

Physik–Department
der Technischen Universität München
Institut für Theoretische Physik T30

Streutheoretische Beschreibung des Rastertunnelmikroskops

Mustafa Riza

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.–Prof. Dr. E. Sackmann

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.–Prof. Dr. M. Kleber
2. Univ.–Prof. Dr. A. Groß

Die Dissertation wurde am 05. 07. 2001 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch
die Fakultät für Physik am 23. 07. 2001 angenommen.

Streutheoretische Beschreibung des Rastertunnelmikroskops

Dissertation
von
Mustafa Riza

Physik Department T30
Technische Universität München

05. Juli 2001

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
1 Einleitung	5
2 Einführung in die Theorie der Quelle	11
2.1 Allgemeine Betrachtungen	11
2.2 Von Quellen erzeugte Ströme	13
2.3 Punktförmige Quellen	14
2.3.1 <i>s</i> -Quelle	14
2.3.2 Multipolquellen	15
2.3.3 Multipolquellen in der Quantenmechanik	17
2.3.4 Multipol-Ströme	18
3 Theorie der Leitfähigkeit	21
3.1 Der Landauer-Widerstand	21
3.2 Quantentheorie der Quelle in einer Dimension	22
3.3 Quantentheorie der Quelle in drei Dimensionen	25
4 Anwendung auf das STM	29
4.1 Motivation	29
4.2 Die Spitze als Tunnelquelle im STM	31
4.3 Ein eindimensionales Adsorbatmodell	33
4.3.1 Allgemeine Überlegungen und Motivation	33
4.3.2 Kristalline Adsorbate	35
4.3.3 Das Kronig-Penney-Modell	39
4.4 Streutheoretische Beschreibung des STM	43
4.4.1 Das Spotlight-Modell für das STM	44
4.4.2 Abhängigkeit vom Orbitalcharakter der Spitze	54
4.4.3 Vielfachstreuung zur Beschreibung des STM	62
4.4.4 Leitfähigkeit eines Clusters aus Zero-Range-Atomen	69
4.4.5 Resultate und Vergleich mit Experimenten	72

5	Zusammenfassung	85
A	Greenfunktionen	89
A.1	Zeitabhängige Greenfunktionen	89
A.1.1	Lösung einer inhomogenen Differentialgleichung durch Greenfunktionen	89
A.1.2	Eindeutigkeit der Lösung	89
A.1.3	Störungsentwicklung von Eigenfunktionen	90
A.1.4	Störungsentwicklung der Greenfunktion	90
A.2	Avancierte und retardierte Greenfunktionen	91
A.3	Stationäre Energie-Greenfunktion	94
A.3.1	Berechnung der eindimensionalen Energie-Greenfunktion	94
A.3.2	Energie-Greenfunktion im dreidimensionalen Fall	95
A.4	Zusammenhang mit der lokalen Zustandsdichte	96
B	Differentialoperatoren	99
C	Zusammenhang mit der Tersoff-Hamann-Theorie	101
C.1	Der Transfer-Hamilton-Formalismus	101
C.1.1	Bardeensche Theorie des Tunnelns	101
C.1.2	Tersoff-Hamann-Theorie	102
C.2	Vergleich der Ansätze	106
D	Ballistische Greenfunktionen	107
D.1	Multipol-Greenfunktionen für das freie Teilchen	107
D.1.1	Greenfunktion für das freie Teilchen	107
D.1.2	Ableitung der freien Multipol-Greenfunktionen	108
D.1.3	Das Wigner-Gesetz	111
D.2	Greenfunktionen im homogenen Kraftfeld	113
D.2.1	Eichtransformationen für das elektromagnetische Feld	113
D.2.2	Eichtransformation der Wellenfunktion	114
D.2.3	Propagator und Energie-Greenfunktion	114
D.2.4	Multipol-Greenfunktionen für das homogene Kraftfeld	118
	Literaturverzeichnis	121

Abbildungsverzeichnis

1.1	Elektronenkanone nach Feynman [FLS65]	5
1.2	Rastertunnelmikroskop in schematischer Darstellung.	7
1.3	IBM-Logo und „Quantum Corral“	8
3.1	Eindimensionaler idealer Leiter der Länge L	21
3.2	Eindimensionaler idealer Leiter mit Quelle	23
4.1	Schematische Zerlegung des STM	29
4.2	Fermi-Dirac-Verteilung für verschiedene Temperaturen T	31
4.3	Potentialverteilung im eindimensionalen Modell.	34
4.4	Bandstruktur im Kronig-Penney-Modell	39
4.5	Reflexionskoeffizient und Bandstruktur eines δ -Kamms	41
4.6	Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Kronig-Penney-Modell.	42
4.7	Strom-Spannungs-Charakteristik für verschiedene Schichtdicken	42
4.8	Tunnelstrom und Leitfähigkeit für $T = 100$ K	43
4.9	Das Tunnelleck-Modell	44
4.10	Oberflächenpotential des Jellium-Metalls mit $r_s = 3a_{Bohr}$	49
4.11	Limitierende Potentiale für den Festkörper-Vakuum-Übergang	50
4.12	Modellpotentiale für den Bulk-Vakuum-Übergang.	51
4.13	Stromdichte $j_z(\mathbf{r})$ für die Potentiale V_{\perp} , V_{\sim} und V_{Δ}	54
4.14	Complex-Plot der Greenfunktionen für das konstante elektrische Feld.	57
4.15	Betrag der Multipol-Greenfunktionen für $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$	58
4.16	Phase der Multipol-Greenfunktionen für $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$	59
4.17	Stromdichten für die s -, p_z - und d_{z^2} -Quellen bei $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$	60
4.18	Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Multipolquellen	61
4.19	fcc -Gitter	73
4.20	fcc -(111)-Oberfläche.	74
4.21	Scan über eine fcc -(111)-Oberfläche in $[1 -1 0]$ -Richtung.	75
4.22	Abstandsabhängigkeit der Korrugation aus Abb. 4.21	76
4.23	Scan über eine fcc -(111)-Oberfläche in $[1 1 -1]$ -Richtung.	77
4.24	Abstandsabhängigkeit der Korrugation aus Abb. 4.23	78
4.25	Darstellung der s -, p_z - und d_{z^2} -Orbitale.	79
4.26	Simulation für das Experiment von Hallmark et. al. [HCR ⁺ 87].	80

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.27	Abstandsabhängigkeit der Korrugation auf Al-Oberflächen	81
4.28	Leitfähigkeitsabhängigkeit der Korrugation auf Al-Oberflächen	82
C.1	MIS-Struktur	102
C.2	Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops	103
D.1	Integrationsweg in der komplexen Ebene.	110
D.2	$\text{Bi}(z)$ und $\text{Ai}(z)$ für $z \in [-10, 2]$	117

Kapitel 1

Einleitung

Zu Beginn dieser Arbeit soll ein kurzer Überblick über das Gebiet der Rastertunnelmikroskopie (STM) [BRGW83, BR84] gegeben werden. Danach folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Zur Erklärung des Verhaltens quantenmechanischer Teilchen, insbesondere von Elektronen, führt Richard P. Feynman in seiner berühmten Vorlesungsreihe „The Feynman Lectures on Physics“ (Band III) [FLS65] eine stark lokalisierte Elektronenquelle ein. Ein Gedankenversuch mit dieser „Elektronenkanone“ ist in Abbildung 1.1 skizziert. Feynman glaubte zu diesem Zeitpunkt (1965), dass eine solch stark lokalisierte Quelle experimentell nicht zu realisieren sei.

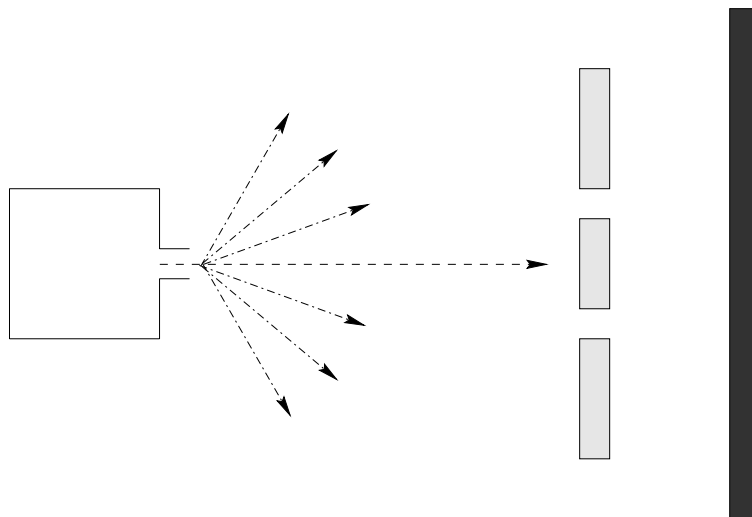


Abbildung 1.1: Elektronenkanone nach Feynman [FLS65]

Im Zuge des technologischen Fortschrittes erfolgte jedoch die Konstruktion lokalisierter Elektronenquellen in verschiedener Form. Wir stellen hier kurz zwei prominente Vertreter vor:

- Photodetachment: Leuchtelektronen werden aus einem Strahl einfach negativ geladener Ionen durch einen Laser abgelöst, dessen Energie gerade zur Anhebung des Elektrons ins Kontinuum ausreicht. Die Interaktionszone von Laser- und Atomstrahl stellt eine lokalisierte Elektronenquelle dar. Im Experiment von Blondel et al. [BDD96] wird zusätzlich ein konstantes elektrisches Feld angelegt. Die Dynamik der Elektronen ist dann mit dem „Kugelstoss-Problem“ aus der klassischen Physik verwandt: Die geladenen Teilchen in einem konstanten elektrischen Feld besitzen zu einer vorgegebenen Energie zwei klassische Bahnen, die auf Grund ihres quantenmechanischen Charakters miteinander interferieren [Bra99, Kra00]. Damit erhalten wir bei diesem Versuchsaufbau eine Nachbildung des Feynmanschen Doppelspaltexperiments von Abbildung 1.1, ohne tatsächlich einen Doppelspalt zu benutzen.
- Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope oder STM): Eine weitere praktische Möglichkeit, eine stark lokalisierte Elektronenquelle zu realisieren, kann mit Hilfe der Spitze des Rastertunnelmikroskops (STM) erfolgen. Man kann dieses Experiment auf zwei Arten durchführen, nämlich im Tunnelmodus sowie im Feldemissions-Modus. Wie man bereits seinem Namen entnehmen kann, findet Rastertunnelmikroskopie im ersteren Modus statt; in Feldemission betrieben, werden mesoskopische Spitzen zur Durchführung der Holographie mit niederenergetischen Elektronen [FSKW91, Lan89] verwendet. Beide Experimente beruhen auf der Idee, dass eine atomar scharfe metallische Spitze Elektronen kohärent emittiert.

In dieser Arbeit werden wir uns ausschliesslich mit dem STM beschäftigen, also mit Elektronen, die eine Potentialbarriere durchtunneln müssen. Wie bekannt, wurde das Rastertunnelmikroskop 1982 von Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel [BRGW83] entwickelt. Binnig und Rohrer wurden für diese Leistung 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Die weitreichenden Konsequenzen ihrer Erfindung sind erst fast zwei Jahrzehnte später zu erkennen. Mit dem Rastertunnelmikroskop wurde die Ära der Rastersondenmikroskopie eingeläutet. Neue Rastersondentechniken wie z. B. das Rasterkraftmikroskop (AFM), die Optische Nahfeldmikroskopie (SNOM) und die Magnetische Kraftmikroskopie (MFM), um nur einige ihrer Vertreter zu nennen, wurden in kurzer Folge danach entwickelt. Aus der Fülle der verschiedenen Rastersondentechniken werden wir uns hier ausschliesslich dem STM widmen. Im Folgenden wollen wir die Funktionsweise des STM kurz beleuchten.

Der schematische Aufbau des Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Eine metallische Spitze wird über die zu untersuchende Oberfläche geführt, ohne diese jedoch zu berühren. Nach Anlegen einer Spannung U zwischen Spitze und Oberfläche fliesst ein Strom, dessen Richtung von der Polarität der Spannungsquelle abhängt: Die Elektronen tunneln von der Spitze zur Oberfläche bzw. umgekehrt. Man unterscheidet beim STM zwischen zwei Betriebsarten, nämlich dem sogenannten *constant height mo-*

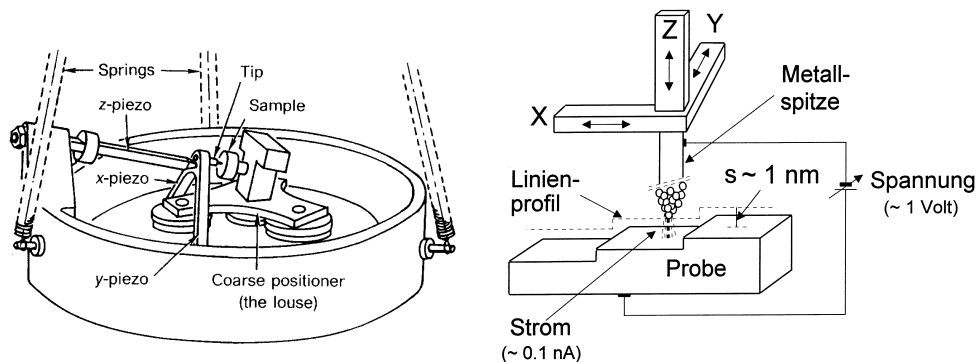


Abbildung 1.2: Rastertunnelmikroskop in schematischer Darstellung.

de und dem *constant current mode*. Der *constant height mode* zeichnet sich dadurch aus, dass der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche während des Scannens konstant gehalten wird und dabei die Variation des Tunnelstroms gemessen wird. Beim *constant current mode* wird hingegen der Strom mit Hilfe einer Regelelektronik konstant gehalten und die Änderung des Abstandes zwischen Spitze und Probe aufgezeichnet. Die Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Wert des Abstandes nennt man die *Korrugation* der Oberfläche. Erste Theorien zur Beschreibung des Rastertunnelmikroskops folgten kurz nach der Veröffentlichung von Binnig et al. [BRGW83]. Die Standardtheorie des STM stammt von Tersoff und Hamann [TH83, TH85]. In Anhang C wird auf die Tersoff-Hamann-Theorie näher eingegangen und mit dem hier vorgestellten Modell der Quelle in Zusammenhang gebracht. Wichtige theoretische Beiträge zur Beschreibung des STM wurden insbesondere von C. J. Chen [Che90a, Che93, Che90b] erarbeitet, der den Einfluss des Spitzenzustandes, aus dem die Elektronen tunneln, untersucht hat. Er führte die grosse Korrugation, die auf *fcc*-(111)-Metalloberflächen beobachtet wird, auf den Einfluss von *d*-Spitzenorbitalen zurück. Çıracı und Tekman [CT89, TC90, TC89, CBB90] machten sich Gedanken über den Einfluss der Form der Spitze. Sautet bzw. Joachim [SJ88, SJ92, SOJS94, SJ91, Sau97] haben wesentlich zu einer streutheoretischen Beschreibung des Rastertunnelmikroskops beigetragen.

Bevor wir auf den Inhalt dieser Arbeit eingehen, wollen wir kurz einen Blick auf die Anwendungsgebiete innerhalb der Physik werfen. Das STM wird in vielfältiger Weise zur Charakterisierung von Oberflächen eingesetzt, etwa in der Biophysik. Als quantitatives Instrument wird das Tunnelmikroskop jedoch eher selten benutzt. In diesem Gebiet seien zwei Anwendungsbereiche hervorgehoben: Beim Imaging von Oberflächen wird die Geometrie der oberflächennahen Atome vermessen. Ziel ist es, mit Hilfe der Bestimmung der Korrugation zusätzlich zu erkennen, um welchen Atomtyp es sich handelt. Das STM eignet sich auch zur Untersuchung elektronischer Effekte auf der Oberfläche, wie z. B. zweidimensionaler Elektronengase. Diese beiden physikalischen Anwendungsgebiete werden in Abbildung 1.3 illustriert. Unser Interesse beschränkt sich in dieser Ar-

beit auf das Imaging von Oberflächen, also auf die Bestimmung der Oberflächengeometrie.

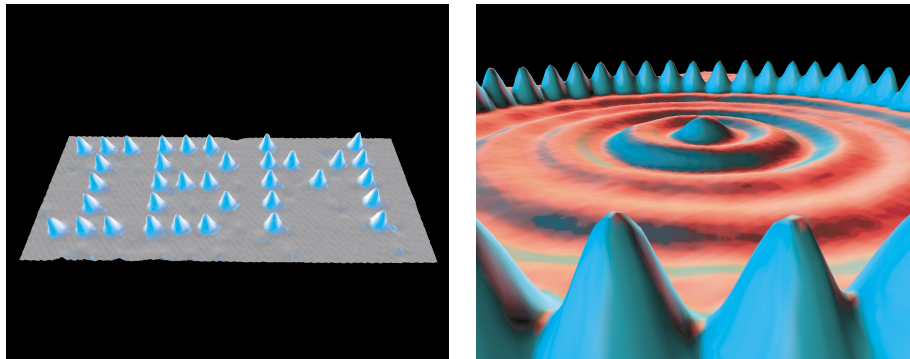


Abbildung 1.3: Links: IBM-Logo, aus Xe-Atomen auf einer Ni(110)-Oberfläche aufgebaut [Eig90]. Rechts: Stehende Elektronenwellen in einem „Quantum Corral“, konstruiert aus einem Ring von Fe-Atomen auf einer Cu(111)-Oberfläche [CLE93].

Wir modellieren das Rastertunnelmikroskop in folgender Form: Die scharfe Metallspitze, die über die Oberfläche geführt wird, betrachten wir als Elektronenquelle (oder Elektronensenke). Die quantenmechanische Beschreibung dieser Quelle erfolgt in Kapitel 2. Die stationäre Schrödinger-Gleichung wird zu diesem Zweck um eine Inhomogenität, den sogenannten Quellterm $\sigma(\mathbf{r})$, erweitert und die Konsequenzen diskutiert. Wir benutzen idealisierte punktförmige Quellen, die im einfachsten Fall die Elektronen isotrop emittieren, aber auch eine definierte Multipolcharakteristik aufweisen können. Nach der Einführung in die allgemeine Theorie der Quelle werden wir uns in Kapitel 3 einem Modell der Quellstärke zuwenden. Dazu gehen wir von der Landauerschen Theorie der Leitfähigkeit aus. Schließlich wird in Kapitel 4 die Theorie der Quelle auf das Rastertunnelmikroskop angewendet. Nach einer kurzen Motivation wird ein einfaches eindimensionales Adsorbatmodell betrachtet und daran Effekte wie Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit des Tunnelstroms sowie resonante Tunnelphänomene untersucht. Anschliessend gehen wir zu einer Diskussion des realen Tunnelmikroskops in drei räumlichen Dimensionen über. Die Einführung des *Spotlight-Modells* führt uns zunächst zu einer anschaulichen Beschreibung des STM im Rahmen der Streutheorie. Im Spotlight-Modell emittiert die Tunnelspitze Elektronen, die durch die angelegte Spannung in ein Stromfilament gebündelt werden. Die auftreffenden Elektronen beleuchten wie ein Scheinwerfer einen Ausschnitt der Oberfläche. Der Durchmesser der Stromverteilung ist ein Maß für die Auflösung des Rastertunnelmikroskops. Zwei wichtige Parameter bestimmen die Breite des Tunnelspots, nämlich die Form der Potentialbarriere, die durchtunnelt werden muss, sowie der Zustand, aus dem das Elektron aus der Spitze emittiert wird. Für verschiedene Barrierenformen werden die Greenfunktionen sowohl semiklassisch, als auch numerisch berechnet. Die WKB-Näherung liefert eine Abschätzung der Breite des Tunnelspots, die wesentlich von der semiklassischen

Tunnelzeit durch die Potentialbarriere, der sogenannten bounce time, abhängt. Wie wir sehen werden, liegen diese Tunnelzeiten bei den für das STM üblichen Parametern im Femtosekunden-Bereich. Von diesen Erkenntnissen ausgehend, widmen wir uns anschließend der vollen streutheoretischen Beschreibung des Rastertunnelmikroskops. Nach einer kurzen allgemeinen Einführung in die Streutheorie, genauer gesagt, der T -Matrix-Methode, wenden wir uns der Modellierung der Oberfläche und des Bulks mit Hilfe von kurzreichweitigen Potentialen zu und bestimmen für ein spezielles kurzreichweitiges Potential, nämlich das Fermi-Pseudopotential, die T -Matrix in analytischer Form. Mit Hilfe dieser vollständigen Streumatrix werden Simulationen an metallischen fcc -(111)-Oberflächen durchgeführt und mit dem Experiment verglichen. Außerdem wird anhand der numerisch ermittelten Korrugationen für s -, p_z - und d_{z^2} -Spitzen die Behauptung von Chen bezüglich des Auflösungsvermögens des STM in Abhängigkeit der Spitzenzustände erneut überprüft. Der Vergleich mit den Experimenten an den fcc -(111)-Oberflächen von Gold (Hallmark et al. [HCR⁺87]) beziehungsweise Aluminium (Winterlin et al. [WWB⁺88]) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer streutheoretischen Beschreibung.

Zur Abrundung dieser Arbeit dienen vier Anhänge: Anhang A bietet einen kurzen Abriss zur Theorie der Greenfunktionen. In Anhang B werden die zur Berechnung der Multipol-Greenfunktionen benötigten Differentialoperatoren explizit angeführt. Wie bereits erwähnt, beschäftigt sich Anhang C mit der Tersoff-Hamann-Theorie des Rastertunnelmikroskops und dem Zusammenhang dieser Theorie mit dem hier vorgestellten Quellenmodell. Dabei zeigt sich, dass die Tersoff-Hamann-Theorie lediglich einen Spezialfall des allgemeinen Formalismus der quantenmechanischen Quelle darstellt. Von besonderem Interesse sind hier die Multipol-Greenfunktionen für das freie Teilchen sowie für die ballistische Bewegung eines geladenen Teilchens im konstanten elektrischen Feld, die in Anhang D in geschlossener Form abgeleitet werden.

Kapitel 2

Einführung in die Theorie der Quelle

2.1 Allgemeine Betrachtungen

Quellen kommen in der Physik in unterschiedlichen Gebieten vor. Ein Beispiel für eine Gleichung, die Quellen berücksichtigt, wäre die Potentialgleichung:

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung des Potentialfeldes $\phi(\mathbf{r})$ in Anwesenheit einer Quellladung $\rho(\mathbf{r}, t)$. In Analogie zu (2.1) wollen wir nun Quellen in der Quantenmechanik betrachten, d. h. wir wollen in die Schrödinger-Gleichung eine Quelle als Inhomogenität einführen. Dies wurde bereits von Rodberg und Thaler [RT67] im Zusammenhang mit der Streuung von Teilchen mit Wellenvektor \mathbf{k} , die aus einer Quelle emittiert werden, diskutiert.

$$\left[i\hbar\partial_t + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta - U(\mathbf{r}, t) \right] \psi_\sigma(\mathbf{r}, t) = \sigma(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

$\sigma(\mathbf{r}, t)$ stellt hier eine quantenmechanische Quelle (bzw. Senke) dar. Formal kann man inhomogene Differentialgleichungen der Form (2.2) mit Hilfe der Greenfunktionen (siehe Anhang A) lösen. Die Greenfunktion (quantenmechanischer Propagator) ist über die Gleichung

$$\left[i\hbar\partial_t + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta - U(\mathbf{r}) \right] K_F(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = i\hbar\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t') \quad (2.3)$$

definiert. In der Quantenmechanik hat die zeitabhängige Greenfunktion $K_F(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$ den Namen Feynman-Propagator [Fey49]. Dieser Propagator genügt bestimmten Randbedingungen, die in Anhang A näher betrachtet werden. Der Propagator beschreibt die Bewegung eines Teilchens vom Ort \mathbf{r}' zur Zeit t' zum Ort \mathbf{r} zur Zeit t . Da wir die Kausalität nicht verletzen wollen, werden wir im folgenden nur den retardierten Propagator,

definiert durch $K_F(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = 0$ für $t < t'$, verwenden. Wenn wir den retardierten Propagator kennen, können wir formal für Gleichung (2.2) eine eindeutige Lösung finden:

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\hbar} \int d^3\mathbf{r}' dt K_F(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \sigma(\mathbf{r}', t') \quad (2.4)$$

Da es sich im Fall des Rastertunnelmikroskops um ein stationäres Problem handelt, genügt es stationäre Quellen zu betrachten. Um den üblichen Separationsansatz

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi_\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

für die Wellenfunktion durchführen zu können, muß die Inhomogenität $\sigma(\mathbf{r}, t)$ auch in der Zeit oszillieren und folgender Relation genügen:

$$\sigma(\mathbf{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} \sigma(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Mit den obigen Separationsansätzen kann man die inhomogene Schrödinger-Gleichung für stationäre Quellen $\sigma(\mathbf{r})$ schreiben als:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta - U(\mathbf{r}) \right] \psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

Wie in Anhang A gezeigt wird und bereits für die Lösung von Gleichung (2.2) verwendet wurde, kann man auch Gleichung (2.7) mit Hilfe von Greenfunktionen lösen. Bei der Lösung des zeitabhängigen Problems haben wir aus Gründen der Kausalität die retardierte Greenfunktion verwendet. Da hier nun die Zeitvariable wegen der durchgeführten Separation nicht mehr explizit auftritt müssen wir die Bedingung der retardierten Greenfunktion in eine Randbedingung für die Energie-Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ übersetzen. In Anhang A wird gezeigt, dass Forderung nach einer retardierten Greenfunktion der Randbedingung auslaufender Wellen für große Abstände $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ entspricht. Die Energie-Greenfunktion ist über die Differentialgleichung

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta - U(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.8)$$

definiert. Mit Gleichung (2.8) erhalten wir die Lösung von (2.7)

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}; E) = \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \sigma(\mathbf{r}') \quad (2.9)$$

Aus dem Feynman-Propagator (2.3) kann man die Energie-Greenfunktion (2.8) mittels Laplace-Transformation bestimmen:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} K_F(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0) \quad (2.10)$$

Die Energie-Greenfunktion in drei Dimensionen ist nur für wenige Probleme in geschlossener Form bekannt. Der bekannteste Vertreter ist die Energie-Greenfunktion für freie Teilchen ($U(\mathbf{r}) = 0$); als einziges nicht triviales Beispiel kann $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ für ein konstantes Kraftfeld $U(\mathbf{r}) = -\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}$ angegeben werden. (In einer Dimension gibt es eine recht einfache Konstruktionsvorschrift für Greenfunktionen.)

2.2 Von Quellen erzeugte Ströme

Die Anwesenheit von Quellen führt zu einigen interessanten Konsequenzen. Daher wollen wir nun die Kontinuitätsgleichung unter Berücksichtigung von Quellen herleiten. Analog zur Herleitung der Kontinuitätsgleichung für die homogene Schrödinger-Gleichung kann man nun auch eine Kontinuitätsgleichung für die inhomogene Schrödinger-Gleichung (2.2) bilden. Unter Berücksichtigung der Hermitizität des Hamiltonoperators gilt:

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\psi_\sigma(\mathbf{r}, t) &= H\psi_\sigma(\mathbf{r}, t) + \sigma(\mathbf{r}, t) \\ -i\hbar\partial_t\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)^* &= H\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)^* + \sigma(\mathbf{r}, t)^* \end{aligned} \quad (2.11)$$

Betrachtet man nun die Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi_\sigma(\mathbf{r}, t)\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)^*,$$

so erhält man in Abwesenheit eines Magnetfeldes mit (2.11):

$$\partial_t\rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{2}{\hbar}\Im m[\sigma(\mathbf{r}, t)^*\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)] \quad (2.12)$$

Im Fall eines stationären Systems verschwindet die Zeitableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte. Für die gewöhnliche Schrödinger-Gleichung (ohne Quellterm) würde das $\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$ bedeuten, aber in Anwesenheit der Quelle erhält man eine inhomogene Gleichung:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\frac{2}{\hbar}\Im m[\sigma(\mathbf{r}, t)^*\psi_\sigma(\mathbf{r}, t)] \quad (2.13)$$

Zur Berechnung des Gesamtstroms muss lediglich noch das Oberflächenintegral über die Stromdichte ausgeführt werden. Unter Verwendung von Gleichung (2.13) und des Satzes von Gauss erhält man:

$$J(E) = \oint_{\partial V} \mathbf{j}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S} = \int_V d^3r \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{\hbar} \int_V d^3r \Im m[\sigma(\mathbf{r})^*\psi_\sigma(\mathbf{r})]$$

Hier bezeichnet V das Volumen der Oberfläche ∂V , die die Quelle einschließt. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.9) erhält man für den Gesamtstrom:

$$J(E) = -\frac{2}{\hbar} \int_V d^3r \int_V d^3r' \Im m[\sigma(\mathbf{r})^*G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)\sigma(\mathbf{r}')] \quad (2.14)$$

Hier erweist sich der Effekt der Quelle. Für die homogene stationäre Schrödinger-Gleichung (Gleichung (2.7) für $\sigma(\mathbf{r}) = 0$) würde der Gesamtstrom $J(E) = 0$ sein, d. h. die homogene stationäre Schrödinger-Gleichung kann Teilchenerzeugung bzw. Teilchenvernichtung nicht beschreiben. Die rechte Seite von Gleichung (2.13) kann man als lokale Produktionsrate von Teilchen interpretieren.

2.3 Punktförmige Quellen

Nachdem wir uns im letzten Abschnitt nur mit den Eigenschaften der Quellen im Allgemeinen beschäftigt haben, sollten wir nun die Struktur des Quellterms etwas konkretisieren. Wir haben gesehen, daß wir zur Berechnung des Gesamtstroms ein Faltungsintegral der Quelle mit der Greenfunktion ausführen müssen. Daher ist wohl die einfachste Form einer Quelle eine punktförmige Quelle, d. h. eine Quelle der Form $\sigma(\mathbf{r}) = C\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Die Emissionscharakteristik dieser Quelle ist isotrop und wir werden sie im folgenden näher untersuchen. Anschliessend werden wir weitere punktförmige Quellen diskutieren, nämlich Multipolquellen, die die Emissionscharakteristik zu bestimmter (l, m) -Orbitale besitzen.

2.3.1 s -Quelle

Als erstes wollen wir uns mit der isotropen Quelle, $\sigma_{00}(\mathbf{r}) = C_{00}\delta(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}})$ beschäftigen, wobei C_{00} die Quellstärke einer Quelle am Ort $\tilde{\mathbf{r}}$ beschreibt. Eine Abschätzung dieses Parameters wird in Kapitel 3 angegeben werden. Wenn wir nun $\sigma_{00}(\mathbf{r})$ in (2.14) einsetzen erhalten wir für den Gesamtstrom folgenden einfachen Ausdruck:

$$J(\tilde{\mathbf{r}}, E) = -\frac{2}{\hbar} |C_{00}|^2 \Im m[\mathbf{G}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}; E)] \quad (2.15)$$

Berücksichtigt man ferner die Beziehung zwischen der lokalen Zustandsdichte [BRK97, Eco83]

$$n(\tilde{\mathbf{r}}; E) = -\frac{1}{\pi} \Im m[\mathbf{G}(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}; E)] \quad (2.16)$$

und der retardierten Greenfunktion, so findet man, dass der Gesamtstrom $J(\tilde{\mathbf{r}}; E)$ proportional zur lokalen Zustandsdichte am Ort $\tilde{\mathbf{r}}$ der Quelle zur Energie E ist.

$$J(\tilde{\mathbf{r}}, E) = \frac{2\pi}{\hbar} |C_{00}|^2 n(\tilde{\mathbf{r}}; E) \quad (2.17)$$

Dieser Zusammenhang wird uns wieder bei der Anwendung auf das Rastertunnelmikroskop begeben.

2.3.2 Multipolquellen

Nun wollen wir punktförmige Quellen einführen, die keine isotropen Emissionscharakteristik besitzen. Solche Quellen treten z. B. auf, wenn Elektronen aus bestimmten Atomzuständen emittiert werden, die einen Drehimpuls (l, m) besitzen. Die zugehörigen Quellen sollten dann eine dementsprechende Emissionscharakteristik aufweisen.

Zur Ableitung der Multipolquellen werden wir Analogien aus der Elektrostatik benutzen. Wir betrachten ein Potential $U_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, das Eigenfunktion zum Drehimpuls (l, m) bzgl. \mathbf{r}' ist. Solche Funktionen müssen überall harmonisch sein, bis auf endlich viele Punkte, d. h. für $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ und für $\mathbf{r} \rightarrow \infty$:

$$\Delta U_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[\frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{l(l+1)}{R^2} \right] U_{lm}(\mathbf{R}) = 0 \quad \text{mit } \mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}' \quad (2.18)$$

Diese Differentialgleichung besitzt zwei Lösungen:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{R}) &= R^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \\ \phi_{lm}(\mathbf{R}) &= R^{-(l+1)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

$Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}})$ sind die wohlbekanntenen Kugelflächenfunktionen [Edm57, Hob31]. Wenn man die Lösungen nun genauer betrachtet, fällt auf, dass einerseits $\phi_{lm}(\mathbf{R})$ für $R \rightarrow \infty$ verschwindet und für $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ divergiert, andererseits dass $\mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{R})$, ein Polynom l -ter Ordnung, die Drehimpulscharakteristik widerspiegelt und regulär bei $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ ist.

Die Eigenschaften von $\mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{R})$ legen uns nahe, einen Differentialoperator zu konstruieren, der die Symmetrie (l, m) besitzt und bei Anwendung auf eine skalare Funktion $f(R)$ ein Resultat mit derselben Winkelabhängigkeit erzeugt. Man erhält diesen Operator, indem man das Argument \mathbf{R} von $\mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{R})$ durch den Gradienten ∇' bzgl. \mathbf{r}' ersetzt.

$$\mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{R}) \longrightarrow \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \quad \text{mit } \nabla' = \left(\frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z'} \right)$$

$\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ heisst sphärischer Tensorgradient [Row78, Hob31] Sofern der Hamiltonoperator nicht explizit von \mathbf{r}' abhängt gilt die Vertauschungsrelation

$$[H, \mathcal{Y}_{lm}(\nabla')] = 0.$$

Ferner vertauschen $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ und $\Delta = \partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2$. Damit bleibt auch jede isotropische harmonische Funktion $f(R)$ nach der Anwendung dieses Operators harmonisch, besitzt allerdings jetzt die Winkelabhängigkeit (l, m) .

Wir wählen speziell $f(R) = 1/R$, wenden also den sphärischen Tensorgradienten auf die Greenfunktion der Potentialtheorie $G_{pot}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/4\pi R$ an:

$$\mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = (2l+1)!! \phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.20)$$

wobei $(2l + 1)!! = (2l + 1)(2l - 1)(2l - 3) \cdot \dots \cdot 5 \cdot 3 \cdot 1$ ist. Der Beweis dieser Relation kann gemäß [Row78] durchgeführt werden. Zu diesem Zweck führen wir die Taylorentwicklung einer Funktion $f(\mathbf{x})$ nach Kugelflächenfunktionen durch.

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{x}) S_l(x^2 \nabla^2) \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) f(\mathbf{x})|_{\mathbf{x}=0} \quad (2.21)$$

Die Funktion $S_l(x)$ ist mit der sphärischen Besselfunktion $j_l(x)$ eng verknüpft. Dieser Zusammenhang wird in [Row78] gezeigt.

$$S_l(x^2) = \frac{j_l(ix)}{(ix)^l} \quad (2.22)$$

$j_l(x)/x^l$ ist eine Reihe, die ausschließlich gerade Exponenten enthält. Wie man [AS72] entnehmen kann, ist die Reihe für $j_l(x)$ gegeben durch:

$$j_l(x) = x^l \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k}}{k! 2^k (2l + 2k + 1)!!} \quad (2.23)$$

Einsetzen von Gleichung (2.23) in (2.22) führt auf die Reihe für $S_l(x)$:

$$S_l(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k! 2^k (2l + 2k + 1)!!} \quad (2.24)$$

Im folgenden wird die Taylorentwicklung (2.21) von $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ und die Entwicklung von $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ für $r < r'$ nach Kugelflächenfunktionen (vgl. [Jac75]) verglichen.

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}) S_l(r^2 \nabla^2) \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Big|_{\mathbf{r}=0} \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l 4\pi \mathcal{Y}_{lm}(\mathbf{r}) \frac{\mathcal{Y}_{lm}^*(\mathbf{r}')}{r'^{2l+1}} \times \frac{1}{2l + 1} \quad (2.26)$$

Der Vergleich der beiden Summen führt zu:

$$\frac{1}{2l + 1} \frac{\mathcal{Y}_{lm}^*(\mathbf{r}')}{r'^{2l+1}} = S_l(r^2 \nabla^2) \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Big|_{\mathbf{r}=0}$$

Mit der Identität $\Delta 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ kann man die obige Beziehung weiter vereinfachen. Da die Reihe für $S_l(r^2 \nabla^2)$ eine Reihe in ∇^2 ist und mit $\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla)$ vertauscht, bleibt nur der Term für $k = 0$ über, d. h.

$$S_l(r^2 \nabla^2) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{(2l + 1)!!} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{für } \mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$$

Damit folgt die Behauptung (2.20). Setzt man nun $\phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ aus Gleichung (2.20) in die Laplace-Gleichung (2.18) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}\Delta\phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{1}{(2l-1)!!} \Delta \left(\mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) = \\ &= -\frac{4\pi}{(2l-1)!!} \delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),\end{aligned}\tag{2.27}$$

wobei die Quellen $\delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ für Multipolpotentiale die $\phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ formal durch die sphärische Tensorableitung der Deltafunktion:

$$\delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\tag{2.28}$$

gegeben sind. Einen speziellen Fall stellt die isotrope s -Quelle dar, da diese bis auf einen Faktor $1/\sqrt{4\pi}$ die wohlbekanntere δ -Funktion ist, d. h. $\delta_{00}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 1/\sqrt{4\pi}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Die obige Herleitung der Multipol-Deltafunktion ist bereits von Rowe, Bayman und Weniger [Row78, Bay78, WS83] durchgeführt worden. Nun gilt es dieses Konzept auf die Quantenmechanik anzuwenden.

2.3.3 Multipolquellen in der Quantenmechanik

Nachdem wir im letzten Abschnitt den sphärischen Tensorgradienten auf die Greenfunktion der Potentialtheorie angewendet haben, soll nun im folgenden die Prozedur auch für die retardierte Greenfunktion in der Quantenmechanik durchgeführt werden. Die inhomogene Schrödinger-Gleichung lautet jetzt:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta - U(\mathbf{r}) \right] G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\tag{2.29}$$

wobei $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ die Multipol-Greenfunktion darstellt und $\delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ die Multipol-Deltafunktion aus Gleichung (2.28) bezeichnet. Eine Darstellung der Multipol-Greenfunktion lässt sich leicht ermitteln: Da der sphärische Tensorgradient $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ mit dem Hamiltonoperator vertauscht, erhält man bei Anwendung von $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ auf (2.8):

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2M}\Delta - U(\mathbf{r}) \right] \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Wie man leicht erkennen kann entspricht die rechte Seite der Definition (2.28) der Multipolquelle und wir erhalten durch Vergleich mit (2.29) für die Multipol-Greenfunktion:

$$G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)\tag{2.30}$$

Wir gewinnen also die Multipol-Greenfunktion $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ durch Differentiation von $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$. Die Multipol-Greenfunktion repräsentiert die Partialwellen der Streuung

am Potential $U(\mathbf{r})$. Im Fall der s -Quelle, d. h. $l = 0$ und $m = 0$, ist die Multipol-Greenfunktion $G_{00}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ bis auf einen Faktor $1/\sqrt{4\pi}$ identisch mit der Greenfunktion, die in (2.8) definiert wurde. Wie wir bereits oben festgestellt haben, gilt dasselbe auch für die Multipol-Deltafunktion. Die Multipoleigenschaften der Quelle sind in unmittelbarer Umgebung der Quelle am stärksten zu beobachten, d. h. man betrachtet $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ für $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$. Hier verhält sich $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ asymptotisch wie das Multipolpotential $\phi_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, das in Gleichung (2.19) definiert wurde.

2.3.4 Multipol-Ströme

Unser primäres Interesse gilt natürlich den Strömen als fundamentale Messgröße. Den Strom, der durch eine beliebige Quelle $\sigma(\mathbf{r})$ erzeugt wird, haben wir bereits in Abschnitt 2.2 bestimmt. Nun wollen wir den Ausdruck (2.14) punktförmige Multipolquellen auswerten. Auf Grund der Linearität der Gleichungen können punktförmige Quellen superponiert werden. Wenn man die Parameter C_{lm} als Quellstärke interpretiert, kann man eine Quelle konstruieren, die alle Multipolmomente enthält.

$$\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} \delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.31)$$

Um den Gesamtstrom für diese Quelle zu bestimmen, müssen wir (2.31) in (2.14) einsetzen.

$$J(\mathbf{r}'', E) = -\frac{2}{\hbar} \Im m \left[\sum_{l,m} \sum_{l',m'} \int d^3r d^3r' \left(C_{lm}^* \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \right. \right. \\ \left. \left. G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) C_{l'm'} \mathcal{Y}_{l'm'}(\nabla') \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \right) \right] \quad (2.32)$$

Diesen Ausdruck kann man mittels partieller Integration vereinfachen,

$$J(\mathbf{r}'; E) = -\frac{2}{\hbar} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} C_{lm}^* A_{lm'l'm'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) C_{l'm'} \right] \quad (2.33)$$

wobei die Matrixelemente $A_{lm'l'm'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ durch

$$A_{lm'l'm'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{l'm'}(\nabla') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \quad (2.34)$$

definiert sind. Da es sich bei $J(\mathbf{r}'; E)$, mathematisch gesehen, um eine quadratische Bilinearform handelt, trägt nur der antihermitesche Teil von $A_{lm'l'm'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ zum Gesamtstrom bei. Damit können wir die Gesamtstrommatrix $J_{lm'l'm'}(\mathbf{r}'; E)$ definieren:

$$J_{lm'l'm'}(\mathbf{r}'; E) = \frac{i}{\hbar} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} (A_{lm'l'm'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) - A_{l'm'l'm'}^\dagger(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E))$$

Mit der Gesamtstrommatrix vereinfacht sich der Gesamtstrom (2.33) zu

$$J(\mathbf{r}'; E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} C_{lm}^* J_{lm'l'm'}(\mathbf{r}'; E) C_{l'm'}. \quad (2.35)$$

Ist E ausserhalb des Punktspektrums von $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, so kann man, wie in Anhang A gezeigt wird, die Identität $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E)^*$ zur Vereinfachung der hermiteschen Gesamtstrommatrix $J_{lm'l'm'}(\mathbf{r}'; E)$ verwenden.

$$J_{lm'l'm'}(\mathbf{r}'; E) = \frac{i}{\hbar} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{l'm'}(\nabla') [G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) - G(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E)^*] \quad (2.36)$$

Nun gilt es die Gesamtstrommatrix noch etwas genauer zu untersuchen. Für bestimmte Symmetrien lässt sie sich noch weiter vereinfachen. Besitzt das Potential $U(\mathbf{r})$ eine sphärische Symmetrie bzgl. \mathbf{r}' , verschwinden alle Matrixelemente der Gesamtstrommatrix $J_{lm'l'm'}(\mathbf{r}'; E)$ bis auf die, bei denen $l = l'$ und $m = m'$ gilt. Ist das Potential $U(\mathbf{r})$ wenigstens zylindersymmetrisch bzgl. der z -Achse, die üblicherweise als Achse für die Quantisierung des Drehimpulses verwendet wird, muss zumindest $m = m'$ gelten, damit die Matrixelemente nicht verschwinden.

