Magnetischer Dichroismus in der Cr 2p-Photoionisation

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Philippe Wernet
aus Straßburg

Hamburg 2000

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. B. Sonntag Prof. Dr. W. Neuhauser
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. W. Wurth Prof. Dr. G. Materlik
Datum der Disputation:	26. Mai 2000
Sprecher des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Zusammenfassung

Die $2p$-Photoionisation freier Cr Atome wurde mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung untersucht. Es wurden unpolarisierte sowie durch Laserpumpen orientierte bzw. ausgerichtete Cr Atome betrachtet. Das komplexe Cr $2p$-Photoelektronenspektrum der unpolarisierten Atome wurde mit verschiedenen theoretischen Ansätzen verglichen. Dies ermöglichte eine Charakterisierung der ionischen Endzustände. Der starke Einfluß von Satellitenanregungen konnte nachgewiesen werden. Der LMDAD (Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution) der orientierten und der LD (Linear Dichroism) für die ausgerichteten Cr Atome weisen die charakteristischen Dichroismus-Muster auf. Mit einem für die Innerschalenionisation hergeleiteten Modell wurden diese Muster erklärt. Mit einer Hartree-Fock-Rechnung konnte der starke Einfluß der Satellitenlinien beschrieben werden. Informationen über die Dynamik des Cr $2p$-Photoionisationsprozesses konnten aus einem Vergleich der normierten Dichroismus-Größen mit theoretischen Ergebnissen gewonnen werden. Der LMDAD der freien Cr Atome weist große Ähnlichkeit mit dem LMDAD einer dünnen magnetisierten Cr Schicht auf, was die Bedeutung intraatomarer Effekte im magnetischen $2p$-Dichroismus unterstreicht. Dies legt eine Interpretation der Spektren gebundener $3d$-Metallatome unter Berücksichtigung atomarer Multiplettaufspaltungen und Satellitenanregungen im ionischen Endzustand nahe. Die Verwendung von Ein-Elektronen-Modellen erscheint daher unangebracht.

Magnetic dichroism in the Cr 2p photoionization

Abstract

The $2p$ photoionization of free Cr atoms has been investigated by means of photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. In addition to unpolarized atoms, laser-oriented and laser-aligned Cr atoms, prepared by optical pumping, were studied. The comparison of the Cr $2p$ photoelectron spectrum of the unpolarized atoms with different theoretical approaches allowed for a characterization of the final ionic states. The strong influence of satellite emission is shown. The LMDAD (Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution) of the oriented and the LD (Linear Dichroism) of the aligned Cr atoms display the characteristic dichroism patterns. These patterns can be explained within a model developped for innershell ionization. The influence of satellite emission can be described with the aid of Hartree-Fock calculations. From the comparison of the normalized dichroism to theoretical results, information on the Cr $2p$ photoionization dynamics could be extracted. The close similarity of LMDAD in free and bound Cr atoms of a thin magnetized surface layer emphasizes the importance of intraatomic effects in the magnetic $2p$ dichroism. For the interpretation of the spectra of bound $3d$ metal atoms, atomic multiplet structure and satellite emission in the final ionic state have to be taken into account. One-electron models therefore cannot be justified.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Neben den $3d$-Metallen Fe, Co und Ni mit ihren ferromagnetischen Eigenschaften hat Cr in dünnen Schichten und Schichtsystemen große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die magnetischen Eigenschaften von Cr sind besonders interessant, weil sie vom Antiferromagnetismus in metallischer Form („bulk metal“) bis zur ferromagnetischen Ordnung in dünnen Schichten reichen [1, 2, und Referenzen darin]. Zur elementspezifischen und oberflächenempfindlichen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften haben sich verschiedene Methoden der Innerschalen-Spektroskopie durchgesetzt [3, und Referenzen darin]. Dabei wird die Abhängigkeit der Photoabsorptions- und Photoemissionsspektren von der Magnetisierungsrichtung der Proben ausgenutzt. Dieser Effekt wird allgemein als Dichroismus bezeichnet. Baumgarten *et al.* [4] konnten 1990 erstmals in den mit zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung aufgenommenen Fe $2p$-Photoelektronenspektren den Magnetischen Zirkular-Dichroismus (Circular Magnetic Dichroism, CMD) nachweisen. Neben dem CMD hat der Lineare Magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung (Linear Magnetic Dichroism in the Angular Distribution, LMDAD), der bei der Photoionisation magnetischer Proben mit linear polarisierter Strahlung auftritt, eine besondere Bedeutung. Im Photonenenergiebereich der Innerschalen-Anregungen von $3d$-Metallen stehen mit den Undulatormeßplätzen an Synchrotronstrahlungsquellen intensive Photonenquellen mit sehr hohem linearem Polarisationsgrad zur Verfügung.

Zur Interpretation des Dichroismus und damit zur quantitativen Beschreibung der magnetischen Eigenschaften, werden in der Regel Modelle verwendet, die auf atomare Ansätze zurückgehen. Durch den Vergleich des Dichroismus freier Atome mit dem Dichroismus gebundener Atome ist es möglich, den Einfluß intraatomarer Effekte von interatomaren Effekten zu trennen. Dieser Ansatz hat sich bereits als sehr vielversprechend bei der Untersuchung des LMDAD in der Cr $3p$- [5, 6] und in der Eu $4f$-Photoionisation [7, 8] herausgestellt. Die freien Cr und Eu Atome wurden dazu mit Hilfe von Laserstrahlung polarisiert. Der Dichroismus der freien Atome konnte mit den entsprechenden Spektren dünner magnetischer Schichten verglichen werden. Zur Interpretation der Photoelektronenspektren gebundener Eu Atome bzw. allgemein von Atomen der Seltenen Erden werden in der Regel rein atomare Ansätze verwendet. Der Erfolg dieser Ansätze ist auf die starke Lokalisierung der $4f$-Wellenfunktion zurückzuführen. Bei gebundenen Cr Atomen oder allgemeiner bei gebundenen $3d$-Metallatomen ist die Situation komplizierter. Die teilweise Delokalisierung der $3d$-Valenzelektronen in metallischen Systemen erschwert die Interpretation im Rahmen eines atomaren Ansatzes. Die $3p$-Photoelektronenspektren von Cr werden zusätzlich durch die starken $3p$-$3d$-Wechselwirkungen und eine starke Termabhängigkeit der Lebensdauer des $3p$-Innerschalenloches beeinflußt [5, 6].

Für das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum sollte die Situation aufgrund des geringeren Überlapps der Wellenfunktionen des $2p$-Loches und der $3d$-Valenzelektronen einfacher sein und einen ausführlicheren Vergleich der Spektren freier und gebundener Cr Atome erlauben. Dies war eine der Motivationen für diese Arbeit.

Eine weitere Motivation ergab sich aus der Möglichkeit, mit Hilfe der Photoelektronenspektren polarisierter Cr Atome den Cr $2p$-Photoionisationsprozeß zu charakterisieren. Aus den Dichroismus-Spektren polarisierter Atome lassen sich detailierte Aussagen zur Dynamik des Photoinisationsprozesses ableiten [6, 8, 10]. Dazu wurde kürzlich die allgemeine Theorie der

Winkelverteilung für Photoelektronen aus polarisierten Atomen für die LS-Kopplungsnäherung weiterentwickelt [8, 9]. Es bestand die Hoffnung, daß sich für die hier untersuchte Innerschalenionisation, für die die LS-Kopplung keine gute Näherung darstellt, ebenfalls eine leicht zugängliche Formulierung finden läßt. Schließlich stellte schon die Untersuchung des $2p$-Photoelektronenspektrums unpolarisierter Cr Atome eine Herausforderung dar, da keinerlei experimentelle Daten zu $2p$-Photoelektronenspektren freier $3d$-Metallatome zur Verfügung standen.

1 Experimentelle Grundlagen

Experimente mit laser-angeregten bzw. -polarisierten freien Atomen finden seit ca. 15 Jahren in einer Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen von P. Zimmermann (TU Berlin) und von B. Sonntag (Universität Hamburg) statt. Die Messungen zum Dichroismus in der Photoionisation laser-polarisierter Atome [6, 8, 10, 15] fanden bisher am Berliner Elektronen-Speicherring BESSY statt. Dort stand am Strahlrohr TGM6 der Vakuum-Ultra-Violett (VUV) Photonenenergiebereich bis ca. 120 eV zur Verfügung. Da zur Ionisation der Cr $2p$-Schale eine Photonenenergie von über 579.9 eV notwendig ist (nach Untersuchungen der $2p$-Absorption in [19] ist dies die niedrigtse Ionisationsschwelle), wurde das Experiment für diese Arbeit am Strahlrohr BW3 des Hamburger-Synchrotronstrahlungs-Labors (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) aufgebaut. Am Meßplatz BW3 bei HASYLAB können höhere Photonenenergien eingestellt werden als am TGM6 bei BESSY. Aufgrund des geringen Wirkungsquerschittes der Cr $2p$-Photoionisation wurde zusätzlich ein anderes Elektronenspektrometer als in den oben genannten Arbeiten eingesetzt. Der experimentelle Aufbau wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben. Dabei werden im wesentlichen die Veränderungen gegenüber dem bei BESSY verwendeten und bereits ausführlich beschriebenen Aufbau erläutert. Im zweiten Abschnitt wird die Präparation der polarisierten Cr Atome beschrieben.

1.1 Aufbau des Experimentes

Der experimentelle Aufbau umfaßt im wesentlichen ein Laser-System zur Polarisation der Atome und eine Hochvakuum-Experimentierkammer mit Elektronenspektrometer zum Nachweis der Photoelektronen. Abbildung 1 zeigt einen schematischen Überblick des Aufbaus am Strahlrohr BW3 bei HASYLAB. Das Laser-System soll hier nur kurz erläutert werden, da es bereits mehrfach beschrieben wurde [10, 13, 14]. Mit einem Ar-Ionen-Laser mit einer Ausgangsleistung von ca. 4 W im Ultravioletten wurde ein Farstoff-Ringlaser gepumpt. Mit diesem wurde im Dauerstrichbetrieb (cw) die für die Polarisation der Cr Atome benötigte blaue Laserstrahlung erzeugt (Farbstoff Stilben 3). Bei der erforderlichen Wellenlänge von 429,09 nm (siehe nächster Abschnitt) konnten bei einer Bandbreite im Bereich von 1 MHz Ausgangsleistungen von 150-200 mW erreicht werden. Das Laser-System wurde auf einem optischen Tisch auf dem Erdboden unmittelbar vor der Experimentier-Bühne des Meßplatzes BW3 aufgebaut. Der blaue Laserstrahl wurde dann auf direktem Weg und damit schräg auf die Höhe des Synchrotronstrahles und in die Hochvakuum-Experimentierkammer eingespiegelt (Höhendifferenz ca. 1,3 m). Auf dem langen Weg vom optischen Tisch zur Experimentierkammer über die schräg gestellten Spiegel ging der lineare Polarisationsgrad der Laserstrahlung teilweise verloren. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten wurde daher ein Polarisator in den Strahlengang gestellt (siehe Abbildung 1). So konnte bei einer optimierten Ausgangsleistung des Farbstofflasers von 200 mW unmittelbar hinter dem Polarisator zu 100% linear polarisierte Strahlung einer Leistung von ca. 70 mW erzeugt werden. Mit Hilfe eines Fresnel-Rhombus konnte die Polarisationsachse der Laserstrahlung in 1°-Schritten gedreht werden. Zur Erzeugung zirkular polarisierter Laserstrahlung konnte schließlich unmittelbar vor Eintritt der Strahlung in die Experimentierkammer durch ein Quarzglas-Fenster eine $\lambda/4$-Platte in den Strahlengang gestellt werden. Durch Drehen der Polarisationsachse

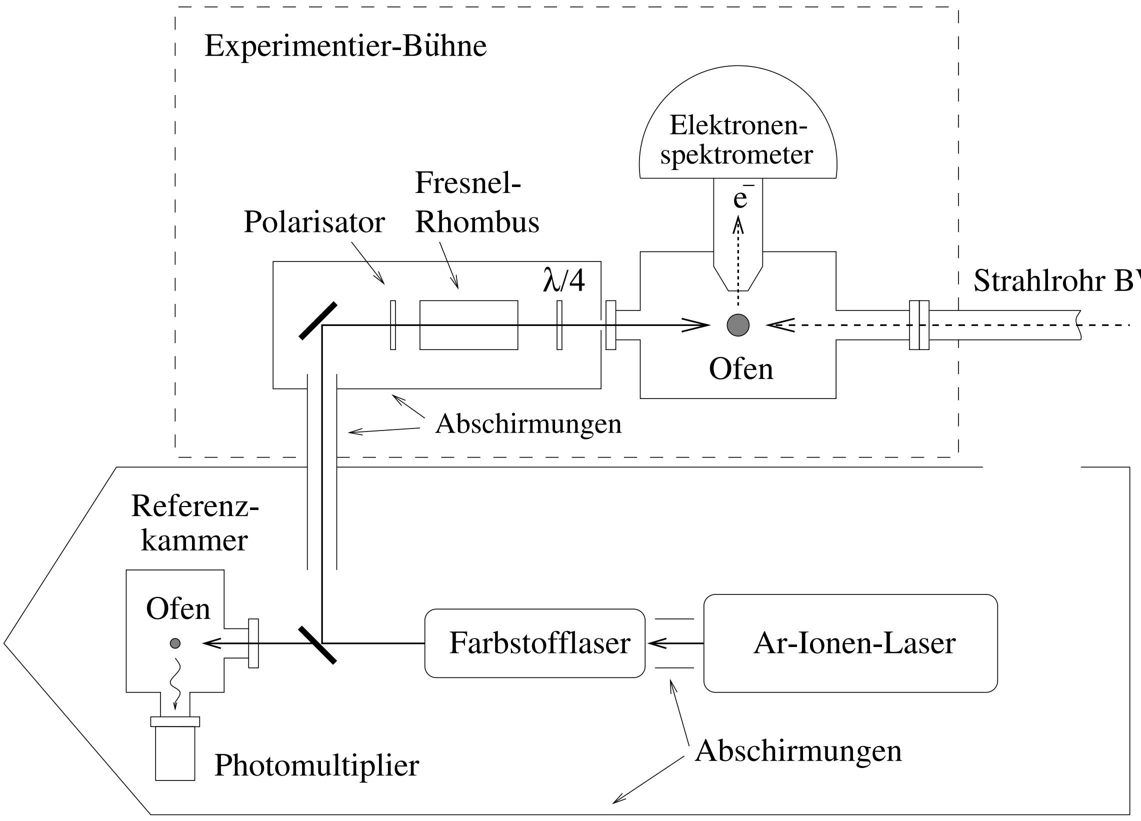

Abbildung 1: *Schematischer Überblick des experimentellen Aufbaus am Strahlrohr BW3 bei HASYLAB.*

der linear polarisierten Laserstrahlung um 90° erhält man hinter der $\lambda/4$-Platte zirkular polarisiertes Licht entgegengesetzter Helizität. Unter der Berücksichtigung aller Verluste kann man von einer Laserleistung im Wechselwirkungsvolumen in der Experimentierkammer von ca. 50 mW ausgehen.

Zur Kontrolle der Wellenlänge wurde auf der Höhe des optischen Tisches ein Bruchteil der Laserstrahlung ausgekoppelt und in eine Referenzkammer eingespiegelt (siehe Abbildung 1). Dort wurden wie in der Experimentierkammer die aus einem Ofen austretenden Cr Atome angeregt. Die Intensität der dabei entstehende Fluoreszenzstrahung wurde mit einem Photomultiplier gemessen und zur Kontrolle der Wellenlänge des Farbstofflaser verwendet (Die Wellenlänge mit diesem Signal automatisch zu regeln und zu statbilisieren war bei der kurzen Meßdauer eines Einzelspektrums nicht notwendig).

Beim Aufbau des Laser-Systems mußten die Sicherheitsbestimmungen von HASYLAB/DESY berücksichtigt werden. Da Pump- bzw. Farbstofflaser mit den angegebenen Wellenlängen und Leistungen in die Laserklassen 4 bzw. 3B einzuordnen sind, mußte die HASYLAB-Experimentierhalle gegen die Strahlung abgeschirmt werden. Der optische Tisch und die Referenzkammer wurden mit Stellwänden umstellt. Diese wurden mit Aluminium-Platten behängt, die mit feuerfester Farbe geschwärzt waren. Diverse geschwärzte Schutz-Platten zwischen Pumplaser und Referenzkammer wurden zur zusätzlichen Sicherung angebracht. Auf dem Weg zur Experimentierbühne wurde der Laserstrahl in einem Kunststoffrohr geführt. Der Bereich mit den optischen Komponenten vor dem Eintritt in die Experimentierkammer wurde von einem Aluminium-Kasten eingeschlossen. Die Zugänge zum Meßplatz mußten abgesperrt und mit Warnschildern versehen werden. Laser-Warnleuchten mußten am Experiment angebracht werden. Der Aufbau des Laser-Systems muß vor jeder Meßzeit vom HASYLAB-Sicherheitsbeauftragten begutachtet und abgenommen werden.

Die Laserstrahlung verläuft in der Experimentierkammer antiparallel zur Synchrotronstrahlung und wird mit dem aus dem Ofen austretenden Cr Atomstrahl im Quellvolumen eines Elektronenspektrometers gekreuzt. Mit der Laserstrahlung werden die Atome polarisiert (siehe nächster Abschnitt). Durch die Undulatorstrahlung werden sie ionisiert und die Photoelektronen werden mit dem Elektronenspektrometer nachgewiesen. Das Wechselwirkungsvolumen der Photoionisation wird dabei durch das Quellvolumen des Elektronenspektrometers von ca. 1 mm^3 und durch die Größe des Lichtflecks der Undulatorstrahlung im Fokus des Monochromators von weniger als 1 mm^2 bestimmt. In Abbildung 1 ist die Abschirmung des Wechselwirkungsvolumens und damit die Abschirmung der Photoelektronenbahnen gegen Magnetfelder durch eine doppelte μ-Metallabschirmung nicht eingezeichnet (genaueres siehe [11]). Die Laser- und Synchrotronstrahlung konnten durch Löcher in der Abschirmung (Durchmesser 5 mm) eingefädelt werden. Zum Schutz des Elektronenspektrometers und der otischen Komponenten im Strahlrohr vor Cr Ablagerungen war außerdem der Ofen mit einem Metall-Schirm umgeben. Im folgenden sollen kurz die Synchrotronstrahlungsquelle, der Ofen und das Elektronenspektrometer erläutert werden. Für detailliertere Beschreibungen wird auf andere Arbeiten verwiesen.

Die Synchrotronstrahlung am Meßplatz BW3 bei HASYLAB wird in einem Undulator am Positronen-Speichering DORIS III erzeugt (zur Beschreibung des Meßplatzes siehe [11, 16], zum Undulator am BW3 siehe [45], zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung und der Funktionsweise von Undulatoren siehe [30, 31]). Unterschiedliche periodische Magnetstrukturen stehen für unterschiedliche Photonenenergiebereiche zur Verfügung. Für die in dieser Arbeit ausschließlich gewählte Photonenenergie von 706 eV wurde die Undulatorstruktur 3 verwendet. Zusätzlich wurde für die gewählte Photonenenergie der Polabstand der Magnetstrukturen auf das Maximum des Photonenflußes optimiert. Als Monitor für den Photonenfluß diente der Photostrom eines Cu-Netzes, das für diesen Zweck in der Experimentierkammer in den Strahlengang gebracht werden konnte (in Abbildung 1 nicht eingezeichnet). Da der Positronen-Strom im Speichering DORIS III kontinuierlich abnimmt, nimmt auch der Photonenfluß ständig ab. Bei einer Lebensdauer einer Füllung des Speicherringes von ca. zehn Stunden war jedoch die Variation des Photonenflußes während der typischen Meßdauer von zwei Spektren für unterschiedliche Polarisationen der Atome von ca. zehn Minuten vernachlässigbar klein und eine Normierung der Photoelektronenzählraten auf den Photonenfluß erübrigte sich.

Die linear polarisierte Undulatorstrahlung wird am BW3 mit einem SX-700-Monochromator, einem Plangittermonochromator in streifendem Einfall, monochromatisiert [46]. Der abgedeckte Photonenenergiebereich erstreckt sich von 15 eV bis 2000 eV bei einem Photonenfluß im Bereich von 10^{12} Photonen/s. Der SX-700-Monochromator am BW3 besitzt keinen Eintrittsspalt, sodaß sein Auflösungsvermögen durch die Quellgröße und durch die Breite des Austrittsspaltes bestimmt wird. Hier wurden für die Photonenenergie von 706 eV zwei Breiten für den Austrittsspalt eingestellt. Für das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum in Abbildung 7 (b) bzw. 8 (a), bei dem die instrumentelle Gesamtbandbreite ΔE=0,6 eV betrug, wurde eine Spaltbreite von 150 μm eingestellt. Dies entspricht einer Bandbreite des Monochromators im Bereich von 0,5 eV. Für alle anderen Spektren in dieser Arbeit (instrumentelle Gesamtbandbreite Δ E = 1,4 eV) wurde eine Spaltbreite von 350 μm eingestellt, was einer Bandbreite des Monochromators im Bereich von 1,1 eV entspricht. Die Werte für die Gesamtbandbreiten wurden durch die Messung der Breiten von Edelgas-Photoelektronenlinien bestimmt. Alle angegebenen Werte für die Bandbreiten entsprechen der vollen Breite bei halber Höhe (Full Width at Half Maximum, FWHM) von Gauß-Profilen. Die Bandbreiten des Monochromators wurden mit einem am Meßplatz zur Verfügung stehenden Simulationsprogramm abgeschätzt.

Der Cr Atomstrahl wurde mit einem widerstandsbeheizten Ofen erzeugt, der von Th. Dohrmann entwickelt wurde (detailliterte Beschreibung des Ofens siehe [15], Allgemeines zum Bau von Öfen zur Erzeugung von Atomstrahlen siehe [47]). Der Tiegel und die Düse, die zur Kollimation des Atomstrahls dient, waren aus Tantal gefertigt und wurden getrennt voneinander erhitzt. Die dafür speziell entwickelten Heizelemente sind so konzipiert, daß sich die durch die hohen Ströme (10-11 A für das Tiegelheizelement, 2-3 A für das Düsenheizelement) entstehenden Magnetfelder möglichst kompensieren. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten [6, 15] wurde das Düsenheizelement permanent eingesetzt, weil so stabilere und höhere Dampfdichten erzielt werden konnten (Ein durch das Düsenheizelement erzeugter Elektronenuntergrund konnte nicht beobachtet werden). Der Tiegel wurde mit einer Leistung von ca. 300-400 Watt und die Düse mit ca. 30-40 Watt erhitzt. Die Teilchendichten lagen im Bereich von 10^{10}-10^{11} Atome/cm^3 und waren über Stunden und Tage sehr stabil. Während einer typischen Meßdauer von ca. zehn Minuten für zwei Photoelektronenspektren unterschiedlicher Polarisation der Atome lag die Variation der Dampfdichte unter 5%. Ein solch stabiler Atomstrahl ist bei der Untersuchung von Dichroismus-Effekten in Photoelektronenspektren, die sich als Intensitätsveränderungen äußern, unerläßlich.

Die Photoelektronen wurden mit einem Elektronenspektrometer SCIENTA SES 200 nachgewiesen und analysiert (genauere Beschreibungen siehe [11, 48], allgemeines zum Prinzip siehe [30]). Der SCIENTA SES 200 ist ein Halbkugel-Analysator (Radius 200 mm) mit Linsenoptik und Mehrkanalnachweissystem mit ortsauflösendem Detektor. Er wird im sogenannten "constant resolution mode", das heißt bei konstantem Auflösungsvermögen, betrieben. Dazu werden die Elektronen in einem Linsensystem auf die feste Durchgangsenergie (Paßenergie) retardiert bzw. beschleunigt, bevor sie durch einen Eintrittspalt in die Halbkugel gelenkt werden. Die Paßenergie ist durch die zwischen den Halbkugeln angelegte konstante Spannung gegeben. Als Paßenergie kann je nach Anforderung einer von neun Werten zwischen 2 eV und 500 eV gewählt werden. Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt durch die Veränderung der Linsenspannungen. Im elektrischen Feld in der Halbkugel erfolgt die Trennung der Elektronen nach der kinetischer Energie. Die Elektronen werden durch zwei Micro-Channel-Plates (MCP) verstärkt und mit einem Phosphoreszenzschirm in Lichtblitze umgewandelt, die schließlich von einer CCD-Kamrera aufgenommen werden. So kann in energiedispersiver Richtung simultan ein Energiebereich von 1/10 der Paßenergie aufgenommen werden. Die Ereignisse in der dazu senkrechten Richtung werden integriert. Die Bandbreite des Analysators wird bei gegebener Paßenergie im wesentlichen durch die Breite des Eintrittsspaltes bestimmt. Außerdem können bei niedrigen Paßenergien kleinere Bandbreiten erreicht werden. Allerdings ist die Transmission des Analysators bei gegebener Spaltbreite auch umso höher, je größer die Paßenergie ist [11, 48]. So muß für jede Anwendung ein geeigneter Kompromiß aus Auflösung und Transmission durch die Wahl von Spaltbreite und Paßenergie gefunden werden (für einen Überblick über Bandbreite und Transmission bei verschiedenen

Einstellungen siehe [12]).

Für die hier gezeigten Cr $2p$-Photoelektronenspektren lag die kinetische Energie der Photoelektronen im Bereich zwischen 105 eV und 135 eV. Als Paßenergie wurde 300 eV gewählt, das heißt die Elektronen wurden im Linsensystem beschleunigt. So konnte die aufgrund des niedrigen Wirkungsquerschnittes der Cr $2p$-Photoionisation niedrige Zährate sehr gut ausgeglichen werden. Die Transmission des SCIENTA SES 200 variierte für die kinetischen Energien 105-135 eV im Bereich von unter 5% (zur Bestimmung dieses Wertes siehe [11, 49]). Über den im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum relevanten Energiebereich lag die Variation der Transmission im Bereich von 2% und war damit vernachlässigbar klein. Eine Korrektur der Spektren erübrigte sich. Für die Breite des Eintrittsspaltes wurden zwei Einstellungen gewählt: Für das Spektrum in Abbildung 7 (b) bzw. 8 (a) wurde eine Spaltbreite von 300 μm (Einstellung 400) gewählt. Dies entspricht einer Bandbreite des Analysators von 0,3 eV. Mit der Bandbreite des Monochromators von 0,5 eV bei der Aufnahme dieses Spektrums (siehe oben) ergibt sich so die instrumentelle Gesamtbandbreite von ΔE = 0,6 eV. Für alle anderen Photoelektronenspektren wurde eine Spaltbreite von 1500 μm (Einstellung 700) eingestellt, was einer Bandbreite des Analysators von 0,9 eV entspricht und mit der Bandbreite des Monochromators von 1,1 eV (siehe oben) die instrumentelle Gesamtbandbreite von 1,4 eV erklärt. Die Werte für die Bandbreiten des Elektronenspektrometers wurden durch die Messung der Breiten von Edelgas-Photoelektronenlinien bei vernachlässigbar kleiner Bandbreite des Monochromators bestimmt.

Der SCIENTA SES 200 besitzt im Vergleich zum in den früheren Arbeiten bei BESSY [6, 8, 10] verwendeten zylindrischen Spiegelfeld-Analysator (Cylindrical-Mirror-Analyser, CMA) eine Reihe von Vorzügen. Er ist durch die große Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten von Eintrittsspaltbreite und Paßenergie sehr viel flexibler als der CMA, der eine zur kinetischen Energie proportionale Bandbreite und Transmission besitzt. Durch Ablenkplatten im Linsensystem können Ungenauigkeiten der Justage des Spektrometers relativ zur Synchrotronstrahlung und insbesondere deren Auswirkung auf die Zählrate sehr effektiv ausgeglichen werden [11]. Als größter Vorteil erwies sich die im Vergleich zum CMA sehr viel höhere Zählrate. Um dies zu untersuchen, wurden die in einer Testmeßzeit mit beiden Spektrometern aufgenommenen Cr $2p$-Photoelektronenspektren verglichen. Bei gleicher Aufnahmedauer eines Spektrums und vergleichbaren Bandbreiten der Spektrometer konnten mit dem SCIENTA SES 200 ca. 10-20 mal höhere Zählraten erzielt werden. Alle anderen Parameter wie die Bandbreite des Monochromators, die Teilchendichte im Cr Atomstrahl und der Photonenfluß des Synchrotrons sind sehr gut reproduzierbar und wurden auf vergleichbare Werte eingestellt. Die Ursache der höheren Zählrate kann mit den Vorteilen des Mehrkanalnachweissystems des SCIENTA SES 200 gegenüber dem Nachweis der Elektronen im CMA mit einem Kanalvervielfacher (channeltron) erklärt werden. Bei der mit 300 eV eingestellten Paßenergie konnte ein das gesamte Cr $2p$-Photoelektronespektrum abdeckender Bereich von 30 eV simultan aufgenommen werden. Zusätzlich wurden alle in der zur energiedispersiven senkrechten Richtung auftretenden Ereignisse integriert. Als sehr sinnvoll erwies sich in diesem Zusammenhang die Wahl einer hohen, die Elektronen beschleunigenden Paßenergie zur Steigerung der Zählrate. Es ist schließlich zu beachten, daß der SCIENTA SES 200 eine vergleichbare Winkelakzeptanz ($\sim$0,5 % von 4π [11]) hat wie der CMA (0,82% von 4π), obwohl seine Eintrittsspalte mit einer Länge von 25 mm und 30 mm sehr viel kürzer sind als der Eintrittsspalt des CMA (157 mm). Dies ist auf die Abbildungseigenschaften des Linsensystems zurückzuführen [30].

Der Bereich des Wechselwirkungsvolumens ist in Abbildung 2 zur Erläuterung der Geometrie des Aufbaus dargestellt. Die Undulatorstrahlung und die Laserstrahlung verlaufen antipar-

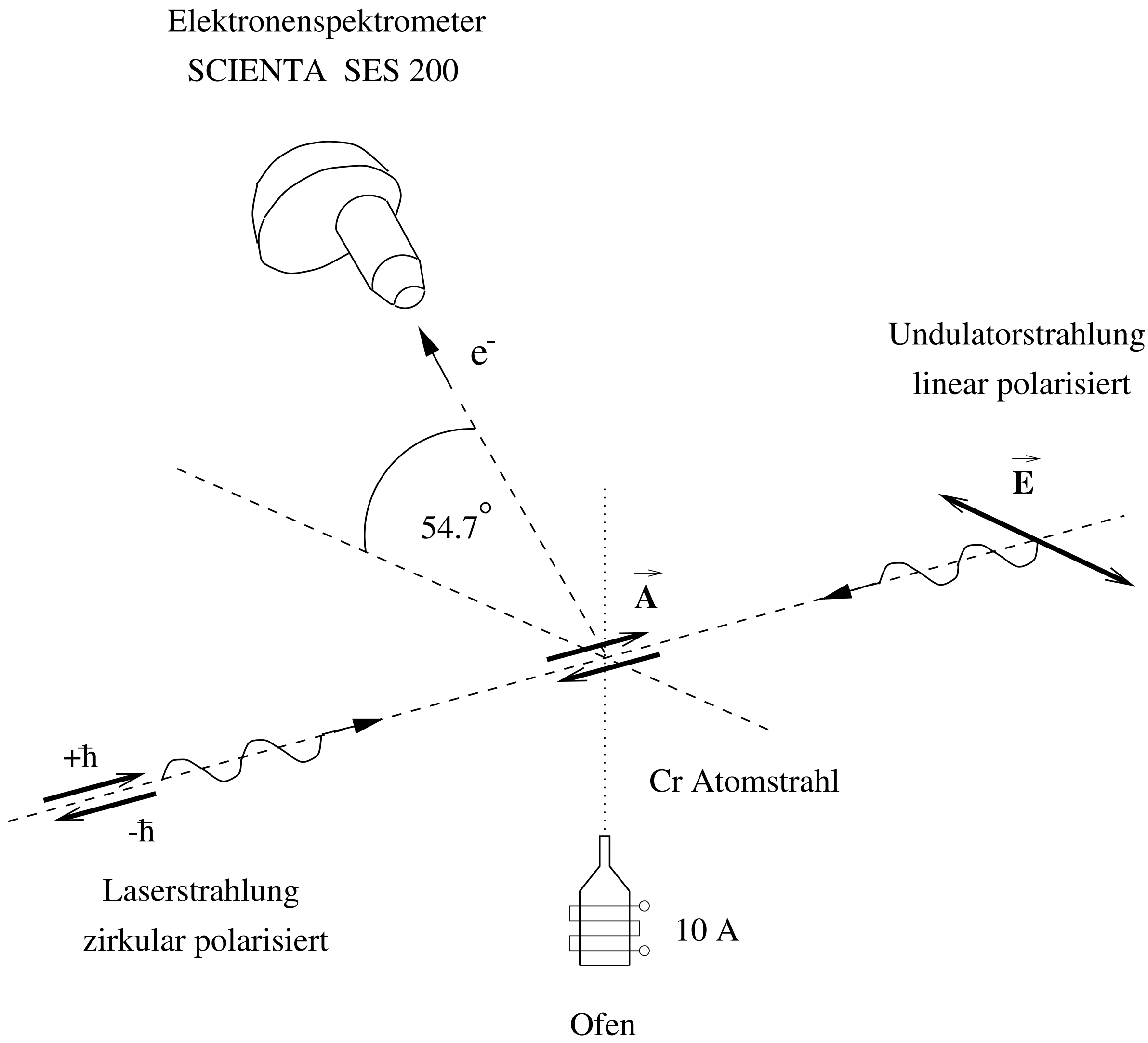

Abbildung 2: *Geometrie des experimentellen Aufbaus im Bereich des Wechselwirkungsvolumens als schematischer Überblick. Dargestellt ist der Fall zirkular polarisierter Laserstrahlung und orientierter Atome (siehe Text).*

allel und kreuzen sich im Wechselwirkungsvolumen mit dem Cr Atomstrahl. Die Polarisationsrichtung der linear polarisierten Undulatorstrahlung (die Richtung, in der der elektrische Feldstärkevektor $\vec{E}$ liegt) ist durch den Doppelpfeil gekennzeichnet. In Abbildung 2 ist beispielhaft der Fall zirkular polarisierter Laserstrahlung dargestellt.

Die beiden sich auf die Laserstrahlung beziehenden Pfeile beschreiben die Helizität der zikular polarisierten Strahlung. Für positive/negative Helizität ($+\hbar/-\hbar$) liegt der Photonenspin parallel/antiparallel zur Ausbreitungrichtung der Laserstrahlung bzw. antiparallel/parallel zur Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung. Durch das Pumpen der Atome mit zirkular polarisierter Laserstrahlung werden die Atome orientiert (siehe nächster Abschnitt). Hier spricht man in Anlehnung an Ferromagnete, die in einem Magnetfeld orientiert werden, von einer Orientierung der Atome. Zur Unterscheidung der beiden entgegengesetzten Orientierungen der Atome, die durch Pumpen mit Laserstrahlung positiver bzw. negativer Helizität erzeugt werden können, kann man den Vektor der atomaren Orientierung oder Orientierugsvektor $\vec{A}$ einführen. Er weist für zirkular polarisiertes Licht in die Richtung des Photonenspins [9]. In Abbildung 2 beschreiben die beiden Pfeile im Kreuzungspunkt von Laserstrahlung und Atomstrahl die Richtung des Orientierungsvektors $\vec{A}$. Für zirkular polarisierte Laserstrahlung positiver/negativer Helizität liegt der Orientierungsvektor $\vec{A}$ antiparallel/parallel zur Ausbreitungsrichtung der Undulatorstrahlung.

Durch das Pumpen der Atome mit linear polarisierter Laserstrahlung werden die Atome ausgerichtet (in Abbildung 2 nicht eingezeichnet, siehe nächster Abschnitt). Mit $\vec{A}$ kann man in diesem Fall die Achse der atomaren Ausrichtung bezeichnen, die entlang des elektrischen Feldstärkevektors der linear polarisierten Laserstrahlung liegt. Die Begriffe der Orientierung und der Ausrichtung werden wie in den früheren Arbeiten [6, 8, 10] und wie in [30] unter dem Begriff der Polarisation zusammengefaßt. $\vec{A}$ bezeichnet in diesem Sinne den atomaren Polarisationsvektor.

Der Nachweis der Photoelektronen erfolgt, wie in Abbildung 2 dargestellt, senkrecht zur Strahlachse. Das Gestell des Elektronenspektrometers ist so konstruiert, daß nur die Photoelektronen nachgewiesen werden, die das Wechselwirkungsvolumen nahe dem Winkel von 54,7° relativ zur Polarisationsachse der Undulatorstrahlung verlassen (siehe Abbildung 2). Dies hat folgenden Grund: Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation unpolarisierter Atome mit vollständig linear polarisiertem Licht lautet:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{\sigma}{4\pi}[1 + \beta P_2(\cos\alpha)] \tag{1}$$

Dabei ist σ der winkelintegrierte Wirkungsquerschnitt für den betrachteten Prozeß und β der Asymmetrie-Parameter, der die Anisotropie in der Winkelverteilung der Photoelektronen beschreibt. β kann Werte zwischen -1 und 2 annehmen, wobei eine isotrope Verteilung durch den Wert $\beta = 0$ gekennzeichnet ist. Das Legendre-Polynom zweiter Ordnung $P_2(\cos\alpha)$ enthält den Winkel α, unter dem die Photoelektronen relativ zur Polarisationsachse des linear polarisierten ionisierenden Lichtes (hier die Undulatorstrahlung) nachgewiesen werden.

Für den sogenannten magischen Winkel von $\alpha = 54.7°$ hat das Legendre-Polynom $P_2(\cos\alpha) = 3/2\cos^2\alpha - 1/2$ eine Nullstelle und der differentielle Wirkungsquerschnitt wird direkt proportional zum winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt. Dieser Winkel eignet sich daher besonders zur Untersuchung von partiellen Wirkunsquerschnitten an unpolarisierten Atomen. Der winkelabhängige Term mit dem β-Parameter muß nicht mehr berücksichtigt werden.

1.2 Polarisation der Atome

Die Polarisation von Cr Atomen mit Hilfe von Laserstrahlung wurde in [6, 15] ausführlich untersucht. Hier sollen nur die wichtigsten Punkte genannt werden, die zum Verständnis der theoretischen Beschreibung beitragen und eine quantitative Bestimmung der Polarisation ermöglichen. Die Polarisation der Cr Atome erneut vor allem quantitativ zu untersuchen ist notwendig, da sich der in dieser Arbeit verwendete Aufbau vom Aufbau der oben genannten Arbeiten unterscheidet. Die geometrischen Verhältnisse des Aufbaus gehen in die Bestimmung der Größen ein, die die Polarisation charakterisieren.

Im folgenden wird ein Ensemble von Cr Atomen betrachtet, da die Beschreibung der Polarisation der Atome von statistischer Natur ist, das heißt es werden Aussagen über die Häufigkeitsverteilungen bestimmter Größen im Ensemble gemacht. Der Grundzustand der Cr Atome wird durch die Angabe ihrer Konfiguration Cr $3d^5$ $4s$ ($^7S_3$) sehr gut beschrieben. Alle anderen außer den beiden angegebenen Valenzelektronenschalen sind geschlossen. Die Kopplung der Valenzelektronen wird sehr gut durch das LS-Kopplungsschema beschrieben. Nach der Hund'schen Regel koppeln die Elektronen der Cr Atome im Grundzustand zum LS-Term ^7S (Hartree-Fock (HF)-Rechnungen haben gezeigt, daß der Grundzustand ^7S mit einem Anteil von über 99,9% ein praktisch reiner Zustand ist [6]). Der Gesamtdrehimpuls der Cr Atome ist gleich dem Wert ihres Gesamtspins, da der Gesamtbahndrehimpuls gleich Null ist (S-Symmetrie) und beträgt $J_0 = 3$ (die den Grundzustand der Atome beschreibenden Größen werden mit dem Index 0 versehen). Die magnetischen Unterniveaus der Atome m_{J_0} sind bei Abwesenheit äußerer elektrischer oder magnetischer Felder entartet. Im Ensemble der unpolarisierten Cr Atome sind die magnetischen Unterniveaus zusätzlich alle gleichbesetzt. Das atomare Ensemble ist unpolarisiert. Man sagt auch, der Grundzustand der Atome ist unpolarisiert oder kurz: die Atome sind unpolarisiert.

Mit Hilfe der Lasersrahlung wird der Grundzustand der Cr Atome polarisiert. Dazu wird der optische Übergang Cr $3d^5$ $4s$ $^7S_3 \longrightarrow$ $3d^5$ $4p$ $^7P_2$ bei der Wellenlänge λ=429,09 nm gepumpt [15]. Durch das Laserpumpen entsteht eine Ungleichbesetzung der magnetischen Unterniveaus des atomaren Ensembles. Das Ensemble wird polarisiert (Dabei bleibt die energetische Entartung der Unterniveaus erhalten). Anhand von Abbildung 3 sollen die beiden Fälle des Pumpens mit zirkular und linear polarisierter Laserstrahlung erläutert werden. Im oberen Teil von Abbildung 3 ist das Pumpschema mit den Übergängen zwischen den Unterniveaus $m_{J_0} = -3, ..., +3$ des Grundzustandes der Cr Atome und den Unterniveaus des angeregten Zustandes $m_{J_0'} = -2, ..., +2$ dargestellt. Zunächst soll der Fall zirkular polarisierter Laserstrahlung am Beispiel positiver Helizität diskutiert werden. Für die Absorption eines Photons positiver Helizität gilt die Auswahlregel $\Delta m_{J_0} = +1$ [32]. Nach der in der Quantenmechanik üblichen Definition ist Strahlung positiver Helizität rechts zirkular polarisiert [33]. Es ist zu beachten, daß diese Definition genau umgekehrt zu der klassischen aus der Optik stammenden Definition von rechts- und linkszirkular polarisierter Strahlung ist [34]. Die Anregung der Cr Atome mit rechts zirkular polarisierter Laserstrahlung (positive Helizität) erfolgt im Pumpschema in Abbildung 3 also längs der schräg von links unten nach rechts oben verlaufenden Striche. Die angeregten Atome können spontan in den Grundzustand zerfallen, wobei die Auswahlregeln $\Delta m_{J_0} = 0, \pm 1$ erfüllt sein müssen (siehe Abbildung 3). Es kommt zum Pumpzyklus, da eine erneute Anregung aus dem Grundzustand möglich ist. Die Zahlen an den Übergängen im Pumpschema in Abbildung 3 geben die relativen Übergnagswahrscheinlichkeiten an, die sich aus dem Wigner-Eckart-Theorem ergeben [6]. Mit Abbildung 3 ist leicht nachzuvollziehen, daß nach einer hinreichend großen Anzahl von Pumpzyklen die Besetzung der magnetischen Unterniveaus von der Gleichbesetzung des unpolarisierten Ensembles abweicht. Das Pumpen mit rechts zirkular polarisierter Strahlung führt zu einer asymmetrischen Besetzung, wie sie im mittleren Teil von Abbildung 3 dargsetellt ist. Die Unterniveaus mit positivem m_{J_0} werden bevorzugt besetzt. Das Ensemble bzw. der Grundzustand der Cr Atome ist orientiert. Da der Gesamtbahndrehimpuls der Cr Atome gleich Null ist, entspricht die Orientierung des Grundzustandes der Atome (das heißt des Gesamtdrehimpulses J_0) einer Orientierung der Spins der Cr Atome. Dies unterstreicht die Ähnlichkeit zur Orientierung der Spins der Atome in einem magnetisierten Festkörper. Werden die Cr

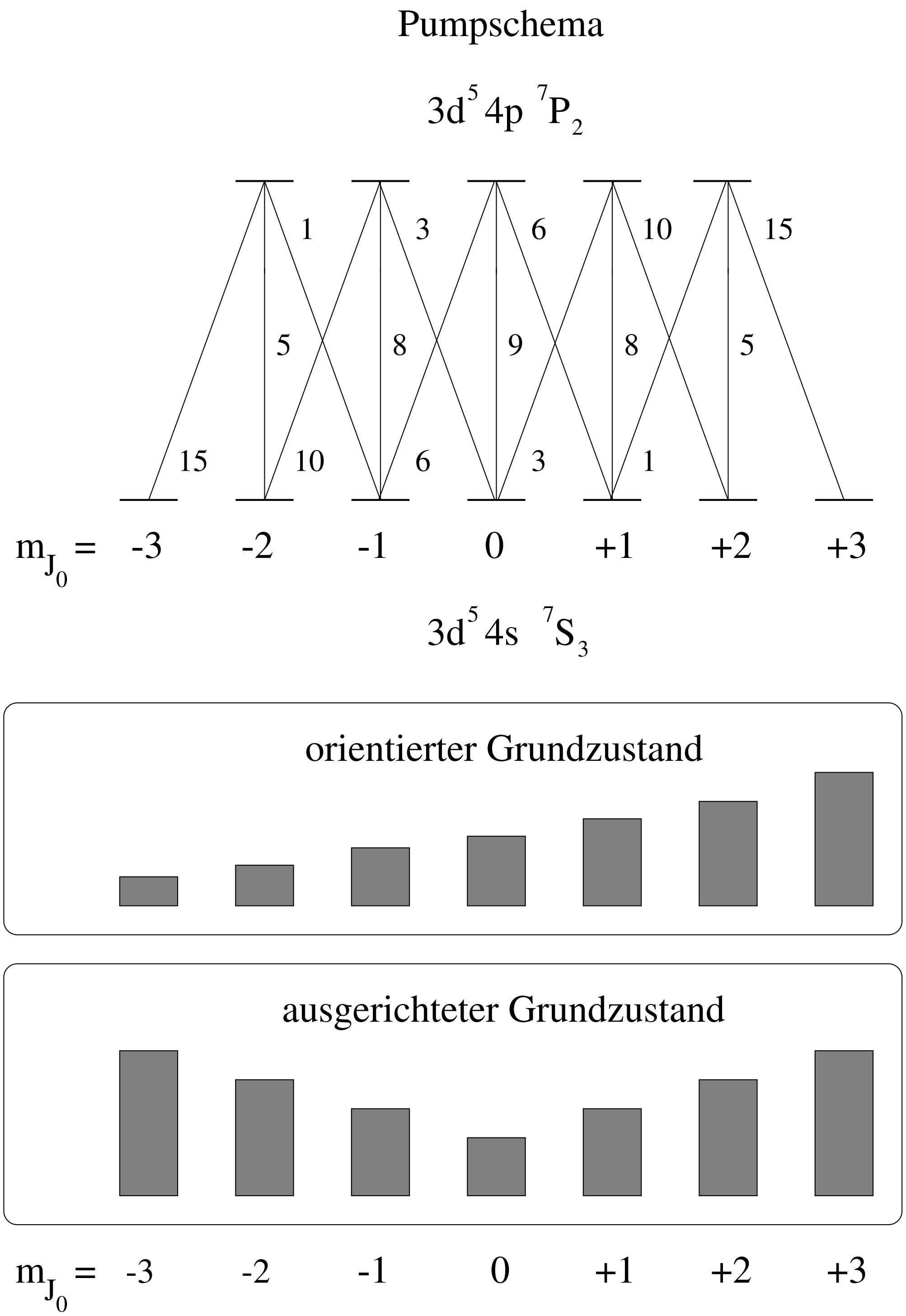

Abbildung 3: *Pumpschema für die Anregung Cr* $3d^5\ 4s\ {}^7S_3 \longrightarrow\ 3d^5\ 4p\ {}^7P_2$ *im oberen Teil. Besetzung der entarteten magnetischen Unterniveaus* m_{J_0} *in einem orientierten (mittlerer Teil) bzw. ausgerichteten (unterer Teil) Ensemble von Cr Atomen nach Pumpen mit (rechts) zirkular bzw. linear polarisierter Laserstrahlung.*

Atome mit links zirkular polarisierter Laserstrahlung (negative Helizität) gepumpt, erhält man eine um 180° gedrehte, das heißt eine entgegengesetzte Orientierung aufgrund der Auswahlregel $\Delta m_{J_0} = -1$ und der damit verbundenen bevorzugten Besetzung der Unterniveaus mit negativem m_{J_0} (in Abbildung 3 nicht gezeigt). Im Experiment kann zwischen rechts und links zirkular polarisierter Laserstrahlung sehr einfach und schnell durch das Drehen der Polarisationsachse der linear polarisierten Laserstrahlung vor dem Durchlaufen der $\lambda/4$-Platte um 90° hin- und hergewechselt werden.

Für die Absoprtion eines linear polarisierten Photons gilt die Auswahlregel $\Delta m_{J_0} = 0$. Die Anregung der Cr Atome erfolgt im Pumpschema in Abbildung 3 für linear polarisiertes Licht also längs der senkrechten Striche. Man kann auch hier leicht nachvollziehen, daß nach hinreichend vielen Pumpzyklen mit linear polarisierter Laserstrahlung eine symmetrische Besetzung, wie sie im unteren Teil von Abbildung 3 dargestellt ist, erzeugt wird. Die Unterniveaus mit $m_{J_0} = \pm 3$ werden bevorzugt besetzt. Das Ensemble bzw. der Grundzustand der Cr Atome ist ausgerichtet. Durch Drehen der Achse der linear polarisierten Laserstrahlung (die $\lambda/4$-Platte ist nicht im Strahlengang) dreht man die Achse längs derer die Cr Atome ausgerichtet sind. Eine anschauliche Darstellung polarisierter, das heißt orientierter oder ausgerichteter Atome findet man in [30] auf Seite 92.

