mu_1} \\ i F_1 \chi_{-\kappa_1}^{\mu_1} \end{pmatrix} \left| \rho_1 \sigma_r \frac{1}{r} 1_2 \vec{L}^2 Y_{LM} \right| \begin{pmatrix} G_2 \chi_{\kappa_2}^{\mu_2} \\ i F_2 \chi_{-\kappa_2}^{\mu_2} \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{C.25})$$

$$= i L(L+1) \langle \kappa_1 \mu_2 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle \int r dr (F_1 G_2 - G_1 F_2).$$

In (C.17), (C.24) und (C.25) tritt jeweils das Matrixelement  $\langle \kappa_1 \mu_2 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle$  auf. Für dieses gilt

---

<sup>3</sup>Wichtig sind die Relationen  $\sigma_r \chi_{\kappa}^{\mu} = -\chi_{-\kappa}^{\mu}$  und  $\sigma_r^2 = 1$

$$\begin{aligned}
\langle \kappa_1 \mu_2 | Y_{LM} | \kappa_2 \mu_2 \rangle = & \\
(-1)^{L+j_2+\frac{1}{2}} & \left\{ \frac{(2l_1+1)(2l_2)(2L+1)(2j_2+1)}{4\pi} \right\}^{\frac{1}{2}} C(j_2 L j_1; \mu_2 M \mu_1) \\
\left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j_2 \end{array} \right\} & \left( \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \delta_{\mu_1 - \mu_2, M}. \tag{C.26}
\end{aligned}$$

Die umfangreiche Ableitung von (C.26) sei an dieser Stelle weggelassen.

Die Koeffizienten  $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$  sind die bekannten Clebsch-Gordan-Koeffizienten, die bei der Kopplung der zwei Eigenvektoren  $|j_1 m_1\rangle$  und  $|j_2 m_2\rangle$  zu  $|jm\rangle$  als Transformationskoeffizienten auftreten. Sie hängen mit den 3j-Symbolen zusammen über

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \left( \begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{array} \right). \tag{C.27}$$

Gleichung (C.26) enthält noch das 6j-Symbol  $\left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j_2 \end{array} \right\}$ . Es tritt auf bei der Umkopplung von drei Drehimpulsen.

Zu den Drehimpulskopplungskoeffizienten ziehe man z.B. [4] heran.

### C.3 Vollrelativistische Wirkungsquerschnitte

Bei der vollrelativistischen Wirkungsquerschnittsbildung muß über die Anfangszustände, d.h. über  $\mu_2$ , gemittelt und über die Endzustände, also über  $j_1$  und  $\mu_1$ , summiert werden. Mittelung und Summation über  $\mu_2$  und  $\mu_1$  enthalten bereits die Mittelung über den Spinanfangszustand und die Summation über den Spinendzustand, so daß diese in Gleichung (2.7) wegfallen. Die Dirac-Wellenfunktionen sind auch durch ihre Parität definiert, d.h. sie sind entweder gerade oder ungerade. Daher muß mit dem Faktor 2 multipliziert werden. Weiterhin muß noch mit der Besetzungszahl der Schale, die ionisiert wird, multipliziert werden.

Mit der Beziehung

$$C(j_2 L j_1; \mu_2, M, \mu_1) = (-1)^{j_2 - \mu_2} \sqrt{\frac{2j_1 + 1}{2L + 1}} C(j_1 j_2 L; \mu_1, -\mu_2, M) \quad (\text{C.28})$$

und den Orthogonalitätsrelationen

$$\begin{aligned} \sum_{\mu_1, \mu_2} C(j_1 j_2 L; \mu_1, -\mu_2, M) C(j_1 j_2 L'; \mu_1, -\mu_2, M') &= \delta_{LL'} \delta_{MM'} \\ \sum_M \left( D_{Ms}^L(R) \right)^* D_{Ms'}^L(R) &= \delta_{ss'} \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

erhält man für das Betragsquadrat des relativistischen Matrixelementes

$$\begin{aligned} \left| \langle m | \vec{\alpha} \vec{t} e^{i \vec{q} \vec{r}} | n \rangle \right|^2 &= \\ 4j_2 \sum_{j_1, L} (2j_1 + 1) \frac{2L + 1}{L(L + 1)} (2l_2 + 1) &\left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j_2 \end{array} \right\}^2 \left( \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \\ (2l_1 + 1) \left\{ (L(L + 1)) \int \frac{dr}{qr} (F_1 G_2 - G_1 F_2) j_L(qr) \right. & \\ + (\kappa_1 - \kappa_2) \int \frac{dr}{qr} (F_1 G_2 + G_1 F_2) \left( r \frac{d}{dr} + 1 \right) j_L(qr) \left. \right\}^2 \\ + 4j_2 \sum_{j_1, L} (2j_1 + 1) \frac{2L + 1}{L(L + 1)} (2l_2 + 1) &\left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & \bar{l}_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j_2 \end{array} \right\}^2 \left( \begin{array}{ccc} L & l_2 & \bar{l}_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \\ (2\bar{l}_1 + 1) \left( (\kappa_1 + \kappa_2) \int dr (F_1 G_2 + G_1 F_2) j_L(qr) \right)^2 & \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Der Mischterm fällt weg, weil noch über die beiden möglichen Polarisierungen ( $s = \pm 1$ ) der transversalen Welle summiert werden muß.