Als Beispiel sei hier noch der Strom für eine einzelne punktförmige Quelle $\sigma_{lm}(\mathbf{r}) = C_{lm} \delta_{lm}(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}})$ angeführt. Nach Gleichung (2.36) ist der Gesamtstrom für eine einzelne Multipolquelle gegeben durch:

$$J_{lm}(\mathbf{r}', E) = -\frac{2}{\hbar} |C_{lm}|^2 \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m \left[\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right] \quad (2.37)$$

An diesem Ausdruck für den Multipolstrom wird die Bedeutung der punktförmigen Quellen klar. Wir erhalten den Multipolstrom, indem wir die Greenfunktion differenzieren und anschliessend den Grenzwert $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ bilden. Es ist keine Integration zur Berechnung des Gesamtstroms nötig. Einen einfachen Spezialfall stellt die s -Quelle dar. Der Gesamtstrom (Gleichung (2.15)) und der Zusammenhang zwischen Greenfunktion und lokaler Zustandsdichte (Gleichung (2.16)) wurde für isotrope Quellen bereits in Abschnitt 2.3.1 betrachtet.

Kapitel 3

Theorie der Leitfähigkeit

In diesem Kapitel wird die Theorie der Leitfähigkeit von mesoskopischen Leitern kurz beleuchtet. Die ersten Schritte wurden bereits am Anfang der 30er Jahre unternommen, indem Strom-Spannungs-Charakteristiken von Tunnelkontakten mit Hilfe der Transmissionswahrscheinlichkeit [Dat95] berechnet wurden. Aber den wirklichen Durchbruch erreichte Rolf Landauer [Lan57], der die Leitfähigkeit über die *linear response theory* mit der Transmissionswahrscheinlichkeit in Verbindung brachte. Ende der 60er Jahre wurden dann die ersten Experimente durchgeführt, die eine quantisierte Leitfähigkeit zeigten, wie sie dann später 1980 auch beim Quanten-Hall-Effekt von Klaus von Klitzing beobachtet wurden [KDP80].

3.1 Der Landauer-Widerstand

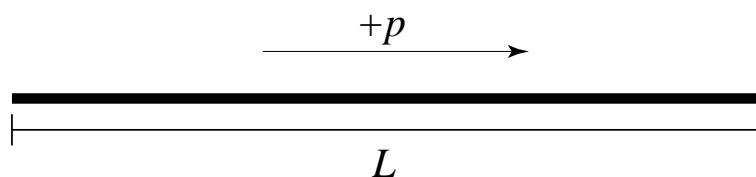


Abbildung 3.1: Eindimensionaler idealer Leiter der Länge L

Wir wollen zunächst den Landauerschen Zugang für einen eindimensionalen Leiter diskutieren. Dazu betrachten wir einen Leiter der Länge L , wie in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Der Strom soll in $+p$ -Richtung fließen. Unter der Annahme von offenen Randbedingungen ergeben sich die Eigenfunktionen innerhalb des Leiters in $+p$ -Richtung zu:

$$\psi_p^{(+)}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(+ipx/\hbar) \quad (3.1)$$

wobei $p^2 = 2ME$ ist. Die Normierung der Wellenfunktion $\psi_p^{(+)}(x)$ wurde so gewählt, dass sich in jedem Zustand nur ein Elektron befindet. Zur Berechnung des Stromes benötigen wir noch die Zustandsdichte $N^{(+)}(E)$ pro Energieintervall $[E, E + dE]$ für die in $+$ -Richtung propagierenden Elektronen.

$$N^{(+)}(E) = 2 \cdot \frac{L}{2\pi\hbar} \int dp \delta(E - E(p)) = \frac{ML}{\pi\hbar p} \quad (3.2)$$

In der Zustandsdichte (3.2) wurde bereits die Spin-Entartung berücksichtigt. Der differentielle Strom eines idealen Leiters ist gegeben durch:

$$dI^{(+)}(E) = ej^{(+)}(E)N^{(+)}(E) dE$$

Wenn man nun noch berücksichtigt, dass Energie und Spannung über $dE = -e dU$ zusammenhängen und die Stromdichte $j^{(+)}(E) = \hbar/M \Im m \left[\psi_p^{(+)}(E)^* \partial_x \psi_p^{(+)}(E) \right]$ mit Hilfe von (3.1) berechnet werden kann, erhalten wir für die Leitfähigkeit $\sigma(E)$:

$$\sigma(E) = \frac{\partial I^{(+)}(E)}{\partial U} = \frac{e^2}{\pi\hbar} = \sigma_q \approx \frac{1}{12.9 \text{ M}\Omega} \approx 7.748 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \quad (3.3)$$

Auffällig ist, dass die Leitfähigkeit nicht mehr von der Energie bzw. von der Länge des Leiters abhängt. Das Inverse von σ_q ist als quantisierter Widerstand [Lan57] bekannt, der von Landauer bereits 1957 angegeben wurde. Wir haben σ_q unter der Bedingung berechnet, dass die Enden des Leiters nicht reflektieren [Dat95]. Diese Annahme ist gerechtfertigt, solange die Energie des Elektrons nicht zu nah an der unteren Bandkante liegt. Wenn diese Bedingung erfüllt ist kann das Elektron quasi reflexionsfrei von einem dünnen Draht in einen dicken Draht übergehen.

3.2 Quantentheorie der Quelle in einer Dimension

Nun gilt es, die einfache Theorie der Leitfähigkeit in das Modell der Quelle im Transport-Limit zu übersetzen. Am Anfang dieses Kapitels haben wir die Normierung der Wellenfunktion so gewählt, dass nur ein Zustand nur mit einem Elektron besetzt werden kann. Diese Normierungsbedingung entspricht dem Pauli-Prinzip. In ähnlicher Weise begrenzt das Pauli-Prinzip auch die Emission von Elektronen aus einer punktförmigen Quelle. Diese Normierungsbedingung gilt gleichfalls für auslaufende Wellen, die durch eine Quelle $\delta(z - z')$ erzeugt werden. In einer Raumdimension kann man die Wellenfunktion für die auslaufenden Wellen über die retardierte Greenfunktion $G(z, z'; E)$ erhalten.

$$\psi(z; E) = C(E)G(z, z'; E) \quad (3.4)$$

Wie bereits in Kapitel 2.3 stellt $C(E)$ die Quellstärke der punktförmigen Quelle dar. Das Pauli-Prinzip kann mathematisch durch die Normierungsbedingung für kontinuierliche

Spektren von Wellenfunktionen ausgedrückt werden. Die Orthogonalität der Greenfunktionen mit verschiedenen Energien $E \neq E'$ wird hier angenommen, da diese für $z \neq z'$ auch Lösungen der eindimensionalen Schrödinger Gleichung sind.

$$\begin{aligned} \int dz \psi(z; E)^* \psi(z; E') &= \\ &= C(E)^* C(E') \int dz G(z, z'; E)^* G(z, z'; E') \sim \delta(E - E') \end{aligned} \quad (3.5)$$

Wir wollen hier wiederum einen idealen Leiter mit einer Quelle betrachten, die, wie



Abbildung 3.2: Eindimensionaler idealer Leiter mit Quelle

in Abbildung 3.2 dargestellt, in beide Richtungen Elektronen emittiert. Quellen, die eine ausgezeichnete Richtung besitzen, werden in der vorliegenden Betrachtung nicht berücksichtigt. In einer Dimension kann man eine symmetrische Lösung für die retardierte Greenfunktion recht einfach konstruieren. Wie leicht verifizieren kann, lautet die eindimensionale freie Greenfunktion $G^{(\text{free})}(z, z'; E)$:

$$G^{(\text{free})}(z, z'; E) = -\frac{iM}{\hbar^2 k} \exp(ik|z - z'|) \quad (3.6)$$

mit $k^2 = 2ME/\hbar^2$. Zur Bestimmung der Quellstärke $|C(E)|^2$ müssen wir die eindimensionale freie Greenfunktion (3.6) in die Normierungsbedingung (3.5) einsetzen. Zur Gewährleistung der Konvergenz des Integrals multiplizieren wir $G^{(\text{free})}(z, z'; E)$ (3.6) mit $\exp(-\eta|z - z'|)$ und bilden dann den Grenzwert für $\eta \rightarrow 0^+$ ($\eta \in \mathbb{R}$). Die Bestimmung des Integrals wird dann sehr einfach.

$$\begin{aligned} \int dz G(z, z'; E)^* G(z, z'; E) &= \frac{2M^2}{\hbar^4 k^2} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{k' - k + i\eta} \\ &= \frac{2M^2}{\hbar^4 k^2} \left\{ \pi \delta(k' - k) + i\mathcal{P} \left(\frac{1}{k' - k} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Hier haben wir zur Bestimmung der Normierung die in der Physik [Mat76] gut bekannte Relation

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi \delta(x) \quad (3.8)$$

verwendet. Diese Beziehung ist als eine kurze Notation für die aus der Funktionentheorie [HC64] geläufigen Beziehung

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{f(x)}{x - x_0 \pm i\eta} = \mathcal{P} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{f(x)}{x - x_0} \right] \mp i\pi f(x_0) \quad (3.9)$$

zu verstehen. (Um mathematisch korrekt zu sein, ist hier anzumerken, dass diese Gleichung streng genommen nur für analytische Funktionen $f(x)$ gilt. Da in unserem Fall $f(x) = \delta(x)$ ist, also wir es mit einer Distribution zu tun haben, muss man nun noch diese Relation auf Distributionen übertragen werden. Dazu sei auf [Hal52] und [Bra99] verwiesen.) Zum Vergleich von (3.7) mit (3.5) betrachten wir in (3.7) nur den Anteil, der die δ -Funktion enthält, und verwenden die aus der Theorie der Distributionen bekannte Beziehung

$$\delta(f(x)) = \frac{1}{f'(x)} \delta(x).$$

Damit erhalten wir die Normierungsbedingung:

$$\int dz G(z, z'; E)^* G(z, z'; E') = \frac{2\pi M^2}{\hbar^4 k^2} \delta(k' - k) = \frac{2\pi M}{\hbar^2 k} \delta(E - E') \quad (3.10)$$

Der Vergleich von Gleichung (3.5) mit Gleichung (3.10) führt auf die quantisierte Quellstärke $|C(E)|^2$.

$$|C(E)|^2 = \frac{\hbar^2 k}{2\pi M}$$

Auch hier müssen wir, wie bereits bei der Berechnung der Zustandsdichte $N^{(+)}(E)$ in Kapitel 3.1, die Spin-Entartung berücksichtigen. Damit erhalten wir schließlich für die Quellstärke $|C(E)|^2$ einer Quelle in einem eindimensionalen Leiter:

$$|C(E)|^2 = \frac{\hbar^2 k}{\pi M} \quad (3.11)$$

Wie wir in Kapitel 4 zeigen werden, hängen Gesamtstrom $J(\mathbf{r}; E)$ und Leitfähigkeit $\sigma(E)$ (4.11) im Grenzwert $T \rightarrow 0$ und $V \rightarrow 0$ über $\sigma(E) = e^2 J(\mathbf{r}; E)$ zusammen. Den Gesamtstrom für eine isotrope punktförmige Quelle haben wir bereits in Kapitel 2.3.1 in Gleichung (2.15) bestimmt; für punktförmige Multipolquellen sei auf Gleichung (2.37) verwiesen. Damit erhalten wir für die Leitfähigkeit $\sigma(E)$ für eine eindimensionale punktförmige Quelle:

$$\sigma(E) = -\frac{2e^2}{\hbar} |C(E)|^2 \Im[G(z', z'; E)] = \frac{2e^2}{\pi\hbar} \quad (3.12)$$

Vergleicht man nun die Leitfähigkeiten $\sigma(E)$ und σ_q (3.3), die wir mit Hilfe des Pauli Prinzips gefunden haben, sehen wir, dass für $\sigma(E)$ und σ_q die Beziehung

$$\sigma(E) = 2\sigma_q$$

gilt. Den Faktor zwei kann man recht einfach erklären. Dazu betrachten wir uns die in den Abbildungen 3.1 (auf Seite 21) und 3.2 (auf Seite 23) dargestellten Konstellationen. In Abbildung 3.1 wird der Stromfluss in lediglich in einer Richtung betrachtet, während in Abbildung 3.2 eine Quelle dargestellt wird, die Elektronen in beide Richtungen emittiert. Abgesehen von diesem Unterschied stimmen die Leitfähigkeit $\sigma(E)$ und der inverse Landauer-Widerstand σ_q überein.

3.3 Quantentheorie der Quelle in drei Dimensionen

Nachdem wir im letzten Abschnitt aus dem Pauli Prinzip die Leitfähigkeit für eine punktförmige Quelle in einer Dimension bestimmt haben, werden wir uns in diesem Abschnitt der Leitfähigkeit einer punktförmigen Multipolquelle, die wir bereits in Kapitel 2.3.2 eingeführt haben, in drei Dimensionen widmen. In der Realität finden alle Streuprozesse, so auch im Rastertunnelmikroskop, in drei räumlichen Dimensionen statt. Wir werden zunächst die Quellstärke und die Leitfähigkeit mit Hilfe der freien Greenfunktion bestimmen. Anschliessend werden wir zeigen, dass die maximale Leitfähigkeit unabhängig von der Form des Potentials ist. Die Leitfähigkeit ist daher universell für alle Formen von Greenfunktionen, die Streuprozesse beschreiben.

Als erstes wollen wir den einfachsten Fall, nämlich die isotrope Quelle mit $l = m = 0$, untersuchen. Die freie Greenfunktion für diesen Fall findet man in den Standard-Lehrbüchern der Quantenmechanik, wie z. B. [Sak94, Sch93].

$$G_{00}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{M}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp\{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.13)$$

Setzen wir nun (3.13) in die Normierungsbedingung (3.5) ein, dann erhalten wir für das Integral:

$$\begin{aligned} \int d^3r G_{00}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \star G_{00}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E') &= \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \int_0^\infty dr e^{i(k'-k)r} = \\ &= \frac{M^2}{4\pi\hbar^4} \delta(k - k') = \frac{Mk}{4\pi\hbar^2} \delta(E - E') \end{aligned} \quad (3.14)$$

Unter Berücksichtigung der Spin-Entartung erhalten wir für die Quellstärke $|C_{00}(E)|^2$:

$$|C_{00}(E)|^2 = \frac{8\pi\hbar^2}{Mk} \quad (3.15)$$

Vergleichen wir nun $|C_{00}(E)|^2$ mit der Quellstärke $|C(E)|^2 = \hbar^2 k / \pi M$ (3.11), die wir aus der eindimensionalen Theorie gewonnen haben, fällt auf, dass die Wellenzahl k im dreidimensionalen Fall im Nenner steht.

Nachdem wir nun die Quellstärke für die isotrope s -Quelle bestimmt haben, wollen wir uns nun die Quellstärke für eine Quelle mit beliebiger multipolarer Emissionscharakteristik betrachten. Dazu benötigen wir die freie Multipol-Greenfunktion für verschiedene Drehimpulszustände l, m . Wie wir diese aus der freien Greenfunktion $G_{00}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ konstruieren können, haben wir bereits in Kapitel 2.3.3 gezeigt. Durch Anwendung der Vorschrift aus Gleichung (2.30) erhalten wir für die freie Multipol-Greenfunktion (D.20)

$$G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E) = -\frac{M}{2\pi\hbar^2} k^{l+1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) h_l^{(+)}(kr) \quad (3.16)$$

(Für den Beweis dieser Beziehung sei der interessierte Leser auf Anhang D.1.2 verwiesen.) In dieser Gleichung steht $\hat{\mathbf{r}}$ für den Richtungsvektor in \mathbf{r} -Richtung und $h_l^{(+)}(kr)$ ist die sphärische Hankel Funktion [AS72]. Der Spezialfall $l = m = 0$ aus Gleichung (3.13) ist in (3.16) enthalten, wenn wir $h_0^{(+)}(z) = e^{iz}/z$ einsetzen. Wir wollen nun die Normierungsbedingung auf die Multipolquelle anwenden. Wie wir aus den Normierungsintegralen (3.10) und (3.14) erkennen können, resultiert dessen singuläre Anteil aus dem asymptotischen Verhalten der Greenfunktion $G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E)$ im Limes $r \rightarrow \infty$. Deswegen werden wir zur Berechnung des Normierungsintegrals für die Multipol-Greenfunktion den Ausdruck $h_l^{(+)}(kr)$ in Gleichung (3.16) durch sein asymptotisches Verhalten für $r \rightarrow \infty$, $h_l^{(+)}(kr) \sim \exp\{i(kr - l\pi/2)\}/kr$ [GR94], ersetzen. Die Auswertung des Normierungsintegrals ist dann dem Fall einer freien Multipol-Greenfunktion (3.14) analog:

$$\int d^3r G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E)^* G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E') = \frac{Mk^{2l+1}}{4\pi\hbar^2} \delta(E - E') \quad (3.17)$$

Damit ergibt sich für die maximale Quellstärke einer Multipolquelle von freien Teilchen zu:

$$|C_{lm}^{(\text{free})}(E)|^2 = \frac{8\pi\hbar^2}{M} k^{-(2l+1)} \quad (3.18)$$

Wie man aus Gleichung (3.18) erkennen kann, fällt die Quellstärke $C_{lm}(E)$ mit steigender Multipolarität (l, m) und Wellenzahl k ab. Da wir an der Leitfähigkeit interessiert sind, müssen wir nun noch $|C_{lm}^{(\text{free})}(E)|^2$ mit dem Gesamtstrom $J_{lm}^{(\text{free})}(E)$ der Multipolquelle $\delta_{lm}(\mathbf{r})$ multiplizieren. Dieser kann mit Hilfe des Wignerschen Gesetz [Wig48] bestimmt werden und lautet $J_{lm}^{(\text{free})}(E) = Mk^{2l+1}/4\pi^2\hbar^3$ (D.30). (Zur Ableitung wird auf Anhang D.1.3 verwiesen.) Damit erhalten wir die maximale Leitfähigkeit aus dem Pauli-Prinzip.

$$\sigma_{lm}^{(\text{free})}(E) = e^2 |C_{lm}^{(\text{free})}(E)|^2 J_{lm}^{(\text{free})}(E) = \frac{2e^2}{\pi\hbar} \quad (3.19)$$

Wie wir sehen, kompensiert der Gesamtstrom den Abfall der Quellstärke mit steigender Multipolarität und Wellenzahl, und wir erhalten wiederum die Leitfähigkeit $\sigma(E)$ aus Gleichung (3.12), die wir aus der eindimensionalen Theorie gefolgert haben. Wie auch schon im eindimensionalen Fall hängt $\sigma_{lm}^{(\text{free})}(E)$ nur von den Naturkonstanten e und \hbar ab, ist also unabhängig von der Energie E und den Quantenzahlen l, m .

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts angedeutet, wollen wir zeigen, dass die Leitfähigkeit $\sigma_{lm}(E) = 2e^2/\pi\hbar$ nicht nur auf den Fall der freien Multipol-Greenfunktion beschränkt ist. Diese Leitfähigkeit ist vielmehr für beliebige Multipol-Greenfunktionen, die zur Beschreibung von Streuprozessen dienen, gültig. Im folgenden wird eine kurze Ableitung gegeben. Wir multiplizieren die definierende Gleichung der Greenfunktion $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ (2.29) mit $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^*$ bzw. umgekehrt. Wie schon oben bezeichnet

$\eta \rightarrow 0^+$ auch hier eine infinitesimale Hilfsgröße.

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* \left[E + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta - U(\mathbf{r}) \right] \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* \\ \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \left[E' - i\eta + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta - U(\mathbf{r}) \right] \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* &= \delta_{lm}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Wir ziehen nun die zweite Gleichung von der ersten ab und integrieren dann die Differenz über eine Kugel \mathbb{K} mit Mittelpunkt \mathbf{r}' .

$$\begin{aligned} (E - E' + i\eta) \int_{\mathbb{K}} d^3r \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \\ + \frac{\hbar^2}{2M} \int_{\mathbb{K}} d^3r \left[\mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* \Delta \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) - \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \Delta \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* \right] = \\ = \int_{\mathbb{K}} d^3r \left[\delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (\mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* - \delta_{lm}^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

Das Integral in der ersten Zeile ist gerade das Normierungsintegral (3.10) bzw. (3.14). Das Volumenintegral in der zweiten Zeile von (3.21) kann man mit Hilfe der Greenschen Formeln [Kön94] zu einem Oberflächenintegral umformen. Wir berücksichtigen ferner, dass die retardierte Green Funktion¹ $\mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)$ eine auslaufende Welle für $r \rightarrow \infty$ darstellt, und damit für $r \rightarrow \infty$ verschwindet. Lassen wir nun den Radius der Kugel \mathbb{K} gegen unendlich gehen, so verschwindet auch das Oberflächenintegral. Das Integral auf der rechten Seite der Gleichung (3.21) kann man schliesslich mit Hilfe einer partiellen Integration bestimmen und erhalten:

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{K}} d^3r \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \\ = \frac{\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \left[\mathcal{Y}_{lm}(\nabla) \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* - \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right]}{E - E' + i\eta} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Führen wir nun noch den Grenzübergang für $\eta \rightarrow 0^+$ durch und setzen (2.30) ein, so erhalten wir mit (3.8) für die rechte Seite von (3.22):

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\left[\mathcal{Y}_{lm}(\nabla) \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E' + i\eta)^* - \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right]}{E - E' + i\eta} = \\ = -2\pi \delta(E - E') \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m \left[\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{lm}(\nabla) \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right] \end{aligned} \quad (3.23)$$

¹Auf Grund der Kausalität muss $\eta > 0$ gelten.

Identifizieren wir nun die rechte Seite mit dem Gesamtstrom $J_{lm}(\mathbf{r}'; E)$ aus Gleichung (2.37), so erhalten wir für das Normierungsintegral:

$$\int_{\mathbb{K}} d^3r \, G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E')^* G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \pi \hbar J_{lm}(\mathbf{r}'; E) \delta(E - E') \quad (3.24)$$

Analog zu (3.17) und (3.18) erhalten wir für die Quellstärke unter Berücksichtigung der Spin-Entartung aus dem Pauliprinzip:

$$|C_{lm}(\mathbf{r}'; E)|^2 = \frac{2}{\pi \hbar J_{lm}(\mathbf{r}'; E)} \quad (3.25)$$

Daraus ergibt sich wiederum die Leitfähigkeit (3.19) aus dem Pauli-Prinzip:

$$\sigma_{lm}(\mathbf{r}'; E) = e^2 |C_{lm}(\mathbf{r}'; E)|^2 J_{lm}(\mathbf{r}'; E) = \frac{2e^2}{\pi \hbar} \quad (3.26)$$

Wie wir hier erkennen können, ist die maximale Leitfähigkeit einer Elektronenquelle durch das zweifache des inversen Landauer-Widerstandes σ_q gegeben. Wir haben in diesem Kapitel eine obere Schranke für die Leitfähigkeit einer punktförmigen Multipolquelle abgeleitet. In der Realität wird diese Leitfähigkeit geringer sein.

Kapitel 4

Anwendung auf das STM

4.1 Motivation

In diesem Kapitel wollen wir die Quelltheorie, die wir in Kapitel 2 eingeführt haben, und mittels der Theorie der Leitfähigkeit im Kapitel 3 weiterentwickelt haben, auf das *Rastertunnelmikroskop* anwenden. Dazu betrachten wir zunächst den schematischen Aufbau des Rastertunnemikroskops, wie er in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

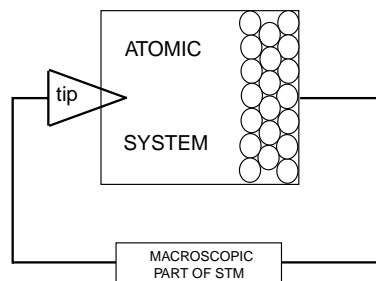


Abbildung 4.1: Schematische Zerlegung des STM

Es ist sinnvoll das Rastertunnelmikroskop nicht als Ganzes zu beschreiben, sondern in einen makroskopischen und einen mikroskopischen Anteil zu zerlegen. Wir werden uns im folgenden mit dem technischen Aufbau (Stellglieder etc.) nicht beschäftigen. Vielmehr wollen wir uns auf die wesentlichen Eigenschaften konzentrieren, und uns auf die mikroskopische Beschreibung der Spitze und der Oberfläche beschränken. Hier stellt sich die Frage, wie und wo der „Schnitt“ zwischen mikroskopischer und makroskopischer Welt durchzuführen ist. Den makroskopischen Anteil können wir in dieser Betrachtung nicht ganz eliminieren, da die Zuleitungen die nötigen Elektronen für den Tunnelprozess liefern. Während der makroskopische Anteil Global durch ein Potential $U_{mp}(\mathbf{r})$ berücksichtigt wird, wird der mikroskopische Elektronentransport durch das Potential von Spitze und Oberfläche $U(\mathbf{r})$ beschrieben. Zur mathematischen Formulierung

dieser Konstellation gehen wir wie in der Quantenmechanik üblich vom Hamiltonoperator \mathcal{H} aus.

$$\mathcal{H} = T + U(\mathbf{r}) + U_{mp}(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

Zur Vereinfachung der Argumentation gehen von lokalen Potentialen $U(\mathbf{r})$ und $U_{mp}(\mathbf{r})$ aus, d. h. $U(\mathbf{r})$ ist nur im mikroskopischen Regime von Null verschieden, während $U_{mp}(\mathbf{r})$ nur im makroskopischen System präsent ist. Da der Meßprozess wesentlich langsamer abläuft als das Tunneln der Elektronen, genügt es die stationäre Schrödinger-Gleichung zu verwenden.

$$[E - T - U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = U_{mp}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \quad (4.2)$$

Mit Hilfe der Energie-Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$, die wir bereits in Gleichung (2.8) definiert haben, können wir die Lösung für die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ in Form der Integralgleichung

$$\psi(\mathbf{r}) = \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)U_{mp}(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') \quad (4.3)$$

angeben. Da anzunehmen ist, dass der grösste Anteil der Tunnelelektronen durch das vorderste Atom der Spitze fließt, ziehen wir die Trennungslinie zwischen mikroskopischen und makroskopischen Anteil in der unmittelbaren Umgebung der Spitze. Mathematisch bedeutet das, dass wir den Integranden in Gleichung (4.3) um den Ort \mathbf{r}' des vordersten Atoms der Spitze nach Kugelflächenfunktionen (2.21) entwickeln [Row78]. Setzen wir nun zur Vereinfachung der Ergebnisse den Ort der Spitze $\mathbf{r}' = \mathbf{o}$ an den Ursprung, so erhalten wir als Lösung für Gleichung (4.3):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm}(E)G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' = \mathbf{o}; E) \quad (4.4)$$

Die Greenfunktion $G_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E)$ symbolisiert hier wiederum die in Kapitel 2.3.3 definierte Multipol-Greenfunktion (2.30). Die expliziten Ausdrücke für die $C_{lm}(E)$ sind sehr kompliziert. Da wir die die Quellstärke bereits im Kapitel 3 mit Hilfe des Pauli Prinzips bestimmt haben, werden wir hier nur den Monopolterm dieser Entwicklung anführen.

$$\begin{aligned} C_{00} &= \sqrt{4\pi} \int d^3r' U_{mp}(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}') \\ G_{00}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} G(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Für den Fall $l = m = 0$ erhalten wir für die Wellenfunktion:

$$\psi(\mathbf{r}) = C_{00}G_{00}(\mathbf{r}, \mathbf{o}; E) \quad (4.6)$$

Dieses Resultat stimmt mit Gleichung (2.9) überein, der Wellenfunktion, die durch eine punktförmige s -Quelle (Kapitel 2.3.1) erzeugt wird.

4.2 Die Spitze als Tunnelquelle im STM

Nachdem wir im letzten Abschnitt die Beschreibung der Spitze durch eine Tunnelquelle motiviert haben, wollen wir nun die Theorie der Quelle auf das Rastertunnelmikroskop anwenden.

In der bisherigen Betrachtung haben wir nur den Tunnelstrom, wie z. B. in Kapitel 2, für das Tunneln aus einem bestimmten Spitzenzustand in einen bestimmten Zustand der Oberfläche (des sogenannten Bulks) betrachtet. Bei Spitze und Oberfläche handelt es sich jedoch um ausgedehnte Systeme, die nicht atomar scharfe Zustände, sondern durch kontinuierliche Bänder charakterisiert sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Besetzungszahlen dieser Zustände gemäß der Fermi-Dirac Statistik (siehe Abbildung 4.2) verteilt:

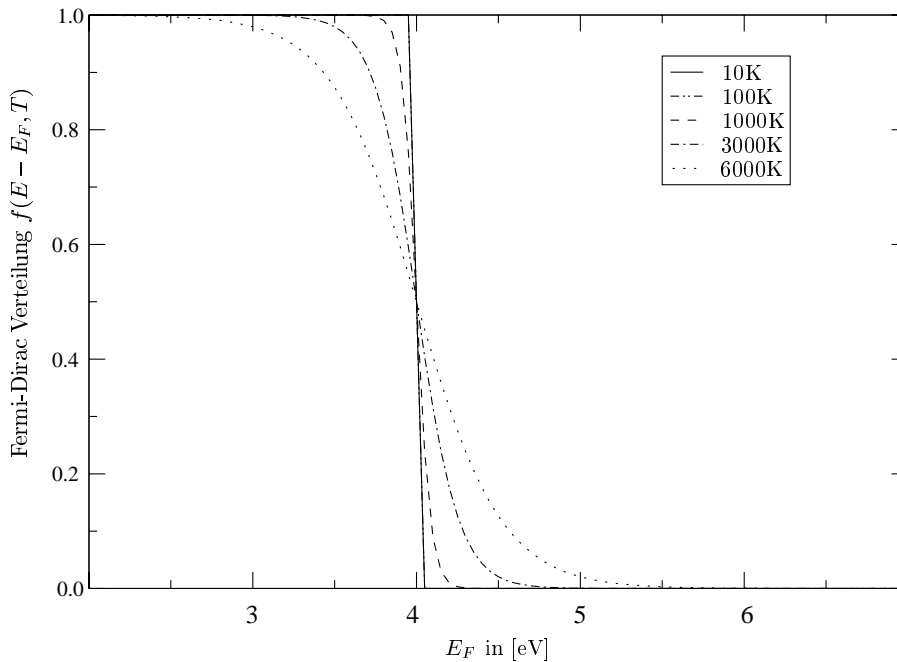


Abbildung 4.2: Fermi-Dirac-Verteilung für verschiedene Temperaturen T .

$$f(E - E_F, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (4.7)$$

Entsprechend müssen wir die Quellstärke im Ausdruck für den Tunnelstrom (2.14) mit dem statistischen Faktor (4.7) gewichten. Die Differenz der Fermi-Niveaus der Spitze E_{tip} und der Oberfläche E_{sample} ist hierbei durch die angelegte Spannung V gegeben: $E_{tip} - E_{sample} = eV$.

Die Elektronen tunneln von besetzten Spitzenzuständen in unbesetzte Oberflächenzustände bzw. umgekehrt. Der Gesamtstrom kann dann mit Hilfe thermodynamisch ge-

wichteter Integration über alle Zustände erhalten werden.

$$J(\tilde{\mathbf{r}}) = -e \int dE \left[f(E - E_F, T) - f(E - (E_F + eV), T) \right] J(\tilde{\mathbf{r}}; E) \quad (4.8)$$

Das Rastertunnelmikroskop kann in zwei Modi betrieben werden, nämlich im sogenannten *constant height mode*, bei dem die Distanz zwischen Spitze und Oberfläche beibehalten wird, und zum anderen im sogenannten *constant current (resistance) mode*, bei dem der Strom (Widerstand bzw. Leitfähigkeit) konstant gehalten wird.

Leitfähigkeit – Ohmsches Gesetz

Als erstes wollen wir die Betriebsart *constant height mode* betrachten, bei dem die Tunnelspitze bei konstanter Höhe über die Oberfläche geführt wird und dabei der Tunnelstrom bzw. der Tunnelwiderstand bzw. Leitfähigkeit (inverser Tunnelwiderstand) gemessen wird. Es ist evident, dass die Leitfähigkeit hier die relevante Messgrösse ist. Diese erhalten wir durch Ableitung des thermodynamisch gewichteten Gesamtstroms $J(\tilde{\mathbf{r}})$ (4.8) nach der Spannung V :

$$\sigma(\tilde{\mathbf{r}}, eV) = \frac{\partial J(\tilde{\mathbf{r}})}{\partial V} = -e^2 \int dE \partial_E f(E - (E_F + eV), T) J(\tilde{\mathbf{r}}, E) \quad (4.9)$$

Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ sind die Leitfähigkeit $\sigma(\tilde{\mathbf{r}}, eV)$ und der intrinsische Strom $J(\tilde{\mathbf{r}}, E_F + eV)$ proportional zu einander, da wie wir bereits in Abbildung 4.2 sehen können, die Fermi-Verteilung im Grenzwert $T \rightarrow 0$ eine Stufenfunktion wird, deren Sprungstelle gerade die Fermi-Energie E_F ist. In der Sprache der Mathematik ausgedrückt, bedeutet das für deren Ableitung:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \partial_E f(E - E_F, T) = -\delta(E - E_F) \quad (4.10)$$

Damit wird die Auswertung des Integrals in (4.9) trivial. Wir erhalten also für die Leitfähigkeit $\sigma(\tilde{\mathbf{r}}, E_F)$ im Grenzwert $T \rightarrow 0$ und $V \rightarrow 0$:

$$\sigma(\tilde{\mathbf{r}}, E_F) = e^2 \int dE -\delta(E - E_F) J(\tilde{\mathbf{r}}, E) = e^2 J(\tilde{\mathbf{r}}, E_F) \quad (4.11)$$

Auffällig ist, dass in diesem Grenzfall die Leitfähigkeit und der Teilchenstrom sich nur durch eine Proportionalitätskonstante e^2 unterscheiden. Im Grenzfall $V \rightarrow 0$ und $T \rightarrow 0$ erhalten wir damit das wohlbekannte Ohmsche Gesetz: $\sigma(E) \propto J(E)$

Korrugation

Desweiteren kann man das Rastertunnelmikroskop auch im sogenannten *constant current mode* betreiben. Hierbei wird der Tunnelstrom bzw. der Tunnelwiderstand (Leitfähigkeit) zwischen Spitze und Oberfläche mit Hilfe einer Regelelektronik konstant gehalten und die vertikale Variation Δz gemessen. Die Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum der vertikalen Auslenkung nennt man **Korrugation**. In erster

Näherung können wir davon ausgehen, dass der Tunnelstrom exponentiell mit dem Abstand z' von der Oberfläche abfällt, also von der Form

$$J(\mathbf{r}') = -\frac{2}{\hbar} \Im m[G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; E)] \propto \exp\{-2\kappa z'\} \quad (4.12)$$

ist. Wir werden dies später relativ einfach mit Hilfe der WKB-Greenfunktion verifizieren, wobei man in Gleichung (4.55) im Tunnelbereich einfach ein konstantes Potential ansetzt. In diesem Fall ist die Abhängigkeit des Gesamtstroms von der Form (4.12). Der Tunnelstrom lässt sich dann als Produkt des abstandsabhängigen und eines korrigativen Anteils approximieren:

$$J(z', \rho'; E) = \alpha \exp(-2\kappa z') f(\rho'; E), \quad (4.13)$$

wobei $f(\rho'; E)$ den korrigativen Anteil des Tunnelstroms beschreibt. Wenn der Gesamtstrom wie in (4.13) in ein Produkt aus korrigativen und abstandsabhängigen Anteil zerfällt, so lässt sich die Korrigatur sofort angeben. Man erhält folgende Beziehung:

$$\Delta z' = \frac{\ln \alpha}{2\kappa} \left| \ln \frac{\max(f(\rho'; E))}{\min(f(\rho'; E))} \right| \quad (4.14)$$

4.3 Ein eindimensionales Adsorbatmodell

4.3.1 Allgemeine Überlegungen und Motivation

Als erste einfache Anwendung der Theorie der Quelle auf das STM wollen wir ein einfaches analytisches Modell in einer Dimension vorstellen [BRK98]. In diesem Modell berücksichtigen wir wie in Abbildung 4.3 dargestellt den Festkörper-Vakuum-Übergang als „harte“ Stufe mit der Potentialstärke $W_0 > E$ für $x < 0$. Die punktförmige Quelle ist am Ort $x' < 0$ platziert und teilt den Vakuum-Bereich in zwei Teile, nämlich in den Bereich I ($x < x'$) und den Bereich II ($x' < x < 0$). Zwischen dem Vakuum-Bereich (Bereich II) und dem strukturlosen Bulk (Bereich IV, $x < a$) befindet sich im Bereich III ($0 < x < a$) ein Adsorbat mit Potential $W(x)$. Für diesen Bereich werden die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten bestimmt. Wie bereits in Kapitel 2.2 bzw. 2.3.1 dargestellt, benotigen wir zur Berechnung des Gesamtstroms $J(E)$ bzw. der Leitfähigkeit $\sigma(E)$ die Greenfunktion des gesamten Systems. Wir müssen also die retardierte Greenfunktion $G(x, x'; E)$ konstruieren. (Dieses Verfahren ist in Anhang A.3.1) Zuerst wollen wir die Greenfunktion im Vakuum-Bereich, also in den Bereichen I und II bestimmen. Dort ist $G(x, x'; E)$ eine Superposition evaneszenter Wellen. Mit $\kappa = \sqrt{2M(W_0 - E)}/\hbar$ machen wir für die Greenfunktion daher den Ansatz:

$$G(x, x'; E) = \begin{cases} \alpha e^{\kappa x} & \text{für } x \leq x' \\ \beta e^{\kappa x} + \gamma e^{-\kappa x} & \text{für } x' \leq x \leq 0 \end{cases} \quad (4.15)$$

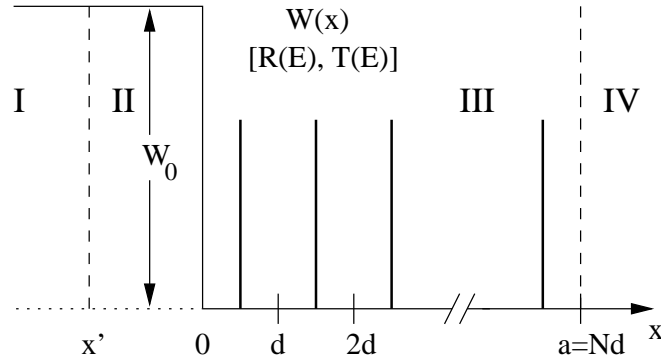


Abbildung 4.3: Potentialverteilung im eindimensionalen Modell.

Mit Hilfe der Stetigkeitsbedingungen am Ort $x = x'$ können wir Beziehungen für die Konstanten α, β und γ finden. Nach Gleichung (A.20) muss die Greenfunktion am Ort $x = x'$ stetig sein, wohingegen ihre Ableitung einen Sprung besitzt (A.21):

$$\begin{aligned} (\beta - \alpha)e^{\kappa x'} + \gamma e^{-\kappa x'} &= 0 \\ (\beta - \alpha)e^{\kappa x'} - \gamma e^{-\kappa x'} &= \frac{2M}{\hbar^2 \kappa} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Gleichung (4.16) bestimmt den Parameter γ eindeutig. Man sieht leicht, dass

$$\gamma = -\frac{M}{\hbar^2 \kappa} e^{\kappa x'} \quad (4.17)$$

gilt und daher γ rein reell ist für $W_0 > E$. Mittels Gleichung (4.15) folgt die Beziehung

$$\Im m[G(x', x'; E)] = \Im m[\beta] e^{\kappa x'}. \quad (4.18)$$

Im Bulk-Bereich (Bereich IV) muss die Greenfunktion $G(x, x'; E)$ eine auslaufende Welle mit Wellenvektor $k = \sqrt{2ME/\hbar^2}$ beschreiben. Die Greenfunktion hat im Bereich IV also folgende Form:

$$G(x, x'; E) = T(E) \delta e^{ikx} \quad \text{für } x \geq a \quad (4.19)$$

Hierbei beschreibt $T(E)$ die Transmissionsamplitude des Bereichs III. Aus der Stetigkeitsbedingung am Ort $x = 0$ können wir nun β bestimmen. Da hier sowohl die Greenfunktion als auch ihre Ableitung stetig sind, benötigen wir die logarithmische Ableitung der Greenfunktion

$$G(x, x'; E) = \begin{cases} \beta e^{\kappa x} + \gamma e^{-\kappa x} & \text{für } x < 0 \\ \delta e^{ikx} + \delta R(E) e^{-ikx} & \text{für } x > 0 \end{cases} \quad (4.20)$$

zur Bestimmung der Koeffizienten:

$$\begin{aligned}\beta + \gamma &= \delta[1 + R(E)] \\ \kappa(\beta - \gamma) &= ik\delta[1 - R(E)]\end{aligned}\quad (4.21)$$

Nachdem γ über (4.17) bereits eindeutig bestimmt ist, können wir schliesslich β aus Gleichung (4.21) bestimmen. In Abhängigkeit der Reflexionsamplitude $R(E)$ ergibt sich:

$$\beta = -\frac{M}{\hbar^2 \kappa} e^{\kappa x'} \frac{(\kappa + ik) + (\kappa - ik)R(E)}{(\kappa - ik) + (\kappa + ik)R(E)} \quad (4.22)$$

Um der Vollständigkeit genüge zu leisten, wollen wir hier noch α und δ angeben:

$$\begin{aligned}\alpha &= -\frac{2M}{\hbar^2 \kappa} \frac{\kappa \cosh(\kappa x')(1 + R(E)) + ik \sinh(\kappa x')(1 - R(E))}{(\kappa - ik) + (\kappa + ik)R(E)} \\ \delta &= -\frac{2M}{\hbar^2} e^{\kappa x'} \frac{1}{(\kappa - ik) + (\kappa + ik)R(E)}\end{aligned}$$

Den Gesamtstrom können wir nun mit Hilfe der Gleichungen (2.15), (4.18) und (4.22) bestimmen und erhalten:

$$J(x'; E) = \frac{2k}{\hbar W_0} |C(E)|^2 e^{2\kappa x'} \frac{|T(E)|^2}{1 + |R(E)|^2 + 2\Re \left[\frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} R(E) \right]}$$

Wir haben hier die wohlbekannte Beziehung $|R(E)|^2 + |T(E)|^2 = 1$ verwendet. In der Theorie der Leitfähigkeit in Kapitel 3 haben wir bereits die Quellstärke $|C(E)|^2 = \hbar^2 k_{tip} / \pi M$ für den idealen Punktkontakt bestimmt. Daher erhalten wir mit Gleichung (3.11) für den Gesamtstrom:

$$J(x'; E) = \frac{2\hbar k k_{tip}}{\pi M W_0} e^{2\kappa x'} \frac{|T(E)|^2}{1 + |R(E)|^2 + 2\Re \left[\frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} R(E) \right]} \quad (4.23)$$

Der Tunnelstrom $J(x'; E)$ fällt wie erwartet exponentiell mit wachsendem Abstand x' zwischen Spitze und Adsorbat ab. Ferner modifizieren Transmission- bzw. Reflexionsamplitude des Adsorbats den Tunnelstrom. Dieser Faktor hängt allerdings nicht vom Ort der Spitze ab. Weiter gehen noch die Energie E sowie die Potentialstärke der Stufe W_0 in den Ausdruck für den Tunnelstrom ein.

4.3.2 Kristalline Adsorbate

In diesem Abschnitt wollen wir die Reflexions- und Transmissionsamplituden eines kristallinen Adsorbats mit dem Potential $W(x)$ (siehe Abbildung 4.3) bestimmen. Kristallines¹ Adsorbat bezeichnet hier eine periodische Struktur der Einheitszellen und ihres

¹An ideal crystal is constructed by the infinite repetition of identical structural units in space.[Kit86]

Potentials. Wir werden im Folgenden, wie in Abbildung 4.3 bereits ersichtlich, ein Adsorbat der Länge $a = Nd$ betrachten. Das Potential $V(x)$ zwischen $0 < x < d$ wiederholt sich N mal vor dem Übergang zum strukturlosen Bulk. Wie aus den Lehrbüchern der Festkörperphysik bekannt (etwa [AM76, Kit86]), sind periodische Strukturen eng mit dem Begriff der Blochzustände des Kristall-Hamiltonoperators verbunden. Wir zitieren hier das *Bloch Theorem*, wie es z. B. in [Kit87] angeführt ist:

Bloch-Theorem. *Besitzt das Potential $W(\mathbf{x})$ die Periodizität des Gitters und ist E ein Energie-Eigenwert, dann existiert eine Lösung $\psi(\mathbf{x})$ der Schrödinger-Gleichung*

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W(\mathbf{x}) \right) \psi(x) = E\psi(\mathbf{x})$$

in der Form:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (4.24)$$

wobei $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ eine periodische Funktion mit der Periodizität des Gitters ist.