Die theoretische Beschreibung der Polarisation eines Ensembles von Atomen soll hier nur sehr verkürzt dargestellt werden. Genaueres kann in [6, 8, 10] bzw. in [20, 33] nachgelesen werden. Die Polarisation eines Ensembles von Atomen kann durch die Angabe der Multipolmomente $\rho_{k_0 q_0}(J_0)$, die sich aus der atomaren Dichtematrix ergeben, beschrieben werden. Für die spezielle Wahl eines atomaren Koordinatensystems existieren nur die Momente mit $q_0 = 0$. Das atomare Koordinatensystem ist so gewählt, daß die z-Achse parallel zum oben definierten Polarisationsvektor $\vec{A}$ liegt [8, 20]. Man verwendet für die Beschreibung der Besetzung der entarteten magnetischen Unterniveaus m_{J_0} in der Regel die auf des Monopolmoment ρ_{00} normierten Multipolmomente $A_{k_0 0}$ [20]. Diese sind mit den Besetzungszahlen der magnetischen Unterniveaus $n_{m_{J_0}}$ auf folgende Weise verbunden:

$$A_{k_0 0} = \frac{\sqrt{(2J_0+1)(2k_0+1)}}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} \sum_{m_{J_0}} (-1)^{J_0 - m_{J_0}} \begin{pmatrix} J_0 & J_0 & k_0 \\ m_{J_0} & -m_{J_0} & 0 \end{pmatrix} n_{m_{J_0}} \tag{2}$$

Für ein unpolarisiertes Ensemble ist $A_{00} = 1$ das einzige Element, das ungleich Null ist.

Das $3j$-Symbol in Gleichung 2 beschränkt die möglichen Werte für k_0. Es gilt $k_0 \leq 2J_0$. Für Cr ergeben sich aus Gleichung 2 die höheren Multipolmomente $A_{10}, ..., A_{60}$ mit $J_0 = 3$ zu:

$$\begin{aligned}
A_{10} &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} [-3n_{-3} - 2n_{-2} - n_{-1} + n_{+1} + 2n_{+2} + 3n_{+3}] \\
A_{20} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} [5n_{-3} - 3n_{-1} - 4n_0 - 3n_{+1} + 5n_{+3}] \\
A_{30} &= \sqrt{\frac{7}{6}} \frac{1}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} [-n_{-3} + n_{-2} + n_{-1} - n_{+1} - n_{+2} + n_{+3}] \\
A_{40} &= \sqrt{\frac{1}{22}} \frac{1}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} [3n_{-3} - 7n_{-2} + n_{-1} + 6n_0 + n_{+1} - 7n_{+2} + 3n_{+3}] \\
A_{50} &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} [-n_{-3} + 4n_{-2} - 5n_{-1} + 5n_{+1} - 4n_{+2} + n_{+3}]
\end{aligned}$$

$$A_{60} = \frac{1}{2\sqrt{33}} \frac{1}{\sum_{m_{J_0}} n_{m_{J_0}}} \left[n_{-3} - 6n_{-2} + 15n_{-1} - 20n_0 + 15n_{+1} - 6n_{+2} + n_{+3}\right] \quad (3)$$

Das Moment A_{10} entspricht einer asymmetrischen Besetzung der magnetischen Unterniveaus, wie sie im mittleren Teil von Abbildung 3 dargestellt ist. Es wird als Orientierung (engl.: orientation) bezeichnet. Die höheren ungeraden Multipolmomente $A_{30}, ..., A_{50}$ entsprechen ebenfalls asymmetrischen Besetzungen. Die geraden Momente $A_{20}, ..., A_{60}$ repräsentieren symmetrische Besetzungen der Unterniveaus m_{J_0}. Das Moment A_{20} wird als Ausrichtung (engl.: alignment) bezeichnet.

Die Multipolmomente $A_{k_0 0}$ sind dimensionslose Zahlen. Man kann zum Beispiel den Fall eines orientierten Ensembles von Cr Atomen betrachten, in dem ausschließlich das magnetische Unterniveau $m_{J_0} = +3$ besetzt ist. Für diesen Fall ergibt sich mit den Gleichungen 3 $A_{10} = +1,5$. Dieser Extremfall kann bei Orientierung der Atome mit (rechts zirkular polarisierter) Laserstrahlung nicht erreicht werden. Dies erkennt man daran, daß ein Cr Atom, das in das Unterniveau $m_{J_0} = +2$ gepumpt wurde, mit rechts zirkular polarisierter Laserstrahlung nicht mehr angeregt werden kann. Außerdem müssen experimentelle Einflüße wie depolarisierende Effekte berücksichtigt werden. Die numerische Bestimmung der Besetzungszahlen und die sich daraus ergebenden Multipolmomente für den hier verwendeten experimentellen Aufbau wird im folgenden beschrieben.

Die Besetzungszahlen der magnetischen Unterniveaus wurden mit Hilfe eines Ratengleichungssystems abgeschätzt (genaueres dazu in [15]). Neben den Mechanismen der stimulierten Absorption und Emission sowie der spontanen Emission sind dabei depolarisierende Effekte wie Strahlungseinfang und Stöße der Atome untereinander berücksichtigt. Die depolarisierenden Effekte sind umso größer, je höher die Dampfdichte im Atomstrahl ist. Sie erzwingen daher relativ niedrige Dampfdichten von ca. 10^{10} Atomen/cm^3. Die depolarisierenden Effekte werden durch die mittlere Zeitkonstante τ_{Depol} charakterisiert. Für atomare Stöße bedeutet dies ein Stoß innerhalb der Zeitspanne τ_{Depol}. Die mittlere Geschwindigkeit der Atome v hängt mit τ_{Depol} über die mittlere freie Weglänge l_{Depol} nach $v = l_{Depol}/\tau_{Depol}$ zusammen. Mit der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes τ kann man τ/τ_{Depol} als Stoßrate interpretieren. Das Ratengleichungssystem liefert nun die Besetzungszahlen der Unterniveaus als Funktion der Laserintensität, der Depolarisationsrate τ/τ_{Depol} und der Flugzeit der Atome durch den Laserstrahl. Da sich die Besetzung der Unterniveaus beim Durchfliegen der Atome durch das Laserstrahlungsprofil oder genauer gesagt durch das Wechselwirkungsvolumen kontinuierlich ändert, muß man die erhaltenen Werte über die Flugstrecke (das Wechselwirkungsvolumen) mitteln. Aus den Gleichungen 3 erhält man dann aus den Besetzungszahlen die Multipolmomente $A_{k_0 0}$ als Funktion der Laserintensität und der Depolarisationsrate.

Bei der Berechnung der Multipolmomente $A_{k_0 0}$ für den hier besprochenen Aufbau wurde wie in [6] eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ angenommen. Mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes von τ=32 ns [35] und einer mittleren Geschwindigkeit der Atome von ca. 900 m/s (Temperatur im Atomstrahl ca. 1400 °C [47]) ergibt sich so eine mittlere freie Weglänge von ca. 400 μm. Mit der Länge des Wechselwirkungsvolumens von ca. 1mm ergibt sich außerdem mit der Flugzeit von ca. 1100 ns, daß die Atome maximal 30-40 Pumpzyklen durchlaufen. Es wird angenommen, daß Laser- und Undulatorstrahlung genau antiparallel verlaufen.

Anregung mit zirkular polarisierter Laserstrahlung

Abbildung 4 zeigt die Multipolmomente $A_{10}, ..., A_{60}$ für das Pumpen der Cr Atome mit (rechts) zirkular polarisierter Laserstrahlung für eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ als Funktion der Laserintensität in Einheiten der Sättigungsintensität I_{sat} (I_{sat} ist definiert als die Intensität, bei der im angeregten Zustand stimulierte und spontane Prozesse gleich wahrscheinlich sind und besitzt für den hier betrachteten Übergang den Wert I_{sat} = 0,17 mW/mm^2). Es handelt sich um die über die Flugzeit der Atome durch das Wechselwirkungsvolumen gemittelten Werte. Zunächst erkennt man, daß bei Pumpen der Atome mit

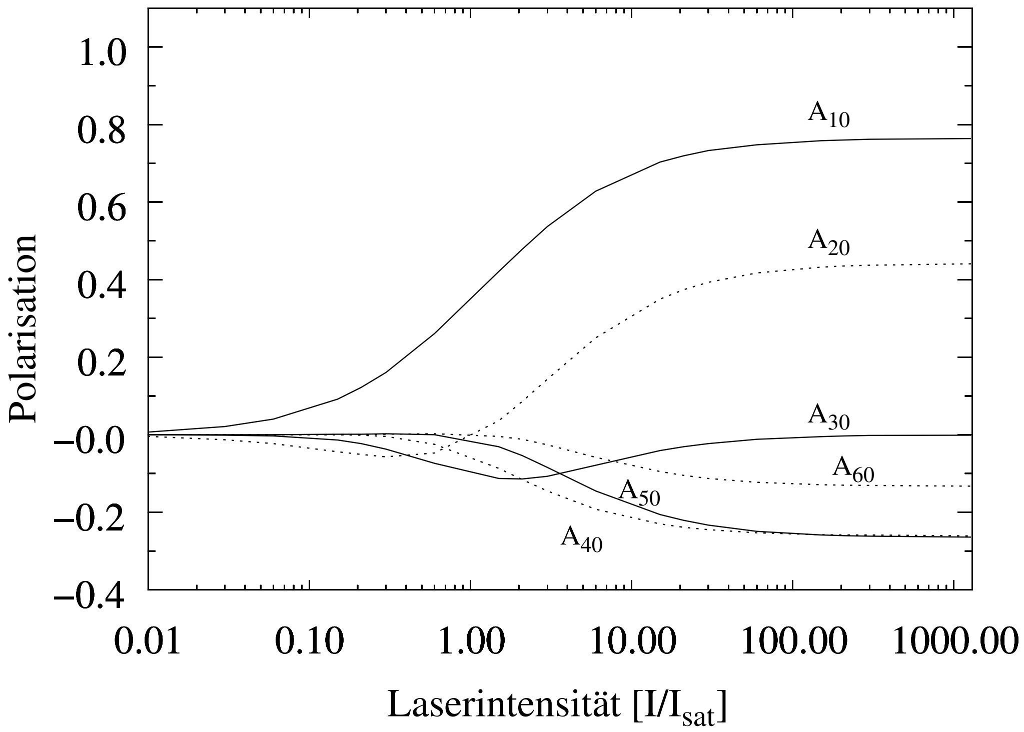

Abbildung 4: *Multipolmomente $A_{10} - A_{60}$ für (rechts) zirkular polarisierter Laserstrahlung und eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ als Funktion der Laserintensität in Einheiten der Sättigungsintensität I_{sat} (durchgezogene Linien: ungerade Momente, gestrichelte Linien: gerade Momente). Die Werte sind über die Flugzeit der Atome durch das Wechselwirkungsvolumen gemittelt. Zur Ermittlung der im Experiment relevanten Werte muß zusätzlich eine Verringerung der Werte aufgrund der Dopplerverschiebung berücksichtigt werden (siehe Text).*

zirkular polarisierter Laserstrahlung sowohl die ungeraden Multipolmomente (durchgezogene Linien) als auch die geraden (gestrichelte Linien) ungleich Null sind. Genaugenommen ist also ein orientierter Zustand mit einer asymmetrischen Besetzung der magnetischen Unterniveaus auch gleichzeitig ausgerichtet. Es wird sich allerdings später bei der Untersuchung des Dichroismus herausstellen, daß zum Dichroismus orientierter Atome nur die ungeraden Multipolmomente beitragen.

Man erkennt außerdem, daß die Werte der Multipolmomente ab einer Laserintensität, die der zehn- bis 100-fachen Sättigungsintensität entspricht, in die Sättigung gehen. Geht man von einer Laserleistung im Wechselwirkungsvolumen von ca. 50 mW aus (siehe vorangehender Abschnitt), so ergibt sich, daß die Laserintensität im Bereich der 300-fachen Sättigunsintensität lag (der größte Teil der Laserintensität von 50 mW ist auf einen Lichtfleck von ca. 1mm^2 Größe konzentriert). Dieser Wert ist kleiner als in [6], was im wesentlichen auf Verluste aufgrund des langen Strahlenweges und des Polarisators zurückzuführen ist.

Nun ist zusätzlich zu berücksichtigen, daß die Atome im Wechselwirkungsvolumen zum Teil eine Transversalgeschwindigkeit besitzen. Aufgrund der Dopplerverschiebung wird ein großer Teil der Cr Atome nur von einem Bruchteil der vollen Laserleistung gepumpt [15]. Für den hier verwendeten Aufbau, wurde angenommen, daß die unterschiedlichen Transversalgeschwindigkeiten eine Dopplerverschiebung zwischen +190 MHz und −190 MHz hervorrufen. Dieser Wert ist etwas kleiner als der in [6] angenommene, da hier der Abstand des Ofens zum Wechselwirkungsvolumen etwas größer war. In [15] wurde angenommen, daß die über die Dopplerverschiebung gemittelte Intensität nur noch im Bereich von 1/10 der Sättigungsintensität lag.

Schließlich muß bei der Ermittlung der für das Experiment relevanten Werte für die Multipolmomente berücksichtigt werden, daß nur ein Anteil von 84% der Cr Atome im Atomstrahl polarisiert werden können (der Anteil des häufigsten Isotopes ^{52}Cr in einem natürlichen Isotopengemisch beträgt 84%) . Aufgrund der Isotopieverschiebung können die restlichen 16% (^{50}Cr und ^{53}Cr) nicht gepumpt werden (für ein Fluoreszenzspektrum eines natürlichen Cr Isotopengemisches, wie es in diesem Experiment verwendet wurde, siehe [15]).

In Tabelle 1 sind die Werte der Multipolmomente angegeben, wie sie für die Messungen dieser Arbeit bei Pumpen mit (rechts) zirkular polarisierter Laserstrahlung angenommen werden. Sie wurden für eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ berechnet, über die Flugzeit der Cr Atome und die durch die Dopplerverschiebung hervorgerufenen Frequenzverschiebungen gemittelt und mit dem Faktor 0,84 skaliert (siehe oben).

A_{10}	A_{20}	A_{30}	A_{40}	A_{50}	A_{60}
0,2	0,01	-0,03	-0,03	-0,02	-0,01

Tabelle 1: *Werte für die Multipolmomente $A_{10} - A_{60}$ für (rechts) zirkular polarisierte Laserstrahlung gemittelt über die Flugzeit der Atome und unter Berücksichtigung von Depolarisationseffekten, einer Dopplerverschiebung und des Isotopengemisches (genaue Parameter der Rechnung siehe Text).*

Zum Dichroismus orientierter Atome tragen nur die ungeraden Multipolmomente bei (siehe später). Tabelle 1 zeigt, daß die Ordnung $k_0 = 1$ einen dominanten Beitrag liefert und die höheren Ordnungen $k_0 = 3$ bzw. $k_0 = 5$ um einen Faktor 7 bzw. 10 unterdrückt sind und vernachlässigt werden können. Dies wurde auch schon in [6] angenommen. Der im Vergleich zu [6] kleinere Wert für A_{10} ist auf die niedrigere Laserintensität zurückzuführen. Aus Rechnungen mit unterschiedlichen Depolarisationsraten, unterschiedlichen Laserintensitäten und unterschiedlichen Dopplerverschiebungen (nicht gezeigt) ergibt sich mit einer Unsicherheit von $\pm 0,05$ schließlich der Wert für A_{10}, der auch in der Auswertung des gemessenen Dichroismus verwendet wird: $A_{10} = 0,2 \pm 0,05$.

Anregung mit linear polarisierter Laserstrahlung

Abbildung 5 zeigt die Multipolmomente $A_{20}, ..., A_{60}$ für das Pumpen der Cr Atome mit linear polarisierter Laserstrahlung für eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ als Funktion der Laserintensität (in Einheiten der Sättigungsintensität I_{sat}). Man erkennt, daß im Gegen-

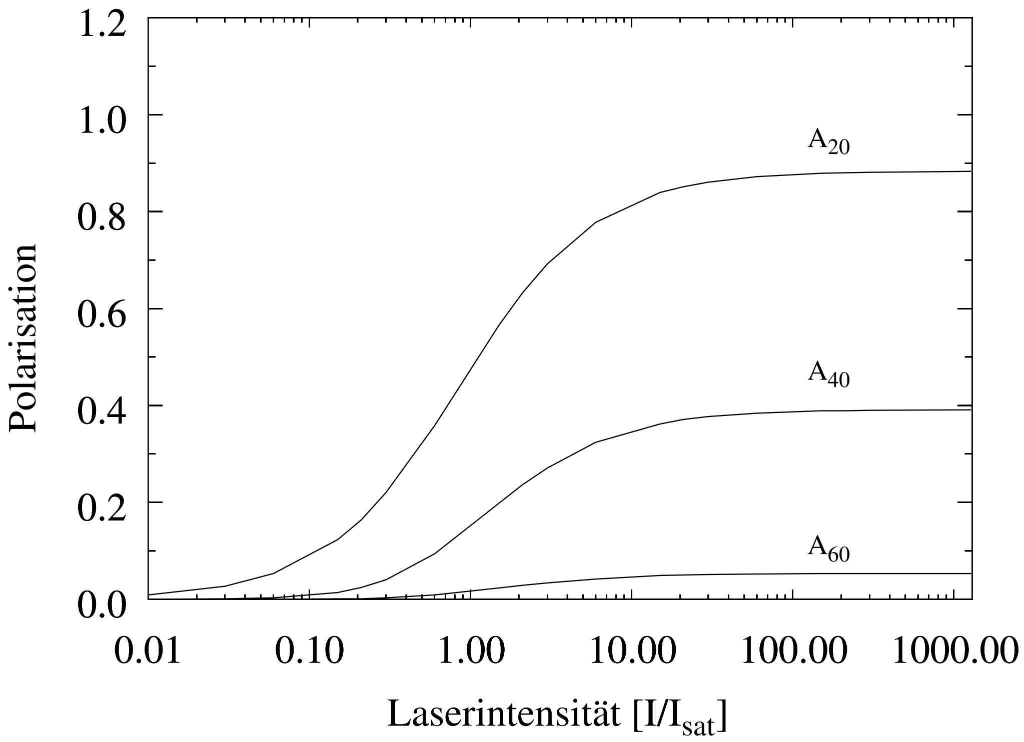

Abbildung 5: *Multipolmomente $A_{20} - A_{60}$ für linear polarisierter Laserstrahlung und eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ als Funktion der Laserintensität in Einheiten der Sättigungsintensität I_{sat}. Die Werte sind über die Flugzeit der Atome durch das Wechselwirkungsvolumen gemittelt. Zur Ermittlung der im Experiment relevanten Werte muß zusätzlich eine Verringerung der Werte aufgrund der Dopplerverschiebung berücksichtigt werden (siehe Text).*

satz zur Anregung mit zirkular polarisierter Laserstrahlung (Abbildung 4) nur die geraden Multipolmomente ungleich Null sind.

In Tabelle 2 sind die Werte der Multipolmomente angegeben, wie sie für die Messungen dieser Arbeit bei Pumpen mit linear polarisierter Laserstrahlung angenommen werden. Wie für den Fall der Anregung mit zirkular polarisierter Laserstrahlung wurden sie für eine Depolarisationsrate von $\tau/\tau_{Depol} = 0,07$ berechnet, über die Flugzeit der Cr Atome und die durch die Dopplerverschiebung hervorgerufenen Frequenzverschiebungen gemittelt und mit dem Faktor 0,84 skaliert (siehe oben).

Tabelle 2 zeigt, daß die Ordnung $k_0 = 2$ einen dominanten Beitrag liefert und die höheren Ordnungen $k_0 = 4$ bzw. $k_0 = 6$ um einen Faktor 4 bzw. 25 unterdrückt sind und vernachlässigt werden können. Dies wurde auch schon in [6] angenommen. Der im Vergleich zu [6] kleinere Wert für A_{20} ist wie für die Anregung mit zirkular polarisierter Laserstrahlung auf

A_{20}	A_{40}	A_{60}
0,25	0,07	0,01

Tabelle 2: *Werte für die Multipolmomente $A_{20} - A_{60}$ für linear polarisierte Laserstrahlung gemittelt über die Flugzeit der Atome und unter Berücksichtigung von Depolarisationseffekten, einer Dopplerverschiebung und des Isotopengemisches (genaue Parameter der Rechnung siehe Text).*

die niedrigere Laserintensität zurückzuführen. Aus Rechnungen mit unterschiedlichen Depolarisationsraten, unterschiedlichen Laserintensitäten und unterschiedlichen Dopplerverschiebungen (nicht gezeigt) ergibt sich mit einer Unsicherheit von $\pm 0,05$ schließlich der Wert für A_{20}, der in der Auswertung des gemessenen Dichroismus verwendet wird: $A_{20} = 0,25 \pm 0,05$.

Die Größe des Fehlerintervalls der Orientierung A_{10} und der Ausrichtung A_{20} hat sich in bezug auf eventuelle Schwankungen der Laserintensität während der Messung von zwei Photoelektronenspektren unterschiedlicher Polarisation auch experimentell bestätigt. Bei Testmessungen, bei denen die Laserintensität im Vergleich zum optimierten Wert von 50 mW um die Hälfte abgeschwächt wurde, konnte in Übereinstimmung mit den simulierten Ergebnissen keine deutliche Abnahme des Dichroismuseffektes beobachtet werden.

Wie die Multipolmomente konnte mit den angesprochenen Annahmen der Anregungsgrad der Cr Atome zu 4% abgeschätzt werden. Dieser niedrige Wert ist verträglich mit dem experimentellen Ergebnis, daß keine Photoelektronenlinien aus laserangeregten Cr Atomen beobachtet werden konnten.

2 Theoretische Beschreibung des Dichroismus

In diesem Kapitel werden die theoretischen Ausdrücke hergeleitet, die eine Beschreibung des Dichroismus in den $2p$-Photoelektronenspektren polarisierter Cr Atome ermöglichen. In Abschnitt 2.1 wird die allgemeine Form der Winkelverteilung von Photoelektronen aus polarisierten Atomen vorgestellt. Die Darstellung wird direkt aus der Arbeit von Baier *et al.* [20] übernommen. Die dort ausgeführte Herleitung des differentiellen Wirkungsquerschnittes der Photoionisation polarisierter Atome wurde bereits ausführlich diskutiert [13, 15]. In Abschnitt 2.2 werden die Formeln für den Dichroismus in den Photoelektronenspektren polarisierter Cr Atome ermittelt. In Abschnitt 2.3 werden schließlich Näherungen eingeführt, die die theoretische Beschreibung des Dichroismus in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren stark erleichtern. Die Vorgehensweise orientiert sich an der Arbeit von Verweyen *et al.* [9]. Die Ergebnisse dieses Abschnittes kamen in einer Zusammenarbeit mit N. Kabachnik und A. Grum-Grzhimailo zustande [21].

2.1 Winkelverteilung von Photoelektronen aus polarisierten Atomen

Wir betrachten den folgenden Photoionisationsprozeß:

$$\gamma_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [\gamma_f J_f + \epsilon l j] J \tag{4}$$

Der Anfangszustand des Atoms wird durch den Gesamtdrehimpuls J_0 und die übrigen Quantenzahlen, die in γ_0 zusammengefaßt sind, beschrieben. Durch das einfallende Photon der Energie $\hbar\omega$ wird ein Elektron mit der kinetischen Energie ϵ emittiert. Das Photoelektron wird durch seinen Bahndrehimpuls l und seinen Gesamtdrehimpuls j charakterisiert. Das zurückbleibende Ion wird durch seinen Gesamtdrehimpuls J_f beschrieben. Alle übrigen Quantenzahlen des Ions sind in γ_f zusammengefaßt. Der Drehimpuls des Gesamtsystems bestehend aus Ion und Photoelektron J ergibt sich aus der Kopplung der Einzeldrehimpulse j und J_f. In Dipolnäherung ergeben sich die möglichen Drehimpulse des Gesamtsystems zu $J = J_0, J_0 \pm 1$. Im hier betrachteten Photonenenergiebereich ($\sim$700 eV) ist die Dipolnäherung sehr gut erfüllt. Abweichungen werden erst bei Photonenenergien von einigen keV beobachtet [39]. Der differentielle Wirkungsquerschnitt der Photoionisation polarisierter Atome kann nach [20] geschrieben werden als

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{\sigma}{4\pi}\left(1 + \sum_{k_0 k k_\gamma} A_{k_0 0}\; F_{k_0 k k_\gamma}\; \beta_{k_0 k k_\gamma}\right) \tag{5}$$

mit dem winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ für unpolarisierte Atome:

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha\omega}{3(2J_0+1)} \sum_{ljJ} |\langle \gamma_f J_f, \epsilon l j : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle|^2 \tag{6}$$

Die Größen $\langle \gamma_f J_f, \epsilon l j : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle$ sind die Dipolmatrixelemente des betrachteten Prozesses.

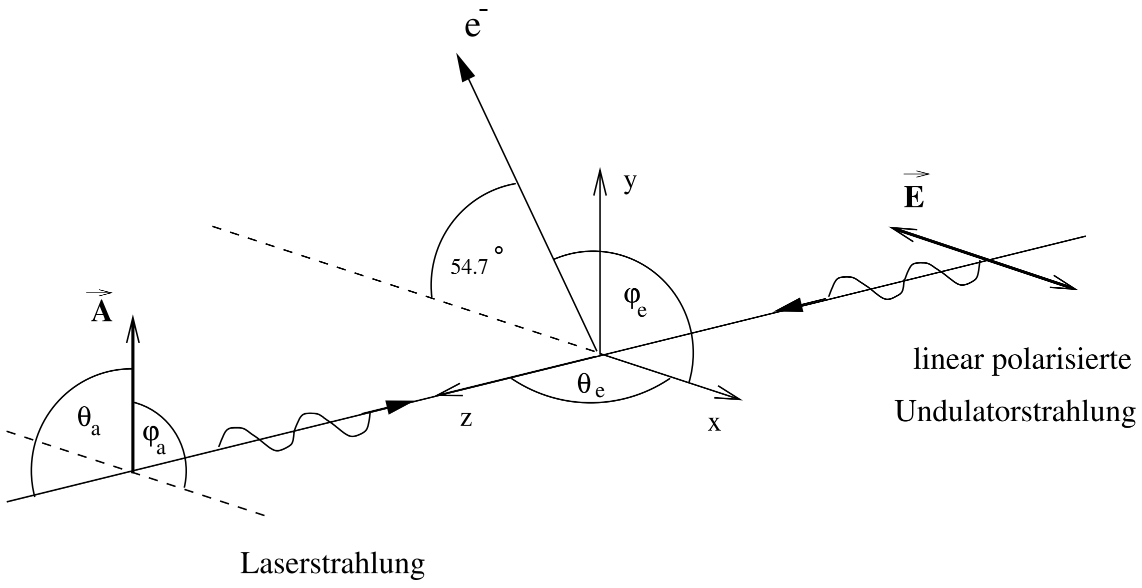

Abbildung 6: *Definition der Winkel im experimentellen Aufbau.*

Die $A_{k_0 0}$ in Gleichung 5 sind die normierten Multipolmomente, die die atomare Polarisation im Anfangszustand beschreiben. Sie wurden bereits in Abschnitt 1.2 in Kapitel 1 eingeführt. Es ist zu beachten, daß die Multipolmomente dort in einem atomaren Koordinatensystem definiert wurden. Gleichung 5 ist aber für jedes belibige Koordinatensystem gültig. Die Abhängigkeit der Multipolmomente von der Wahl des Koordinatensystems wurde in die Faktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$ hineingezogen.

Die kinematischen Parameter $F_{k_0 k k_\gamma}$ beschreiben die Geometrie des Experimentes und enthalten die Polarisation der ionisierenden Photonen. Sie hängen ab von den Winkeln, die die Richtung der auslaufenden Photoelektronen und die Richtung der atomaren Polarisation festlegen. In Abbildung 6 wird mit Hilfe des eingezeichneten Koordinatensystems die Geometrie des experimentellen Aufbaus definiert. Die Winkel φ_e und θ_e beziehen sich auf die Richtung des Impulvektors der Photoelektronen. Sie sind durch den experimentellen Aufbau festgelegt ($\varphi_e = 180° - 54.7°$, $\theta_e = 90°$, siehe Abschnitt 1.1 in Kapitel 1 zur Wahl des besonderen sogenannten magischen Winkels von 54.7°). Die Winkel φ_a und θ_a beschreiben die Richtung des atomaren Polarisationsvektors $\vec{\mathrm{A}}$ (zur Definition von $\vec{\mathrm{A}}$ siehe Abschnitt 1.1 in Kapitel 1). Je nachdem welcher Dichroismuseffekt untersucht wird, werden diese beiden Winkel verändert. Die Definition der Winkel in Abbildung 6 entspricht genau der von Baier *et al.* beschriebenen allgemeinen Geometrie ([20], Figure 1). In diesem Abschnitt werden nur von wenigen der sogenannten Geometriefaktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$ die konkreten mathematischen Ausdrücke benötigt. Im nächsten Abschnitt spielen sie eine größere Rolle und werden dort genauer untersucht. Alle relevanten Geometriefaktoren sind nach [20] berechnet und im Anhang C aufgelistet. In die Faktoren $F_{k_0 k k_\gamma}$ geht außer der Geometrie auch die Polarisation der ionisierenden Strahlung ein. Die hier verwendete Undulatorstrahlung ist linear polarisiert. In Abbildung 6 bezeichnet $\vec{E}$ den Polarisationsvektor der Undulatorstrahlung. In sämtlichen folgenden Formeln wird von einem linearen Polarisationsgrad von 100% ausgegangen. Diese Näherung ist sehr gut erfüllt, wie sich auch anhand des experimentell bestimmten Wertes von $\geq$97% [40] bestätigt. Die Unsicherheit des linearen Polarisationsgrades spielt kaum eine Rolle, da sie sehr viel kleiner ist als die Unsicherheit anderer Größen wie die der atomaren

Polarisation zum Beispiel.

In den Grössen $\beta_{k_0kk_\gamma}$, die man verallgemeinerte Asymmetrie-Parameter nennt, ist die Dynamik des Photoionisationsprozesses enthalten. Es ist daher von grundlegendem Interesse, diese Größen zu bestimmen, um den Photoionisationsprozeß zu charakterisieren. Alternativ können auch die sogenannten dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ untersucht werden. Sie hängen über folgende einfache Normierung mit den verallgemeinerten Asymmetrie-Parametern zusammen:

$$\beta_{k_0kk_\gamma} = \sqrt{3}\ \frac{B_{k_0kk_\gamma}}{B_{000}} \tag{7}$$

Dabei gilt:

$$B_{000} = \sqrt{3}\ \sum_{ljJ} |\langle \gamma_f J_f, \epsilon lj : J \| D \| \gamma_0 J_0\rangle|^2 \tag{8}$$

Die dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ sind gegeben durch [20]:

$$\begin{aligned} B_{k_0kk_\gamma} &= 3\hat{J}_0 \sum_{\substack{JJ' \\ ll'jj'}} (-1)^{J+J_f+k_\gamma-\frac{1}{2}} \hat{J}\hat{J}'\hat{j}\hat{j}'\hat{l}\hat{l}'(l0, l'0 \mid k0) \cdot \\ &\cdot \left\{ \begin{array}{ccc} j & l & 1/2 \\ l' & j' & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j & J & J_f \\ J' & j' & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & 1 & J \\ J_0 & 1 & J' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{array} \right\} \cdot \\ &\cdot \langle \gamma_f J_f, \epsilon lj : J \parallel D \parallel \gamma_0 J_0\rangle \langle \gamma_f J_f, \epsilon l'j' : J' \parallel D \parallel \gamma_0 J_0\rangle^* \end{aligned} \tag{9}$$

Die Kurznotation $\hat{J} = \sqrt{2J+1}$ wurde (genauso für die übrigen Drehimpulse) eingeführt. Die Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ bzw. $\beta_{k_0kk_\gamma}$ berücksichtigen die Kopplung sämtlicher für die Beschreibung des Photoinisationsprozesses verwendeter Drehimpulse und enthalten die Dipolmatrixelemente $\langle \gamma_f J_f, \epsilon lj : J \parallel D \parallel \gamma_0 J_0\rangle$. Sie beinhalten demnach die Dynamik des Prozesses. Die Summen in Gleichung 9 werden über alle möglichen Paare der angegebenen gestrichenen und ungestrichenen Drehimpulse ausgeführt. Es werden hier grundsätzlich feinstrukturaufgelöste Messungen betrachtet. Daher ist im Gegensatz zu [20] in Gleichung 9 die Summation über J_f nicht ausgeführt.

In Gleichung 5 für den differentiellen Wirkungsquerschnitt wird über alle möglichen Zahlen-Tripel (k_0kk_γ) mit positiven ganzen Zahlen summiert (außer $(k_0kk_\gamma) = (000)$). Es handelt sich dabei um den Rang der statistischen Tensoren, die den Anfangszustand des Atoms (k_0), den Gesamtzustand des Systems aus Ion und Photoelektron (k) und die Photonen der ionisierenden Strahlung (k_γ) beschreiben [20]. Auch ohne Näherungen einführen zu müssen, stellt man fest, daß zur Summe in Gleichung 5 nur eine begrenzte Anzahl von Summanden beiträgt. Dies ergibt sich aus einer Reihe von Einschränkungen für das Zahlentripel (k_0kk_γ). Es gelten die folgenden Beziehungen:

$$k_0 \leq 2J_0 \tag{10}$$

$$k_\gamma = 0, 2 \tag{11}$$

$$\mid k_0 - k_\gamma \mid \leq k \leq k_0 + k_\gamma \quad \text{mit } k \text{ gerade} \tag{12}$$

Gleichung 10 folgt aus dem 3j-Symbol in Gleichung 2 in Abschnitt 1.2 in Kapitel 1. Gleichung 11 gilt allgemein für linear polarisiertes Licht und Gleichung 12 folgt aus dem 9j-Symbol und dem Clebsch-Gordan-Koeffizient in Gleichung 9. Im Falle von Cr ($J_0 = 3$) müssen also zum Beispiel alle Terme bis $k_0 = 6$ berücksichtigt werden.

Zum Abschluß dieses Abschnittes soll die zentrale Formel zur Beschreibung der Winkelverteilung von Photoelektronen in Gleichung 5 noch etwas umgeschrieben und der Sonderfall unpolarisierter Atome kurz besprochen werden. Mit den für $k_0 = 0$ möglichen Tripeln $(k_0 k k_\gamma) = (000)$ und (022) findet man:

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{\sigma}{4\pi}\left(1 + A_{00}\beta_{022}F_{022} + \sum_{\substack{k_0>0\\ kk_\gamma}} A_{k_0 0}\ \beta_{k_0 k k_\gamma}\ F_{k_0 k k_\gamma}\right) \tag{13}$$

Man sieht nun, daß die 1 den Fall $(k_0 k k_\gamma) = (000)$ repräsentiert. Dies ergibt sich aus den Gleichungen 7 und 8, aus denen $\beta_{000} = \sqrt{3}$ folgt, und mit den Werten $A_{00} = 1$ und $F_{000} = 1/\sqrt{3}$ (Gleichung 93 im Anhang C).

Für unpolarisierte Atome gilt nun $A_{k_0 0} = 0$ für $k_0 > 0$. Damit trägt zusätzlich zur 1 in Gleichung 13 lediglich noch der Summand mit $(k_0 k k_\gamma) = (022)$ bei. Für vollständig linear polarisierte Strahlung gilt $F_{022} = -\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}[1 + 3\cos(2\varphi_e)]$ (Gleichung 93 im Anhang C). Berücksichtigt man nun noch folgenden Zusammenhang zwischen dem konventionellen β-Parameter und β_{022} [20]:

$$\beta = -\sqrt{\frac{10}{3}}\beta_{022} \tag{14}$$

so ergibt sich nach kurzer Rechnung Gleichung 1, die Formel für den differentiellen Wirkungsquerschnitt unpolarisierter Atome.

2.2 Dichroismus in der Winkelverteilung

Im letzten Abschnitt wurden die relevanten Größen, die zur Beschreibung der Winkelverteilung von Photoelektronen aus polarisierten Atomen benötigt werden, vorgestellt. In diesem Abschnitt werden daraus die Formeln für den Dichroismus in den Photoelektronenspektren polarisierter Cr Atome hergeleitet. Dazu werden insbesondere die Geometriefaktoren ausgewertet und die Ergebnisse zur Polarisation von Cr Atomen aus Abschnitt 1.2 in Kapitel 1 verwendet. Beide Aspekte mußten im Vergleich zu früheren Arbeiten zum Dichroismus an Cr Atomen [6, 15] aufgrund der veränderten Geometrie des experimentellen Aufbaus erneut behandelt werden.

Als Dichroismus bezeichnet man die Differenz der Intensitäten von Photoelektronen aus polarisierten Atomen für unterschiedliche Polarisationen entweder des Atoms oder der ionisierenden Strahlung. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Fall fester linearer Polarisation der ionisierenden Strahlung und wechselnder Polarisation der Atome betrachtet. Aus atomphysikalischer Sicht sind Dichroismusmessungen interessant, da die Dynamik des Photoionisationsprozesses untersucht werden kann. Bildet man nämlich Differenzen von Photoelektronenintensitäten (Differenzen von differentiellen Wirkungsquerschnitten), entfällt der Beitrag der mit dem Monopolmoment A_{00} verknüpften Summanden zum differentiellen Wirkungsquerschnitt, wie man insbesondere an Gleichung 13 erkennt. Man erhält so direkten

Zugang zu den verallgemeinerten Asymmetrieparametern $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ (mit $k_0 > 0$) und damit zu den Matrixelementen, die den Photoionisationsprozeß charakterisieren.

Eine alternative Vorgehensweise die Dynamik des Photoionisationsprozesses zu untersuchen ist die direkte Messung der Winkelverteilung der Photoelektronen, d.h. die Bestimmung des differentiellen Wirkungsquerschnittes für mindestens zwei unterschiedliche Winkel, um somit über den herkömmlichen β-Parameter den Prozeß zu charakterisieren (siehe Gleichung 1). Den winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ (Gleichung 6) allein zu bestimmen reicht jedenfalls nicht aus, da im Betragsquadrat der Matrixelemente die Information über die relative Amplitude und die relative Phase der auslaufenden Elektronenwellen verlorengeht.

Hier werden zwei Arten des Dichroismus untersucht: der Lineare Magnetische Dichroismus in der Winkelverteilung (LMDAD) und der Lineare Dichroismus (LD). Beide Dichroismus-Effekte werden "Linear" genannt, da die ionisierende Undulatorstrahlung linear polarisiert ist. In einem Experiment, in dem die Photoelektronen über den gesamten Raumwinkel integriert nachgewiesen werden, ist der LMDAD gleich Null. Der LD kann im Gegensatz dazu auch in einer winkelintegrierenden Geometrie gemessen werden ([20], Gleichung 25). Daher rührt der Zusatz AD für "angular distribution" (Winkelverteilung) beim linearen magnetischen Dichroismus.

Im folgenden wird Cr mit dem Gesamtdrehimpuls im Anfangszustand $J_0 = 3$ betrachtet. Nach Gleichung 10 tragen zum differentiellen Wirkungsquerschnitt polarisierter Cr Atome die Multipolmomente bis einschließlich A_{60} bei.

Linearer Magnetischer Dichroismus - LMDAD

Beim LMDAD betrachtet man orientierte Atome. Als Orientierung eines Atoms bezeichnet man den Grundzustand des Atoms mit asymmetrischer Besetzung der magnetischen Unterniveaus m_{J_0}. Diese Verteilung wird hier durch optisches Pumpen mit zirkular polarisierter Laserstrahlung erzeugt. In diesem Fall sind sowohl die geraden (A_{20}, A_{40}, A_{60}) als auch die ungeraden Multipolmomente (A_{10}, A_{30}, A_{50}) ungleich Null (siehe Abschnitt 1.2 in Kapitel 1).

Betrachtet man nun entgegengesetzte Orientierungen, ergeben sich starke Vereinfachungen. Die geraden Multipolmomente wechseln im Gegensatz zu den ungeraden für entgegengesetzte Orientierungen nicht das Vorzeichen, wie man an den Gleichungen 3 in Abschnitt 1.2 in Kapitel 1 erkennt. Bei Differenzbildung fallen also die Beiträge der geraden Multipolmomente weg: zum LMDAD tragen nur die ungeraden Multipolmomente bei. Nun ist zu beachten, daß im folgenden das Vorzeichen der Multipolmomente wie in [20] beschrieben in den Geometriefaktoren berücksichtigt wird. Das heißt, daß die Werte für alle $A_{k_0 0}$ im folgenden positiv sind. Auf eine Umbenennung der $A_{k_0 0}$ wird hier verzichtet, obwohl es sich strenggenommen nicht um dieselben Größen handelt. Anstatt der Multipolmomente wechseln nun die Geometriefaktoren mit ungeradem k_0 bei Pumpen mit zirkular polarisierter Laserstrahlung das Vorzeichen (siehe Tabelle 12 im Anhang C). Daß sie für gerade k_0 das Vorzeichen nicht wechseln, sieht man am Beispiel $k_0 = 2$ in Tabelle 13 im Anhang C.

Für zirkular polarisierte Laserstrahlung mit positiver Helizität liegt der atomare Polarisationsvektor antiparallel ($\uparrow\downarrow$) für negative Helizität parallel ($\uparrow\uparrow$) zur Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung. In der in Abbildung 6 definierten Geometrie entspricht das den Winkeln $\theta_a = 180°$ für positive und $\theta_a = 0°$ für negative Helizität. In beiden Fällen gilt $\varphi_a = 90°$. Der LMDAD ist definiert als die Differenz zweier Photoelektronenspektren entgegengesetzter Orientierung der Atome:

$$LMDAD = I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow) = K_{exp} \left(\frac{d\sigma}{d\omega}(\uparrow\downarrow) - \frac{d\sigma}{d\omega}(\uparrow\uparrow) \right) \tag{15}$$

K_{exp} ist eine schwer zu bestimmenede experimentelle Größe, die unter anderem von der Dampfdichte im Atomstrahl, der Anzahl der ionisierenden Photonen und der Nachweiswahrscheinlichkeit des Elektronenspektrometers abhängt. Es ist zu beachten, daß in [8] die umgekehrte Differenz als LMDAD definiert wurde.

Die den Photoionisationsprozeß charakterisierenden Größen können nun aus dem auf geeignete Weise normierten Dichroismus extrahiert werden. Durch eine Normiereung der Differenz der Photoelektronenspektren auf deren Summe zum Beispiel, fällt der Einfluß der experimentellen Größe K_{exp} heraus. Dabei wird angenommen, daß die Beiträge zu K_{exp} während der Messung der beiden Photoelektronenspektren konstant bleiben. Dies war bei einer Messzeit von ca. 10 Minuten für zwei Einzelspektren gut erfüllt. Die Summe zweier Photoelektronenspektren entgegengesetzter Orientierungen ist durch den Beitrag der geraden Multipolmomente gegeben, da die Geometriefaktoren für ungerades k_0 das Vorzeichen wechseln. Unter Vernachlässigung von A_{40} und A_{60} ergibt sich mit Gleichung 5 bzw. 13 und mit den Geometriefaktoren aus Tabelle 13 im Anhang C der folgende Ausdruck:

$$\begin{aligned} I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow) &= K_{exp}\,\frac{\sigma}{2\pi}\left[1 + A_{20}\left(-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}\,\beta_{220} + \sqrt{\frac{5}{6}}\,\beta_{202} + \frac{5}{2\sqrt{21}}(1 - 3\cos 2\varphi_e)\,\beta_{222}\right.\right. \\ &+ \left.\left.\frac{\sqrt{15}}{8\sqrt{7}}(3 + 5\cos 2\varphi_e)\,\beta_{242}\right)\right] \end{aligned} \tag{16}$$

Da A_{20} kleiner als 0,1 ist (siehe Tabelle 1 in Abschnitt 1.2 in Kapitel 1) kann auch der Term proportional zu A_{20} in dieser Gleichung vernachlässigt werden kann. Eine Normierung des LMDAD auf die Summe der Photoelektronenspektren entspricht in dieser Näherung genau wie in den früheren Arbeiten [6, 8] einer Normierung auf den winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ:

$$I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow) \simeq K_{exp}\frac{\sigma}{2\pi} \tag{17}$$

So ergibt sich der normierte LMDAD mit den Gleichungen 5 bzw. 13, den Geometriefaktoren in Tabelle 12 im Anhang C und mit Gleichung 17 bis zur Ordnung $k_0 = 5$ zu:

$$\begin{aligned} \frac{I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow)} = A_{10}\,\frac{i\sqrt{15}}{2}\sin 2\varphi_e\,\Bigg[-\beta_{122} &+ \frac{A_{30}}{A_{10}}\left(-\frac{1}{2}\,\beta_{322} + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}\,\beta_{342}\right) \\ &+ \frac{A_{50}}{A_{10}}\left(\frac{\sqrt{5}}{4}\,\beta_{542} - \frac{\sqrt{35}}{8}\,\beta_{562}\right)\Bigg] \end{aligned} \tag{18}$$

Aus Abschnitt 1.2 in Kapitel 1 ist bekannt, daß die höheren Ordnungen A_{30} und A_{50} stark unterdrückt sind: $\frac{A_{30}}{A_{10}} \simeq \frac{1}{7}$ und $\frac{A_{50}}{A_{10}} \simeq \frac{1}{10}$. Mit den Vorfaktoren der β_{3kk_γ} und β_{5kk_γ}, die alle kleiner als 1 sind, ergibt sich so aus Gleichung 18, daß die Ordnungen $k_0 = 3$ und $k_0 = 5$ vernachlässigt werden können und der LMDAD durch den dominierenden Beitrag von β_{122} bestimmt wird. Dies wurde auch schon bei der Untersuchung der Cr $3p$-Photoionisation mit einer anderen experimentellen Geometrie angenommen [6].

Linearer Dichroismus - LD

Beim LD betrachtet man ausgerichtete Atome. Als Ausrichtung eines Atoms bezeichnet man den Grundzustand des Atoms mit symmetrischer Besetzung der magnetischen Unterniveaus m_{J_0}. Diese Verteilung wird hier durch optisches Pumpen mit linear polarisierter Laserstrahlung erzeugt. In diesem Fall sind ausschließlich die geraden Multipolmomente A_{20}, A_{40} und A_{60} ungleich Null (siehe Abschnitt 1.2 in Kapitel 1). Zum LD tragen also nur die geraden Multipolmomente bei.

Im Gegensatz zum LMDAD entsteht der LD nicht aufgrund eines Vorzeichenwechsels der Multipolmomente (siehe Gleichungen 3 in Abschnitt 1.2 in Kapitel 1), sondern weil die Geometriefaktoren für zwei zueinander senkrechte Ausrichtungen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

Nach der üblichen Notation bezeichnet man den Winkel des atomaren Polarisationsvektors φ_a im in Abbildung 6 dargestellten Koordinatensystem mit η. Es gilt bei Pumpen mit linear polarisierter Strahlung immer $\theta_a = 90°$. Der LD ist definiert als die Differenz zweier Photoelektronenspektren für zueinander senkrechte Ausrichtungen der Atome:

$$LD = I(\eta) - I(\eta + 90°) = K_{exp} \left(\frac{d\sigma}{d\omega}(\eta) - \frac{d\sigma}{d\omega}(\eta + 90°) \right) \tag{19}$$

Auch der LD muß geeignet normiert werden, um den Einfluß der experimentellen Größe K_{exp} zu eliminieren. Üblicherweise wird der LD auf die Summe $I(\|) + 2I(\perp)$ normiert. Dabei gilt $\eta = 0°$ für parallele ($\|$) und $\eta = 90°$ für senkrechte ($\perp$) Ausrichtung der Atome relativ zum Polarisationsvektor der ionisierenden Strahlung (siehe Abbildung 6). Unter Vernachlässigung der Terme proportional zu A_{20}, A_{40} und A_{60} wie beim LMDAD (die Formel, an der man diese Näherung nachvollziehen kann, ist hier nicht gezeigt) ergibt sich mit Gleichung 5 bzw. 13 und mit den Geometriefaktoren aus Tabelle 14 im Anhang C auch hier die Normierung auf den Wirkungsquerschnitt σ:

$$I(\|) + 2I(\perp) \simeq K_{exp} \frac{3\sigma}{4\pi} \tag{20}$$

Bevor die Formeln für den normierten LD ermittelt werden, sollen beispielhaft die Geometriefaktoren für $k_0 = 2$ aus Tabelle 14 im Anhang C untersucht werden. Mit Konstanten A, B und C lassen sie sich schreiben in der Form:

$$F_{2kk_\gamma} = A + B \ \cos 2\eta + C \ \sin 2\eta \tag{21}$$

Daran erkennt man, daß es sinnvoll ist, bei vier verschiedenen Winkeln für η zu messen: Mißt man den LD für parallele ($\eta = 0°$) und senkrechte ($\eta = 90°$) Ausrichtung der Atome, tragen zu den Geometriefaktoren nur die cos-Terme bei. Für $\eta = 45°$ und $\eta = -45°$ tragen dagegen nur die sin-Terme bei. Dies gilt auch für die Geometriefaktoren höherer Ordnungen, wie man sich anhand von Tabelle 14 im Anhang C klarmachen kann. So ist es prizipiell möglich, zwei voneinander unabhängige Größen, den LD(0/90) und den LD(45/-45) zu messen.

Für den normierten LD(0/90) ergibt sich mit den Gleichungen 5 bzw. 13, mit den Geometriefaktoren aus Tabelle 14 und mit Gleichung 20 bis zur Ordnung $k_0 = 4$:

$$\begin{aligned}\frac{I(\|)-I(\perp)}{I(\|)+2I(\perp)} = A_{20}\,\frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{21}} \quad & \Bigg[\; 8\sqrt{7}\cos 2\varphi_e\;\beta_{220} - 8\sqrt{14}\;\beta_{202} + 8\sqrt{5}(1+\cos 2\varphi_e)\;\beta_{222} \\ & - \;(3+10\cos 2\varphi_e + 35\cos 4\varphi_e)\;\beta_{242} \\ + \frac{A_{40}}{A_{20}} \quad & \Bigg(\; 2\sqrt{35}\cos 2\varphi_e\;\beta_{440} - 10(\cos 2\varphi_e + 1)\;\beta_{422} \\ & + \;\sqrt{\frac{5}{22}}(27 - 8\cos 2\varphi_e + 21\cos 4\varphi_e)\;\beta_{442} \\ & - \;\frac{\sqrt{35}}{2\sqrt{22}}(5 + 14\cos 2\varphi_e + 21\cos 4\varphi_e)\;\beta_{462}\Bigg)\Bigg]\end{aligned} \tag{22}$$

Hier wurden der Übersichtlichkeit halber die Terme proportional zu A_{60} weggelassen. Eine Vernachlässigung der Ordnung $k_0 = 6$ ist aber ohnehin gerechtfertigt, da sich für linear polarisierte Laserstrahlung ergibt, daß A_{60} bis zu 25-mal kleiner ist als A_{20} (siehe Abschnitt 1.2 in Kapitel 1). Mit einem Verhältnis von $\frac{A_{40}}{A_{20}} \simeq \frac{1}{4}$ (siehe Tabelle 2 in Abschnitt 1.2 in Kapitel 1) erkennt man an Gleichung 22 bei Vergleich der Vorfaktoren der $\beta_{k_0kk_\gamma}$ außerdem, daß auch die Ordnung $k_0 = 4$ vernachlässigt werden kann. Selbst der stärkste Beitrag der Ordnung $k_0 = 4$ (β_{462}) ist gegenüber den stärksten Beiträgen der Ordnung $k_0 = 2$ (β_{202} und β_{242}) um mehr als einen Faktor 10 unterdrückt.