Das Betragsquadrat des Matrixelementes  $\langle m | e^{i \vec{q} \vec{r}} | n \rangle$  ergibt sich bei Verwendung von Dirac-Wellenfunktionen zu

$$\begin{aligned} \left| \langle m | e^{i \vec{q} \vec{r}} | n \rangle \right|^2 &= \\ 4j_2 \sum_{j_1, L} (2j_1 + 1) (2L + 1) (2l_2 + 1) &\left\{ \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ \frac{1}{2} & j_1 & j_2 \end{array} \right\}^2 \left( \begin{array}{ccc} L & l_2 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right)^2 \\ (2l_1 + 1) \left( \int dr (G_1 G_2 + F_1 F_2) j_L(qr) \right)^2 & \end{aligned} \quad (\text{C.31})$$

# Literaturverzeichnis

- [1] Bjorken, J.D. und S.D. Drell: *Relativistische Quantenmechanik*. B.I.-Hochschultaschenbücher, Band 98, Mannheim 1966
- [2] Brink, D.M., Satchler, G.R.: *Angular Momentum*. Second Edition, Clarendon Press, Oxford 1968
- [3] Darwin, C. G.: *The Wave Equations of the Electron*. Proc. Roy. Soc. **118** (1928) 654-680
- [4] Edmonds, A.R.: *Drehimpulse in der Quantenmechanik*. B.I.-Hochschultaschenbücher, Band 53, Mannheim 1964
- [5] Egerton, R.F.: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Second Edition, Plenum Press, New York 1996
- [6] Fano, U.: *Differential Inelastic Scattering of Relativistic Charged Particles*. Phys. Rev. **102** (1956) 385-387
- [7] Grant, I.P.: *Relativistic Calculation of Atomic Structures*. Advan. Phys. **19** (1970) 747-811
- [8] Grant, I.P., McKenzie, B.J., Norrington, P.H.: *An Atomic Multiconfigurational Dirac-Fock Package*. Computer Physics Communications **21** (1980) 207-231
- [9] Green, A.E.S., Sellin, D.L., Zachor, A.S.: *Analytic independent-Particle Model for Atoms*. Phys. Rev. **184** (1969) 1-9

- [10] Knippelmeyer, R.: *Relativistische Betrachtung der unelastischen Streuung von Elektronen für Anwendungen in der Transmissionselektronenmikroskopie*. Diplomarbeit WWU Münster 1996
- [11] Knippelmeyer, R., Wahlbring, P., Kohl, H.: *Relativistic ionisation cross sections for use in microanalysis*. Ultramicroscopy **68** (1997) 25-41
- [12] Landau, L.D. und E.M. Lifschitz: *Quantenmechanik*. Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band III. Akademie-Verlag Berlin 1965
- [13] Lindner, A.: *Drehimpulse in der Quantenmechanik*. Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1984
- [14] Messiah, A.: *Quantum Mechanics*. Volume II. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1961
- [15] Mayer-Kuckuk, T.: *Atomphysik*. 4. Auflage, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1994
- [16] Rose, M.E.: *Multipole Fields*. John Wiley & Sons, New York 1955
- [17] Rose, M.E.: *Elementary Theory of Angular Momentum*. John Wiley & Sons, New York 1957
- [18] Schorsch, P.: *Berechnung von Wirkungsquerschnitten für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie*. Diplomarbeit TH Darmstadt 1991
- [19] Scofield, J.H.: *Radiative Transitions*. In: Crasemann, B. (ed) *Atomic Inner-Shell Processes*. Academic Press, New York 1975
- [20] Talman, J.D.: *LSFBTR: A Subroutine for calculating spherical Bessel Transforms*. Computer Physics Communications **30** (1983) 93-99
- [21] Weickenmeier, A.: *Berechnung von energiefilterten elektronenmikroskopischen Beugungsdiagrammen*. Dissertation TH Darmstadt 1991

# Danksagung

An dieser Stelle danke ich zunächst Herrn Prof. Dr. Helmut Kohl für die interessante Aufgabenstellung und die Betreuung meiner Arbeit.

Bei allen Mitgliedern der elektronenmikroskopischen Abteilung bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und die hilfreiche Unterstützung, zu der jederzeit bereit war.

Ein besonderer Dank gilt Frau Termeh Navidi-Kasmai und Herrn Rainer Knippelmeyer für viele interessante Diskussionen und wertvolle Denkanstöße.

Weiterhin richtet sich mein Dank an Herrn Dr. Bernd Lohmann aus der Theoretischen Physik I für konstruktive kritische Anmerkungen.

Schließlich möchte ich all jenen danken, die mein Leben neben der Physik mit Wärme ausfüllen. Dieser Dank gilt insbesondere meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglicht haben, und meiner Freundin Stefanie Schlüter.

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit ohne fremde Hilfe verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Münster, im Mai 1999