Für den Beweis des *Bloch-Theorems* sei der interessierte Leser auf [Kit87] bzw. [AM76] verwiesen. Nach dem *Bloch-Theorem* ist die Greenfunktion $G(x, x'; E)$ innerhalb des kristallinen Bereichs (Bereich III) eine Superposition der Blochzustände des Kristall-Hamiltonoperators zur Energie E

$$G(x, x'; E) = \alpha e^{iq(k)x} u_q(x) + \beta e^{-iq(k)x} u_q(x)^*. \quad (4.25)$$

$q(k)$ steht für die Dispersionsrelation, beschreibt also die Bandstruktur unseres eindimensionalen Kristalls. Die Funktion $u_q(x)$ besitzt die Periodizität d des Kristalls, es gilt daher:

$$u_q(x + d) = u_q(x) \quad (4.26)$$

Berücksichtigt man die Born-von Karman Randbedingung, so kann man zeigen, dass die für die periodischen Lösungen der Wellenvektor $q(k)$ reell sein muss. Quasiperiodische Lösungen mit komplexem Wellenvektor $q(k)$ lassen sich jedoch für alle Energiewerte E auffinden. Diese evaneszenten Wellenfunktionen sind für die Bandlücken des Kristalls charakteristisch.

Mit Hilfe der logarithmischen Ableitungen der Wellenfunktionen an der Stelle $x = 0$ und $x = Nd$ lassen sich wieder die Reflexionsamplitude $R(E)$ und den Transmissionsamplitude $T(E)$ als Funktion von $q(k)$, $u_q(x)$ und der Schichtdicke Nd bestimmen. Zur Vereinfachung der Ausdrücke werden wir bei der Bestimmung dieser Koeffizienten die Periodizität der Funktion $u_q(x)$ ausnützen. Mit Hilfe der Abkürzungen:

$$\begin{aligned} A_q &= u'_q(0) + i(q + k)u_q(0) \\ B_q &= u'_q(0) + i(q - k)u_q(0) \end{aligned} \quad (4.27)$$

können wir die Stetigkeitsbedingungen in vereinfachter Form schreiben als:

$$2ik = \alpha A_q + \beta B_q^* \quad (4.28)$$

$$-2ik R(E) = \alpha B_q + \beta A_q^* \quad (4.29)$$

$$2ik T(E) e^{ikNd} = \alpha e^{iqNd} A_q + \beta e^{-iqNd} B_q^* \quad (4.30)$$

$$0 = \alpha e^{iqNd} B_q + \beta e^{-iqNd} A_q^* \quad (4.31)$$

Auflösen der Gleichungen (4.28) und (4.29) bzw. der Gleichungen (4.30) und (4.31) nach α und β liefert:

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{2ik}{|A_q|^2 + |B_q|^2} \begin{pmatrix} A_q^* & -B_q^* \\ -B_q & A_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -R(E) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = \frac{2ik e^{ikNd}}{|A_q|^2 + |B_q|^2} \begin{pmatrix} e^{-iqNd} A_q^* & -e^{-iqNd} B_q^* \\ -e^{iqNd} B_q & e^{iqNd} A_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T(E) \\ 0 \end{pmatrix}$$

Gleichsetzen der beiden Gleichungen liefert uns das Ergebnis für die Reflexions- und den Transmissionsamplitude.

$$\begin{aligned} R(E) &= \frac{2i \sin(qNd) A_q^* B_q}{|A_q|^2 e^{-iqNd} - |B_q|^2 e^{iqNd}} \\ T(E) &= \frac{e^{ikNd} (|A_q|^2 - |B_q|^2)}{|A_q|^2 e^{-iqNd} - |B_q|^2 e^{iqNd}} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Die Beziehung

$$|R(E)|^2 + |T(E)|^2 = 1, \quad (4.33)$$

die wir bereits oben zur Berechnung des Gesamtstroms $J(x', E)$ (4.23) verwendet haben, kann leicht verifiziert werden. Gleichung (4.32) zeigt, dass Reflexions- und Transmissionsamplitude von den charakteristischen Grössen des Kristalls A_q , B_q , $q(k)$ und d abhängen, nicht jedoch von der Anzahl der Schichten N . Auffallend ist auch, dass $R(E)$ bzw. $T(E)$ für $N \rightarrow \infty$, also für den Übergang zum *Bulk*, nicht konvergieren. Die Oszillationen von $R(E)$ und $T(E)$ als Funktion von $q(k)$ werden für grosse N immer schneller. Eine weitere Eigenschaft können wir aus Gleichung (4.32) ablesen, nämlich dass für ausgezeichnete Werte von q mit $qd = \nu\pi/N$ mit $\nu = 1, 2, \dots, N-1$ der Reflexionskoeffizient verschwindet.

Es bietet sich jedoch folgender Ausweg an. Für grosse N kann man $T(E)$ über einen kleinen Energiebereich mitteln, wobei für $\Delta q \gg 1/Nd$ die Transmissionsphase unbestimmt ist. Der Transmissionskoeffizient $|T(E)|^2$ ist dagegen konvergent. Wir nehmen

an, dass $|A_q|^2 > |B_q|^2$ ist. Dann gilt:

$$\begin{aligned}
 \langle |T(E)|^2 \rangle &= (|A_q|^2 - |B_q|^2)^2 \left\langle \frac{1}{(|A_q|^2 - e^{2iqNd}|B_q|^2) \cdot \text{cc.}} \right\rangle \\
 &= \frac{(|A_q|^2 - |B_q|^2)^2}{|A_q|^4} \left\langle \frac{1}{\left(1 - e^{2iqNd} \frac{|B_q|^2}{|A_q|^2}\right) \cdot \text{cc.}} \right\rangle \\
 &= \frac{(|A_q|^2 - |B_q|^2)^2}{|A_q|^4} \left\langle \left(1 + e^{2iqNd} \frac{|B_q|^2}{|A_q|^2} + e^{4iqNd} \frac{|B_q|^4}{|A_q|^4} + \dots\right) \cdot \text{cc.} \right\rangle \\
 &= \frac{(|A_q|^2 - |B_q|^2)^2}{|A_q|^4} \left(1 + \left(\frac{|B_q|^2}{|A_q|^2}\right)^2 + \left(\frac{|B_q|^2}{|A_q|^2}\right)^4 + \dots\right)
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

Bei der Mittelung haben wir verwendet, dass $\langle \exp(i\nu x) \rangle = \delta_{\nu 0}$ für $\nu \in \mathbb{Z}$ ist. In der letzten Zeile von Gleichung (4.34) steht eine geometrische Reihe:

$$\sum_{k=0}^{\infty} x^{2k} = \frac{1}{1 - x^2}$$

Damit erhalten wir für den gemittelten Transmissionskoeffizienten:

$$\langle |T(E)|^2 \rangle = \frac{||A_q|^2 - |B_q|^2|}{|A_q|^2 + |B_q|^2} \tag{4.35}$$

Mit dem Betragszeichen im Zähler von (4.35) tragen wir dem Fall $|B_q|^2 > |A_q|^2$ Rechnung. Mit Hilfe von Gleichung (4.33) können wir den mittleren Reflexionskoeffizienten, den wir auch zur Bestimmung des Stroms $J(x', E)$ benötigen, ebenfalls angeben:

$$\langle |R(E)|^2 \rangle = \frac{|A_q|^2 + |B_q|^2 - ||A_q|^2 - |B_q|^2|}{|A_q|^2 + |B_q|^2} \tag{4.36}$$

In ähnlicher Weise lässt sich der Gesamtstrom für grosse Schichtdicken bestimmen:

$$\langle J(x', E) \rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{4k\kappa_{tip}}{\pi\hbar} e^{2\kappa x'} \frac{||A_q|^2 - |B_q|^2|}{|(\kappa + ik)B_q - (\kappa - ik)A_q|^2} \tag{4.37}$$

Dieser gemittelte Gesamtstrom $\langle J(x', E) \rangle$ ist nicht mehr von der Schichtdicke Nd abhängig. Wie wir bereits in Abschnitt 4.1 gezeigt haben, sind nach Gleichung (4.11) für $T \rightarrow 0$ Leitfähigkeit $\sigma(V, x')$ und Gesamtstrom zueinander proportional.

4.3.3 Das Kronig-Penney-Modell

Nachdem wir in den letzten Abschnitten den Gesamtstrom und damit auch die Leitfähigkeit auf charakteristische Größen des Adsorbats zurückgeführt haben, wollen wir nun für ein einfaches spezielles Beispiel diese Größen explizit angeben. Für pädagogische Zwecke eignet sich insbesondere das Studium des Kronig-Penney-Modells [KP31], das eine Kette von äquidistant angeordneten „ δ -Atomen“ beschreibt. Das Potential unseres δ -Kristalls ist innerhalb der Einheitszelle gegeben durch:

$$W(x) = V_0 d \delta(x - d/2) \quad (4.38)$$

Unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingung an der Stelle $x = d/2$, also am Ort des Atoms in der Einheitszelle, und am Rand der Einheitszelle kann man sehr einfach die Bloch-Funktionen und die Bandstruktur für dieses simple Modell bestimmen. Die Herleitung kann den Standardlehrbüchern der Festkörperphysik, wie z. B. [Kit86, AM76], bzw. der Quantenmechanik [Mer70] entnommen werden. Wir zitieren hier das implizite Resultat für die Bandstruktur $q(k)$:

$$\cos(qd) = \cos(kd) + \chi \sin(kd) \quad (4.39)$$

Hierbei gilt $\chi = MV_0d/\hbar^2k$. In Abbildung 4.4 ist die Bandstruktur für das Kronig-Penney-Modell aus Gleichung (4.39) aufgetragen, wobei für die Gitterkonstante der Wert $d = 5 \text{ \AA}$ und die Potentialstärke $V_0 = 0.8 \text{ eV/\AA}$ als Parameter gewählt wurden.

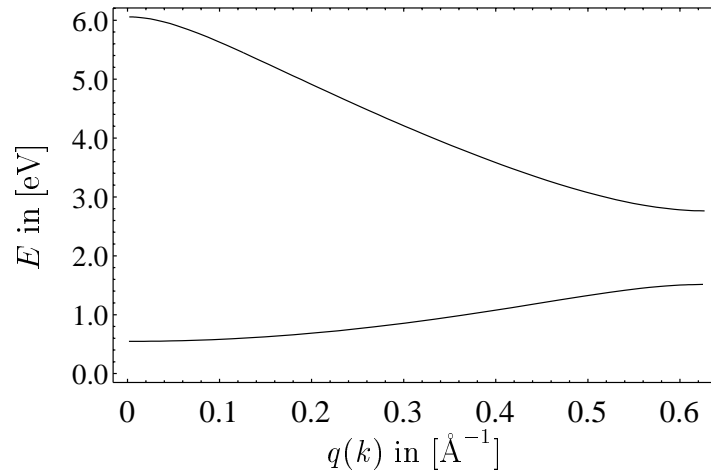


Abbildung 4.4: Bandstruktur im Kronig-Penney-Modell für die Gitterkonstante $d = 5.0 \text{ \AA}$ und die Potentialstärke $V_0 = 0.8 \text{ eV/\AA}$.

Wir skizzieren kurz die Herleitung. Wir benötigen eine Bloch-Funktion $\psi_q(x)$, die zum einen der Forderung (4.24) und zum anderen der Stetigkeitsbedingung am Ort $x = d/2$

genügen muß. Dies legt folgenden Ansatz nahe:

$$\psi_q(x) = \begin{cases} \psi_q(0) \cos(kx) + \psi'_q(0) \sin(kx)/k, & 0 \leq x < d/2 \\ \psi_q(d) \cos(k(x-d)) + \psi'_q(d) \sin(k(x-d))/k, & d/2 \leq x < d \end{cases} \quad (4.40)$$

Nach dem Blochschen Theorem muss $\psi_q(x+d) = e^{iqd}\psi_q(x)$ sein, d. h. für den speziellen Fall $x = 0$ gilt $\psi_q(d) = e^{iqd}\psi_q(0)$. Wir betrachten nun die Stelle $x = d/2$. An dieser Stelle muss die Wellenfunktion $\psi_q(x)$ stetig sein, ihre Ableitung besitzt aber wegen des Potentials $W(x)$ einen Sprung von $2MV_0d/\hbar^2\psi_q(d/2)$. Damit ergibt sich folgendes zu lösendes Gleichungssystem.

$$\begin{pmatrix} k\psi_q(d) \\ \psi'_q(d) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(kd) + \chi \sin(kd) & \sin(kd) + 2\chi \sin^2\left(\frac{kd}{2}\right) \\ -\sin(kd) + 2\chi \cos^2\left(\frac{kd}{2}\right) & \cos(kd) + \chi \sin(kd) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k\psi_q(0) \\ \psi'_q(0) \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

Aus den Eigenwerten dieser Matrix erhält man die Dispersionsrelation im Kronig-Penney-Modell (4.39). Die Eigenvektoren der Matrix liefern die zur Bestimmung des Tunnelstroms fehlenden Parameter A_q und B_q , die bereits in Gleichung (4.27) definiert wurden. Wir erhalten schließlich für diese Größen:

$$A_q = \tan\left(\frac{qd}{2}\right) + \tan\left(\frac{kd}{2}\right) \quad (4.42)$$

$$B_q = \tan\left(\frac{qd}{2}\right) - \tan\left(\frac{kd}{2}\right) \quad (4.43)$$

Man erkennt, dass A_q und B_q innerhalb der Bänder reell sind, während sie in den Bandlücken komplex sind. Setzen wir nun A_q aus (4.42) und B_q aus (4.43) in die Gleichungen (4.32) für den Reflexions- und Transmissionsamplituden $R(E)$ und $E(E)$ bzw. in die Gleichungen (4.35) und (4.36) für die jeweiligen gemittelten Größen ein, so erhalten wir den exakten bzw. gemittelten Gesamtstrom für unser 1D-Adsorbatmodell nach Gleichung (4.23) und (4.37). (Die Berechnung von Transmissions- und Reflexionskoeffizienten für endliche Anordnungen von δ -Atomen wurden in anderen Kontext und unter Verwendung anderer Ansätze z. B. in [Fre94, AGHKH88] durchgeführt.)

Um den Zusammenhang zwischen Bandstruktur und Reflexionskoeffizient zu verdeutlichen, werden in Abbildung 4.5 die Bandstruktur $q(E)$, der Reflexionskoeffizient $|R(E)|^2$ und der gemittelte Reflexionskoeffizient $\langle |R(E)|^2 \rangle$ aufgetragen. Die Bereiche der Bandlücken und die Bereiche der ausgeprägter Reflexion fallen erwartungsgemäß zusammen. Auch das gemittelte Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten bestätigt dieses Verhalten. Innerhalb des erlaubten Bereichs findet man die Resonanzen dieser δ -Kammstruktur. Für das unterste Band des δ -Kristalls wollen wir nun die Resonanzen der Leitfähigkeit $\sigma(V, T)$ aus Gleichung (4.9) und des Gesamtstroms $J(V, T)$ aus Gleichung (4.23) näher untersuchen.

Zunächst wird die Leitfähigkeit $\sigma(V, T)$ für verschiedene Temperaturen als Funktion der angelegten Spannung analysiert. Für die Berechnung der Leitfähigkeit in Abbildung 4.6

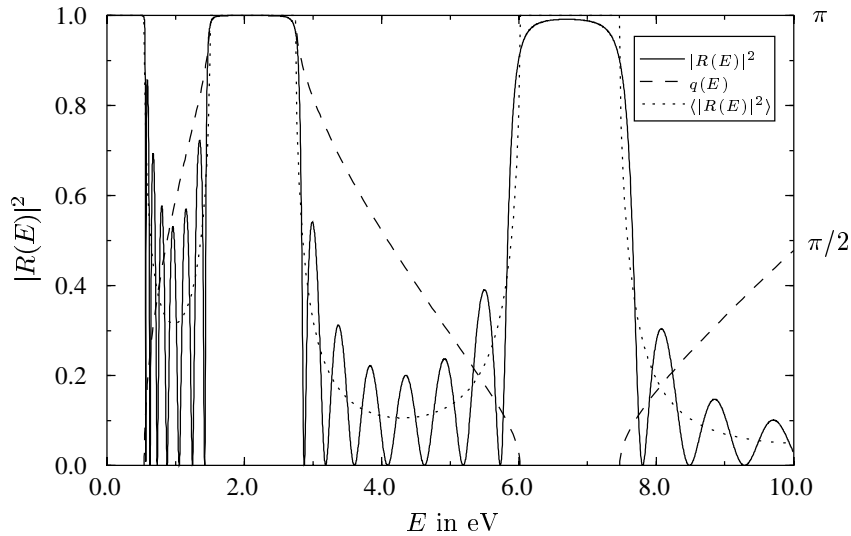


Abbildung 4.5: Exakter Reflexionskoeffizient $|R(E)|^2$ (4.32) (durchgezogene Linie), gemittelter Reflexionskoeffizient $\langle |R(E)|^2 \rangle$ (4.36) (gepunktete Linie) und Bandstruktur (4.39) (gestrichelte Linie) eines Kronig-Penney-Adsorbats einer Schichtdicke von $N = 8$ Lagen. Wie bereits für die Abbildung 4.4 wurden als Parameter $d = 5 \text{ \AA}$ und $V_0 = 0.8 \text{ eV/\AA}$ verwendet.

wurden die Parameter $N = 15$, $W_0 = 3 \text{ eV}$, $E_F = 0 \text{ eV}$, $d = 5 \text{ \AA}$, $V_0 = 0.8 \text{ eV/\AA}$ verwendet. Die Leitfähigkeit $\sigma(V, T)$ wird als Funktion der angelegten Spannung V für die Temperaturen $T = 0 \text{ K}$, $T = 100 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ aufgetragen; ferner wird auch die gemittelte Leitfähigkeit $\langle \sigma(V, T = 0) \rangle_{N \rightarrow \infty}$ als Grenzfall betrachtet. Wie erwartet werden die Resonanzen, die die entsprechenden Resonanzen des Reflexions- bzw. Transmissionkoeffizienten abbilden, mit steigender Temperatur ausgewaschen, d. h. mit zunehmender Temperatur nimmt ihre Intensität ab und ihre Halbwertsbreite zu.

Da die Leitfähigkeit $\sigma(V, T)$ gerade die Ableitung des Gesamtstroms $J(V, T)$ nach der angelegten Spannung ist, betrachten wir auch den Gesamtstrom dieses finiten δ -Kristalls. In Abbildung 4.7 wird der Gesamtstrom $J(V, T = 0 \text{ K})$ bei $T = 0 \text{ K}$ für verschiedene Schichtdicken $N = 0, 1, 2, 4, 8$ dargestellt. Innerhalb eines Bandes wächst der Strom monoton bis zur Bandkante an, während sich in der Bandlücke ein Plateau bildet.

Zur graphischen Illustration des Zusammenhangs zwischen Leitfähigkeit und Gesamtstrom wird in Abbildung 4.8 $\sigma(V, T)$ und $J(V, T)$ für $T = 100 \text{ K}$ bestimmt. Diese beiden Größen wurden auf ihre Maximalen Werte normiert. Wie wir bereits oben bereits gesehen haben, wächst der Gesamtstrom innerhalb eines Bandes bis zur Bandkante an und mündet in ein Plateau. Dieses Plateau spiegelt sich auch in der Leitfähigkeit wider: Wegen $\sigma(V, T) = \partial J(V, T) / \partial V$ strebt sie beim Übergang des Gesamtstroms in ein Plateau gegen null. Wie wir bereits in Abbildung 4.5 gesehen haben, ist der Reflexionskoeffizient in der Bandlücke gleich eins, d. h. es liegt Totalreflexion vor. Im Bereich der

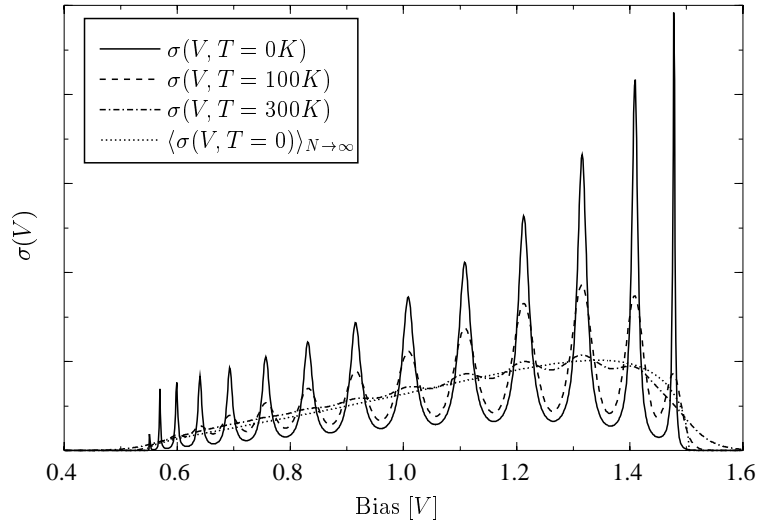


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(V, T)$ im Kronig-Penney-Modell. Aufgetragen wurde $\sigma(V, T)$ für $T = 0$ K, $T = 100$ K und für $T = 300$ K. Gepunktete Linie Mittelwert der Leitfähigkeit $\langle \sigma(V, T = 0) \rangle$ (4.37) für $N \rightarrow \infty$.

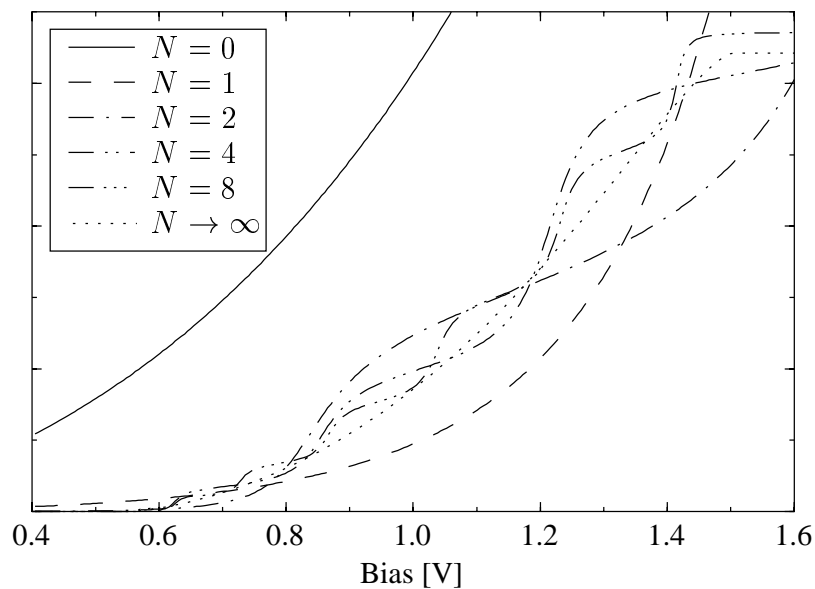


Abbildung 4.7: Tunnelstromcharakteristik $J(V, T = 0)$ im Kronig-Penney-Modell für verschiedene Schichtdicken $N = 0, 1, 2, 4, 8$. Der Rechnung liegen die Parameter $W_0 = 3$ eV, $d = 5$ Å und $V_0 = 0.8$ eV/Å zugrunde.

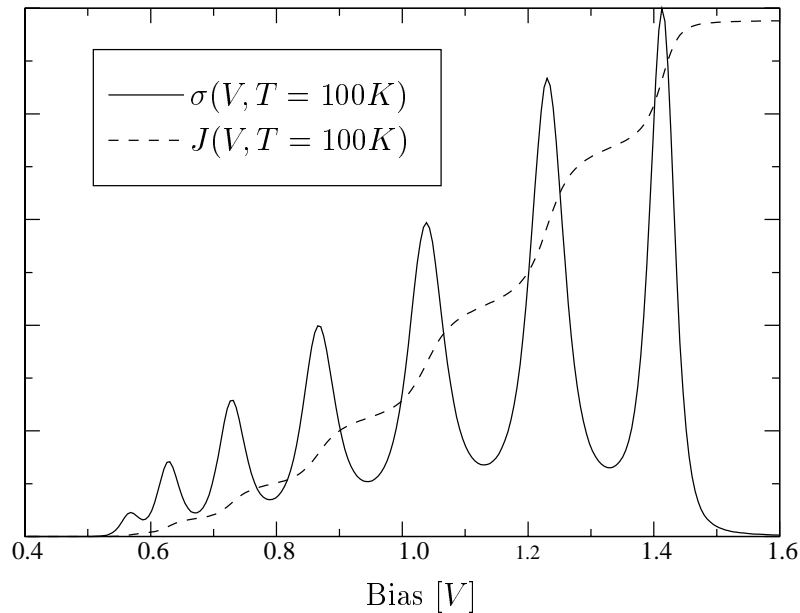


Abbildung 4.8: Tunnelstrom $J(V)$ und Leitfähigkeit $\sigma(V)$ im Kronig-Penney-Modell für eine Schichtdicke von $N = 8$ bei der Temperatur von 100K. Der Rechnung liegen die Parameter $W_0 = 3 \text{ eV}$, $d = 5 \text{ \AA}$ und $V_0 = 0.8 \text{ eV/\AA}$ zugrunde.

Totalreflexion verschwindet die Leitfähigkeit.

Anhand dieses eindimensionalen Modells sollte die Theorie der Quelle für ein einfaches geschlossen lösbares System vorgestellt werden. Trotz der Einfachheit dieses Modells konnten wir einige wichtige physikalische Phänomene, wie z. B. resonantes Tunneln, und die Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit von Tunnelstrom und Leitfähigkeit, untersuchen.

4.4 Streutheoretische Beschreibung des STM

In diesem Abschnitt soll die Theorie der Quelle auf ein dreidimensionales Modell für das STM angewendet werden. Die zur Berechnung des Stromes nötige Greenfunktion wird mit Hilfe einer Vielfachstreuung von Elektronen an Modellpotentialen exakt berechnet. Früher wurden bereits streutheoretische Beschreibungen, wie z. B. [TKIK91, SJ91, SOJS94, CJA93, SN91b, Doy93, CH97], für komplexe Oberflächen vorgeschlagen, da die störungstheoretische Beschreibung des Rastertunnelmikroskops von Tersoff und Hamann [TH83, TH85] bei diesen Systemen an seine Grenzen stößt. Hier wollen wir eine einfache streutheoretische Methode vorstellen, welche ein anschauliches Bild des Rastertunnelmikroskops vermittelt. Dieser Zugang wird uns auf das sogenannte *Spotlight Modell* in Kapitel 4.4.1 führen, das wir zunächst zur Abschätzung des

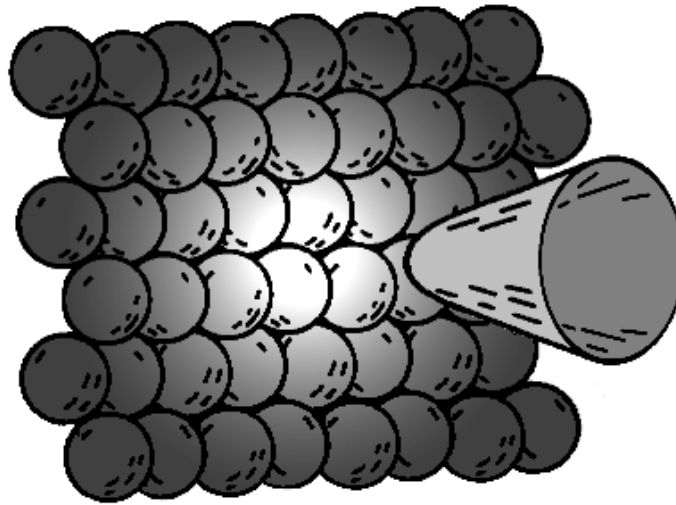


Abbildung 4.9: Graphische Illustration des Spotlight-Modells

Auflösungsvermögens des Rastertunnelmikroskops verwendet werden.

4.4.1 Das Spotlight-Modell für das STM

Wir wollen nun ein einfaches Modell für das Rastertunnelmikroskop vorstellen. Dessen grundlegende Idee besteht darin, dass sich die zu scannende Oberfläche und das Stromfilament, das durch die angelegte Spannung zwischen Oberfläche und Spitze erzeugt wird, schneiden. Dabei *beleuchtet* die Stromverteilung, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, wie ein „Scheinwerfer“ einen Teil der Oberfläche. Die Breite dieses Flecks ist ein Maß für die Auflösung des Rastertunnelmikroskops, da der Tunnelstrom die über diesen Fleck integrierte Stromdichte ist. Je größer dieser Fleck ist, desto schlechter ist die Auflösung, da der Effekt kleiner Strukturen durch Mittelung geschwächt wird. Wir müssen also die Breite des Tunnelspots bestimmen. Dazu benutzen wir den Ausdruck für die Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{M} \Im m \left[\psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) \right] \quad (4.44)$$

Anders als der Gesamtstrom, die im STM gemessene Grösse, ist die Stromdichte prinzipiell einer Messung nicht zugänglich, wie aus einer quantenmechanischen Überlegung sofort folgt. Schreiben wir den Ausdruck für die Stromdichte unter Verwendung der Ortsdarstellung des Impulsoperators $\hat{p} = \hbar/i\nabla$:

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2M} \Im m \left[\psi^*(\mathbf{r}) \hat{p} \psi(\mathbf{r}) \right] \quad (4.45)$$

dann sehen wir, dass der Stromdichte-Operator $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ eine Funktion des Impulsoperators \hat{p} ist. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ können Ort und Impuls

nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden. Entsprechendes gilt daher auch für Stromdichte und Ort (siehe auch [Doy93]). Nur die integrierte Größe, der Gesamtstrom J , ist die geeignete Observable.

Nachdem wir nun angedeutet haben, warum der Gesamtstrom die zu messende Größe ist und nicht die Stromdichte, wollen wir uns noch kurz damit beschäftigen, welchen Zusammenhang es zwischen Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ und Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r})$ gibt. Dieser Zusammenhang ist wichtig, da wir verstehen wollen, ob es zur Abschätzung des Auflösungsvermögens des Rastertunnelmikroskops nicht ausreicht, das Betragsquadrat der Wellenfunktion zu betrachten. Die Ableitung dieses Zusammenhangs wird im folgenden durchgeführt. Trennt man die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| \exp\{i\varphi(\mathbf{r})\}$ in den Betrag $|\psi(\mathbf{r})|$ und ihre Phase $\varphi(\mathbf{r}) = \arctan(\Im[\psi(\mathbf{r})]/\Re[\psi(\mathbf{r})])$ auf, so erhält man für die Stromdichte:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{M} |\psi(\mathbf{r})|^2 \nabla \varphi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \mathbf{v}(\mathbf{r}) \quad (4.46)$$

wobei $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte und $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \nabla \varphi(\mathbf{r})$ die Geschwindigkeitsverteilung darstellt. Die Geschwindigkeitsverteilung ist proportional zur Ableitung der Phase. Dies wird uns zu einem späteren Zeitpunkt nochmals beschäftigen.

Semiklassische Bestimmung der Breite des Tunnelspots

Die Auflösung des Rastertunnelmikroskops wird primär durch drei Faktoren beeinflusst. Dazu zählt der Multipolzustand, aus dem das Elektron heraustunnelt, zweitens das Potential des Festkörper-Vakuum-Übergangs und schliesslich das Potential, das die Struktur der Oberfläche enthält (Korrugationspotential). In diesem Abschnitt wollen wir uns mit dem Einfluss des Potentials, das den Festkörper-Vakuum-Übergang beschreibt, beschäftigen. Im Gegensatz zur eindimensionalen Greenfunktion ist es im dreidimensionalen Fall im allgemeinen nicht möglich, selbst für einfache Potentialformen eine geschlossene Lösung zu finden. Nur für zwei Potentiale sind geschlossene Lösungen der Greenfunktion bekannt, nämlich zum einen für freie Teilchen und zum anderen für die Bewegung in einem homogenen elektrischen Feld, deren Bestimmung im Anhang D explizit aufgezeigt wird. Daher werden wir im folgenden mit Hilfe der WKB-Methode die Greenfunktion approximativ bestimmen. Wir machen uns hierbei die WKB-Näherung in einer Dimension zu Nutze. Leider ist die WKB-Näherung in drei Dimensionen ein weitgehend ungelöstes Problem. Da aber unser Potential $V(z)$ für den Festkörper-Vakuum-Übergang nur in einer Richtung variiert, nämlich in z -Richtung, können aus der eindimensionalen Greenfunktion für dieses Potential mit Hilfe der Hankel-Transformation auch die Greenfunktion in drei Dimensionen bestimmen. Die mathematische Vorgehensweise ist wie folgt:

Wir wollen die dreidimensionale Greenfunktion

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2M} (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) + V(z) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.47)$$

für das Potential $V(z)$ bestimmen: Die Fouriertransformierte der dreidimensionalen Greenfunktion $G(p, q, z, z'; E) = \int dx dy \exp\{ip(x - x') + iq(y - y')\} \times$ (4.47) gehorcht der Gleichung:

$$\left(E - \frac{\hbar^2(p^2 + q^2)}{2M} - \frac{\hbar^2}{2M} \partial_z^2 + V(z) \right) G(p, q, z, z'; E) = \delta(z - z') \quad (4.48)$$

Mit Hilfe der Fourier-Rücktransformation erhalten wir dann wiederum die gesuchte dreidimensionale Greenfunktion:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{2\pi} \int dp dq \exp\{-ip(x - x') - iq(y - y')\} G(p, q, z, z'; E) \quad (4.49)$$

Übergang zu Polarkoordinaten ermöglicht uns die Elimination eines der beiden Integrale. Setzt man $p = k \cos \vartheta$, $q = k \sin \vartheta$, $x - x' = \rho \cos \varphi$ und $y - y' = \rho \sin \varphi$ und berücksichtigt die Integralformel 9.1.22 aus [AS72]:

$$\int_0^{2\pi} d\vartheta \exp\{ik\rho \cos(\vartheta - \varphi)\} = 2\pi J_0(k\rho) \quad (4.50)$$

so erhält man nur noch eine von $k = \sqrt{p^2 + q^2}$ und $\rho = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}$ abhängige Integraldarstellung:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk k J_0(k\rho) G(z, z'; E(k)) \quad (4.51)$$

Hierbei haben wir $E(k) = E - \hbar^2 k^2 / 2M$ gesetzt. Wir haben die Bestimmung einer Greenfunktion in drei Dimensionen für ein nur in z -Richtung variierendes Potential $V(z)$ auf die Bestimmung der Hankeltransformierten der eindimensionalen Greenfunktion, die man mit Standardmethoden numerisch bestimmen kann, zurückgeführt.

Diese eindimensionale Greenfunktion wollen wir nun mit Hilfe der WKB-Näherung darstellen. Der interessierte Leser sei für die detaillierte Herleitung der WKB-Greenfunktion in einer Dimension für ein beliebiges Potential $V(z)$ auf Kapitel 4 in [Riz96] verwiesen. Wir wollen hier nur das Ergebnis zitieren und die daraus resultierenden Folgerungen kurz diskutieren. Als erstes wollen wir die Greenfunktion $G(z, z'; E)$ in einer Dimension

$$G(z, z'; E) = -\frac{M}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\kappa(z, E)\kappa(z', E)}} \exp\left\{-\int_{z<}^{z_0} d\zeta \kappa(\zeta, E)\right\} \times \\ \times \left[\exp\left\{\int_{z>}^{z_0} d\zeta \kappa(\zeta, E)\right\} + \frac{i}{2} \exp\left\{-\int_{z>}^{z_0} d\zeta \kappa(\zeta, E)\right\} \right] \quad (4.52)$$

angeben, die wir zur Durchführung der Hankeltransformation (4.51) benötigen. Dabei bedeutet $\kappa(z, E)$ die evaneszente Wellenzahl $\hbar^2 \kappa(z, E)^2 = 2M[V(z) - E]$, und $z_{<} = \min(z, z')$, $z_{>} = \max(z, z')$. Schliesslich bezeichnet z_0 noch den klassischen Umkehrpunkt. Unter Verwendung der semiklassischen Tunnelzeit $\tau(a, b)$, der sogenannten Bounce-Zeit

$$\tau(a, b) = \int_a^b \frac{dz}{\sqrt{2(V(z) - E)/M}} \quad (4.53)$$

erhalten wir schliesslich Real- und Imaginärteil der dreidimensionalen Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ in WKB-Näherung:

$$\begin{aligned} \Re \left[G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right] &= -\frac{M^2}{2\pi\hbar^3} \frac{1}{\sqrt{\kappa(z, E)\kappa(z', E)}} \frac{1}{\tau(z, z')} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ - \left| \int_z^{z'} d\zeta \kappa(\zeta, E) \right| - \frac{M}{2\hbar} \frac{\rho^2}{\tau(z, z')} \right\} \end{aligned} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} \Im \left[G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right] &= -\frac{M^2}{4\pi\hbar^3} \frac{1}{\sqrt{\kappa(z, E)\kappa(z', E)}} \frac{1}{\tau(z, z_0) + \tau(z', z_0)} \times \\ &\quad \times \exp \left\{ - \int_z^{z_0} d\zeta \kappa(\zeta, E) + \int_{z'}^{z_0} d\zeta \kappa(\zeta, E) - \frac{M}{2\hbar} \frac{\rho^2}{\tau(z, z_0) + \tau(z', z_0)} \right\} \end{aligned} \quad (4.55)$$

Berechnen wir nun mit Hilfe von (4.54) und (4.55) die z -Komponente der Stromdichte $j_z(z, z', \rho)$ ($\rho = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}$), so erhalten wir für den exponentiellen Anteil:

$$j_z(z, z', \rho) \propto \exp \left\{ - \frac{M}{2\hbar} \frac{\tau(z', z_0)\rho^2}{\tau(z', z_0)^2 - \tau(z, z_0)^2} \right\} \quad (4.56)$$

Das Stromdichteprofil ist also in WKB-Näherung gaussförmig. Die Breite $\Delta\rho(z, z', \rho)$ des Stromfilaments ist dann gegeben durch:

$$\Delta\rho(z, z') = \sqrt{\frac{\hbar}{M} \left(\tau(z', z_0) - \frac{\tau(z, z_0)^2}{\tau(z', z_0)} \right)} \quad (4.57)$$

Uns interessiert die Breite $\Delta\rho(z_0, z')$ am Tunnelausgang. Die Oberfläche fällt per definitionem mit dem Tunnelausgang zusammen, da die Elektronen bei Leitern nicht mehr tunneln, sondern sich ballistisch bewegen. Wir wissen zwar, dass am klassischen Umkehrpunkt die semiklassische Näherung quantitativ versagt, dennoch wollen wir diesen Fall zu Abschätzungszwecken betrachten, da auf Grund der betrachteten Potentialverläufe

das Verhalten auch am Tunnelausgang qualitativ richtig beschrieben wird. Am Tunnelausgang ist die semiklassische Breite des Tunnelspots gegeben durch:

$$\Delta\rho(z_0, z') = \sqrt{\frac{\hbar}{M}\tau(z', z_0)} \quad (4.58)$$

Die Breite des Tunnelspots ist daher eng verknüpft mit der semiklassischen Tunnelzeit $\tau(z', z_0)$ (4.53), also der Zeit, die das Elektron braucht, um von der Spitze zur Oberfläche zu tunneln. Im Anschluss an diesen Abschnitt werden wir die entsprechenden exakten quantenmechanischen Ergebnisse zum Vergleich heranziehen. Typische Tunnelzeiten, bei den für das Rastertunnelmikroskop üblichen Abständen von einigen Angstrom, liegen grössenordnungsmässig im Femtosekunden-Bereich.

Den Potentialverlauf für den Übergang vom Vakuum zu Metalloberflächen kann man sich mittels der Dichtefunktionaltheorie verschaffen. Einem Theorem von Hohenberg und Kohn [HK64] zufolge können Elektronendichte und effektives Potential der Elektronen bijektiv, also eineindeutig auf einander abgebildet werden. Aus der Elektronendichte folgt das effektive Potential der Elektronen. Nach der selbstkonsistenten Gleichung von Kohn und Sham [KS65] besteht eine implizite Beziehung zwischen den Eigenfunktionen dieses Potentials und ihrer Dichte. Da die exakte Form des Dichtefunktionals bis heute nicht bekannt ist, muss man sich noch mit Näherungen helfen. Lang und Kohn haben in ihrer Arbeit [LK70] unter Verwendung einer lokalen Näherung des Austausch- und Korrelationsterms für das inhomogene Elektronengas die Ladungsdichte und die Potentialverteilung für das betrachtete Jellium-Modell numerisch berechnet. In Abbildung 4.10 wird das von Lang und Kohn in [LK70] numerisch berechnete effektive Potential graphisch dargestellt. Der einzige freie Parameter dieses Modells ist die positive Hintergrundladungsdichte $\bar{\rho}^+$, die ihren Ursprung in den positiv geladenen Ionenrümpfen findet. Wir betrachten in Abbildung 4.10 ein Metall mit Dichteparameter $r_s = 3a_{Bohr}$, wobei r_s eine Art Abstand der Leitungselektronen darstellt und von der gemittelten Ladungsdichte $\bar{\rho}^+$ abhängt:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\bar{\rho}^+} \right)^{1/3} \quad (4.59)$$

Dies entspricht einer Elektronendichte von $5.94 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten für Gold (Tabelle 1.1 in [AM76] $n(\text{Au}) = 5.9 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$) und Silber (Tabelle 1.1 in [AM76] $n(\text{Ag}) = 5.86 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$). Das so erhaltene Potential $V(z)$ in Abbildung 4.10 steigt im Vakuum bis zum Grenzwert 9.08eV an.