Eine ähnliche Überlegung gilt auch für den LD(45/-45). Beide LD-Größen werden also hauptsächlich durch den Beitrag der β_{2kk_γ} bestimmt. Für den normierten LD(45/-45) ergibt sich:

$$\begin{aligned}\frac{I(45^\circ)-I(-45^\circ)}{I(\|)+2I(\perp)} = A_{20}\,\frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{21}} \quad & \Bigg[\; 8\sqrt{7}\sin 2\varphi_e\;\beta_{220} + 8\sqrt{5}\sin 2\varphi_e\;\beta_{222} \\ & - \;(10\sin 2\varphi_e + 35\sin 4\varphi_e)\;\beta_{242}\Bigg]\end{aligned} \tag{23}$$

Hier sieht man, daß der normierte LD(45/-45) in der Tat eine unabhängige Meßgröße darstellt. Er hängt insbesondere nicht von β_{202} ab.

Die Tatsache, daß die beiden Dichroismusmessungen LD(0/90) und LD(45/-45) unabhängig voneinander sind, kann weiter ausgenutzt werden. An den Gleichungen 22 und 23 erkennt man, daß die Bestimmung der Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ und damit die Genauigkeit bei der Charakterisierung des Photoionisationsprozesses stark eingeschränkt wird durch die Unsicherheit der atomaren Ausrichtung A_{20}. Dies kann umgangen werden, indem der sogenannte Phasentilt δ^{tilt} betrachtet wird, der ein Maß für die relative Stärke der beiden Dichroismuseffekte ist [8, 24, 25]:

$$\tan 2\delta^{tilt} = \frac{LD(45/-45)}{LD(0/90)} = \frac{I(45^\circ)-I(-45^\circ)}{I(0^\circ)-I(90^\circ)} \tag{24}$$

Indem man das Verhältnis aus LD(45/-45) und LD(0/90) bildet, fällt der Einfluß von A_{20} auf die Bestimmung der dynamischen Parameter heraus. Es handelt sich bei dem Winkel δ^{tilt} um den Winkel η, bei dem der lineare Dichroismus maximal wird [8, 24]. Er kann berechnet werden durch Einsetzen der Gleichungen 22 und 23 in Gleichung 24. Das Ergebnis dieser Rechnung führt hier nicht weiter und kann in [25] (Gleichung (25)) nachgelesen werden.

2.3 Näherungen - Die Innerschalenionisation

Für eine theoretische Beschreibung des Dichroismus ist es notwendig, Ausdrücke für die Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ bzw. über Gleichung 7 für die dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ zu finden (siehe Gleichungen 18, 22 und 23). Diese Parameter haben jedoch nicht nur eine sehr komplexe Struktur, sie enthalten auch die allgemeinen Matrixelemente $\langle\gamma_f J_f, \epsilon lj : J \parallel D \parallel \gamma_0 J_0\rangle$, die in der Regel nur mit Hilfe numerischer Verfahren wie zum Beispiel dem Hartree-Fock (HF)-Verfahren bestimmt werden können. Die im folgenden eingeführten Näherungen beschreiben den Fall der Innerschalenionisation. Sie erlauben eine Reduktion der Matrixelemente, die starke Vereinfachungen mit sich bringt. Gleichzeitig wird sich heraustsellen, daß allgemeine Aussagen über die Winkelverteilung von Photoelektronen bei der Innerschalenionisation ohne genaue Kenntnis der (reduzierten) Matrixelemente möglich sind. Diese Aussagen beziehen sich im wesentlichen auf die Form der Dichroismus-Kurven (im folgenden Dichroismus-Muster genannt) und auf Summenregeln, die angeben, wie sich der Dichroismus bei Integration über Teile oder über das gesamte Photoelektronenspektrum (d.h. bei Summation über den Drehimpuls der ionischen Endzustände J_f) verhält. Wie diese Aussagen über Dichroismus-Muster und Summenregeln gemacht werden können, wird in diesem Abschnitt nur angedeutet und bei der Diskussion der Ergebnisse im nächsten Kapitel genauer behandelt.

Die Vorgehensweise orientiert sich an der Arbeit von Verweyen *et al.* [9]. In dieser Arbeit wurde die allgemeine Beschreibung der Winkelverteilung von Photoelektronen aus [20] weiterentwikelt für den Fall reiner LS-Kopplung. Einzelheiten können auch in [8] nachgelesen werden. Da LS-Kopplung für den Fall der $2p$-Photoionisation von Cr aufgrund der großen Spin-Bahn-Wechselwirkung des $2p$-Loches keine gute Näherung darstellt, muß die Beschreibung für den Fall der Innerschalenionisation erneut verändert werden.

Wir betrachten den Photoionisationsrozeß:

$$\gamma_0 J_0 + \hbar\omega \rightarrow [j_0^{-1}\gamma_0' J_0 : J_f + \epsilon lj]J \tag{25}$$

Dieser unterscheidet sich vom allgemeineren Photoionisationsprozeß in Gleichung 4 dadurch, daß für den ionischen Endzustand nur die Konfigurationen zugelassen werden, die sich aus den Konfigurationen des Anfangszustandes durch die Entfernung eine Elektrons aus einer inneren geschlossenen Schale ergeben. Der Gesamtdrehimpuls des Innerschalenloches (gekennzeichnet durch den Exponenten -1) wird mit j_0 bezeichnet. Das Loch wird also getrennt und unabhängig von den übrigen Elektronen beschrieben. Dahinter steckt die Annahme, daß der Zustand des Loches in vernünftiger Näherung durch den Drehimpuls j_0 charakterisiert werden kann. Trotzdem handelt es sich keinesfalls um eine Einteilchen-Näherung. Die Valenzelektronen werden nämlich durch den Gesamtdrehimpuls J_0 und die übrigen Quantenzahlen γ_0 im Anfangszustand und γ_0' im Endzustand beschrieben. Außerdem ist die Kopplung des Drehimpulses des Loches j_0 mit dem Drehimpuls der übrigen Elektronen J_0 zum Drehimpuls des Ions J_f berücksichtigt. Zunächst wird auch zugelassen, daß γ_0 und γ_0' unterschiedlich sind, das heißt, daß sich die Quantenzahlen der Valenzelektronen beim Photoionisationsprozeß ändern. Letzlich wird angenommen, daß jeder ionische Endzustand durch die Angabe der Quantenzahlen j_0, γ_0' und J_f in guter Näherung charakterisiert werden kann.

Angewendet auf die Cr $2p$-Photoionisation bezeichnet j_0 den Gesamtdrehimpuls des $2p$-Loches und J_0 den Gesamtdrehimpuls der offenen Valenzschalen $3d^5$ und $4s$. Da die Kopplungen in den Valenzschalen von Cr sehr gut durch das LS-Kopplungsschema beschrieben werden können, enthalten γ_0 und γ_0' in diesem Fall den Gesamtbahndrehimpuls und den Gesamtspin der Valenzelektronen. Nach welchem Kopplungsschema sich die Werte für den Gesamtdrehimpuls des ionischen Endzustandes J_f ergeben ist Inhalt des ersten Abschnittes im nächsten Kapitel. Der Anfangszustand von Cr wird mit nur einer Konfiguration sehr gut beschrieben. Daraus folgt im hier entwickelten Formalismus (siehe Gleichung 25), daß auch für den Endzustand nur eine Konfiguration zugelassen ist. Es wird allerdings erlaubt, daß sich die Quantenzahlen der Valenzelektronen ändern, daß also zum Beispiel die $3d$-Schale umkoppelt. Den Cr $2p$-Photoionsationsprozeß nach Gleichung 25 zu beschreiben ist sinnvoll, wenn man annimmt, daß die Spin-Bahn-Aufspaltung des $2p$-Loches größer ist als die durch die $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen hervorgerufenen Aufspaltungen. Die Beschreibung des $2p$-Loches unabhängig von den Valenzelektronen und damit die Annahme, daß sein Drehimpuls j_0 eine gute Quantenzahl darstellt, kann so gerechtfertigt werden.

Entsprechend Gleichung 25 lassen sich die Dipolmatrixelemente schreiben als $\langle j_0^{-1}\gamma_0' J_0 : J_f, \epsilon l j : J \parallel D \parallel \gamma_0 J_0\rangle$. Wie in den Dipolmatrixelementen für den allgemeineren Fall koppeln auch in dieser Näherung die Gesamtdrehimpulse des Ions und des Photoelektrons (J_f und j) zum Gesamtdrehimpuls J. In früheren Untersuchungen wurden reine LS-gekoppelte Endzustände betrachtet [6, 8–10]. Die Bahndrehimpulse und Spins von Ion und Photoelektron wurden zu einem Gesamtbahndrehimpuls und einem Gesamtspin getrennt gekoppelt. Dazu mußten die Dipolmatrixelemente umgekoppelt werden, was zu sehr komplizierten Ausdrücken führte.

Hier können die Dipolmatrixelemente im Rahmen der besprochenen Näherungen direkt reduziert werden:

$$\langle j_0^{-1}\gamma_0' J_0 : J_f, \epsilon l j : J \parallel D \parallel \gamma_0 J_0\rangle = \hat{J}\hat{J}_f(-1)^{J+j_0+J_f+1}\begin{Bmatrix} J_0 & j_0 & J_f \\ j & J & 1 \end{Bmatrix}\langle \epsilon l j \parallel d \parallel j_0\rangle\, C(\gamma_0, \gamma_0') \tag{26}$$

An Gleichung 26 erkennt man nun, was die Annahme, daß das Innerschalenloch getrennt von den Valenzelektronen behandelt werden kann, für die Beschreibung des Photoionisationsprozesses bedeutet. Die Dynamik des Prozesses ist in den Matrixelementen $\langle \epsilon l j \parallel d \parallel j_0\rangle$ nur noch durch Größen bestimmt, die einzelne Teilchen (das Photoelektron und das Innerschalenloch) charakterisieren. Die Wechselwirkungen des Loches mit den Valenzelektronen haben also keinen Einfluß mehr auf die Dynamik des Photoionisationsprozesses, da die Wellenfunktionen in den reduzierten Dipolmatrixelemente unabhängig von J_0, J_f und J sind. Die Kopplung der Drehimpulse von Loch und Valenzelektronen wird durch das 6j-Symbol berücksichtigt.

In Gleichung 26 wurde zusätzlich angenommen, daß keine Relaxation stattgefunden hat, das heißt, daß die Radialwellenfunktionen im Anfangs- und im Endzustand gleich sind.

Die Konstante $C(\gamma_0, \gamma_0')$ beschreibt das Verhalten der Valenzschalen. Sie ist sowohl unabhängig von der Dynamik des Photoionisationsprozesses als auch von den übrigen in Gleichung 26 vorkommenden Quantenzahlen. $C(\gamma_0, \gamma_0')$ ist gleich Null, wenn die Konfigurationen von Anfangs- und Endzustand unterschiedlich sind und nimmt den Wert 1 an, falls $\gamma_0 = \gamma_0'$, falls sich also die Valenzschalen beim Photoionisationsprozeß nicht verändern. Für Cr würde dies zum Bespiel bedeuten, daß die $3d$-Schale nicht umkoppelt. Falls die Quantenzahlen der Valenzschalen im Anfangs- und Endzustand unterschiedlich sind, nimmt $C(\gamma_0, \gamma_0')$ Werte zwischen -1 und 1 an. Im folgenden wird die Näherung $C(\gamma_0, \gamma_0') = 1$ gemacht. Alle Aussagen, die weder das Vorzeichen noch die absolute Größe der diskutierten Parameter betreffen, bleiben jedoch auch für andere Werte von $C(\gamma_0, \gamma_0')$ gültig. Dies betrifft zum Beispiel die Dichroismus-Muster oder Summenregeln. Darauf wird später noch genauer eingegangen.

Mit Hilfe der reduzierten Matrixelemente läßt sich nun der Ausdruck für die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ stark vereinfachen. Setzt man Gleichunge 26 in Gleichung 9 ein, lassen sich die Summen über J und J' unter Verwendung von Formeltabellenwerken (z.b. [28]) analytisch ausführen. Die $B_{k_0 k k_\gamma}$ ergeben sich im Rahmen der besprochenen Näherungen zu:

$$\begin{aligned} B_{k_0 k k_\gamma} &= 3\hat{J}_0 (-1)^{k_\gamma - k_0 + k + J_f + J_0 + j_0} \hat{J}_f^{\,2} \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \cdot \\ &\cdot \sum_{ll'jj'} (-1)^{-j' - \frac{1}{2}} \hat{j}\hat{j}'\hat{l}\hat{l}' (l0, l'0 \mid k0) \left\{ \begin{array}{ccc} j & l & 1/2 \\ l' & j' & k \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & 1 & j \\ j_0 & 1 & j' \\ k_0 & k_\gamma & k \end{array} \right\} \cdot \\ &\cdot \langle \epsilon l j \parallel d \parallel j_0 \rangle \langle \epsilon l' j' \parallel d \parallel j_0 \rangle^* \end{aligned} \tag{27}$$

Genau wie in den früheren Untersuchungen [8, 9] zeigt sich hier die Faktorisierung der dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ in zwei unabhängige Teile. Im ersten Teil von Gleichung 27 bis zum Summenzeichen ist die Kopplung der Drehimpulse des ionischen Endzustandes enthalten. Eine zentrale Rolle spielt dabei das 6j-Symbol, das die Kopplung der Drehimpulse j_0, J_0 und J_f enthält. Im zweiten Teil von Gleichung 27 ab dem Summenzeichen ist die Dynamik des Photoionisationsprozesses enthalten. Diese Faktorisierung ist eine direkte Folge der Annahme, daß das Innerschalenloch und die Valenzelektronen getrennt voneinander behandelt werden können.

Die faktorisierte Form der Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ impliziert, daß in der Winkelverteilung der Photoelektronen die Drehimpulskopplung und die Dynamik des Prozeses getrennt behandelt werden können. Der dynamische Teil von Gleichung 27 ist für einen Wert von j_0 und verschiedene Werte von J_f gleich. Das heißt, die Form der Winkelverteilung der Photoelektronen wird für alle ionischen Endzustände mit gleichem j_0 allein durch die Kopplung der Drehimpulse bestimmt. Der dynamische Teil ist dabei nur noch ein Skalierungsfaktor. Daraus folgt, daß insbesondere die Dichroismus-Muster und Summenregeln bei der Innerschalenionisation durch die Drehimpulskopplung und damit im wesentlichen durch das 6j-Symbol in Gleichung 27 gegeben sind. Für die $2p$-Photoionisation von Cr können so relativ einfach Aussagen über die Form der Dichroismus-Kurven getrennt für Endzustände mit $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-Loch getroffen werden. Dies wird bei der Diskussion der Ergebnisse noch genauer untersucht.

Will man Aussagen über die Winkelverteilung für das gesamte Photoelektronenspektrum, also für unterschiedliche Werte von j_0 machen, ohne die Matrixelemente in Gleichung 27 konkret zu berechnen, muß man auch die Größe j_0 aus den Matrixelementen herausziehen.

Dazu müssen die Matrixelemente $\langle \epsilon l j \parallel d \parallel j_0 \rangle$ weiter auf die Ein-Elektronen-Dipolmatrixelemente $\langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle$ reduziert werden:

$$\langle \epsilon l j \parallel d \parallel j_0 \rangle = \hat{j}\hat{j}_0 (-1)^{j_0 + l - 1/2} \left\{ \begin{array}{ccc} j_0 & l_0 & 1/2 \\ l & j & 1 \end{array} \right\} \langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle \tag{28}$$

Mit l und l_0 werden die Bahndrehimpulse des Photoelektrons und des Loches bezeichnet. Bei dieser Reduzierung wurde zusätzlich angenommen, daß die Einelektronenwellenfunktionen unabhängig von j sind. Dies wird (hier) als nichtrelativistische Näherung bezeichnet.

Bevor die Form der dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ mit den Ein-Elektronen-Matrixelementen angegeben wird, soll hier noch ein Vorteil der weiteren Reduktion angegeben werden. Die Ein-Elektronen-Dipolmatrixelemente lassen sich schreiben in der Form:

$$\langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle = D_l \; e^{i\Delta_l} \tag{29}$$

D_l sind die Dipolamplituden und Δ_l die Phasen der auslaufenden Elektronenwellen. Die genaue Definition der Dipolamplituden und Phasen spielt hier keine Rolle und wird in Abschnitt 3.3 diskutiert. In Dipolnäherung gilt für den Bahndrehimpuls des Photoelektrons $l = l_0 \pm 1$. Der Photoionisationsprozeß wird also nur noch durch drei Größen beschrieben: durch die beiden Dipolamplituden D_{l_0+1} und D_{l_0-1} sowie die relative Phase $\Delta_{l_0-1} - \Delta_{l_0+1}$ der auslaufenden Elektronenwellen. Wird der Photoionisationsprozeß mit Hilfe dieser drei Parameter charakterisiert spricht man auch vom Drei-Parameter-Modell [38] (zur genaueren Bedeutung und Bestimmung dieser Parameter siehe Abschnitt 3.3 über den normierten Dichroismus in Kapitel 3 bei der Diskussion der Ergebnisse).

Setzt man nun Gleichung 28 in Gleichung 27 ein, können die Summen über j und j' ausgeführt werden. Die dynamischen Parameter ergeben sich im Rahmen der Näherungen zu:

$$B_{k_0 k k_\gamma} \quad = \quad C_{k_0}(j_0, J_f) \cdot b_{k_0 k k_\gamma} \tag{30}$$

$$C_{k_0}(j_0, J_f) \quad = \quad 3\hat{J}_0(-1)^{k_0+J_f+J_0-1/2+l_0}\,\hat{J}_f^{\,2}\,\hat{j}_0^{\,2} \begin{Bmatrix} J_0 & J_0 & k_0 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_0 & j_0 & k_0 \\ l_0 & l_0 & 1/2 \end{Bmatrix} \tag{31}$$

$$b_{k_0 k k_\gamma} \quad = \quad \sum_{ll'} (-1)^l \hat{l}\hat{l'} (l0, l'0 \mid k0) \begin{Bmatrix} l_0 & l & 1 \\ l_0 & l' & 1 \\ k_0 & k & k_\gamma \end{Bmatrix} \langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle \langle \epsilon l' \parallel d \parallel l_0 \rangle^* \tag{32}$$

Hier wurden die Größen $C_{k_0}(j_0, J_f)$ und $b_{k_0 k k_\gamma}$ analog [8, 9] eingeführt. Die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$ enthalten die Kopplung der Drehimpulse des ionischen Endzustandes. Sie sind unabhängig von der Dynamik des Photoionisationsprozesses. Die Parameter $b_{k_0 k k_\gamma}$ enthalten die Dynamik des Prozesses in Form der Ein-Elektronen-Matrixelemente $\langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle$. Sie sind unabhängig von den Quantenzahlen des ionischen Endzustandes und daher konstant über das gesamte Photoelektronenspektrum.

In Gleichung 30 wird die Faktorisierung der dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ durch die Einführung der beiden Größen $C_{k_0}(j_0, J_f)$ und $b_{k_0 k k_\gamma}$ besonders deutlich. Da die $b_{k_0 k k_\gamma}$-Parameter für alle ionischen Endzustände gleich sind, können allein mit Gleichung 31 schon Aussagen über die Winkelverteilung bzw. den Dichroismus und Summenregeln für das gesamte Photoelektronenspektrum gemacht werden.

Die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ ergeben sich im Rahmen der Näherungen wie folgt. Mit Gleichung 31 läßt sich der Ausdruck $C_0 = \sqrt{3}(2J_f + 1)$ herleiten. Mit $b_{000} = 1/3(D_0^2 + D_2^2)$ folgt schließlich mit den Gleichungen 7 und 30 für die Parameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ im Rahmen der besprochenen Näherungen

$$\beta_{k_0 k k_\gamma} = \sqrt{3}\;\frac{C_{k_0}(j_0, J_f) \cdot b_{k_0 k k_\gamma}}{C_0(j_0, J_f) \cdot b_{000}} = 3\frac{C_{k_0}(j_0, J_f) \cdot b_{k_0 k k_\gamma}}{(2J_f + 1)(D_0^2 + D_2^2)} \tag{33}$$

Die beiden Größen $C_{k_0}(j_0, J_f)$ und $b_{k_0 k k_\gamma}$ und somit auch die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ und die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ können nun relativ einfach als Funktion der drei Parameter D_{l_0+1}, D_{l_0-1} und $\Delta_{l_0+1} - \Delta_{l_0-1}$ analytisch bestimmt werden (siehe Anhang B.1 und Abschnitt 3.3 für die Cr $2p$-Photoionisation).

Zum Abschluß dieses Abschnittes sollen noch zwei wichtige Konsequenzen, die sich aus den Näherungen ergeben, angesprochen werden.

Aus dem 9j-Symbol in Gleichung 27 ergibt sich im Rahmen der besprochenen Näherungen für k_0 eine stärkere Einschränkung als Gleichung 10:

$$k_0 \leq 2j_0 \tag{34}$$

Für die Ionisation einer p-Schale ($l_0 = 1$ und $j_0 = 1/2, 3/2$) ergibt sich somit, daß zur Summe in Gleichung 5 bzw. 13 lediglich Terme bis einschließlich $k_0 = 1$ für ionische Endzustände mit $j_0 = 1/2$ bzw. $k_0 = 3$ für Endzustände mit $j_0 = 3/2$ beitragen. Dies ist unabhängig vom Wert des Gesamtdrehimpulses J_0 des betrachteten Atoms. Für die Cr $2p$-Photoionisation folgt damit aus Gleichung 34, daß im Rahmen der besprochenen Näherungen in der $2p_{1/2}$-Linie kein LD zu erwarten ist, da dieser durch die Terme mit $k_0 \geq 2$ gegeben ist (siehe Gleichungen 22 und 23). Nimmt man zusätzlich die nichtrelativistische Näherung an (siehe Gleichung 28), ergibt sich aus dem $9j$-Symbol in Gleichung 32 sogar

$$k_0 \leq 2l_0 \tag{35}$$

Für $l_0 = 1$ muß also zusätzlich die Bedingung $k_0 \leq 2$ erfüllt sein. Es ist zu beachten, daß die Bedingung $k_0 \leq 1$ für $j_0 = 1/2$ weiterhin erfüllt sein muß (siehe zweites $6j$-Symbol in Gleichung 31). Es ergibt sich so die überschaubare Anzahl möglichenr Tripel $(k_0 k k_\gamma) = (000)$, (022) und (122) für $j_0 = 1/2$ bzw. $(k_0 k k_\gamma) = (000)$, (022), (122), (220), (202), (222) und (242) für $j_0 = 3/2$ für die Ionisation eine p-Schale im Rahmen der besprochenen Näherungen.

Zuletzt soll hier kurz der Phasentilt δ^{tilt} (siehe Gleichung 24) angesprochen werden, weil die Faktorisierung der dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ eine bemerkenswerte Konsequenz für seine Form hat. Im Rahmen der Näherungen ergibt sich für den Phasentilt indem man die Gleichungen 22 und 23 mit Gleichung 33 in Gleichung 24 einsetzt:

$$\tan 2\delta^{tilt} = \tag{36}$$
$$\frac{8\sqrt{7}\sin 2\varphi_e b_{220} + 8\sqrt{5}\sin 2\varphi_e b_{222} - (10\sin 2\varphi_e + 35\sin 4\varphi_e) b_{242}}{8\sqrt{7}\cos 2\varphi_e b_{220} - 8\sqrt{14} b_{202} + 8\sqrt{5}(1+\cos 2\varphi_e) b_{222} - (3 + 10\cos 2\varphi_e + 35\cos 4\varphi_e) b_{242}}$$

Man sieht, daß sich nicht nur die Ausrichtung A_{20} sondern auch die Kopplungskoeffizienten $C_2(j_0, J_f)$ herauskürzen. Das heißt, daß der Phasentilt im Rahmen der Näherungen für alle ionischen Endzustände gleich ist.

3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen diskutiert. In Abschnitt 3.1 wird das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum besprochen. Ziel dieses Abschnittes ist es, mit Hilfe verschiedener theoretischer Ansätze die ionischen Endzustände der Cr $2p$-Photoinisation möglichst genau zu charakterisieren. In Abschnitt 3.2 werden die Ergebnisse zum Dichroismus in den $2p$-Photoelektronenspektren von Cr Atomen vorgestellt. Theoretische Modelle erlauben eine Interpretation der Cr-Spektren und darüberhinaus allgemeine Aussagen zum Dichroismus in der Innerschalenionisation. Die Dynamik des Photoionisationsprozesses wird anhand des normierten Dichroismus in Abschnitt 3.3 untersucht.

3.1 Das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum

In Abbildung 7 sind Cr $2p$-Photoelektronenspektren dargestellt, die mit unterschiedlichen instrumentellen Gesamtbandbreiten ΔE aufgenommen wurden. In beiden Fällen betrug die Photonenenergie 706 eV. Dieser Wert wurde mit Hilfe von Edelgas-Photoelektronenlinien bekannter Bindungsenergie ermittelt. Eine Verschiebung der gemessenen kinetischen Energien aufgrund verschiedener experimenteller Einflüsse wie zum Beispiel der Bildung von Kontaktpotentialen, die bei der Bedampfung elektronenoptischer Komponenten mit Cr entstehen, wurde anhand der tabellierten Bindungsenergie der Cr $3d$-Photoelektronenlinie korrigiert. Die in Abbildung 7 angegebenen Bindungsenergien E_B wurden schließlich nach der folgenden Beziehung bestimmt:

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} \tag{37}$$

Die Bindungsenergie nimmt von rechts nach links zu. Das Spektrum in Abbildung 7 (a) wurde aus zwei Einzelspektren (aufgenommen mit einer Bandbreite von 1,4 eV) von zueinander senkrecht ausgerichteten Atomen nach Gleichung 20 berechnet. Die gezeigte Kurve entspricht in sehr guter Näherung dem Wirkungsquerschnitt unpolarisierter Atome (siehe Diskussion von Gleichung 20), was sich auch beim Vergleich mit Spektren unpolarisierter Atome mit schlechterer Statistik zeigt. Das gezeigte Spektrum hat den Vorteil, daß auch schwache Satellitenstrukturen gut sichtbar sind. Aufgrund des geringen Wirkungsquerschnittes und der knappen Meßzeit konnte ein vergleichbares Spektrum an unpolarisierten Atomen nicht gemessen werden.

Das Cr $2p$-Spektrum in Abbildung 7 (a) zeigt zwei Hauptlinien bei ca. 580 eV und 590 eV sowie mehrere Satellitenstrukturen zwischen den beiden Hauptlinien und oberhalb von 592 eV. Wie aufgrund früherer Untersuchungen zur $2p$-Photoabsorption von Cr Atomen [19, 41] zu erwarten, spiegelt die Aufspaltung der beiden Hauptlinien von etwas mehr als 10 eV die Spin-Bahn-Wechselwirkung des $2p$-Loches wider. In erster Näherung können die Hauptlinien dem Drehimpuls des $2p$-Loches zugeordnet werden: die $2p_{1/2}$-Linie liegt bei höherer, die $2p_{3/2}$-Linie bei niedrigerer Bindungsenergie.

Das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum in Abbildung 7 (b) wurde bei höherer Auflösung (Bandbreite 0,6 eV) aufgenommen. Es zeigt deutlich, daß die beiden Hauptlinien aus mehreren Linien zusammengesetzt sind. Man kann davon ausgehen, daß die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem $2p$-Loch und den Valenzelektronen zu einer Aufspaltung der $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-

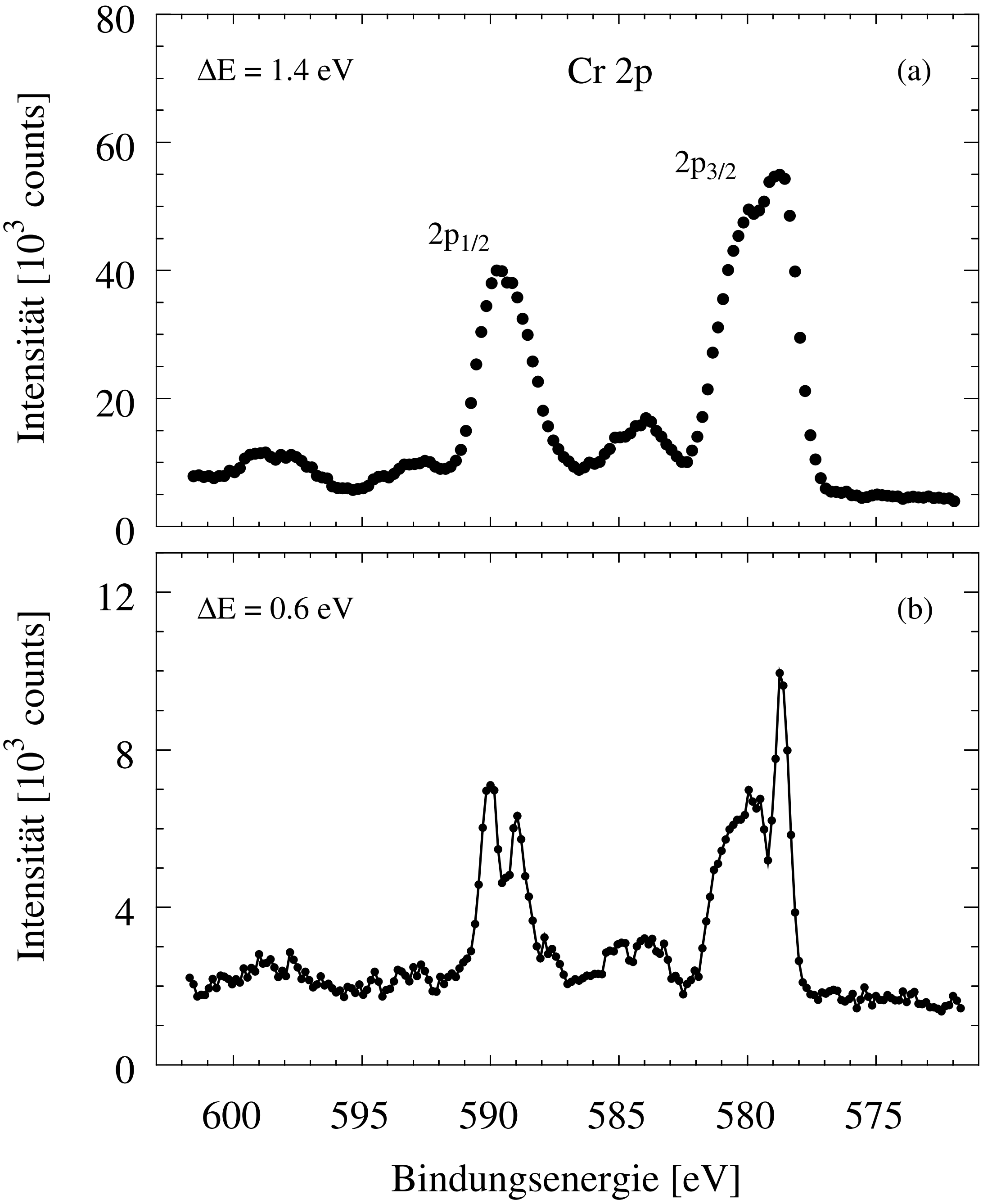

Abbildung 7: *2p-Photoelektronenspektren von atomarem Cr, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 706 eV und mit instrumentellen Banbreiten von 1,4 eV (a) und 0,6 eV (b).*

Niveaus führt und Multiplettstrukturen erzeugt, die in Abbildung 7 (b) teilweise sichtbar werden. Die Aufspaltung innerhalb der Multiplettstrukturen von wenigen eV ist im Vergleich zur Spin-Bahn-Aufspaltung von 10 eV jedoch relativ klein. In Abbildung 7 (b) werden außerdem sämtliche Satellitenstrukturen aus Abbildung 7 (a) reproduziert.

Im folgenden sollen zunächst die beiden Hauptlinien betrachtet werden. Ziel ist es, eine

Erklärung für die beobachteten Multiplettstrukturen zu finden, indem das Zusammenspiel von Spin-Bahn- und Coulomb-Wechselwirkungen genauer untersucht wird. Dazu wird eine Hartree-Fock (HF)-Rechnung, die M. Martins von der FU Berlin durchführte, ausführlich diskutiert [22]. Die HF-Rechnung liefert die Begründung für ein einfaches Modell, das die Multiplettstrukturen des $2p$-Photoelektronenspektrums von Cr schon sehr gut beschreibt. Dabei ist zu klären, welches Kopplungsschema sich am besten eignet. Zusammen mit dem Z+1-Modell und dem berechneten HF-Spektrum ergibt sich dann ein vollständigeres Bild.

Für den Anfangszustand in der HF-Rechnung wurde die Konfiguration Cr $2p^6\ 3d^5\ 4s\ (^7S_3)$ angenommen. Für die ionischen Endzustände von Cr^+ wurden lediglich Zustände mit der Konfiguration $2p^5\ 3d^5\ 4s$ berücksichtigt. Die Rechnung wurde in intermediärer Kopplung durchgeführt. Zusätzliche Konfigurationen für den Endzustand wie $2p^5\ 3d^4\ 4s^2$ und $2p^5\ 3d^6$ tragen kaum zum berechneten Spektrum bei. Dies zeigte sich bei entsprechenden Rechnungen, die hier nicht gezeigt werden. Außerdem war die Übereinstimmung der Rechnungen bei Hinzunahme der oben genannten zusätzlichen Konfigurationen mit dem gemessenen Spektrum schlechter als bei der gezeigten Rechnung. Die beobachteten Multiplettstrukturen können schon mit Hilfe der Ein-Konfigurations-Rechnung vollständig erklärt werden. Es kann angenommen werden, daß die Ein-Konfigurations-Näherung gut erfüllt ist.

Aus den im Rahmen der HF-Rechnung bestimmten Spin-Bahn-Parametern $\zeta(2p)$ und $\zeta(3d)$ und den Coulomb-Integralen F^k und G^k, die ein Maß für die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen darstellen, lassen sich weitere Annahmen ableiten. Insbesondere kann geklärt werden, wie die Kopplung der Drehimpulse in $\mathrm{Cr}^+\ 2p^5\ 3d^5\ 4s$ am besten beschrieben wird. Die Parameter wurden berechnet zu (alle Werte sind in eV angegeben):

$$
\begin{array}{lll lll lll lll}
\zeta(2p) & = & 5,7 & F^2(2p,3d) & = & 4,9 & F^2(3d,3d) & = & 8,8 & G^1(2p,4s) & = & 0,2 \\
\zeta(3d) & = & 0,04 & G^1(2p,3d) & = & 3,5 & F^4(3d,3d) & = & 5,5 & G^2(3d,4s) & = & 0,9 \\
 & & & G^3(2p,3d) & = & 2,0 & & & & & &
\end{array}
\tag{38}
$$

Die Coulomb-Integrale F^k und G^k wurden auf 85% skaliert. Dies ist ein übliches Verfahren, mit dem der Einfluß von Elektronenkorrelationen nachträglich berücksichtigt wird [26]. Der Spin-Bahn-Parameter blieb unskaliert. Van der Laan *et al.* haben ähnliche Werte in ihrer Untersuchung der $2p$-Photoabsorption verschiedener Ionen der $3d$-Übergangsetallreihe berechnet [43].

Zunächst ist offensichtlich, daß aufgrund des großen Spin-Bahn-Parameters des $2p$-Loches $\zeta(2p)$ die LS-Kopplung keine gute Näherung zur Beschreibung der ionischen Endzustände darstellt. Ebenso kann man jj-Kopplung ausschließen, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung in der $3d$-Schale im Vergleich zu den $3d$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen vernachlässigbar klein ist.

Der Spin-Bahn-Parameter $\zeta(2p)$ und die Integrale der $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen $F^2(2p,3d)$ und $G^{1,3}(2p,3d)$ sind von vergleichbarer Größenordnung. Um die Einflüße der unterschiedlichen Wechselwirkungen miteinander vergleichen zu können, ist allerdings zu beachten, daß genaugenommen nicht die Parameter selbst, sondern deren Beiträge zur Energieaufspaltung der Zustände einer Konfiguration miteinander verglichen werden müssen. Für die Coulomb-Wechselwirkungen entsprechen die Werte der Integrale ungefähr dem Beitrag zur Energieaufspaltung. Maßgeblich ist in der Regel allein das Integral mit dem größten Wert. Zustände, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung getrennt sind, haben einen größeren energetischen Abstand als der Wert des Spin-Bahn-Parameters ([26], Seite 298). Bei der Ionisation eines Elektrons aus der geschlossenen $2p$-Schale kann der Abstand der beiden $2p$-Loch-Zustände $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ zu $\Delta E(2p_{3/2} - 2p_{1/2}) = 3/2\ \zeta(2p)$ abgeschätzt werden ([27], Gleichung (20.14) und [26]). Mit $\zeta(2p) = 5,7$ eV ergibt sich so eine Spin-Bahn-Aufspaltung von fast 8,6 eV. Dies entspricht auch ungefähr der Aufspaltung der beiden Hauptlinien in Abbildung 7 (a). Die Spin-Bahn-Wechselwirkung erzeugt also die größte Aufspaltung im Cr $2p$-Spektrum in die Zustände $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Die $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen sind dann für eine weitere Aufspaltung der beiden Spin-Bahn-Niveaus verantwortlich und erzeugen die beobachteten Multiplettstrukturen. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist immerhin fast doppelt so groß, wie die aufgrund der $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen zu erwartenden Aufspaltungen. Man kann also annehmen, daß das $2p$-Loch getrennt und unabhängig von den Valenzelektronen behandelt und in jj-Kopplung beschrieben werden kann. Ihm sind die beiden Drehimpulse $j_0 = 1/2$ und $3/2$ zuzuordnen. Im Laufe dieses Abschnittes wird es noch weitere Belege dafür geben, daß diese Annahme gerechtfertigt ist.

Die Innerschalen-Coulomb-Wechselwirkung der $3d$-Valenzelektronen, für die die Integrale $F^{2,4}(3d, 3d)$ ein Maß sind, kann getrennt behandelt werden. Dies muß hier zunächst angenommen werden, wird sich aber später als sinnvoll herausstellen. Wichtig ist hier, daß die $3d$-Elektronen in LS-Kopplung beschrieben werden müssen, da der Spin-Bahn-Parameter der $3d$-Schale $\zeta(3d)$ sehr viel kleiner ist als die Coulomb-Integrale $F^{2,4}(3d, 3d)$. Prinzipiell sind alle LS-Terme möglich, zu denen die fünf $3d$-Elektronen koppeln können. Im Grundzustand des Cr Atoms stehen die Spins der $3d$-Elektronen parallel. Die $3d$-Schale koppelt zu $3d^5$ (^6S). Nun kann man zunächst annehmen, daß sich diese Anordnung bei der $2p$-Photoionisation nicht ändert und die $3d$-Elektronen auch im ionischen Endzustand zu ^6S koppeln. Später wird sich herausstellen, daß Umkopplungen der $3d$-Schale wie bei der Cr $3p$-Photoionisation zu Satellitenlinien führen.

Die Wechselwirkungen der $2p$- und der $3d$-Elektronen mit dem $4s$-Elektron sind sehr klein und können zunächst auch vernachlässigt werden. Da der Spin des $4s$-Elektrons im Grundzustand parallel zu den Spins der $3d$-Elektronen steht, wird auch diese Anordnung für den ionischen Endzustand angenommen.

Mit diesen „eingefrorenen“ Valenzschalen und der vorangegangenen Diskussion zum Zusammenspiel von Spin-Bahn- und Coulomb-Wechselwirkungen kann der Cr $2p$-Photoionisationsprozeß geschrieben werden als:

$$\hbar\omega + Cr\ 2p^6\ 3d^5\ 4s\ (^7S_3) \longrightarrow Cr^+\ [2p^5\ (j_0 = 1/2, 3/2)\ 3d^5\ (^6S)\ 4s\ (^7S_3)]J_f\ + \epsilon s, \epsilon d \quad (39)$$

Der Bahndrehimpuls $L_0 = 0$, der Spin $S_0 = 3$ und der Gesamtdrehimpuls $J_0 = 3$ der Valenzschalen des Ions sind in dieser Näherung gleich denen des Atoms im Grundzustand. Es ergibt sich die Frage, wie die Drehimpulse von Loch und Valenzschalen zu koppeln sind und welche ionischen Endzustände J_f sich daraus ergeben. Die Situation vereinfacht sich erheblich für $L_0 = 0$ und es können direkt die Drehimpulse des Loches j_0 und der Gesamtdrehimpuls der Valenzschale J_0 zum Gesamtdrehimpuls des Ions J_f gekoppelt werden. Dieser Sonderfall soll hier jedoch in den allgemeineren Fall mit $L_0 \neq 0$ eingebettet werden.

Aus den Werten für die Wechselwirkungs-Parameter in den Gleichungen 38 ergibt sich folgende Ungleichung:

$$\zeta(2p) > F^2(2p, 3d) > G^{1,3}(2p, 3d) \tag{40}$$

Diese Ungleichung erlaubt es, die Drehimpulse von Loch und Valenzelektronen näherungsweise nach dem sogenannten jK-Kopplungsschema zu koppeln ([26], Seite 298 und Seite 128 ff. Es ist zu beachten, daß dieses Kopplungsschema zum Teil auch jl-Kopplung genannt wird, z.B. [27]). Nach dem jK-Kopplungsschema wird zunächst der Drehimpuls des $2p$-Loches j_0 mit dem Bahndrehimpuls der Valenzelektronen L_0 zu einem neuen Drehimpuls, der allgemein K genannt wird, gekoppelt. K und der Spin der Valenzelektronen S_0 koppeln dann zum Drehimpuls des Ions J_f. In dieser jK-Kopplungsnäherung spalten die Spin-Bahn-Niveaus aufgrund der direkten $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkung ($F^2(2p, 3d)$) in unterschiedliche Niveaus mit unterschiedlichem K auf. Aufgrund der Austausch-Wechselwirkung ($G^{1,3}(2p, 3d)$) spalten diese dann weiter auf und ergeben die ionischen Endzustände J_f. Zusätzliche Aufspaltungen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der $3d$-Schale und durch die Wechselwirkungen mit dem $4s$-Elektron werden hier vernachlässigt. Die jK-Kopplung ist besonders dann interessant, wenn der Bahndrehimpuls L_0 ungleich Null ist, wie zum Beispiel bei Fe. Der Grundzustand des Fe Atoms läßt sich schreiben als: Fe $3d^6\ 4s^2$ (^5D). Auch unter Vernachlässigung von Umkopplungen der $3d$-Schale ist ein kompliziertes $2p$-Photoelektronenspektrum zu erwarten, da der Drehimpuls des $2p$-Loches mit $L_0 = 2$ zu unterschiedlichen Werten für K koppeln kann, die dann mit $S_0 = 2$ eine ganze Reihe ionischer Endzustände J_f ergeben können.

Für Cr ist die Situation, wie bereits angedeutet, deutlich einfacher. Mit $L_0 = 0$ gilt $j_0 = K$, was die Anzahl der ionischen Endzustände deutlich einschränkt. Außerdem gilt, daß die direkte Coulomb-Wechselwirkung ($F^2(2p, 3d)$) keine Aufspaltung der beiden Spin-Bahn-Niveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ erzeugt (siehe auch [27], Gleichung (20.52)). Man kann den Drehimpuls des $2p$-Loches j_0 direkt mit dem Spin der Valenzelektronen $S_0 = 3$ zum Drehimpuls des Ions J_f koppeln. Für das $2p_{1/2}$-Loch ergeben sich so zwei Endzustände mit $J_f = 5/2, 7/2$ und für das $2p_{3/2}$-Loch vier mit $J_f = 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$. Die beiden durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung getrennten Gruppen von Endzuständen mit gleichem j_0 werden im folgenden Multipletts genannt. Die Aufspaltung der Multiplettkomponenten J_f wird im Rahmen der jK-Kopplungsnäherung durch die Austausch-Wechselwirkung ($G^{1,3}(2p, 3d)$) bewirkt. In Analogie zur LS-Kopplung wird diese Aufspaltung hier Feinstruktur genannt. Alle übrigen Wechselwirkungen werden vernachlässigt (die $3d$-Innerschalen-Coulomb-Wechselwirkung wird später separat behandelt).

Hier zeigt sich eine bemerkenswerte Symmetrie beim Vergleich mit der Beschreibung des Cr $3p$-Photoelektronenspektrums in LS-Kopplung [6]. Dort wurde angenommen, daß die Austauschwechselwirkung des $3p$-Loches mit den $3d$-Elektronen ($G^{1,3}(3p, 3d)$) die größte Aufspaltung im Spektrum in die beiden Zustände ^8P und ^6P bewirkt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung des $3p$-Loches wurde dann für die Feinstrukturaufspaltung der ionischen Endzustände J_f verantwortlich gemacht. Bei der Beschreibung des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums sind hier die Rollen von Spin-Bahn- und Austauschwechselwirkung des $2p$-Loches und der $3d$-Elektronen gerade vertauscht. Dieser Vergleich wird in Abschnitt 4 noch ausgeführlicher behandelt.

In Abbildung 8 wird das gemessene Cr $2p$-Photoelektronenspektrum mit den Vorhersagen des jK-Kopplungsmodells und der HF-Rechnung verglichen. Mit dem Ausdruck jK-Kopplungsmodell sind im folgenden immer die Ein-Konfigurations-Näherung mit eingefrorenen Valenzschalen und die jK-Kopplungsnäherung gemeint. Abbildung 8 (a) zeigt einen

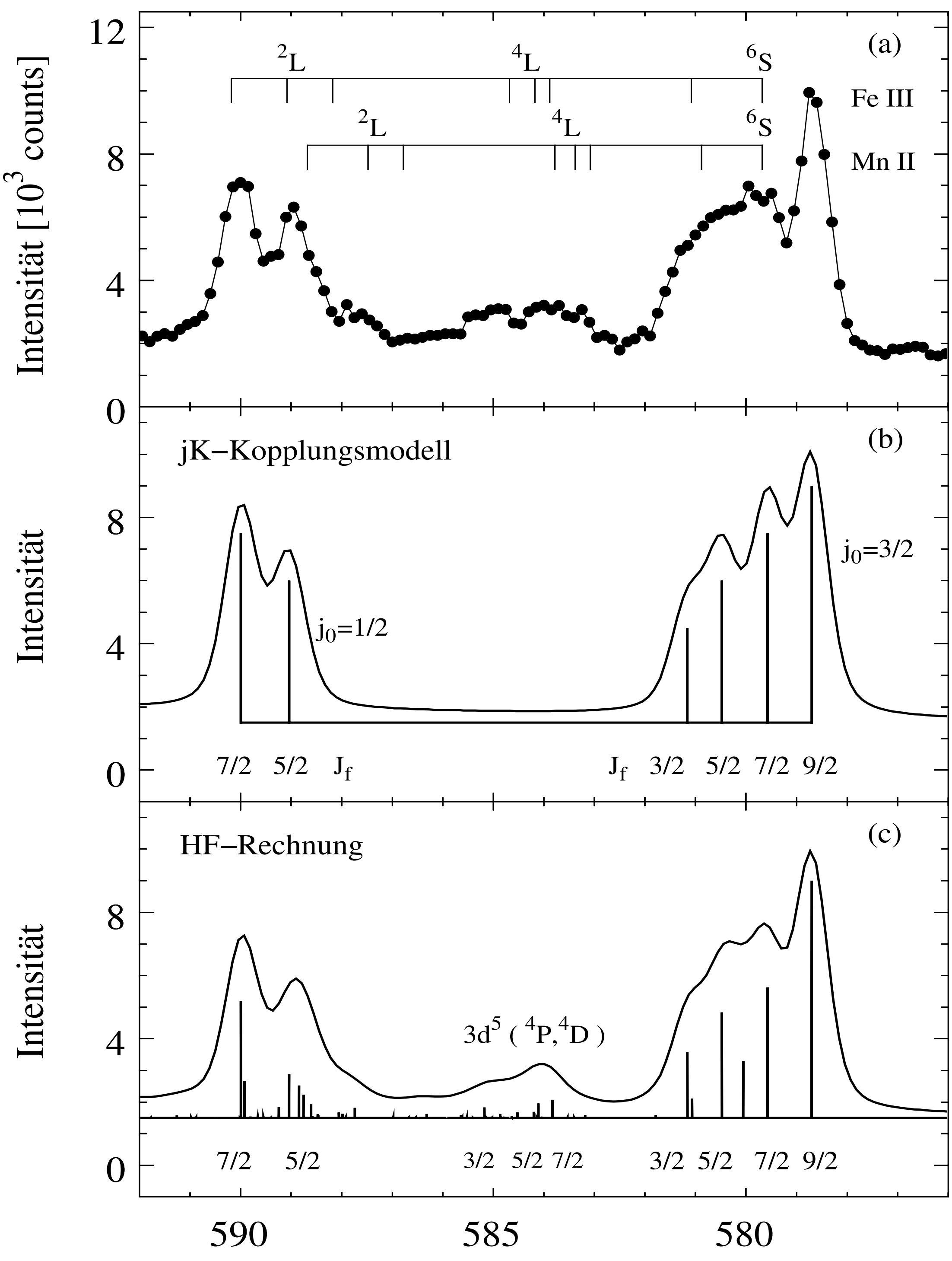

Abbildung 8: *(a) Ausschnitt aus dem Cr 2p-Photoelektronenspektrum im Bereich der Hauptlinien (aus Abbildung 7 (b), Bandbreite 0,6 eV). (b) Balkendiagramm und Linienspektrum im Rahmen eines einfachen Modells in jK-Kopplung (siehe Text). (c) Ergebnis einer Hartree-Fock (HF)-Rechnung in intermediärer Kopplung als Balkendiagramm und Linienspektrum [22]. In (a) sind auch Balkendiagramme gezeigt, die sich auf das Z+1-Modell beziehen.*

Ausschnitt aus dem in Abbildung 7 (b) gezeigten experimentellen Spektrum im Bereich der Hauptlinien. Auf das Z+1-Modell in Form der Balkendiagramme oberhalb der experimentellen Daten wird später bei der Beschreibung der Satellitenstrukturen eingegangen. In Abbildung 8 (b) ist das im Rahmen des jK-Kopplungsmodells erzeugte Spektrum als Balkendiagramm und als Linienspektrum dargestellt. Abbildung 8 (c) zeigt das Ergebnis der HF-Rechnung [22].