Ausgehend von Abbildung 4.10 sehen wir, dass realistische Potentiale für den Festkörper Vakuum-Übergang zwischen dem Dreiecks-Potential des konstanten elektrischen Feldes und der abrupten Rechtecksbarriere liegen. Für diese beiden Fälle wollen wir die Breite des Tunnelspots und die zugehörigen Tunnelzeiten angeben. Wir wählen die Parameter so, dass Tunnelausgang bei $z_0 = 0.0 \text{ \AA}$ liegt. Ferner sollen die Elektronen die gleiche Potentialdifferenz von Spitze bis Tunnelausgang durchlaufen, d. h. wir wählen für die

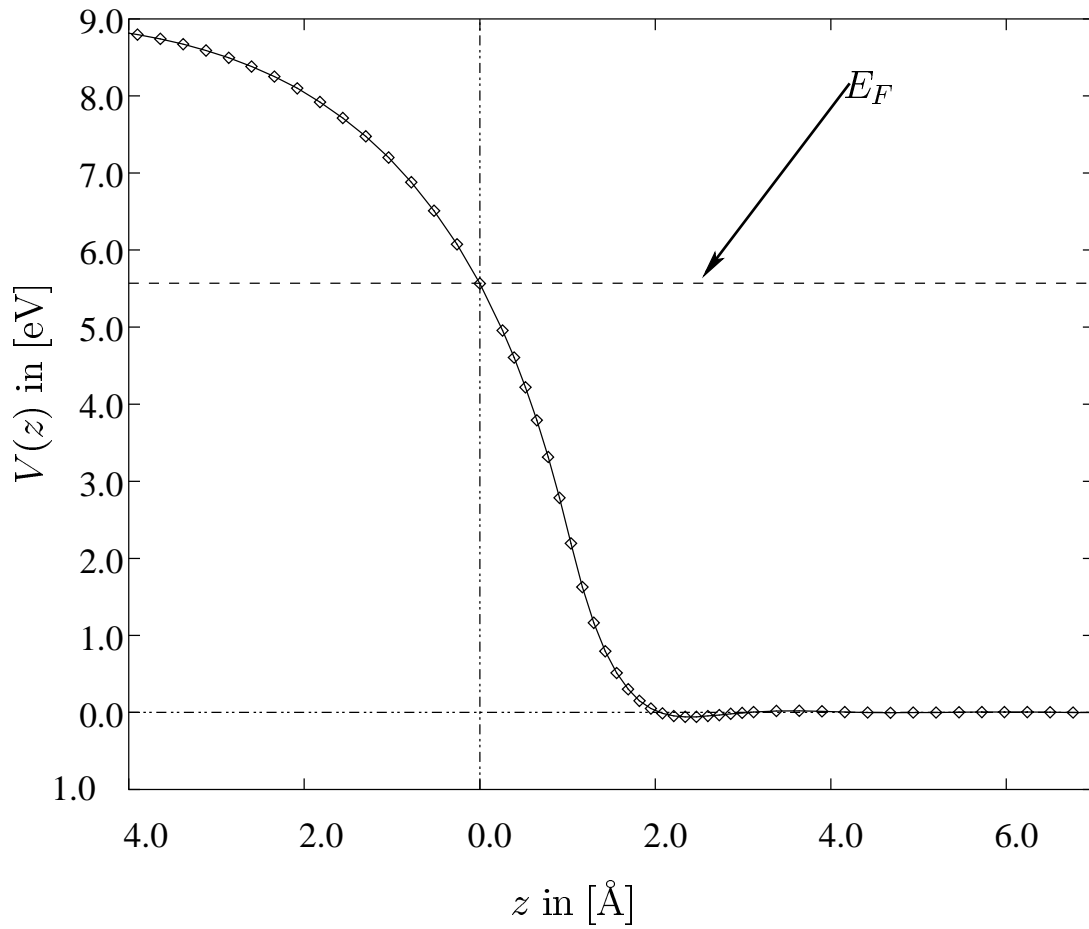


Abbildung 4.10: Oberflächenpotential des Jellium-Metalls mit $r_s = 3a_{Bohr}$.

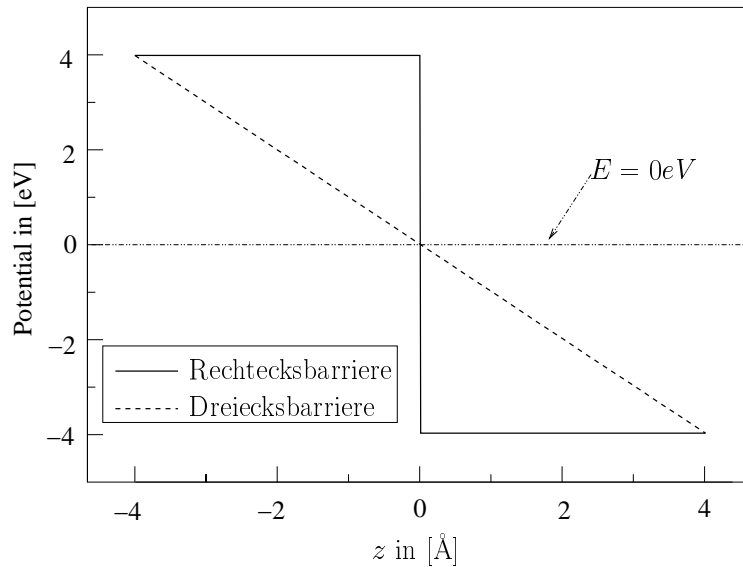


Abbildung 4.11: Limitierende Potentiale für den Festkörper-Vakuum-Übergang

Energie $E = 0.0 \text{ eV}$, für die Feldstärke $F = 1.0 \text{ eV/\AA}$, für die Höhe der Rechtecksbarriere $V_0 = 4.0 \text{ eV}$ und schliesslich für den Abstand der Spitze von der Oberfläche $z' = 4.0 \text{ \AA}$. Diese Konstellation wird in Abbildung 4.11 nochmals illustriert.

Nach Abbildung 4.11 haben wir für die beiden limitierenden Potentiale gegeben:

$$\begin{aligned} V_{\perp}(z) &= 2V_0 \theta(-z) - V_0 \\ V_{\Delta}(z) &= -Fz \end{aligned}$$

Wertet man für diese beiden Potentiale Gleichung (4.58) aus, so erhält man für die Breite des Tunnelspots am Tunnelausgang ($\kappa = \sqrt{2MV_0/\hbar}$):

$$\rho_{\Delta}(z_0 = 0, z') = \sqrt{-2z'/\kappa} \quad \rho_{\perp}(z_0 = 0, z') = \sqrt{-z'/\kappa},$$

d. h. die Breite der Tunnelspots unterscheiden sich lediglich um einen Faktor $\sqrt{2}$. Abschliessend wollen wir für die Parameter $z' = -4 \text{ \AA}$, $V_0 = 4 \text{ eV}$ und $F = 1 \text{ eV/\AA}$ die Breiten der Tunnelspots und die dazugehörigen Tunnelzeiten angeben. Wir erhalten für diese Parameter die Breiten:

$$\rho_{\Delta}(z_0 = 0, z' = -4 \text{ \AA}) = 2.79 \text{ \AA} \quad \rho_{\perp}(z_0 = 0, z' = -4 \text{ \AA}) = 1.97 \text{ \AA},$$

Die zugehörigen Tunnelzeiten liegen wie bereits erwähnt im Femtosekunden-Bereich:

$$\tau_{\Delta}(z' = -4 \text{ \AA}, z_0 = 0) = 0.67 \text{ fs} \quad \tau_{\perp}(z' = -4 \text{ \AA}, z_0 = 0) = 0.34 \text{ fs}$$

Exakte Berechnung der Stromdichte für bestimmte Potentiale

Man kann auch das Integral in Gleichung (4.51) für die eindimensionalen Greenfunktionen verschiedener Potentialverläufe numerisch auswerten und damit die entsprechenden exakten Greenfunktionen des dreidimensionalen Problems bestimmen. Dies wurde in [Don00] für die Greenfunktion der *harten Stufe*, der *sanften Stufe* und des *konstanten elektrischen Feldes* durchgeführt. Aufgrund der starken Oszillation der Greenfunktion in Abhängigkeit der Energie ist die Integration nicht trivial durchzuführen. Da die Greenfunktion für das konstante elektrische in geschlossener Form bekannt ist, können wir hier auch die Stromdichte in geschlossener Form angeben. Wir vergleichen dann diese Greenfunktion mit den Greenfunktionen für die anderen beiden Potentiale. Zunächst wollen wir die Greenfunktionen für folgende Potentiale in einer Dimension bestimmen:

$$V_{\perp}(z) = 2V_0 \theta(-z) - V_0 \quad (4.60)$$

$$V_{\curvearrowright}(z) = \frac{V_0}{1 + e^{\alpha(z-\zeta)}} \quad (4.61)$$

$$V_{\Delta}(z) = -Fz \quad (4.62)$$

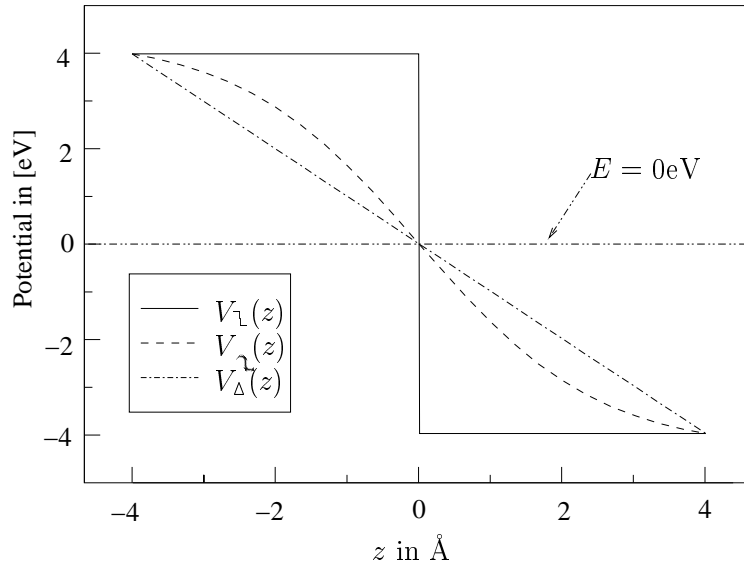


Abbildung 4.12: Modellpotentiale für den Bulk-Vakuum-Übergang.

Beginnen wollen wir mit der Bestimmung der Greenfunktion und der Stromdichte für das konstante elektrische Feld $V_{\Delta}(z)$. Details der Herleitung der Greenfunktion für das konstante elektrische Feld finden sich in Anhang D. Wir wollen hier nur das Ergebnis zitieren.

$$G_{\Delta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{2\beta^3 F^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[\text{Ai}'(\alpha_-) \text{Ci}(\alpha_+) - \text{Ai}(\alpha_-) \text{Ci}'(\alpha_+) \right] \quad (4.63)$$

wobei $\beta = (M/4\hbar^2 F^2)^{1/3}$ ist und α_{\pm} durch

$$\alpha_{\pm} = -\beta [F(z + z' \pm |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + 2E]$$

gegeben ist. Damit berechnen wir die z -Komponente der Stromdichte $j_z(z, z', \rho)$ nach Gleichung (4.44) für diesen Fall in geschlossener Form.

$$j_z(z, z', \rho) = \frac{M\beta F}{8\pi^2\hbar^3 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \left\{ (z - z') \text{Ai}'(\alpha_-)^2 + \beta [(z - z')(2E + F(z + z')) + F|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2] \text{Ai}(\alpha_-)^2 \right\} \quad (4.64)$$

Für die restlichen beiden Potentiale $V_{\perp}(z)$ und $V_{\parallel}(z)$ lässt sich die Greenfunktion in drei Dimensionen leider nicht geschlossen angeben. Wie bereits oben erwähnt wollen wir mit Hilfe der eindimensionalen Greenfunktion nach Gleichung (4.51) die dreidimensionale Greenfunktion und damit dann die z -Komponente der Stromdichte bestimmen. Auch die eindimensionale Greenfunktion für das Stufenpotential (4.60) wollen wir nur zitieren, ohne eine detaillierte Herleitung anzugeben. Der interessierte Leser sei auf [TS89] verwiesen:

$$G_{\perp}(z, z'; E) = \frac{M}{\hbar^2} \left\{ \frac{\theta(z_{<})\theta(z_{>})}{k_1} (e^{k_1(z_{>} - z_{<})} + R e^{k_1(z_{>} + z_{<})}) - \frac{\theta(-z_{<})\theta(-z_{>})}{k_2} (e^{k_2(z_{>} - z_{<})} - R e^{k_2(z_{>} + z_{<})}) + \frac{\theta(-z_{<})\theta(z_{>})}{i\sqrt{k_1 k_2}} T e^{k_2 z_{<} + k_1 z_{>}} \right\} \quad (4.65)$$

wobei $z_{<}$, $z_{>}$, k_1 , k_2 , R , T Abkürzungen sind für:

$$\begin{aligned} z_{<} &= \min(z, z') & z_{>} &= \max(z, z') \\ k_1 &= \frac{\sqrt{2M(V_0 - E)}}{\hbar} & k_2 &= i \frac{\sqrt{2M(V_0 + E)}}{\hbar} \\ R &= \frac{k_1 + k_2}{k_1 - k_2} & T &= i \frac{2\sqrt{k_1 k_2}}{k_1 - k_2} \end{aligned}$$

R ist der Reflexions- und T ist der Transmissionskoeffizient. Ferner gilt die wohlbekannte und leicht zu verifizierende Beziehung

$$|R|^2 + |T|^2 = 1.$$

Schliesslich wollen wir noch die eindimensionale Greenfunktion für das Potential (4.61) der *sanften Stufe* angeben. Diese Greenfunktion wird detailliert in Kapitel 5 in [Riz96] diskutiert. Unter Verwendung der Abkürzungen

$$k = \sqrt{\frac{2ME}{\hbar^2}}, \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2M(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

lautet die Greenfunktion für $0 < E < V_0$:

$$\begin{aligned} G_{\perp}(z, z'; E) = & -\frac{2M}{\hbar^2 \alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{\kappa - ik}{\alpha}\right) \Gamma\left(1 + \frac{\kappa - ik}{\alpha}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{2ik}{\alpha}\right) \Gamma\left(1 + \frac{2\kappa}{\alpha}\right)} e^{\kappa z < + ik z >} \times \\ & \times {}_2F_1\left(\frac{\kappa + ik}{\alpha}, \frac{\kappa - ik}{\alpha}; 1 + \frac{2\kappa}{\alpha}; -e^{\alpha z <}\right) \times \\ & \times {}_2F_1\left(\frac{\kappa - ik}{\alpha}, -\frac{\kappa + ik}{\alpha}; 1 - \frac{2ik}{\alpha}; -e^{\alpha z >}\right) \end{aligned} \quad (4.66)$$

wobei ${}_2F_1(a, b; c; z)$ die Lösung der hypergeometrischen Differentialgleichung darstellt (vgl. [AS72], Kapitel 15.5.1)

$$x(1-x)f''(x) + [c - (a+b+1)x]f'(x) - abf(x) = 0 \quad (4.67)$$

und $\Gamma(x)$ die wohlbekannte Gammafunktion (vgl. [AS72], Kapitel 6) ist.

Die dreidimensionale Greenfunktion können wir nun numerisch mit Hilfe der Gleichungen (4.51) und (4.65) bestimmen. Da für die Auflösung, wie oben diskutiert, die Stromdichte die interessante Grösse ist, wollen wir diese noch kurz angeben.

$$j_z(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{4\pi^2 M} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} d\tilde{k} \, k\tilde{k} J_0(k\rho) J_0(\tilde{k}\rho) \Im m \left[G(z, z'; E(k)) \partial_z G(z, z'; E(\tilde{k})) \right] \quad (4.68)$$

Die numerische Auswertung der Gleichung (4.68) für die Greenfunktionen $G_{\perp}(z, z'; E)$ und $G_{\perp}(z, z'; E)$ ist graphisch in Abbildung 4.4.1 dargestellt.

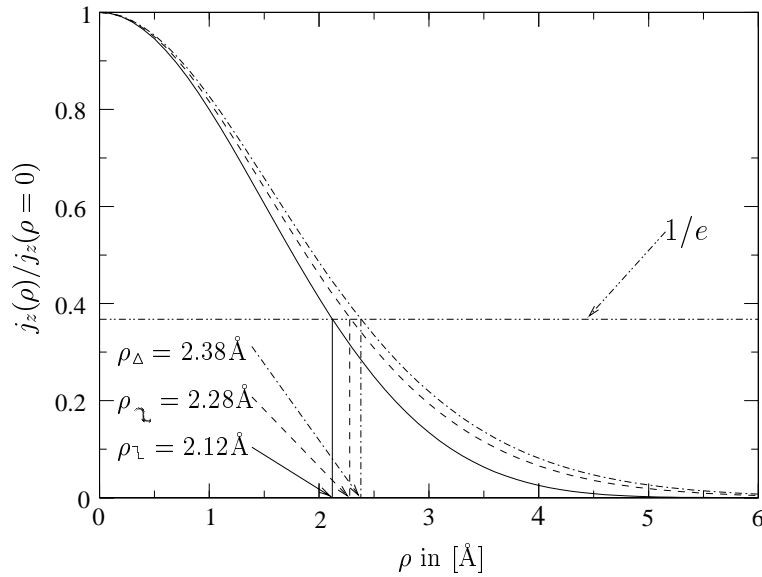
Für die bei der WKB-Näherung verwendeten Parameter erhalten wir nun als Breiten der Tunnelspots:

$$\rho_{\perp} = 2.12 \text{Å}$$

$$\rho_{\perp} = 2.28 \text{Å}$$

$$\rho_{\Delta} = 2.38 \text{Å}$$

Vergleichen wir diese Breiten mit den obigen Breiten, die wir aus der WKB-Näherung gewonnen haben, so erkennen wir zunächst, dass die WKB-Näherung auch am Tunnelausgang eine gute Abschätzung der Durchmesser des Tunnelspots liefert und das qualitative Verhalten am Tunnelausgang gut beschreibt. Interessanterweise ist der Unterschied zwischen ρ_{\perp} und ρ_{Δ} wesentlich geringer als der oben in der WKB-Näherung ermittelte Faktor von $\sqrt{2}$. Ferner können wir erkennen, dass der Stromdichteverlauf für die *sanfte Stufe*, deren Potential zwischen der Dreiecksbarriere und der Rechtecksbarriere liegt, auch zwischen den Stromdichteverläufen der beiden anderen Potentiale liegt.


 Abbildung 4.13: Stromdichte $j_z(\mathbf{r})$ für die Potentiale V_{\sim} , V_{\sim} und V_{Δ}

4.4.2 Abhängigkeit vom Orbitalcharakter der Spitze

Nachdem wir im letzten Abschnitt motiviert haben, dass die Stromdichte eng mit dem Auflösungsvermögen des Rastertunnelmikroskops verknüpft ist, wollen wir im folgenden untersuchen, ob es nicht ausreichend ist, das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsdichte $n(\mathbf{r}) = |\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)|^2$ zu betrachten, da die Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ über die Gleichung (4.46) mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $n(\mathbf{r})$ verknüpft ist. Diese Analyse wollen wir exemplarisch für den Fall einer Elektronenquelle im konstanten elektrischen Feld durchführen, da wir für diesen Fall die Stromdichte, die Wahrscheinlichkeitsdichte und die Geschwindigkeitsverteilung in geschlossener Form berechnen können. Wir werden die Analyse für zwei verschiedene Energien E durchführen, nämlich zum einen für $E = 0$ eV und zum anderen für $E = -Fz'$. Die Wahl $E = 0$ eV ist der für das Rastertunnelmikroskop interessante Fall, da das Elektron von der Spitze bis zum Tunnelausgang, der mit der Oberfläche zusammenfällt, tunnelt und sich dann im Festkörper frei bewegen kann. Den zweiten Fall haben wir so gewählt, dass das Elektron bereits ballistisch die Spitze verlässt und durch das konstante elektrische Feld zur Oberfläche hin beschleunigt wird.

Wie wir Abbildung 4.17 entnehmen können, ist das Stromdichteprofil im Fall $E = 0$ eV für Spitzen mit s - bzw. p_z -förmiger Emissionscharakteristik enger als für $E = -Fz'$. Bei der d_{z^2} -Spitze ergibt sich ein komplizierteres Bild. Für diese Spitze ist die Stromdichteverteilung bei $E = 4$ eV für $\rho < 2.8$ Å enger zu sein als bei $E = 0$ eV. Für laterale Abstände $\rho > 2.8$ Å wird die Verteilung im ballistischen Fall breiter als im Tunnelfall. Wie wir Gleichung (4.44) entnehmen können, ist die Stromdichte als Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r})$ und der Geschwindigkeitsverteilung $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ gegeben. Zum

Vergleich der Wahrscheinlichkeitsdichte, wie in Abbildung 4.15 dargestellt, und der Geschwindigkeitsverteilung, wie in Abbildung 4.18 dargestellt, müssen wir die Breiten dieser beiden Grössen betrachten.

Zunächst wollen wir die Emission von Elektronen aus s - und p_z -Spitzen in einem konstanten elektrischen Feld betrachten. Wie man in Abbildung 4.15 erkennen kann, ist zum einen die Verteilung des Betrags der Wellenfunktion im Tunnelfall enger als im ballistischen Fall. Weiterhin ist der Betrag der Wellenfunktion kleiner als im ballistischen Fall. Dieses Verhalten kann mit einfachen Argumenten erklärt werden. Da das Tunneln exponentiell unterdrückt ist, ist der Betrag der Greenfunktion im Tunnelfall kleiner als im ballistischen Fall. Zum anderen sind die Tunnelpfade auf Grund der exponentiellen Unterdrückung des Tunnelns entlang des *Escape*-Pfades, also dem kürzesten Pfad zwischen der Quelle und dem Tunnelausgang, konzentriert. Dies bewirkt, dass die Verteilung der Elektronen enger ist als im ballistischen Fall.

Für die d_{z^2} -Spitze weicht die Dichteverteilung deutlich von einer Gaußskurve ab. Gleiches gilt auch für das Verhalten der Geschwindigkeitsverteilung und natürlich damit auch der Phase (siehe Abbildung 4.16). Die Energie, die für den ballistischen Fall verwendet wurde ist gerade so gewählt, dass das Elektron mit einer Nettoenergie $E = 0$ eV emittiert wird. Würde man die Energie nur wenig grösser wählen, so kommen eindeutige Interferenzmuster zum Vorschein. Für die Diskussion der ballistischen Bewegung eines Elektrons in einem konstanten Kraftfeld sei auf [Bra99] verwiesen.

Abschliessend wollen wir noch einige Bemerkungen über die Verteilung der Elektronen am Tunnelausgang machen. Die Stromdichte- und Wahrscheinlichkeitsverteilung der Elektronen am Tunnelausgang erscheinen nahezu gaußförmig. Dafür sprechen eine Reihe von Argumenten. Wie bereits oben schon erwähnt, ist Tunneln exponentiell unterdrückt, d. h. die Stromdichte tendiert dazu sich um den sogenannten *Escape*-Pfad, der parallel zur Feldrichtung \mathbf{F} ist, zu konzentrieren. Daher wird die Stromdichteverteilung so eng wie möglich sein, also die Breite $\Delta\rho$ gegen Null gehen. Ferner darf man nicht vergessen, dass die Elektronen auch einen lateralen Impuls tragen. Die Bewegung senkrecht zur Feldrichtung ist unabhängig vom Kraftfeld \mathbf{F} . Da aber die effektive Energie, die dem Elektron zum Tunneln in senkrechter Richtung zur Verfügung steht, durch $E_{\text{eff}} = E - Q^2/2M < E$ gegeben ist, sind auch die Impulskomponenten senkrecht zu \mathbf{F} exponentiell unterdrückt. Deswegen wird auch die Verteilung im Impulsraum so eng wie möglich sein, und die Breite ΔQ im Impulsraum ebenfalls gegen Null gehen. Wie wir wissen sind im Gegensatz zu klassischer Physik Orts- und Impulsverteilung für quantenmechanisch zu beschreibende Teilchen nicht voneinander unabhängig sondern gehorchen der Heisenbergschen Unschärferelation für hermitesche Operatoren \mathcal{A} und \mathcal{B} :

$$\langle(\Delta\mathcal{A})^2\rangle\langle(\Delta\mathcal{B})^2\rangle\geq\frac{1}{4}|\langle[\mathcal{A},\mathcal{B}]\rangle|^2\quad(4.69)$$

wobei $\Delta\mathcal{A}$ als Dispersion und $[\mathcal{A},\mathcal{B}] = \mathcal{A}\mathcal{B} - \mathcal{B}\mathcal{A}$ als Kommutator bekannt sind. Unter Verwendung der Relation für den Mittelwert $\langle\mathcal{A}\rangle = \int d^3r\psi^*(\mathbf{r})\mathcal{A}\psi(\mathbf{r})$ ist die Dispersion

gegeben durch:

$$\langle(\Delta\mathcal{A})^2\rangle = \langle(\mathcal{A} - \langle\mathcal{A}\rangle)^2\rangle = \langle\mathcal{A}^2\rangle - \langle\mathcal{A}\rangle^2$$

Der Beweis für die Heisenbergsche Unschärferelation (4.69) ist den Standardlehrbüchern [Sch93, Sak94] der Quantenmechanik zu entnehmen. Diese Relation sagt aus, dass die Erwartungswerte der Observablen \mathcal{A} und \mathcal{B} nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmbar sind, falls ihr Kommutator nicht verschwindet. Ein spezielles Beispiel für die Unschärferelation ist die von Ort x und Impuls $p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$, nämlich:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle \geq \hbar^2/4 \quad (4.70)$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur dann, wenn die Wellenfunktion $\psi(x)$ ein Gaußsches Wellenpaket der Breite d darstellt, also von der Form

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{d}} \exp\left\{ikx - \frac{x^2}{2d^2}\right\} \quad (4.71)$$

ist. Für den Beweis dieser Behauptung sei auf [Sch93] verwiesen.

Nach diesem Intermezzo zur Heisenbergschen Unschärferelation wollen wir nun die Unschärfen für die Greenfunktion im homogenen elektrischen Feld am Tunnelausgang jeweils für eine s -, eine p_z - und eine d_{z^2} -Spitze bestimmen. Die entsprechenden Greenfunktionen $G_{00}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ (D.63), $G_{10}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ (D.64), $G_{20}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ (D.65) sind in Anhang D detailliert hergeleitet. Bei der Bestimmung der Unschärferelation wurden folgende Parameter verwendet: Die Bindungsenergie wurde mit $E_{bin} = -4$ eV angenommen, der Ort der Spitze wurde bei $z' = -4\text{\AA}$ gewählt, die Feldstärke wurde mit $F = -E_{bin}/z' = -1\text{eV}/\text{\AA}$ so gewählt, dass für die Energie $E = 0$ eV und der Tunnelausgang bei $z = 0$ lokalisiert ist. Diese Parameter sind auch in die Berechnung der Abbildungen 4.14-4.18 eingegangen. Die Unschärfen für diese Parameter sind im Folgenden tabellarisch zusammengefasst.

	s	p_z	d_{z^2}
$\langle\Delta\rho\rangle$ in [\AA]	2.54	2.38	2.05
$\langle\Delta p\rangle$ in [$\hbar/\text{\AA}$]	0.41	0.44	0.53
$\langle\Delta x\rangle\langle\Delta p\rangle$ in [\hbar]	1.05	1.06	1.08

Tabelle 4.1: Auswertung der Unschärfen $\langle\Delta\rho = \sqrt{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}\rangle$ und $\langle\Delta p = \sqrt{(\Delta p_x)^2 + (\Delta p_y)^2}\rangle$ und des Unschärfeprodukts $\langle\Delta\rho\rangle\langle\Delta p\rangle$ für die Greenfunktion im homogenen elektrischen Feld.

Wie man der Tabelle 4.1 entnehmen kann ist die maximale Abweichung von der minimalen Unschärfe ($\Delta\rho\Delta p \geq \hbar$) bei der d_{z^2} -Spitze 8%. Betrachtet man den Absolutbetrag der Greenfunktionen in Abbildung 4.15 oder die Stromdichte in Abbildung 4.17, so sehen wir, dass diese am Tunnelausgang einen praktisch gaußförmigen Verlauf haben. In

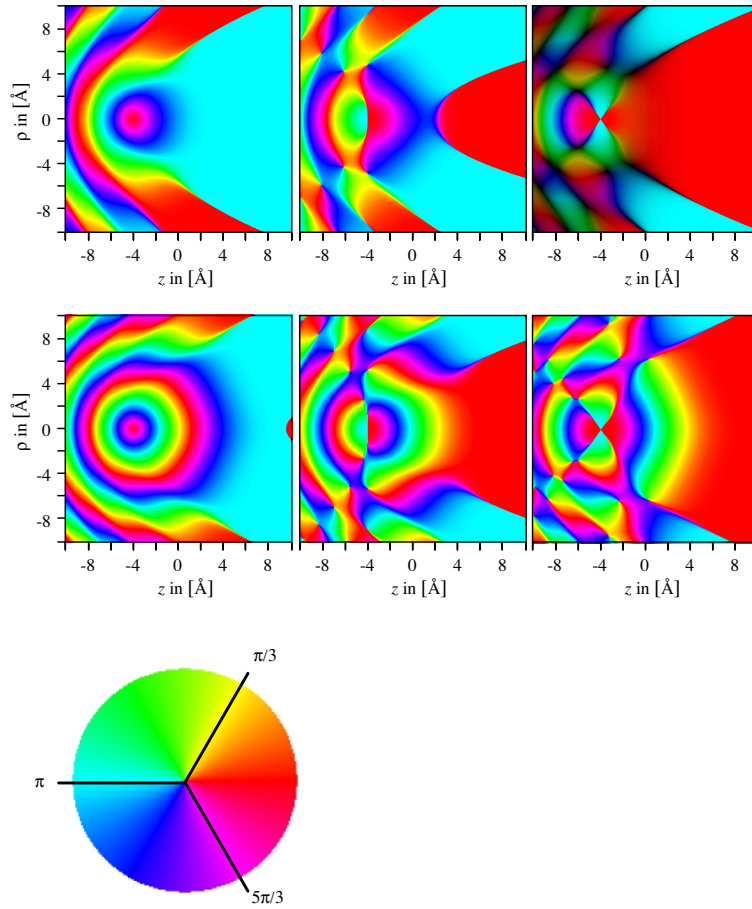


Abbildung 4.14: Complex-Plot der Greenfunktion für eine Elektronenquelle am Ort $z' = -4\text{\AA}$ in einem elektrischen Feld der Stärke $F = -1\text{eV}/\text{\AA}$ für s -, p_z -, d_{z^2} -Spitzen (von links nach rechts ansteigende Multipolarität) bei $E = 0\text{eV}$ (obere Zeile) und $E = 4\text{eV}$ (untere Zeile).

Übereinstimmung damit sind die Abweichungen von der minimalen Unschärfe klein. Im ballistischen Fall sind die obigen Argumente nicht mehr gültig. Der Absolutbetrag der Greenfunktion und die Stromdichte sind bei der s - bzw. p_z -Spitze zwar noch von ähnlicher Form, nicht jedoch bei der d_{z^2} -Spitze. (vgl. Abbildungen 4.15 und 4.17)

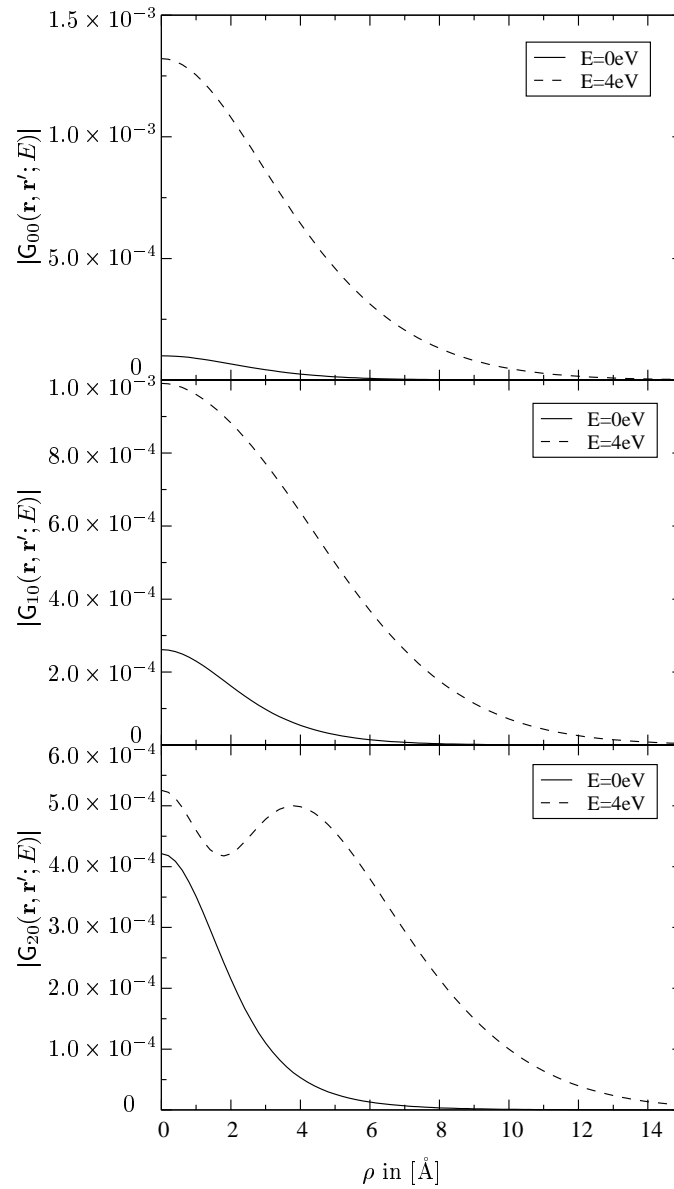


Abbildung 4.15: Betrag der Greenfunktion einer Elektronenquelle am Ort $z' = -4\text{\AA}$ in einem konstanten elektrischen Feld der Stärke $F = -1\text{eV/\AA}$ für s -, p_z -, d_{z^2} -Spitzen bei $z = 0\text{\AA}$. In der Graphik werden die Beträge der jeweiligen Multipol-Greenfunktionen für $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$ aufgetragen.

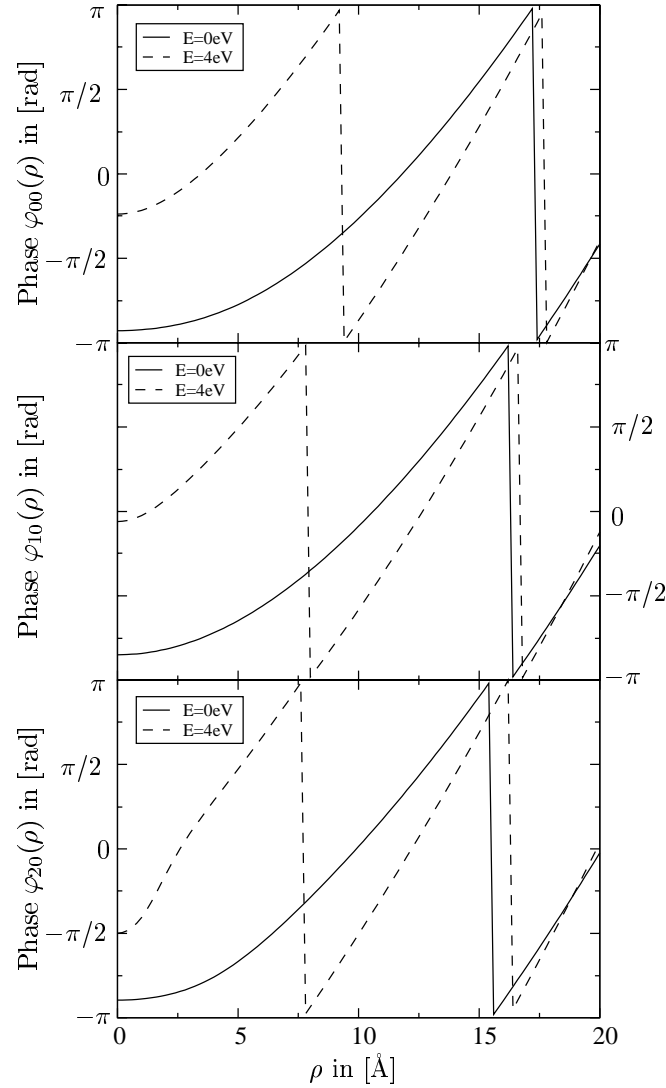


Abbildung 4.16: Phase der Greenfunktion einer Elektronenquelle am Ort $z' = -4\text{\AA}$ in einem konstanten elektrischen Feld der Stärke $F = -1\text{eV/\AA}$ für s -, p_z -, d_{z^2} -Spitzen bei $z = 0\text{\AA}$. In der Graphik werden die Phasen der jeweiligen Multipol-Greenfunktionen für $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$ aufgetragen.

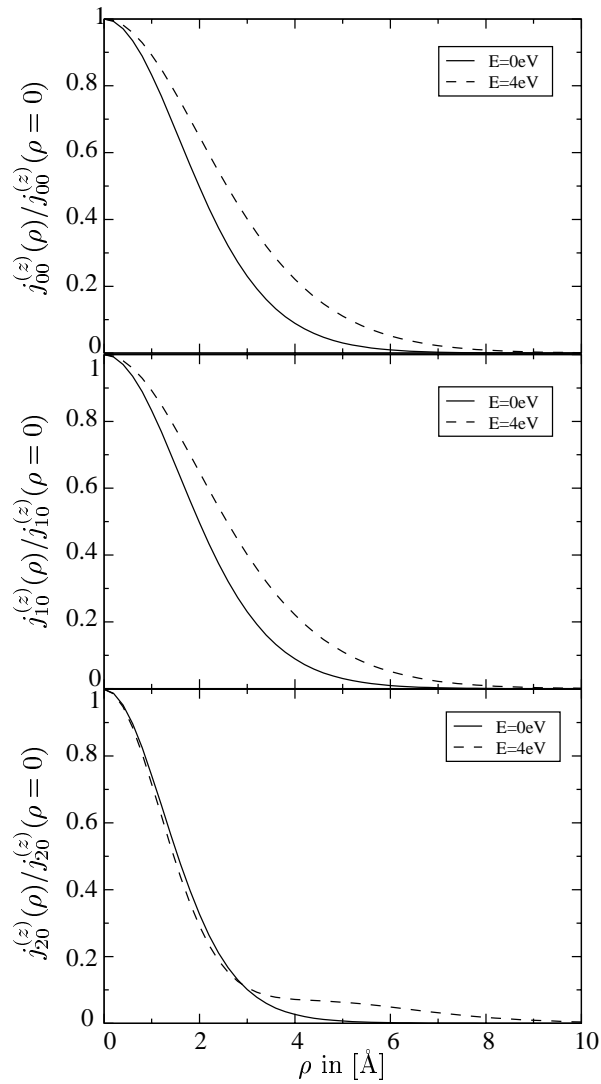


Abbildung 4.17: Stromdichten für Elektronen, die aus einer Quelle am Ort $z' = -4\text{\AA}$ in ein konstantes elektrisches Feld der Stärke $F = -1\text{eV/\AA}$ für s -, p_z -, d_{z^2} -Spitzen emittiert werden, bei $z = 0\text{\AA}$. In der Graphik werden die Multipol-Stromdichten für $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$ aufgetragen.

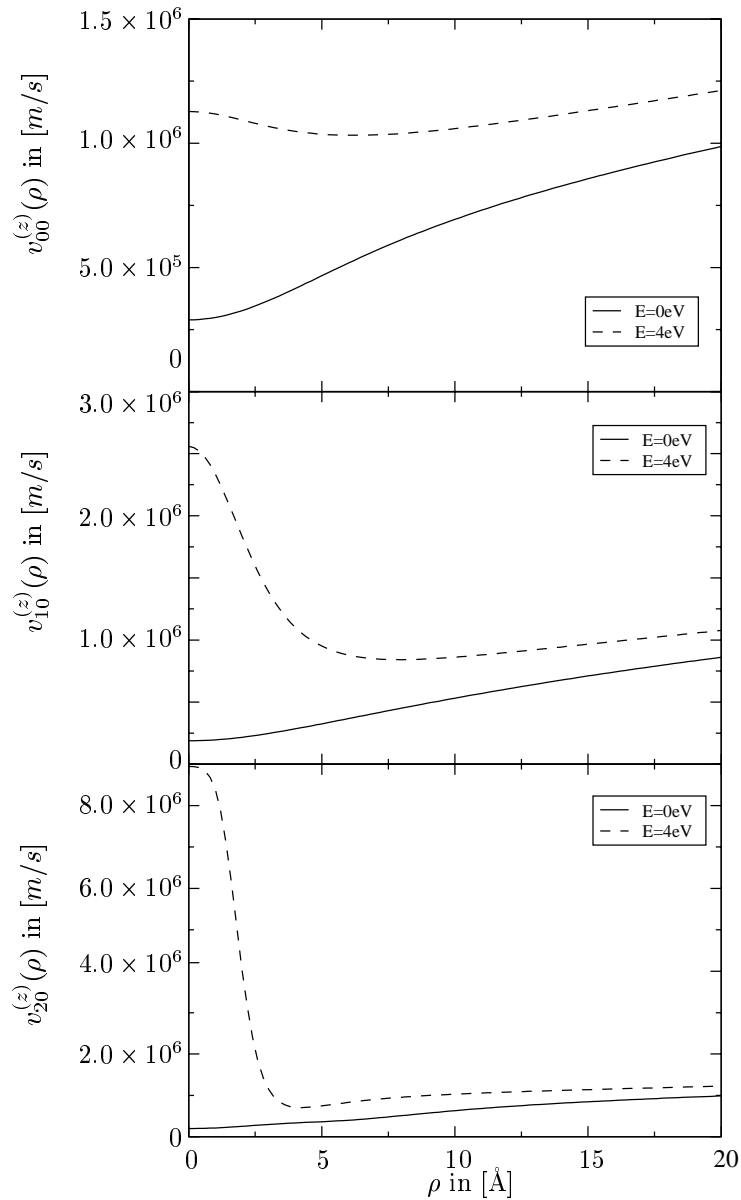


Abbildung 4.18: Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, die aus einer Quelle am Ort $z' = -4\text{\AA}$ in ein konstantes elektrisches Feld der Stärke $F = -1\text{eV/\AA}$ für s -, p_z -, d_{z^2} -Spitzen emittiert werden, bei $z = 0\text{\AA}$. In der Graphik werden die Geschwindigkeitsverteilungen für die verschiedenen Multipolquellen bei $E = 0\text{eV}$ und $E = 4\text{eV}$ aufgetragen.

4.4.3 Vielfachstreutheorie zur Beschreibung des STM

Wie wir bereits oben diskutiert haben, sind die experimentell zugänglichen Messgrößen der Gesamtstrom, die Leitfähigkeit bzw. der Tunnelwiderstand. In Kapitel 2 und Kapitel 4.1 haben wir bereits den Zusammenhang zwischen Gesamtstrom (Leitfähigkeit) und Greenfunktion gezeigt. Dazu sei auf die Gleichungen (2.37) und (4.9) verwiesen. Diese beiden Gleichungen sehen sehr elegant und kurz aus, beruhen allerdings auf der Kenntnis der Energie-Greenfunktion für das gesamte mikroskopische System, was a priori nicht trivial ist. Eine Möglichkeit der Bestimmung der Greenfunktion des gesamten mikroskopischen Systems bestehend aus Spitze, Oberfläche, Bulk und Potential zwischen Spitze und Oberfläche stellt die Verwendung eines streutheoretischen Ansatzes dar. Daher wollen wir in diesem Abschnitt die Greenfunktion mit Hilfe der Vielfachstreutheorie bestimmen. Als erstes werden wir allgemein die Vielfachstreutheorie in Anlehnung an die Standardlehrbücher zur Streutheorie [RT67], [WO62], [Tay72], [GB00] oder [Wei90] diskutieren bzw. Werke zu Greenfunktionen in der Quantenmechanik [Eco83] zur Diskussion heranziehen. Anschliessend werden wir die Vielfachstreutheorie auf Modell-Potentiale, die an die Oberflächenstruktur von Metall *fcc*-(111)-Oberflächen angepasst sind, anwenden und die mit Hilfe dieser Theorie ermittelten Ergebnisse mit Experimenten vergleichen. Der Vergleich dieser Beispiele mit unserer Streutheorie liefert selbst für dieses einfache Modell überraschend gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Allgemeine Betrachtungen zur Streutheorie

In diesem Abschnitt wollen wir die Vielfachstreuung zur Beschreibung des Rastertunnelmikroskops einführen. Eines der wichtigsten Konzepte der quantenmechanischen Streutheorie ist die sogenannte *T*-Matrix, welche eng mit dem Begriff der Greenfunktion verknüpft ist. Wir werden im Folgenden den formalen Aufbau der quantenmechanischen Streutheorie skizzieren. Ausgangspunkt für die streutheoretische Beschreibung ist, wie in der Quantenmechanik üblich, die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamiltonoperator \mathcal{H} , den man in einen ungestörten Anteil \mathcal{H}_0 und eine Störung \mathcal{H}_1 aufspalten kann.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (4.72)$$

Implizit wird angenommen, dass das Eigensystem zum Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 einfach zu bestimmen ist. Ziel ist es, das Eigensystem zum Hamiltonoperator \mathcal{H} zu bestimmen. Formal sind die zu \mathcal{H}_0 bzw. \mathcal{H} gehörigen Greenfunktionen $\mathcal{G}_0(z)$ bzw. $\mathcal{G}(z)$ gegeben durch:

$$\mathcal{G}_0(z) = (z - \mathcal{H}_0)^{-1} \quad (4.73)$$

$$\mathcal{G}(z) = (z - \mathcal{H})^{-1} \quad (4.74)$$

Mit (4.72) und (4.73) können wir (4.74) umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z) &= (z - \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_1)^{-1} = \left[1 - (z - \mathcal{H}_0)^{-1} \mathcal{H}_1 \right]^{-1} (z - \mathcal{H}_0)^{-1} = \\ &= [1 - \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1]^{-1} \mathcal{G}_0(z) \end{aligned} \quad (4.75)$$

Entwickeln wir nun den Operator $[1 - \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1]^{-1}$ in eine Potenzreihe, so erhalten wir für Gleichung (4.75):

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) + \dots \quad (4.76)$$

Aus (4.75) folgt weiterhin unmittelbar:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z) &= \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}(z) = \\ &= \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \end{aligned} \quad (4.77)$$

Die Reihenentwicklung (4.76) ist auch als Bornsche Reihe bekannt. Wir nehmen nun an, dass die Störung \mathcal{H}_1 kleiner als der Konvergenzradius dieser Reihe ist, um die Konvergenz zu gewährleisten. Die Annahme, dass \mathcal{H}_1 „klein“ ist, ist insofern gerechtfertigt, da man den Hamiltonoperator \mathcal{H} aus Gleichung (4.72) des Gesamtsystems im allgemeinen immer in einen grossen Anteil \mathcal{H}_0 und eine Störung \mathcal{H}_1 aufspalten kann.