Das Balkendiagramm in Abbildung 8 (b) zeigt die beiden Spin-Bahn-Multipletts $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ mit den in jK-Kopplung hergeleiteten sechs Feinstrukturkomponenten. Die Bindungsenergien der sechs Zustände wurden aus der HF-Rechnung übernommen. Indem man die Matrixelemente der Austauschwechselwirkung in jK-Kopplung auswertet, könnte man zwar eine Regel für die Feinstrukturaufspaltung der ionischen Endzustände ähnlich der Landéschen Intervallregel für LS-Kopplung erhalten. Dies wäre aber mit beträchtlichem Aufwand verbunden. Einfacher ist es, die Bindungsenergien aus der HF-Rechnung zu übernehmen. Dazu müssen die Eigenvektoren der berechneten Linien aus Abbildung 8 (c) in jK-Kopplung untersucht werden. Als Hinweis darauf, daß jK-Kopplung eine gute Näherung darstellt, kann die Tatsache gewertet werden, daß die berechneten Linien in jK-Kopplung die höchste Reinheit besitzen (als Reinheit wird hier der Anteil des Eigenvektors mit dem größten Koeffizienten bezeichnet). Abbildung 8 (c) zeigt, daß die HF-Rechnung mehr Linien als die sechs Feinstrukturkomponenten der jK-Kopplung vorhersagt. Allerdings können sechs der berechneten Linien mit den Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells identifiziert werden. Dazu müssen den Linien die Konfigurationen zugeordnet werden, deren Eigenvektoranteil maximal ist. Die vier intensivsten Linien zwischen 578 eV und 582 eV besitzen die Drehimpulse $J_f = 9/2, ..., 3/2$ (in Richtung steigender Bindungsenergie). Sie haben als dominanten Anteil Zustände mit $j_0 = 3/2$, bei denen die $3d$-Schale zu ^6S koppelt und der Spin des $4s$-Elektrons parallel zum Spin der $3d$-Elektronen steht. Genauso zeigt sich, daß die zwei intensivsten Linien zwischen 588 eV und 590 eV die Drehimpulse $J_f = 5/2$ und $7/2$ und als dominanten Anteil Zustände mit $j_0 = 1/2$ und $3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S) besitzen. Es handelt sich bei diesen sechs Linien um die mit der größten Reinheit. Sie können mit den sechs Feinstrukturkomponenten der jK-Kopplung identifiziert und ihre Bindungsenergien für das jK-Kopplungsmodell verwendet werden. Um eine gute Überinstimmung mit dem gemessenen Spektrum zu erzielen, mußten die berechneten Energien um 0,87 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben werden. Dabei wurde die Energie der Linie mit der niedrigsten Bindungsenergie ($J_f = 9/2$) an die stärkste Linie im experimentellen Spektrum bei 578,7 eV angepaßt. Eine solche Verschiebung ist bei HF-Rechnungen nicht unüblich. Das vollständige HF-Spektrum wird später diskutiert.

Die Intensität der sechs Feinstrukturkomponenten in Abbildung 8 (b) ist in willkürlichen Einheiten angegeben. Die relativen Höhen der Balken entsprechen im Rahmen des jK-Kopplungsmodells dem statistischen Gewicht der Zustände $(2J_f + 1)$.

Dieses Ergebnis ergibt sich wie folgt: Die Ein-Konfigurations-Näherung, die eingefrorenen Valenzschalen und die jK-Kopplungsnäherung erlauben es, die Dipolmatrixelemente in der in Abschnitt 2.3 in Kapitel 2 beschriebenen Art zu reduzieren. (genaueres dazu im nächsten Abschnitt). Für den Photoionisations-Wikungsquerschnitt σ

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha\omega}{3(2J_0+1)} \sum_{ljJ} |\langle \gamma_f J_f, \epsilon lj : J \| D \| \gamma_0 J_0 \rangle|^2 \tag{41}$$

läßt sich mit Hilfe der reduzierten Matrixelemente ein einfacher Ausdruck angeben. Setzt man die in den Gleichungen 26 und 28 angegebenen Ausdrücke für die Dipolmatrixelemente in Gleichung 6 ein, so lassen sich die Summen über j und J ausführen und es ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt im Rahmen der oben genannten Näherungen:

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha\omega}{3(2J_0+1)}\frac{(2J_f+1)}{(2l_0+1)}\sum_{l=l_o\pm1} D_l^2 \tag{42}$$

Genaugenommen muß für diese Gleichung zusätzlich die nichtrelativistische Näherung eingeführt werden (siehe Gleichung 28). Mit dieser Näherung kann nämlich der Drehimpuls des $2p$-Loches j_0 aus den Dipolmatrixelementen herausgezogen werden, was den Vergleich der Intensitäten des $2p_{1/2}$- und des $2p_{3/2}$-Multipletts ohne genaue Kenntnis der Dipolamplituden D_l erst ermöglicht. Eine Abweichung von der nichtrelativistischen Näherung sollte sich in einer Abweichung des vorhergesagten Intensitätsverhältnisses von $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-Multiplett äußern. Da dies nicht beobachtet wird, bzw. die Abweichungen vom jK-Koplungsmodell eindeutig auf andere Einflüsse zurückgeführt werden können, wird die nichtrelativistische Näherung als gut erfüllt angenommen und in diesem Abschnitt nicht weiter erwähnt.

Für die $2p$-Photoionisation von Cr ergibt sich mit $J_0 = 3$, $l_0 = 1$ und $l = 0, 2$:

$$\sigma = \frac{4\pi^2\alpha\omega}{63}(2J_f+1)(D_s^2 + D_d^2) \tag{43}$$

Dabei wurde der Einfachheit halber $D_0^2 = D_s^2$ und $D_2^2 = D_d^2$ gesetzt. Man spricht in diesem Fall von auslaufenden s- und d-Wellen. Gleichung 43 führt auf das statistische Verhältnis der Feinstrukturkomponenten mit $J_f = 9/2, ..., 3/2$ für das $2p_{3/2}$-Multiplett von $10 : 8 : 6 : 4$ und das Verhältnis der Komponenten mit $J_f = 5/2, 7/2$ für das $2p_{1/2}$-Multiplett von $6 : 8$. Die Höhe der Balken in Abbildung 8 (b) wurde entsprechend gewählt.

Zur Erzeugung des Linienspektrums in Abbildung 8 (b) wurde zunächst für jeden Zustand ein Lorentzprofil berechnet. Für die Breite bei halber Höhe (Full Width at Half Maximum, FWHM) der Profile wurde der Wert 0,3 eV gesetzt. Er spiegelt die Lebensdauerverbreiterung der $2p$-Lochzustände wider [42]. Die relativen Flächen der Lorentzprofile wurden entsprechend dem statistischen Verhältnis der Feinstrukturkomponenten gewählt. Die Summe der Lorentz-Profile wurde mit einer Gauß-Verbreiterung von 0,6 eV FWHM gefaltet, um den Einfluß der instrumentellen Bandbreite zu berücksichtigen. Schließlich wurde ein linearer Untergrund addiert, dessen Form aus einer Anpassung an das experimentelle Spektrum gewonnen wurde.

Abbildung 8 (b) zeigt deutlich, daß es mit Hilfe des einfachen jK-Kopplungsmodells, das auf der Ein-Konfigurationsnäherung mit eingefrorenen Valenzschalen und der jK-Kopplungsnäherung beruht, möglich ist, die Multiplettstrukturen des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums zu erklären. Im Rahmen des jK-Kopplungsmodells spalten die beiden durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung getrennten Energieniveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ aufgrund der Austauschwechselwirkung in zwei bzw. vier Feinstrukturkomponenten auf, die entsprechend ihrem statistischen Gewicht zu den Multiplettstrukturen führen. Dabei muß angenommen werden, daß im ionischen Endzustand Cr^+ $2p^5\,3d^5\,4s$ die Spins der $3d$- und $4s$-Elektronen wie im Anfangszustand des Cr Atoms parallel stehen.

Nun zeigt Abbildung 8 (b) aber auch die Grenzen des jK-Kopplungsmodells. Die Intensitäten verschiedener Multiplettkomponenten werden im Vergleich zum gemessenen Spektrum überschätzt. Im $2p_{3/2}$-Multiplett scheinen zumindest die Komponenten mit $J_f = 7/2$ und 5/2 im Vergleich zum experimentellen Spektrum zu intensiv zu sein. Ebenso sind die Komponenten des $2p_{1/2}$-Multipletts nach dem jK-Kopplungsmodell stärker als im gemessenen Spektrum. Die Satellitenstruktur zwischen den Multipletts wird vom jK-Kopplungsmodell nicht vorhergesagt. Welche der Näherungen, die in das jK-Kopplungsmodell eingehen, zu diesen Abweichungen führen, soll im folgenden untersucht werden.

Die Ein-Konfigurations-Näherung sollte, wie zuvor schon diskutiert und wie die HF-Rechnungen zeigen, gut erfüllt sein.

Die jK-Kopplung ist eine Näherung, die angesichts der berechneten Wechselwirkungs-Parameter in den Gleichungen 38 sehr sinnvoll erscheint. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung des $2p$-Loches ist allerdings nicht sehr viel größer als die $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen. Es stellt sich also die Frage, ob die Beschreibung des $2p$-Loches unabhängig von den Valenzelektronen eine gute Näherung ist. Ein Zusammenbruch dieser Näherung würde sich in Mischungen der Zustände mit unterschiedlichem j_0 und gleichem J_f (7/2, 5/2) äußern. Eine Beschreibung des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums in intermediärer Kopplung, in der solche Mischungen enthalten sein könnten, wäre dann sicherlich korrekter. Mit intermediärer Kopplung werden hier Kopplungsschemata bezeichnet, die nicht einem sogenannten reinen Kopplungsschema entsprechen. Die jK-Kopplung ist in diesem Sinne ein reines Kopplungsschema ([26], Seite 299). Die Intensität des Photoelektronenspektrums integriert über die Feinstruktur liefert aber einen Hinweis darauf, daß die getrennte Beschreibung von $2p$-Loch und Valenzelektronen eine gute Näherung darstellt. Das jK-Kopplungsmodell sagt ein Verhältnis von 2:1 für die relativen Intensitäten der $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Multipletts integriert über J_f vorher. Eine Auswertung der Flächen der beiden Hauptlinien bzw. Multipletts der Spektren in den Abbildungen 7 (a) bzw. (b) ergibt ein Verhältnis von 2,1±0,1 : 1. Dieses Verhältnis entspricht im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit der Multiplizität des Drehimpulses j_0 der beiden Spin-Bahn-Zustände des $2p$-Loches. Eine Abweichung von der Näherung, das $2p$-Loch unabhängig von den Valenzelektronen zu behandeln, sollte sich in einer Abweichung des Verhältnisses von 2 : 1 äußern. Es wird im Laufe dieses Abschnittes noch weitere Hinweise dafür geben, daß diese Näherung gut erfüllt ist.

Das Z+1-Modell, das in Form der Balkendiagramme in Abbildung 8 (a) dargestellt ist, sowie das HF-Spektrum in Abbildung 8 (c) zeigen schließlich, daß die Annahme eingefrorener Valenzschalen mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins zu den Abweichungen zwischen dem jK-Kopplungsmodell und dem experimentellen Spektrum führt. Zusätzliche Linien, im folgenden Satellitenlinien genannt, bei denen sich die Anordnung der Spins der Valenzelektronen im ionischen Endzustand von der Anordnung im Anfangszustand unterscheidet, werden vorhergesagt. Die hier verwendete Definition von Haupt- und Satellitenlinien orientiert sich an [30]. Dabei werden die Satellitenlinien als das Ergebnis von Elektronenkorrelationen betrachtet. Zusätzlich zur Ionisation eines $2p$-Elektrons wird bei den Satellitenlinien die Anordnung der Spins der Valenzschale aufgrund der Korrelation der Elektronen geändert.

Beim Z+1-Modell geht man davon aus, daß die Bindungsenergien von Satellitenzuständen bei der Innerschalenionisation eines Atoms durch die tabellierten Bindungsenergien der Valenzanregungen des im Periodensystem folgenden Atoms abgeschätzt werden können. Das zusätzliche Proton im Kern ersetzt dabei die Wirkung des Innerschalenloches. Im unteren Balkendiagramm in Abbildung 8 (a) sind ein Teil der Zustände von Mn^+ $3d^5$ $4s$ aufgetragen [36]. Die angegebenen LS-Terme beziehen sich auf die Symmetrie der $3d$-Schale. Der

Grundzustand $3d^5$ (^6S) wurde an die Bindungsenergie des $2p_{3/2}$-Multiplettschwerpunktes im jK-Kopplungsmodell angepaßt (E_B=580,55 eV). Für alle Zustände wird also ein Drehimpuls des Loches von $j_0 = 3/2$ vorausgesetzt.

Das erste unbenannte Energieniveau oberhalb des Grundzustandes bezieht sich auf die Konfiguration, bei der der $4s$-Spin umgeklappt ist und somit antiparallel zu den Spins der $3d$-Elektronen steht. Bei der Untersuchung des Cr $3p$-Spektrums wurden auch Satelliten mit umgeklapptem $4s$-Spin diskutiert [6]. Dort lagen sie allerdings mehr als 1 eV von der $3p$-Hauptlinie entfernt und hatten so keinen Einfluß auf das Spektrum. Hier sagt das Z+1-Modell $2p_{3/2}$-Zustände mit umgeklapptem $4s$-Spin unmittelbar im Energiebereich des $2p_{3/2}$-Multipletts vorher. Satellitenlinien im $2p_{3/2}$-Multiplett könnten eine Ursache für die vom jK-Kopplungsmodell abweichende Intensität sein.

Die Energieniveaus 4 eV oberhalb des Grundzustandes $3d^5$ (^6S) bezeichnen Zustände bei denen der Spin eines $3d$-Elektrons umgeklappt ist. Man nennt dies allgemein ein Umkoppeln der $3d$-Schale. Die angegebenen Niveaus bezeichnen Zustände mit zu $3d^5$ (^4L) umgekoppleter $3d$-Schale (^4G, ^4P, ^4D, in Richtung steigender Bindungsenergie). Damit ist ein erster Hinweis auf die Natur der Satelittenstruktur zwischen den beiden Hauptlinien gefunden. Die Satellitenlinien in diesem Bereich können $2p_{3/2}$-Zuständen mit zu ^4L umgekoppelter $3d$-Schale zugeordnet werden. Weitere 3-4 eV höher und schon sehr nahe am $2p_{1/2}$-Multiplett liegen nach dem Z+1-Modell $2p_{3/2}$-Zustände mit zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale (^2S, ^2D, ^2G). Man kann im Periodensystem noch ein Element weitergehen und die Zustände von Fe^{2+} $3d^5$ $4s$ untersuchen [36]. Diese sind im oberen Balken in Abbildung 8 (a) aufgetragen. Die Zustände mit umgeklapptem $4s$-Spin und der zu ^4L umgekoppelten $3d$-Schale bestätigen die zuvor getroffene Zuordnung. Die Energieniveaus von Zuständen mit zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale (^2S, ^2D, ^2G) fallen nun genau auf das $2p_{1/2}$-Multiplett. Satellitenlinien mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale könnten im $2p_{1/2}$-Multiplett eine Ursache für die Abweichungen des jK-Kopplungsmodells sein.

Das vollständige Ergebnis der HF-Rechnung ist in Abbildung 8 (c) dargestellt. Zusätzlich zu den aus der jK-Kopplung hergeleiteten sechs Feinstrukturkomponenten gibt die HF-Rechnung eine Reihe von Satellitenlinien an. Die Zuordnung dieser Satellitenlinien bestätigt im wesentlichen die Vorhersagen des Z+1-Modells. Das Balkendiagramm gibt für jede berechnete Linie eine zum partiellen Wirkungsquerschnitt σ aus Gleichung 6 bzw. zum Betragsquadrat der Dipolmatrixelemente proportionale Größe an. Die Intensität in Abbildung 8 (c) ist in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Jeder ionische Endzustand ist lediglich durch seinen Gesamtdrehimpuls J_f charakterisiert, wie an den Dipolmatrixelementen in Gleichung 6 deutlich wird. Die HF-Rechnung erfolgte in intermediärer Kopplung, das heißt, daß die Mischungen sämtlicher Zustände mit gleichem J_f berücksichtigt sind. Das Linienspektrum wurde auf gleiche Weise wie für Abbildung 8 (b) erhalten. Da in der HF-Rechnung der Zerfall der $2p$-Lochzustände nicht berücksichtigt werden konnte, wurde für alle Zustände die gleiche Lebensdauerverbreiterung von 0,3 eV angenommen.

Die gute Übereinstimmung des aus der HF-Rechnung gewonnenen Linienspektrums mit dem experimentellen Spektrum bestätigt einmal mehr die Gültigkeit der Ein-Konfigurations-Näherung. Wie sich schon anhand der für das jK-Kopplungsmodell verwendeten Bindungsenergien zeigte, gibt die HF-Rechnung sowohl die Spin-Bahn-Aufspaltung als auch die Feinstrukturaufspaltung der beiden Multiplettstrukturen sehr gut wider. Die vom jK-Kopplungsmodell abweichenden Intensitätsverhältnisse und die Satellitenstruktur zwischen den

Bindungsenergie [eV]		Zuordnung des Endzustandes				rel. Intensität	
Expt. ±0,5 eV	HF	J_f	j_0	Valenzschalen	Anteil	HF	jK
578,7	578,7*	9/2	3/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	100%	10	10
579,7	579,6	7/2	3/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	66%	5,4	8
				$3d^5(^6S)4s(^5S)$	31%		
	580,1	7/2	3/2	$3d^5(^6S)4s(^5S)$	67%	2,3	
				$3d^5(^6S)4s(^7S)$	27%		
580,5	580,5	5/2	3/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	69%	4,3	6
				$3d^5(^6S)4s(^5S)$	17%		
				$3d^5(^4D)4s$	3%		
	581,1	5/2	3/2	$3d^5(^6S)4s(^5S)$	72%	0,8	
				$3d^5(^6S)4s(^7S)$	12%		
581,2	581,2	3/2	3/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	67%	2,7	4
				$3d^5(^4D)4s$	17%		
583,4	583,8	7/2	3/2	$3d^5(^4P)4s$	48%	0,7	
584,1	584,1	5/2	3/2	$3d^5(^4D)4s$	28%	0,6	
585,1	585,2	3/2	3/2	$3d^5(^4D)4s$	34%	0,4	
587,8	587,7	5/2	3/2	$3d^5(^2S)4s$	25%	0,4	
	588,6-588,9	5/2	3/2	$3d^5(^2L)4s$		2,9	
588,9	589,0	5/2	1/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	26%	1,8	6
			3/2	$3d^5(^2D)4s$	20%		
	589,2	7/2	3/2	$3d^5(^2F)4s$	19%	0,4	
	589,9	7/2	3/2	$3d^5(^2G)4s$	25%	1,5	
			1/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	18%		
590,0	590,0	7/2	1/2	$3d^5(^6S)4s(^7S)$	55%	4,8	8
			3/2	$3d^5(^2G)4s$	5%		

Tabelle 3: *Vergleich der experimentell bestimmten Bindungsenergien mit den Bindungsenergien der HF-Rechnung [22] mit Zuordnung der Linien nach der HF-Rechnung (Eigenvektoren in jK-Kopplung) und einem Vergleich der relativen Intensitäten nach der HF-Rechnung und dem jK-Kopplungsmodell (* Wurde an die gemessene Bindungsenergie angepaßt).*

Hauptlinien wird im Vergleich zum experimentellen Spektrum sehr gut widergegeben.

Die vier intensivsten Linien im $2p_{3/2}$-Multiplett konnten bereits den vier Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins d. h. der Valenzschalenkonfiguration $3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S) zugeordnet werden. Dies wird anhand von Tabelle 3 besonders deutlich. In Tabelle 3 werden die gemessenen Bindungsenergien mit denen der HF-Rechnung verglichen. Die experimtellen Bindungsenergien wurden durch eine Anpassung einer Summe von Voigt-Proflien mit einer FWHM von 0,8 eV an das experimetelle Spektrum ermittelt. Anpassungen mit unterschiedlichen Parametrisierungen der Linienformen ergaben im Rahmen der experimentellen Unsicherheit dieselben Ergebnisse. Die Unsicherheit von ±0,5 eV ist zur Hälfte durch die Unsicherheit der Edelgasreferenzen in [44] gegeben. Angegeben sind in Tabelle 3 auch Zuordnungen der ionischen Endzustände, die sich aus einer Auswertung der Eigenvektoren in jK-Kopplung ergeben (die Anteile der Eigenvektoren sind in % angegeben) sowie die relativen Intensitäten der HF-Rechnung und des jK-Kopplungsmodells. Wichtig sind hier zunächst nur die dominanten Eigenvektoranteile, die in einer Zeile mit den gemessenen bzw. berechneten Bindungsenergien stehen. Auf die Beimischungen anderer Konfigurationen sowie die relativen Intensitäten wird später eingegangen.

Neben den vier Hauptlinien bei 578,7 eV, 579,6 eV, 580,5 eV und 581,2 eV gibt die HF-Rechnung zwei Satellitenlinien im $2p_{3/2}$-Multiplett bei 580,1 eV und 581,1 eV an. Sie besitzen die Drehimpulse $J_f = 7/2$ und $5/2$ und können Zuständen mit $j_0 = 3/2$ und umgeklapptem $4s$-Spin zugeordnet werden. Die $3d$-Schale ist nicht umgekoppelt, womit sich die Valenzschalenkonfiguration $3d^5$ (^6S) $4s$ (^5S) ergibt. Die HF-Rechnung bestätigt hier die Vorhersagen des Z+1-Modells. Die Zustände einer Konfiguration mit parallelen Spins in der $3d$-Schale und dazu antiparallelem $4s$-Spin haben in jK-Kopplungsnäherung vier Zustände, mit den Drehimpulsen $J_f = 7/2, ..., 1/2$ für das $2p_{3/2}$- und $J_f = 3/2, 5/2$ für das $2p_{1/2}$-Loch. Die HF-Rechnung gibt zwar Linien, die sich genau diesen Zuständen zuordnen lassen, an, allerdings haben nur die beiden ersten des $2p_{3/2}$-Loches mit $J_f = 7/2$ und $5/2$ eine erkennbare Intensität. Der dritte mit $J_f = 3/2$ bei knapp 582 eV ist nur sehr schwach zu erkennen (Abbildung 8 (c)). Dies könnte damit zu erklären sein, daß die Linien mit kleinem J_f einen hohen Beitrag von Zuständen mit $2p^5$ $3d^5$ $4s$ (^4P) haben (dies ergibt sich aus einer Auswertung der Eigenvektoren in LS-Kopplung). Der Term ^4P für den ionischen Endzustand ist aber dipol-verboten. Nach der Dipolauswahlregel sind nur ^8P- und ^6P-Terme erlaubt.

Die beiden Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin können aufgrund der instrumentellen Bandbreite von 0,6 eV und der vermutlich recht hohen Lebensdauerverbreiterung der Zustände, die hier nach [42] zu 0,3 eV angenommen wurde, nicht direkt beobachtet werden. Indirekt kann man aber im experimentellen Spektrum den Einfluß der beiden Satellitenlinien beobachten. Die Intensität im $2p_{3/2}$-Multiplett verteilt sich auf mehr als die vier Hauptlinien, was zur charakteristischen Form des Spektrums mit einer starken einzelnen Linie und einer breiten Struktur bei höherer Bindungsenergie führt. Im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell, das heißt im Vergleich zum statistischen Gewicht der Feinstrukturkomponenten, verlieren die Hauptlinien Intensität, die auf die Satellitenlinien überzugehen scheint.

Die HF-Rechnung bestätigt auch die Zuordnung der Satellitenstruktur zwischen den Hauptlinien im Photoelektronenspektrum bei 585 eV nach dem Z+1-Modell zu $2p_{3/2}$-Zuständen mit zu ^4L umgekoppelter $3d$-Schale. Die drei größten Linien der HF-Rechnung bei 583,8 eV, 584,1 eV und 585,2 eV besitzen die Drehimpulse $J_f = 7/2, 5/2$ und $3/2$ und sind Zuständen mit $j_0 = 3/2$ und $3d^5$ (^4P) $4s$ und $3d^5$ (^4D) $4s$ zuzuordnen (Tabelle 3).

Im Bereich des $2p_{1/2}$-Multipletts wurden die beiden intensivsten Linien der HF-Rechnung bei 589,0 eV und 590,0 eV schon den Feinstrukturkomponenten mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins ($3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S)) zugeordnet. Die Satellitenlinien in diesem Bereich können in erster Näherung $2p_{3/2}$-Zuständen mit zu ^2L umgekoppleter $3d$-Schale zugeordnet werden. Die HF-Rechnung bestätigt auch hier die Vorhersagen des Z+1-Modells. Der Satellit unmittelbar neben der Hauptlinie mit $J_f = 7/2$ bei 589,9 eV hat ebenfalls $J_f = 7/2$ und kann einem

Zustand mit $j_0 = 3/2$ und $3d^5$ (^2G) $4s$ zugeordnet werden. Die drei Satellitenlinien der HF-Rechnung bei 588,6-588,9 eV besitzen alle den Drehimpuls $J_f = 5/2$ und können Zuständen mit $j_0 = 3/2$ und $3d^5$ (^2D) $4s$ und $3d^5$ (^2F) $4s$ zugeordnet werden. Die Satellitenlinie bei 587,7 eV, die auch im experimentellen Spektrum zu sehen ist, hat $J_f = 5/2$ und kann einem Zustand mit $j_0 = 3/2$ und $3d^5$ (^2S) $4s$ zugeordnet werden (Tabelle 3). Wie im $2p_{3/2}$-Multiplett verteilt sich die Intensität auch im $2p_{1/2}$-Multiplett nach der HF-Rechnung auf mehr als die beiden Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells, was zu der wie im Experiment zu beobachtenden asymmetrischen Form des Multipletts führt. Auch hier scheint die Intensität von den Hauptlinien auf die Satellitenlinien überzugehen.

Die Neuverteilung der Oszillatorstärke bzw. der Anregungswahrscheinlichkeit zwischen den Haupt- und Satellitenlinien spiegelt sich auch in Mischungen der zu den Haupt- und Satellitenlinien beitragenden Zuständen wider. Je stärker eine Linie im HF-Spektrum gemischt ist, desto stärker weicht ihre Intensität von der entsprechenden Feinstrukturkomponente im jK-Kopplungsmodell ab (siehe Tabelle 3). Dies soll durch einen Vergleich der berechneten Intensität mit dem statistischen Gewicht der Feistrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells und den Beimischungen aus Tabelle 3 genauer untersucht werden.

Die Hauptlinie im $2p_{3/2}$-Multiplett mit $J_f = 9/2$ hat eine Reinheit von fast 100%. Sie ist eindeutig der Konfiguration $3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S) mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins zuzuordnen. Die anderen Hauptlinien des $2p_{3/2}$-Multipletts besitzten nach der HF-Rechnung lediglich dominante Anteile von Zuständen dieser Konfiguration (siehe Tabelle 3).

Die beiden $2p_{3/2}$-Hauptlinien mit $J_f = 7/2$ bzw. $5/2$ haben dominante Anteile von 66% bzw. 69% von Zuständen mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins. Sie enthalten aber auch Beimischungen von ca. 31% bzw. 17% von den Zuständen der beiden Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin mit $J_f = 7/2$ bzw. $5/2$. Andere Beimischungen sind für die Hauptlinie mit $J_f = 7/2$ vernachlässigbar klein. Die $2p_{3/2}$-Hauptlinine mit $J_f = 5/2$ hat neben den Beimischungen der Zustände mit umgeklapptem $4s$-Spin noch Anteile von Zuständen mit zu ^4P und ^4D umgekoppelter $3d$-Schale der Satellitenlinie im HF-Spektrum bei 584,1 eV mit $J_f = 5/2$. In Tabelle 3 sind lediglich die Beimischungen mit größtem Anteil angegeben. Genauso hat die $2p_{3/2}$-Hauptlinie mit $J_f = 3/2$ neben dem dominaten Anteil der Zustände mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins von 67% noch Beimischungen von Zuständen der Satellitenlinie im HF-Spektrum bei 585,2 eV mit $J_f = 3/2$ und $3d^5$ (^4L) $4s$. Dominant ist dabei die Beimischung von 17% eines Zustandes mit $3d^5$ (^4D) $4s$. Den Satellitenlinien konkret eine der Konfigurationen $3d^5$ (^4P) bzw. $3d^5$ (^4D) zuzuordnen ist nicht sinnvoll, da sie neben dem in Tabelle 3 angegebenen größten Anteil der Zustände mit $3d^5$ (^4P) bzw. $3d^5$ (^4D) noch zahlreiche andere Beimischungen von Zuständen mit $3d^5$ (^4L) enthalten.

Selbstverständlich mischen auch die Satelliten mit umgeklapptem $4s$-Spin mit den Satelliten mit umgekoppelter $3d$-Schale. Diese Mischungen sind jedoch relativ schwach (die entsprechenden Beimischungen liegen unter 10 %).

Die der HF-Rechnung zugrundeliegende Näherung ist eine Näherung unabhängiger Elektronen (nicht zu verwechseln mit Ein-Elektronen-Modellen). Der Dipoloperator in den Matrixelementen in Gleichung 6 ist ein Ein-Elektronen-Operator, das heißt, daß ein Photon nur mit einem Elektron wechselwirken kann. Mit Hilfe der Zustands-Mischungen wird die Korrelation der Elektronen berücksichtigt [30]. Für jeden durch J_f gekennzeichneten berechneten Endzustand wird zunächst die Zusammensetzung aus den Wellenfuktionen eines kompletten Satzes von Basisfunktionen (hier in jj-Kopplung) ermittelt. Diese Wellenfunktionen oder Eigenvektoren können dann z.B. in jK-Kopplung dargestellt werden, was die weitere Charakterisierung des Endzustandes anhand von j_0 und der Anordnung der Spins der Valenzelektronen möglich macht. Für jeden Endzustand ergibt sich die Intensität allein aus dem Dipolmatrixelement des Eigenvektors, der sich im Vergleich zum Anfangszustand nur im Bezug auf ein Elektron unterscheidet. Für die Endzustände von Cr^+ mit einem $2p$-Loch bedeutet dies, daß nur die Matrixelemente in der HF-Rechnung ungleich Null sind, bei denen die parallele Anordnung der Spins der Valenzelektronen erhalten bleibt. Die Intensität jeder Linie im HF-Spektrum entspricht also dem Eigenvektoranteil der Linie mit parallelen Spins. Die Linien mit hohem/niedrigem Anteil an Eigenvektoren mit parallelen Spins werden Haupt-/Satellitenlinen genannt und haben entsprechend eine vergleichsweise hohe/niedrige Intensität. Dies läßt sich anhand von Tabelle 3 sehr gut nachvollziehen. So entspricht zum Beispiel das Intensitätsverhältnis der Haupt- und der Satellitenline in der HF-Rechnung im $2p_{3/2}$-Multiplett mit $J_f = 7/2$ bei 579,6 eV und 580,1 eV von 5,4/2,3 ungefähr dem Verhältnis der Eigenvektoranteile mit parallelen Spins ($3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S)) von 66/27. Auch für die anderen Linien, bei denen die verschiedenen Eigenvektoranteile angegeben sind, gilt dies (Für die Satellitenlinen in der HF-Rechnung mit umgekoppelter $3d$-Schale zwischen 583,8 eV und 589,2 eV wurde jeweils nur der dominante Anteil angegeben, weil die Anzahl der beitragenden Konfigurationen unüberschaubar groß ist).

Nun kann man auch die berechneten Intensitäten mit dem statistischen Gewicht $(2J_f + 1)$, also mit den Intensitäten, wie sie sich aus dem jK-Kopplungsmodell ergeben, vergleichen (zum besseren Vergleich wurde die Intensität der $2p_{3/2}$-Hauptlinie zu 10 gesetzt). Da dem jK-Kopplungsmodell das reine jK-Kopplungsschema ohne Berücksichtigung von Mischungen zugrundeliegt, muß sich die Intensität der HF-Linien aus der Multiplikation des Eigenvektoranteils mit parallelen Spins mit dem statistischen Gewicht ergeben. Auch dies kann anhand von Tabelle 3 nachvollzogen werden. So ergibt sich zum Beispiel für die $2p_{3/2}$-Hauptlinie mit $J_f = 7/2$ eine Intensität von $0,66 \cdot 8 = 5,3$. Die Linie im HF-Spektrum hat eine Intensität von 5,4. Abweichungen sind im wesentlichen auf Rundungsfehler bei der Ermittlung der Eigenvektoranteile und der relativen Intensitäten zurückzuführen.

Da die Beimischungen von Konfigurationen mit umgeklappten Spins zu den Hauptlinien ungefähr dem Anteil der Hauptlinie an der entsprechenden Satellitenlinie entspricht (siehe Tabelle 3), ergibt sich außerdem folgendes: Die Intensität, die einer Hauptlinie im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell fehlt, sollte auf alle Satellitenlinien übergehen, die Anteile dieser Hauptlinie haben. Im wesentlichen sollte die Intensität im HF-Spektrum also erhalten und lediglich neu verteilt werden im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell. So weicht das Verhältnis der $2p_{3/2}$-Hauptlinien im HF-Spektrum von 10 : 5,4 : 4,3 : 2,7 erheblich vom Verhältnis der statistischen Gewichte von 10 : 8 : 6 : 4 ab. Nimmt man allerdings die Intensität der Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin hinzu (addiert die Intensitäten der Linien mit gleichem J_f) so ergibt sich schon 10 : 7,7 : 5,1 : 2,7. Die $2p_{3/2}$-Hauptlinien mit $J_f = 5/2$ und 3/2 mischen auch mit den Satelliten mit umgekoppelter $3d$-Schale. Nimmt man auch deren Intensität hinzu, so ergibt sich ein Verhältnis von 10 : 7,7 : 5,4 : 3,1, was dem Verhältnis der statistischen Gewichte schon näher kommt.

Im $2p_{1/2}$-Multiplett ist die Situation etwas komplizierter, weil die $2p_{1/2}$-Hauptlinien mit $2p_{3/2}$-Zuständen (mit umgekoppelter $3d$-Schale) mischen. Die $2p_{1/2}$-Hauptlinie im HF-Spektrum mit $J_f = 7/2$ bei 590,0 eV besitzt einen dominanten Anteil von 55% des Zustandes mit $j_0 =$

1/2 und parallelen $3d$- und $4s$-Spins ($3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S)). Ansonsten enthält sie Beimischungen der Zustände des unmittelbar daneben liegenden Satelliten bei 589,9 eV mit $J_f = 7/2$, $j_0 = 3/2$ und $3d^5$ (^2L) $4s$.

Die größte Linie in der Gruppe bei 589 eV im HF-Spektrum mit einer Bindungsenergie von 589,0 eV wurde der $2p_{1/2}$-Hauptlinie mit $J_f = 5/2$ und parallelen $3d$- und $4s$-Spins ($3d^5$ (^6S) $4s$ (^7S)) zugeordnet. Sie hat allerdings nur eine Reinheit von 26%. Die drei Linien daneben bei 588,6-588,9 eV haben auch den Drehimpuls $J_f = 5/2$ und sehr viele zum Teil schwache Beiträge von Zuständen mit $j_0 = 3/2$, bei denen die $3d$-Schale hauptsächlich zu ^2D und ^2F koppelt. Diese Satellitenlinien haben allerdings auch hohe Anteile der Hauptlinie mit $j_0 = 1/2$ und $J_f = 5/2$ von 10-20 %. Ihre Reinheit liegt bei maximal 20 %. Das heißt, es ist nicht eindeutig zu sagen, welche Linie die Hauptlinie ist. Für die Hauptlinie des $2p_{1/2}$-Multipletts mit $J_f = 7/2$ ist die Situation noch etwas eindeutiger und ähnlich der der Hauptlinien des $2p_{3/2}$-Multipletts (ein dominanter Beitrag von mindestens 50% und Beimischungen von in der Nähe liegender Linien).

Die große Anzahl von Linien im HF-Spektrum im Bereich von 589 eV mit $J_f = 5/2$, die alle sehr stark untereinander mischen, und auch die starken Beimischungen zur Hauptlinie mit $J_f = 7/2$ bei 590 eV im HF-Spektrum machen eine eindeutige Zuordnung im Rahmen der jK-Kopplung unmöglich. Es ist nicht möglich, den Linien im Photoelektronenspektrum im Energiebereich zwischen 588 eV und 590 eV eindeutig die Drehimpulse des Loches und der Valenzschalen zuzuordnen. Da die Linien in diesem Energiebereich nicht dem Drehimpuls des $2p$-Loches $j_0 = 1/2$ zugeschrieben werden können, sind auch die Zuordnungen als $2p_{1/2}$-Linie (Abbildung 7) bzw. als $2p_{1/2}$-Multiplett (nach dem jK-Kopplungsmodell, Abbildung 8) nicht mehr gerechtfertigt. Als Bezeichnungen werden diese Namen der Einfachheit halber im folgenden allerdings beibehalten, um die Beschreibung der Spektren nicht noch komplizierter zu machen.

Die HF-Rechnung zeigt schließlich, daß die Mischungen von Linien mit unterschiedlichem j_0 aber gleichen Anordnungen der Spins der Valenzelektronen und gleichen Werten für J_f (7/2 und 5/2) zwar vorhanden, aber sehr klein sind (unter 2 %). Diese Mischungen spielen demnach für die Beschreibung des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums keine Rolle. Zumindest für das $2p_{3/2}$-Multiplett ist es also sinnvoll bzw. stellt es eine gute Näherung dar, das $2p$-Loch getrennt von den Valenzelektronen zu beschreiben. Den Linien im Energiebereich des $2p_{3/2}$-Multipletts ist eindeutig der Drehimpuls des $2p$-Loches $j_0 = 3/2$ zuzuschreiben. Genauso kann man die Tatsache, daß das Z+1-Modell gute Ergebnisse liefert, als Hinweis auf die Gültigkeit dieser Zuordnung betrachten. Im Rahmen des Z+1-Modells ist nämlich die $2p$-$3d$-Austausch-Wechselwirkung nicht berücksichtigt und die unabhängige Behandlung von $2p$-Loch und Valenzelektronen wird vorausgesetzt.

Die Abweichungen des jK-Kopplungsmodells im Vergleich zum experimentellen Spektrum äußern sich im wesentlichen in Abweichungen der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Feinstrukturkomponenten und sind eindeutig auf den Einfluß von Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin bzw. umgekoppleter $3d$-Schale zurückzuführen. Diese Abweichungen können mit der Methode der Zustands-Mischungen im Rahmen der HF-Rechnung sehr gut beschrieben werden. Eine Beschreibung des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums mit dem jK-Kopplungsmodell ist nach den besprochenen Ergebnissen der HF-Rechnung nur für das $2p_{3/2}$-Multiplett möglich. Das $2p_{1/2}$-Multiplett ist im Vergleich zur HF-Rechnung vom Einfluß von Satellitenlinien mit umgekoppleter $3d$-Schale stark betroffen. Die eingängige Beschreibung des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums mit zwei durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung des $2p$-Loches getrennten Linien bzw. Multipletts $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ stellt sich als zu stark vereinfachend heraus. Gerade aus dem Blickwinkel des jK-Kopplungsmodells als erstem Ansatz wird diese Beschreibung allerdings beibehalten. Um unter anderem den Einfluß der Umkopplungen in der $3d$-Schale genau untersuchen zu können, werden die HF-Rechnungen auch im folgenden mit dem jK-Kopplungsmodell verglichen.

Eine Beschreibung des Dichroismus im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum auf der Grundlage des jK-Kopplungsmodells bietet die Möglichkeit, die in Abschnitt 2.3 in Kapitel 2 hergeleiteten Ausdrücke zu verwenden und vereinfacht die Beschreibung erheblich. Allgemeine qualitative Aussagen zum Dichroismus sollten sich ableiten lassen. Insbesondere für das $2p_{3/2}$-Multiplett sollte die Beschreibung gut möglich sein. Wie sich die Satelliten mit umgeklapptem $4s$-Spin und deren Beimischungen zu den Hauptlinien auswirken, muß sich zeigen. Im $2p_{1/2}$-Multiplett und insbesondere im Energiebereich von 589 eV ist zu erwarten, daß die Beschreibung des Dichroismus auf der Grundlage des jK-Kopplungsmodells keine sinnvollen Ergebnisse liefert. Der Bereich außerhalb der Hauptlinien mit den Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale kann mit dem jK-Kopplungsmodell nicht beschrieben werden. Um den Einfluß der Satellitenlinien auf den Dichroismus zu untersuchen und insbesondere quantitative Aussagen zu erhalten, ist es also unerläßlich, in der Beschreibung über die Näherungen des jK-Kopplungsmodells hinauszugehen. Im folgenden Abschnitt wird der Dichroismus in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren im Rahmen des jK-Kopplungsmodells und im Vergleich mit HF-Rechnungen zum Dichroismus diskutiert.

Zum Abschluß dieses Abschnittes sollen noch die Satellitenstrukturen außerhalb des Bereiches der Hauptlinien besprochen werden. Dazu ist in Abbildung 9 das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 7 (a) zusammen mit zwei Balkendiagrammen aufgetragen. Die Terme oberhalb der Balken geben die möglichen LS-Terme der Konfiguration $3d^5$ an. Hier sind beispielhaft nur die Terme mit D-Symmetrie aufgetragenen. Die Energieniveaus der Terme wurden mit Hilfe der Formeln für die Matrixelemente der Coulomb-Wechselwirkungen nach Nielson/ Koster [37] ermittelt. Sie können in Abhängigkeit der Parameter für die $3d$-Innerschalen-Coulomb-Wechselwirkung $F^2(3d,3d)$ und $F^4(3d,3d)$ angegeben werden. Mit [37] ergeben sich die Formeln für die Energieniveaus von $3d^5$ (^4D) und $3d^5$ (^2D) relativ zum Grundzustand $3d^5$ (^6S) zu:

$$
\begin{aligned}
{}^4D &: \frac{17}{49}\,F^2(3d,3d)+\frac{10}{49}\,F^4(3d,3d) \\
{}^2D &: \frac{5}{7}\,F^2(3d,3d)+\frac{5}{7}\,F^4(3d,3d)
\end{aligned}
\qquad (44)
$$

Mit den Werten für die Parameter $F^{2,4}(3d,3d)$ aus den Gleichungen 38 lassen sich so die Energienieveaus der Cr^+ $2p^5$ $3d^5$ $4s$-Zustände mit umgekoppelter $3d$-Schale abschätzen. Für jedes der beiden Multipletts $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ wurde der Grundzustand mit $3d^5$ (^6S) an die Energie des Multiplettschwerpunktes nach dem jK-Kopplungsmodell angepaßt (E_B=580,55 eV für $2p_{3/2}$, E_B=590,45 eV für $2p_{1/2}$). Etwas mehr als 4 eV bzw. 10 eV oberhalb des Grundzustandes werden die Zustände mit zu ^4D bzw. ^2D umgekoppelter $3d$-Schale angegeben. Zunächst sieht man, daß die Zuordnung der Satellitenstruktur zwischen den beiden Hauptlinien zu Zuständen mit zu ^4L umgekoppleter $3d$-Schale bestätigt wird. Ebenso wird hier bestätigt, daß Zustände des $2p_{3/2}$-Loches mit zu ^2L umgekoppleter $3d$-Schale genau im Energiebereich der Grundzustände des $2p_{1/2}$-Loches liegen. Außerdem können durch

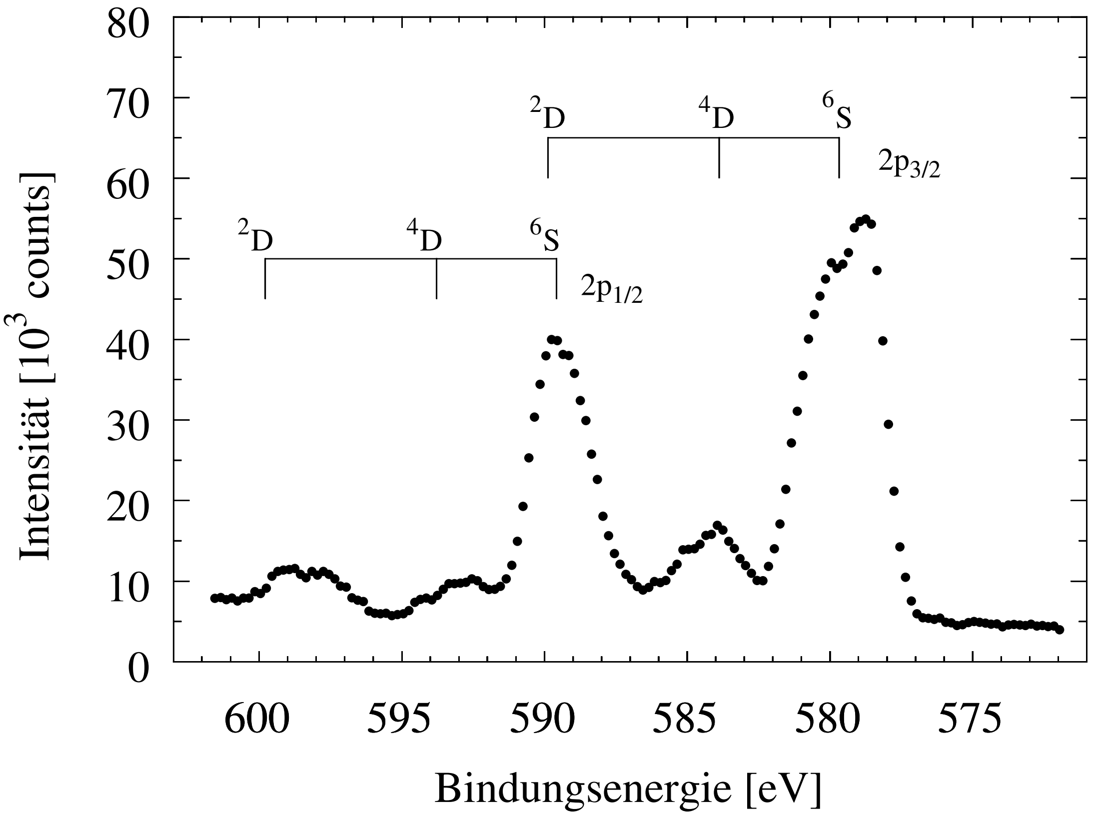

Abbildung 9: *Cr 2p-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 7 (a) und Balkendiagramme zur Zuordnug der Satellitenstrukturen (siehe Text).*

die Anordnung des zweiten Balkens für das $2p_{1/2}$-Loch nun auch die Satellitenstrukturen bei ca. 592-594 eV bzw. 597-599 eV zugeordnet werden. Es könnte sich genau wie beim $2p_{3/2}$-Loch um Linien mit zu ^4L bzw. ^2L umgekoppelter $3d$-Schale handeln. Der Erfolg einer Zuordnug mit dieser Methode unterstreicht, daß es möglich ist, die $3d$-Innerschalen-Coulomb-Wechselwirkung unabhängig von den anderen Wechselwirkungen und insbesondere unabhängig von der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu behandeln, wie es zu Beginn dieses Abschnittes angenommen wurde. Die Zuordnung der Satellitenstruktur bei 592-594 eV wird durch die HF-Rechnung bestätigt. Allerdings wird die Intensität der Linien, die Zustände mit $j_0 = 1/2$ und zu ^4P und ^4D umgekoppelter $3d$-Schale enthalten, schwächer als im gemessenen Spektrum angegeben. Bei 598-599 eV gibt die HF-Rechnung Linien an, die Zustände mit $j_0 = 1/2$ und zu ^2L umgekoppleter $3d$-Schale enhalten und bestätigt auch hier die Zuordnung der Satellitenstruktur. Allerdings ist deren Intensität um Größenordnungen schwächer als im Experiment.

Besonders im Zusammenhang mit den Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin ist es interessant, das $2p$-Photoelektronenspektrum von Mn, dem zu Cr benachbarten Element, zu untersuchen. Bei Mn sollten diese Satelliten nicht auftauchen, da die $4s$-Schale von Mn mit zwei Elektronen voll besetzt ist. Außerdem ist es interessant, die jK-Kopplungsnäherung zu überprüfen. Man kann davon ausgehen, daß die Wechselwirkungen des $2p$-Loches und der $3d$-Valenzelektronen bei Mn sehr ähnlich sind wie bei Cr. Im Anhang A wird das $2p$-Photoelektronenspektrum freier Mn Atome gezeigt und kurz besprochen.

3.2 Muster und Summenregeln im Dichroismus - Das Beispiel Cr $2p$

Dichroismuseffekte in der direkten Photoionisation polarisierter freier Atome wurden bereits mehrfach untersucht [6, 8, 10, 17]. Anhand der experimentellen Ergebnisse konnten kürzlich theoretische Vorhersagen bezüglich der Muster und Summenregeln in den Dichroismus-Spektren formuliert werden [8, 9]. Dabei wurden ausschließlich Beispiele behandelt, die mit Hilfe der LS-Kopplung sehr gut beschrieben werden können.