Da das Ziel unserer streutheoretischen Beschreibung die Bestimmung des Gesamtstroms (2.37) (Leitfähigkeit bzw. Tunnelwiderstand) zwischen Tunnelspitze und Oberfläche ist, benötigen wir nach Gleichung (2.37) die Energie-Greenfunktion in Ortsdarstellung. Zur Gewährleistung einer einheitlichen Nomenklatur führen wir für die Greenfunktion in Ortsdarstellung folgende Abkürzungen ein:

$$\langle \mathbf{r} | \mathcal{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \quad (4.78)$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathcal{G}_0(z) | \mathbf{r}' \rangle = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) \quad (4.79)$$

Mit Hilfe dieser Notation schreiben wir Gleichung (4.77) in Ortsdarstellung:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) + \int d^3 r_1 d^3 r_2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; z) \langle \mathbf{r}_1 | \mathcal{H}_1 | \mathbf{r}_2 \rangle G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; z) \quad (4.80)$$

Desweiteren soll der Operator \mathcal{H}_1 in Ortsdarstellung diagonal sein, d. h. $\langle \mathbf{r}_1 | \mathcal{H}_1 | \mathbf{r}_2 \rangle = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1)$ gelten. Damit vereinfacht sich Gleichung (4.80) zu

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) + \int d^3 r_1 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; z) V(\mathbf{r}_1) G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'; z), \quad (4.81)$$

der sogenannten Dyson-Gleichung, dem Pendant der Lippmann-Schwinger-Gleichung für Greenfunktionen. Die Dyson-Gleichung (4.81) ist eine Integralgleichung, die wir mit Hilfe der T -Matrix-Theorie lösen wollen. Die T -Matrix ist in der Streutheorie eng

mit den Greenfunktionen verknüpft. Die T -Matrix zu dem Gesamtsystem, das durch den Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ beschrieben wird, ist definiert als:

$$\mathcal{T}(z) := \mathcal{H}_1 \mathcal{G}(z) (z - \mathcal{H}_0) \quad (4.82)$$

Diese Definition ist nur gültig für alle $z \neq E_n$, wobei E_n die Eigenwerte des Hamiltonoperators \mathcal{H} sind. Diese Einschränkung ist durch die Definition der Greenfunktion (4.74) vorgegeben, da die Greenfunktion für $z = E_n$ nicht definiert ist (siehe Anhang A). Die Greenfunktion besitzt bei den Eigenenergien des Systems einfache Pole. Multipliziert man nun Gleichung (4.82) mit $(z - \mathcal{H}_0)^{-1} = \mathcal{G}_0(z)$ von rechts, dann erhalten wir:

$$\mathcal{T}(z) \mathcal{G}_0(z) = \mathcal{H}_1 \mathcal{G}(z) \quad (4.83)$$

Setzen wir nun diesen Ausdruck in Gleichung (4.77) ein, erhalten wir folgendes einfaches Ergebnis:

$$\mathcal{G}(z) = \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{T}(z) \mathcal{G}_0(z) \quad (4.84)$$

Eine anschauliche Interpretation dieser Gleichung folgt aus der Greenfunktion in Ortsdarstellung $\langle \mathbf{r} | \mathcal{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle$ (4.94). Wenn wir uns daran erinnern, dass die Definition der Energie-Greenfunktion, wie z. B. in Gleichung (2.8) bereits eine Quelle am Ort \mathbf{r}' beinhaltet, und die Propagation von der Quelle zum Ort \mathbf{r} beschreibt, beschreibt der zweite Summand den Streuprozess. Das Teilchen propagiert vom Ort der Quelle \mathbf{r}' zu einem Punkt \mathbf{r}_1 des Streupotentials, wird innerhalb des Streupotentials gestreut, ein Prozess, der durch die T -Matrix beschrieben wird, verlässt das Streupotential am Ort \mathbf{r}_2 und propagiert zum Ort \mathbf{r} . Schliesslich wird über alle möglichen Pfade, die das Teilchen unter dem Einfluss der T -Matrix verwenden kann, summiert.

Jetzt wollen wir den T -Matrix Operator nur noch in Abhängigkeit von \mathcal{H}_1 und $\mathcal{G}_0(z)$ schreiben. Dazu bedienen wir uns der Bornschen Reihe (4.76).

$$\mathcal{T}(z) = \mathcal{H}_1 \left(\mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) + \dots \right) \mathcal{G}_0(z)^{-1} \quad (4.85)$$

Geeignetes Zusammenfassen dieser Gleichung führt uns auf folgende Beziehungen für den T -Matrix-Operator:

$$\mathcal{T}(z) = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \left(\mathcal{G}_0(z) + \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) + \dots \right) \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \mathcal{G}(z) \mathcal{H}_1 \quad (4.86)$$

$$= \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \left(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 + \dots \right) = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \mathcal{T}(z) \quad (4.87)$$

$$= \mathcal{H}_1 + \left(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 + \dots \right) \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{T}(z) \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \quad (4.88)$$

Lösen wir nun Gleichung (4.87) bzw. (4.88) nach $\mathcal{T}(z)$ auf, so erhalten wir den T -Matrix-Operator als Funktion des Störpotentials \mathcal{H}_1 und des Operators der ungestörten Greenfunktion:

$$\mathcal{T}(z) = \left(1 - \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \right)^{-1} \mathcal{H}_1 \quad (4.89)$$

bzw.

$$\mathcal{T}(z) = \mathcal{H}_1 \left(1 - \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \right)^{-1} \quad (4.90)$$

Diese beiden Gleichungen für die T -Matrix wurden unter der Voraussetzung hergeleitet, dass \mathcal{H}_1 eine kleine Störung zu \mathcal{H}_0 darstellt. Die Gleichungen (4.89) und (4.90) sind äquivalent. Damit haben wir eine Konstruktionsvorschrift für die T -Matrix gefunden. Da die Messgröße Gesamtstrom nach Gleichung (2.14) bzw. (2.37) und damit auch die Leitfähigkeit (4.11) Funktionen der Energie-Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ in Ortsdarstellung des gesamten mikroskopischen Systems sind, benötigen wir die Greenfunktion und damit auch die T -Matrix in Ortsdarstellung.

$$\mathbb{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \langle \mathbf{r} | \mathcal{T}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \left\langle \mathbf{r} \left| \mathcal{H}_1 \left(1 - \mathcal{G}_0(z) \mathcal{H}_1 \right)^{-1} \right| \mathbf{r}' \right\rangle \quad (4.91)$$

bzw.

$$\mathbb{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \langle \mathbf{r} | \mathcal{T}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \left\langle \mathbf{r} \left| \left(1 - \mathcal{H}_1 \mathcal{G}_0(z) \right)^{-1} \mathcal{H}_1 \right| \mathbf{r}' \right\rangle \quad (4.92)$$

Da es unser Ziel war, die Greenfunktion des Gesamtsystems in Ortsdarstellung zu bestimmen, müssen wir nach der T -Matrix $\langle \mathbf{r} | \mathcal{T}(z) | \mathbf{r}' \rangle$ noch die Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$ aus Gleichung (4.84) in Ortsdarstellung angeben:

$$\langle \mathbf{r} | \mathcal{G}(z) | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}_0(z) | \mathbf{r}' \rangle + \int d^3 r_1 d^3 r_2 \langle \mathbf{r} | \mathcal{G}_0(z) | \mathbf{r}_1 \rangle \langle \mathbf{r}_1 | \mathcal{T}(z) | \mathbf{r}_2 \rangle \langle \mathbf{r}_2 | \mathcal{G}_0(z) | \mathbf{r}' \rangle \quad (4.93)$$

Mit den Abkürzungen (4.78) und (4.79) kann man (4.93) in einer übersichtlicheren Form schreiben:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) + \int d^3 r_1 d^3 r_2 G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; z) \mathbb{T}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; z) G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'; z) \quad (4.94)$$

Nun gilt es, diesen abstrakten Formalismus anhand von Beispielen zu diskutieren. Im nächsten Abschnitt werden wir ein einfaches Modell für die streutheoretische Beschreibung des Rastertunnelmikroskops vorstellen. Die Ergebnisse dieses einfachen Modells werden in Kapitel 4.4.5 diskutiert und mit experimentellen Daten verglichen.

Vielfachstreuung für kurzreichweitige Potentiale

Nachdem wir im letzten Abschnitt die Vielfachstreuung für beliebige, allerdings mit der Tunnelbarriere verglichen, kleine Potentiale betrachtet haben, wollen wir nun Metalloberflächen als Cluster von kurzreichweitigen Potentialen modellieren und für dieses System die Korrigation bzw. die Leitfähigkeit bestimmen. Kurzreichweitige Potentiale haben den Vorteil, dass man dann die Dyson-Gleichung, die eine Integralgleichung ist,

in eine algebraische Gleichung umwandeln kann. Dies erlaubt, mit geringem numerischen Aufwand die Messgrößen zu berechnen und mit dem Experiment zu vergleichen. Es gibt bereits eine Reihe streutheoretischer Zugänge zur Beschreibung des Rastertunnelmikroskops. Die wichtigsten Vertreter der streutheoretischen Beschreibung sind die Gruppen um P. Sautet und C. Joachim. Sie haben sich zur Bestimmung der T -Matrix verschiedener Methoden bedient, wie z. B. quantenchemischer Methoden bzw. der Dichtefunktionaltheorie. Eine Auswahl der zahlreichen Veröffentlichungen sei hier für den interessierten Leser angeführt: [CCS99], [CvHSS97], [DSOS95], [Sau97], [SJ88], [SJ91], [SJ92], [VHCS⁺97]. Ferner haben sich auch Lucas et al. [LMH⁺88] mit der streutheoretischen Beschreibung des elastischen Tunnelns durch lokalisierte Barrieren beschäftigt und haben als Anwendung ihrer Theorie das Rastertunnelmikroskop verwendet. Eine der neueren Arbeiten zur streutheoretischen Beschreibung des Rastertunnelmikroskops wurde von Chan und Heller [CH97] veröffentlicht. In dieser Arbeit werden die Matrixelemente der T -Matrix aus experimentellen Daten bestimmt. Leider werden die Diagonalelemente in der Inversen der T -Matrix nicht berücksichtigt, da diese Diagonalelemente den divergenten Realteil der Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)$ enthalten. Dieser Fehler fällt nicht besonders stark ins Gewicht, da diese Matrixelemente sehr gross sind und daher keinen besonders hohen Beitrag zur T -Matrix liefern. Im Folgenden soll die Vielfachstreuung für kurzreichweitige Potentiale vorgestellt werden. Die Modellierung der Oberfläche und des darunterliegenden Bulk soll mittels kurzreichweitiger Potentiale für die Streuzentren geschehen. Zwei Vertreter für kurzreichweitige Potentiale sind zum einen das Muffin-Tin Potential, und zum anderen das regularisierte δ -Potential. Das Muffin-Tin Potential wird oft zur Simulation von LEED (Low Energy Electron Diffraction)-Experimenten verwendet. Das Muffin-Tin Potential ist dadurch ausgezeichnet, dass es innerhalb eines Radius R ein beliebiges sphärisch symmetrisches Potential besitzt und ausserhalb dieses Radius das Potential verschwindet. (Siehe z. B. [AM76]). Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|) & \text{für } r < r_0 \\ 0 & \text{für } r \geq r_0 \end{cases} \quad (4.95)$$

Hierbei stellt r_0 den Abstand zum nächsten Nachbarn darstellt. Mit Hilfe der Muffin-Tin-Potentiale kann man Bandstrukturen anhand der APW-Methode (Augmented Plain Wave) bzw. der KKR-Methode (Korringa Kohn Rostocker) [Kor47, KR54]. Auch zur theoretischen Beschreibung des Rastertunnelmikroskops wurde das Muffin-Tin-Potential herangezogen, so haben Sacks und Noguera [SN91b, SN91a, Sac00] ihre Oberfläche mit Hilfe von Muffin-Tin-Potentialen modelliert.

Das nächst einfachere kurzreichweitige Potential ist das δ -Potential.

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (4.96)$$

wobei \mathbf{r}' das Zentrum des Potentials darstellt. Obwohl dieses Potential sehr einfach ist, kann man daran eine Reihe interessanter Phänomene untersuchen. Wir haben bereits in

Abschnitt 4.3 die Theorie der Quelle auf das eindimensionale Kronig-Penney-Modell [KP31] angewendet, um Phänomene, wie z. B. resonantes Tunneln oder Temperatur- und Schichtdickenabhängigkeit des Tunnelstroms bzw. der Leitfähigkeit zu untersuchen. Mathematisch gesehen liegen die Vorteile dieses Potentials auf der Hand. Jegliche Art von Integration wird trivial, und Integralgleichungen, wie die Lippmann-Schwinger- bzw. Dyson-Gleichung (vgl. Gleichung (4.81)) werden durch dieses Potential zu algebraischen Gleichungen umgewandelt. Diese Eigenschaft macht es uns möglich, den numerischen Aufwand auf ein Minimum zu reduzieren. Zur Berechnung der Greenfunktion können wir glücklicherweise auf eine altbewährte Methode zurückgreifen, die von Enrico Fermi zur Beschreibung der Streuung von langsamen Neutronen entwickelt wurde. Diese Methode erlaubt uns die Greenfunktion zu einem gegebenen Potential $V_0(\mathbf{r})$ für die Streuung an punktförmigen Streuzentren zu erweitern. Sie ist unter den Schlagworten Kontaktpotential bzw. Fermi-Pseudopotential bekannt. Der mathematische Zusammenhang zwischen Greenfunktionen und δ -Potentialen wird detailliert von Demkov und Ostrovskii [DO88] diskutiert. Die Streuung an einem punktförmigen Potential $V(\mathbf{r})$ beinhaltet Probleme, da die Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ für den Grenzübergang $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ singular wird, dasselbe gilt für die zugehörige T -Matrix. Geht man allerdings vom zeitabhängigen Propagator $K_F(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t')$, wie in Gleichung (2.3) definiert, aus und führt den Grenzwert zunächst im Propagator durch und führt anschliessend die Laplace-Transformation nach (2.10) durch, so ist die Greenfunktion $G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; E)$ nicht singular. Um Integration und Grenzwertbildung vertauschen zu können, muss das Potential $V(\mathbf{r})$ regularisiert werden. Wódkiewicz hat den Regularisierungsoperator für das δ -Potential in ungeraden Dimensionen in [W91] angegeben. Das regulalisierte δ -Potential, bekannt unter dem Namen Fermi-Pseudopotential lautet für ungerade Dimensionen lautet:

$$V_F^{(d)}(r) = V_0 \delta(r) \gamma_d \frac{\partial^{d-2}}{\partial r^{d-2}} r^{d-2} \quad (4.97)$$

wobei γ_d mit $d = 2n + 1$ nach [W91] gegeben ist durch:

$$\gamma_{2n+1} = \frac{\pi^{-1/2} \Gamma\left(\frac{d}{2}\right)}{\sum_{l=0}^{n-1} (-1)^{l+n} 2^{-l+n} \frac{(n-1+l)!(2n-1)!}{l!(n-1-l)!(n+l)!}} \quad (4.98)$$

Für $d = 1$ ist keine Regularisierung nötig. Erst ab $d = 3$ muss das δ -Potential regularisiert werden, für diesen Fall ist $\gamma_3 = 1$ und V_0 hat die Dimension Energie \times Länge³. Bei Anwendung des Regularisierungsoperators auf eine Funktion, die stetig differenzierbar ist, also in eine Taylorreihe entwickelt werden kann, wirkt das regulalisierte δ -Potential wie das gewöhnliche δ -Potential aus Gleichung (4.96). Besitzt die Funktion allerdings einen Pol proportional zu $1/r^{d-2}$, wie es bei Greenfunktionen auf Grund ihrer Konstruktionsvorschrift der Fall ist, so ist nach Anwendung des Regularisierungsoperators die dreidimensionale Greenfunktion, genauer gesagt, ihr Realteil, an dieser Stelle nicht mehr singular.

Nach diesem kleinen Exkurs über die Fermi-Pseudopotentiale wenden wir uns wieder der Streuung zu. Wie wir sehen werden, besitzt dieses punktförmige Potential eine nicht verschwindende Streulänge. Hierzu wollen wir die Streuung an einem Fermi-Pseudopotential (4.97) betrachten, dessen Zentrum bei $\mathbf{r} = \mathbf{o}$ lokalisiert ist. Der Imaginärteil der Streuwellenfunktion ist eine reguläre Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\left\{ E + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr^2} - V_0 \delta(\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial r} r \right\} \psi_{lm}(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.99)$$

Ausserhalb der Streuregion $\mathbf{r} = \mathbf{o}$, also für $r > 0$, kann man den radialen Anteil der Wellenfunktion als Superposition von regulärer und irregulärer sphärischer Besselfunktion schreiben, also:

$$\psi_l(r) = \alpha_l(E) j_l(kr) + \beta_l(E) n_l(kr) \quad (4.100)$$

Für $l > 0$ hat die Wellenfunktion immer einen Knoten bei $r = 0$, d. h. das Fermi-Pseudopotential hat keine Auswirkung auf die Wellenfunktion. Daher betrachten wir nur die s -Wellen-Streuung. Wie in den Lehrbüchern zur Quantenmechanik [Sak94, Sch93, Mes64] üblich, schreiben wir Gleichung (4.100) mit Hilfe der Streuphase $\delta_0(k)$ in der Form:

$$\psi_0(r) = \frac{\sin(kr + \delta_0(k))}{kr} \quad (4.101)$$

Mit $k^2 = 2ME/\hbar^2$ und $\kappa = 2\pi\hbar^2/MV_0$ kann man die Streuphase für die Streuung an einem regularisierten δ -Potential berechnen zu:

$$\delta_0(k) = -\arctan \frac{k}{\kappa} \quad (4.102)$$

Der totale Streuquerschnitt für die s -Wellen-Streuung ist schliesslich nach [Mes64] gegeben durch:

$$\sigma_{00}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k) = \frac{4\pi}{k^2 + \kappa^2} \quad (4.103)$$

In einer kurzen Diskussion des totalen Streuquerschnitts wollen wir zwei Aspekte betrachten, nämlich die Divergenz des totalen Streuquerschnitts für $k^2 = -\kappa^2$ sowie die Streulänge. Wie oben bereits erwähnt, besitzt das Fermi-Pseudopotential einen gebundenen Zustand $\psi_0(r) \propto \exp(-\kappa r)/r$ bei der Eigenenergie $E_0 = -\hbar^2\kappa^2/2M$. Bei dieser Energie divergiert bei richtiger Wahl des Vorzeichens von V_0 der Streuquerschnitt $\sigma_{00}(k)$. Den zweiten Aspekt, den wir betrachten wollten, ist die Streulänge a . Um die Streulänge zu bestimmen müssen wir den totalen Streuquerschnitt $\sigma_{00}(k)$ im Grenzwert $k \rightarrow 0$ betrachten. Dieser entspricht dann dem Streuquerschnitt eines isotropen Streuers, wie wir ihn aus der klassischen Mechanik kennen, also $\sigma_{00}(0) = \pi a^2$. Wir erhalten schliesslich für die Streulänge a :

$$a = \frac{2}{\kappa} = \frac{MV_0}{\pi\hbar^2} \quad (4.104)$$

Zur Wahl des Potentials für die folgenden Simulationen, werden wir die Streulänge dem empirischen Ionenradius der Metalle aus [Lid97] anpassen. Zum Vergleich mit den Experimenten von Hallmark und Wintterlin [HCR⁺87, WWB⁺88] werden wir Aluminium und Gold betrachten. Der Ionenradius ist etwa halb so gross wie der interatomare Abstand in einem *fcc*-Kristall für Al und Au. Für sechsfach koordiniertes Aluminiumion können wir als Streulänge $a = 1.15\text{\AA}$ angeben. Diese entspricht einer Potentialstärke von $V_0 = -27.6\text{eV} \cdot \text{\AA}^3$. Analog erhalten wir für das sechsfach koordinierte Goldion bei einer Streulänge von $a = 1.35\text{\AA}$ eine Potentialstärke von $V_0 = -32.4\text{eV} \cdot \text{\AA}^3$. Mit Hilfe des Fermi-Pseudopotentials können wir, wie wir im Folgenden zeigen werden, die T -Matrix explizit bestimmen.

4.4.4 Leitfähigkeit eines Clusters aus Zero-Range-Atomen

In diesem Abschnitt wollen wir die T -Matrix für ein Gitter bestehend aus Fermi-Pseudopotentialen explizit aufstellen und die Leitfähigkeit und Korruagation berechnen. Dazu konstruieren wir zunächst die Greenfunktion für das Streupotential:

$$\langle \mathbf{r} | \mathcal{H}_1 | \mathbf{r} \rangle = V(\mathbf{r}) = \sum_j v_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| \quad (4.105)$$

Hier sind \mathbf{r}_j die Positionen der Streuzentren. Falls die Greenfunktion $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ zum Hamiltonoperator \mathcal{H}_0 bekannt ist, so können wir die Dyson-Gleichung (4.81) für das Potential $V(\mathbf{r})$ aus Gleichung (4.105) explizit lösen. Nach Durchführung der trivialen Integration über die δ -Funktion wird die ursprüngliche Integralgleichung (4.81) in eine algebraische Gleichung umgewandelt und lautet:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \sum_j G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E) v_j \frac{\partial}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right) \Bigg|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j} \quad (4.106)$$

Diese algebraische Gleichung lässt sich nun leicht lösen, indem man nun $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_j$ setzt und nach $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E)$ auflöst. Bevor wir dies tun, wenden wir uns zunächst dem zweiten Term der algebraischen Gleichung zu und definieren das Matrixelement:

$$c_{ij} = v_j \frac{\partial}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \left(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E) \right) \Bigg|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_i} \quad (4.107)$$

Bei der Diskussion der Fermi-Pseudopotentiale wurde bereits erwähnt, dass die Regularisierung nur nötig ist, weil für $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_j$ die Greenfunktion nicht in eine Taylorreihe entwickelbar ist. Im Fall, dass die Greenfunktion stetig differenzierbar ist, also für alle $\mathbf{r}_i \neq \mathbf{r}_j$, hat die Regularisierung keinen Einfluss und wir erhalten nur $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E)$. Damit

vereinfacht sich das Matrixelement c_{ij} zu:

$$c_{ij} = \begin{cases} v_j G_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) & \text{für } i \neq j \\ v_j \frac{\partial}{\partial |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \left(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E) \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_i} & \text{für } i = j. \end{cases} \quad (4.108)$$

Wenn $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ die Greenfunktion für ein freies Teilchen darstellt, kann man c_{jj} mit Hilfe von Gleichung (3.13) in der Form

$$c_{jj} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\kappa}{2\pi\hbar^2} \quad (4.109)$$

schreiben.

Nach der Illustration der Notwendigkeit des Regularisierungsoperators können wir nun zum nächsten Schritt der Berechnung der T -Matrix vorangehen. Mit dieser Abkürzung vereinfacht sich die Gleichung (4.106) für $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ zu:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; E) + \sum_j G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E) c_{ij} \quad (4.110)$$

Lösen wir nun diese Gleichung nach $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E)$ auf, so erhalten wir:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; E) = \sum_j G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E) (\delta_{ij} - c_{ij}) \quad (4.111)$$

Durch Inversion der Matrix $\delta_{ij} - c_{ij}$ folgt für die Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E)$:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j; E) = \sum_i G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; E) [\delta_{ij} - c_{ij}]^{-1} \quad (4.112)$$

Setzen wir nun (4.112) in (4.106) ein, so ergibt sich als exakte Lösung für das Vielfachstreuproblem:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \sum_{i,j} G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i; E) [\delta_{ij} - c_{ij}]^{-1} v_j G_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}'; E) \quad (4.113)$$

Für die T -Matrix findet man schliesslich:

$$\langle \mathbf{r}_i | \mathcal{T}(E) | \mathbf{r}_j \rangle = \mathbb{T}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j; E) = T_{ij}(E) = [\delta_{ij} - c_{ij}]^{-1} v_j \quad (4.114)$$

Die T -Matrix ist die vollständige Streumatrix für dieses Vielfachstreuproblem. Sie hängt nur von der Energie E und den Positionen der Atome \mathbf{r}_j ab.

Nachdem wir die Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ mit Hilfe der T -Matrix $\mathbb{T}_{ij}(E)$ in geschlossener Form darstellen konnten, wenden wir uns nun der Berechnung des Tunnelstroms

bzw. der Bestimmung der Leitfähigkeit zu. Wir werden auch die Ergebnisse für Multipolquellen aus Kapitel 2 verwenden, um den Einfluss des Multipolcharakters auf die Korrugation zu untersuchen. Der Tunnelstrom für Multipolquellen ist nach Gleichung (2.37) gegeben durch:

$$J_{lm}(\mathbf{r}'; E) = -\frac{2}{\hbar} |C_{lm}|^2 \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m [\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)]$$

Setzen wir nun die mit Hilfe der Vielfachstreuung berechnete Greenfunktion ein, so erhalten wir für den Multipolstrom unter Verwendung der Abkürzungen für die Multipol-Greenfunktion $G_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$, sowie der sphärischen Tensorableitung der Greenfunktion $\mathbf{g}_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ und den Multipolstrom $J_{lm}(\mathbf{r}'; E)$

$$\begin{aligned} G_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \\ \mathbf{g}_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \\ J_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}'; E) &= -\frac{2|C_{lm}|^2}{\hbar^2} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m [\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)] \end{aligned} \quad (4.115)$$

schliesslich den folgenden Ausdruck für den gesamten Tunnelstrom:

$$J_{lm}(\mathbf{r}'; E) = J_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}'; E) - \frac{2}{\hbar^2} |C_{lm}|^2 \Im m \left[\sum_{i,j} \mathbf{g}_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_i; E) T_{ij}(E) G_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}'; E) \right] \quad (4.116)$$

Bemerkenswert ist, dass die Differentialoperatoren $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ und $\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla)$ nur auf die Greenfunktion $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ wirken. Die Streumatrix bleibt von den Multipolquellen unberührt. Mit Hilfe von Gleichung (4.116) können wir nun den Einfluss der Multipolarität der Spitze auf die Korrugation untersuchen. Für das konstante elektrische Feld haben wir bereits oben den Einfluss auf das Auflösungsvermögen für die verschiedenen Spitzenorbitalzustände untersucht.

Abschliessend ist zu bemerken, dass bei der vorgestellten Methode die vollständige Streumatrix explizit in geschlossener Form berechnet wurde. Im Gegensatz zu [CH97] sind in die Berechnung der T -Matrix auch die Diagonalelemente der Matrix $\delta_{ij} - c_{ij}$ eingegangen. Diese streutheoretische Beschreibung wollen wir nun verwenden, um die Korrugation für fcc -(111)-Oberflächen zu berechnen. Ausserdem soll an diesen Oberflächen die Korrugation für die verschiedenen Spitzenzustände berechnet werden und mit Experimenten verglichen werden.

Bornsche Näherung

Bevor wir die Vielfachstreuung anwenden, wollen wir auf die Bornsche Näherung eingehen und sie kurz diskutieren. Die Bornsche Reihe in Operator Schreibweise (4.76) haben wir bereits bei den allgemeinen Betrachtungen zur Streutheorie eingeführt. Bricht

man diese Reihe nach dem zweiten Summanden ab, so erhält man die sogenannte *erste Bornsche Näherung*. In Ortsdarstellung bedeutet dies für die Dyson-Gleichung:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \int d^3\tilde{\mathbf{r}} G_0(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}}; E)V(\tilde{\mathbf{r}})G_0(\tilde{\mathbf{r}}, \mathbf{r}'; E) \quad (4.117)$$

Damit ist die Integralgleichung mit Hilfe der Bornschen Reihe auf eine einfache Integration vereinfacht worden. Nun stellt sich die Frage, wann die Bornsche Näherung brauchbar ist, und welcher Zusammenhang zur T -Matrix besteht. Wie bereits oben erwähnt, muss das Störpotential $V(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \mathcal{H}_1 | \mathbf{r} \rangle$ klein sein, damit die Bornsche Reihe überhaupt konvergiert. Man kann die Güte der Bornschen Näherung anhand der Matrix $(\delta_{ij} - c_{ij})v_j$ abschätzen. Denn in der Bornschen Näherung kommen nur die Diagonalelemente dieser Matrix vor. Sind die Nichtdiagonalelemente klein im Vergleich zu den Diagonalelementen, so konvergiert die Bornsche Reihe und der Abbruch der Bornschen Reihe nach dem ersten nichttrivialen Glied führt zu keinem grossen Fehler. Die Bornsche Näherung vernachlässigt gerade die Effekte, die von der Vielfachstreuung oder von der Wechselwirkung zwischen den Atomen des Clusters herrühren können.

4.4.5 Resultate und Vergleich mit Experimenten

In diesem Abschnitt wollen wir die oben detailliert beschriebene Theorie auf fcc -(111)-Oberflächen von Metallen anwenden. Wir werden in Anlehnung an die existierenden Experimente [HCR⁺87] und [WWB⁺88, Win88] uns auf Gold- und Aluminiumoberflächen beschränken.

fcc ist die Abkürzung für **f**ace **c**entered **c**ubic. Dieses Gitter besteht aus dem einfach kubischen Gitter (an jeder Ecke des Würfels ist ein Atom) durch Ergänzung jeweils eines Atoms in der Mitte der Seitenflächen (vgl. Abbildung 4.19). Ein Satz primitiver Gittervektoren für ein fcc -Gitter mit Gitterkonstante d ist gegeben durch:

$$\mathbf{A} = \frac{d}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{B} = \frac{d}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C} = \frac{d}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Die Vektoren \mathbf{A} , \mathbf{B} und \mathbf{C} spannen das fcc -Gitter auf. Der interatomare Abstand a im fcc -Gitter lautet offensichtlich

$$a = d/\sqrt{2}.$$

Bei typischen Gitterkonstanten von $d \approx 4.1\text{\AA}$ für Gold, Silber und Aluminium erhalten wir einen interatomaren Abstand von $a = 2.9\text{\AA}$.

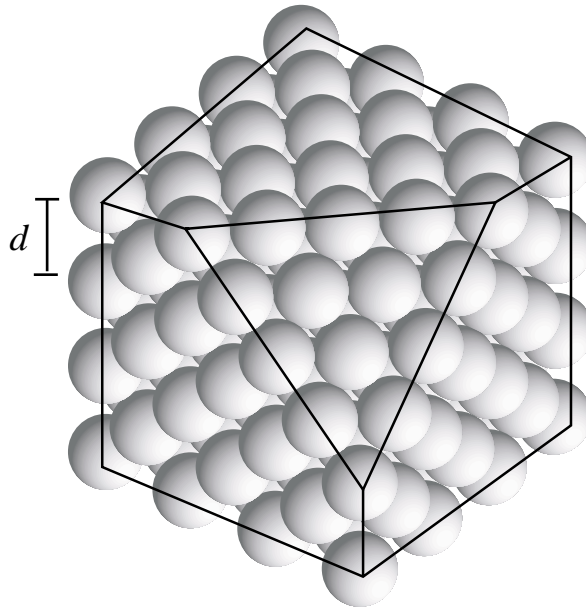


Abbildung 4.19: fcc-Gitter (face centered cubic) mit der Gitterkonstante d . Zur Verdeutlichung der fcc-(111)-Oberfläche mit ihrer nahezu hexagonalen Symmetrie wurde aus diesem fcc-Gitter ein Teil entfernt.

Wie in Abbildung 4.19 illustriert, wollen wir die (111)-Ebene untersuchen, die durch die Flächendiagonalen der Einheitszelle aufgespannt sind. Wir stellen fest, dass die Oberflächenatome ein hexagonales Gitter mit dem interatomaren Abstand a bilden. Die hexagonale Symmetrie des Oberflächengitters zeigt, dass es invariant gegenüber Drehungen um 60° um jedes Oberflächenatom sein muss. (Die Zwischengitterplätze werden allerdings abwechselnd von Atomen der zweiten Lage und dritten Lage besetzt. Diese fordern die Existenz weiterer dreizähliger Achsen.) Ferner treten zahlreiche Spiegelachsen durch die Atomplätze auf. In der Kristallographie wird diese Oberflächenstruktur höchster Symmetrie mit $p6m$ bezeichnet [Kle82]. Wie in Abbildung 4.20 dargestellt, spannen die zwei einfachen Basisvektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} :

$$\mathbf{a} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (4.118)$$

die erste Lage der fcc-(111)-Oberfläche auf. Die zugehörigen reziproken Gittervektoren \mathbf{G}_a und \mathbf{G}_b kann man mit Hilfe der Orthogonalitätsbeziehung

$$\mathbf{G}_i \mathbf{x}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

finden, wobei $\mathbf{x}_j \in \{\mathbf{a}, \mathbf{b}\}$ ist und $\mathbf{G}_j \in \{\mathbf{G}_a, \mathbf{G}_b\}$ ist. Diese haben die Form:

$$\mathbf{G}_a = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\sqrt{3} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{G}_b = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (4.119)$$

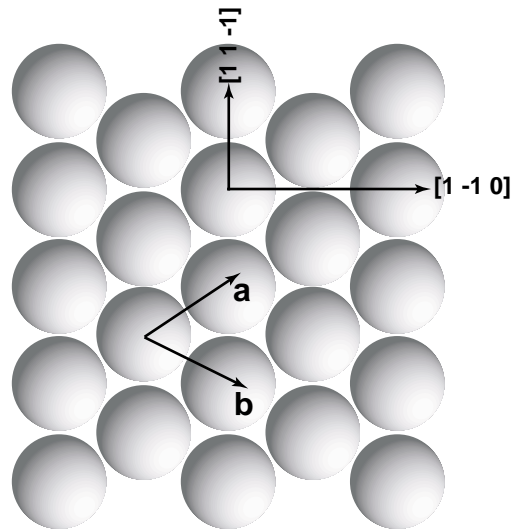


Abbildung 4.20: *fcc*-(111)-Oberfläche. Die Vektoren *a* und *b* spannen die *fcc*-(111)-Oberfläche auf. Die Scan-Richtungen für Abbildung 4.21 und Abbildung 4.23 sind aufgetragen.

Die reziproken Gittervektoren besitzen die Länge

$$G = |\mathbf{G}_{a/b}| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}.$$

Nachdem wir alle Voraussetzungen diskutiert haben, wollen wir nun für die *fcc*-(111)-Oberfläche die STM-Simulationen mit Hilfe der oben vorgestellten streutheoretischen Beschreibung durchführen. Das Streupotential wird mit Hilfe des Fermi-Pseudopotentials, wie in Gleichung (4.105) vorgestellt, modelliert, wobei die Orte Streuzentren nun durch Linearkombination der Vektoren

$$\mathbf{a} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c} = \frac{a}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \sqrt{2} \end{pmatrix}$$

gegeben sind. (Dieses Set von Vektoren stellt gleichfalls eine primitive Basis des *fcc*-Gitters dar.) Wir wollen nun die Korrugation für eine Aluminium-*fcc*-(111)-Oberfläche in [1 -1 0]-Richtung (Siehe Abbildung 4.20) für Spitzenzustände mit *s*-, *p_z*- und *d_{z²}*-Emissionscharakteristik berechnen. Bei der Berechnung wurde der mittlere Abstand der Spitze zur Oberfläche zwischen 2.0Å und 3.5Å in 0.1Å Schritten variiert.

Man kann in Abbildung 4.21 eine Doppelmuldenstruktur erkennen. Diese ist auf Grund der Symmetrie der Oberfläche naheliegend. Ferner sieht man, dass die mit abnehmendem mittleren Abstand zwischen Oberfläche und Spitze die Korrugation ansteigt. Die Korrugation wächst auch mit zunehmender Multipolarität. Dies wurde in der Literatur, wie z. B. von C. J. Chen [Che90a, Che93] oder W. Sacks und C. Noguera [SN91b],

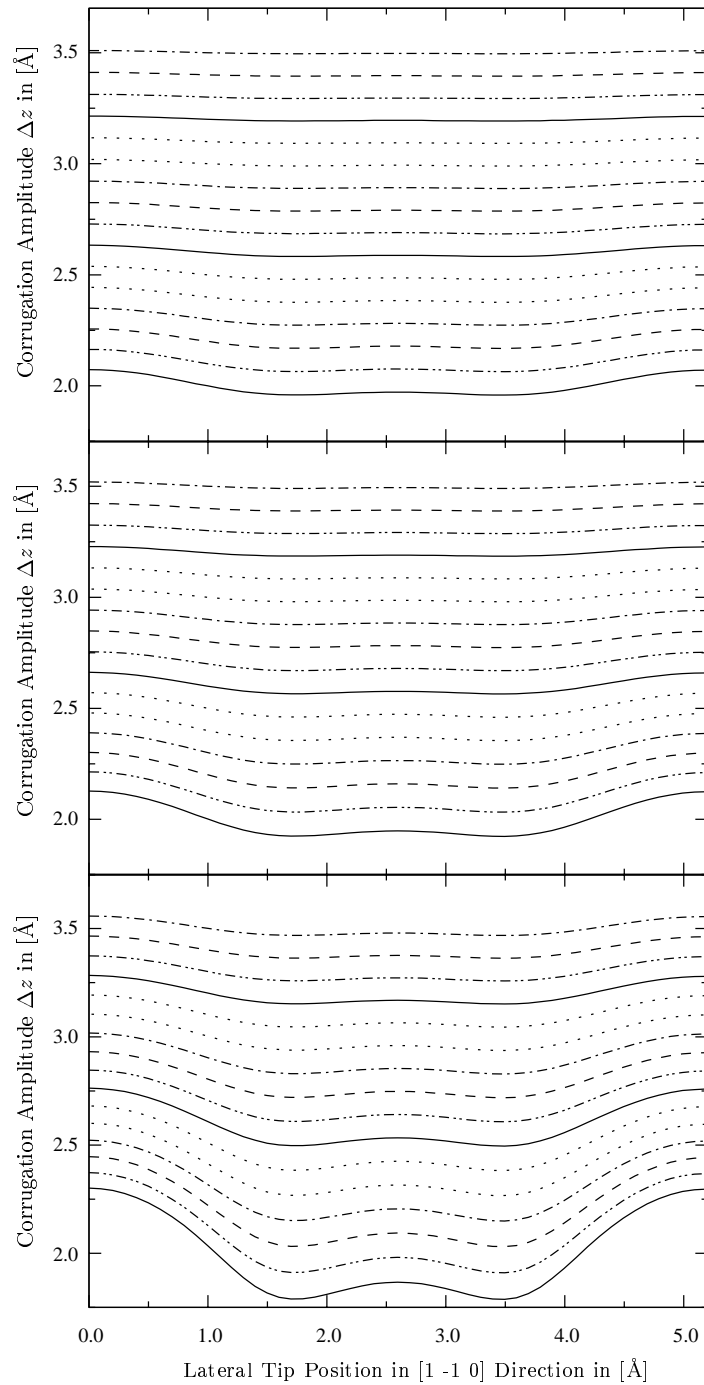


Abbildung 4.21: Scan über eine fcc -(111)-Oberfläche in $[1 -1 0]$ -Richtung (siehe Abbildung 4.20). Der mittlere Abstand zwischen Spitze und Oberfläche wurde in 0.1 \AA -Schritten von $2.0 - 3.5 \text{ \AA}$ variiert. Die Scans über die fcc -(111)-Oberfläche wurden mit einer s -, einer p_z - und einer d_{z^2} -Spitze durchgeführt. Bei gleichem mittleren Abstand nimmt die Korrugation mit steigender Multipolarität der Spitze zu.

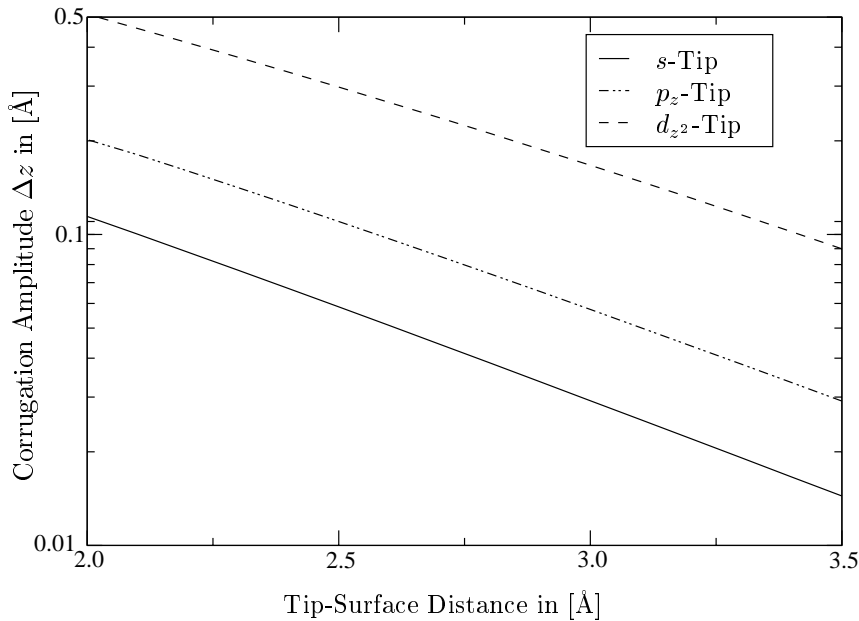


Abbildung 4.22: Abstandsabhängigkeit der Korrugation aus den Daten von Abbildung 4.21. Die Abfallkonstanten für die verschiedenen Spitzenzustände sind gegeben durch: $\kappa_s \approx 1.38\text{\AA}^{-1}$, $\kappa_{p_z} \approx 1.30\text{\AA}^{-1}$ und $\kappa_{d_{z^2}} \approx 1.16\text{\AA}^{-1}$.

schon mehrfach bestätigt. Zur Illustration dieses Verhaltens wurde in Abbildung 4.22 die Korrugationsamplitude in Abhängigkeit des Abstands zwischen Spitze und Oberfläche aufgetragen. Wir erkennen, dass von der s - über die p_z - zur d_{z^2} -Spitze die Korrugation ansteigt. Wir hatten bereits mit Hilfe der WKB-Greenfunktion festgestellt, dass der Tunnelstrom $J(\mathbf{r}')$ in Gleichung (4.12) exponentiell mit steigendem Abstand abfällt. Dasselbe Verhalten zeigt die Korrugationsamplitude. Die Konstante κ , die den Abfall beschreibt, ändert sich auch für die verschiedenen Spitzenzustände. Die Abfallkonstante fällt mit steigender Multipolarität. In diesem Fall erhalten wir für die Abfallkonstanten $\kappa_s \approx 1.38\text{\AA}^{-1}$, $\kappa_{p_z} \approx 1.30\text{\AA}^{-1}$ und $\kappa_{d_{z^2}} \approx 1.16\text{\AA}^{-1}$. Als Potentialstärke für die einzelnen Atome, die wir mit Hilfe des Fermi-Pseudopotentials beschrieben haben, wurde für diese Simulationen $V_0 = -27.6\text{eV} \cdot \text{\AA}^3$ verwendet.