Die Cr $2p$-Photoionisation ist ein Beispiel für die Innerschalenionisation, bei der die LS-Kopplungsnäherung nicht gut erfüllt ist, wie der vorangehende Abschnitt gezeigt hat. Ziel des ersten Teils dieses Abschnittes ist es, am Beispiel der Cr $2p$-Photoelektronenspektren und mit Hilfe der in Abschnitt 2.3 in Kapitel 2 hergeleiteten Ausdrücke allgemeine Aussagen zu den Mustern und Summenregeln in den LMDAD- und LD-Spektren in der Innerschalenionisation zu finden. Nach dem im vorangehenden Abschnitt gesagten, muß bei der Cr $2p$-Photoionisation der Einfluß von Satellitenlinien berücksichtigt werden. Hartree-Fock (HF)-Rechnungen zum Dichroismus in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren [22], in denen diese Satelliten enthalten sind, werden im zweiten Teil dieses Abschnittes mit dem LMDAD und mit dem LD im Rahmen des jK-Kopplungsmodells verglichen. Die Diskussion der Form der Dichroismus-Kurven ist Inhalt dieses Abschnittes. Im nächsten Abschnitt wird dann die absolute Skala der Effekte betrachtet, um daraus die den Photoionisationsprozeß charakterisierenden Größen zu bestimmen.

Abbildung 10 zeigt den LMDAD in den $2p$-Photoelektronenspektren orientierter Cr Atome. Die Atome wurden mit zirkular polarisierter Laserstrahlung orientiert (siehe Kapitel 1). Die beiden in Abbildung 10 (a) gezeigten Spektren entsprechen antiparalleler ($\uparrow\downarrow$) und paralleler ($\uparrow\uparrow$) Orientierung der Atome relativ zur Ausbreitungsrichtung der ionisierenden Strahlung (siehe Kapitel 2). Die Differenz der beiden Photoelektronenspektren, d. h. der LMDAD, ist in Abbildung 10 (b) dargestellt.

Sowohl in der $2p_{3/2}$- als auch in der $2p_{1/2}$-Photoelektronenlinie ist das charakteristische LMDAD-Muster bestehend aus einem positiven und einem negativen Signal zu erkennen. Dieses Muster wurde bereits in den $3p$-Photoelektronenspektren orientierter Cr Atome und in den $4f$-Photoelektronenspektren orientierter Eu Atome beobachtet [6, 8] und konnte im Rahmen der LS-Kopplungsnäherung erklärt werden [8, 9]. Obwohl das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum nicht im Rahmen der LS-Kopplungsnäherung beschrieben werden kann, treten die gleichen Muster im LMDAD auf. Das Muster in der $2p_{1/2}$-Linie ist im Vergleich zur $2p_{3/2}$-Linie invertiert: auf ein positives folgt ein negatives Signal, wohingegen in der $2p_{3/2}$-Linie auf ein negatives ein positives Signal folgt. Im Gegensatz zu den früher beobachteten LMDAD-Mustern, bei denen das positive und das negative Signal vom Betrag her gleich groß waren, sind die LMDAD-Muster in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren asymmetrisch. Das negative Signal ist besonders in der $2p_{1/2}$-Linie deutlich kleiner. Die Satellitenlinien bei 585 eV und 593 eV tragen zum LMDAD mit breiten unstrukturierten Signalen bei. Es fällt auf, daß das Signal der Satelliten oberhalb der $2p_{1/2}$-Linie das entgegengesetzte Vorzeichen im Vergleich zum Signal der Satelliten oberhalb der $2p_{3/2}$-Linie besitzt.

Abbildung 11 zeigt den LD(0/90) in den $2p$-Photoelektronenspektren ausgerichteter Cr Atome. Die Atome wurden mit linear polarisierter Laserstrahlung ausgerichtet (siehe Kapitel

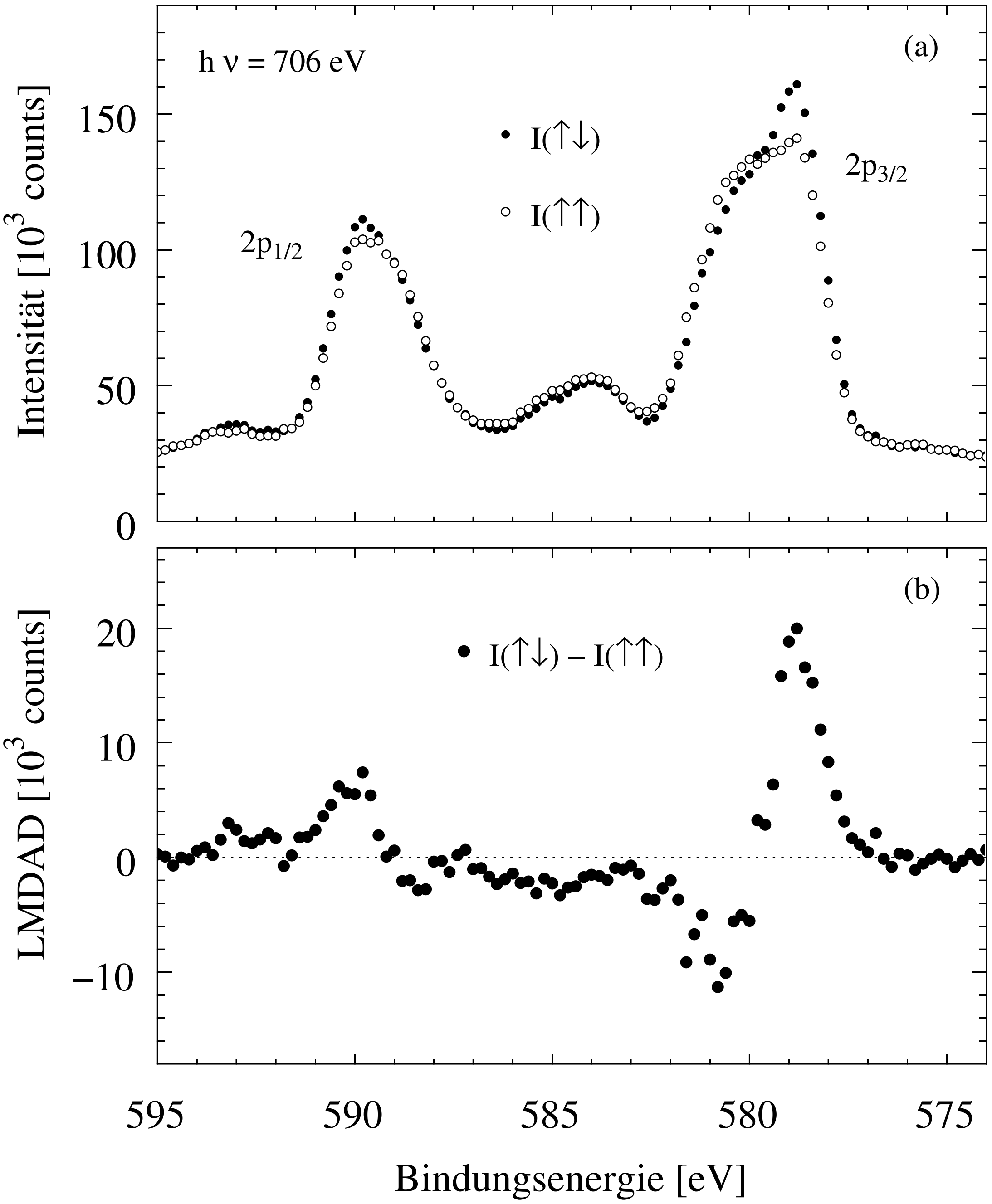

Abbildung 10: *(a) 2p-Photoelektronenspektren orientierter Cr Atome für zwei entgegengesez- te Orientierungen der Atome (aufgenommen bei einer Photonenenergie von 706 eV und mit einer instrumentellen Bandbreite von 1,4 eV). (b) Differenz der beiden Spektren (LMDAD).*

1). Die beiden in Abbildung 11 (a) gezeigten Spektren entsprechen senkrechter ($\perp$, $\eta = 90°$) und paralleler ($\|$, $\eta = 90°$) Ausrichtung der Atome relativ zum Polarisationsvektor der ionisierenden Strahlung. Mit η wird der Winkel zwischen der atomaren Ausrichtung und dem Polarisationsvektor der Undulatorstrahlung bezeichnet (siehe Kapitel 2). Die Differenz der beiden Photoelektronenspektren, d. h. der LD(0/90), ist in Abbildung 11 (b) dargestellt. Der LD(0/90) ist ca. dreimal so groß wie der LD(45/-45) und konnte daher mit besserer

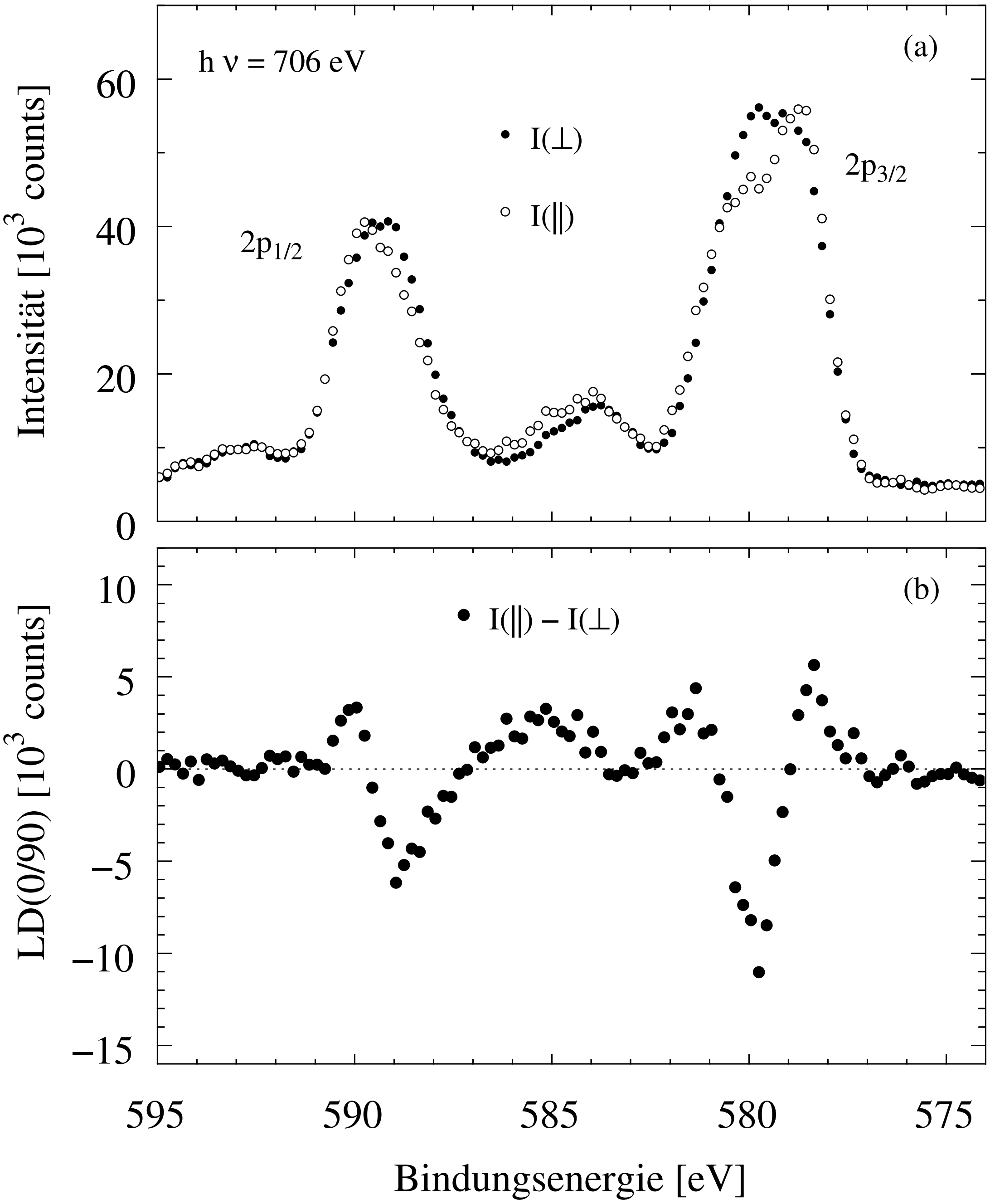

Abbildung 11: *(a) 2p-Photoelektronenspektren ausgerichteter Cr Atome für zwei aufeinander senkrecht stehende Ausrichtungen der Atome (aufgenommen bei einer Photonenenergie von 706 eV und mit einer instrumentellen Bandbreite von 1,4 eV). (b) Differenz der beiden Spektren (LD(0/90)).*

Statistik gemessen werden. Um in diesem Abschnitt die Form der Dichroismus-Kurven detailliert zu untersuchen, wird im folgenden der LD(0/90) stellvertretend betrachtet und kurz LD genannt.

In der $2p_{3/2}$-Linie tritt das charakteristische LD-Muster mit zwei Vorzeichenwechseln (hier zwei positive und ein negatives Signal) auf, das auch bei Cr $3p$ und Eu $4f$ beobachtet wurde [6, 8]. In der $2p_{1/2}$-Linie ist dies nicht der Fall. Der Dichroismus weist hier nur einen Vorzeichenwechsel auf. In der $2p_{3/2}$-Linie scheint die Summe der Beträge der beiden positiven Signale ähnlich groß zu sein, wie der Betrag des negativen Signals. In der $2p_{1/2}$-Linie überwiegt der Betrag des negativen Signals deutlich. Die Satellitenlinien zwischen den beiden Hauptlinien weisen ein breites unstrukturiertes positives Signal auf. Oberhalb der $2_{1/2}$-Linie ist kein Dichroismus zu erkennen.

Muster und Summenregel im Dichroismus in der Innerschalenionisation

Die Beobachtung der charakteristischen Dichroismus-Muster in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren deutet darauf hin, daß es in der Innerschalenphotoionisation ähnliche Gesetzmäßigkeiten bezüglich Muster und Summenregeln gibt, wie sie für den Fall reiner LS-Kopplung gefunden wurden [8, 9]. Im folgenden werden mit Hilfe der für die Innerschalenionisation hergeleiteten Ausdrücke für die Beschreibung des Dichroismus (Abschnitt 2.3 in Kapitel 2) allgemeine Aussagen zu Mustern und Summenregeln hergeleitet.

LMDAD

Der normierte LMDAD ist nach Gleichung 18 durch den Beitrag des Asymmetrie-Parameters β_{122} gegeben. Die höheren Ordnungen können hier für Cr vernachlässigt werden (siehe Diskussion im Anschluß an Gleichung 18). Aus dem Zusammenhang der Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$, den dynamischen Parametern $B_{k_0 k k_\gamma}$ und dem Winkungsquerschnitt σ (Gleichungen 7, 8 und 6) und aus dem Zusammenhang der Summe der Photoelektronenspektren und dem Wirkungsquerschnitt (Gleichung 17) folgt, daß der LMDAD proportinal zu B_{122} ist. Zur Untersuchung der Form der LMDAD-Kurve reicht es also aus, die Struktur des Parameters B_{122} zu analysieren. Ohne Näherungen einzuführen, haben die Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ eine sehr komplexe Form (siehe Gleichung 9) und können nur mit Hilfe numerischer Verfahren ermittelt werden.

Für die Innerschalenionisation ergeben sich mit einer Reihe von Näherungen die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ in der sehr viel besser zugänglichen Form von Gleichung 27. Diese Näherungen beinhalten im wesentlichen (genaueres siehe Abschnitt 2.3 in Kapitel 2):

- der Zustand des Innerschalenloches wird durch den Drehimpuls j_0 charakterisiert
- die Valenzschalen sind eingefroren (ihre Quantenzahlen sind in Anfangs- und Endzustand gleich)
- j_0 koppelt mit dem Drehimpuls der Valenzelektronen J_0 zum Drehimpuls des Ions J_f

Unter diesen Annahmen faktorisieren die dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ wie in Gleichung 27 in einen dynamischen Teil und in einen Teil, der die Kopplung der Drehimpulse enthält. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß der dynamische Teil für jede Feinstrukturkomponente eines Multipletts (ein j_0, verschiedene J_f) gleich ist. Es ist also zu beachten, daß im folgenden der Dichroismus für unterschiedliche Multipletts mit unterschiedlichen Werten für

j_0 getrennt untersucht werden muß. Ein Vergleich des Dichroismus unterschiedlicher Multipletts wird anschließend unter zusätzlicher Annahme der nichtrelativistischen Näherung durchgeführt. Die Form der LMDAD-Kurve in der Innerschalenionisation ist nach Gleichung 27 im Rahmen der oben genannten Näherungen für jeden Wert von j_0 allein durch die Kopplung der Drehimpulse gegeben:

$$LMDAD \propto (-1)^{-1+J_f+J_0+j_0}\,\hat{J_f}^2 \begin{Bmatrix} J_0 & J_0 & 1 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{Bmatrix} \tag{45}$$

Dabei wurde im Einklang mit der oben angenommenen Vernachlässigung höherer Ordnungen $k_0 = 1$ gesetzt.

Es ist nun nicht nötig, in Gleichung 45 die Werte der Drehimpulse der ionischen Endzustände zum Beispiel für die Cr $2p$-Photoionisation einzusetzen, da sich schon aus der Struktur der Gleichung Aussagen zu Mustern und Summenregeln ableiten lassen. Im $6j$-Symbol in Gleichung 45 treten zwei der Argumente als Paare auf. Damit hat das $6j$-Symbol eine einfache Form: es ist bis auf einen Vorfaktor (der nicht Null werden kann) durch ein Polynom ersten Grades $V_1(x)$ gegeben ([28], Seite 302):

$$V_1(x) = -2x \quad \text{mit } x = J_f(J_f+1) - J_0(J_0+1) - j_0(j_0+1) \tag{46}$$

Die Nullstelle von $V_1(x)$ ist mit einem Wert von x und damit mit zwei Werten von J_f verbunden, da die Variable x quadratisch in J_f ist. Allerdings ist einer der beiden Werte von J_f negativ und daher physikalisch nicht sinnvoll. Der andere Wert liegt dagegen im erlaubten Intervall $|J_0 - j_0|, ..., J_0 + j_0$. Daraus folgt, daß der LMDAD in der Innerschalenionisation im Rahmen der auf Seite 51 genannten Näherungen in jedem durch j_0 gegebenen Multiplett genau einen Nulldurchgang hat. Die Nullstelle ist gegeben durch:

$$J_f = \sqrt{J_0(J_0+1) + j_0(j_0+1) + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2} \tag{47}$$

Für die Cr $2p$-Photoelektronenspektren deckt sich dies mit der Beobachtung des charakteristischen LMDAD-Musters mit einem Nulldurchgang sowohl in der $2p_{1/2}$- als auch in der $2p_{3/2}$-Linie (Abbildung 10). Mit Gleichung 47 ergibt sich für die $2p_{3/2}$-Linie zum Beispiel die Nullstelle zu $J_f = 7/2$.

Genau wie das LMDAD-Muster ergibt sich aus Gleichung 45 eine Summenregel. Die Summe von Gleichung 45 über alle Endzustände J_f eines Multipletts ergibt Null. Dies ist wieder auf die besondere Form des $6j$-Symbols zurückzuführen ([28], Seite 463). Daraus folgt, daß der LMDAD in der Innerschalenionisation im Rahmen der auf Seite 51 genannten Näherungen integriert über jedes durch j_0 gegebene Multiplett verschwindet.

Abbildung 10 zeigt deutlich, daß es im LMDAD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum offensichtlich Abweichungen von dieser Summenregel gibt. Besonders in der $2p_{1/2}$-Linie ist das negative Signal sehr viel kleiner als das positive. Dies könnte auf den Einfluß der im vorangehenden Abschnitt besprochenen Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin bzw. umgekoppelter $3d$-Schale zurückzuführen sein. Die Satelliten zwischen den beiden Hauptlinien tragen mit einem breiten negativen Signal bei und könnten die in den Hauptlinien fehlende Intensität aufweisen. Darauf wird bei der detaillierten Untersuchung des LMDAD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum später noch eingegangen.

Anhand der Cr $2p$-LMDAD-Kurve läßt sich neben dem charakteristischen Muster und der Summenregel ein weiteres Merkmal für den Dichroismus in der Innerschalenionisation diskutieren: die Muster in der $2p_{1/2}$- und $2p_{3/2}$-Linie sind invertiert. Um dies zu erklären, muß zusätzlich zu den auf Seite 51 genannten Näherungen die nichtrelativistische Näherung angenommen werden (siehe Abschnitt 2.3). Damit kann man auch den Drehimpuls des Innerschalenloches j_0 aus dem dynamischen Teil der Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ herausziehen. Die Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ faktorisieren in die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$ (Gleichung 31), die nun die Form der Dichroismus-Kurve bestimmen, und die Parameter $b_{k_0kk_\gamma}$ (Gleichung 32), die über das gesamte Photolelektronenspektrum (für alle Werte von j_0 und J_f) als konstant angenommen werden können. So ergibt sich (Gleichung 31):

$$LMDAD \propto C_{k_0=1}(j_0, J_f) = 3\hat{J}_0(-1)^{1+J_f+J_0-1/2+l_0}\hat{J}_f^{\,2}\hat{j}_0^{\,2} \begin{Bmatrix} J_0 & J_0 & 1 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_0 & j_0 & 1 \\ l_0 & l_0 & 1/2 \end{Bmatrix} \tag{48}$$

Aus der Bedingung $k_0 \leq 2l_0$ (Gleichung 35) folgt, daß zum LMDAD in der Cr $2p$-Photoionisation nur die Ordnug $k_0 = 1$ beiträgt. Gleichung 48 unterscheidet sich von Gleichung 45 im wesentlichen durch das zweite $6j$-Symbol. Muster und Summenregel sind nach wie vor durch das erste $6j$-Symbol gegeben. Wichtig ist dabei, daß sich in diesem $6j$-Symbol für die beiden Werte $j_0 = l_0 + 1/2$ und $j_0 = l_0 - 1/2$ das gleiche Vorzeichen ergibt. Dies sieht man z.B., wenn man der Einfachheit halber $J_f = 0$ setzt und den sich damit ergebenden einfachen Ausdruck für das $6j$-Symbol betrachtet (mit [28], Seite 299). Das zweite $6j$-Symbol ist für die umgekehrte Reihenfolge der positiven und negativen Signale in den Multipletts mit unterschiedlichem j_0 verantwortlich, da alle anderen Faktoren für unterschiedliche j_0 immer gleiches Vorzeichen besitzen. Auch hier ist die besondere Form des $6j$-Symbols von Nutzen: Mit [28] (Tabelle 9.1. auf Seite 311) folgt, daß das $6j$-Symbol für $j_0 = l_0+1/2$ und $j_0 = l_0-1/2$ entgegengesetztes Vorzeichen besitzt. Das heißt, daß die LMDAD-Muster in der Innerschalenionisation mit den auf Seite 51 genannten Näherungen und unter der zusätzlichen Annahme der nichtrelativistischen Näherung für die unterschiedlichen Multipletts $j_0 = l_0 \pm 1/2$ relativ zueinander invertiert sind.

Dies bestätigt sich für den Cr $2p$-LMDAD in Abbildung 10 für die beiden Hauptlinien $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Bemerkenswert ist, daß diese Regel sogar für die Signale der Satelliten oberhalb der $2p_{3/2}$- bzw. oberhalb der $2p_{1/2}$-Linie zu gelten scheint (obwohl die Satelliten mit umgekoppelter $3d$-Schale nicht im Rahmen der hier angenommenen Näherungen beschrieben werden können). Übereinstimmend mit dieser Beobachtung wurden diese Satalittenlinien im vorangehenden Abschnitt Zuständen mit $2p_{3/2}$- bzw. $2p_{1/2}$-Loch zugeordnet.

Es zeigt sich also, daß aus den in Abschnitt 2.3 für die Innerschalenionisation hergeleiteten Ausdrücken für den Dichroismus allgemeine Aussagen über Muster und Summenregeln im LMDAD herleiten lassen. Das Auftreten der Muster kann für das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum bestätigt werden. Allerdings zeigt sich innsbesondere in der Cr $2p_{1/2}$-Linie eine deutliche Abweichung von der vorhergesagten Summenregel. Bevor die Ursache dafür ermittelt wird, sollen im folgenden noch die Aussagen zu Muster und Summenregel für den LD untersucht werden.

LD

Mit den Gleichungen 22 und 23 ergibt sich genau wie für den LMDAD, daß der LD unter Vernachlässigung der höheren Ordnungen $k_0 > 2$ proportional zu den dynamischen Parametern B_{220}, B_{202}, B_{222} und B_{242} ist. Auch für den LD kann man für die Innerschalenionisation die faktorieierte Form der dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ aus Gleichung 27 im Rahmen der auf Seite 51 genannten Annahmen betrachten. Der Teil von Gleichung 27, der die Kopplung der Drehimpulse enthält und die Form der LD-Kurve bestimmt, ist für die vier möglichen Zahlentripel $(k_0kk_\gamma) = (220)$, (202), (222) und (242) gleich. Die Form der LD-Kurve in der Innerschalenionisation ist damit im Rahmen der Näherungen für jeden Wert von j_0 und mit $k_0 = 2$ gegeben durch:

$$LD \propto (-1)^{J_f+J_0+j_0} \hat{J_f}^2 \left\{ \begin{array}{ccc} J_0 & J_0 & 2 \\ j_0 & j_0 & J_f \end{array} \right\} \tag{49}$$

Im Rahmen der verwendeten Näherungen ergibt sich aus Gleichung 49, daß die Form der LD-Kurve unabhängig von der Wahl des Winkels η ist. In diesem Abschnitt nur den LD(0/90) zu untersuchen ist also ausreichend.

Bevor die Struktur von Gleichung 49 untersucht werden soll, muß eine wichtige erste Aussage zum LD-Muster besprochen werden: mit den auf Seite 51 genannten Näherungen folgt aus Gleichung 27 die Bedingung $k_0 \leq 2j_0$ (Gleichung 34). Für die Cr $2p$-Photoionisation deckt sich für die $2p_{3/2}$-Linie die Einschränkung $k_0 \leq 3$ mit der oben angenommenen Vernachlässigung der höheren Ordnungen $k_0 = 4$ und 6. Für die $2p_{1/2}$-Linie folgt aus $k_0 \leq 1$ automatisch, daß der LD im Rahmen der zu Gleichung 49 führenden Näherungen gleich Null sein muß. Abbildung 11 zeigt, daß dies offensichtlich nicht der Fall ist. Der starke Dichroismus in der $2p_{1/2}$-Linie stellt eine deutliche Abweichung von den Näherungen dar und könnte, wie auch die deutliche Abweichung des LMDAD von der Summenregel in diesem Energiebereich, auf den Einfluß der Satellitenlinien mit $2p_{3/2}$-Loch (und umgekoppelter $3d$-Schale) zurückzuführen sein. Bei der detaillierten Untersuchung des LD wird darauf später noch eingegangen.

Konsistent mit der Aussage, daß Linien mit $j_0 = 1/2$ im Gegensatz zu Linien mit $j_0 = 3/2$ keinen LD zeigen dürfen, ist die Tatsache, daß die Satelliten im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum oberhalb der $2p_{1/2}$-Linie keinen Dichroismus aufweisen, im Gegensatz zu den Satelliten zwischen den Hauptlinien, die einen starken Dichroismus zeigen. Dabei ist auch wieder zu bedenken, daß die Satelliten mit umgekoppelter $3d$-Schale nicht im Rahmen der besprochenen Näherungen beschrieben werden können.

Für die $2p_{3/2}$-Linie kann die Form der LD-Kurve anhand von Gleichung 49 untersucht werden. Das $6j$-Symbol in Gleichung 49 ist aufgrund seiner besonderen Form durch ein Polynom zweiten Grades $V_2(x)$ gegeben (bis auf einen Vorfaktor, der nicht Null werden kann) ([28], Seite 302):

$$V_2(x) = 6x^2 + 6x - 8J_0(J_0+1)j_0(j_0+1) \quad \text{mit } x = J_f(J_f+1) - J_0(J_0+1) - j_0(j_0+1) \tag{50}$$

Wie beim LMDAD ist nur einer der beiden Werte von J_f für die Variable x physikalisch sinnvoll. Damit sind die beiden Nullstellen von $V_2(x)$ mit zwei Werten von J_f verbunden. Es folgt also, daß der LD in der Innerschalenionisation im Rahmen der auf Seite 51 genannten

Näherungen in dem durch $j_0 = l_0 + 1/2$ gegebenen Multiplett genau zwei Nulldurchgänge hat. Die beiden Nullstellen sind gegeben durch:

$$J_f = \sqrt{J_0(J_0+1) + j_0(j_0+1) - \frac{1}{4} \pm \sqrt{\frac{4}{3}J_0(J_0+1)j_0(j_0+1) + \frac{1}{4}}} - \frac{1}{2} \qquad (51)$$

Im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum ist das LD-Muster mit zwei Nulldurchgängen in der $2p_{3/2}$-Linie klar ausgeprägt (Abbildung 11).

Die Summe von Gleichung 49 über alle Endzustände (des Multipletts mit $j_0 = l_0 + 1/2$) ergibt Null ([28], Seite 463). Daraus folgt, daß der LD in der Innerschalenionisation im Rahmen der Näherungen integriert über das durch $j_0 = l_0 + 1/2$ gegebene Multiplett wie auch schon der LMDAD verschwindet. Abbildung 11 zeigt, daß diese Summenregel in der Cr $2p_{3/2}$-Linie auf den ersten Blick gut erfüllt zu sein scheint. Eine genauere Analyse der Flächen sowie eine Diskussion der starken LD-Signale in der $2p_{1/2}$-Linie und in den Satelliten folgt.

Das Beispiel Cr 2p: quantitativer Vergleich unterschiedlicher Modelle

So wie im vorangehenden Abschnitt das gemessene Cr $2p$-Photoelektronenspektrum unpolarisierter Atome mit den Vorhersagen des jK-Kopplungsmodells und mit einer HF-Rechnung verglichen wurde, sollen auch im folgenden der LMDAD und der LD in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren mit dem Dichroismus im Rahmen des jK-Kopplungsmodells und mit HF-Rechnungen [22] verglichen werden.

Die HF-Rechnungen zum Dichroismus wurden wie die HF-Rechnung zum Cr $2p$-Photoelektronenspektrum unpolarisierter Atome im vorangehenden Abschnitt in der Ein-Konfigurations-Näherung und in intermediärer Kopplung durchgeführt.

Das jK-Kopplungsmodell umfaßt die folgenden Näherungen:

- die Ein-Konfigurations-Näherung
- eingefrorene Valenzschalen
- die Näherung der jK-Kopplung
- die nichtrelativistische Näherung

Um für die Beschreibung des Dichroismus mit dem jK-Kopplungsmodell einfache Ausdrücke wie in den Gleichungen 45, 48 und 49 verwenden zu können, muß zunächst geklärt werden, in wie weit die Näherungen des jK-Kopplungsmodells den Näherungen entsprechen, auf deren Grundlage die oben genannten Ausdrücke entwickelt wurden. Die Gleichungen 45 und 49 gelten nur für jeweils eines der beiden Multipletts $2p_{1/2}$ oder $2p_{3/2}$. Da im folgenden das gesamte Cr $2p$-Photoelektronenspektrum betrachtet werden soll, bietet es sich an, den LMDAD und den LD mit Hilfe der faktorisierten dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ aus Gleichung 30 bzw. den Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$ aus Gleichung 31 zu beschreiben. Daß dies für den LMDAD mit den auf Seite 51 angegebenen Näherungen und zusätzlich mit der nichtrelativistischen Näherung möglich ist, wurde schon in Gleichung 48 gezeigt.

Die Annahme der **Ein-Konfigurations-Näherung** im jK-Kopplungsmodell paßt zur Herleitung der Gleichungen 30 und 31.

Die **Valenzschalen** wurden sowohl im jK-Kopplungsmodell als auch bei der Herleitung der Gleichungen 30 und 31 als **eingefroren** betrachtet (siehe auch Seite 51). Die Valenzelektronen von Cr werden sehr gut im LS-Kopplungsschema beschrieben. Die Annahme eingefrorener Valenzschalen bedeutet also, daß der Gesamtbahndrehimpuls der Valenzelektronen L_0 und der Gesamtspin der Valenzelektronen S_0 in Anfangs- und Endzustand die gleichen Werte besitzt.

Der **Näherung der jK-Kopplung** liegt wie auch der Herleitung der Gleichungen 30 und 31 die Beschreibung des Zustandes des Innerschalen-Loches durch den Drehimpuls j_0 zugrunde. j_0 wird im Rahmen der jK-Kopplung mit dem Bahndrehimpuls der Valenzelektronen L_0 zu K und K wird mit dem Spin der Valenzelektronen S_0 schließlich zum Drehimpuls des Ions J_f gekoppelt. Bei der Herleitung von Gleichung 30 wurde j_0 direkt mit J_0 zu J_f gekoppelt. Die Valenzschalen wurden aber als eingefroren angenommen und da im Grundzustand des Cr Atoms $L_0 = 0$ gilt, muß auch für den Endzustand $L_0 = 0$ gelten. Nun sind die Wellenfunktionen $\langle j_0 J_0 : J_f|$, wie sie für Gleichung 30 verwendet werden, und die Wellenfunktionen $\langle (j_0 L_0) K S_0 : J_f|$, wie sie im jK-Kopplungsmodell strenggenommen verwendet werden müssten, für $L_0 = 0$ gleich (mit $j_0 = K$ und $S_0 = J_0$). Für Cr mit $L_0 = 0$ paßt also das jK-Kopplungsmodell auch in diesem Bezug zur Herleitung der Gleichungen 30 und 31. [1]

Schließlich wird im jK-Kopplungsmodell wie auch bei der Herleitung der Gleichungen 30 und 31 die **nichtrelativistische Näherung** angenommen.

Diese kurze Diskussion zeigt, daß es möglich ist, für die Beschreibung des Dichroismus in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren im Rahmen der Näherungen des jK-Kopplungsmodells von Seite 55 die faktorisierte Form der dynamischen Parameter $B_{k_0 k k_\gamma} = C_{k_0}(j_0, J_f) \cdot b_{k_0 k k_\gamma}$ aus Gleichung 30 zu verwenden. Wie für Gleichung 48 kann der dynamische Teil $b_{k_0 k k_\gamma}$ (Gleichung 32) als konstant über das gesamte Photoelektronenspektrum angenommen werden. Außerdem müssen im Rahmen der Näherungen des jK-Kopplungsmodells die beiden Bedingungen $k_0 \leq 2j_0$ (Gleichung 34) und $k_0 \leq 2l_0$ (Gleichung 35) erfüllt sein. Damit folgt, daß die Form der LMDAD- bzw. der LD-Kurve in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren im Rahmen des jK-Kopplungsmodells allein durch die Kopplungskoeffizienten $C_1(j_0, J_f)$ bzw. $C_2(j_0, J_f)$ aus Gleichung 31 gegeben ist:

$$LMDAD \propto C_1(j_0, J_f) \tag{52}$$
$$LD \propto C_2(j_0, J_f) \tag{53}$$

Die Werte der Kopplungskoeffizienten sind für die Cr $2p$-Photoionisation für die sechs Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells in Tabelle 9 in Anhang B.1 angegeben.

[1] Es ist hier zu beachten, daß die zu Beginn dieses Abschnittes hergeleiteten Muster und Summenregeln in der Innerschalenionisation nur für $L_0 = 0$ gelten, wenn die Spektren in jK-Kopplung beschrieben werden. Sie gelten damit im Rahmen der Näherungen des jK-Kopplungsmodells zum Beispiel für die $2p$-Photoelektronenspektren von Cr mit der Valenzschalenkonfiguration $3d^5 4s$, die $2p$-Photoelektronenspektren von Cr^+ mit $3d^5$ oder auch von Mn mit $3d^5 4s^2$ und ebenso von Mn^+ bzw. Mn^{2+} mit $3d^5 4s$ bzw. $3d^5$. Für andere $3d$-Metall-Atome oder -Ionen mit $L_0 \neq 0$ wie zum Beispiel Fe gelten diese Summenregeln im Rahmen des jK-Kopplungsmodells nicht. Für die Beschreibung des Dichroismus in LS-Kopplung wurde die Ahängigkeit von L_0 in [8, 9] genauer diskutiert.

Im vorangehenden Abschnitt wurde das jK-Kopplungsmodell schon eingehend getestet. Es zeigte sich, daß die Ein-Konfigurations-Näherung und die nichtrelativistische Näherung gut erfüllt sind. Ebenso zeigte sich, daß es sinnvoll ist, die Drehimpulse der ionischen Endzustände der Cr $2p$-Photoionisation im Rahmen der jK-Kopplungsnäherung zu koppeln. Allerdings wurden deutliche Abweichungen von der Näherung eingefrorener Valenzschalen gefunden. Mit Hilfe des Z+1-Modells und einer HF-Rechnung konnte der Einfluß von Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin bzw. umgekoppleter $3d$-Schale untersucht werden. Bei der Beschreibung des Dichroismus in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren im Rahmen des jK-Kopplungsmodells nach den Gleichungen 52 und 53 sind also Abweichungen zu erwarten, die auf den Zusammenbruch der Näherung eingefrorener Valenzschalen zurückzuführen sind.

LMDAD

Abbildung 12 zeigt den Vergleich des gemessenen LMDAD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum mit dem LMDAD im Rahmen des jK-Kopplungsmodells und nach einer HF-Rechnung von M. Martins [22]. Das experimentelle Spektrum in Abbildung 12 (a) ist das gleiche wie in Abbildung 10 (b).

Der LMDAD nach dem jK-Kopplungsmodell ist in Abbildung 12 (b) als Balkendiagramm und als Linienspektrum dargestellt. Die Energiepositionen der Balken entsprechen den Bindungsenergien der zwei Feinstrukturkomponenten J_f =7/2 und 5/2 im $2p_{1/2}$-Multiplett und der vier Feinstrukturkomponenten J_f =3/2, 5/2, 7/2 und 9/2 im $2p_{3/2}$-Multiplett (J_f ist der Gesamtdrehimpuls des ionischen Endzustandes, die angegebene Reihenfolge gilt von links nach rechts). Diese Bindungsenergien wurden wie schon im vorangehenden Abschnitt aus der HF-Rechnung [22] übernommen. Die relativen Intensitäten der Balken entsprechen den Werten der Kopplungskoeffizienten $C_1(j_0, J_f)$ (siehe Tabelle 9 in Anhang B.1). Nach Gleichung 52 spiegeln sie die relative Stärke des LMDAD der sechs Feinstrukturkomponenten im jK-Kopplungsmodell wider. Es ist zu beachten, daß der Kopplungskoeffizient $C_1(j_0 = 3/2, J_f = 7/2)$ gleich Null ist und im $2p_{3/2}$-Multiplett daher nur drei Balken aufgetragen sind. Diese Nullstelle des LMDAD im $2p_{3/2}$-Multiplett wurde bereits mit Gleichung 47 bestimmt. Zur Erzeugung des Linienspektrums wurden die Balken durch Lorentzprofile mit einer Breite bei halber Höhe (Full Width at Half Maximum, FWHM) von 0,3 eV ersetzt. Der Wert von 0,3 eV spiegelt die Lebensdauerverbreiterung der $2p$-Lochzustände wider [42]. Die Summe der Lorentzprofile wurde mit einer Gauß-Verbreiterung von 1,4 eV FWHM gefaltet, um den Einfluß der instrumentellen Bandbreite zu berücksichtigen. Die Intensitäten des Balkendiagramms und des Linienspektrums sind in willkürlichen Einheiten angegeben.

Der LMDAD im Rahmen des jK-Kopplungsmodells in Abbildung 12 (b) weist die zuvor besprochenen charakteristischen Merkmale des LMDAD in der Innerschalenionisation mit den beiden relativ zueinander invertierten LMDAD-Mustern mit einem negativen und einem positiven Signal gleicher Stärke auf. Dies war zu erwarten, da die Näherungen des jK-Kopplungsmodells von Seite 55 in wesentlichen Punkten identisch sind mit den Näherungen von Seite 51, auf deren Grundlage die charakteristischen Merkmale des LMDAD in der Innerschalenionisation hergeleitet wurden. Nach dem jK-Kopplungsmodell ist der LMDAD integriert über jedes der beiden Multipletts und damit auch integriert über das gesamte Spektrum gleich Null. Der LMDAD im $2p_{3/2}$-Multiplett wird vom jK-Kopplungsmodell

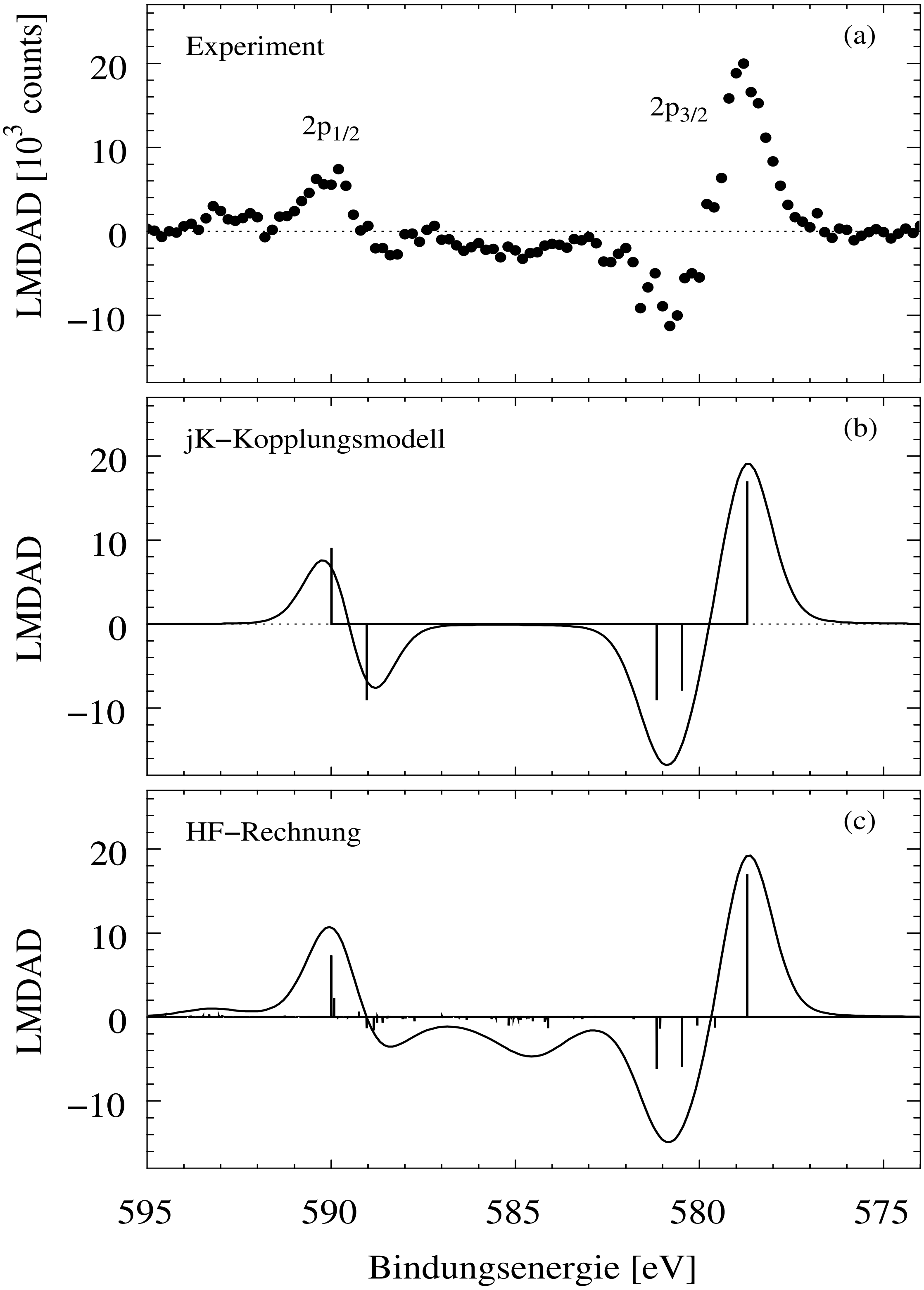

Abbildung 12: *(a) LMDAD im 2p-Photoelektronenspektrum orientierter Cr Atome (aus Abbildung 10)). (b) Das Balkendiagramm ergibt als gefaltetes Linienspektrum den LMDAD im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Text). (c) Ergebnis einer HF-Rechnung in intermediärer Kopplung zum LMDAD als Balkendiagramm und gefaltetes Linienspektrum [22]. Die Intensitäten in (b) und (c) sind in willkürlichen Einheiten aufgetragen.*

noch recht gut beschrieben, wenn auch das negative Signal der beiden Feinstrukturkomponenten $J_f = 5/2$ und $3/2$ zu stark vorhergesagt wird. Im $2p_{1/2}$-Multiplett weicht das jK-Kopplungsmodell deutlich vom experimentellen Spektrum ab: Die Intensität in der Feinstrukturkomponente $J_f = 5/2$ ist im jK-Kopplungsmodell viel zu groß. Die breiten unstrukturierten Signale der Satelliten oberhalb des $2p_{3/2}$- und des $2p_{1/2}$-Multipletts können im Rahmen des jK-Kopplungsmodells nicht erklärt werden. Die angesprochenen Abweichungen treten genau in den Energiebereichen auf, in denen auch schon im vorangehenden Abschnitt bei der Diskussion des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums unpolarisierter Atome Abweichugen zwischen dem experimentellen Spektrum und dem jK-Kopplungsmodell auftraten (siehe Abbildung 8). Sie können mit Hilfe einer HF-Rechnung erklärt werden.

Das Ergebniss der HF-Rechnung zum LMDAD [22] ist in Abbildung 12 (c) als Balkendiagramm und als Linienspektrum dargestellt. Das Balkendiagramm stellt die Werte von B_{122} für alle ionischen Endzustände der HF-Rechnung nach der allgemneinen Formel in Gleichung 9 dar. Die Ordnungen $k_0 = 3$ und 5 sind stark unterdrückt und können vernachlässigt werden (siehe Diskussion im Anschluß an Gleichung 18). Die Dipolmatrixelemente der HF-Rechnung $\langle \gamma_f J_f, \epsilon l j : J \parallel D \parallel \gamma_0 J_0 \rangle$ (in der Ein-Konfigurations-Näherung und in intermediärer Kopplung berechnet) wurden in Gleichung 9 eingesetzt und alle angegebenen Summen wurden ausgeführt. Mit den gleichen Dipolmatrixelementen wurde im vorangehenden Abschnitt eine zum Wirkungsquerschnitt der $2p$-Photoionisation unpolarisierter Cr Atome proportionale Größe berechnet und mit dem Cr $2p$-Photoelektronenspektrum verglichen (siehe Abbildung 8). Alles was über die Zuordnung der Endzustände der HF-Rechnung zu Drehimpulsen des $2p$-Loches und der Valenzschalen $3d^5$ $4s$ sowie über die Zustands-Mischungen gesagt wurde (siehe Tabelle 3) gilt also auch hier (ebenso sind natürlich auch die Bindungsenergien die gleichen). Das Linienspektrum in Abbildung 12 (c) wurde auf gleiche Weise wie in Abbildung 12 (b) erhalten.

Das Ergebnis der HF-Rechnung beschreibt den LMDAD schon sehr gut im Vergleich zum experimentellen Spektrum. Die Unterdrückung der negativen Signale der beiden Multipletts sowie die breiten und unstrukturierten Signale der Satelliten zwischen den Multipletts und oberhalb des $2p_{1/2}$-Multipletts werden gut widergegeben. Alle zuvor besprochenen Abweichungen vom jK-Kopplungsmodell können somit erklärt werden.

Im $2p_{3/2}$-Multiplett entsprechen die drei Linien mit dem stärksten Effekt den drei Feinstrukturkomeponenten des jK-Kopplungsmodells mit parallelen $3d$- und $4s$-Spins und mit $J_f = 9/2, 5/2$ und $3/2$ (von rechts nach links). Die vierte Hauptlinie mit parallelen Spins und mit $J_f = 7/2$ zwischen 579 eV und 580 eV trägt in der HF-Rechnung mit einem kleinen negativen Signal bei im Gegensatz zum jK-Kopplungsmodell, in dem ihr Beitrag gleich Null ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sie eine erhebliche Beimischung der unmittelbar daneben liegenden Satellitenlinie bei ca. 580 eV mit $J_f = 7/2$ und umgeklapptem $4s$-Spin besitzt (siehe Tabelle 3), die auch einen negativen Effekt zeigt. Das negative Signal der Hauptlinie mit $J_f = 5/2$ ist kleiner als im jK-Kopplungsmodell, was auf die Beimischung der zweiten Satellitenlinie mit umgeklapptem $4s$-Spin im $2p_{3/2}$-Multiplett bei ca. 581 eV mit $J_f = 5/2$ zurückzuführen ist. Entsprechend zeigt diese ebenfalls einen negativen Effekt. Die vierte Hauptlinie mit parallelen Spins bei etwas oberhalb von 581 eV und mit $J_f = 3/2$ zeigt ebenfalls ein im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell unterdrücktes LMDAD-Signal. Auch dies ist konsistent mit der Tatsache, daß sie Beimischungen der Satelliten bei 585 eV besitzt, die ausschließlich negative Signale aufweisen. Auf diese Weise wird in der HF-

Rechnung die Unterdrückung des negativen Signals des $2p_{3/2}$-Multipletts im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell und in Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben. Insgesamt scheint dieses negative Signal in der HF-Rechnung dennoch etwas zu stark zu sein.

Die Satelliten mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^4L umgekoppelter $3d$-Schale bei 585 eV (Zuordnung siehe auch Abbildung 8) tragen im HF-Spektrum wie im experimentellen Spektrum mit einem breiten negativen Signal bei. Es ist zu beachten, daß das Signal der Satelliten mit $2p_{1/2}$-Loch und ebenfalls zu ^4L umgekoppelter $3d$-Schale bei 593 eV (Zuordnung siehe auch Abbildung 9) positiv ist und somit die zu Beginn dieses Abschnittes besprochene Invertierung der LMDAD-Signale von Zuständen mit unterschiedlichem Drehimpuls des $2p$-Loches $j_0 = 1/2$ bzw. $3/2$ zeigt.

Im $2p_{1/2}$-Multiplett zeigt die Hauptlinie mit $J_f = 7/2$ bei ca. 590 eV den größten Effekt. Die Intensität ihres positiven Signals weicht von der Intensität der entsprechenden Feinstrukturkomponente des jK-Kopplungsmodells mit parallelen Spins in der $3d$- und $4s$-Schale ab, was hier auf die Mischung mit den beiden Satellitenlinien mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^2L umgekoppleter $3d$-Schale zurückzuführen ist. Die eine dieser beiden Satellitenlinien liegt unmittelbar neben der Hauptlinie, die andere etwas oberhalb von 589 eV und beide zeigen entsprechend einen positiven Effekt. Die Linien bei 589 eV zeigen insgesamt einen sehr kleinen Effekt. Sie sind sehr stark gemischt und enthalten ähnlich große Beiträge von $2p_{1/2}$-Zuständen mit parallelen Spins der Valenzschalen bzw. $2p_{3/2}$-Zuständen mit zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale (siehe Tabelle 3).

Die HF-Rechnung zeigt, daß die Abweichungen des jK-Kopplungsmodells im Vergleich zum gemessenen LMDAD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum eindeutig auf den Zusammenbruch der Näherung eingefrorenere Valenzschalen zurückzuführen ist. Dies äußert sich in zweierlei Hinsicht: Zum einen treten Satellitenlinien auf, die zum Teil einen deutlichen Effekt zeigen. Zum anderen wird das LMDAD-Signal in den Hauptlinien durch die Zustands-Mischungen mit diesen Satellitenlinien verändert. Je stärker die Zustands-Michungen in einer Linie sind, desto stärker weicht ihr LMDAD-Signal vom jK-Kopplungsmodell ab. Dabei bleiben offensichtlich die charakteristischen Merkmale der LMDAD-Muster mit einem positiven und einem negativen Signal sowie die invertierten Muster für unterschiedliche Loch-Zustände erhalten. Allerdings kann mit dem Einfluß der Satellitenlinien die auch im experimentellen Spektrum beobachtete deutliche Abweichung von der Summenregel, daß der LMDAD integriert über jedes Multiplett gleich Null ist, erklärt werden. Das $2p_{1/2}$-Multiplett zeigt besonders deutlich, daß die Abweichung von dieser Summenregel umso größer ist, je stärker die Zustands-Mischungen der Linien eines Multipletts sind.

Der LMDAD integriert über das gesamte Photoelektronenspektrum ist im jK-Kopplungsmodell trivialerweise gleich Null. Die Frage ist, ob sich der Einfluß der Satellitenlinien auch in einer Abweichung von dieser Summenregel bemerkbar macht. Von experimenteller Seite her ist diese Frage für den LMDAD nicht eindeutig zu beantworten. Eine Integration des LMDAD über den in Abbildung 12 (a) gezeigten Bindungsenergiebereich ergibt ein um ca. 40% größeres positives Signal relativ zum negativen Beitrag. Dies ist auch innerhalb eines Fehler von ca. $\pm 10\%$ nicht im Einklang mit der Summenregel über das gesamte Spektrum. Außerhalb des angegebenen Integrationsbereiches liegen keine Strukturen, die einen nachweisbaren LMDAD zeigen. Auch die HF-Rechnung erfüllt die Summenregel bezogen auf das gesamte Photoelektronenspektrum nicht. Das Integral des Linienspektrums bzw. die Summe der Balken über den gezeigten Bereich ergeben einen positiven Wert wie im Experiment. Außerhalb des in Abbildung 12 (c) gezeigten Bereiches liegen auch nach der HF-Rechnung keine Strukturen, die einen erkennbaren Effekt zeigen. Die Summe der positiven Beiträge ist um ca. 7% größer als die der negativen. Der Einfluß der Satellitenlinien auf den LMDAD ist nach der HF-Rechnung im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell insofern zu verstehen, daß das LMDAD-Signal auf die Haupt- und Satellitenlinien neu verteilt wird, insgesamt aber grob erhalten bleibt (bis auf die Abweichung von ca. 7%). Ähnlich äußerte sich auch der Effekt der Satellitenlinien im HF-$2p$-Photoelektronenspektrum unpolarisierter Cr Atome in Abbildung 8. Da in Abbildung 12 (c) die höheren Ordnungen $k_0 = 3$ und $k_0 = 5$ vernachlässigt wurden, ist nicht ganz auszuschließen, daß dies die Ursache dafür ist, daß der LMDAD auch nach der HF-Rechnung integriert über den gezeigten Bereich nicht gleich Null ist. In anbetracht der Werte für A_{30} und A_{50} erscheint jedoch als Ursache das grundsätzliche Problem wahrscheinlicher zu sein, daß nur über einen sehr eingeschränkten Energiebereich integriert wird. Zur Untersuchung der Summenregel müßte über sämtliche Bindungsenergien integriert werden, um auch den Beitrag von sogenannten shake-up Satelliten zum Beispiel (bei denen neben der Ionisation der inneren Schale auch ein oder mehere Valenzelektronen angeregt werden) weit außerhalb des in Abbildung 12 gezeigten Bereiches zu berücksichtigen. In der HF-Rechnung können aufgrund der Ein-Konfigurations-Näherung solche Satelliten nicht enthalten sein.

Eine solch deutliche Abweichung von den Summenregeln bezogen auf ein Multiplett und sogar bezogen auf den das Photoelektronenspektrum dominierenden Bindungsenergiebereich wie hier beim LMDAD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum wurde in den früheren Arbeiten zum Cr $3p$- und Eu $4f$-Photoelektronenspektrum nicht beobachtet [6, 8]. Der LMDAD im Cr $3p$-Photoelektronenspektrum ist im Rahmen des experimentellen Fehlers für alle beobachteten Multipletts gut erfüllt. Selbst in der Cr^+ $3p^5$ $3d^5$ $4s$ (^6P)-Linie, die stark gemischte Zustände mit umgekoppelter $3d$-Schale enthält, ist die Summenregel erfüllt (Abbildung 33 in [6]). Ebenso ist das Integral über den LMDAD im Eu $4f$-Photoelektronenspektrum exakt gleich Null, obwohl das $4f$-Spektrum von Eu zahlreiche sehr intensive Satelliten enthält (Abbildungen 3.1 und 3.12 in [8]). Alleine im Eu $5p$-Photoelektronenspektrum, das ebenfalls durch intensive Satelliten beeinflußt wird, konnten gewisse Abweichungen von der Summenregel beobachtet werden (Abbildungen 5.1 ff. in [10]).

Im folgenden wird der Einfluß der Satellitenlinien auf den LD im $2p$-Photoelektronenspektrum ausgerichteter Cr Atome untersucht.

LD

In Abbildung 13 wird der gemessene LD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum mit dem LD nach dem jK-Kopplungsmodell und im Rahmen einer HF-Rechnung von M. Martins [22] verglichen. Das experimentelle Spektrum in Abbildung 13 (a) zeigt den LD(0/90) (Ausrichtung der Atome parallel bzw. senkrecht relativ zur Polarisationsachse der Undulatostrahlung). Es ist das gleiche wie in Abbildung 11 (b).

Der LD nach dem jK-Kopplungsmodell ist als Balkendiagramm und als Linienspektrum in Abbildung 13 (b) dargestellt. Die Form der LD-Kurve ist im Rahmen des jK-Kopplungsmodells nach Gleichung 53 unabhängig vom Winkel η (Winkel zwischen der Ausrichtung der Atome und der Polarisationsachse der Undulatorstarhlung). Um die Form der LD-Kurve im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum zu untersuchen, reicht es also aus, stellvertretend hier den

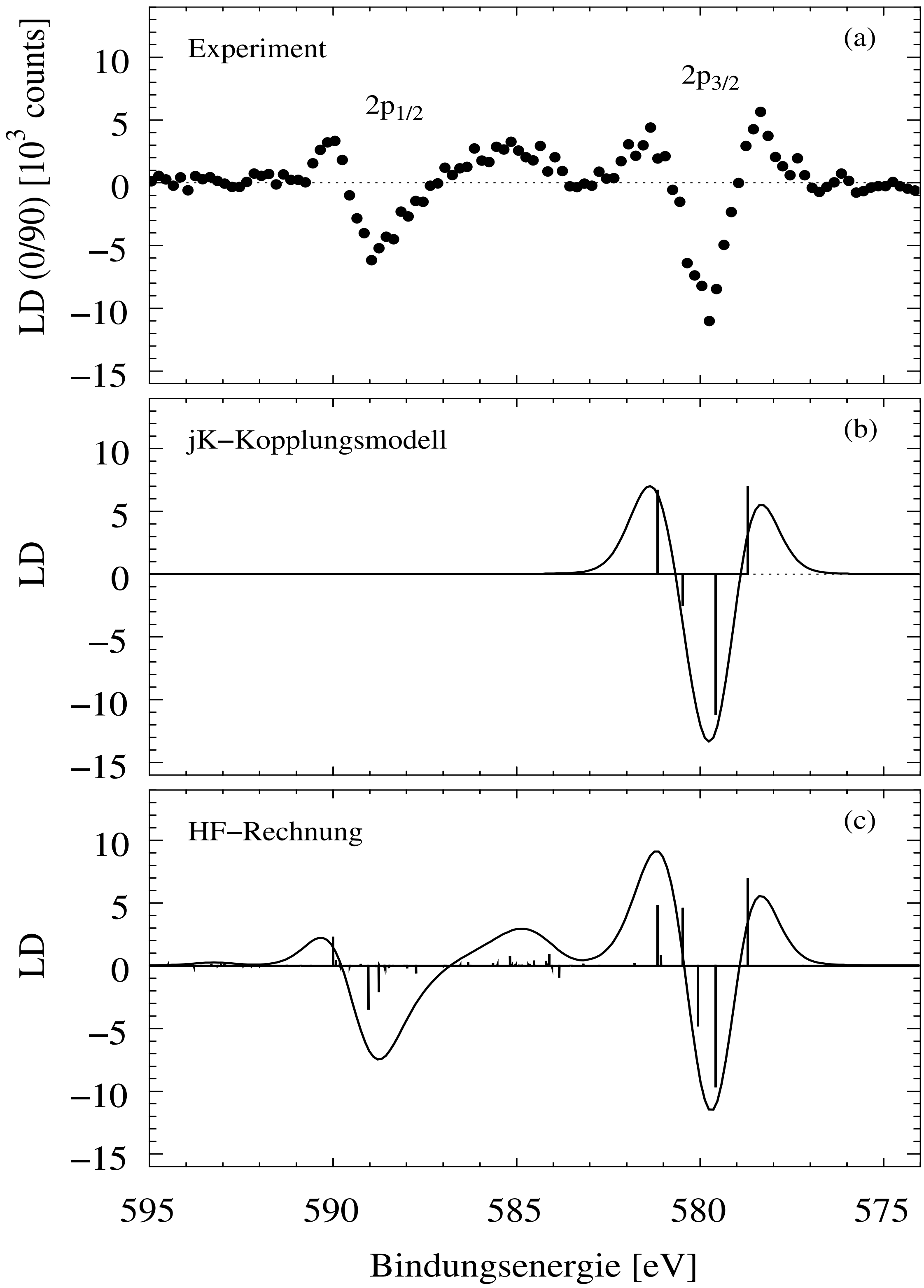

Abbildung 13: *(a) LD im 2p-Photoelektronenspektrum orientierter Cr Atome (aus Abbildung 11)). Gezeigt ist stellvertretend der LD(0/90) (siehe Text) (b) Das Balkendiagramm ergibt als gefaltetes Linienspektrum den LD im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Text). (c) Ergebnis einer HF-Rechnung in intermediärer Kopplung zum LD als Balkendiagramm und gefaltetes Linienspektrum [22]. Die Intensitäten in (b) und (c) sind in willkürlichen Einheiten aufgetragen.*

LD(0/90) zu untersuchen (er ist größer als der ebenfalls gemessene LD(45/-45). Die relativen Intensitäten der Balken (ihre Energiepositionen wurden wie für den LMDAD aus der HF-Rechnung übernommen) entsprechen den Werten der Kopplungskoeffizienten $C_2(j_0, J_f)$ (siehe Tabelle 9 in Anhang B.1) und spiegeln nach Gleichung 53 die relative Stärke des LD in den sechs Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells wider. Es ist zu beachten, daß die Kopplungskoeffizienten $C_2(j_0, J_f)$ für die beiden Feistrukturkomponenten des $2p_{1/2}$-Multipletts gleich Null sind. Dies ist konsistent mit der Bedingung $k_0 \leq 2j_0$ (Gleichung 34), die aus den Näherungen des jK-Kopplungsmodells von Seite 55 folgt und wurde zu Beginn dieses Abschnittes schon besprochen. Das Linienspektrum in Abbildung 13 (b) wurde wie für den LMDAD in Abbildung 12 erzeugt. Die Intensitäten des Balkendiagramms und des Linienspektrums sind in willkürlichen Einheiten angegeben.

Der LD im $2p_{3/2}$-Multiplett weist nach dem jK-Kopplungsmodell in Abbildung 13 (b) das charakteristische LD-Muster mit zwei Nulldurchgängen auf. Der LD im $2p_{1/2}$-Multiplett ist gleich Null. Außerdem ist der LD wie der LMDAD integriert über das $2p_{3/2}$-Multiplett im jK-Kopplungsmodell gleich Null (dies gilt trivialerweise auch für das gesamte Spektrum). Die zuvor besprochenen Muster und Summenregeln werden im jK-Kopplungsmodell für den LD wie für den LMDAD beschrieben. Im $2p_{3/2}$-Multiplett wird der LD vom jK-Kopplungsmodell gut beschrieben. Wie beim LMDAD sind die Abweichungen im negativen Signal und im höherenergetischen positiven Signal mit einer Überschätzung der Intensitäten der beiden Feinstrukturkomponenten mit $J_f = 5/2$ und $3/2$ zu erklären. Im $2p_{1/2}$-Multiplett weicht das jK-Kopplungsmodell noch sehr viel deutlicher vom experimentellen Spektrum ab als beim LMDAD. Hier wird besonders deutlich, daß eine Beschreibung der Linien in diesem Bindungsenergiebereich im Rahmen der Näherungen des jK-Kopplungsmodells von Seite 3.2 nicht mehr sinnvoll ist. Das Signal der Satelliten zwischen den Hauptlinien ist im Rahmen des jK-Kopplungsmodells nicht zu erklären. Die Abweichungen müssen mit Hilfe der HF-Rechnungen beschrieben werden.

Das Ergebnis der HF-Rechnung zum LD [22] ist in Abbildung 13 (c) als Balkendiagramm und als Linienspektrum dargestellt. Bei der im folgenden dargsetellten Ermittlung des dominanten die Form des Dichroismus bestimmenden Parameters $B_{k_0kk_\gamma}$ muß zwischen dem LD(0/90) und dem LD(45/-45) unterschieden werden, da sich die Beiträge dieser Parameter zu den beiden Effekten unterscheidet (siehe Gleichungen 22 und 23). Die Form der LD(0/90)-Kurve ist nach Gleichung 22 durch die Parameter B_{2kk_γ} gegeben. Wie beim LMDAD können die höheren Ordnungen $k_0 = 4$ und 6 vernachlässigt werden (siehe Diskussion im Anschluß an Gleichung 22). Die LD(0/90) ist damit durch die Parameter B_{220}, B_{202}, B_{222} und B_{242} gegeben. Die relativen Beiträge ergeben sich nach Auswertung der Vorfaktoren ungefähr zu $7 \cdot B_{220}$, $30 \cdot B_{202}$, $12 \cdot B_{222}$ und $28 \cdot B_{242}$. Die HF-Rechnung zeigt, daß die Größe der verschiedenen $B_{k_0kk_\gamma}$-Parameter sehr unterschiedlich ist. Der größte Parameter ist B_{242}. Die Werte der verschiedenen Parameter werden im nächsten Abschnitt bzw. in Abbildung 18 in Anhang B.2 angegeben. Es ergibt sich, daß der Beitrag des Parameters B_{242} mehr als siebenmal so groß ist wie die Beiträge der anderen. Die Form des LD(0/90) wird also durch den dominanten Asymmetrie-Parameter B_{242} bestimmt. Das Balkendiagramm in Abbildung 13 (c) zeigt die Werte von B_{242} für die ionischen Endzustände der HF-Rechnung nach der allgemeinen Formel in Gleichung 9 in der Ein-Konfigurations-Näherung und in intermediärer Kopplung. Das Linienspektrum wurde wie für den LMDAD in Abbildung 12 erhalten.

Die HF-Rechnung beschreibt den LD im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum sehr viel besser als das jK-Kopplungsmodell. Die Effekte im $2p_{1/2}$-Multiplett und in den Satelliten zwischen den Multipletts werden sehr gut widergegeben. Alle Abweichungen des jK-Kopplungsmodells können somit erklärt werden.

Im $2p_{3/2}$-Multiplett beschreibt die HF-Rechnung die Unterdrückung des negativen Signals im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell und in Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Hauptlinie mit parallelen Spins der Valenzelektronen zwischen 579 eV und 580 eV mit $J_f = 7/2$ zeigt in der HF-Rechnung einen kleineren Effekt als im jK-Kopplungsmodell. Die zu höherer Bindungsenergie unmittelbar daneben liegenden Satellitenlinie mit umgeklapptem $4s$-Spin mit ebenfalls $J_f = 7/2$ zeigt auch einen negativen Effekt. Im Vergleich zum HF-LMDAD-Spektrum in Abbildung 12 (c) fällt auf, daß diese Satellitenlinie einen sehr starken Effekt zeigt. Die Hauptlinie mit parallelen Spins zwischen 580 eV und 581 eV mit $J_f = 5/2$, die im jK-Kopplungsmodell mit einem kleinen negativen Signal beiträgt, zeigt in der HF-Rechnung ein völlig anderes Verhalten: Sie weist einen recht starken positiven Effekt auf. Zusammen mit der vierten Hauptlinie mit parallelen Spins (bei etwas oberhalb von 581 eV mit $J_f = 3/2$), die im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell einen etwas schwächeren positiven LD zeigt, führt sie zu dem großen positiven Signal und führt zu einer Abweichung zwischen der HF-Rechnung und dem Experiment in diesem Bindungsenergiebereich. In dieser Hinsicht ist die Rechnung zum LD vergleichbar mit der zum LMDAD, bei dem auch eine Abweichung in diesem Bereich zu sehen ist. Warum allerdings die HF-Rechnung zum LD im Gegensatz zum LMDAD in der Hauptlinie mit $J_f = 5/2$ so sehr vom jK-Kopplungsmodell abweicht (anderes Vorzeichen) kann nicht geklärt werden. Die zweite Satellitenlinie mit umgeklapptem $4s$-Spin im $2p_{3/2}$-Multiplett bei ca. 581 eV trägt mit einem schwachen positiven Signal kaum zum LD bei. Bemerkenswert ist auch beim LD in der HF-Rechnung, daß alle Linien im $2p_{3/2}$-Multiplett mit gleichem J_f einen Effekt mit gleichem Vorzeichen zeigen. Dies ist der Grund dafür, daß im LD wie auch im LMDAD trotz des Auftretens der Satellitenlinien die charakteristischen Dichroismus-Muster erhalten bleiben.

Die Satellitenlinien mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^4L umgekoppelter $3d$-Schale bei 585 eV tragen in der HF-Rechnung wie im Experiment mit einem breiten positiven Signal bei. Die Drehimpulse der stärksten Linien betragen (in Richtung steigender Bindungsenergie) $J_f = 7/2$, 5/2 und 3/2 (siehe Abbildung 8und Tabelle 3). Bemerkenswert ist wieder, daß diese drei Satelliten Effekte mit den Vorzeichen zeigen, die ihrem J_f im Vergleich zum Effekt der Linien im $2p_{3/2}$-Multiplett entsprechen (negativ für $J_f = 7/2$ und positiv für $J_f = 5/2$ und 3/2). Dies erinnert an die zuvor beim LMDAD besprochene Regel, daß Linien mit gleichem Loch-zustand zum LMDAD mit einem Signal gleichen Vorzeichens beitragen bzw. Linien mit unterschiedlichem Loch-Zustand ein invertiertes Signal aufweisen.

Im $2p_{1/2}$-Multiplett sollte nach dem jK-Kopplungsmodell kein LD zu sehen sein. Der starke Effekt in diesem Bereich ist nur durch die starken Zustands-Mischungen der Linien in diesem Bereich zu erklären. Man kann annehmen, daß die Linien im $2p_{1/2}$-Multiplett den Effekt der beigemischten Zustände mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^2L umgekoppleter $3d$-Schale zeigen. Die Hauptlinie mit $J_f = 7/2$ im $2p_{1/2}$-Multiplett mit parallelen Spins der Valenzelektronen bei ca. 590 eV zeigt einen positiven LD(0/90)-Effekt. Die beiden Satellitenlinien mit $J_f = 7/2$, $2p_{3/2}$-Loch und zu ^2L umgekoppleter $3d$-Schale weisen ebenfalls ein positives Signal auf (beide sind nur sehr schwach und schlecht zu erkennen). Die stark gemischten Linien bei 589 eV zeigen im Gegensatz zum LMDAD einen sehr starken Effekt. Sie besitzen alle $J_f = 5/2$ und weisen entsprechend alle ein negatives Signale auf.

Auffällig ist, daß der Effekt aller Linien im $2p_{1/2}$-Multiplett genau das entgegengesetzte Vorzeichen der Linien mit gleichem J_f im $2p_{3/2}$-Multiplett besitzt. Dies paßt zwar zur Regel der invertierten Muster bzw. Signale, ist jedoch nicht vereinbar damit, daß die Linien im $2p_{1/2}$-Multiplett den Effekt der beigemischten Satelliten mit $2p_{3/2}$-Loch zeigen.

Die HF-Rechnung zeigt, daß die Satellitenlinien mit $2p_{1/2}$-Loch und zu ^4L umgekoppleter $3d$-Schale bei 593 eV nur einen verschwindend kleinen LD aufweisen im Gegensatz zu den Satelliten mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^4L umgekoppleter $3d$-Schale bei 585 eV. Dies ist vereinbar mit der Vorhersage aus dem jK-Kopplungsmodell, daß Linien mit $2p_{1/2}$-Loch keinen LD zeigen.

Wie für den LMDAD sind auch für den LD die Abweichungen des jK-Kopplungsmodells durch den Zusammenbruch der Näherung eingefrorener Valenzschalen zu erklären. Wenn sich beim LMDAD die Zustands-Mischungen noch nicht allzu stark bemerkbar gemacht haben, die LMDAD-Muster erhalten bleiben und lediglich die Summenregel gestört wird, so scheinen die Zustands-Mischungen einen größeren Einfluß auf den LD zu haben. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Umklappen der Hauptlinie mit $J_f = 5/2$ im $2p_{3/2}$-Multiplett und beim starken LD im Bereich des $2p_{1/2}$-Multipletts. Bei der Untersuchung des Dichroismus im Eu $5p$-Photoelektronenspektrum zeigte sich auch, daß sich Konfigurations-Wechselwirkungen auf den LD stärker auswirken als auf den LMDAD ([10], Abbildungen 5.1 und 5.5). Auffällig war dort, daß, genau wie hier im $2p_{1/2}$-Multiplett, das Muster im LMDAD gleich war wie im LD (hier ein positives und ein negatives Signal). Warum sich Störungen wie Zustands-Mischungen oder Konfigurations-Wechselwirkungen stärker auf den LD als auf den LMDAD auswirken sollten, ist bisher nicht verstanden.

Das Integral des LD(0/90) über den in Abbildung 13 gezeigten Bindungsenergiebereich ist im Rahmen der experimentellen Unsicherheit gleich Null. Dies ist im Einklang mit dem jK-Kopplungsmodell, trotz der starken Abweichungen desselben im Vergleich zum Experiment. Wenn beim LMDAD die HF-Rechnung im Gegensatz zum experimentellen Spektrum integriert über das gesamte Photoelektronenspektrum nur einen sehr kleinen positiven Wert lieferte, so ist die Situation beim LD(0/90) genau umgekehrt. Das Integral über das HF-Linienspektrum bzw. die Summe über die Balken über den in in Abbildung 13 gezeigten Bindungsenergiebereich ergibt einen um ca. 20% größeren positiven Beitrag relativ zum negativen. Außerhalb des gezeigten Bindungsenergiebereiches liegen werder im Experiment noch nach der HF-Rechnung Strukturen mit erkennbarem LD-Effekt. Im Vergleich zum Experiment ist diese Abweichung von der Summenregel durch die hohe Intensität im hochenergetischen positiven Signal im $2p_{3/2}$-Multiplett zu erklären. Im nächsten Abschnitt werden außer dem Beitrag von B_{242} auch die anderen Asymmetrie-Parameter berücksichtigt, um auszuschließen, daß die Summenregel bezogen auf das gesamte Spektrum aufgrund der Vernachlässigung dieser anderen Parameter der Ordnung $k_0 = 2$ in der HF-Rechnung nicht erfüllt ist. Wie beim LMDAD erscheint aber auch hier die Ursache wahrscheinlicher, daß bei der Integration über den eingeschränkten Bereich Satellitenanregngen vernachlässigt werden.

Mit Hilfe der HF-Rechnung kann man schließlich verstehen, warum das jK-Kopplungsmodell im LMDAD wie im LD zum Teil mehr und zum Teil weniger vom experimentellen Spektrum abweicht. Im $2p_{3/2}$-Multiplett ist die Beschreibung durch das jK-Kopplungsmodell noch zufriedenstellend. Hier treten zwar Satellitenlinien mit umgeklapptem $4s$-Spin auf. Allerdings können ihnen genau wie den Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells ein $2p_{3/2}$-Loch und ein Gesamtbahndrehimpuls der Valenzelektronen von $L_0 = 0$ zugeordnet werden.

Damit ist von den auf Seite 55 genannten Näherungen des jK-Kopplungsmodells nur die der eingefrorenen Valenzschalen verletzt. Im $2p_{1/2}$-Multiplett dagegen kann insbesondere den Linien im Bereich von 589 eV eindeutig weder ein Wert für den Drehimpuls des $2p$-Loches noch einen Wert für den Bahndrehimpuls L_0 und für den Spin S_0 zugeordnet werden. Damit ist sowohl die Näherung eingefrorener Valenzschalen als auch die jK-Kopplungsnäherung nicht erfüllt. Es muß in Erinnerung gerufen werden, daß die Bezeichnung „$2p_{1/2}$"-Multiplett der Einfachheit halber beibehalten wird.

Veränderungen in den Valenzschalen können bei der Beschreibung des Dichroismus in der Innerschalenionisation und über das jK-Kopplungsmodell hinaus gehend zwar mit Hilfe des Faktors $C(\gamma_0, \gamma_0')$ berücksichtigt werden (siehe Gleichung 26). Für die in LS-Kopplung gut beschriebenen Valenzschalen von Cr gilt $C(\gamma_0, \gamma_0') = C(L_0S_0, L_0'S_0')$. Aussagen, die weder das Vorzeichen noch die absolute Größe des Dichroismus betreffen (Muster und Summenregeln), gelten für alle Werte von $C(L_0S_0, L_0'S_0') \neq 0$, da dieser Faktor als Skalierungsfaktor auftaucht. Allerdings wird immer vorausgesetzt (siehe Gleichung 27), daß jedem ionischen Endzustand, auch wenn sich L_0 und S_0 ändern können, eindeutig der Gesamtdrehimpuls der Valenzschalen J_0 des Anfangszustandes zuzuordnen ist. Bei der Cr $2p$-Photoionisation ist dies im Bereich der Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale und im $2p_{1/2}$-Multiplett nicht ohne weiteres möglich.

Es ist bisher leider nicht gelungen, die Umkopplungen in den Valenzschalen in den im Kapitel 2 in Abschnitt 2.3 vorgestellten und auf [20] aufbauenden Formalismus zur Beschreibung des Dichroismus in der Innerschalenionisation einzubauen, so daß auch die Beschreibung der Satellitenlinien möglich wird. Die Beobachtungen, daß die Satelliten mit umgekoppelter $3d$-Schale im LMDAD die Regel der invertierten Muster erfüllen und im LD für $j_0 = 1/2$ keinen Effekt zeigen im Gegensatz zu $j_0 = 3/2$, deuten darauf hin, daß die korrekte Beschreibung der Satelliten nicht allzu weit entfernt sein kann von der Lösung mit dem Koeffizienten $C(L_0S_0, L_0'S_0')$, im Rahmen derer die genannten Regeln erhalten bleiben. Bei der Beschreibung der Dichroismus-Spektren für LS-Kopplung (z.B. Cr $3p$, [6]) waren die Satellitenlinien mit umgekoppelten Valenzschalen automatisch in der Beschreibung enthalten, weil das Loch nicht getrennt von den Valenzschalen behandelt wurde.

Nach Aussage von N. Kabachnik und A. Grum-Grzhimailo ist es nicht ohne weiteres möglich wenn nicht sogar unmöglich, Zustands-Mischungen oder auch Konfigurations-Wechselwirkungen in den auf [20] aufbauenden Formalismus zur Beschreibung der Winkelverteilung von Photoelektronen (zur Beschreibung des Dichroismus) aus polarisierten Atome sinnvoll einzubauen. Die Audrücke werden offensichtlich zu kompliziert, als daß man noch etwas daraus lernen könnte. Der große Vorteil an einfachen Zugängen wie dem jK-Kopplungsmodell ist die einfache Anwendbarkeit und die Möglichkeit, aus den Abweichungen von den Näherungen mehr Information über das Photoelektronenspektrum bzw. den betrachteten Photoionsationsprozeß zu erhalten.

3.3 Normierter Dichroismus - die Dynamik des Prozesses

Die Untersuchung der Dynamik des Photoionisationsprozesses mit Hilfe des normierten Dichroismus läuft auf die Bestimmung der Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ hinaus. Diese Größen sind, da sie mit den Dipolmatrixelementen verknüpft sind, von der Photonenenergie abhängig. Um den Photoionisationsprozeß zu charakterisieren, ist es also sinnvoll, den normierten Dichroismus bei verschiedenen Photonenenergien zu untersuchen (siehe zum Beispiel [6, 10]). Aufgrund des geringen Wirkungsquerschnittes der Cr $2p$-Photoionisation konnte in dieser Arbeit der Dichroismus allerdings nur bei einer Photonenenergie aufgenommen werden. Um die unterschiedlichen theoretischen Modelle, die bisher verwendet wurden (das jK-Kopplungsmodell und die HF-Rechnung), zu testen, ist es trotzdem sehr sinnvoll den normierten Dichroismus zu untersuchen.

Im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (Näherungen siehe Seite 55) ist es möglich, die in Abschnitt 2.3 in Kapitel 2 für die Innerschalenionisation hergeleiteten Ausdrücke zu verwenden (siehe vorangehender Abschnitt). Der einzige photonenenergieabhängige Teil der Asymmetrieparameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ sind die reduzierten Einelektronen-Dipolmatrixelemente. Diese sind nicht mehr abhängig von den Quantenzahlen des ionischen Endzustandes j_0 und J_f der einzelnen Photoelektronenlinien des Spektrums (siehe Gleichungen 33 und 32). Es reicht daher aus, den normierten Dichroismus mit dem jK-Kopplungsmodell für nur eine Linie auszuwerten. Im folgenden wird im wesentlichen die Linie mit der niedrigsten Bindungsenergie mit $J_f = 9/2$ im $2p_{3/2}$-Multiplett betrachtet. Die Größe des normierten Dichroismus wird stark davon beeinflußt, wie stark die Photoelektronenlinien überlappen. Es ist daher sinnvoll, diese am Rand des Spektrums liegende Linie zu betrachten. Es gibt aber auch einen weiteren Grund für diese Wahl: wie der vorangehende Abschnitt gezeigt hat, werden bis auf die Linie mit $J_f = 9/2$ (siehe Tabelle 3) alle Linien im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum durch Zustandsmischungen beeinflußt. Diese können sich in sehr drastischer Weise auf die Asymmetrieparameter auswirken und zu einem Zusammenbruch der Beschreibung führen [8, 24]. Der vorangehende Abschnitt hat gezeigt, daß schon die Form der Dichroismuskurven im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum nach dem jK-Kopplungsmodell zum Teil starke Abweichungen vom gemessenen Spektrum zeigt. Es ist daher ohnehin nicht zu erwarten, daß eine Beschreibung des normierten Dichroismus für die anderen Linien außer der mit $J_f = 9/2$ sinnvolle Ergebnisse liefert.

Zunächst wird der normierte LMDAD untersucht. Aus einer Anpassung von Gauß-Profilen an die $2p$-Photoelektronenspektren für entgegengesetzt orientierte Cr Atome sowie an die LMDAD-Kurve in Abbildung 10 kann unter Berücksichtigung eines linearen Untergrundes in den Photoelektronenspektren der folgende Wert für den normierten LMDAD in der $J_f = 9/2$-Linie ermittelt werden (Photonenenergie 706 eV):

$$\text{normierter LMDAD, Experiment} \qquad \frac{I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow)}(J_f = 9/2) = 0,09 \pm 0,01 \tag{54}$$

Die Unsicherheit ergibt sich aus unterschiedlichen Anpassungen. Nach Gleichung 18 gilt für den normierten LMDAD im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (höhere Ordnungen als $k_0 = 1$ tragen im jK-Kopplungsmodell nicht bei):

$$\frac{I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow)} = -A_{10}\, \frac{i\sqrt{15}}{2}\, \sin 2\varphi_e\, \beta_{122} \tag{55}$$

Mit $\varphi_e = 180° - 54,7°$ (siehe Abbildung 6) und $A_{10} = 0,2 \pm 0,05$ (siehe Abschnitt 1.2) ergibt sich somit für die $J_f = 9/2$-Linie:

$$\text{Experiment} \qquad \beta_{122}(J_f = 9/2) = (-0,25 \pm 0,1)i \tag{56}$$

Die große Unsicherheit bei der Abschätzung von A_{10} bestimmt auch die Unsicherheit des Asymmetrieparameters.

Nach Gleichung 33 hängen die Asymmetrieparameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ über die Parameter $b_{k_0kk_\gamma}$ (Gleichung 32) von den Einelektronen-Dipolmatrixelementen $\langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle$ ab. Wie schon in Gleichung 29 angedeutet, lassen sich diese mit den Dipolamplituden D_l und den Phasen der auslaufenden Elektronenwellen Δ_l schreiben als

$$\langle \epsilon l \parallel d \parallel l_0 \rangle = D_l \, e^{i\Delta_l} \tag{57}$$

$$D_l = (-1)\,(-1)^{l_0 - \frac{l_0+l+1}{2}} \sqrt{\frac{l_0+l+1}{2}} \int_0^\infty P_{l_0}(r) r P_{\epsilon l}(r) dr \tag{58}$$

$$\Delta_l = \sigma_l + \delta_l - \frac{l\pi}{2} \tag{59}$$

Die Definitionen für D_l und Δ_l folgen den Definitionen in Starace *et al.* [29]. Dabei ist zu beachten, daß in den hier verwendeten Matrixelementen der Endzustand links und der Anfangszustand rechts im Matrixelemten stehen im Gegensatz zu Starace *et al.* , bei dem der Endzustand rechts und der Anfangszustand links stehen. Bei der Dipolamplitude in Gleichung 58 führt dies im Vergleich zu Starace *et al.* zu dem zusätzlichen Vorzeichen (-1). Dieses wirkt sich genaugenommen nicht weiter aus, da in den hier betrachteten Größen (Wirkungsquerschnitt, dynamische Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$, Asymmetrieparameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$) immer Produkte von Matrixelementen gebildet werden, in denen sich zwei Vorzeichen jeweils aufheben. Die Phase Δ_l ist definiert als die Summe aus der langreichweitige Coulombstreuphase σ_l, der Phasenverschiebung durch das kurzreichweitige atomare Potential δ_l und der zusätzlichen Phasenverschiebung aufgrund des Zentrifugalpotentials $-\frac{l\pi}{2}$. Die umgekehrte Reihenfolge von Anfangs- und Endzustand führt zu dem im Vergleich zu Starace *et al.* umgekehrten Vorzeichen der Gesamtphase (im Vergleich zu Starace *et al.* muß das komplex konjugierte der dort verwendeten Kontinuumswellenfunktion verwendet werden.

In Dipolnäherung gilt für den Bahndrehimpuls des Photoelektrons $l = l_0 \pm 1$. Für Cr $2p$ mit $l_0 = 1$ kann l somit die Werte 0 und 2 annehmen, die im folgenden wie allgemein üblich mit s und d bezeichnet werden. Die beiden Dipolamplituden D_s und D_d ergeben sich mit Gleichung 58 zu:

$$D_s = -\int_0^\infty P_{2p}(r) r P_{\epsilon s}(r) dr$$

$$D_d = \sqrt{2} \int_0^\infty P_{2p}(r) r P_{\epsilon d}(r) dr \tag{60}$$

Es ist zu beachten, daß in der hier verwendeten Definition für die Dipolamplituden negative Werte zugelassen sind, im Gegensatz zu den in [6, 8, 10] verwendeten Definitionen (da die $2p$-Wellenfunktion keinen Knoten besitzt, sind die Radialintegrale in den Gleichungen 60 beide größer Null). In [8, 24] wurden zusätzlich die Phasen ohne die Verschiebung aufgrund des Zentrifugalpotentials definiert und deren Beitrag wegen $\exp(-il\pi/2) = i^{-l}$ letztlich als

Vorzeichen in den Formeln berücksichtigt. Hier wird die oben genannte Definition verwendet, um den Einfluß der Phasenverschiebung $-\frac{l\pi}{2}$ besser verfolgen zu können.

Mit Gleichung 57 läst sich der Asymmetrieparameter β_{122} und damit auch der normierte LMDAD schreiben als Funktion der Dipolamplituden und Phasen D_l und Δ_l (für die Form von β_{122} siehe Tabelle 11 in Anhang B.1):

$$\frac{I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow)} = -A_{10}\ \frac{3}{2}\ \sin 2\varphi_e\ \frac{C_{k_0}(j_0, J_f)}{2J_f + 1}\ \frac{D_s D_d}{D_s^2 + D_d^2}\ \sin(\Delta_s - \Delta_d) \tag{61}$$

Für die $J_f = 9/2$-Linie ergibt sich mit den Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$ aus Tabelle 9 in Anhang B.1:

$$\frac{I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow)}(J_f = 9/2) = -A_{10}\ \frac{9}{4\sqrt{2}}\ \sin 2\varphi_e\ \frac{\frac{D_s}{D_d}}{\left(\frac{D_s}{D_d}\right)^2 + 1}\ \sin(\Delta_s - \Delta_d) \tag{62}$$

An Gleichung 62 erkennt man zunächst, daß der normierte LMDAD essentiell von der Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$ abhängt. Man kann den LMDAD als reinen Interferenzeffekt zwischen den auslaufenden Wellen ϵs und ϵd betrachten. Er gibt direkten Zugang zur Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$. Außerdem sieht man, daß es nur mit dem LMDAD nicht möglich ist, den Photoionisationsprozeß im Rahmen des jK-Kopplungsmodells vollständig zu charakterisieren. Zur Bestimmung der beiden Parameter $\frac{D_s}{D_d}$ und $\Delta_s - \Delta_d$ wird eine weitere Meßgröße benötigt.

Mit dem experimentellen Ergebnis für den normierten LMDAD aus Gleichung 54 können die Werte für $\Delta_s - \Delta_d$ aber schon eingeschränkt werden. Mit $A_{10} > 0$, $\sin 2\varphi_e < 0$ und $\frac{D_s}{D_d} < 0$ (für Cr $2p$) gilt für die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$:

$$-180° < \Delta_s - \Delta_d = \delta_s - \delta_d + \sigma_s - \sigma_d + \pi < 0° \tag{63}$$

Die Coulomb-Phasendifferenz $\sigma_s - \sigma_d$ ist definiert über das Argument der Γ-Funktion, läßt sich aber auch einfach berechnen nach [10, 54]:

$$\sigma_{l_0-1} - \sigma_{l_0+1} = \arctan\left(\frac{2l_0 + 1}{\sqrt{\epsilon}\ l_0(l_0+1) - 1/\sqrt{\epsilon}}\right) \tag{64}$$

mit der kinetischen Energie ϵ in Rydberg. Für Cr $2p$ mit $l_0 = 1$ gilt:

$$\sigma_s - \sigma_d = \arctan\left(\frac{3}{\sqrt{\epsilon}\ 2 - 1/\sqrt{\epsilon}}\right) \tag{65}$$

Mit einer kinetischen Energie von $\epsilon = 9$ Ryd (entspricht ungefähr der kinetischen Energie im Experiment) ergibt sich so die Coulomb-Phasendifferenz zu [2]

$$\sigma_s - \sigma_d = 28° \tag{66}$$

[2] Es ist zu beachten, daß der tan eine Periode von 180° hat und mit Gleichung 65 damit die Phasendifferenz $\sigma_s - \sigma_d$ nur bis auf $\pm 180°$ definiert ist. Dies wirkt sich letztlich auf die Phasendifferenz $\delta_s - \delta_d$ aus, da das Vorzeichen des sin der Gesamtphase durch das Experiment (hier durch den LMDAD) vorgegeben ist. Im Vergleich mit der HF-Rechnung (siehe unten) wird sich der oben angegebene Wert als der einzig mögliche herausstellen.

Mit Gleichung 63 ergibt sich damit für $\delta_s - \delta_d$:

$$-28^\circ < \delta_s - \delta_d < 152^\circ \tag{67}$$

Bevor der normierte LD betrachtet wird, sollen hier die Ergebnisse aus dem jK-Kopplungsmodell mit den Werten für die Phasendifferenz und die relative Amplitude aus der HF-Rechnung [22] verglichen werden.

Die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$ wird in Übereinstimmung mit der Definition der Phasen in Gleichung 59 durch die asymptotische Form der Radialwellenfunktionen $R_{\epsilon l}(r)$ der Photoelektronen bzw. entsprechend durch die asymptotische Form der Funktionen $P_{\epsilon s}(r) = rR_{\epsilon s}(r)$ und $P_{\epsilon d}(r) = rR_{\epsilon d}(r)$ bestimmt. Allgemein gilt mit der Wellenzahl des Elektrons κ nach Starace *et al.* [29] (siehe auch [30, 55]):

$$\lim_{r\to\infty} P_{\epsilon l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi\kappa}} \sin\left(\kappa r + \frac{1}{\kappa}\ln 2\kappa r + \sigma_l + \delta_l - \frac{l\pi}{2}\right) \tag{68}$$

Die für die Cr $2p$-Photoionisation und für eine kinetische Energie der Elektronen von 9 Ryd mit dem Cowan-Code berechneten Funktionen $P_{\epsilon s}(r)$ und $P_{\epsilon d}(r)$ sind in Abbildung 14 aufgetragen [22]. Die Phasendifferenz läßt sich aus den in Abbildung 14 dargestellten

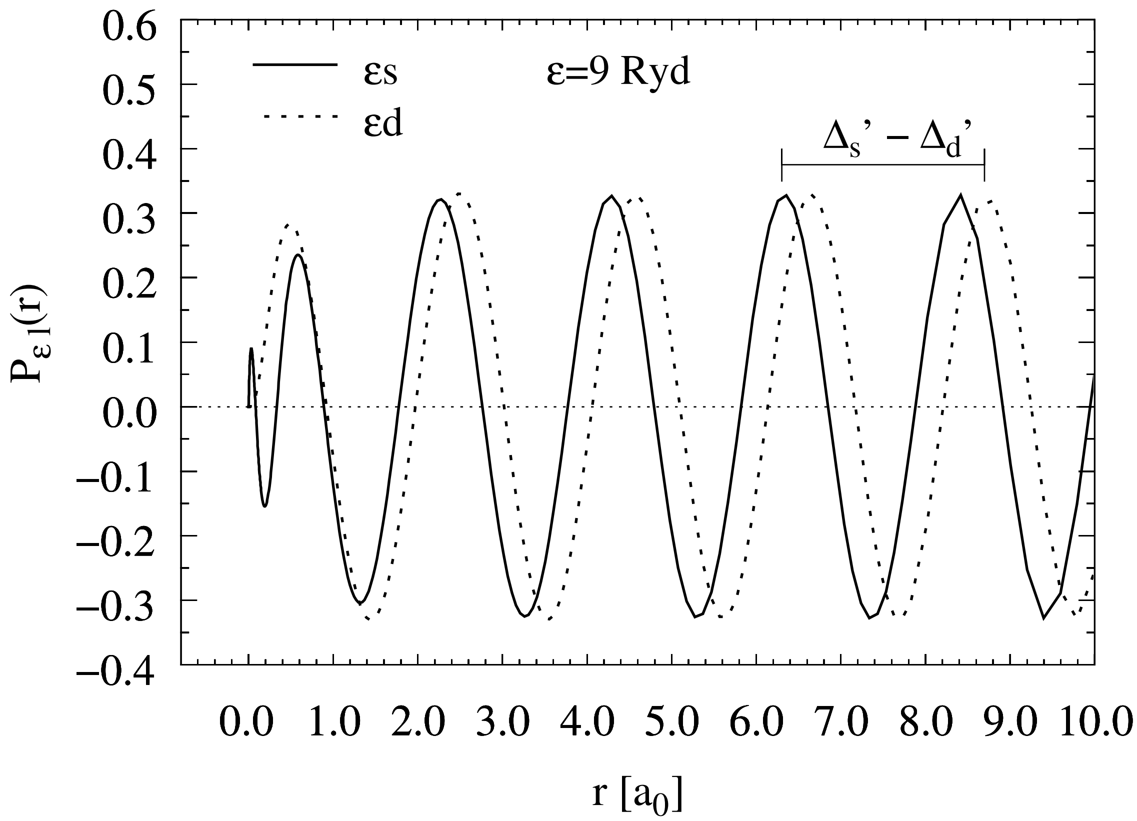

Abbildung 14: *Radiale Wellenfunktionen $P_{\epsilon l}(r) = rR_{\epsilon l}(r)$ für Cr 2p mit einer kinetischen Energie der Photoelektronen von $\epsilon = 9$ Ryd. Die Energieachse beginnt nicht bei Null, um das erste Maximum der Kontinuumswellenfunktion ϵs sichtbar zu machen. Die Differenz der gestrichenen Phasen $\Delta'_s - \Delta'_d$ wird im Text erläutert.*

Wellenfunktionen zwischen entsprechenden Extrema (hier eingezeichnet zwischen dem jeweils fünften) ablesen [55]. Auf diese Weise kann aus der HF-Rechnung der folgende Wert für die (asymptotische) Phasendifferenz (für 9 Ryd) bestimmt werden (es ist zu beachten, daß Abbildung 14 hier lediglich als Veranschaulichung dient, der folgende Wert wurde bei 60-mal größeren Radien ermittelt, außerdem sind hier alle Phasendifferenzen bis auf $\pm 360°$ angegeben.)

$$\Delta_s' - \Delta_d' = 63° \tag{69}$$

Dieser Wert ist nicht im Einklang mit der aus dem Experiment bestimmten Einschränkung in Gleichung 63, das Vorzeichen des LMDAD wird damit falschherum vorhergesagt. Dies läßt sich damit erklären, daß die mit dem Cowan-Code berechnete asymptotische Form der Radialwellenfunktionen $R_{\epsilon l}(r)$ bzw. die asymptotische Form der Funktionen $P_{\epsilon l}(r)$ nicht wie in Gleichung 68 angegeben eine sin-Funktion sondern eine cos-Funktion darstellen ([26], Seite 515 Gleichung (18.17)). Mit $\cos(\Delta_l') = \sin(\frac{\pi}{2} - \Delta_l') = \sin(\Delta_l)$ ergibt sich so der Zusammenhang:

$$\Delta_s - \Delta_d = -(\Delta_s' - \Delta_d') = -63° \tag{70}$$

Der so „von Hand“ ermittelte und im folgenden benutzte Wert für $\Delta_s - \Delta_d$ stimmt mit der experimentell bestimmten Einschränkung in Gleichung 63 überein. Er entspricht außerdem dem Wert der Ausgabe des Cowan-Codes. Zur Erzeugung dieser Ausgabe werden die Phasendifferenzen an unterschiedlichen Stützpunkten (bei unterschiedlichen Radien) nummerisch extrahiert. Je nach Form der Wellenfunktionen für unterschiedliche kinetische Energien können diese Werte mehr oder weniger stark variieren, was letztlich auf nummerische Probleme zurückzuführen ist. Es wird schließlich für jede Energie jeweils der Mittelwert ausgegeben. Im Vergleich zu dem „von Hand“ extrahierten Wert für große Radien muß man daraus eine Unsicherheit von $\pm 5°$ für die mit der HF-Rechnung bestimmten Phasendifferenzen annehmen.

Um einen theoretischen Wert für den Asymmetrie-Parameter β_{122} angeben zu können, muß noch das Amplitudenverhältnis ermittelt werden. Mit dem Cowan-Code wurden die folgenden in [26] (Seite 410, Gleichung (14.55)) definierten radialen Dipol-Matrixelemente berechnet [22], die mit den Radialintegralen zusammenhängen (für einen Übergang von nl nach $n'l'$):

$$\langle nl||r^{(1)}||n'l'\rangle = (-1)^l\sqrt{2l+1}\sqrt{2l'+1}\begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\int_0^\infty P_{nl}(r)rP_{n'l'}(r)dr \tag{71}$$

Diese Definition stimmt bis auf die Vorzeichen (beachte die Reihenfolge im Matrixelement) mit der nach Starace *et al.* in Gleichung 58 gegebenen Definition überein.