Das oben beschriebene Verhalten wird auch von der Berechnung der Korrugation in $[1\ 1\ -1]$ -Richtung bestätigt. In Abbildung 4.23 sind die Berechnungen der Korrugation für den Scan in $[1\ 1\ -1]$ -Richtung illustriert. Ruft man sich nochmals die schematisch dargestellte fcc - (111) -Oberfläche von Abbildung 4.20 ins Gedächtnis, so kann man vermuten, dass auf Grund der geometrischen Situation, die dort beschrieben ist, nur eine einzelne

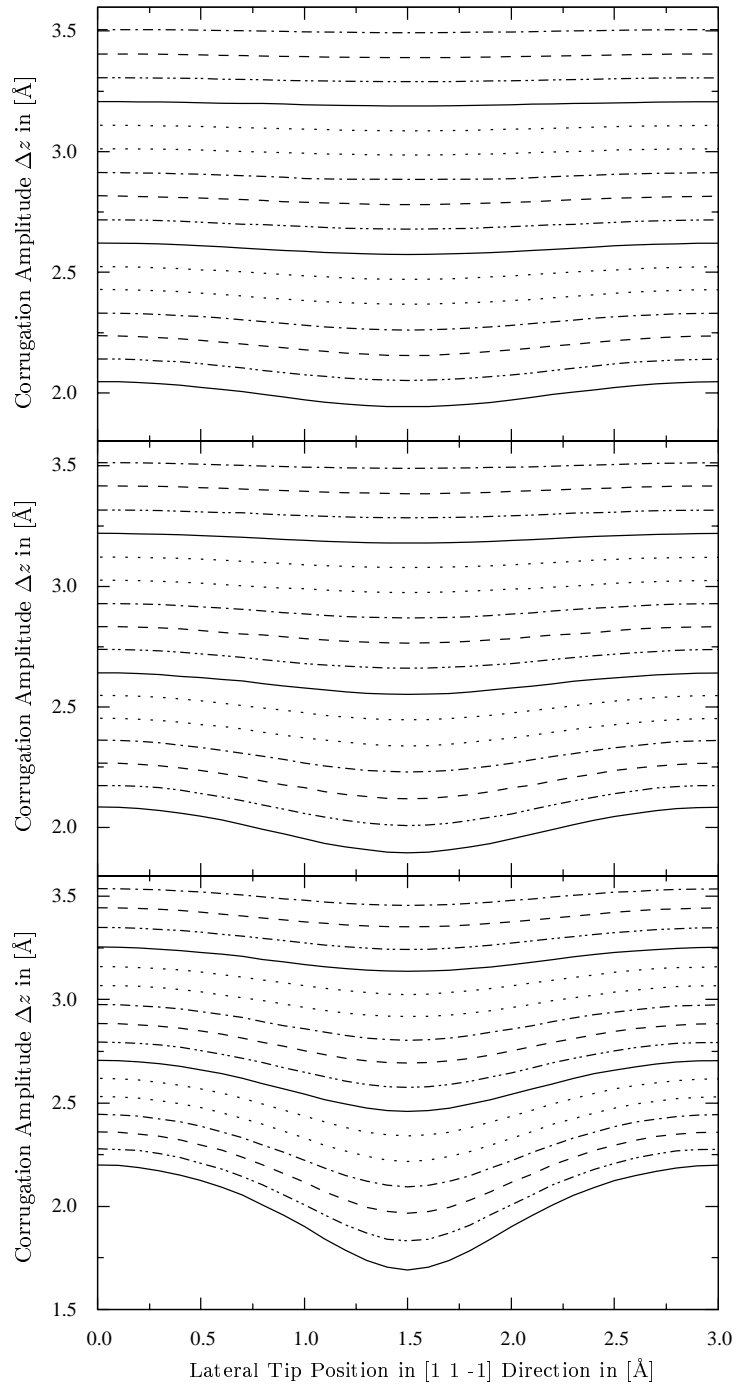


Abbildung 4.23: Scan über eine fcc -(111)-Oberfläche in $[1\ 1\ -1]$ -Richtung (siehe Abbildung 4.20). Der mittlere Abstand zwischen Spitze und Oberfläche wurde in $0.1\ \text{\AA}$ -Schritten von $2.0 - 3.5\ \text{\AA}$ variiert. Oben: s -Spitze, mitte: p_z -Spitze, unten: d_{z^2} -Spitze.

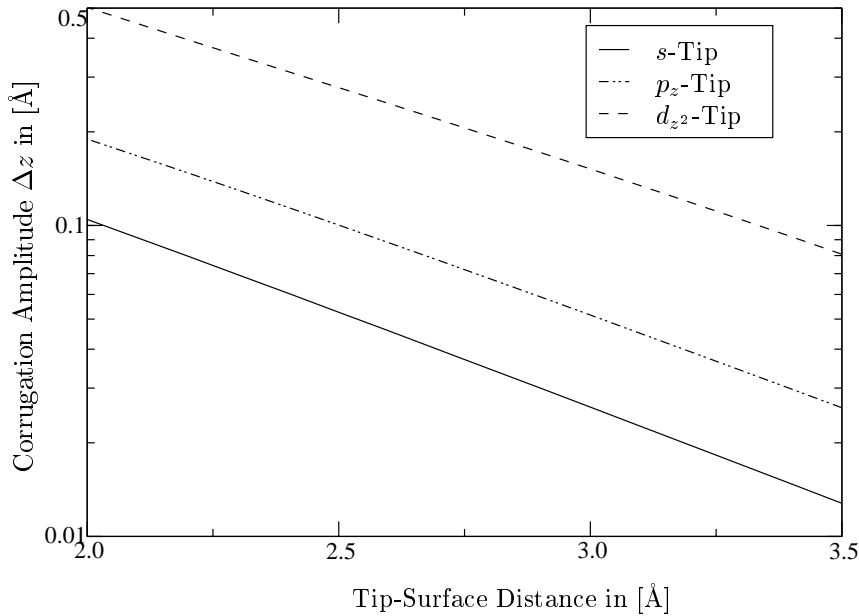


Abbildung 4.24: Abstandsabhängigkeit der Korrugation aus den Daten von Abbildung 4.23. Die Abfallkonstanten für die verschiedenen Spitzenzustände sind gegeben durch: $\kappa_s \approx 1.40 \text{ \AA}^{-1}$, $\kappa_{p_z} \approx 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ und $\kappa_{d_{z^2}} \approx 1.21 \text{ \AA}^{-1}$.

Mulde auftritt. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse der Simulation in Abbildung 4.23 bestätigt. Wie auch schon bei den Ergebnissen der Simulation zu Abbildung 4.21 wurde auch hier der mittlere Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zwischen 2.0 \AA und 3.5 \AA in 0.1 \AA -Schritten variiert. Auch hier erkennt man, wie die Korrugation bei gleichem Abstand für höhere Multipolarität zunimmt. Betrachtet man auch hier nochmals die Korrugation in Abhängigkeit des Spitzen-Oberflächen-Abstandes, so wird das Ergebnis aus Abbildung 4.24 bestätigt. Die Korrugationen sind zwar für die verschiedenen Scan-Richtungen verschieden, aber das allgemeine Verhalten wird auch hier qualitativ korrekt durch ein Exponentialgesetz wiedergegeben. Auch das Verhalten, dass die Abfallkonstanten mit steigender Multipolarität abfallen, wird hier wiederum untermauert. Die Abfallkonstanten lauten im einzelnen: $\kappa_s \approx 1.40 \text{ \AA}^{-1}$, $\kappa_{p_z} \approx 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ und $\kappa_{d_{z^2}} \approx 1.21 \text{ \AA}^{-1}$.

Es stellt sich daher die Frage, ob die erhöhte Korrugation bei höherer Multipolarität daher rührt, dass der effektive Abstand zwischen Spitze und Oberfläche reduziert ist. Wenn man die Winkelabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen für diese drei Fälle betrachtet, sieht man, dass das d_{z^2} -Orbital (rechts) scheinbar weiter her-

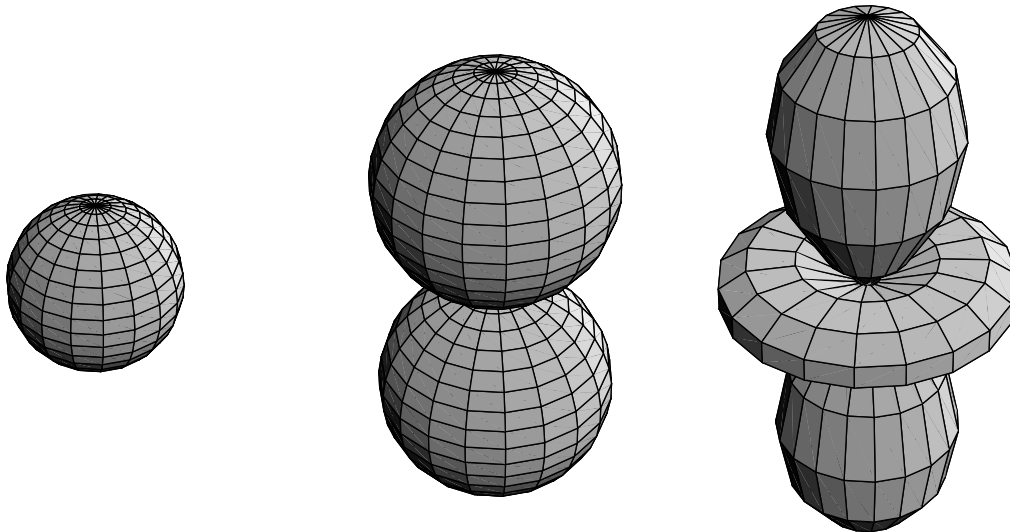


Abbildung 4.25: Darstellung der s - (links), p_z - (mitte) und d_{z^2} -Orbitale (rechts).

ausreicht als das p_z -Orbital (mitte) und das s -Orbital (links). Der Überlapp der Wellenfunktionen der Spitzenzustände und der Oberflächenzustände ist sicherlich durch diese Eigenschaft grösser. Wäre es nur der effektive Abstand, der durch die erhöhte Multipolarität reduziert würde, wären die Abfallkonstanten für alle drei Konstellationen gleich. Dies deutet darauf hin, dass auch die Winkelabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung eine gewisse Rolle bei der Bestimmung der Korrugation spielt. Wenn wir uns an die Diskussion der Greenfunktion für das konstante elektrische Feld erinnern, ergibt sich ein weiteres Indiz dafür, dass die Multipolarität der Spitze die Korrugation entscheidend beeinflusst, da die Breite der Verteilung im Ortsraum von s - nach p_z nach d_{z^2} -Spitze abnimmt. (Sie nimmt allerdings im Impulsraum zu, da das Unschärfeprodukt nahezu konstant ist.) Natürlich spielen auch weitere Faktoren wie die elektronische Struktur der Oberfläche und damit die offenen Streukanäle eine wichtige Rolle.

Nun wollen wir unsere oben vorgestellte Theorie mit Experimenten an glatten Metalloberflächen vergleichen. Dazu gehen wir in chronologischer Reihenfolge der Experimente vor. Hallmark und seine Mitarbeiter [HCR⁺87] waren die ersten, die atomare Auflösung an Metalloberflächen erreicht haben. In diesem Experiment wurde eine Korrugation von $\Delta z \approx 0.3\text{\AA}$ für die fcc -(111)-Oberfläche von Gold ermittelt. Wenn wir die Parameter für die Gold-Oberfläche in unserem Modell berücksichtigen, nämlich

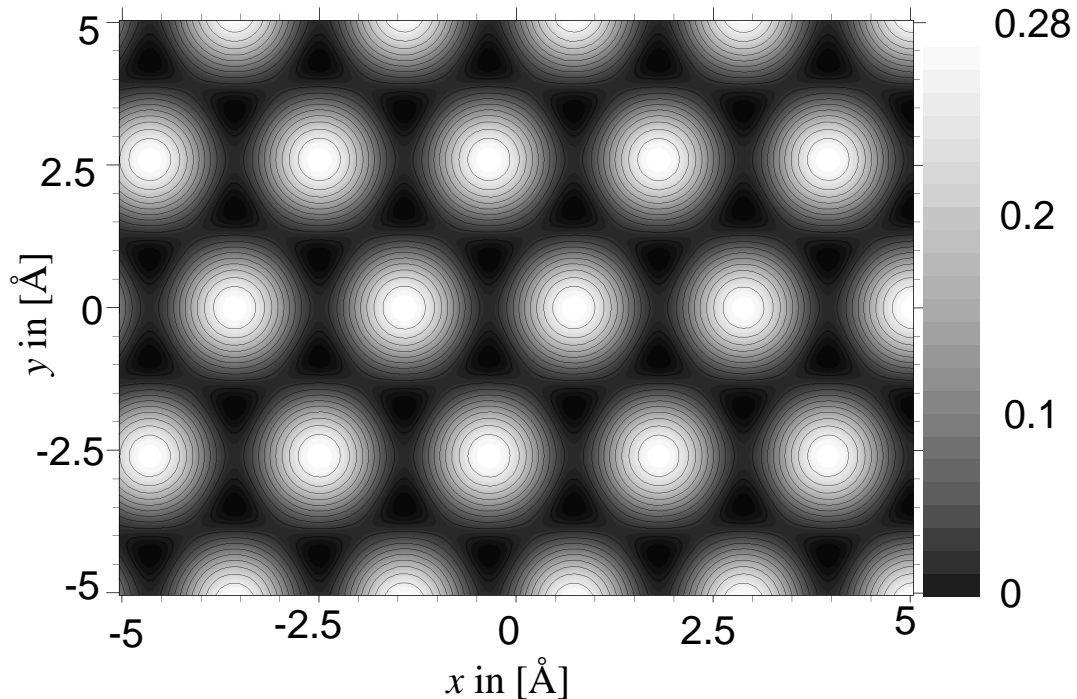


Abbildung 4.26: Korrugation für die fcc -(111)-Oberfläche von Gold. In die Simulation sind als Parameter die Bindungsenergie von $E_{Bin} = -4eV$, der Fermi-Impuls $k_F = 2.2\text{\AA}^{-1}$ sowie die Potentialstärke von Goldatomen $V_0 = -32.4eV \cdot \text{\AA}^3$ eingegangen. Der Scan wurde bei festem Widerstand $R = 10M\Omega$ durchgeführt. Die Gitterkonstante wurde dem Experiment von Hallmark et. al. [HCR⁺87] entnommen.

als Gitterkonstante $d = 4.08\text{\AA}$ und als Potentialstärke des Fermi-Pseudopotentials $V_0 = -32.4eV \cdot \text{\AA}^3$ verwenden, sowie als Fermi-Impuls zur Berechnung der Stärke der Quelle $k_F = 2.2\text{\AA}^{-1}$ annehmen, so erhalten wir bei einem im Experiment verwendeten Tunnelwiderstand von $R = 10M\Omega$ eine Korrugation von $\Delta z = 0.28\text{\AA}$. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. (In [HCR⁺87] ist zwar keine Messungengenauigkeit genannt; in einem späteren Experiment von Wintterlin [WWB⁺88] an einer Aluminium-(111)-Oberfläche wurde diese jedoch mit 0.05\AA angegeben.) Diese grosse Korrugation haben wir durch Verwendung einer d_{z^2} -Spitze erhalten. Wie wir an den Abbildungen 4.22 und 4.24 erkennen können, sind die Korrugationen für eine s -Spitze oder eine p_z -Spitze deutlich geringer. Diese Abbildungen wurden zwar für andere Parameter bestimmt, haben aber qualitativ auch in diesem Fall Aussagekraft.

Ein weiteres Experiment an einfachen Metalloberflächen wurde von Wintterlin im Rahmen seiner Dissertation [Win88] durchgeführt. Dabei hat er fcc -(111)-Oberflächen von Aluminium untersucht und ebenfalls hohe Korrugationen gemessen. In Abbildung 4.27 wird die Korrugation Δz in Abhängigkeit des Abstandes aufgetragen. Wintterlin hat in seinen Messungen eine Messungengenauigkeit in der Messung der Korrugation

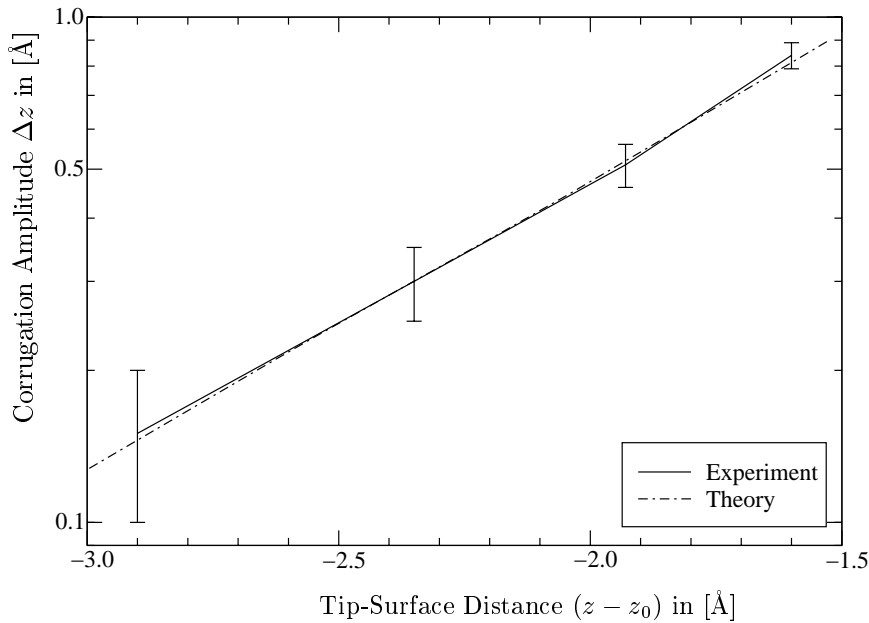


Abbildung 4.27: Abstandsabhängigkeit der Korrugation für die fcc -(111)-Oberfläche von Aluminium mit Gitterkonstante $d = 4.05 \text{ \AA}$. Für die Bindungsenergie der Spitze wurde $E_{bin} = -3.5 \text{ eV}$, für den Fermi-Impuls der Spitze wurde $k_F = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ und für die Potentialstärke der Al-Atome $V_0 = -27.6 \text{ eV} \cdot \text{ \AA}^3$ verwendet. Die experimentellen Daten von Wintterlin et al. [WWB⁺88, Win88] wurden zum Vergleich inklusive ihrer Fehlerbalken in die Grafik aufgenommen.

von 0.05 \AA angenommen. Der Vergleich mit unserer theoretischen Beschreibung wird in dieser Abbildung durchgeführt. Es zeigt sich, dass das exponentielle Abfallverhalten der Korrugation in Abhängigkeit des Abstands sehr gut durch die streutheoretische Beschreibung der Streuung an Fermi-Pseudopotentialen wiedergegeben wird. Es ist experimentell sehr schwierig, den exakten Abstand zwischen Spitze und Oberfläche zu bestimmen, daher ist nur ein Vergleich der Abfallkonstanten sinnvoll. Diese besitzen beide ungefähr den Wert -1.1 \AA^{-1} . Experimentell einfacher zugänglich ist die Abhängigkeit der Korrugation von der Leitfähigkeit. Ein Vergleich der theoretischen Beschreibung mit den experimentellen Daten ist daher aussagekräftiger. In Abbildung 4.28 wird die Korrugation in Abhängigkeit der Leitfähigkeit aufgetragen. Wir haben diese Messdaten mit den Ergebnissen unserer theoretischen Beschreibung verglichen, wie graphisch in Abbildung 4.28 illustriert ist. Wir sehen auch hier, dass die experimentellen Daten und die Ergebnisse der Simulationen in guter Übereinstimmung sind. Als Grundlage unse-

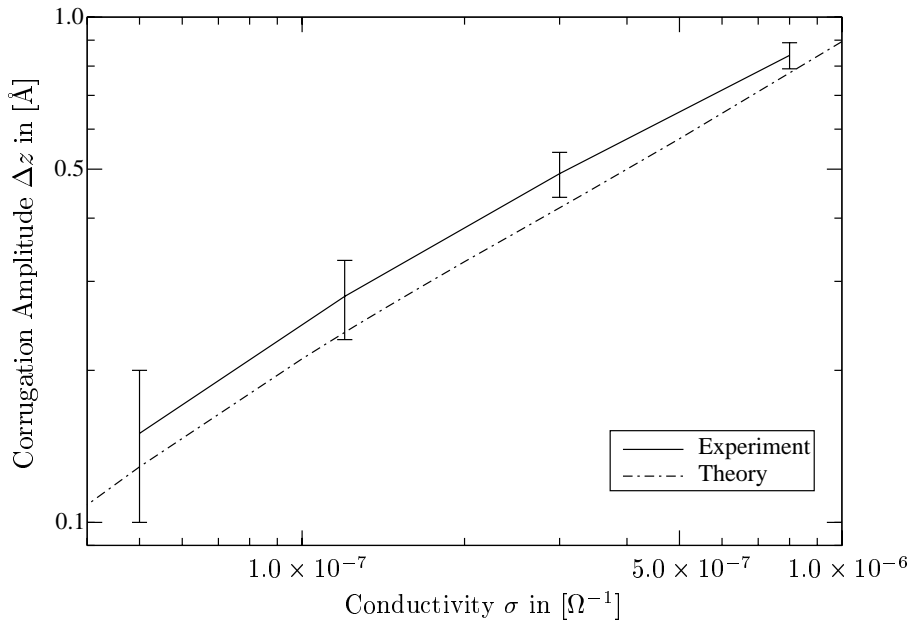


Abbildung 4.28: Abhängigkeit der Korrugation von der Leitfähigkeit für die Aluminium-*fcc*-(111)-Oberfläche. Die Parameter der Simulation wurden aus Abbildung 4.27 übernommen. Die experimentellen Daten von Winterlin et. al. [WWB⁺88, Win88] wurden zum Vergleich inklusive ihrer Fehlerbalken in die Grafik aufgenommen.

rer Simulationen haben wir die Parameter der Aluminium-Oberfläche gewählt. Dabei handelt es sich um eine Gitterkonstante von $d = 4.05 \text{\AA}$ und eine Potentialstärke des Fermi-Pseudopotentials von $V_0 = -27.6 \text{eV} \cdot \text{\AA}^3$. Ferner haben wir eine Bindungsenergie von $E_{bin} = -3.5 \text{eV}$ und einen Fermi-Impuls für die Berechnung der Quellstärke nach Gleichung (3.18) von $k_F = 1.5 \text{\AA}^{-1}$ angenommen.

In der Literatur wurde die überraschend grosse Korrugation der *fcc*-(111)-Metalloberflächen ausgiebig diskutiert. Winterlin et al. haben in [WWB⁺88] behauptet, dass die Erhöhung der Korrugation der Aluminium-(111)-Oberfläche von der elastischen Verformung der Spitze, die durch attraktive Kräfte zwischen den Elektroden induziert werden, herrührt. Çiracı, Baratoff und Batra sind in [CBB90] dieser Behauptung nachgegangen und haben mit Hilfe ihrer sogenannten *Self Consistent Field*-Berechnungen allerdings gezeigt, dass elastische Verformung der Spitze eine Verkleinerung der Korrugation bewirkt. Gemäß der Theorie von Tersoff und Hamann [TH83, TH85], die, wie in Anhang C gezeigt wird, ein Spezialfall der Theorie der Quelle ist und für Spitzen mit *s*-förmiger Emissionscharakteristik entwickelt wurde, können nur Überstrukturen von rekonstru-

ierten Oberflächen aufgelöst werden, deren interatomarer Abstand grösser als 6\AA ist. N. D. Lang [Lan87] hat in seiner numerischen Simulation des Rastertunnelmikroskops ein Modell bestehend aus einer strukturlosen Jellium-Spitze und einer gleichfalls strukturlosen Jellium-Oberfläche, auf die ein Metallatom gesetzt wurde, betrachtet und eine typische Auflösung von 9\AA erhalten. Diese 9\AA spiegeln die Breite des Tunnelspots wider, nicht die Grösse des Atoms. Schliesslich hat sich auch C. J. Chen [Che90a] über die hohe Korrugation der Aluminium-(111)- und Gold-(111)-Oberfläche Gedanken gemacht. Er führt die hohe Korrugation darauf zurück, dass die Elektronen aus einer Spitze mit d_{z^2} -förmiger Emissionscharakteristik zur Oberfläche tunneln und erhält mit Hilfe seiner Theorie eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment von Wintterlin [WWB⁺88].

Wie man sieht, ist der Ursprung der hohen Korrugation bei *fcc*-(111)-Metalloberflächen noch nicht wirklich geklärt. Die verschiedenen Theorien haben mögliche Aspekte untersucht, ohne wirklich darüber Aufschluss zu geben, welcher Mechanismus dafür verantwortlich ist. Es ist allerdings anzunehmen, dass die störungstheoretische Beschreibung wohl keine gute Näherung ist, da sie davon ausgeht, dass Oberfläche und Spitze weit voneinander entfernt sind (weit bedeutet hier $\approx 5 - 10\text{\AA}$), was hier sicherlich nicht gegeben ist. Dies wird auch von Tekman und Çıracı in [TC89] bestätigt.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Abschliessend wollen wir die wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse dieser Arbeit in Kürze zusammenfassen. Diese Arbeit hat sich im wesentlichen mit der Anwendung der Theorie der Quelle, die in Kapitel 2 vorgestellt wurde, auf das Rastertunnelmikroskop beschäftigt. Hierzu wurde eine quantenmechanische Quelle (Senke) $\sigma(\mathbf{r}, t)$ eingeführt, die Elektronen emittiert (absorbiert). Da es sich bei der Beschreibung des Rastertunnelmikroskops um die Diskussion eines stationären Problems handelt, wurde das Hauptaugenmerk auf zeitunabhängige Quellen gerichtet. Die quantenmechanische Behandlung eines offenen Systems mit Quellterm läuft auf die Lösung der *inhomogenen stationären Schrödinger-Gleichung* (2.2) hinaus:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta - U(\mathbf{r}) \right] \psi_\sigma(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})$$

Im Gegensatz zur *homogenen* stationären Schrödinger-Gleichung ($\sigma(\mathbf{r}) = 0$) erlaubt ein Quellterm die massgeschneiderte Präparation eines stromführenden Zustandes, dessen Teilchenstrom aus einem begrenzten Raumgebiet stammt. Die Interpretation von $\sigma(\mathbf{r})$ als Teilchenquelle wird aus der Relation

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{\hbar} \Im m [\sigma(\mathbf{r})^* \psi_\sigma(\mathbf{r})]$$

ersichtlich. Im Fall der *homogenen* stationären Schrödinger Gleichung gilt wegen der Zeitunabhängigkeit der Wellenfunktion immer $\text{div } \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$. Daher werden Elektronen nur im Bereich der Quelle erzeugt (vernichtet). Ausserhalb der Quelle ist $\sigma(\mathbf{r}) = 0$ und damit ist auch $\text{div } \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0$, und die Teilchenzahl bleibt erhalten. Der Gesamtstrom lässt sich dann mittels einer Oberflächenintegration berechnen (wobei die Oberfläche ∂V die Quelle einschliessen muss), und lautet gemäß Gleichung (2.14):

$$J(E) = -\frac{2}{\hbar} \int_V d^3r \int_V d^3r' \Im m [\sigma(\mathbf{r})^* G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \sigma(\mathbf{r}')]]$$

Für eine punktförmige Quelle am Ort $\tilde{\mathbf{r}}$ mit isotroper Emissionscharakteristik, also eine Quelle der Form $\sigma(\mathbf{r}) = C\delta(\mathbf{r} - \tilde{\mathbf{r}})$, erhält man, wie in Kapitel 2.3.1 gezeigt, folgenden einfachen Zusammenhang zwischen Gesamtstrom, Imaginärteil der Greenfunktion und lokaler Zustandsdichte $n(\tilde{\mathbf{r}}; E)$.

$$J(\tilde{\mathbf{r}}; E) = -\frac{2}{\hbar}|C(E)|^2\Im[G(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{r}}; E)] = \frac{2\pi}{\hbar}|C(E)|^2n(\tilde{\mathbf{r}}; E)$$

Dieses Ergebnis wurde bereits von Tersoff und Hamann in ihrer Theorie zum Rastertunnelmikroskop in [TH83, TH85] mit Hilfe der Störungsrechnung hergeleitet. (Details der Rechnung finden sich in Anhang C.) In dieser Arbeit wurde die Quelltheorie auf höhere Multipolquellen und Multipolorbitale erweitert, wie zuerst von C. J. Chen [Che90b] vorgeschlagen. Der Multipolstrom $J_{lm}(\mathbf{r}'; E)$ lässt sich hier in der Form schreiben:

$$J_{lm}(\mathbf{r}'; E) = -\frac{2}{\hbar}|C_{lm}(E)|^2 \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im[\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla)\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)]$$

Als weitere Vorarbeit zur quelltheoretischen Beschreibung des STM adaptierten wir in Kapitel 3 die Landauer-Theorie [Lan57] der Leitfähigkeit für Tunnelprozesse in drei Dimensionen. Als Ergebnis der Analyse konnten wir die maximale Stärke $C_{lm}(E)$ der Multipolquelle mit Hilfe des Pauli-Prinzips festlegen. Ferner konnten wir zeigen, dass der Ausdruck $\sigma(E) = 2e^2/\pi\hbar$ für die quantisierte Leitfähigkeit nicht nur auf den Fall der Greenfunktion für das freie Teilchen beschränkt ist, sondern für beliebige Greenfunktionen, die zur Beschreibung von Streuprozessen dienen, gilt.

Nachdem alle Vorarbeiten geleistet waren, widmeten wir uns der Beschreibung des Rastertunnelmikroskops aus quelltheoretischer Sicht. Es folgten Argumente zur Verwendung der Quelltheorie für die Rastertunnelmikroskopie. Das Quellmodell wurde zunächst auf ein eindimensionales Adsorbatmodell angewendet, wobei wir das Tunneln durch Schichten studierten. Dabei ließ sich der Einfluss von Schichtdicke, Temperatur und Energie untersuchen. Auch das Phänomen des resonanten Tunnelns konnte in diesem einfachen Modell beobachtet werden.

Der zentrale Punkt der Arbeit ist die streutheoretische Beschreibung des Rastertunnelmikroskops. Ausgangspunkt ist das sogenannte *Spotlight-Modell*, dessen Grundlage darin besteht, dass sich die abzurasternde Oberfläche und das Stromfilament, das sich aufgrund der Spannung zwischen Oberfläche und Spitze bildet, schneiden. Da das Rastertunnelmikroskop nur auf leitenden Materialien funktioniert, haben wir die Oberfläche an den Tunnelausgang gelegt, da sich die Elektronen anschliessend im Leitungsband des Bulk nahezu frei bewegen können. Insbesondere gilt dies für einfache Metalloberflächen. Das Stromfilament *beleuchtet* hierbei wie ein Scheinwerfer einen Ausschnitt der Oberfläche. Die Breite der Stromverteilung gibt uns eine Möglichkeit zur Abschätzung des Auflösungsvermögens des Rastertunnelmikroskops. Dies kann man beispielsweise anhand der Bornschen Näherung erkennen. In dieser Approximation wird die ungestörte Greenfunktion mit dem Störpotential der Oberfläche gefaltet (Gleichung (4.117)). Die

Analyse der Greenfunktion für das homogene elektrische Feld zeigt, dass der Betrag der Greenfunktion massgeblich die Breite des Tunnelspots am Tunnelausgang bestimmt. Mit zunehmendem Durchmesser des Tunnelspots wächst der Bereich der Oberfläche, über den die Stromdichte gemittelt werden muss, und die Auflösung des STM nimmt ab. Verschiedene Mechanismen bestimmen die Breite des Tunnelspots. Die zwei am einfachsten zugänglichen Parameter sind das Potential zwischen Oberfläche und Spitze sowie der Spitzenzustand, aus dem das Elektron heraustunnelt. Für verschiedene Potentiale zwischen Spitze und Oberfläche haben wir zunächst die zugehörige Greenfunktion in semiklassischer Näherung bestimmt und anschliessend das exakte Ergebnis numerisch angegeben. Die Breite der Stromverteilung in WKB-Näherung (4.57) hängt wesentlich von der *semiklassischen Tunnelzeit*, der sogenannten Bounce-Zeit, ab. Die Tunnelzeiten ist bei den für das Rastertunnelmikroskop typischen Parametern grössenordnungsmässig im Femtosekundenbereich anzusiedeln. Obwohl zu erwarten ist, dass die semiklassische Beschreibung am Tunnelausgang (klassischer Umkehrpunkt) versagt, gibt die WKB-Näherung das Verhalten für die verschiedenen Potentiale qualitativ richtig wieder. Quantitativ zeigt sich, dass die WKB-Näherung den Einfluss der Form der Tunnelbarriere deutlich überschätzt. Numerische Rechnungen zufolge führen unterschiedliche Modelle wie die Dreiecksbarriere und die Rechtecksbarriere auf ähnliche Stromprofile.

Bei der Untersuchung des zweiten Mechanismus, also dem *Einfluss der Spitzenzustände* auf die Breite des Tunnelspots am Tunnelausgang, haben wir uns auf das Potential für das konstante elektrische Feld beschränkt, da die Greenfunktionen für diesen Fall in geschlossener Form, wie in Anhang D.2 gezeigt, bestimmt werden können. Die Stromprofile der Tunnelspots werden mit steigender Multipolarität der Spitzenzustände schmaler. Die Impulsunschärfe am Tunnelausgang nimmt gleichzeitig zu (Siehe Tabelle 4.1 auf S. 56). Aus den Breiten der Verteilungen im Orts- und Impulsraum, wurde auch das Unschärfeprodukt für die s -, p_z - und d_{z^2} -Multipolquelle bestimmt. Bemerkenswert ist, dass die Abweichung von der minimalen Unschärfe $\Delta x \Delta p = \hbar/2$ (pro räumlicher Richtung) nur 5% – 8% betragen haben. Dies rechtfertigt die Näherung der Stromdichte bzw. des Betrags der Greenfunktion durch ein gaussförmiges Profil. Es ist anzunehmen, dass diese Eigenschaft für die qualitativ richtige Vorhersage der WKB-Näherung für die Stromverteilung am Tunnelausgang verantwortlich ist. Die Stromdichte in WKB-Näherung (4.56) ist am Tunnelausgang stets gaussförmig.

Nach einem kurzen Rückblick auf die Theorie der Streuung diskutierten wir die Bewegung von Elektronen in einem Array kurzreichweitiger Potentiale. Schliesslich modellierten wir metallische fcc -(111)-Oberflächen mit Hilfe der Fermi-Pseudopotentialmethode. Wir studierten den Einfluss der verschiedenen Spitzenorbitale auf den Wert der Korrugation und Leitfähigkeit unter Zuhilfenahme der T -Matrix für $T \rightarrow 0$. Für kleine Spannungen zwischen Spitze und Substrat ergab sich folgender Ausdruck für die Leitfähigkeit:

$$\sigma(\mathbf{r}'; E) = \sigma_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}', E) - \frac{2e^2}{\hbar^2} |C_{lm}(E)|^2 \Im m \left[\sum_{i,j} \mathbf{g}_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}_i; E) T_{ij}(E) \mathbf{G}_{lm}^{(0)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}'; E) \right]$$

Ein Vergleich dieser Theorie mit experimentellen Daten ergab eine sehr gute Übereinstimmung, wie aus Abbildung 4.26-4.28 zu ersehen ist.

Vier Anhänge runden diese Arbeit ab. In Anhang A wird ein kurzer mathematischer Überblick über Greenfunktionen präsentiert. Im Rahmen dieser Darstellung wird auch auf den Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil der Greenfunktion und der lokalen Zustandsdichte eingegangen. In Anhang B werden die Differentialoperatoren $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla)$ explizit für $l = 0, 1, 2$ und $m = 0, \pm 1, \pm 2$ aufgelistet. Anhang C stellt den Zusammenhang zwischen der Tersoff-Hamann-Theorie und der Quelltheorie her und zeigt auf, wie oben bereits erwähnt, dass die Theorie der Quelle den Spezialfall der Tersoff-Hamann-Theorie bereits umfasst. Schliesslich wurde noch eine Herleitung der Energie-Greenfunktionen für die beiden Potentiale angegeben, für die sie in geschlossener Form bekannt ist. Zum einen wird die Multipol-Greenfunktionen (Partialwellen) für das freie Teilchen bestimmt, die wir zur Bestimmung der Quellstärke im Rahmen der Landauer-Theorie der Leitfähigkeit benötigt haben, und zum anderen haben wir die Multipol-Greenfunktionen für das homogene elektrische Feld hergeleitet. Diese dienten uns als Grundlage für die Analyse der Breite des Tunnelspots in Abhängigkeit des Spitzenzustandes, sowie für unsere Modellrechnungen an *fcc*-(111)-Oberflächen.

Eine Überprüfung und Erweiterung der Ergebnisse für verschiedene dreidimensionale Tunnelbarrieren ist in Vorbereitung.

Anhang A

Greenfunktionen

A.1 Zeitabhängige Greenfunktionen

A.1.1 Lösung einer inhomogenen Differentialgleichung durch Greenfunktionen

Wir wollen die Methode der Greenfunktionen zur Lösung von inhomogenen Differentialgleichungen verwenden. Wenn wir mit $\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)$ einen linearen Differentialoperator bezeichnen, dann heißt jede Lösung der Differentialgleichung:

$$\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)G(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\delta(t - t')$$

eine zeitabhängige Greenfunktion. Die allgemeine Lösung der inhomogenen Differentialgleichung

$$\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t) = \chi(\mathbf{x}, t)$$

mit beliebiger Inhomogenität $\chi(\mathbf{x}, t)$ läßt sich durch Greenfunktionen als Integral darstellen:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) + \int d^3y dt' G(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t')\chi(\mathbf{y}, t') \quad (\text{A.1})$$

$\psi_0(\mathbf{x}, t)$ ist dabei eine Eigenfunktion von $\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)$, d. h. eine Lösung der homogenen Differentialgleichung:

$$\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)\psi(\mathbf{x}, t) = 0$$

A.1.2 Eindeutigkeit der Lösung

Wegen der Linearität des Differentialoperators $\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)$ gilt:

$$\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)G_{1,2}(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\delta(t - t') \quad \implies \quad \mathcal{D}(\mathbf{x}, t) [G_1 - G_2] = 0$$

Wir sehen sofort, daß sich Greenfunktionen lediglich durch eine homogene Lösung der Differentialgleichung unterscheiden, also bis auf Eigenfunktionen des Operators $\mathcal{D}(\mathbf{x}, t)$ eindeutig sind.

Konsequenz: Falls $\mathcal{D}f = 0$ nur $f \equiv 0$ als Lösung besitzt, so ist $G(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t')$ eindeutig.

A.1.3 Störungsentwicklung von Eigenfunktionen

Wir wollen nun die Störungsentwicklung von Eigenfunktionen von \mathcal{D} betrachten, wie man sie z. B. in der Streutheorie verwendet, um die Lippmann–Schwinger–Gleichung zu erhalten. Gesucht ist die Lösung der homogenen Differentialgleichung

$$[\mathcal{D}_0(\mathbf{x}, t) + \varepsilon\mathcal{D}_1(\mathbf{x}, t)]\psi_\varepsilon(\mathbf{x}, t) = 0 \quad (\text{A.2})$$

wobei ε ein kleiner Störparameter ist. Sei die Greenfunktion zu \mathcal{D}_0 bekannt. Dann ist die Lösung von (A.2)

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{x}, t)\psi_\varepsilon(\mathbf{x}, t) = -\varepsilon\mathcal{D}_1(\mathbf{x}, t)\psi_\varepsilon(\mathbf{x}, t)$$

nach (A.1) gegeben durch:

$$\psi_\varepsilon(\mathbf{x}, t) = \psi_0(\mathbf{x}, t) - \varepsilon \int d^3y dt' G_0(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') \mathcal{D}_1(\mathbf{y}, t') \psi_\varepsilon(\mathbf{y}, t') \quad (\text{A.3})$$

Wir sehen, daß (A.3) die gleiche Form wie die Lippmann–Schwinger–Gleichung besitzt. Bei der Lippmann–Schwinger–Gleichung stellt G_0 die Greenfunktion eines freien Quantenteilchens dar. Der Differentialoperator $\varepsilon\mathcal{D}_1$ wird durch das Potential des Streuzentrums gegeben, das als kleine Störung angesehen wird.

A.1.4 Störungsentwicklung der Greenfunktion

In analoger Weise können wir eine Integraldarstellung der Greenfunktion G_ε angeben, wenn für den Operator \mathcal{D}_0 die ungestörte Greenfunktion bekannt ist. Ausgangspunkt für unsere Betrachtung ist die definierende Gleichung:

$$\{\mathcal{D}_0(\mathbf{x}, t) + \varepsilon\mathcal{D}_1(\mathbf{x}, t)\} G_\varepsilon(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\delta(t - t')$$

Sei $G_0(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t')$ die Greenfunktion zu \mathcal{D}_0 :

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{x}, t)G_0(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\delta(t - t')$$

Dann ist die Lösung von

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{x}, t)G_\varepsilon(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\delta(t - t') - \varepsilon\mathcal{D}_1(\mathbf{x}, t)G_\varepsilon(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t')$$

nach (A.1) gegeben durch:

$$G_\varepsilon(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = G_0(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') - \varepsilon \int d^3z d\tau G_0(\mathbf{x}, t; \mathbf{z}, \tau) \mathcal{D}_1(\mathbf{z}, \tau) G_\varepsilon(\mathbf{z}, \tau; \mathbf{y}, t') \quad (\text{A.4})$$

Formal lässt sich die Greenfunktion als Ortsdarstellung eines Operators, der *Resolvente* $\mathcal{G}(t, t')$, ansehen:

$$G(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \langle \mathbf{x} | \mathcal{G}(t, t') | \mathbf{y} \rangle \quad (\text{A.5})$$

Aus (A.4) folgt damit für die Störungsentwicklung der Resolvente:

$$\mathcal{G}_\varepsilon = \mathcal{G}_0 - \varepsilon \mathcal{G}_0 \mathcal{D}_1 \mathcal{G}_\varepsilon \quad (\text{A.6})$$

$$= \mathcal{G}_0 - \varepsilon \mathcal{G}_0 \mathcal{D}_1 \mathcal{G}_0 + \varepsilon^2 \mathcal{G}_0 \mathcal{D}_1 \mathcal{G}_0 \mathcal{D}_1 \mathcal{G}_0 - \dots \quad (\text{A.7})$$

Diese Störungsreihe ist zur Binomialreihe

$$\frac{1}{1+x} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n$$

äquivalent, welche nur für $|x| < 1$ konvergiert. In Analogie zur Binomialreihe schreiben wir daher abkürzend:

$$\mathcal{G}_\varepsilon = \mathcal{G}_0 (\mathbb{I} + \varepsilon \mathcal{D}_1 \mathcal{G}_0)^{-1}$$

Dabei ist die Reihenfolge der Faktoren zu beachten, da die Operatoren im allgemeinen nicht kommutieren.

Durch Einführung der Operatornorm $\| \cdot \|_{Op}$ können wir den Konvergenzradius der Entwicklung angeben. Als Operatornorm unserer Wahl verwenden wir den Betrag des Erwartungswertes eines beschränkten Operators \mathcal{A} :

$$\|\mathcal{A}\|_{Op}^2 = \max_{\psi} \frac{\langle \psi | \mathcal{A}^\dagger \mathcal{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

In Analogie zur oben dargestellten Binomialreihe konvergiert daher die Störungsreihe für die Resolvente, falls die Bedingung:

$$\varepsilon \|\mathcal{D}_1 \mathcal{G}_0\|_{Op} < 1$$

erfüllt ist.

A.2 Avancierte und retardierte Greenfunktionen

Es bietet sich an, aus der Vielfalt der möglichen Greenfunktionen besonders einfache Vertreter auszuwählen, denen eine unmittelbare physikalische Bedeutung zukommt. Diese sind die *avancierten* und *retardierten* Funktionen. Diese Begriffe beziehen sich

auf die zeitliche Abfolge von Ursache und Wirkung. Im Falle der avancierten Funktion folgt die Ursache (Einschalten der Störung zum Zeitpunkt $t = t'$) der Wirkung. Die retardierte Funktion entspricht dem entgegengesetzten Fall, in dem die Ursache der Wirkung *kausal* vorausgeht. Nun konkretisieren wir den Differentialoperator auf den Fall der nichtrelativistischen Quantenmechanik:

$$\mathcal{D} = i\hbar\partial_t - \mathcal{H}$$

wobei \mathcal{H} den Hamiltonoperator darstellt. Damit ist die zeitabhängige Greenfunktion definiert durch:

$$[i\hbar\partial_t - \mathcal{H}] G(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \left[i\hbar\partial_t + \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - V(\mathbf{x}, t) \right] G(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') \quad (\text{A.8})$$

$$= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})\delta(t - t') \quad (\text{A.9})$$

Der Einfachheit halber wurde hier auf das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ verzichtet. Dem entspricht formal folgende Operatorgleichung für die Resolvente (A.5):

$$[i\hbar\partial_t - \mathcal{H}] \mathcal{G}(t, t') = \delta(t - t') \quad (\text{A.10})$$

Diese bezüglich der Zeit lineare Differentialgleichung 1. Ordnung läßt sich mittels Integration lösen. Dazu bedienen wir uns das Zeitentwicklungsoperators $\mathcal{U}(t, t')$, der eine Lösung der zugehörigen homogenen Gleichung

$$[i\hbar\partial_t - \mathcal{H}] \mathcal{U}(t, t') = 0$$

mit der Anfangsbedingung $\mathcal{U}(t, t) = \mathbb{I}$ ist. $\mathcal{U}(t, t')$ ist ein unitärer Operator, d. h. es gilt $\mathcal{U}^\dagger \mathcal{U} = \mathcal{U} \mathcal{U}^\dagger = \mathbb{I}$. Für $t \neq t'$ ist $\mathcal{U}(t, t')$ Lösung der Resolventengleichung (A.10). Folgender Ansatz liegt daher nahe:

$$\mathcal{G}(t, t') = \begin{cases} \lambda_- \mathcal{U}(t, t') & t < t' \\ \lambda_+ \mathcal{U}(t, t') & t > t' \end{cases} \quad (\text{A.11})$$

Wir integrieren nun die Resolventengleichung in einer ε -Umgebung der Singularität $t = t'$ und bilden dann den Grenzwert $\varepsilon \rightarrow 0^+$.

$$i\hbar \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [\mathcal{G}(t' + \varepsilon, t') - \mathcal{G}(t' - \varepsilon, t')] = 1$$

Mit (A.11) ergibt sich sofort die Bedingung für λ_\pm :

$$\lambda_+ - \lambda_- = \frac{1}{i\hbar}$$

Für die **retardierte Greenfunktion** erhalten wir:

$$\lambda_+ = \frac{1}{i\hbar}, \quad \lambda_- = 0 \quad \mathcal{G}_{\text{ret}}(t, t') = \begin{cases} 0 & t < t' \\ \frac{1}{i\hbar} \mathcal{U}(t, t') & t > t' \end{cases}$$

während die **avancierte Greenfunktion** durch:

$$\lambda_+ = 0, \quad \lambda_- = -\frac{1}{i\hbar} \quad \mathcal{G}_{\text{adv}}(t, t') = \begin{cases} -\frac{1}{i\hbar}\mathcal{U}(t, t') & t < t' \\ 0 & t > t' \end{cases}$$

gegeben ist.

Zeitentwicklungsoperator für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator:

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator \mathcal{H} besitzt der Zeitentwicklungsoperator die Form:

$$\mathcal{U}(t, t') = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}(t - t') \right\} \quad (\text{A.12})$$

Darstellung durch stationäre Zustände:

\mathcal{H} besitze sowohl ein diskretes Spektrum $|n\rangle$ mit $\mathcal{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ als auch ein kontinuierliches Spektrum $|E\rangle$ mit $\mathcal{H}|E\rangle = E|E\rangle$. Die orthonormierten Eigenfunktionen in Ortsdarstellung lauten:

$$\varphi_n(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}|n\rangle \quad \varphi_E(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}|E\rangle$$

also:

$$\langle n|n'\rangle = \int d^3x \langle n|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|n'\rangle = \int d^3x \varphi_n^*(\mathbf{x}) \varphi_{n'}(\mathbf{x}) = \delta_{nn'} \quad (\text{A.13})$$

$$\langle E|E'\rangle = \int d^3x \langle E|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|E'\rangle = \int d^3x \varphi_E^*(\mathbf{x}) \varphi_{E'}(\mathbf{x}) = \delta(E - E') \quad (\text{A.14})$$

Das Kroneckersymbol und die δ -Funktion drücken beide die Diagonalität aus.

Die Ortsdarstellung des Zeitentwicklungsoperators heißt *Propagator* $K(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t')$ und ist gegeben durch:

$$K(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \langle \mathbf{x}|\mathcal{U}(t, t')|\mathbf{y}\rangle \quad (\text{A.15})$$

$$= \left[\sum_{n, n'} + \int dE dE' \right] \langle \mathbf{x}|n, E\rangle \langle n, E| \exp\{-i\mathcal{H}(t - t')/\hbar\} |n', E'\rangle \langle n', E'|\mathbf{y}\rangle \quad (\text{A.16})$$

$$= \left[\sum_n + \int dE \right] \psi_{n, E}(\mathbf{x}) \psi_{n, E}^*(\mathbf{y}) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_n(t - t') \right\} \quad (\text{A.17})$$

wobei über alle diskreten Eigenwerte E_n summiert und über das kontinuierliche Spektrum E integriert werden muß. Nun wollen wir noch den Zusammenhang zwischen retardierter Greenfunktion und Propagator angeben.

Zusammenhang zwischen Greenfunktion und Propagator:

$$G_{\text{ret/adv}}(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \begin{cases} \frac{1}{i\hbar} K(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') \Theta(t - t') & \text{retardiert} \\ -\frac{1}{i\hbar} K(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') \Theta(t' - t) & \text{avanciert} \end{cases}$$

Zur Verdeutlichung wird die retardierte Greenfunktion explizit aufgeführt:

$$G_{ret}(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t - t') \left[\sum_n \psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y}) e^{-iE_n(t-t')/\hbar} + \int dE \psi_E(\mathbf{x}) \psi_E^*(\mathbf{y}) e^{-iE(t-t')/\hbar} \right] \quad (\text{A.18})$$

Die avancierte Greenfunktion erhält man analog.

A.3 Stationäre Energie-Greenfunktion

Die zur stationären Schrödingergleichung gehörenden Greenfunktionen heißen stationäre Energie-Greenfunktionen $G(\mathbf{x}, \mathbf{y}, E)$:

$$\{E - \mathcal{H}\} G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{y})$$

Man kann diese z. B. über eine Fouriertransformation der zeitabhängigen Greenfunktion $G_{ret}(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t')$ erhalten.

A.3.1 Berechnung der eindimensionalen Energie-Greenfunktion

In diesem Fall gehorcht die Greenfunktion der Gleichung:

$$\left\{ E + \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 - U(x) \right\} G(x, y; E) = \delta(x - y) \quad (\text{A.19})$$

Für $x \neq y$ ist $G(x, y; E)$ Lösung der homogenen Schrödingergleichung. Für $x = y$ ist die zweite Ableitung nach x singular, d. h. die erste Ableitung der Greenfunktion besitzt einen Sprung an der Stelle $x = y$. $G(x, y; E)$ selbst ist an der Stelle $x = y$ stetig.

Das legt folgenden Ansatz nahe: Seien $\psi_+(x)$, $\psi_-(x)$ reguläre Lösungen der Schrödingergleichung für $x \rightarrow \pm\infty$ für die Energie E . Dann läßt sich die Energie-Greenfunktion in der Form schreiben:

$$G(x, y; E) = \lambda \begin{cases} \psi_+(y) \psi_-(x) & \text{für } x < y \\ \psi_+(x) \psi_-(y) & \text{für } x > y \end{cases} \quad (\text{A.20})$$

Wir wollen nun den Parameter λ über den Sprung in der ersten Ableitung bestimmen. Aus (A.19) erhält man durch Integration wie in Kapitel A. 2 die Bedingung:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \left[G'(y + \epsilon, y; E) - G'(y - \epsilon, y; E) \right] = 1$$

Mit (A.20) ergibt sich für λ :

$$\lambda = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\mathcal{W}\{\psi_+, \psi_-\}} \quad (\text{A.21})$$

wobei $\mathcal{W}\{\psi_+, \psi_-\} = \psi'_+(y)\psi_-(y) - \psi_+(y)\psi'_-(y)$ die von y unabhängige Wronski-Determinante von beiden Funktionen ist. Wir können nun folgende Fälle unterscheiden: Im Bereich des diskreten Spektrums sind die regulären Funktionen $\psi_+(y)$ und $\psi_-(y)$ bis auf Normierung eindeutig, und damit auch die Greenfunktion (A.20). Für bestimmte Werte der Energie E_n fallen die beiden Funktionen zusammen $\psi_+(y) = \psi_-(y) = \psi_n(y)$; in diesem Fall verschwindet die Wronski-Determinante, und die Greenfunktion divergiert. Die Greenfunktion besitzt also Pole an den Eigenenergien!

Im kontinuierlichen Spektrum oszilliert wenigstens eine der beiden Lösungen $\psi_+(y)$ und $\psi_-(y)$. Wir spezialisieren uns hier auf den Fall eines linearen Potentials $-eFy$; dann ist $\psi_-(y)$ eine bis auf Skalierung eindeutige, exponentiell ansteigende reguläre Lösung, während für $\psi_+(y)$ beliebige Lösungen der zugehörigen Schrödingergleichung verwendet werden können. Daher ist die Greenfunktion (A.20) nicht mehr eindeutig. Spezielle Lösungen erhält man für den Fall, daß $\psi_+(y)$ sich für $y \rightarrow \infty$ wie eine ein- bzw. auslaufende Welle verhält; diese Funktionen führen auf die avancierte bzw. retardierte Energie-Greenfunktion. Bezeichnen wir mit $\psi_r(y)$ die reguläre Lösung zur Energie E und mit $\psi_{\rightarrow}(y)$ die entsprechende auslaufende Welle (Hankelsche Funktion 1. Art), dann erhalten wir die retardierte Greenfunktion:

$$G_{\text{ret}}(x, y; E) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{\mathcal{W}(\psi_r, \psi_{\rightarrow})} \psi_r(x_{<}) \psi_{\rightarrow}(x_{>})$$

Dabei ist $x_{<} = \min(x, y)$ und $x_{>} = \max(x, y)$.

A.3.2 Energie-Greenfunktion im dreidimensionalen Fall

Die definierende Gleichung für den dreidimensionalen Fall lautet:

$$\left\{ E + \frac{\hbar^2}{2m} (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) - U(\mathbf{r}) \right\} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.22})$$

Sei $U(\mathbf{r})$ im folgenden nur von z abhängig, d. h. $U(\mathbf{r}) = U(z)$. Wegen der Translationsinvarianz des Potentials in x - und y -Richtung bleiben die zugehörigen Transversalimpulse p und q erhalten. Die Fouriertransformierte der Greenfunktion $G(p, q; z, z'; E) = \int dx dy e^{ip(x-x') + iq(y-y')} \times G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ genügt daher der einfacheren Gleichung:

$$\left\{ E - \frac{\hbar^2 (p^2 + q^2)}{2m} + \frac{\hbar^2}{2m} \partial_z^2 - U(z) \right\} G(p, q; z, z'; E) = \delta(z - z')$$

Wir haben auf diese Weise die dreidimensionale Gleichung (A.22) auf eine Gleichung für die zugehörige eindimensionale Greenfunktion mit effektiver Energie $E(p, q) =$

$E - \hbar^2(p^2 + q^2)/2m$ zurückgeführt. Ist die eindimensionale Energie-Greenfunktion bekannt, so ist auch $G(z, z'; E(p, q))$ verfügbar. Wenn wir nun noch die Rücktransformation durchführen, erhalten wir die Lösung unseres dreidimensionalen Problems in Integralform.

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int dp dq e^{-ip(x-x')-iq(y-y')} G(z, z'; E(p, q))$$

Übergang zu ebenen Polarkoordinaten ermöglicht die Elimination eines der beiden Integrale. Setzt man $p = k \cos \vartheta$, $q = k \sin \vartheta$, $x - x' = \rho \cos \varphi$ sowie $y - y' = \rho \sin \varphi$ und berücksichtigt die Integralformel [AS72] 9. 1. 22.

$$\int_0^{2\pi} d\vartheta e^{-ik\rho \cos(\vartheta-\varphi)} = 2\pi J_0(k\rho)$$

so erhält man eine nur noch von $k = \sqrt{p^2 + q^2}$ und $\rho = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}$ abhängige Integraldarstellung:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dk k J_0(k\rho) G(z, z', E(k))$$

A.4 Zusammenhang mit der lokalen Zustandsdichte

Wir wollen in diesem Abschnitt den Zusammenhang zwischen der lokalen Zustandsdichte und der Greenfunktion untersuchen. Wir betrachten den Fall eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators \mathcal{H} . Daher ist die Greenfunktion lediglich von der Zeitdifferenz $\tau = t - t'$ abhängig (siehe z. B. (A.10)). Dieser Hamiltonoperator hermitesch und besitze ein vollständiges System von orthonormierten Eigenfunktionen – diskret $\{\psi_n(\mathbf{r})\}$ und kontinuierlich $\{\psi_{\mathcal{E}}(\mathbf{r})\}$ (siehe Abschnitt A.2). Wir betrachten nur die retardierte Greenfunktion; die Diskussion für die avancierte Funktion verläuft analog. Nach Gleichung (A.10) kann die retardierte Greenfunktion durch das vollständige Orthonormalsystem ausgedrückt werden:

$$G_{ret}(\mathbf{x}, t; \mathbf{y}, t') = \frac{1}{i\hbar} \Theta(t - t') \left[\sum_n \psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y}) e^{-iE_n(t-t')/\hbar} + \int d\mathcal{E} \psi_{\mathcal{E}}(\mathbf{x}) \psi_{\mathcal{E}}^*(\mathbf{y}) e^{-i\mathcal{E}(t-t')/\hbar} \right] \quad (\text{A.23})$$

Um die Energie-Greenfunktion zu erhalten, führen wir eine Fouriertransformation bezüglich der Zeitdifferenz τ durch. Dabei müssen wir zur Sicherung der Konvergenz einen

kleinen imaginären Parameter $i\varepsilon$ einführen und anschließend die Grenzwertbildung für ε gegen 0 durchführen:

$$\begin{aligned}
 G_{ret}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} G(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E + i\varepsilon) \\
 &= \frac{1}{i\hbar} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty d\tau \left[\sum_n \psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y}) e^{i(E - E_n + i\varepsilon)\tau/\hbar} + \int d\mathcal{E} \psi_\mathcal{E}(\mathbf{x}) \psi_\mathcal{E}^*(\mathbf{y}) e^{i(E - \mathcal{E} + i\varepsilon)\tau/\hbar} \right] \\
 &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[\sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y})}{E - E_n + i\varepsilon} + \int d\mathcal{E} \frac{\psi_\mathcal{E}(\mathbf{x}) \psi_\mathcal{E}^*(\mathbf{y})}{E - \mathcal{E} + i\varepsilon} \right] \quad (\text{A.24})
 \end{aligned}$$

Mit der Hauptwertbeziehung für den Grenzwert [Mat76]:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi \delta(x)$$

wobei \mathcal{P} , der Cauchysche Hauptwert, folgender Definition gehorcht:

$$\int dx \mathcal{P} \left(\frac{1}{x} \right) [f(x)] = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[\int_{-\infty}^{-\varepsilon} dx \frac{f(x)}{x} + \int_{+\varepsilon}^{\infty} dx \frac{f(x)}{x} \right]$$

kann man obigen Ausdruck für $G_{ret}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E)$ umformen zu:

$$\begin{aligned}
 G_{ret}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) &= \sum_n \psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y}) \left[\mathcal{P} \left(\frac{1}{E - E_n} \right) - i\pi \delta(E - E_n) \right] + \\
 &\quad + \int d\mathcal{E} \psi_\mathcal{E}(\mathbf{x}) \psi_\mathcal{E}^*(\mathbf{y}) \left[\mathcal{P} \left(\frac{1}{E - \mathcal{E}} \right) - i\pi \delta(E - \mathcal{E}) \right] \\
 G_{ret}(\mathbf{x}, \mathbf{y}; E) &= \mathcal{P} \left(\sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y})}{E - E_n} + \int d\mathcal{E} \frac{\psi_\mathcal{E}(\mathbf{x}) \psi_\mathcal{E}^*(\mathbf{y})}{E - \mathcal{E}} \right) - \\
 &\quad - i\pi \left[\sum_n \psi_n(\mathbf{x}) \psi_n^*(\mathbf{y}) \delta(E - E_n) + \int d\mathcal{E} \psi_\mathcal{E}(\mathbf{x}) \psi_\mathcal{E}^*(\mathbf{y}) \delta(E - \mathcal{E}) \right] \quad (\text{A.25})
 \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Definition der lokalen Zustandsdichte (LDOS)¹:

$$n(\mathbf{x}, E) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{x})|^2 \delta(E - E_n) + \int d\mathcal{E} |\psi_\mathcal{E}(\mathbf{x})|^2 \delta(E - \mathcal{E})$$

können wir durch Vergleich mit (A.25) feststellen, daß Zustandsdichte und retardierte Greenfunktion über die Beziehung

$$n(\mathbf{x}, E) = -\frac{1}{\pi} \Im m [G_{ret}(\mathbf{x}, \mathbf{x}; E)] \quad (\text{A.26})$$

¹Local Density Of States

verknüpft sind, da der Beitrag der Hauptwerte für $\mathbf{x} = \mathbf{y}$ reell ist. Im Fall der avancierten Funktion ist die Vorgehensweise gleich. Man verwendet die avancierte zeitabhängige Greenfunktion und führt analog zu oben aus Konvergenzgründen einen kleinen imaginären Parameter $-i\varepsilon$ (im Gegensatz zu $+i\varepsilon$ im retardierten Fall) ein und bildet anschließend den Grenzwert $\varepsilon \rightarrow 0^+$. Damit läßt sich die lokale Zustandsdichte durch die avancierte Greenfunktion ausdrücken:

$$n(\mathbf{x}, E) = +\frac{1}{\pi} \Im m [G_{adv}(\mathbf{x}, \mathbf{x}; E)] \quad (\text{A.27})$$

Die Zustandsdichte ist also eng mit dem Imaginärteil der Greenfunktion verknüpft. Für weitere Betrachtungen bzgl. der Greenfunktionen sei auf [Eco83] verwiesen.

Anhang B

Differentialoperatoren

$$\mathcal{Y}_{00} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{B.1})$$

$$\mathcal{Y}_{10} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \partial_{z'} \quad (\text{B.2})$$

$$\mathcal{Y}_{1\pm 1} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} (\partial_{x'} \pm i\partial_{y'}) \quad (\text{B.3})$$

$$\mathcal{Y}_{20} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (2\partial_{z'}^2 - \partial_{x'}^2 - \partial_{y'}^2) \quad (\text{B.4})$$

$$\mathcal{Y}_{2\pm 1} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \partial_{z'} (\partial_{x'} \pm i\partial_{y'}) \quad (\text{B.5})$$

$$\mathcal{Y}_{2\pm 2} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} \right) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} (\partial_{x'} \pm i\partial_{y'})^2 \quad (\text{B.6})$$

Anhang C

Zusammenhang mit der Tersoff-Hamann-Theorie

In diesem Kapitel wollen wir den Zusammenhang zwischen dem Modell der Quelle und der Tersoff-Hamann-Theorie [TH85] näher betrachten. Insbesondere wollen wir nach einer kurzen Einführung in die Tersoff-Hamann-Theorie zeigen, dass dieser Formalismus nur einen Grenzfall der Theorie der Quelle darstellt. Im Grenzfall $T \rightarrow 0$ und $V \rightarrow 0$ wird explizit gezeigt, dass die beiden Modelle im Fall punktförmiger Quellen übereinstimmen.

C.1 Der Transfer-Hamilton-Formalismus

C.1.1 Bardeensche Theorie des Tunnelns

In diesem Abschnitt wollen wir explizit die Äquivalenz der Theorie der Quelle und der Tersoff-Hamann-Theorie im Grenzfall $T \rightarrow 0$ und $V \rightarrow 0$ zeigen.

Der Ausgangspunkt unserer Beschreibung ist, wie bei quantenmechanischen Problemen üblich, die Schrödinger Gleichung. Da die auftretenden Potentiale, die in $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ zusammengefasst sind, zeitunabhängig sind, genügt es die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung für den Hamilton Operator \mathcal{H}_{tot} zu lösen.

$$\mathcal{H}_{tot}\psi_{tot}(\mathbf{r}) = E\psi_{tot}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (\text{C.1})$$

Das gesamte Potential $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ enthält das Potential der Festkörpers, der Oberfläche, der Spitze am Ort \mathbf{r}' und der Barriere zwischen Spitze und Oberfläche. Der Einfachheit halber wollen wir nur den Prozess des Tunnelns von einem Spitzenzustand in einen Oberflächenzustand betrachten. Den umgekehrten Prozess werden wir später mit Hilfe der thermodynamischen Gewichtung berücksichtigen. Wir betrachten den Strom bei fester vorgegebener Energie E , der von einem *Eigenzustand* $\psi_0(\mathbf{r})$ einer Spitze am Ort

\mathbf{r}' erzeugt wird und durch die Tunnelbarriere zur Oberfläche in einen *Eigenzustand* der Oberfläche $\phi_f(\mathbf{r})$ fließt. Beide Zustände $\psi_0(\mathbf{r})$ und $\phi_f(\mathbf{r})$ sind *Eigenzustände* des Hamilton Operators \mathcal{H}_{tot} des Gesamtsystems. Der Gesamtstrom dieses Systems ist nach dem Transfer-Hamiltonian-Formalismus gegeben durch:

$$J_{0 \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{0 \rightarrow f}|^2 \delta(E_0 - E_f) \quad (\text{C.2})$$

wobei $M_{0 \rightarrow f}$ das Bardeensche Tunnelmatrixelement [Bar61] darstellt, das zur Beschreibung des Tunnelns durch eine MIS-Struktur (**M**etall **I**solator **S**upraleiter), wie in Abbildung C.1 gezeigt, entwickelt wurde. Das Bardeensche Tunnelmatrixelement enthält die Wellenfunktionen der ungestörten Systeme $\psi_0(\mathbf{r})$ und $\phi_f(\mathbf{r})$, wobei $\phi_f(\mathbf{r})$ im Metall oszilliert und in der Tunnelregion exponentiell abfällt und $\psi_0(\mathbf{r})$ im Supraleiter die Wellenfunktion darstellt, die in der Tunnelregion ebenso exponentiell abfällt.

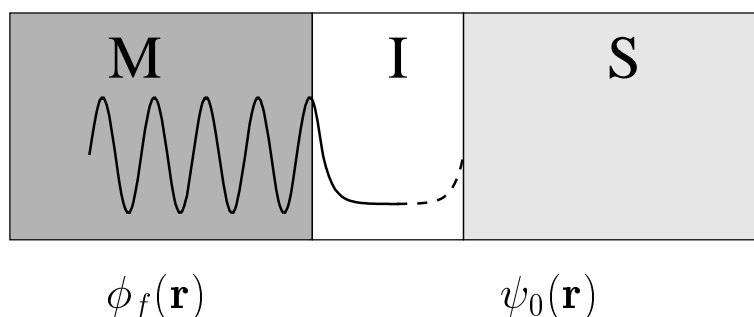


Abbildung C.1: Das Bardeensche Tunnelmatrixelement wurde für die Beschreibung des Tunnelns durch eine MIS-Struktur entwickelt. Während $\phi_f(\mathbf{r})$ die im Metall oszillierende Wellenfunktion beschreibt, die im Isolatorbereich exponentiell abfällt, bezeichnet $\psi_f(\mathbf{r})$ (gestrichelte Linie) die Wellenfunktion die aus dem Supraleiter in die Isolatorregion, also in die Tunnelregion, exponentiell abfällt.

$$M_{0 \rightarrow f} = \frac{\hbar^2}{2M} \int_{\partial V} d\mathbf{S} (\psi_0(\mathbf{r})^* \nabla \phi_f(\mathbf{r}) - \phi_f(\mathbf{r}) \nabla \psi_0(\mathbf{r})^*) \quad (\text{C.3})$$

Hier bezeichnet ∂V eine Fläche innerhalb der Isolatorschicht, die die normalleitende Schicht von der supraleitenden Schicht trennt. Solange die Trennfläche ∂V innerhalb der Isolatorschicht verläuft, ist der exakte Verlauf der Trennfläche zur Berechnung von $M_{0 \rightarrow f}$ nicht relevant.

C.1.2 Tersoff-Hamann-Theorie

Tersoff und Hamann [TH83, TH85] haben die Bardeensche Theorie [Bar61] des Tunnelns zur Beschreibung des Rastertunnelmikroskops verwendet. Wir haben bereits im

letzten Abschnitt implizit durch Verwendung derselben Bezeichnungen der Wellenfunktionen im Problem des STM und des Tunnelns durch die MIS-Struktur auf die Verwandtschaft der beiden Probleme hingedeutet. Andererseits liegt, wie in Abbildung C.2 angedeutet, eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen den beiden Systemen vor.

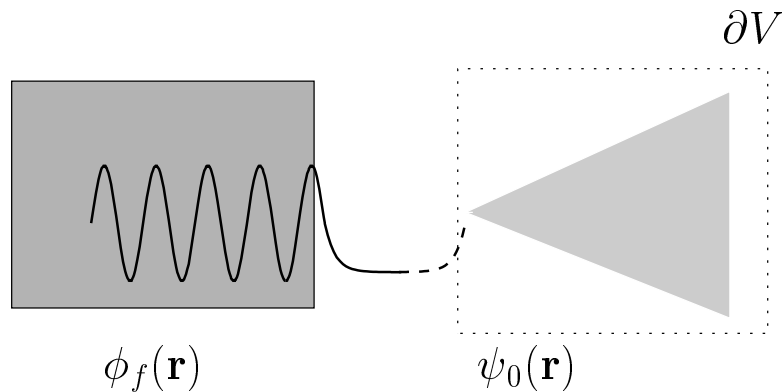


Abbildung C.2: Schematische Darstellung des Rastertunnelmikroskops. Der Vergleich mit Abbildung C.1 verdeutlicht die strukturelle Verwandtschaft der beiden Problemstellungen. Ferner soll hier ein möglicher Verlauf der Integrationsfläche dargestellt werden. Die genaue Form dieser Fläche ist nicht von Belang, allerdings ist wichtig, dass der Ort \mathbf{r}' der Spitze in dem Volumen V , das von der Fläche ∂V eingeschlossen wird, enthalten ist.

Wie im letzten Abschnitt bereits schon erwähnt, müssen wir die stationäre Schrödinger-Gleichung (C.1) lösen. Solange die Lösung $\psi_{tot}(\mathbf{r})$ exponentiell aus dem Festkörper in die Tunnelregion abfällt, beeinflusst das Potential der Spitze kaum deren Struktur. Dies ist nur dann der Fall, wenn **kaum resonantes Tunneln** vorliegt, d. h. die Energie E nicht der Eigenenergie der isolierten Spitze entspricht. Wenn nun allerdings die Energie E gleich der Eigenenergie der isolierten Spitze ist, fällt die Wellenfunktion $\psi_{tot}(\mathbf{r})$ nicht exponentiell im Tunnelbereich ab, sondern wächst stattdessen exponentiell an, was als Konsequenz zu einem grossen Strom $J(\mathbf{r}', E)$ führt.

Die Analogie zum Bardeenschen Problem ist für die Spitze nicht mehr so einfach wie für die Oberfläche durchzuführen. Wenn man sich den schematischen Aufbau des Rastertunnelmikroskops nochmals in Erinnerung ruft, wie in Abbildung C.2 dargestellt, sieht man, dass die Spitze und damit auch das Potential der Spitze stark lokalisiert ist. Die Wellenfunktionen für die Spitze $\psi_0(\mathbf{r})$ sind primär Streulösungen, die keine gebundenen Zustände beinhalten. Ferner kann es noch isolierte gebundene Zustände geben, die für das *resonante Tunneln* verantwortlich sind. Tersoff und Hamann haben implizit eine Quelle $\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ für Elektronen am Ort \mathbf{r}' der Spitze eingeführt, dessen Beschreibung wir bereits in Kapitel 2.2 behandelt haben. Zur Legitimation der Einführung der Quelle rufen wir uns die Eigenschaften, welche die Wellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r})$ erfüllen muss, nochmals ins Gedächtnis. Wie bereits oben erwähnt, muss die Wellenfunktion am Ort \mathbf{r}' der

Spitze lokalisiert sein, ferner wird verlangt, dass die Wellenfunktion im Tunnelbereich exponentiell abfällt. Im Bereich der Integrationsfläche ∂V muss $\psi_0(\mathbf{r})$ eine Lösung der Schrödinger-Gleichung des gesamten Systems (C.1) sein. Mit dem Wissen aus Kapitel 2 liegt es nahe, die Wellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r})$ als Lösung der inhomogenen Schrödinger-Gleichung (2.7) zu interpretieren.

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta - U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] \psi_0(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{C.4})$$

Da die Quelle $\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ stark lokalisiert ist, sind die Anforderungen an die Wellenfunktion erfüllt. Tatsächlich haben Tersoff und Hamann als Wellenfunktion der Spitze die freie Greenfunktion (siehe Anhang D.1) gewählt:

$$\psi_0(\mathbf{r}) = -C \frac{M}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp\{-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{C.5})$$

Der Wellenvektor der evaneszenten Welle hängt mit der Austrittsarbeit Φ der Oberfläche über $\hbar^2\kappa^2 = 2M\Phi$ zusammen. (C.5) ist also eine Lösung der Gleichung (C.4) für $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$ mit einer isotropen punktförmigen Quelle $\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = C\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Wie wir bereits in Kapitel 2 diskutiert haben, kann man mit Hilfe der Methode der Greenfunktionen die Lösung von Gleichung (C.4) bzw. (2.2) in der Form

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \int d^3\tilde{r} G(\mathbf{r}, \tilde{r}; E) \sigma(\tilde{r} - \mathbf{r}')$$

angeben. Die Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \tilde{r}; E)$ hängt implizit über das Potential $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ von der Position der Spitze \mathbf{r}' ab.

Wenn wir nun als Wellenfunktion $\phi_f(\mathbf{r}) = \psi_{tot}(\mathbf{r})$ im Bereich der Oberfläche annehmen und $\psi_0(\mathbf{r})$ für die Beschreibung des Bereiches um die Spitze benutzen, so können wir diese Wellenfunktionen in die Gleichung (C.3) für das Bardeensche Tunnelmatrixelement einsetzen. Nach Verwendung des Greenschen Theorems zur Umwandlung des Oberflächenintegrals in Gleichung (C.3) in ein Volumenintegral erhalten wir:

$$M_{0 \rightarrow f} = \frac{\hbar^2}{2M} \int_V d^3r (\psi_0(\mathbf{r})^* \Delta \psi_{tot}(\mathbf{r}) - \psi_{tot}(\mathbf{r}) \Delta \psi_0(\mathbf{r})^*) \quad (\text{C.6})$$

Es sei hier noch mal darauf hingewiesen, dass das Volumen V , wie in Abbildung C.2 bereits angedeutet, den Ort der Spitze \mathbf{r}' enthalten muss. Der exakte Verlauf der Oberfläche ∂V ist für die Berechnung des Integrals $M_{0 \rightarrow f}$ nicht wichtig. Unter Verwendung der Gleichungen (C.1) und (C.4) kann man das Bardeensche Tunnelmatrixelement vereinfachen zu:

$$M_{0 \rightarrow f} = \int_V d^3r \psi_{tot}(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^* = \int_V d^3r \phi_f(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^* \quad (\text{C.7})$$

Es verbleibt, mit Hilfe von Gleichung (C.2) den Gesamtstrom $J(\mathbf{r}'; E)$ des Systems zu bestimmen. Dazu müssen wir über alle möglichen Endzustände summieren (sowohl des diskreten, als auch des kontinuierlichen Spektrums).

$$\begin{aligned}
 J(\mathbf{r}'; E) &= \frac{2\pi}{\hbar} \left[\sum_{\nu} |M_{0 \rightarrow \nu}|^2 \delta(E - E_{\nu}) + \int d\mathcal{E} |M_{0 \rightarrow \mathcal{E}}|^2 \delta(E - \mathcal{E}) \right] = \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} \left[\sum_{\nu} \int d^3r \phi_f^{(\nu)}(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^* \int d^3\tilde{r} \phi_f^{(\nu)}(\tilde{\mathbf{r}})^* \sigma(\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}') \delta(E - E_{\nu}) + \right. \\
 &\quad \left. + \int d\mathcal{E} \int d^3r \phi_f^{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^* \int d^3\tilde{r} \phi_f^{\mathcal{E}}(\tilde{\mathbf{r}})^* \sigma(\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}') \delta(E - \mathcal{E}) \right] = \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} \left[\int d^3r \int d^3\tilde{r} \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^* \sigma(\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}') \times \right. \\
 &\quad \left. \times \left(\sum_{\nu} \phi_f^{(\nu)}(\mathbf{r}) \phi_f^{(\nu)}(\tilde{\mathbf{r}})^* \delta(E - E_{\nu}) + \int d\mathcal{E} \phi_f^{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) \phi_f^{\mathcal{E}}(\tilde{\mathbf{r}})^* \delta(E - \mathcal{E}) \right) \right] \quad (\text{C.8})
 \end{aligned}$$

Ein Vergleich der runden Klammer (die für $\mathbf{r} \rightarrow \tilde{\mathbf{r}}$ in die lokale Zustandsdichte (LDOS) der Oberflächenzustände übergeht) mit dem Gleichung (A.25) zeigt, dass dieser Ausdruck gerade dem Imaginärteil der Greenfunktion proportional ist.

$$\sum_{\nu} \phi_f^{(\nu)}(\mathbf{r}) \phi_f^{(\nu)}(\tilde{\mathbf{r}})^* \delta(E - E_{\nu}) + \int d\mathcal{E} \phi_f^{\mathcal{E}}(\mathbf{r}) \phi_f^{\mathcal{E}}(\tilde{\mathbf{r}})^* \delta(E - \mathcal{E}) = -\frac{1}{\pi} \Im m [G(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}}; E)] \quad (\text{C.9})$$

Dies in Gleichung (C.8) eingesetzt ergibt für den Gesamtstrom:

$$J(\mathbf{r}'; E) = -\frac{2}{\hbar} \int d^3r \int d^3\tilde{r} \Im m [\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \tilde{\mathbf{r}}; E) \sigma(\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}')] \quad (\text{C.10})$$

Vergleichen wir nun den aus dem Transfer-Hamiltonian-Formalismus gewonnenen Strom (C.10) mit dem aus der Theorie der Quelle gefolgerten Strom (2.14), so sehen wir, dass diese beiden Ströme gleich sind. Man kann diesen Zusammenhang auch mit Hilfe der Operator-Theorie formal herleiten. (Der interessierte Leser sei auf [Bra99] verwiesen.) Im Grenzfall einer punktförmigen s -Spitze, nämlich $\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, erhalten wir für den Gesamtstrom:

$$J(\mathbf{r}'; E) = -\frac{2}{\hbar} \Im m [G(\mathbf{r}', \mathbf{r}'; E)] = \frac{2\pi}{\hbar} n(\mathbf{r}'; E) \quad (\text{C.11})$$

wobei $n(\mathbf{r}'; E)$ die lokale Zustandsdichte der Oberfläche am Ort der Spitze darstellt. Der Zusammenhang zwischen lokaler Zustandsdichte (LDOS) $n(\mathbf{r}'; E)$ und dem Imaginärteil der Greenfunktion wurde bereits in Anhang A in Gleichung (A.26) gezeigt und kann auch in [BRK97, Eco83] nachgelesen werden. Dieses Ergebnis haben wir bereits in Kapitel 2.3.1 in Gleichung (2.17) für eine s -Quelle festgehalten.

Bei den bisherigen Berechnungen haben wir die Temperatur und die statistischen Besetzungsfaktoren vernachlässigt. Ferner haben wir, wie oben bereits erwähnt, nur das Tunneln von der Spitze in die Oberfläche betrachtet. Den Fall des Tunnelns von der Oberfläche zur Spitze wird durch geeignete statistische Faktoren berücksichtigt.

Unsere Vorgehensweise ist analog zu der in Kapitel 4.2. Wenn der Unterschied der Fermi-Energien gerade der angelegten Spannung entspricht, wird der Unterschied in den Besetzungszahlen durch die Fermi-Dirac-Statistik $f(E - E_F; T)$ (4.7) (Siehe Abbildung 4.2 auf Seite 31) beschrieben. Den Gesamtstrom erhalten wir durch Integration über die Differenz der beiden mit der Fermi-Verteilung gewichteten Einzelströme $J(\mathbf{r}; E)$, nämlich dem Strom von Spitze zu Oberfläche und umgekehrt. Nach Gleichung (4.8) ist der Strom deswegen gegeben durch

$$J(\mathbf{r}') = -e \int dE \left[f(E - E_F, T) - f(E - (E_F + eV), T) \right] J(\mathbf{r}'; E)$$

C.2 Vergleich der Ansätze

In diesem Abschnitt wollen wir kurz die wesentlichen Unterschiede zwischen unserer Theorie der Quelle und dem *Standardmodell für das STM* von Tersoff und Hamann [TH83, TH85] beleuchten. Der Formalismus der Quelle basiert auf einer Beschreibung, die das Potential als Grundlage nimmt, während in der Tersoff-Hamann-Theorie die Beschreibung mittels Wellenfunktionen erfolgt. Dies ist ein bedeutender Vorteil des Quellmodells, da Wellenfunktionen deutlich schwerer zugänglich sind als Potentiale. Zum anderen stellt Gleichung (2.14) für $T = 0K$ ein **exaktes** Ergebnis dar, denn die Greenfunktion $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ beschreibt das gesamte System bestehend aus Spitze, Oberfläche und dem Potential zwischen Oberfläche und Spitze. Es wird nicht wie bei der störungstheoretischen Beschreibung angenommen, dass die beiden Systeme so stark entkoppelt sind, dass sie einander nicht beeinflussen. In der Tersoff-Hamann-Theorie geht man weiter von einem Spitzenzustand aus, der keinen Strom führt, d. h. die Stromdichte für $\psi_0(\mathbf{r})$ aus Gleichung (C.5) verschwindet. Der Tunnelstrom kommt nur durch den Überlapp der Wellenfunktionen von Spitze und Oberfläche zustande.

Anhang D

Ballistische Greenfunktionen

Die Berechnung der quantenmechanischen Energie-Greenfunktion in drei Dimensionen ist im allgemeinen sehr kompliziert. Es gibt jedoch zwei Potentiale in der Quantenmechanik, für die die Energie-Greenfunktion in geschlossener Form angegeben werden kann. Dabei handelt es sich um die Greenfunktion für ein Teilchen in einem konstanten Kraftfeld, wie z. B. im konstanten elektrischen Feld, die als Spezialfall die freie Bewegung umfasst. Diese beiden Fälle wollen wir im Folgenden detailliert betrachten. Da wir bereits die Multipol-Greenfunktionen für das freie Teilchen in Kapitel 3.3 zur Bestimmung der Quellstärke einer Multipolquelle verwendet haben und in Kapitel 4.4.2 uns das Verhalten des Tunnelspots am Tunnelausgang für die Greenfunktion zum homogenen elektrischen Feld betrachtet haben, und auch die Unschärferelation am Tunnelausgang ausgewertet haben, wollen wir diese nun explizit bestimmen. Hierzu wollen wir zuerst die freie Greenfunktion, wie schon aus den Standard-Lehrbüchern der Quantenmechanik [Sak94, Sch93] bekannt, nochmals ableiten, um anschliessend die Multipol-Greenfunktionen mit der Partialwellenentwicklung in Verbindung zu bringen. Als weiteres Resultat werden wir das Wigner-Gesetz für die totalen Multipolströme herleiten. Im Anschluss werden wir dann mit Hilfe der Airyschen Differentialgleichung die Greenfunktion für das konstante Kraftfeld bestimmen.