Für die $2p$-Photoionisation ergeben sich diese für die Kontinuumswellenfunktionen ϵs und ϵd zu

$$\begin{aligned} \langle 2p||r^{(1)}||\epsilon s\rangle &= \int_0^\infty P_{2p}(r)rP_{\epsilon s}(r)dr \\ \langle 2p||r^{(1)}||\epsilon d\rangle &= -\sqrt{2}\int_0^\infty P_{2p}(r)rP_{\epsilon d}(r)dr \end{aligned} \tag{72}$$

Bis auf die Vorzeichen sind diese Größen identisch mit den in Gleichung 60 definierten Dipolamplituden. Da in sämtliche Asymmetrieparameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ nur Produkte bzw. Verhältnisse der Dipolamplituden eingehen, können die nach Gleichung 72 berechneten Gößen mit den hier definierten Dipolamplituden identifiziert und in die Formeln für die Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ eingesetzt werden. So erhält man mit den in Abbildung 14 gezeigten Funktionen ein Amplitudenverhältnis (für 9 Ryd)

$$\frac{D_s}{D_d} = -0,173 \tag{73}$$

Die Dipolamplitude D_d ist damit fast sechsmal größer als D_s.

Mit Tabelle 11 in Anhang B.1 erhällt man so einen theoretischen Wert für den Asymmetrie-Parameter β_{122} für die $J_f = 9/2$-Linie im Rahmen des jK-Kopplungsmodells mit den aus der HF-Rechnung bestimmten Werten für das Amplitudenverhältnis $\frac{D_s}{D_d} = -0,173$ und die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d = -63°$:

$$\text{Theorie} \qquad \beta_{122}(J_f = 9/2) = (-0,123 \pm 0,006)i \tag{74}$$

Die Unsicherheit ergibt sich aus der Unsicherheit bei der Bestimmung der Phasen aus den berechneten Radialwellenfunktionen. Der sin variiert für $-63°$ bei einer Unsicherheit von $\pm 5°$ um ca. $\pm 5\%$. Diese Variation ist auch gleichzeitig die Unsicherheit des theoretisch bestimmten Wertes für β_{122}. Trotzdem stimmt der Wert nicht ganz mit dem experimentell ermittelten Wert in Gleichung 56 von $(-0,25 \pm 0,1)i$ überein. Dies muß man auf die für die atomare Orientierung A_{10} unter Umständen zu klein angesetzte Unsicherheit zurückfüren. Außerderm ist hier eine Unsicherheit in der Justage der Experimentierkammer relativ zur Polarisationsachse der Undulatorstrahlung nicht berücksichtigt. Diese geht über den Winkel φ_e in Gleichung 55 in die experimentelle Bestimmung von β_{122} ein.

Mit Gleichung 55 und $A_{10} = 0,2 \pm 0,05$ ergibt sich für den normierten LMDAD mit dem theoretisch bestimmten β_{122} für die $J_f = 9/2$-Linie:

$$\text{normierter LMDAD, Theorie} \qquad \frac{I(\uparrow\downarrow) - I(\uparrow\uparrow)}{I(\uparrow\downarrow) + I(\uparrow\uparrow)}(J_f = 9/2) = 0,045 \pm 0,015 \tag{75}$$

Entsprechend der Abweichung in β_{122} stimmen auch hier das Experiment (Gleichung 54) und die Theorie nicht ganz überein. Der zu kleine Wert deutet darauf hin, daß möglicherweise die Werte für die atomare Orientierung A_{10} zu pessimistisch abgeschätzt wurden (Abschnitt 1.2).

Genaueren Einblick in den Photoionisationsprozeß kann man sich verschaffen, indem man die Abhängigkeit der Phasendifferenz und des Amplitudenverhältnisses in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen betrachtet. In Abbildung 15 ist die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$ aufgeschlüsselt nach ihren Beiträgen (siehe Gleichung 59) dargestellt. Es ist zu beachten, daß nach der hier verwendeten Definition in Gleichung 59 zur Summe $\sigma_s - \sigma_d + \delta_s - \delta_d$ die zusätzliche Phasendifferenz $-\frac{(l=0)\pi}{2} + \frac{(l'=2)\pi}{2} = \pi$ aufgrund des Zentrifugalpotentials addiert werden muß, um die Gesamtphase $\Delta_s - \Delta_d$ zu erhalten.

Die dargestellten Werte wurden nicht wie oben für die verschiedenen Energien „von Hand" aus den Radial-Wellenfunktionen abgelesen, sondern direkt aus der Ausgabe des Cowan-Codes übernommen.

Bei einer Energie von 122 eV ($\sim$ 9 Ryd) ergibt sich aus Abbildung 15 in Übereinstimmung mit der aus dem Experiment ermittelten Einschränkung in Gleichung 67 für $\delta_s - \delta_d$:

$$\delta_s - \delta_d = 140° \tag{76}$$

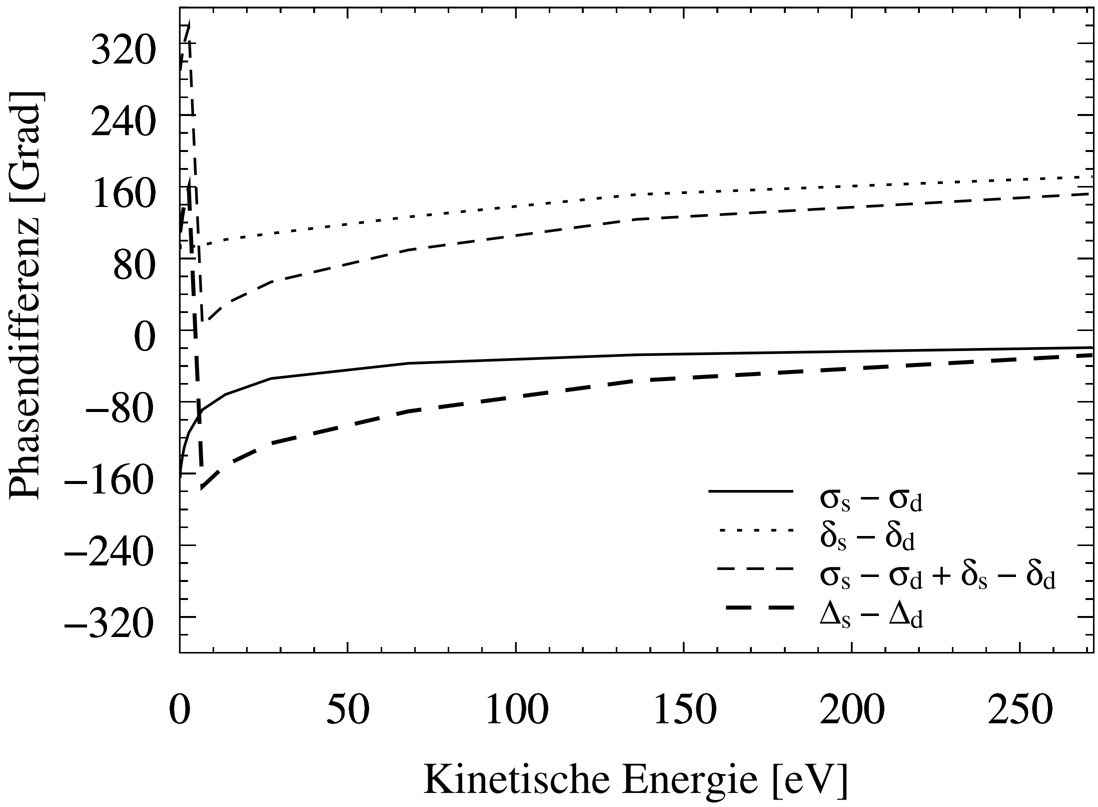

Abbildung 15: *Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$ mit den einzelnen Beiträgen nach der Definition in Gleichung 59 als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen. $\sigma_s - \sigma_d$ ist die Coulomb-Phasendifferenz und $\delta_s - \delta_d$ die durch das kurzreichweitige atomare Potential verursachte Phasendifferenz. Zur Summe aus beiden muß eine zusätzliche Phasendifferenz von π addiert werden (siehe Text). Alle Phasendifferenzen sind bis auf $\pm 360°$ angegeben.*

Mit $\sigma_s - \sigma_d = -28°$ ergibt sich so für die Phasendifferenz aus der Ausgabe des Cowan-Codes $\Delta_s - \Delta_d = -68°$, was im Gegensatz zum „von Hand" extrahierten Wert von $-63°$ die Unsicherheit von $\pm 5°$ deutlich macht. Für die Berechnung der Asymmterie-Parameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ für das gesamte Photoelektronenspektrum mit den Matrixelementen der HF-Rechnung werden später die Werte für die Phasendifferenz aus der Ausgabe des Cowan-Codes benutzt.

In Abbildung 16 sind der Vollständigkeit halber noch die Dipolamplituden D_l nach Gleichug 58 als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt. Sie entsprechen dem (-1)-fachen der in Gleichung 71 angegebenen und mit dem Cowan-Code berechneten radialen Dipol-Matrixelemente. Der Verlauf der Dipolamplituden zeigt, daß D_d und damit der Wirkungsquerschnitt (proportional zu $D_s^2 + D_d^2$) der Cr $2p$-Photoionisation knapp oberhalb der Ionisationsschwelle ein Maximum besitzt und danach flach abfällt. Der Verlauf ist, anders als bei der Cr $3p$-Photoionisation zum Beispiel, bei der bei kleinen kinetischen Energien ein Cooper-Minimum auftritt [6], sehr monoton. Bei der Energie 122 eV kann man den Wert für das Amplitudenverhältnis von $\frac{D_s}{D_d} = -0,173$, wie er oben verwendet wurde, ablesen. Im gesamten Energiebereich ist die Dipolamplitude ins ϵd-Kontinuum sehr viel größer als ins ϵs-Kontimuum. Ein ähnliches Ergebnis wurde für die Fe $2p$-Photoionisation von van der Laan *et al.* berechnet [56].

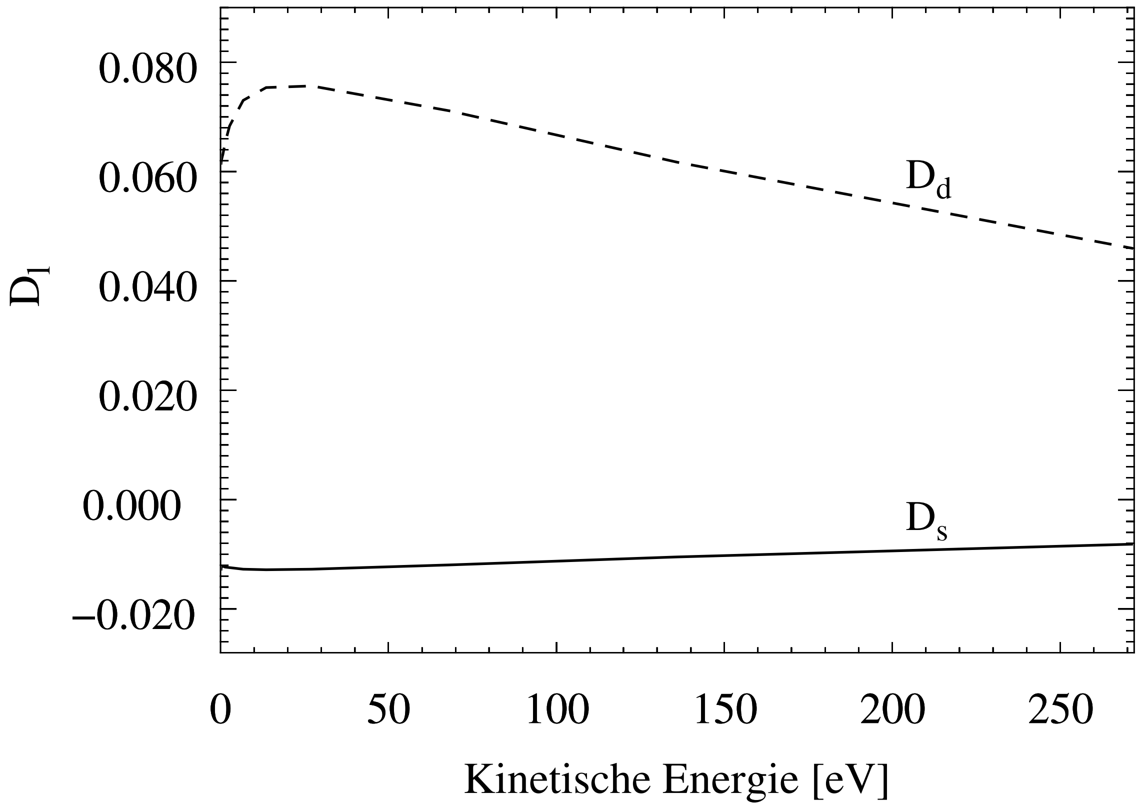

Abbildung 16: *Dipolamplituden D_l für die Cr 2p-Photoionisation nach Gleichung 58, entsprechen dem (-1)-fachen der in Gleichung 71 angegebenen und mit dem Cowan-Code berechneten radialen Dipolmatrixelementen.*

Mit den aus dem LMDAD und der HF-Rechnung gewonnenen Erkenntnissen soll im folgenden der LD untersucht werden. Damit kann getestet werden, ob die berechneten Werte für das Dipolamplitudenverhältnis und die Phasendifferenz sinnvoll sind. Für die beiden Winkelpaare für η, den Winkel zwischen der atomaren Ausrichtung und der Polarisationsachse der ionisierenden Undulatorstrahlung, von 0/90 und 45/-45 ergeben sich unterschiedliche Abhängigkeiten des normierten LD von den Asymmetrie-Parametern $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ (siehe Gleichungen 22 und 23). Zunächst wird der normierte LD(0/90) untersucht. Aus einer Anpassung von Gauß-Profilen an die $2p$-Photoelektronenspektren für die beiden Winkel 0° ($\|$) und 90° ($\perp$) sowie an die LD(0/90)-Kurve in Abbildung 11 kann unter Berücksichtigung eines linearen Untergrundes in den Photoelektronenspektren der folgende Wert für den normierten LD(0/90) in der $J_f = 9/2$-Linie ermittlet werden (Photonenenergie 706 eV):

$$\text{normierter LD}(0/90),\ \text{Experiment} \qquad \frac{I(\|) - I(\perp)}{I(\|) + 2I(\perp)}(J_f = 9/2) = 0,05 \pm 0,01 \qquad (77)$$

Beim LD spielt noch mehr als beim LMDAD der Überlapp einzelner Photoelektronenlinien eine Rolle. In der Anpassung der Gauß-Profile wurde (gemäß dem jK-Kopplungsmodell) die Energie der vier Feinstrukturkomponenten des $2p_{3/2}$-Multipletts auf die in Tabelle 3 angegebenen Werte festgesetzt. Das heißt es wurden lediglich die Breiten und die Intensitäten der einzelnen Komponenten angepaßt. Für die Breiten ergaben sich durchweg (wie auch beim

LMDAD) Werte für die FWHM von 1,4-1,5 eV, die in guter Übereinstimmung mit dem für die experimentelle Bandbreite angenommenen Wert von 1,4 eV ist (siehe Abschnitt 3.1).

Im Rahmen des jK-Kopplungsmodells tragen zum LD(0/90) nur die Parameter β_{2kk_γ} der Ordnung $k_0 = 2$ bei. Wertet man in Gleichung 22 die Vorfaktoren der β_{2kk_γ} mit $\varphi_e = 125,3°$ aus (die Formel wird dadurch übersichtlicher), so ergibt sich in guter Näherung der normierte LD(0/90) zu

$$\frac{I(\|) - I(\perp)}{I(\|) + 2I(\perp)} \simeq A_{20}\,\frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{21}}\,(-7,03\,\beta_{220} - 29,93\,\beta_{202} + 11,95\,\beta_{222}\ + 27,60\,\beta_{242}) \qquad (78)$$

Da neben dem LD(0/90) nur noch der LD(45/-45) als unabhängige Meßgröße zur Verfügung steht, ist es nicht möglich, die vier Asymmetrie-Paramater β_{2kk_γ} experimentell (wie für den LMDAD mit β_{122}) zu bestimmen. Vielmehr soll hier geprüft werden, ob mit den aus den Radialwellenfuktionen der HF-Rechnung ermittelten Werten für das Amplitudenverhältnis und die Phasendifferenz, die im Einklang mit dem gemessenen LMDAD sind, auch eine Übereinstimmung mit dem gemessenen LD(0/90) (und im Anschluß mit dem gemessenen LD(45/-45)) zu erreichen ist. Zu diesem Zweck müssen zunächst die Asymmetrie-Parameter β_{2kk_γ} für die $J_f = 9/2$-Linie mit den oben genannten Werten für das Amplitudenverhältnis und die Phasendifferenz berechnet werden. Da diese Asymmetrie-Parameter im folgenden eine wichtige Rolle spielen werden, sind die $\beta_{k_0kk_\gamma}$ der Ordnungen $k_0 = 0, 1$ und 2 aus Tabelle 11 in Anhang B.1 in Tabelle 4 für die $J_f = 9/2$-Linie als Funktion von D_s, D_d und $\Delta_s - \Delta_d$ zusammengefaßt. Mit Tabelle 4 erhällt man so theoretische Werte für die Asymmetrie-

β_{000}	$\sqrt{3}$	
β_{022}	$-\sqrt{\frac{3}{10}}$	$\frac{D_d^2-2\sqrt{2}\ \ D_sD_d\cos(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{122}	$-\frac{9i}{2\sqrt{30}}$	$\frac{D_sD_d\sin(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{220}	$-\frac{5}{20\sqrt{5}}$	$\frac{D_d^2-2\sqrt{2}\ \ D_sD_d\cos(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{202}	$\frac{5}{100\sqrt{10}}$	$\frac{D_d^2+10\ \ D_s^2}{D_s^2+D_d^2}$
β_{222}	$\frac{5}{100\sqrt{7}}$	$\frac{D_d^2+7\sqrt{2}\ \ D_sD_d\cos(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{242}	$\frac{45}{50\sqrt{35}}$	$\frac{D_d^2}{D_s^2+D_d^2}$

Tabelle 4: *Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ für die Ordnungen $k_0 = 0, 1$ und 2 im Rahmen des jK-Kopplungsmodells für die $J_f = 9/2$-Linie ($j_0 = 3/2$)(aus Tabelle 11 in Anhang B.1). Die Dipolamplituden D_s und D_d und die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$ sind in den Gleichungen 58 und 59 definiert.*

Parameter β_{2kk_γ} für die $J_f = 9/2$-Linie im Rahmen des jK-Kopplungsmodells mit den aus der HF-Rechnung bestimmten Werten für das Amplitudenverhältnis $\frac{D_s}{D_d} = -0,173$ und die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d = -63°$:

$$\begin{array}{lll} \text{Theorie} & \beta_{220}(J_f = 9/2) & = -0,133 \pm 0,005 \\ & \beta_{202}(J_f = 9/2) & = 0,020 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \beta_{222}(J_f = 9/2) &= 0,004 \pm 0,005 \\ \beta_{242}(J_f = 9/2) &= 0,148 \end{aligned} \tag{79}$$

Es ist zu beachten, daß die Parameter β_{220} und β_{222} vom cos der Phasendifferenz abhängen. Die Unsicherheit für deren Wert von $\pm 5°$ (siehe oben) bringt eine Unsicherheit von maximal $\pm 0,005$ für diese beiden Parameter mit sich. Der normierte LD(0/90) wird im wesentlichen durch den Parameter β_{242} bestimmt (Gleichung 78). In den Cr $3p$-Photoelektronenspektren spielte der Parameter β_{202} im untersuchten Photonenenergiebereich eine dominierende Rolle [6]. Tabelle 4 zeigt, daß der Parameter β_{202} nur für ein großes Amplitudenverhältnis $\frac{D_s}{D_d}$, wie es bei der Cr $3p$-Photoionisation nicht allzuweit entfernt vom Cooper-Minimum vorliegt, größer als der Parameter β_{242} wird.

Mit Gleichung 78, $A_{20} = 0,25 \pm 0,05$ und den Werten aus den Gleichungen 79 ergibt sich für den normierten LD(0/90) in der $J_f = 9/2$-Linie

$$\text{normierter LD(0/90), Theorie} \qquad \frac{I(\|) - I(\perp)}{I(\|) + 2I(\perp)}(J_f = 9/2) = 0,034 \pm 0,007 \tag{80}$$

Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Wert für den normierten LD(0/90) von $0,05 \pm 0,01$ im Rahmen der experimentellen Unsicherheit überein. Dabei fällt die Unsicherheit der Phasendifferenz von $\pm 5°$, die in die Parameter β_{220} und β_{222} eingeht, nicht ins Gewicht und die Unsicherheit des theoretischen Wertes für den normierten LD(0/90) ist durch die Unsicherheit für die atomare Ausrichtung A_{20} gegeben. Daß sowohl die theoretischen Werte für den LMDAD als auch für den LD(0/90) tendenziell zu klein sind im Vergleich zum Experiment, verstärkt den Verdacht, daß möglicherweise die Werte für die atomare Polarisation $A_{k_0 0}$ zu klein abgeschätzt wurden (Abschnitt 1.2). Diese Unklarheit kann, wie in Abschnitt 2.2 schon angedeutet, durch die sogenannte Phasentilt-Methode umgangen werden. Durch Kombination der unabhängigen Meßgrößen LD(0/90) und LD(45/-45) kann der Phasentilt bestimmt werden, der unabhängig vom Wert der atomaren Ausrichtung A_{20} ist.

Abbildung 17 zeigt den LD(45/-45) in den $2p$-Photoelektronenspektren ausgerichteter Cr Atome. Im Vergleich mit Abbildung 11 sieht man, daß der LD(45/-45) kleiner ist als der LD(0/90) (in beiden Abbildungen ist insbesondere für die y-Achsen der gleiche Bereich gezeigt).

Da die Photoelektronenspektren für den LD(45/-45) und für den LD(0/90) zum größten Teil nicht unmittelbar nacheinander aufgenommen werden konnten, kann der LD(45/-45) nicht wie in Gleichung 23 angegeben und wie üblich auf die Summe $I(\|) + 2I(\perp)$ normiert werden. Nun ergibt sich aber für $I(45°) + 2I(-45°)$ genau wie für $I(\|) + 2I(\perp)$ der folgende Zusammenhang mit dem winkelintegrierten Wirkungsquerschnitt σ (vergleiche Gleichung 20):

$$I(45°) + 2I(-45°) \simeq K'_{exp} \, \frac{3\sigma}{4\pi} \tag{81}$$

Der LD(45/-45) kann also im folgenden auf diese Summe der Photoelektronenspektren normiert werden, ohne daß sich am Zusammenhang mit den Asymmetrie-Parametern aus Gleichung 23 etwas ändert.

Aus einer Anpassung (wie für den LD(0/90)) kann aus den Photoelektronenspektren und der Differenz in Abbildung 17 der folgende Wert für den normierten LD(45/-45) für die

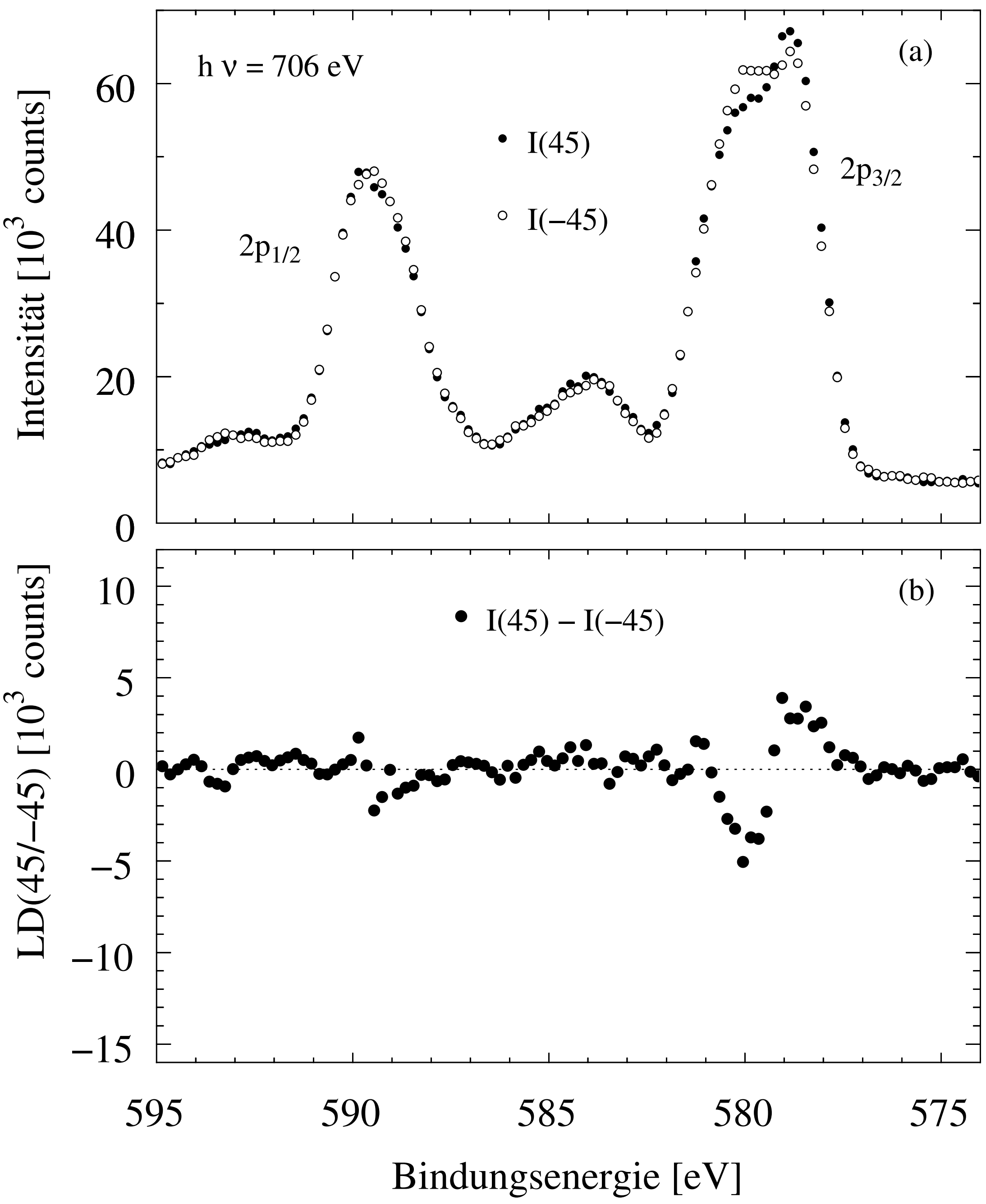

Abbildung 17: *(a) 2p-Photoelektronenspektren ausgerichteter Cr Atome für zwei aufeinander senkrecht stehende Ausrichtungen der Atome. Der Winkel zwischen der atomaren Ausrichtung und der Polarisationsachse der linear polarisierten Undulatorstrahlung η beträgt 45° bzw. −45° (aufgenommen bei einer Photonenenergie von 706 eV und mit einer instrumentellen Bandbreite von 1,4 eV). (b) Die Differenz der beiden Spektren (LD(45/-45)) ist im unteren Bild dargestellt.*

$J_f = 9/2$-Linie ermittelt werden (Photonenenergie 706 eV):

$$\text{normierter LD(45/-45), Experiment} \qquad \frac{I(45°) - I(-45°)}{I(45°) + 2I(-45°)}(J_f = 9/2) = 0,03 \pm 0,01 \quad (82)$$

Der theoretische Ausdruck für den normierten LD(45/-45) kann mit Gleichung 23 und mit $\varphi_e = 125,3°$ (unter der Berücksichtigung des oben gesagten zum Nenner in der Normierung) in guter Näherung geschrieben werden als (wie beim LD(0/90) werden höhere Ordnungen vernachlässigt)

$$\frac{I(45°) - I(-45°)}{I(45°) + 2I(-45°)} \simeq A_{20} \, \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{21}} \, (-19,96 \; \beta_{220} - 16,87 \; \beta_{222} - 12,50 \; \beta_{242}) \qquad (83)$$

Mit Gleichung 83, $A_{20} = 0,25 \pm 0,05$ und den Werten aus den Gleichungen 79 ergibt sich für den normierten LD(45/-45) in der $J_f = 9/2$-Linie

$$\text{normierter LD(45/-45), Theorie} \qquad \frac{I(45°) - I(-45°)}{I(45°) + 2I(-45°)}(J_f = 9/2) = 0,0056 \pm 0,0015 \quad (84)$$

Auch hier zeigt sich, daß der Wert kleiner als der experimentell bestimmte normierte LD(45/-45) ist.

Der Phasentilt δ^{tilt} ergibt sich nach Gleichung 24 über $\tan 2\delta^{tilt}$ aus dem Quotienten des LD(45/-45) und des LD(0/90). Die atomare Ausrichtung A_{20} fällt bei der Quotientenbildung heraus. Zur Bestimmung des experimentellen Phasentilts werden die normierten Größen herangezogen, da die Spektren nicht unmittelbar nacheinander aufgenommen wurden. Der Quotient aus den in den Gleichungen 77 und 82 angegebenen Werten ergibt für die $J_f = 9/2$-Linie den $\tan 2\delta^{tilt}$ bzw. daraus den Phasentilt δ^{tilt} selbst:

$$\begin{array}{lrcl} \text{Experiment} & \tan 2\delta^{tilt} & = & 0,6 \pm 0,4 \\ & \delta^{tilt} & = & 15° \pm 8° \end{array} \qquad (85)$$

Die Unsicherheiten von $\pm 0,3$ bzw. $\pm 14°$ ergeben sich aus den Unsicherheiten der beiden normierten Größen (siehe oben) und stellen die maximal möglichen Unsicherheiten dar.

Für den theoretisch bestimmten Phasentilt für die $J_f = 9/2$-Linie ergibt sich aus den in den Gleichungen 80 und 84 angegebenen Werten (beide wurden für denselben Wert für $A_{20} = 0,25$ ermittelt)

$$\begin{array}{lrcl} \text{Theorie} & \tan 2\delta^{tilt} & = & 0,16 \pm 0,1 \\ & \delta^{tilt} & = & 4,5° \pm 3° \end{array} \qquad (86)$$

Die angegebenen Unsicherheiten ergeben sich aus der Unsicherheit für die Phasendifferenz von $\pm 5°$ (siehe oben), sie wirkt sich vor allem auf den LD(45/-45) aus und kann hier nicht vernachlässigt werden.

Für den Phasentilt kann also mit den aus der HF-Rechnung bestimmten Werten für das Amplitudenverhältnis und die Phasendifferenz mit den Asymmetrieparametern $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ aus dem jK-Kopplungsmodell im Rahmen der Unsicherheiten eine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden. Dies stellt eine experimentelle Bestätigung der berechneten Werte für das Dipolamplitudenverhältnis $\frac{D_s}{D_d}$ und die Phasendifferenz $\Delta_s - \Delta_d$ dar. Die Werte für den normierten LD(0/90) und LD(45/-45) werden zwar beide zu klein vorhergesagt (beachte die Unsicherheit der atomaren Ausrichtung A_{20}), die Übereinstimmung im Phasentilt kann aber so interpretiert werden, daß das Verhältnis der beiden Effekte richtig angegeben wird. Für die $J_f = 9/2$-Linie liefert das jK-Kopplungsmodell also sinnvolle Ergebnisse. Ein Zusammenbruch der Beschreibung (des Drei-Parameter-Modells), wie in [24], kann für die $J_f = 9/2$-Linie ausgeschlossen werden.

Bevor im folgenden die übrigen Photoelektronenlinien besprochen werden, soll hier noch kurz ein wichtiger Konsistenz-Test für die Definition der Dipolamplituden und Phasen dargestellt werden. Aus dem für die Innerschalenionisation bzw. im Rahmen des jK-Kopplungsmodells hergeleiteten Ausdruck für den Asymmetrieparameter β_{022} sollte sich die bekannte Cooper-Zare-Formel, die die Abhängigkeit des herkömmlichen β-Parameters von den Dipolamplituden und der Phasendifferenz angibt, herleiten lassen. Dies erscheint zunächst ungewöhnlich, da die Cooper-Zare-Formel für LS-Kopplung gilt. Es wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß sowohl für LS- als auch für jK-Kopplung die Dynamik des Photoionisationsprozesses aufgrund der Faktorisierung in Gleichung 30 alleine in den Parametern $b_{k_0 k k_\gamma}$ steckt. Die Parameter $b_{k_0 k k_\gamma}$ haben für beide Kopplungsschemata genau dieselbe Form (vergleiche Gleichung 32 und [9]). Der Einfachheit halber werden hier nur Fälle mit $L_0 = 0$ betrachtet. Am Beispiel Cr $3p$, das in LS-Kopplung sehr gut mit den in [9] hergeleiteten Ausdrücken beschrieben werden kann, sieht man die Parallele besonders deutlich. Der Parameter β_{022} sieht für Cr $3p$ in LS-Kopplung genauso aus wie für Cr $2p$ in jK-Kopplung (man beachte $L_0 = 0$ in beiden Fällen) und ergibt sich mit der Definition der Einelektronen-Dipolmatrixelemente in Gleichung 57 sowie der Definition der Phasen in Gleichung 59 zu (siehe Tabelle 4 bzw. Tabelle 11 in Anhang B.1)

$$\beta_{022} = -\sqrt{\frac{3}{10}}\ \frac{D_d^2 - 2\sqrt{2}\ D_s D_d\ \cos(\Delta_s - \Delta_d)}{D_s^2 + D_d^2} \tag{87}$$

β_{022} ist gleich für alle Feinstrukturkomponenten sowohl des Cr $3p$- als auch des Cr $2p$-Photoelektronenspektrums (im Rahmen der LS-Kopplung bzw des jK-Kopplungsmodells).

Mit dem Zusammenhang $\beta = -\sqrt{10/3}\ \beta_{022}$ ergibt sich der folgenden Ausdruck für den β-Parameter (es ist zu beachten, daß im folgenden nur die Summe aus Coulomb-Phasendifferenz und $\delta_s - \delta_d$ in den Formeln auftaucht, da diese bei der Darstellung der Cooper-Zare-Formel in Standard-Werken wie zum Beispiel [29, 30] verwendet wird, der Beitrag der Phasenverschiebung von π ist im Vorzeichen des Interferenzterms mit dem cos berücksichtigt)

$$\beta = \frac{D_d^2 + 2\sqrt{2}\ D_s D_d\ \cos(\sigma_s - \sigma_d + \delta_s - \delta_d)}{D_s^2 + D_d^2} \tag{88}$$

Mit der Definition der Dipolamplituden D_s und D_d in Gleichung 60 (für Cr $3p$ haben diese genau diegleiche Form, anstatt der Funktionen $P_{2p}(r)$ sind lediglich die Funktionen $P_{3p}(r)$ zu verwenden) sieht man die Übereinstimmung mit der Cooper-Zare-Formel für die Emission eines p-Elektrons (zum Beispiel aus [29, 30]),

$$\text{Cooper-Zare} \qquad \beta = \frac{2\ R_{\epsilon d,np}^2 - 4\ R_{\epsilon d,np}\ R_{\epsilon s,np}\ \cos(\sigma_s - \sigma_d + \delta_s - \delta_d)}{R_{\epsilon s,np}^2 + 2\ R_{\epsilon d,np}^2} \tag{89}$$

wobei mit den Größen $R_{\epsilon l,np}$ die Radialintegrale $\int_0^\infty P_{\epsilon l}(r) r P_{np}(r) dr = \int_0^\infty P_{np}(r) r P_{\epsilon l}(r) dr$ wie in Gleichung 58 gemeint sind [29, 30].

Definiert man die Einelektronen-Dipolmatrixelemente $\langle \epsilon l||d||nl_0\rangle$ als eine positive Dipolamplitude $|D_l|$ und einen Phasenfaktor, der die Phase Δ_l mit den in Gleichung 59 genannten Beiträgen enthält, wie es in den Arbeiten [8, 10] gemacht wurde, ist es nicht möglich, eine Übereinstimmung mit der Cooper-Zare-Formel zu erhalten.

Die übrigen Photoelektronenlinien werden im folgenden anhand der mit den Matrixelementen der HF-Rechnung berechneten $\beta_{k_0kk_\gamma}$ untersucht.

Im vorangehenden Abschnitt wurden die mit den Matrixelementen der HF-Rechnung berechneten dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ bereits mit den Dichroismus-Kurven verglichen. Dabei wurde weder auf auf absolute Werte noch auf Vorzeichen Wert gelegt. Hier sollen nun die $\beta_{k_0kk_\gamma}$-Parameter und insbesondere ihre Werte und Vorzeichen untersucht werden. Im Vergleich zu den oben theoretisch bestimmten Werten für die $\beta_{k_0kk_\gamma}$, für die lediglich die Phasendifferenz und die Radialintegrale aus der HF-Rechnung verwendet wurden, werden hier nun die Parameter betrachtet, in denen die kompletten Matrixelemente der HF-Rechnung verwendet werden (Gleichung 9).

Die dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ wurden mit den Matrixelementen der HF-Rechnung $\langle \gamma_f J_f, \epsilon lj : J||D||\gamma_0 J_0\rangle$ mit Hilfe von Gleichung 9 berechnet. In Anhang B.2 sind die dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ der Ordnungen $k_0 = 1$ und 2 für das gesamte Cr $2p$-Photoelektronenspektrum graphisch dargestellt. Mit Gleichung 7 (und Gleichung 8) wurden daraus die Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ berechnet. Dabei muß man berücksichtigen, daß die Matrixelemente $\langle \gamma_f J_f, \epsilon lj : J||D||\gamma_0 J_0\rangle$ in Gleichung 9 noch die Phasen der auslaufenden Elektronenwellen enthalten [20]. Für die Berechnungen mußten diese passend eingeführt werden, da sie in den Matrixelementen, die mit dem Cowan-Code berechnet werden können, nicht automatisch enthalten sind. Dazu wurde angenommen, daß die Phasen nicht von den Quantenzahlen j und damit auch nicht von J abhängen (keine Termabhängigkeit). Sie entsprechen damit genau den in Gleichung 59 definierten Phasen Δ_l. Als Phasendifferenz wurden in der HF-Rechnung die Werte der in Abbildung 15 aufgetragenen Werte aus der Cowan-Code Ausgabe für die Coulomb-Phasendifferenz und für $\delta_s - \delta_d$ verwendet. Die zusätzliche Phasenverschiebung von π (Faktor $\exp(\frac{-il\pi}{2})$), die in der Gesamtphasendifferenz auch berücksichtigt werden muß, wurde schließlich in Form des Faktors $(-1)^{\frac{l-l'}{2}}$ eingeführt (es gilt $\exp(\frac{i(l-l')\pi}{2}) = (-1)^{\frac{l-l'}{2}}$).

Als Dipolamplituden wurden die in Gleichung 71 angegebenen radialen Dipolmatrixelemente verwendet. Es ist zu beachten, daß die Wellenfunktionen in den Mehrelektronen-Dipolmatrixelementen $\langle \gamma_0 J_0||D||\gamma_f J_f, \epsilon lj : J\rangle$ aus einer Linearkombination von Basisfunktionen eines vollständigen Satzes (hier in jj-Kopplung) zusammengesetzt sind. Für jeden Term können die Wellenfunktionen auf Einelektronen-Größen reduziert werden, was schließlich für die Matrixelemente die Verwendung der oben genannten radialen Dipol-Matrixelemente, die nur noch einzelne Elektronen charakterisierende Größen enthalten, ermöglicht.

Zwei Testrechnungen wurden durchgeführt, um sicherzugehen, daß die oben getroffenen Vereinbarungen und genannten Definitionen zu den Phasen und zu den Dipolamplituden für die Berechnung der dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ bzw. der Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ mit den HF-Matrixelementen sinnvoll sind. Zunächst wurde der herkömmliche β-Parameter nach $\beta = -\sqrt{10/3}\ \beta_{022}$ (Gleichung 14) für die Ne $2p$-Photoionisation berechnet. Die bekannten Ergebnisse (siehe zum Beispiel [30]) konnten sehr gut reproduziert werden [23]. Außerdem wurden die $\beta_{k_0kk_\gamma}$-Parameter der Ordnungen $k_0 = 0, 1$ und 2 für die Cr $3p$-Photoionisation

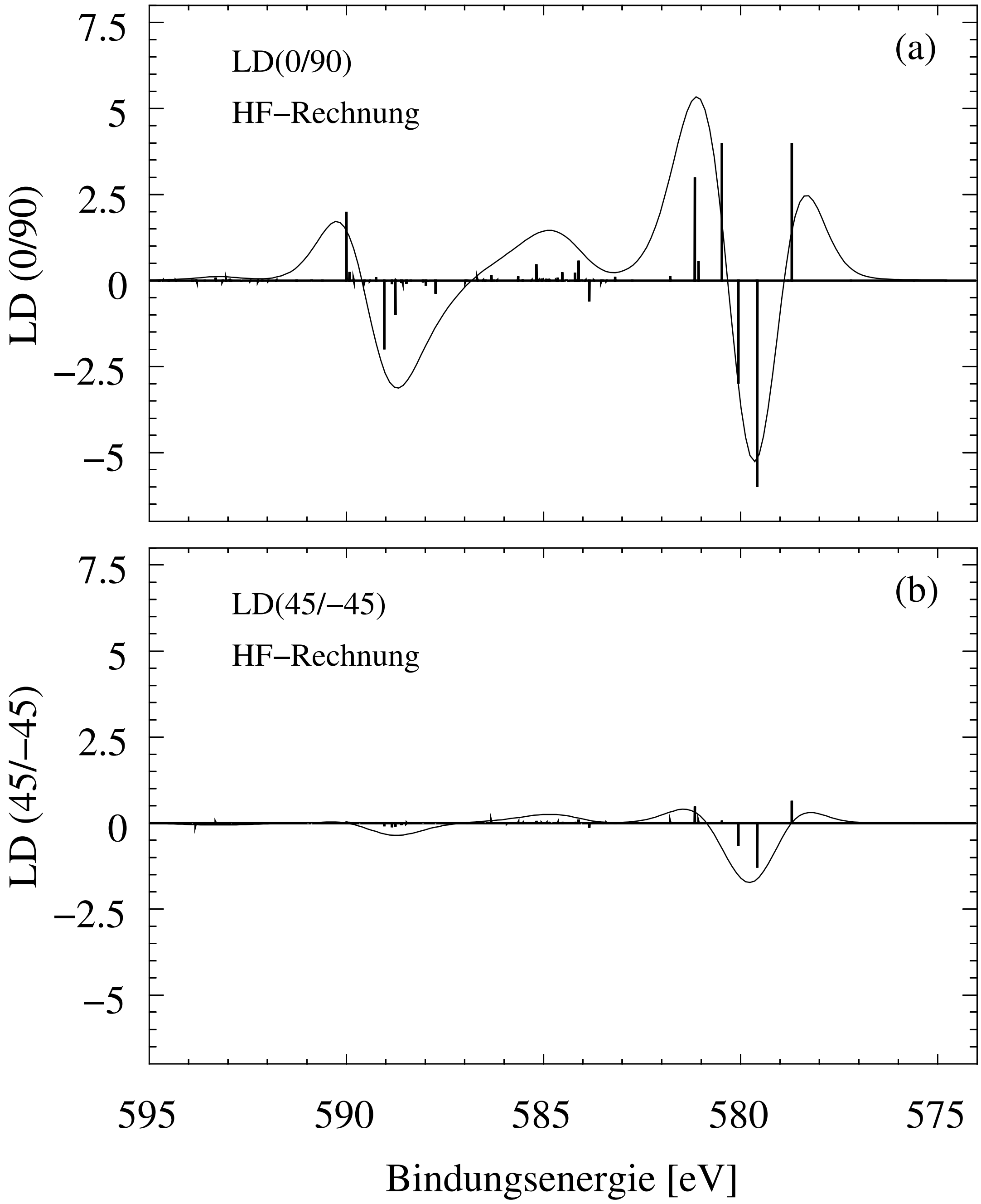

Abbildung 18: *(a) LD(0/90) und (b) LD(45/-45) (nicht normiert) mit den mit der HF-Rechnung berechneten $\beta_{k_0kk_\gamma}$-Parametern.*

berechnet. Die Ergebnisse waren konsistent mit [6]: Sowohl für β_{122} als auch für β_{202} stimmten die berechneten Ergebnisse mit den in [6] aus dem Experiment ermittelten Werten überein. Insbesondere stimmte das Vorzeichen des den LMDAD bestimmenden Parameters β_{122} aus der HF-Rechnung mit dem Experiment überein.

Bevor der normierte Dichroismus betrachtet wird, ist in Abbildung 18 die Form der LD(0/90)-Kurve der LD(45/-45)-Kurve nach der HF-Rechnung gegenübergestellt. Mit den in der HF-

Rechnung bestimmten β_{2kk_γ}-Parametern wurden mit den Gleichungen 78 und 83 zunächst für jede Linie der HF-Rechnung die normierten LD-Größen berechnet. Diese wurden mit dem Wirkungsquerschnitt multipliziert und ergeben so eine zum LD(0/90) bzw. zum LD(45/-45) proportionale Größe (unter der Annahme, daß die in den Gleichungen 78 und 83 angegebenen Summen, auf die normiert wird, proportional zum Wirkungsquerschnitt sind, siehe Abschnitt 2 Gleichung 20 und Gleichung 81). Im Vergleich von Abbildung 18 (a) mit Abbildung 13 (c) sieht man, daß die für Abbildung 13 (c) angenommene Dominanz von β_{242} bzw. B_{242} gerechtfertigt war. In Abbildung 18 (a) wurden im Gegensatz zu Abbildung 13 (c) alle β_{2kk_γ}- bzw. B_{2kk_γ}-Parameter berücksichtigt. Im Vergleich von Abbildung 18 (b) mit dem gemessenen LD(45/-45) in Abbildung 17 (a) sieht man, daß die Form der Dichroismus-Kurve mit den Parametern der HF-Rechnung gut vorhergesagt wird. Insbesondere das richtige Vorzeichen stellt eine Bestätigung für die Vereinbarungen in der HF-Rechnung in Bezug auf Phasendifferenz und Amplituden dar.

Für die Cr $2p$-Photoionisation soll zunächst nur die $J_f = 9/2$-Linie betrachtet werden. Im folgenden sind die mit den HF-Matrixelementen berechneten $\beta_{k_0kk_\gamma}$ für die Ordnungen $k_0 = 1$ und 2 für die $J_f = 9/2$-Linie angegeben (berechnet nach Gleichung 9 und mit den Gleichung 7 und 8)

$$\begin{aligned} \text{HF-Rechnung} \qquad \beta_{122}(J_f = 9/2) &= (-0,119)i \\ \\ \beta_{220}(J_f = 9/2) &= -0,127 \\ \beta_{202}(J_f = 9/2) &= 0,020 \\ \beta_{222}(J_f = 9/2) &= 0,009 \\ \beta_{242}(J_f = 9/2) &= 0,139 \end{aligned} \tag{90}$$

Hier wird unterschieden zwischen den theoretischen Ergebnissen, die mit den HF-Matrixelementen erzielt wurden und mit „HF-Rechnung“ bezeichnet werden und den theoretischen Ergebnissen, die mit den Ausdrücken für die $\beta_{k_0kk_\gamma}$-Parameter im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Tabelle 4) mit den Dipolamplituden und der Phasendifferenz aus den Radialwellenfunktionen (siehe Abbildungen 16 und 14) berechnet wurden. Letztere wurden mit „Theorie“ bezeichnet.

Bis auf den Parameter β_{242} stimmen die Asymmetrie-Parameter aus der HF-Rechnung in Gleichung 90 mit den im Rahmen des jK-Kopplungsmodells bestimmten Werten (Gleichung 74 und 79) im Rahmen der sich durch die Unsicherheit der Phasendifferenz ergebenden Unsicherheit sehr gut überein. Dies unterstreicht, daß die Näherungen des jK-Kopplungsmodells für die $J_f = 9/2$-Linie sehr gut gerechtfertigt sind. Wie das jK-Kopplungsmodells sagt die HF-Rechnung insbesondere das richtige Vorzeichen für den LMDAD vorher. β_{242} ist in der HF-Rechnung mit 0,139 kleiner als im jK-Kopplungsmodell. Diese Inkonsitenz wirkt sich im weiteren kaum aus.