D.1 Multipol-Greenfunktionen für das freie Teilchen

D.1.1 Greenfunktion für das freie Teilchen

Wie in der Quantenmechanik üblich beginnen wir die Analyse des Problems mit der definierenden Gleichung für Energie-Greenfunktionen (2.8) für das freie Teilchen, also für $V(\mathbf{r}) \equiv 0$.

$$(\Delta + k^2)\mathcal{G}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{2M}{\hbar^2}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{D.1})$$

wobei $k^2 = 2ME/\hbar^2$ ist. Da die Greenfunktion für das freie Teilchen translationsinvariant ist, ist die Greenfunktion nur von der Differenz der Orte \mathbf{r} und \mathbf{r}' abhängig, und wir führen daher als Abkürzung $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ ein. Wir führen nun eine Fourier Transformation der Greenfunktion $G^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$ durch und erhalten somit die Energie Greenfunktion im Impulsraum $G^{(\text{free})}(\mathbf{p}; E)$:

$$G^{(\text{free})}(\mathbf{p}; E) = \int d^3R e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} G^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \quad (\text{D.2})$$

Führt man dann die Fourier Transformation in Gleichung (D.1) durch und löst nach $G^{(\text{free})}(\mathbf{p}; E)$ auf so erhält man:

$$G^{(\text{free})}(\mathbf{p}; E) = \frac{2M}{\hbar^2} \frac{1}{k^2 - p^2 + i\eta} \quad (\text{D.3})$$

wobei η ein kleiner positiver Parameter ist, den wir schliesslich gegen $\eta \rightarrow 0^+$ gehen lassen. Dieser Parameter stellt uns sicher, dass wir als Randbedingung die retardierte Lösung des Problems erhalten. (Wenn wir η negativ wählen würden, bekämen wir die avancierte Lösung des Problems.) Führt man nun die Fourier-Rücktransformation durch, so erhält man mit Hilfe von Gleichung (D.3) die Green Funktion für das freie Teilchen:

$$G^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{M}{4\pi^3\hbar^2} \int d^3p \frac{e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}}}{k^2 - p^2 + i\eta} = -\frac{M}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp\{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{D.4})$$

D.1.2 Ableitung der freien Multipol-Greenfunktionen

Nun wollen wir dieses Resultat auf Multipolquellen erweitern. Die Multipol-Greenfunktion für das freie Teilchen erhalten wir mit Hilfe der sphärischen Tensorableitung der Greenfunktion nach der Variable \mathbf{r}' , wie wir dies bereits in Kapitel 2.3.3 vorgestellt haben. Nach Gleichung (2.30) ist die Multipol-Greenfunktion gegeben durch:

$$G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') G^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \quad (\text{D.5})$$

Nun wiederholen wir die oben dargestellte Berechnung für die Greenfunktion des freien Teilchens, aber nun für Multipol-Quellen. In der Impulsdarstellung (D.3) wird der Differentialoperator $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ zu einem harmonischen Polynom in p . Damit erhalten wir die Multipol-Greenfunktion in Impulsdarstellung in folgender Form:

$$G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{p}; E) = \frac{2M}{\hbar^2} \frac{(-ip)^l Y_{lm}(\hat{p})}{k^2 - p^2 + i\eta} \quad (\text{D.6})$$

Hier steht \hat{p} für die Richtung des Vektors \mathbf{p} , also für $\mathbf{p}/|\mathbf{p}|$. Durchführen der Fourier-Rücktransformation analog zu Gleichung (D.4) liefert die Integraldarstellung der Multipol-Greenfunktion:

$$G_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{(-i)^l M}{4\pi^3\hbar^2} \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} \frac{p^l Y_{lm}(\hat{p})}{k^2 - p^2 + i\eta} \quad (\text{D.7})$$

Zur Auswertung dieses Integrals bedienen wir uns der Entwicklung:

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(pR) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{p}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}), \quad (\text{D.8})$$

die sich aus der Entwicklung von $\exp\{ipR \cos \vartheta\}$ und dem Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen zusammensetzt. Nach [AS72] S. 440 gilt:

$$e^{ipR \cos \vartheta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{il\pi/2} j_l(pR) P_l(\cos \vartheta) \quad (\text{D.9})$$

$P_l(\cos \vartheta)$ heisst Legendre Funktion und genügt der Differentialgleichung (siehe [AS72] S. 332):

$$(1-z^2) \frac{d^2 P_l(z)}{dz^2} - 2z \frac{dP_l(z)}{dz} + l(l+1) P_l(z) = 0 \quad (\text{D.10})$$

Berücksichtigt man ferner das Additionstheorem für Kugelflächenfunktionen [Jac75], S. 101:

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{p}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \vartheta) \quad (\text{D.11})$$

wobei ϑ der Winkel zwischen \mathbf{p} und \mathbf{R} ist und über das Skalarprodukt $\mathbf{p} \cdot \mathbf{R} = pR \cos \vartheta$ definiert ist. So können wir die Reihenentwicklung von $\exp\{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}\}$ (D.9) in der Form:

$$e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} i^L j_L(pR) \sum_{M=-L}^L Y_{LM}^*(\hat{\mathbf{p}}) Y_{LM}(\hat{\mathbf{R}}) \quad (\text{D.12})$$

angeben. $j_L(pR)$ ist dabei die sphärische Besselfunktion der Ordnung L . Wir setzen nun die Reihenentwicklung (D.12) in (D.7) ein, führen die Winkelintegration in Kugelkoordinaten durch und erhalten:

$$\mathbf{G}_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{M}{\pi^2 \hbar^2} Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) \int_0^{\infty} dp \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{k^2 - p^2 + i\eta} \quad (\text{D.13})$$

Wir werten das verbleibende Integral mit Hilfe des Residuensatzes aus. Dazu schreiben wir die reguläre Besselfunktion als Linearkombination von Hankelfunktionen [Mes64] wie folgt um:

$$j_l(z) = \frac{1}{2i} \left(h_l^{(+)}(z) - h_l^{(-)}(z) \right) \quad (\text{D.14})$$

Die Hankelfunktionen haben folgende Paritätsbeziehung:

$$h_l^{(\pm)}(-z) = (-1)^{l+1} h_l^{(\mp)}(z) \quad (\text{D.15})$$

Damit können wir den Integranden von (D.13) in eine gerade Funktion in p umschreiben und die Integration auf das Intervall $(-\infty, \infty)$ erweitern. Wir erhalten damit das Integral in einer Form, die für die Anwendung des Residuensatzes geeignet ist:

$$\int_0^{\infty} dp \frac{p^{l+2} j_l(pR)}{k^2 - p^2 + i\eta} = \frac{1}{4i} \int_{-\infty}^{\infty} dp p^{l+2} \frac{h_l^{(+)}(pR) - h_l^{(-)}(pR)}{k^2 - p^2 + i\eta} \quad (\text{D.16})$$

Auf Grund des asymptotischen Verhaltens der Hankelfunktionen (siehe [Mes64]):

$$h_l^{(\pm)}(z) \xrightarrow{|z| \rightarrow \infty} \frac{1}{z} \exp\{\pm i(z - l\pi/2)\} \quad (\text{D.17})$$

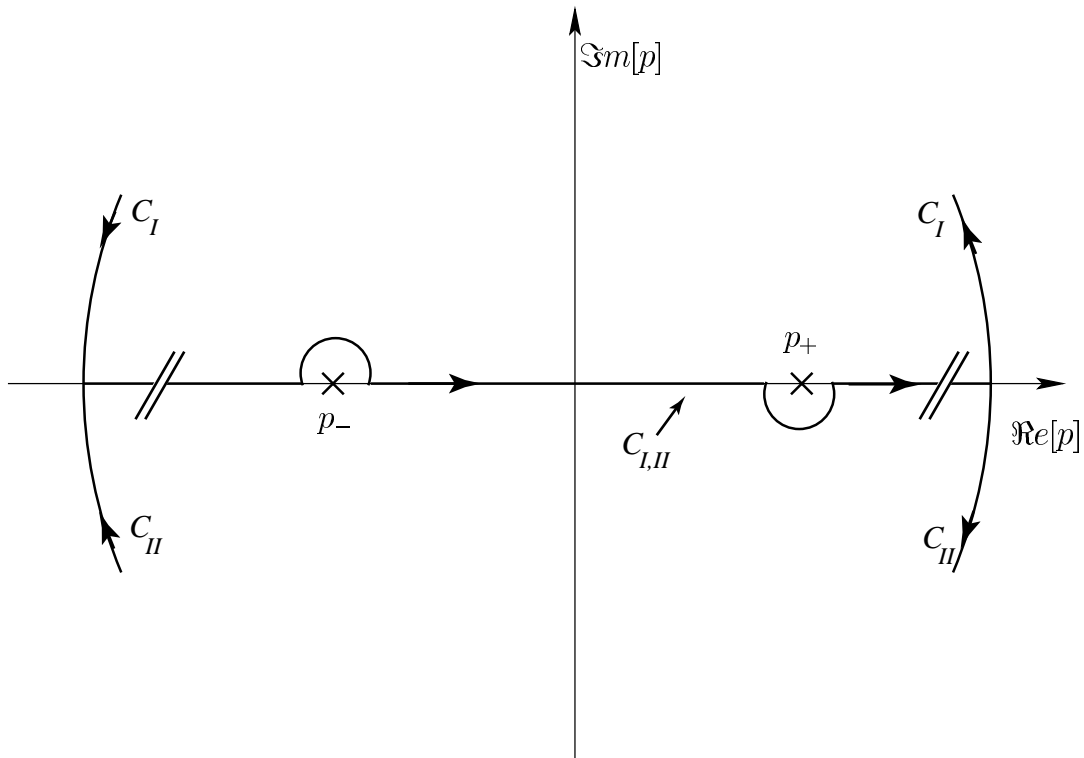


Abbildung D.1: Darstellung des Integrationsweges zur Auswertung des Residuenintegrals (D.16). Die Pole p_{\pm} sind bei den beiden Integrationswegen C_I und C_{II} ausgespart, die jeweils den Integrationspfad in der oberen bzw. unteren komplexen Halbebene schliessen.

kann man den komplexen Integrationsweg, wie in Abbildung D.1.2 dargestellt, im unendlichen schliessen, ohne dass dieser einen Beitrag zum Linienintegral liefert. Die Pole

des Integranden sind bei $p_{\pm} = \pm(k + i\eta)$ und wir erhalten für ihre Residuen:

$$\begin{aligned} \text{res}(p_+) &= -\frac{1}{2}k^{l+1}h_l^{(+)}(kR) \\ \text{res}(p_-) &= \frac{1}{2}(-k)^{l+1}h_l^{(-)}(-kR) = \frac{1}{2}k^{l+1}h_l^{(+)}(kR) \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

Damit erhalten wir für das Integral:

$$\int_0^{\infty} dp \frac{p^{l+2}j_l(pR)}{k^2 - p^2 + i\eta} = -\frac{\pi}{2}k^{l+1}h_l^{(+)}(kR) \quad (\text{D.19})$$

In Gleichung (D.13) eingesetzt, liefert dies die Multipol-Greenfunktion für das freie Teilchen:

$$\mathbf{G}_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{M}{2\pi\hbar^2}k^{l+1}Y_{lm}(\hat{R})h_l^{(+)}(kR) \quad (\text{D.20})$$

D.1.3 Das Wigner-Gesetz

Abschliessend wollen wir noch den Gesamtstrom $J_{lm}(E)$ für eine Multipolquelle im feldfreien Fall bestimmen. Da das Problem kugelsymmetrisch ist, wird das Ergebnis nur von der Quantenzahl l abhängen, nicht jedoch von m .

Wie wir bereits im Kapitel 2 gezeigt haben, ist der Gesamtstrom, der aus einer Multipolquelle $\delta_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ emittiert wird, nach Gleichung (2.37) gegeben als:

$$J_{lm}^{(\text{free})}(E) = -\frac{2}{\hbar} \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m \left[\mathcal{Y}_{lm}^*(\nabla) \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \mathbf{G}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \right] \quad (\text{D.21})$$

Um den Gesamtstrom in geschlossener Form darstellen zu können, verwenden wir als Ausgangspunkt den zeitabhängigen Propagator $K^{(\text{free})}(\mathbf{q}, t; \mathbf{q}', t')$ im Impulsraum, der wie folgt definiert ist:

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2 q^2}{2M} \right\} K^{(\text{free})}(\mathbf{q}, t; \mathbf{q}', t') = i\hbar \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \delta(t - t') \quad (\text{D.22})$$

Damit erhalten wir für den retardierten Propagator, also für $t > t'$:

$$K^{(\text{free})}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; T) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \exp \left\{ -\frac{i\hbar q^2 T}{2M} \right\} \quad (\text{D.23})$$

wobei wir die Zeitdifferenz $T = t - t'$ als Abkürzung eingeführt haben. Für $T < 0$, d. h. für $t < t'$, gilt $K^{(\text{free})}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; T) \equiv 0$. Um die Energie-Greenfunktion zu erhalten müssen wir eine Fourier-Transformation des zeitabhängigen Propagators sowohl in der Zeit als auch für die Impulse \mathbf{q} und \mathbf{q}' durchführen:

$$\mathbf{G}_{lm}^{(\text{free})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{i}{(2\pi)^3 \hbar} \int_0^{\infty} dT e^{iET/\hbar} \int d^3q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \int d^3q' e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}'} K^{(\text{free})}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; T) \quad (\text{D.24})$$

Wir setzen nun diese Greenfunktion (D.24) in die Beziehung für den Gesamtstrom (D.21) ein und beachten folgende Beziehung:

$$\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}'} = (-iq')^l Y_{lm}(\hat{q}')e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}'} \quad (\text{D.25})$$

Wie man erkennen kann, sind die ebenen Wellen hier Eigenfunktionen zum Operator $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$. Schliesslich erhalten wir für den Gesamtstrom $J_{lm}(E)$ aus Gleichung (D.21) in Integraldarstellung:

$$J_{lm}^{(\text{free})}(E) = \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \Im m \left[\frac{i}{4\pi^3 \hbar^2} \int_0^\infty dT e^{iET/\hbar} \int d^3q e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} q^{2l} Y_{lm}^*(\hat{q}) Y_{lm}(\hat{q}) e^{-i\hbar q^2 T/2M} \right] \quad (\text{D.26})$$

Die Grenzwertbildung $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ vereinfacht den Integranden, der Winkelanteil der \mathbf{q} -Integration ist dann trivial. Es bleiben schliesslich nur noch die Integration über den Betrag von \mathbf{q} und die Integration über die Zeit T , die wir mit Hilfe der Einführung eine kleinen komplexen Parameters $i\eta$ und unter Verwendung der Beziehung $E = \hbar^2 k^2/2M$ ausführen können.

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dT \exp\left\{ \frac{\hbar^2(k^2 - q^2 + i\eta)T}{2M} \right\} &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2iM}{\hbar(k^2 - q^2 + i\eta)} = \\ &= \frac{2iM}{\hbar} \left[\mathcal{P}\left(\frac{1}{k^2 + q^2}\right) - \frac{i\pi}{2q} \delta(k - q) \right] \end{aligned} \quad (\text{D.27})$$

Wir haben bei der Durchführung der Grenzwertbildung $\eta \rightarrow 0^+$ die wohlbekannt Relation [Mat76]

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{k^2 - q^2 + i\eta} = \mathcal{P}\left(\frac{1}{k^2 - q^2}\right) - i\pi\delta(k^2 - q^2) \quad (\text{D.28})$$

verwendet, wobei $\mathcal{P}(\dots)$ den Cauchyschen Hauptwert der q -Integration darstellt. Da das Hauptwertintegral reell ist, liefert es keinen Beitrag zum Gesamtstrom, und wir erhalten schliesslich für den Gesamtstrom der Multipolquelle $J_{lm}^{(\text{free})}(E)$:

$$J_{lm}^{(\text{free})}(E) = \Im m \left[\frac{1}{4\pi^3 \hbar^2} \int_0^\infty dq q^2 \frac{\pi M}{\hbar q} \delta(k - q) q^{2l} \right] \quad (\text{D.29})$$

Nach der Durchführung der trivialen Integration folgt für den Gesamtstrom für eine Multipolquelle mit der Quellstärke $C_{lm} = 1$:

$$J_{lm}^{(\text{free})}(E) = \frac{M}{4\pi^2 \hbar^3} k^{2l+1} \quad (\text{D.30})$$

Dieses Ergebnis ist aus der Streutheorie als Wigner-Gesetz [Wig48] bekannt. Wigner untersuchte den gesamten Reaktionsquerschnitt an der Schwelle und erhielt eine $E^{l+1/2}$ -Abhängigkeit.

D.2 Greenfunktionen im homogenen Kraftfeld

Wir werden die Energie-Greenfunktion für das konstante elektrische Feld mittels des Volkov–Propagators [Vol35] bestimmen. Im Abschnitt D.2.1 werden lokale Eichtransformationen für das elektromagnetische Feld betrachtet. Der Einfluß einer solchen Eichtransformation auf die quantenmechanische Wellenfunktion wird in Abschnitt D.2.2 kurz diskutiert. Anschließend wollen wir mit den gewonnenen Ergebnissen den Volkov–Propagator bestimmen, um die Energie–Greenfunktion für das konstante elektrische Feld zu berechnen.

Im zweiten Teil dieses Abschnitts werden wir die Multipol-Greenfunktionen für das homogene Feld angeben. Diese haben wir zur Analyse der Greenfunktionen für verschiedene Spitzenorbitale in Kapitel 4.4.2 verwendet, um das Verhalten der Greenfunktion am Tunnelausgang zu untersuchen.

D.2.1 Eichtransformationen für das elektromagnetische Feld

Wie bereits aus der Elektrodynamik bekannt ist, lassen sich elektrische und magnetische Felder \mathbf{F} und \mathbf{B} als Ableitungen zweier Potentialfelder, dem skalaren Potential ϕ und dem Vektorpotential \mathbf{A} , darstellen. (Eine ausführliche Darstellung ist in [Jac75] zu finden.)

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{D.31})$$

$$\mathbf{F} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\partial_t\mathbf{A} \quad (\text{D.32})$$

Durch die Felder \mathbf{F} und \mathbf{B} werden die Potentiale nicht eindeutig bestimmt. Vielmehr lassen sich Klassen von Potentialen finden, die auf identische Felder führen. Solche Potentiale sind über Eichtransformationen verbunden. Wie man leicht sieht, erfüllen die umgezeichneten Potentiale $\tilde{\phi}(\mathbf{r}, t)$ und $\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$ die Feldgleichungen:

$$\mathbf{A} \longrightarrow \tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{A} + \nabla\chi \quad \phi \longrightarrow \tilde{\phi} = \phi - \frac{1}{c}\partial_t\chi \quad (\text{D.33})$$

Dabei ist $\chi(\mathbf{r}, t)$ ein beliebiges skalares Feld, das sogenannte Eichfeld. Gleichung (D.33) beschreibt eine lokale Eichtransformation. Aufgrund der Eichfreiheit der Potentiale ϕ und \mathbf{A} kann man beispielsweise stets die relativistisch invariante Lorentzbeziehung verwenden:

$$\nabla\mathbf{A} + \frac{1}{c}\partial_t\phi = 0 \quad (\text{D.34})$$

Ebenso ist es möglich, das skalare Potential ϕ durch Eichung zu eliminieren. Dazu setzt man:

$$\phi = \frac{1}{c}\partial_t\chi \quad (\text{D.35})$$

Dieses als Strahlungseichung bekannte Bild werden wir im Folgenden verwenden.

D.2.2 Eichtransformation der Wellenfunktion

Bei einer Eichtransformation der Felder \mathbf{A} und ϕ ändert sich auch die quantenmechanische Wellenfunktion ψ des Systems. Um die zugehörige Eichtransformation zu bestimmen, betrachten wir die Schrödingergleichung für das elektromagnetische Feld:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D.36})$$

Da sich durch die Eichtransformation keine beobachtbaren Eigenschaften der Wellenfunktion ändern dürfen, liegt es nahe, daß das Eichfeld nur die Phase der Wellenfunktion beeinflußt. Wir betrachten daher den Einfluß eines Phasenfaktors $e^{if(\mathbf{r}, t)}$ auf die Schrödingergleichung. Unter Verwendung der Identität:

$$e^{if(u)} \partial_u = \left(\partial_u - i \partial_u f(u) \right) e^{if(u)} \quad (\text{D.37})$$

erhält man:

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) - \hbar \nabla f(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\phi(\mathbf{r}, t) \right] e^{if(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t) = \\ = i\hbar \left(\partial_t - i \partial_t f(\mathbf{r}, t) \right) e^{if(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (\text{D.38})$$

Identifizieren wir $f(\mathbf{r}, t)$ mit $e\chi(\mathbf{r}, t)/\hbar c$, so sehen wir, daß sich die Wellenfunktion transformiert wie:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \exp \left\{ \frac{ie}{\hbar c} \chi(\mathbf{r}, t) \right\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D.39})$$

Diese Wellenfunktion erfüllt die transformierte Schrödingergleichung:

$$\left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + e\tilde{\phi}(\mathbf{r}, t) \right] \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = i\hbar \partial_t \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D.40})$$

wobei $\tilde{\mathbf{A}}$ und $\tilde{\phi}$ durch (D.33) gegeben sind.

D.2.3 Propagator und Energie-Greenfunktion

Nach den geleisteten Vorarbeiten können wir den Volkov–Propagator und die Energie-Greenfunktion des konstanten elektrischen Feldes bestimmen. Der Propagator wurde zuerst von Kennard 1927 angegeben [Ken27]. Im Folgenden wird die Herleitung der Energie-Greenfunktion wie in [Bra99] durchgeführt. Zunächst wollen wir den Propagator bestimmen. Die Schrödingergleichung eines Elektrons im konstanten Feld lautet:

$$i\hbar \partial_t \psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + e r \mathbf{F} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D.41})$$

Wir wollen erreichen, daß $\phi = -\mathbf{r}\mathbf{F}$ nach $\tilde{\phi} \equiv 0$ transformiert wird. Dazu bedienen wir uns der Strahlungseichung (D.35). Damit erhalten wir für das Eichfeld χ und das Vektorpotential $\tilde{\mathbf{A}}$:

$$\chi = -c\mathbf{r}\mathbf{F}t \quad \Longrightarrow \quad \tilde{\mathbf{A}} = -c\mathbf{F}t \quad (\text{D.42})$$

Die zugehörige transformierte Wellenfunktion lautet (D.39):

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \exp\left\{-\frac{iet}{\hbar}\mathbf{r}\mathbf{F}\right\} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D.43})$$

Sie löst die Schrödingergleichung:

$$i\hbar\partial_t\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - e\mathbf{F}t\right)^2 \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{D.44})$$

Diese partielle Differentialgleichung enthält die Ortsvariablen nicht mehr explizit. Sie läßt sich daher mittels Fouriertransformation in den Impulsraum vereinfachen. Zu lösen ist dann nur noch eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit:

$$i\hbar\partial_t\tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) = \frac{\pi^2(t)}{2m} \tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) \quad (\text{D.45})$$

Dabei ist $\pi = \mathbf{p} + e\tilde{\mathbf{A}}/c = \mathbf{p} - e\mathbf{F}t$ der kinematische Impuls. Diese Differentialgleichung können wir leicht durch Trennung der Variablen lösen.

$$\tilde{\psi}(\mathbf{p}, t) = \tilde{\psi}(\mathbf{p}, 0) \exp\left\{-\frac{it}{2m\hbar} \left(\mathbf{p}^2 - e\mathbf{p}\mathbf{F}t + \frac{e^2}{3}\mathbf{F}^2t^2\right)\right\} \quad (\text{D.46})$$

Diese Gleichung fourierrücktransformiert gibt uns die Wellenfunktion im d -dimensionalen Ortsraum.

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \int d^d p \, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \exp\left\{-\frac{it}{2m\hbar} \left(\mathbf{p}^2 - e\mathbf{p}\cdot\mathbf{F}t + \frac{e^2}{3}\mathbf{F}^2t^2\right)\right\} \times \\ \times \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^d \int d^d r' \, \tilde{\psi}(\mathbf{r}', 0) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{D.47})$$

Nach dem Satz von Fubini können die beiden Integrationen vertauscht werden:

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^d \int d^d r' \, \tilde{\psi}(\mathbf{r}', 0) \times \\ \times \int d^d p \, e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \exp\left\{-\frac{it}{2m\hbar} \left(\mathbf{p}^2 - e\mathbf{p}\cdot\mathbf{F}t + \frac{e^2}{3}\mathbf{F}^2t^2\right)\right\} \end{aligned} \quad (\text{D.48})$$

Nach quadratischer Ergänzung haben wir ein Integral von Gaußscher Form zu lösen. Wie man einem Standardlehrbuch der Funktionentheorie entnehmen kann, führt die Lösung dieses komplexen Gaußintegrals wieder auf eine Gaußfunktion. Damit ist dann $\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)$:

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{d/2} \int d^d r' \tilde{\psi}(\mathbf{r}', 0) \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2t} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 + \frac{et}{2} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \frac{e^2 \mathbf{F}^2 t^3}{24m} \right) \right\} \quad (\text{D.49})$$

Rücktransformation auf die ursprüngliche Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ (D.43) und Vergleich mit dem Faltungsintegral für die Zeitentwicklung der Wellenfunktion (siehe [Fey49], Abschnitt “Green’s Function Treatment of Schrödinger’s Equation”) führt auf den Propagator $K_d(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0)$ für das konstante elektrische Feld in d Dimensionen. Es gilt:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int d^d r' \psi(\mathbf{r}', 0) K_d(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0) \quad (\text{D.50})$$

mit:

$$K_d(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{d/2} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2t} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 - \frac{et}{2} \mathbf{F} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}') - \frac{e^2 \mathbf{F}^2 t^3}{24m} \right) \right\} \quad (\text{D.51})$$

Man beachte, daß im Exponenten die klassische Wirkung der Bewegung im konstanten elektrischen Feld auftritt (Siehe [Kle94]). Man sieht sehr leicht, daß nur der Vorfaktor des Propagators sich mit der Dimension d ändert. Die Herleitung des Propagators für ein zeitabhängiges, aber räumlich konstantes elektrisches Feld erfolgt analog. Er wird z. B. in [BMC89] angegeben.

Wir benötigen allerdings für unsere Betrachtungen die Energie-Greenfunktion, die im wesentlichen die Fouriertransformierte des Propagators ist (siehe [BD66]):

$$G_d^{(ret)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} K_d(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', 0) \quad (\text{D.52})$$

Die Tatsache, daß nur der Vorfaktor des Propagators von der Dimension abhängt, führt uns auf eine Differentialgleichung, die die Greensfunktionen zur Dimension d mit der zur Dimension $d + 2$ verbindet. Partielle Ableitung von (D.52) nach der unabhängigen Variablen $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ führt uns auf:

$$\partial_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} G_d^{(ret)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = -2\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| G_{d+2}^{(ret)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) \quad (\text{D.53})$$

Damit können wir die Greenfunktion des konstanten elektrischen Feldes in drei Dimensionen aus der eindimensionalen Greenfunktion bestimmen. Diese werden wir im Folgenden nach Anhang A.3 berechnen. Dazu müssen wir zunächst die Eigenfunktionen für ein lineares Potential eFx ermitteln. Die zugehörige Schrödingergleichung lautet:

$$\left[E + \frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 - eFx \right] \psi(x) = 0 \quad (\text{D.54})$$

Wir führen eine neue Variable $z = 2ax + b$ ein, wobei die Parameter a und b gegeben sind durch:

$$a := \left(\frac{meF}{4\hbar^2} \right)^{1/3}, \quad b := -\frac{mE}{2\hbar^2 a^2}$$

Durch diese Substitution wird die Gleichung (D.54) auf die Airysche Differentialgleichung [AS72] 10.4.1 zurückgeführt, die die linear unabhängigen Lösungen $Ai(z)$ und $Bi(z)$ besitzt. Mit diesen Lösungen wollen wir die Energie-Greenfunktion nach der in Anhang A.3 vorgestellten Methode bestimmen. Wir benötigen also für $z \rightarrow \infty$ eine exponentiell abfallende Lösung, während für $z \rightarrow -\infty$ eine auslaufende Welle gesucht wird.

Wie den Abbildungen D.2 zu entnehmen ist, stellt die Funktion $Ai(z)$ die evaneszente Lösung dar.

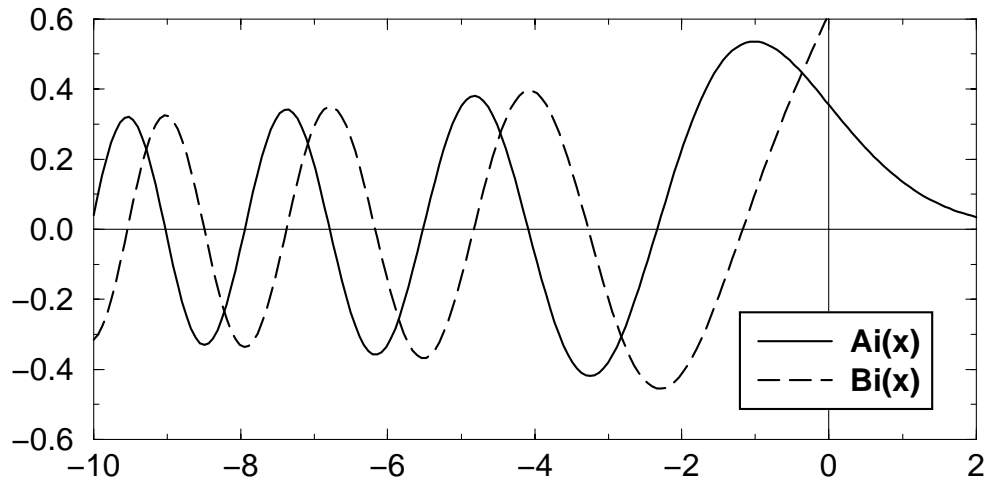


Abbildung D.2: $Bi(z)$ und $Ai(z)$ für $z \in [-10, 2]$.

Die auslaufende Welle (Hankelsche Funktion) lässt sich als Linearkombination von $Ai(z)$ und $Bi(z)$ darstellen. Dazu betrachten wir zunächst die asymptotischen Entwicklungen beider Funktionen für $z \rightarrow -\infty$. Nach [AS72] 10.4.61 bzw. 10.4.63 gilt:

$$Ai(-z) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} \sin\left(\zeta + \frac{\pi}{4}\right) \quad (D.55)$$

$$Bi(-z) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{-1/4} \cos\left(\zeta + \frac{\pi}{4}\right) \quad (D.56)$$

wobei $\zeta = 2z^{3/2}/3$ ist. Offensichtlich ist die auslaufende Welle gegeben durch:

$$Ci(z) = Bi(z) + iAi(z) \quad (D.57)$$

Mit $u = 2ax + b$ und $v = 2ay + b$ können wir die Greenfunktion aus beiden Lösungen zusammensetzen.

$$\mathbf{G}^{(\text{ret})}(u, v; E) = \begin{cases} \lambda \text{Ci}(v) \text{Ai}(u) & \text{für } u > v \\ \lambda \text{Ci}(u) \text{Ai}(v) & \text{für } u < v \end{cases} \quad (\text{D.58})$$

Wie in Anhang A.3 bereits gezeigt, können wir den Parameter λ über den Sprung der Ableitung der Greenfunktion bestimmen. Dies führt auf folgende einheitliche Darstellung:

$$\mathbf{G}^{(\text{ret})}(u, v; E) = -\frac{m\pi}{a\hbar^2} \text{Ai}\left(\frac{u+v+|u-v|}{2}\right) \text{Ci}\left(\frac{u+v-|u-v|}{2}\right) \quad (\text{D.59})$$

Wir führen jetzt wieder die ursprünglichen Koordinaten x und y ein. Damit erhalten wir die eindimensionale Greenfunktion für ein lineares Potential in folgender Form:

$$\mathbf{G}^{(\text{ret})}(x, y; E) = -\frac{m\pi}{a\hbar^2} \text{Ai}(a(x+y+|x-y|)+b) \text{Ci}(a(x+y-|x-y|)+b) \quad (\text{D.60})$$

Mit der Differentialgleichung (D.53) können wir nun die dreidimensionale Greenfunktion für das lineare Potential bestimmen. Dazu differenzieren wir den Ausdruck formal nach dem Relativabstand $|x-y|$ und ersetzen x und y durch die dreidimensionalen Größen \mathbf{r} und \mathbf{r}' :

$$\mathbf{G}_{(3)}^{(\text{ret})}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{m}{2\hbar^2} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[\text{Ai}'(a_-) \text{Ci}(a_+) - \text{Ai}(a_-) \text{Ci}'(a_+) \right] \quad (\text{D.61})$$

Die beiden Größen a_{\pm} sind dabei gegeben durch:

$$a_{\mp} = \left(\frac{m}{4\hbar^2 e^2 F^2} \right)^{1/3} \left[e\mathbf{F} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}') \pm eF|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - 2E \right] \quad (\text{D.62})$$

Ebenso lassen sich die Greensfunktionen des elektrischen Feldes in höheren ungeraden Dimensionen bestimmen.

D.2.4 Multipol-Greenfunktionen für das homogene Kraftfeld

In diesem Abschnitt wollen wir nun die Multipol-Greenfunktionen für das konstante elektrische Feld angeben. Wie wir bereits in Kapitel 2.3.3 gezeigt haben, ist die Multipol-Greenfunktion gegeben durch Gleichung (2.30):

$$\mathbf{G}_{lm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \mathcal{Y}_{lm}(\nabla') \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E)$$

Die Ableitungsoperatoren $\mathcal{Y}_{lm}(\nabla')$ haben wir in Anhang B für $l = 0, 1, 2$ expressis verbis angegeben. Unter Verwendung dieser Ableitungsoperatoren erhalten wir mit den

Abkürzungen

$$\begin{aligned}\beta &= \sqrt[3]{\frac{m}{4\hbar^2 e^2 F^2}}, & \varepsilon &= -2\beta(E_0 + eFz'), \\ \rho &= \beta eF|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, & \zeta &= \beta eF(z - z'), & a_{\pm} &= -\zeta \mp \rho + \varepsilon\end{aligned}$$

die Multipol-Greenfunktionen für das konstante elektrische Feld:

$$\mathbf{G}_{00}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \frac{2\beta^4 (eF)^3}{\rho} [\text{Ai}'(a_-) \text{Ci}(a_+) - \text{Ai}(a_-) \text{Ci}'(a_+)] \quad (\text{D.63})$$

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{10}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \frac{2\sqrt{3}\beta^5 (eF)^4}{\rho^3} \left[(\text{Ai}'(a_-) \text{Ci}(a_+) - \text{Ai}(a_-) \text{Ci}'(a_+))\zeta + \right. \\ &\quad \left. + 2 \text{Ai}'(a_-) \text{Ci}'(a_+) \zeta \rho - \right. \\ &\quad \left. - 2 \text{Ai}(a_-) \text{Ci}(a_+) (\varepsilon \zeta - \zeta^2 + \rho^2) \right] \quad (\text{D.64})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{20}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \frac{\sqrt{5}\beta^6 (eF)^5}{\rho^5} \left[-6 \text{Ai}(a_-) \text{Ci}(a_+) (\varepsilon - \zeta) \rho (3\zeta^2 - \rho^2) - \right. \\ &\quad - 6 \text{Ai}'(a_-) \text{Ci}'(a_+) \rho (-3\zeta^2 + \rho^2) + \text{Ai}'(a_-) \text{Ci}(a_+) \times \\ &\quad \times (-12\zeta^3 \rho^2 + 12\zeta \rho^4 + 3\zeta^2 (3 + 4\varepsilon \rho^2 - 2\rho^3) + \\ &\quad + \rho^2 (-3 - 4\varepsilon \rho^2 + 6\rho^3)) + \text{Ai}(a_-) \text{Ci}'(a_+) \times \\ &\quad \times (12\zeta^3 \rho^2 - 12\zeta \rho^4 - 3\zeta^2 (3 + 4\varepsilon \rho^2 + 2\rho^3) + \\ &\quad \left. + \rho^2 (3 + 4\varepsilon \rho^2 + 6\rho^3)) \right] \quad (\text{D.65})\end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- [AGHKH88] S. Albeverio, F. Gesztesy, R. Høegh-Krohn, and H. Holden, *Solvable Models in Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, New York, 1988.
- [AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [AS72] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications Inc. , New York, 1972.
- [Bar61] J. Bardeen, Tunneling from a Many-Particle Point of View, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [Bay78] B. F. Bayman, A generalization of the spherical harmonic gradient formula, *J. Math. Phys.* **19**, 2558 (1978).
- [BD66] J. D. Bjorken and S. Drell, *Relativistische Quantenmechanik*, Band 98 von *BI-Hochschultaschenbuch*, BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1966.
- [BDD96] C. Blondel, C. Delsart, and F. Dulieu, The photodetachment microscope, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3755 (1996).
- [BMC89] W. Becker, J. K. McIver, and M. Confer, Total multiphoton-ionization rates for a extremely short-ranged potential, *Phys. Rev. A* **40**, 6904 (1989).
- [BR84] G. Binnig and H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Physica B* **127**, 37 (1984).
- [Bra99] C. Bracher, *A Treatise on Quantum Ballistic Motion and its Applications, from Photodetachment to Scanning Tunneling Microscopy*, Dissertation, Technische Universität München, 1999.
- [BRGW83] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [BRK97] C. Bracher, M. Riza, and M. Kleber, Propagator theory of scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **56**, 7704 (1997).

LITERATURVERZEICHNIS

- [BRK98] C. Bracher, M. Riza, and M. Kleber, A simple adsorbate model in STM, *Appl. Phys. A* **66**, S901 (1998).
- [CBB90] S. Ciraci, A. Baratoff, and I. P. Batra, Tip-sample interaction effects in scanning-tunneling and atomic-force microscopy, *Phys. Rev. B* **41**, 2763 (1990).
- [CCS99] S. Corbel, J. Cerda, and P. Sautet, Ab initio calculations of scanning tunneling microscopy images within a scattering formalism, *Phys. Rev. B* **60**, 1989 (1999).
- [CH97] Y. S. Chan and E. J. Heller, Scanning Tunnel Microscopy Surface State Electron Scattering: Two-Tip Results from One-Tip Data, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2570 (1997).
- [Che90a] C. J. Chen, Origin of Atomic Resolution on Metal Surfaces in Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
- [Che90b] C. J. Chen, Tunneling matrix elements in three dimensional space: The derivative rule and sum rule, *Phys. Rev. B* **42**, 8841 (1990).
- [Che93] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [CJA93] C. Chavy, C. Joachim, and A. Altibelli, Interpretation of STM images: C_{60} on the gold (110) surface, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 569 (1993).
- [CLE93] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface, *Science* **262**, 218 (1993).
- [CT89] S. Ciraci and E. Tekman, Theory of transition from the tunneling regime to point contact in scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **40**, 11969 (1989).
- [CvHSS97] J. Cerda, M. A. van Hove, P. Sautet, and M. Salmeron, Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism, *Phys. Rev. B* **56**, 15885 (1997).
- [Dat95] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [DO88] Y. N. Demkov and V. N. Ostrovskii, *Zero-Range Potentials and Their Application in Atomic Physics*, Plenum, New York, 1988.

- [Don00] B. Donner, 3D-Greenfunktionen im Tunnelbereich: Ein Vergleich für verschiedene Potentiale, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2000.
- [Doy93] G. Doyen, The Scattering-Theoretical Approach to the Scanning Tunneling Microscope, in *Scanning Tunneling Microscopy III*, edited by R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt, Band 29 von *Springer Series in Surface Science*, chapter 3, pages 23–50, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [DSOS95] J. C. Dunphy, P. Sautet, D. F. Ogletree, and M. Salmeron, Approach to surface structure determination with the scanning tunneling microscope: multiple-gap imaging and electron-scattering quantum chemistry theory, *Phys. Rev. B* **52**, 11446 (1995).
- [Eco83] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [Edm57] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1957.
- [Eig90] D. M. Eigler, Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope, *Nature* **344**, 524 (1990).
- [Fey49] R. P. Feynman, The Theory of Positrons, *Phys. Rev.* **76**, 749 (1949).
- [FLS65] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman lectures on physics, Quantum Mechanics*, Band 3, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965.
- [Fre94] A. Freudenhammer, Eigenresonance States in the Kronig-Penney Model, *Z. Phys. B* **95**, 461 (1994).
- [FSKW91] H. W. Fink, H. Schmid, H. J. Kreuzer, and A. Wierzbicki, Atomic resolution in lensless low-energy electron holography, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1543 (1991).
- [GB00] A. Gonis and W. H. Buttler, *Multiple Scattering in Solids*, Springer-Verlag, New York, 2000.
- [GR94] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, Academic Press, Inc., Boston, 5. Ausgabe, 1994.
- [Hal52] I. Halperin, *Introduction to the Theory of Distributions*, University of Toronto Press, 1952.

LITERATURVERZEICHNIS

- [HC64] A. Hurwitz and R. Courant, *Funktionentheorie*, Band 3 von *Die Grundlagen der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, Springer Verlag, Berlin, 4. Ausgabe, 1964.
- [HCR⁺87] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen, and R. J. Wilson, Observation of atomic corrugation on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2879 (1987).
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [Hob31] E. W. Hobson, *The Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics*, Cambridge at the University Press, Cambridge, 1931.
- [Jac75] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Son, New York, 1975.
- [KDP80] K. Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [Ken27] E. H. Kennard, Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen, *Z. Physik* **44**, 326 (1927).
- [Kit86] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 6. Ausgabe, 1986.
- [Kit87] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2. Ausgabe, 1987.
- [Kle82] M. Klemm, *Symmetrien von Ornamenten und Kristallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- [Kle94] M. Kleber, Exact solutions for time-dependent phenomena, *Physics Reports* **236** (1994).
- [Kön94] K. Königsberger, *Analysis 2*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [Kor47] J. Korrinaga, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [KP31] R. Kronig and W. Penney, Quantum Mechanics of Electrons in Crystal Lattices, *Proc. Roy. Soc. London* **A130**, 499 (1931).
- [KR54] W. Kohn and N. Rostoker, Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with application to metallic Lithium, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).

-
- [Kra00] T. Kramer, Quantum ballistic motion in uniform electric and magnetic fields, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2000.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham, Self consistent equations including exchange and correlation effects., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [Lan57] R. Landauer, Electrical Transport in Open and Closed Systems, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 217 (1957).
- [Lan87] N. D. Lang, Resistance of a one-atom contact in the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* **36**, 8173 (1987).
- [Lan89] N. D. Lang, Theory of a single-atom point source for electrons, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1499 (1989).
- [Lid97] D. R. Lide, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 78. Ausgabe, 1997.
- [LK70] N. D. Lang and W. Kohn, Theory of Metal Surfaces: Charge-Density and Surface Energy, *Phys. Rev. B* **1**, 4555 (1970).
- [LMH⁺88] A. A. Lucas *et al.*, Scattering-theoretic approach to elastic one-electron tunneling through localized barriers: Application to scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **37**, 10708 (1988).
- [Mat76] R. D. Mattuck, *A Guide To Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*, McGraw-Hill, New York, 1976, Kapitel 3. 5.
- [Mer70] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons, Inc. , 1970.
- [Mes64] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Band II, North-Holland, Amsterdam, 1964.
- [Riz96] M. Riza, Streutheoretische Beschreibung des Rastertunnelmikroskops, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1996.
- [Row78] E. G. P. Rowe, Spherical delta functions and multipole expansions, *J. Math. Phys.* **19**, 1962 (1978).
- [RT67] L. S. Rodberg and R. M. Thaler, *The Quantum Theory of Scattering*, Academic Press, New York, 1967.
- [Sac00] W. Sacks, Tip orbitals and the atomic corrugation of metal surfaces in scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **61**, 7656 (2000).
- [Sak94] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1994.

LITERATURVERZEICHNIS

- [Sau97] P. Sautet, Atomic adsorbate identification with the STM: a theoretical approach, *Surf. Sci.* **374**, 406 (1997).
- [Sch93] F. Schwabl, *Quantenmechanik*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [SJ88] P. Sautet and C. Joachim, Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach, *Phys. Rev. B* **38**, 12238 (1988).
- [SJ91] P. Sautet and C. Joachim, Calculation of the benzene on rhodium STM images, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 23 (1991).
- [SJ92] P. Sautet and C. Joachim, Are electronic interference effects important for STM imaging of substrates and adsorbates? A theoretical analysis, *Ultramicroscopy* **42-44**, 115 (1992).
- [SN91a] W. Sacks and C. Noguera, Beyond Tersoff and Hamann: A generalized expression for the tunneling current, *J. Vac. Sci. & Technol. B* **9**, 488 (1991).
- [SN91b] W. Sacks and C. Noguera, Generalized expression for the tunneling current in scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **43**, 11612 (1991).
- [SOJS94] P. Sautet, H. C. Ogletree, C. Joachim, and M. Salmeron, Imaging a $p(2 \times 2)$ layer of sulfur on Re(0001) with the scanning tunneling microscope: an experimental and theoretical study of the effect of adsorption site and tip structure, *Surf. Sci.* **315**, 127 (1994).
- [Tay72] J. R. Taylor, *Scattering Theory*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972.
- [TC89] E. Tekman and S. Ciraci, Atomic theory of scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **40**, 10286 (1989).
- [TC90] E. Tekman and S. Ciraci, Theory of anomalous corrugation of the Al(111) surface obtained from scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **42**, 1860 (1990).
- [TH83] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory and Application of the Scanning Tunneling Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [TH85] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory of scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [TKIK91] M. Tsukada, K. Kobayashi, N. Isshiki, and H. Kageshima, First principles theory of scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci. Rep.* **13**, 265 (1991).

- [TS89] M. Trott and C. Schnittler, Construction and Application of the Green's Function for Stepwise Constant Potentials, *Phys. Stat. Sol.-B* **152**, 153 (1989).
- [VHCS⁺97] M. A. Van-Hove, J. Cerda, P. Sautet, M. L. Bocquet, and M. Salmeron, Surface structure determination by STM vs. LEED, *Progress in Surface Science* **54**, 315 (1997).
- [Vol35] D. M. Volkov, Über eine Klasse von Lösungen der Dirac Gleichung, *Z. Physik* **94**, 250 (1935).
- [W'91] K. Wódkiewicz, Fermi pseudopotential in arbitrary dimensions, *Phys. Rev. A* **43**, 68 (1991).
- [Wei90] P. Weinberger, *Electron Scattering Theory for Ordered and Disordered Matter*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [Wig48] E. P. Wigner, On the Behavior of Cross Sections near Thresholds, *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948).
- [Win88] J. Wintterlin, *Struktur und Reaktivität einer Metalloberfläche, eine Untersuchung mit dem Rastertunnelmikroskop am System Al(111)/Sauerstoff*, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, 1988.
- [WO62] T.-Y. Wu and T. Ohmura, *Quantum Theory of Scattering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962.
- [WS83] E. J. Weniger and E. O. Steinborn, New representations for the spherical tensor gradient and spherical delta function, *J. Math. Phys.* **24**, 2553 (1983).
- [WWB⁺88] J. Wintterlin *et al.*, Atomic-Resolution Imaging of Closed-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1988).