Mit den Gleichungen 78 und 83, $A_{20} = 0,25 \pm 0,05$ und den Werten der für die Asymmetrie-Parameter der HF-Rechnung aus den Gleichungen 90 ergeben sich für den normierten LD(0/90) und den LD(45/-45) in der $J_f = 9/2$-Linie sehr ähnliche Werte wie im jK-Kopplungsmodell:

$$\text{normierter LD(0/90), HF-Rechnung} \qquad \frac{I(\|) - I(\perp)}{I(\|) + 2I(\perp)}(J_f = 9/2) = 0,032 \tag{91}$$

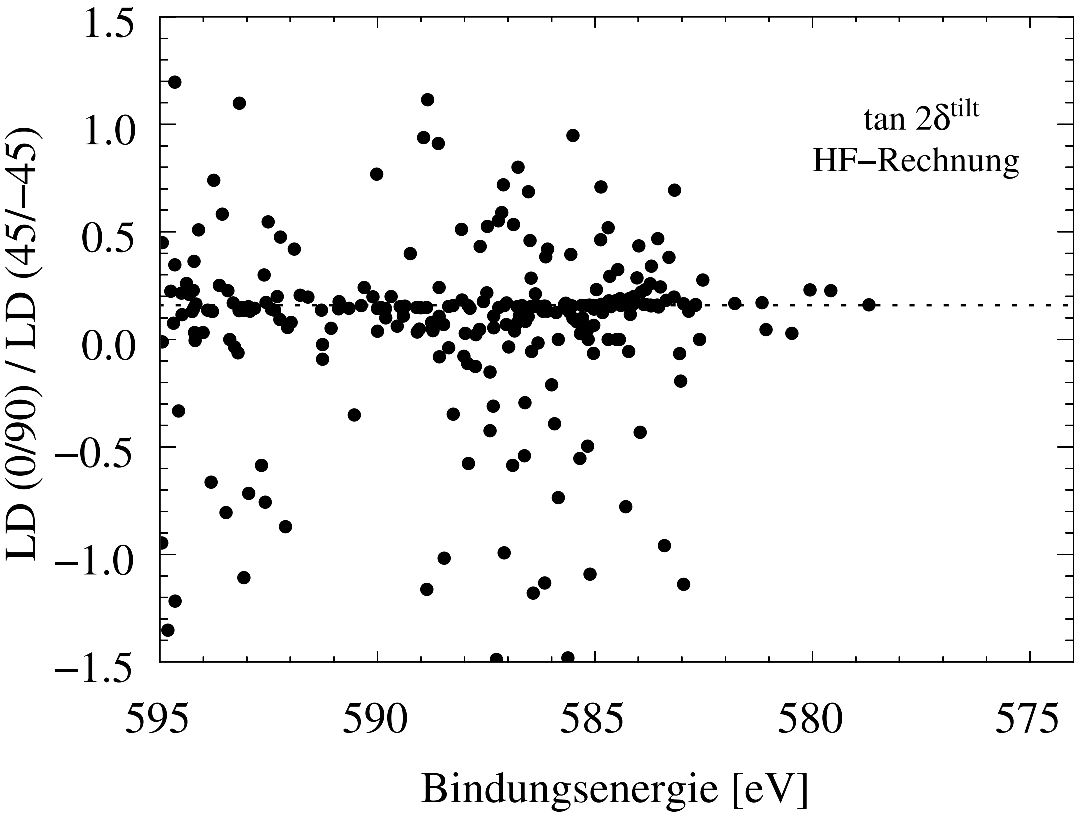

Abbildung 19: $\tan 2\delta^{tilt}$ *für alle Linien der HF-Rechnung (einige wenige Werte liegen z.T. weit außerhalb des gezeigten Bereiches). Die gestrichelte Linie liegt bei dem Wert für die* $J_f = 9/2$*-Linie von 0,16.*

$$\text{normierter LD(45/-45), HF-Rechnung} \qquad \frac{I(45°) - I(-45°)}{I(45°) + 2I(-45°)}(J_f = 9/2) = 0,005$$

Für den Phasentilt in der $J_f = 9/2$-Linie ergibt sich aus den oben angegebenen Werten für die HF-Rechnung derselbe Wert $\tan 2\delta^{tilt} = 0,16$ bzw. $\delta^{tilt} = 4,5°$ wie im jK-Kopplungsmodell. Es ist zu beachten, daß genaugenommen die Werte der HF-Rechnung mit der gleichen Unsicherheit behaftet sind wie die Werte im jK-Kopplungsmodell.

j_0	1/2		3/2			
J_f	7/2	5/2	3/2	5/2	7/2	9/2
$\tan 2\delta^{tilt}$	0,04	0,05	0,17	0,03	0,23	0,16

Tabelle 5: $\tan 2\delta^{tilt}$ *nach den* $\beta_{k_0 k k_\gamma}$*-Parametern der HF-Rechnung für die mit den sechs Feinstrukturkomponenten des* jK*-Kopplungsmodells identifizierten Linien.*

Abweichungen einer Beschreibung im Rahmen des jK-Kopplungsmodells in den anderen Feinstrukturkomponenten wurden schon im vorangehenden Abschnitt anhand der Form der Dichroismus-Kurven diskutiert. Hier wird anhand des Phasentilts besonders deutlich, daß eine Beschreibung des normierten Dichroismus im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (Drei-Parameter-Modell) nur für die $J_f = 9/2$-Linie sinnvoll ist. Im jK-Kopplungsmodell (bzw. im Rahmen der Näherungen für die Innerschalenionisation) hängt der Phasentilt nur noch von den $b_{k_0 k k_\gamma}$-Parametern ab (Gleichung 37), die unabhängig von der Kopplung der Drehimpulse und für alle Feinstrukturkomponenten gleich sind (Gleichung 32). Der Phasentilt sollte danach für alle Linien des Photoelektronenspektrums gleich sein. Für die Linien der HF-Rechnung, die mit den sechs Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells identifiziert wurden (Tabelle 3), ergeben sich die in Tabelle 5 angegebenen Werte für $\tan 2\delta^{tilt}$.

Für die $J_f = 9/2$-Linie findet man den oben genannten und im jK-Kopplungsmodell ermittelten Wert von $\tan 2\delta^{tilt} = 0,16$ wieder. Tabelle 5 offenbart deutliche Abweichungen von diesem Wert für die anderen Linien, die den Zusammenbruch der Beschreibung des normierten Dichroismus mit dem jK-Kopplungsmodell (Drei-Parameter-Modell) verdeutlichen.

Abbildung 19 zeigt dies schließlich mit den Werten für $\tan 2\delta^{tilt}$ nach der HF-Rechnung für alle Linien im relevanten Bindungsenergiebreich. Es fällt auf, daß der Phasentilt der ersten sieben Linien (siehe Tabelle 3, die ersten sechs sind die intensivsten im $2p_{3/2}$-Multiplett, Abbildung 8) relativ nahe um den Wert der $J_f = 9/2$-Linie von 0,16, der durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet ist, herum schwanken. Die Zustandsmischungen sind in diese Linien nicht so stark wie für die anderen, was sich in den relativ kleinen Schwankungen bemerbar macht. Jeweils zwei Linien mit gleichem J_f haben sehr ähnliche Werte (die zweite und dritte mit $J_f = 7/2$, die vierte und fünfte mit $J_f = 5/2$ und die sechste und siebte mit $J_f = 3/2$, Tabelle 3). Dies zeigt, daß ähnlich wie schon der Dichroismus (Abbildungen 12 und 13) auch der Phasentilt der im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell zusäztlichemn Satelliteninien mit umgeklapptem $4s$-Spin (Linien drei, fünf und sieben) dem Phasentilt der Hauptlinien (zwei, vier, sechs) entspricht. Insbesondere für die stark gemischten Satellitenlinien mit Zuständen mit umgekoppelter $3d$-Schale im Bereich von 585 eV weicht der Phasentilt stark von dem Wert der $J_f = 9/2$-Linie ab, auch wenn eine Häufung um 0,16 herum zu erkennen ist.

4 Vergleich des magnetischen Dichroismus freier und gebundener Atome

Neben der atomphysikalischen Motivation zur Untersuchung des Linearen Dichroismus in der Cr $2p$-Photoionisation, war es die Möglichkeit, die an freien Cr Atomen beobachteten Effekte mit entsprechenden Messungen an gebundenen Cr Atomen vergleichen zu können, die die vorliegenden Untersuchungen veranlasste. Durch den Vergleich des Dichroismus freier Atome mit dem Dichroismus gebundener Atome ist es möglich, den Einfluß intraatomarer und interatomarer Effekte zu untersuchen [5, 7]. Hier wird der $2p$-LMDAD freier Cr Atome mit dem $2p$-LMDAD einer dünnen Cr Schicht verglichen. Dieser Vergleich ist bedeutend für die Interpretation bzw. für die theoretische Beschreibung des LMDAD der Cr Schicht. Die auf (atomaren) Ein-Elektronen-Modellen beruhende Beschreibung des Dichroismus in den $2p$-Photoelektronenspektren von $3d$-Übergangsmetallen wird hier mit der atomaren Mehr-Elektronen-Beschreibung verglichen.

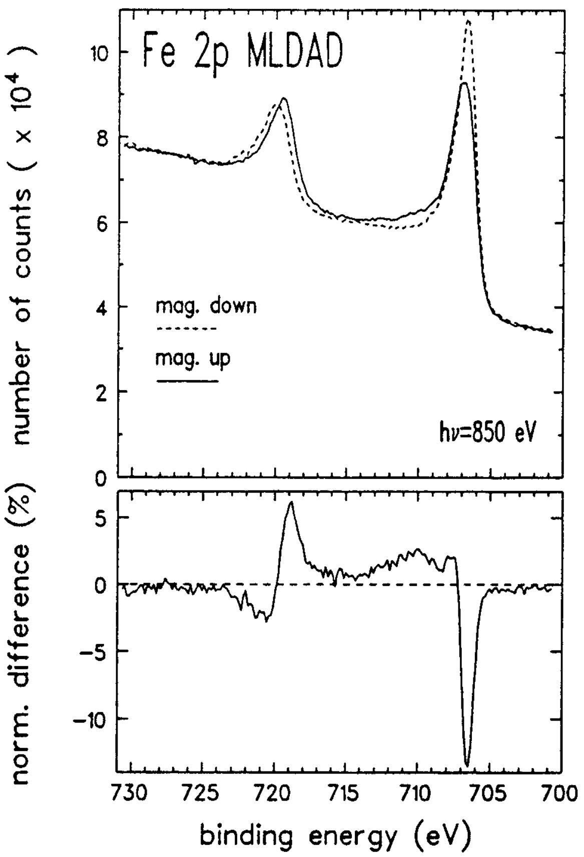

Abbildung 20: *Fe 2p-Photoelektronenspektren der Fe(110) Unterlage einer dünnen Cr Schicht für zwei entgegengesetzte Magnetisierungen der Probe im oberen Teil. Differenz der beiden Spektren (LMDAD) im unteren Teil (aus [2]).*

4.1 Vergleich des LMDAD freier Cr Atome und einer dünnen Cr Schicht

Der lineare magnetische Dichroismus in den $2p$-Photoelektronenspektren von dünnen Schichten und Mehrschichtsystemen von $3d$-Übergangsmetallen hat große Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil er eine detaillierte elementspezifische und oberflächenempfindliche Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ermöglicht [3, und Referenzen darin]. Dies wird anhand der Abbildungen 20 und 21 illustriert. Abbildung 20 zeigt im oberen Teil die Fe $2p$-Photoelektronenspektren einer Fe(110) Unterlage, die mit 0,5 Monolagen Cr bedeckt ist, für zwei entgegengesetzte Magnetisierungen der Probe [2]. Die Spektren wurden aufgenommen mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung der Energie 850 eV. Die Differenz der beiden Spektren ist im unteren Teil dargestellt. Sie wird von den Autoren MLDAD (Magnetic Linear Dichroism in the Angular Distribution) genannt, entspricht aber genau dem hier besprochenen LMDAD. Im folgenden wird der Ausdruck LMDAD verwendet. Die Form der LMDAD-Kurve wird später noch genauer untersucht. Hier soll im Vergleich mit dem $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche in Abbildung 21 gezeigt werden, wie sich aus der Untersuchung des LMDAD Informationen über die magnetischen Eigenschaften extrahieren lassen. Abbildung 21 zeigt im oberen Teil die $2p$-Photoelektronenspektren der Cr Oberfläche für die beiden entgegengesetzten Magnetisierungen der Fe(110) Unterlage (siehe Abbildung 20) [2]. Die deutliche Differenz in den Cr $2p$-Spektren (LMDAD, im unteren Teil von Abbildung 21) zeigt zum einen, daß die magnetischen Momente der Cr Atome in der Oberfläche orientiert sind. Außerdem kann man aus dem Vorzeichen des LMDAD, das im Vergleich zum LMDAD der Fe Unterlage umgekehrt ist, schließen, daß die Cr Oberfläche antiparallel an die magnetisierte Fe Unterlage ankoppelt [2].

Vergleicht man den LMDAD der Cr Oberfläche aus Abbildung 21 mit dem $2p$-LMDAD freier Atome in Abbildung 10, sieht man schon, daß sich die beiden Kurven sehr ähnlich sind. Zum detaillierten Vergleich soll hier das Ergebnis einer neueren Messung zum $2p$-LMDAD einer dünnen Cr Schicht mit erheblich besserer Statistik betrachtet werden [57]. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 22 dargestellt. Der obere Teil (a) zeigt die $2p$-Photoelektronenspektren einer Cr Oberfläche (0,5 ML Cr/Fe(110)) für zwei entgegengesetzte Magnetisierungen. Die Spektren wurden mit linear polarisierter Undulatorstrahlung bei einer Photonenenergie von 705 eV aufgenommen. Die Differenz der beiden Spektren (LMDAD) ist im unteren Teil (b) dargestellt. Die Messungen wurden ebenfalls am Meßplatz BW3 bei HASYLAB durchgeführt. Die Probe wurde parallel zur Oberfläche magnetisiert, der Einfallswinkel der Undulatorstrahlung war 45° relativ zur Oberfläche und die senkrecht zur Oberfläche emittierten Photoelektronen wurden nachgewiesen.

Ein direkter Vergleich des $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche mit dem $2p$-LMDAD freier Cr Atome ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Intensitäten der Kurven wurden im Maximum angepaßt.

Die große Ähnlichkeit des LMDAD in den $2p$-Photoelektronenspektren freier und gebundener Cr Atome wird durch Abbildung 23 besonders hervorgehoben und stellt einen überzeugenden Beweis für die atomare Natur des Effektes dar. Genauer muß man schließen, daß die Form der $2p$-LMDAD Kurve der Cr Oberfläche wie in freien Atomen von intraatomaren Wechselwirkungen bestimmt wird. Dies wird weiter unten ausführlich untersucht. Interatomare Wechselwirkungen können den Dichroismus gebundener Atome beeinflussen. Insbesondere

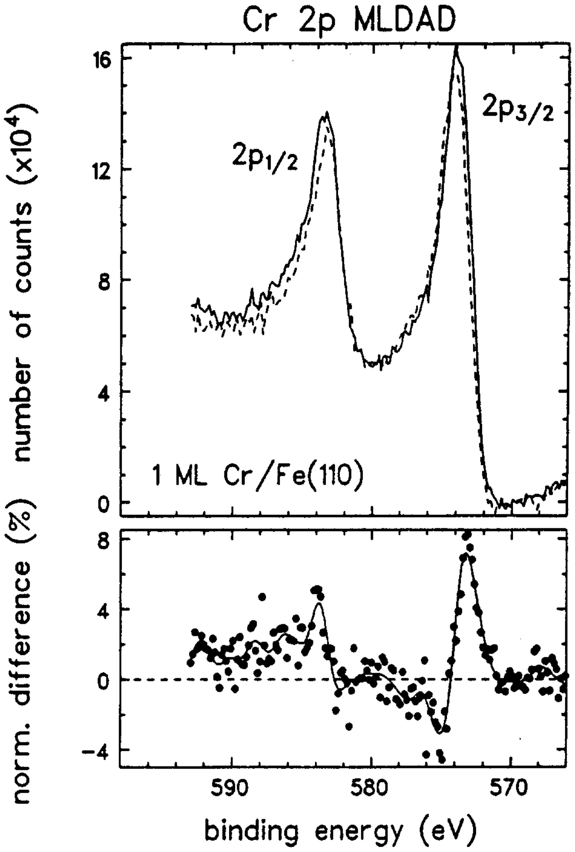

Abbildung 21: *2p-Photoelektronenspektren der Cr Oberfläche für zwei entgegengesetzte Magnetisierungen der Fe(110) Unterlage (Abbildung 20) im oberen Teil. Differenz der beiden Spektren (LMDAD) im unteren Teil (aus [2]).*

die Beugung der Photoelektronen muß bei der Photoionisation kristalliner Proben berücksichtigt werden [58, und Referenzen darin]. Die Messungen an freien Atomen können in diesem Sinne helfen, den Einfluß der Photoelektronenbeugung auf den Dichroismus kristalliner Proben zu untersuchen. Im Fall der hier untersuchten dünnen Cr Schicht wurde kein Einfluß der Photoelektronenbeugung auf die Form der LMDAD-Kurve beobachtet. Dies ist damit zu erklären, daß die Beugung von Photoelektronen unter normaler Emission minimal ist [58]. Außerdem wurde wie hier auch in anderen Untersuchungen beobachtet, daß die Photoelektronenbeugung für Monolagen vernachlässigbar ist [59]. Zusätzlich war die kinetische Energie der Photoelektronen mit etwas mehr als 100 eV relativ klein im Vergleich zu den kinetischen Energien von mehreren Hundert eV, bei denen Photoelektronenbeugungseffekte relevant werden [58]. Die Ähnlichkeit des $2p$-LMDAD der freien und der in der dünnen Schicht gebundenen Cr Atome deutet schließlich darauf hin, daß sowohl der im Vergleich zum Spektrum freier Atome hohe Sekundärelektronen-Untergrund als auch die für Photoelektronenlinien metallischer Proben typische asymmetrische sogenannte Doniach-Sunjic-Linienform [60] nur einen wenn überhaupt marginalen Einfluß haben. Ebenso kann man einen Einfluß aufgrund einer spin-abhängigen Oberflächentransmission der Photoelektronen ausschließen, da die Photoelektronen senkrecht zur Oberfläche nachgewiesen wurden [61].

Die Aufspaltung der beiden Linien im $2p$-Photoelektronenspektrum der dünnen Cr Schicht

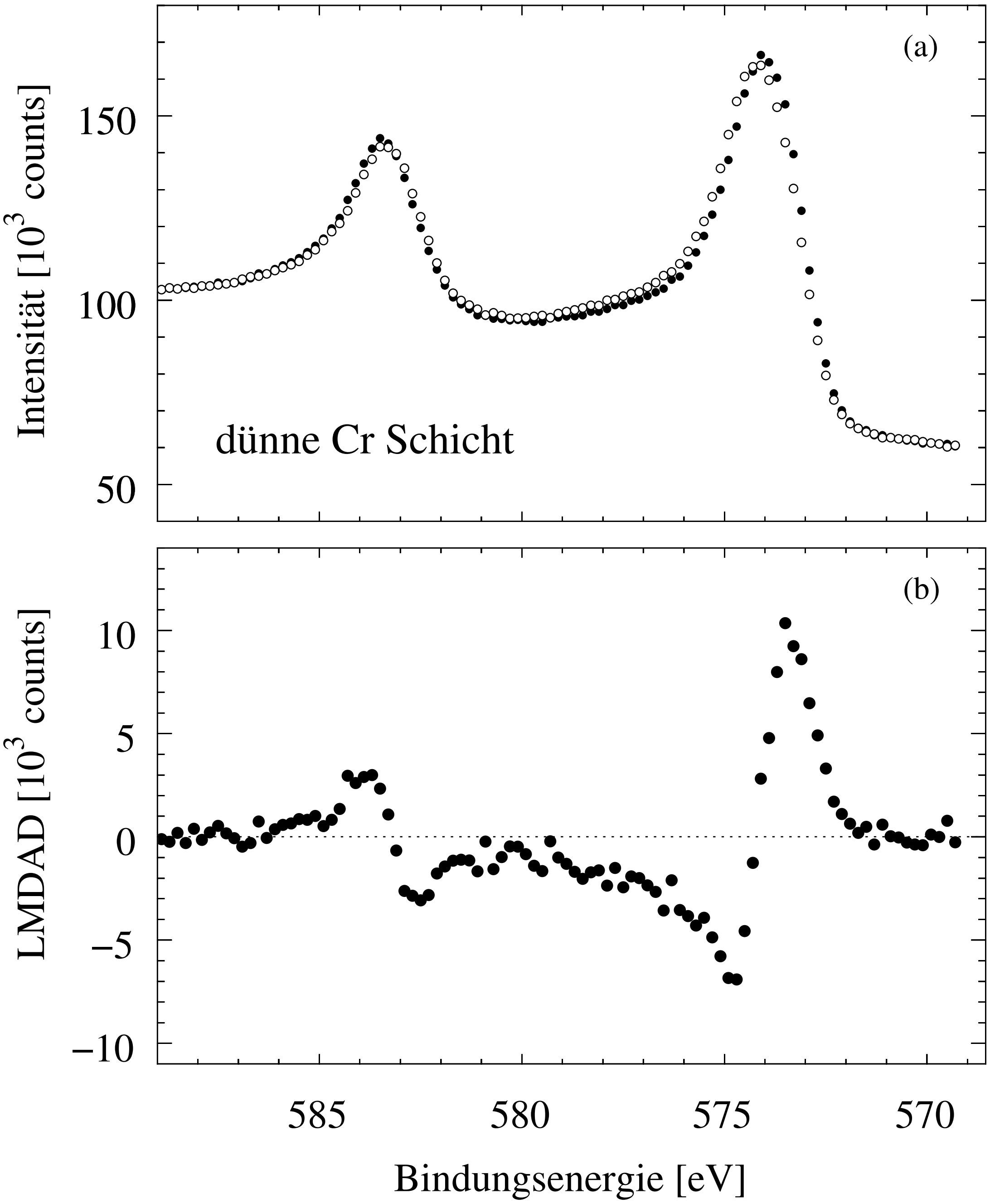

Abbildung 22: *(a) 2p-Photoelektronenspektren einer dünnen Cr Schicht (0,5 ML Cr/Fe(110)) für entgegengesetzte Magnetisierungen der Probe. (b) Differenz der Photoelektronenspektren (LMDAD) [57].*

(Abbildung 22 (a)) ist mit ca. 9,5 eV vergleichbar zur Aufspaltung der beiden Hauptlinien des Spektrums der freien Atome (z.B. Abbildung 7 (a)). Sie kann auf die Spin-Bahn-Aufspaltung des $2p$-Loches zurückgeführt werden. Angesichts des atomaren Charakters des $2p$-Loches, der auf die starke Lokalisierung der $2p$-Wellenfunktion zurückzuführen ist, ist dies leicht einsehbar. Im folgenden wird die Linie bei der höheren bzw. niedrigeren Bindungsenergie mit $2p_{1/2}$ bzw. $2p_{3/2}$ bezeichnet.

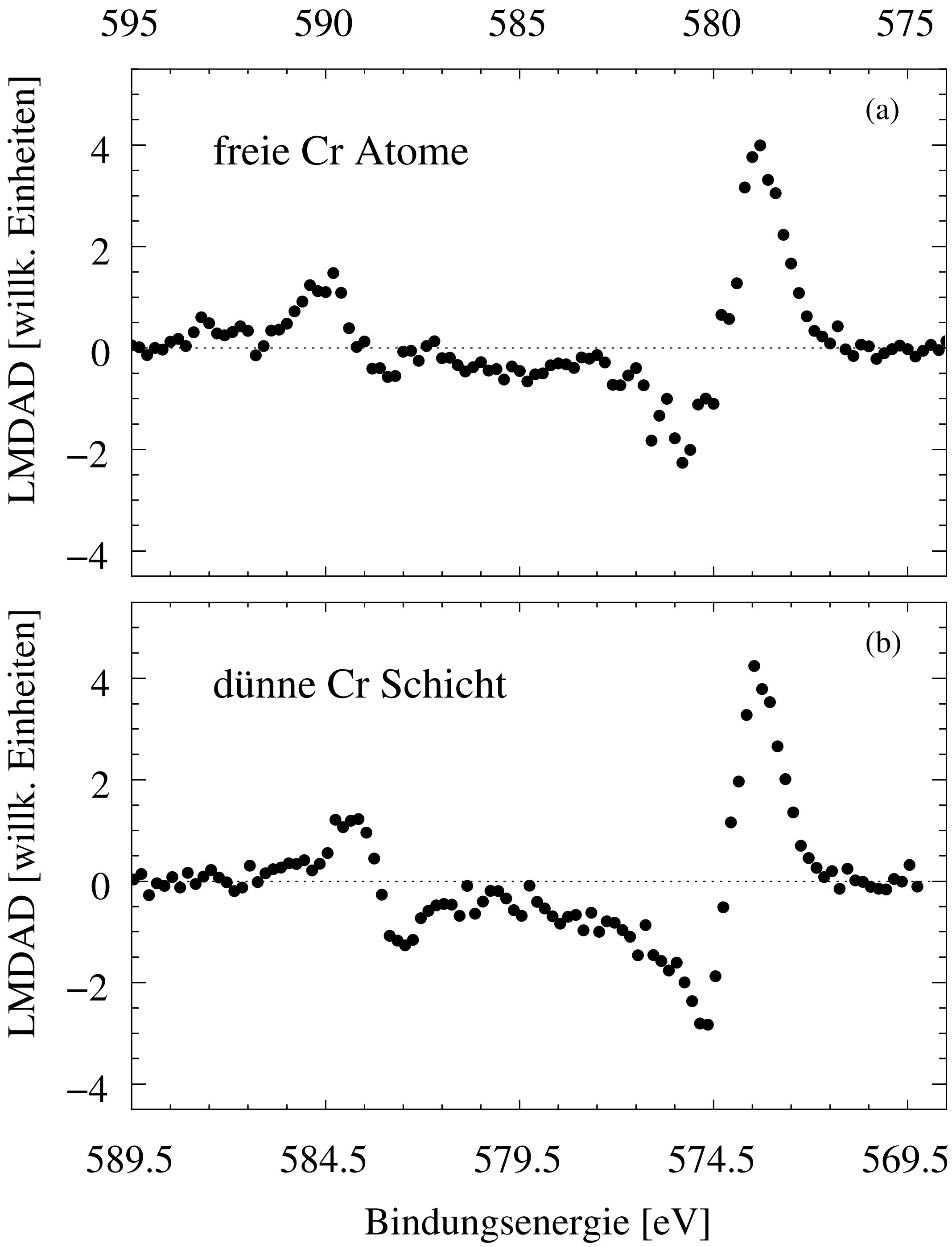

Abbildung 23: *Vergleich des 2p-LMDAD freier Cr Atome in (a) (aus Abbildung 10) mit dem 2p-LMDAD einer dünnen Cr Schicht in (b) (aus Abbildung 22). Die Kurven sind im Maximum aufeinander normiert (Die Bindungsenergien für die freien Atome sind oberhalb von (a) angegeben.).*

Die Photoelektronenlinien der Cr Oberfläche sind asymmetrisch und im Vergleich zur instrumentellen Bandbreite von 0,6 eV sehr breit. Insbesondere die Breite (bei halber Höhe) von 2-3 eV kann allein mit einer Lebensdauerverbreiterung des $2p$-Loches kaum mehr erklärt werden. Sie deutet vielmehr auf eine verborgene Multiplett-Struktur hin. Für die freien Atome konnte diese Multiplett-Struktur sichtbar gemacht (Abbildung 7 (b)) und auf die Aufspaltung der ionischen Endzustände mit $2p_{1/2}$- bzw. $2p_{3/2}$-Loch aufgrund der Coulomb-Wechselwirkungen des $2p$-Loches mit den $3d$-Valenzelektronen zurückgeführt werden. Der hohe Sekundärelektronen-Untergrund und die nicht aufgelöste Feinstruktur in den $2p$-Spektren der Cr Oberfläche erlauben hier eine genauere Untersuchung wie für die freien Atome nicht. Dafür eignet sich aber der LMDAD, der mehr Struktur zeigt und durch den Sekundärelektronen-Untergrund kaum beeinflußt wird [3].

Sowohl in der $2p_{1/2}$- als auch in der $2p_{3/2}$-Linie im LMDAD der Cr Oberfläche in Abbildung 22 (b) ist das charaketristische LMDAD-Muster mit jeweils einem Nulldurchgang deutlich ausgeprägt. Im Gegensatz zum LMDAD-Spektrum der freien Atome tritt das Muster in der $2p_{1/2}$-Linie im Spektrum der gebundenen Atome sogar noch deutlicher auf. Die relativen Amplituden der Maxima in den beiden Linien $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ entsprechen denen der freien Atome. Wie für die freien Atome sind die Muster in den beiden Linien relativ zueinander invertiert. Für freie Atome ließ sich die Form der LMDAD-Muster für die Innerschalenionisation mit Hilfe einer Reihe einfacher Näherungen (siehe Seite 51) auf die Kopplung der Drehimpulse des $2p$-Innerschalenloches mit dem Gesamtdrehimpuls der Valenzelektronen zurückführen (siehe Gleichung 45). Speziell für freie Cr Atome konnte für die Konfiguration Cr^+ $2p^5$ $3d^5$ $4s$ im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Seite 55) gezeigt werden, daß die Form der $2p$-LMDAD Kurve einzig durch die Kopplungskoeffizienten $C_1(j_0, J_f)$ (Gleichung 52 und Abbildung 12) mit den Drehimpulsen des $2p$-Loches j_0 und der ionischen Endzustände J_f gegeben ist. Wichtig ist, daß die Aussagen in Bezug auf die Form der LMDAD-Kurve unabhängig von der Geometrie des experimentellen Aufbaus gelten und daher auf die Cr Oberfläche übertragen werden können.

Im Vergleich mit dem Ergebnis einer HF-Rechnung konnte gezeigt werden, daß das im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell zusätzliche breite negative LMDAD-Signal im Spektrum der freien Atome zwischen den beiden Hauptlinien auf Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale zrückzuführen ist (siehe Abbildung 12). Es handelt sich um Linien, bei denen nicht mehr alle Spins der fünf $3d$-Valenzelektronen parallel stehen wie im Anfangszustand: der Spin eines $3d$-Valenzelektrons ist umgeklappt. Auch im $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche ist ein deutliches negatives Signal zwischen den beiden Linien zu sehen. In den $2p$-Photoelektronenspektren der gebundenen Cr Atome findet man entsprechend auf der hochenergetischen Seite der $2p_{3/2}$-Linie eine starke asymmetrische Struktur. In den $2p$-Photoelektronenspektren einer dünnen Fe Schicht wurde ebenfalls ein breites LMDAD-Signal zwischen den Hauptlinien beobachtet [3]. Diese Struktur konnte weder auf den Einfluß des Sekundärelektronen-Untergrundes zurückgeführt, noch mit der Doniach-Sunjic-Linienform [60] erklärt werden. Hillebrecht *et al.* vermuteten eine Ursache atomaren Ursprungs [3]. Die Ergebnisse an den freien Cr Atomen ermöglichen eine Zuordnung, die dieser Vermutung entspricht: Man kann annehmen, daß das breite negative Signal im $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche zwischen den beiden Linien auf Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale als Ergebnis starker Elektronenkorrelationen zurückgeht. Die Untersuchung des Mn $2p$-Photoelektronenspektrums in Anhang A zeigt, daß Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale zwischen den Hauptlinien ein charakteristisches Merkmal der $2p$-Photoelektronenspektren von $3d$-Metallatomen zu sein scheint. Dies wird auch für Fe $2p$ durch neue HF-Rechnungen von M. Martins bestätigt [23]. Der Beitrag solcher Satellitenlinien ist auch im $2p$-LMDAD der in Abbildung 20 gezeigten Fe(110) Unterlage in Form eines breiten positiven Signales oberhalb der $2p_{3/2}$-Linie deutlich zu erkennen.

Die Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale äußern sich im $2p$-LMDAD freier Cr Atome nicht nur durch im Vergleich zum jK-Kopplungsmodell zusätzlich auftretende Signale. Über Zustandsmischungen mit den Hauptlinien (Intensität geht dabei von den Hauptlinien auf die Satellitenlinien über) sind sie auch die Ursache für die Abweichungen von der im Rahmen der Näherungen für die Innerschalenionisation oder des jK-Kopplungsmodells vorhergesagten Summenregel, daß der LMDAD integriert über jede der beiden Hauptlinien und damit über das gesamte $2p$-Photoelektronenspektrum verschwindet. Diese Summenregel ist auch für den $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche nicht erfüllt. Das Integral des LMDAD über den in Abbildung 22 (b) gezeigten Bereich ergibt ein um ca. 20% größeres negatives Signal relativ zum positiven Beitrag. Auch innerhalb einer sehr großzügig gewählten Unsicherheit von $\pm 10\%$ ist dieses Ergebnis nicht vereinbar mit der genannten Summenregel. Dies unterstreicht die Annahme, daß Satellitenanregungen im $2p$-Photoelektronenspektrum und im $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Wie für die freien Atome muß man annehmen, daß eine Summenregel für den $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche wenn überhaupt erst erfüllt ist, wenn man über einen sehr viel größeren Bindungsenergiebereich integriert, um auch den Beitrag aller Satellitenanregungen, die sich bis weit oberhalb der niedrigsten Ionisationsschwellen erstrecken können, zu berücksichtigen.

Der Vergleich des $2p$-LMDAD freier Cr Atome und der Cr Oberfläche legt es nahe, daß auch die gebundenen Cr Atome im Anfangs- und im ionischen Endzustand durch Angabe der Elektronenkonfiguration und durch geeignete Drehimpulskopplungsgrößen charakterisiert werden können. Atomare Multiplettaufspaltung und Satellitenanregungen haben einen entscheidenden Einfluß auf den $2p$-LMDAD der Cr Oberfläche. All dies impliziert, daß die $3d$-Elektronen in der betrachteten dünnen Cr Schicht stark lokalisiert sind und weitgehend atomare Eigenschaften besitzen [3].

Die Ähnlichkeit der $2p$-LMDAD Kurven der Cr Oberfläche und der freien Cr Atome ist konsistent mit der großen Ähnlichkeit des von Dürr *et al.* aufgenommenen $2p$-Photoabsorptionsspektrums einer dünnen Mn Schicht [62] mit dem $2p$-Photoabsorptionsspektrum freier Mn Atome [63]. Auch Dürr *et al.* nahmen eine starke Lokalisierung der $3d$-Valenzelektronen an. Untersuchungen des $2p$-Photoabsorptionsspektrums kleiner, massenselektierter, deponierter Cr Cluster wurden kürzlich begonnen [64] und könnten bei dieser Frage insbesondere für Cr hilfreich werden. Allgemein gibt es bei dünnen Schichten und Clustern von $3d$-Metallatomen einige Hinweise darauf, daß die $3d$-Valenzelektronen stark lokalisiert sind, was sich in den magnetischen Eigenschaften und in Form von Multipletts und Satellitenlinien bemerkbar macht [65–69].

4.2 Zur Verwendung von Ein-Elektronen-Modellen

In einer (atomaren) Beschreibung der $2p$-Photoelektronenspektren bzw. des $2p$-LMDAD dünner Cr Schichten und allgemein dünner Schichten von $3d$-Metallatomen wird mit dem zuvor gesagten klar, daß die explizite Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkungen zwi-

[3] In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß sich eine teilweise oder vollständige Delokalisierung der schwächer gebundenen $4s$-Elektronen nicht bemerkbar machen sollte, da gezeigt werden konnte, daß das $4s$-Elektron schon im freien Atom kaum Einfluß auf den $2p$-LMDAD hat.

schen dem $2p$-Loch und den $3d$-Valenzelektronen im ionischen Endzustand der gebundenen Atome entscheidend ist. Die Werte für die Coulomb-Integrale, die ein Maß für die Stärke der $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen darstellen, sollten für gebundene Atome nicht allzu weit entfernt von den Werten für freie Atome liegen (für freie Cr Atome siehe Gleichungen 38). Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, daß die $2p$-$3d$-Coulomb-Integrale von in Metallen und verschiedenen Verbindungen gebundenen $3d$-Metallatomen um 10-40% gegenüber den Werten für die freien Atome reduziert sind [70–74]. Trotzdem werden Dichroismus-Effekte in der $2p$-Photoionisation gebundener $3d$-Metallatome in der Regel im Rahmen von Ein-Elektronen-Modellen interpretiert (Referenzen siehe unten). Diese Modelle gehen zwar von einem atomaren Ansatz aus, sie unterscheiden sich aber von dem hier (zur Interpretation der Spektren freier Atome) verwendeten Mehr-Elektronen-Modell entscheidend dadurch, daß nur das $2p$-Elektron explizit in der Beschreibung mit geeigneten Drehimpulsgrößen charakterisiert wird. Aus der Sicht des hier diskutierten Ansatzes sind diese Ein-Elektronen-Modelle nicht gerechtfertigt, da sie eine drastische Reduzierung der $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen erfordern. Dies soll im folgenden für die $2p$-Photoelektronenspektren gebundener $3d$-Metallatome genauer erläutert werden. Die Bedeutung für die Interpretation der $3p$-Photoelektronenspektren wird zum Schluß angesprochen, da der Vergleich von $2p$- und $3p$-Photoelektronenspektren sehr hilfreich ist.

Alle in experimentellen Arbeiten [3, 4, 86–91] [4] verwendeten theoretischen Beschreibungen des Dichroismus in Innerschalen-Photoelektronenspektren im Rahmen eines Ein-Elektronen-Modells gehen im wesentlichen auf die drei theoretischen Veröffentlichungen von Ebert *et al.* [75], Cherepkov *et al.* [76] und van der Laan *et al.* [77] zurück. Die Untersuchungen wurden durch das erste $2p$-Dichroismus-Spektrum von Baumgarten *et al.* [4], das schon mit Hilfe eines Ein-Elektronen-Modells intepretiert wurde, initiiert. Auch in einer Reihe weiterer theoretischer Arbeiten werden bei der Beschreibung von Dichroismus-Effekten Ein-Elektronen-Modelle verwendet [78–82]. Diese gehen aber alle auf den in den drei oben genannten Arbeiten entwickelten Ansatz zur Interpretation der Spektren zurück. Außerdem konzentrieren sie sich zum Teil auf die Beschreibung sekundärer Effekte wie die Beugung der Photoelektronen. Hier soll der Ansatz zur Interpretation der Dichroismus-Spektren im Vordergrund stehen, weshalb im folgenden nur noch die drei Arbeiten von Ebert, Cherepkov und van der Laan genannt werden.

Die drei Arbeiten haben den folgenden atomaren Ansatz gemeinsam: das $2p$-Spektrum von $3d$-Metallen kann zunächst mit den durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung getrennten Niveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ beschrieben werden. Die Zustände sind durch die Angabe des Gesamtdrehimpulses des Innerschalenloches $j = 1/2$ und $j = 3/2$ zunächst eindeutig gekennzeichnet. Die $3d$-Valenzelektronen werden als ferromagnetisch orientiert angenommen. Die Wechselwirkung mit diesen spinpolarisierten $3d$-Elektronen führt zu einer der Zeemannaufspaltung ähnlichen Aufspaltung des $2p_{1/2}$-Niveaus in die magnetischen Unterniveaus $m_j = -1/2, +1/2$ und des $2p_{3/2}$-Niveaus in $m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$. Die Ursache des Dichroismus beruht auf dieser Aufspaltung der $2p$-Niveaus.

Ebert *et al.* [75, 83] berechnen die Aufspaltung der $2p$-Niveaus im Rahmen einer relativisti-

[4] Zwischen dem LMDAD und dem Magnetischen Zirkular-Dichroismus CMD (Circular Magnetic Dichroism), der als Differenz von mit zirkular polarisierter ionisierender Strahlung aufgenommenen Photoelektronespektren für entgegengesetzte Orientierungen der Probe definiert ist, wird im folgenden nicht unterschieden. Die enge Beziehung der beiden Effekte wurde mehrfach gezeigt [6, 8, 92, und Referenzen darin] und auch hier in Anhang B.2 kurz erläutert.

schen Berechnung der elektronischen Bänderstruktur für den Grundzustand magnetisierter Festkörperproben mit Hilfe eines Spin-Dichte-Formalismus (genaueres weiter unten). Die Aufspaltung wird auf die Wechselwirkung der $2p$-Elektronen mit den delokalisierten spinpolarisierten Valenzelektronen zurückgeführt. Die Werte für die äquidistanten Aufspaltungen der magnetischen Unterniveaus werden in [83] angegeben. Der Dichroismus (CMD) ergibt sich aus einer Berechnung der Dipol-Ionisationswahrscheinlichkeiten dieser Unterniveaus für die beiden Polarisationszustände zirkular polarisierten Lichtes.

Bei Cherepkov *et al.* [76] wird eine zu Ebert *et al.* [75, 83] analoge Aufspaltung der $2p$-Niveaus angenommen. Der Dichroismus (LMDAD und CMD) wird durch die unterschiedliche Polarisation der magnetischen Unterniveaus m_j und mit Hilfe der Dipolanregungen mit polarisierter Strahlung beschrieben.

Bei van der Laan *et al.* [77] wird die Aufspaltung der $2p$-Niveaus aufgrund der Wechselwirkungen der $2p$- und der Valenzelektronen in Abhängigkeit eines sogenannten Spinfeldes H_s formuliert. Der Abstand einzelner magnetischer Unterniveaus ist für den Fall eines gegenüber der Spin-Bahn-Wechselwirkung kleinen Spinfeldes H_s und damit für den Fall der $2p$-Spektren durch $H_s/3$ gegeben. Van der Laan setzt das Spinfeld H_s gleich mit dem von Ebert *et al.* in [83] berechneten Wert für die Energieaufspaltung der $2p_{3/2}$-Unterniveaus mit $m_j = -3/2$ und $m_j = +3/2$. Er ermittelt so zum Beispiel für Fe $2p$ einen Wert von $H_s(2p) = 0,8$ eV, woraus sich ein Abstand von 0,27 eV für die einzelnen magnetischer Unterniveaus ergibt. Der Dichroismus ist in van der Laans Formulierung proportional zum Erwartungswert der Projektionsquantenzahl des Bahndrehimpulses des $2p$-Loches und ergibt für die beiden Unterniveaus des $2p_{1/2}$-Niveaus die relativen Intensitäten $-2/3, +2/3$ und für das $2p_{3/2}$-Niveaus die Werte $-1, -1/3, +1/3, +1$ (siehe auch Tabelle 6 weiter unten) (energetische Anordnung der Unterniveaus wie oben angegeben). Er weist damit zwei symmetrische Muster auf. Es ist zu beachten, daß das Muster im $2p_{1/2}$-Niveau invertiert ist, was auf eine umgekehrte Anordnung der magnetischen Unterniveaus im Vergleich zu $2p_{3/2}$ zurückgeführt wird. Diese Anordnung geht auf Ebert *et al.* zurück [75]. Abbildung 24 faßt die Beschreibung am Beispiel Fe $2p$ zusammen. In Abbildung 24 sind oben die relativen Wirkungsquerschnitte und deren Summe, in der Mitte der magnetische Dichroismus und unten der Lineare Dichroismus (LD) angegeben.

Neben diesem Ein-Elektronen-Ansatz haben Thole und van der Laan auch sehr ausführliche Untersuchungen im Rahmen eines Mehr-Elektronen-Ansatzes durchgeführt (siehe zum Beispiel [84]). Die intraatomaren Wechselwirkungen im ionischen Endzustand werden mit Hilfe von HF-Rechnungen und damit in Bezug auf die verwendeten Näherungen auf demselben Niveau wie bei den hier vorgestellten HF-Rechnungen behandelt. Diese Ergebnisse wurden jedoch nie für eine detaillierte Interpretation experimenteller Spektren gebundener Atome herangezogen.

Bevor nun im einzelnen auf die Annahmen, die dem Ein-Elektronen-Modell zugrunde liegen, eingegangen werden soll, wird aufgelistet, in welchen Punkten die Vorhersagen des Ein-Elektronen-Modells von dem hier für freie Atome verwendeten Mehr-Elektronen-Modell abweicht. Dabei werden die Aufspaltung der Unterniveaus und damit im wesentlichen die Ergebnisse von Ebert *et al.* [83] sowie die Form der Dichroismus-Kurven und damit die Ergebnisse von van der Laan *et al.* [77] untersucht.

Die Aufspaltung der einzelnen magnetischen Unterniveaus im Ein-Elektronen-Modell ist

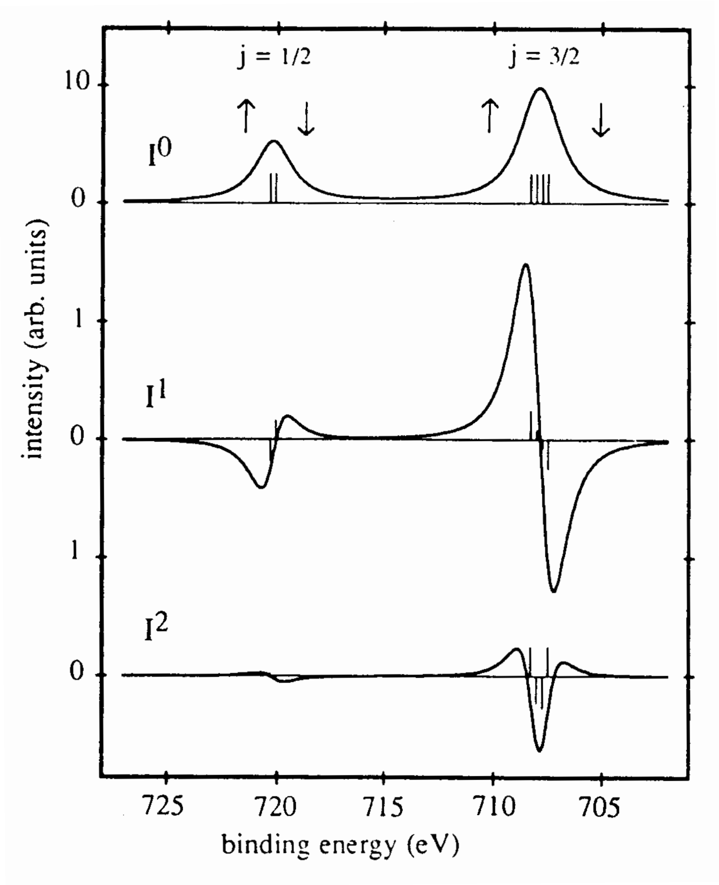

Abbildung 24: *Fe 2p Photoelektronenspektrum (oben), magnetischer Dichroismus (LMDAD und CMD) (Mitte) und LD (unten) im Ein-Elektronen-Modell (aus [77]) für ein Verhältnis von Spinfeld H_s und Spin-Bahn-Parameter ζ von $H_s/\zeta = 0,1$. Die Pfeile im oberen Teilbild geben die bevorzugten Spin-Einstellungen der magnetischen Unterniveaus an (siehe Tabelle 6).*

äquvidistant. Im Rahmen der HF-Rechnung ergeben sich keine äquvidistanten Abstände der einzelnen ionischen Endzustände (für Cr $2p$ zum Beispiel siehe Tabelle 3). Auch experimentelle Ergebnisse an dünnen Fe Schichten weisen auf nicht-äquvidistante Abstände hin [66]. Die Abstände sind im Ein-Elektronen-Modell mit weniger als 0,3 eV für Fe $2p$ [83] und 0,1 eV für Ni $2p$ [91] sehr viel kleiner, als die sich aus HF-Rechnungen ergebenden typischen Werte für die Aufspaltung der ionischen Endzustände in einem $2p$-Photoelektronenspektrum freier $3d$-Metallatome. Für Cr $2p$ ergaben sich Werte zwischen 0,7 eV und 1 eV (siehe Tabelle 3), für Fe $2p$ Werte über 1 eV [23] und die experimentell bestimmten Werte für freie Mn Atome betrugen 0,7-1,4 eV (siehe Tabelle 8 in Anhang A). Die im Ein-Elektronen-Modell berechneten bzw. verwendeten Werte von 0,27 eV sind kleiner als die aus den $2p$-Photoelektronenspektren dünner Fe Schichten extrahierten Werte [3, 66].

Die Muster für den LMDAD haben sowohl im Ein-Elektronen-Modell als auch im hier verwendeten Mehr-Elektronen-Ansatz für $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ einen Nulldurchgang. Im Ein-Elektronen-Modell haben allerdings die Beiträge der einzelnen Unterniveaus denselben Betrag (um die Nullstelle herum symmetrische Muster). Dies gilt selbstverständlich unabhängig von der Anzahl der Valenzelektronen. Im Mehr-Elektronen-Ansatz haben die ionischen Endzustände auch im Rahmen der starken Näherungen (jK-Kopplungsmodell) und im Rahmen von HF-Rechnungen verschieden starke Beiträge (um die Nullstelle herum asymmetrische Muster). Dies liegt an der Kopplung der Drehimpulse des $2p$-Loches mit den Drehimpulsen der Valenzelektronen. Für die Konfiguration Cr^+ $2p^5$ $3d^5$ $4s$ zum Beispiel ist der LMDAD im ionischen Endzustand mit $J_f = 7/2$ im $2p_{3/2}$-Multiplett gleich Null (siehe Abschnitt 3.2). Insbesondere hängt die Form der LMDAD-Kurve von der Anzahl der Valenzelektronen und der Kopplung der Drehimpulse ab. Im Rahmen eines Ein-Elektronen-Modells ergibt sich mit symmetrischen LMDAD-Mustern immer eine Summenregel für jedes der beiden Niveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Abweichungen von der Summenregel werden mit Mischungen der Zustände mit unterschiedlichem j und gleichem m_j aufgrund des gegenüber der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht zu vernachlässigenden Spinfeldes H_s begründet (siehe Abbildung 24, Mitte). Satellitenanregungen (und ihr Einfluß auf die Summenregeln) können nicht beschrieben werden. Mit einem Mehr-Elektronen-Ansatz im Rahmen einer HF-Rechnung zum Beispiel können Satellitenlinien und Abweichungen von Summenregeln sehr effektiv beschrieben werden (siehe Abschnitt 3.2 und [84]). Daß Ein-Elektronen-Modelle nicht in der Lage sind, die komplizierten von Satellitenlinien geprägten $2p$-Dichroismus-Spektren von Ni zu beschreiben, zeigt sich zum Beispiel in [91]. In Bezug auf den LD stimmt das Ein-Elektronen-Modell mit dem Mehr-Elektronen-Ansatz im Rahmen der Näherungen für die Innerschalenionisation (Seite 51) oder im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (Seite 55) in der Aussage überein, daß Endzustände mit $2p_{1/2}$-Loch keinen LD zeigen (Summenregel und LD-Muster mit zwei Nulldurchgängen können in beiden Ansätzen nur im trivialen Fall eines verschwindenden LD erfüllt sein). Ein nichtverschwindender LD in Endzuständen mit $2p_{1/2}$-Loch wird im Ein-Elektronen-Modell wieder durch Mischungen der Zustände mit unterschiedlichem j begründet (siehe Abbildung 24, unten). Diese Mischungen spielen (zumindest für Cr $2p$) eine untergeordnete Rolle. Ein LD in Endzuständen mit $2p_{1/2}$-Loch konnte (für Cr $2p$) auf Beimischungen von Endzuständen mit umgeklapptem $3d$-Spin (und $2p_{3/2}$-Loch) zurückgeführt werden (siehe Abbildung 13). In diesem Zusammenhang wäre es sehr interessant, den LD in einer wie oben besprochenen dünnen Cr Schicht zu messen, um zu sehen, ob auch in den gebundenen Atomen diese Mischungen so stark sind wie in freien Atomen.

Im folgenden sollen die Annahmen, die bei der Verwendung des Ein-Elektronen-Modells zur Beschreibung des Dichroismus in den Innerschalen-Photoelektronenspektren vorausgesetzt werden, genauer untersucht werden. Im Rahmen des Ein-Elektronen-Modells wird angenommen, daß der Dichroismus die Eigenschaften des Grundzustandes der magnetisierten Probe widerspiegelt. Ursache des Dichroismus ist die Aufspaltung der $2p$-Niveaus im Grundzustand aufgrund der Wechselwirkungen der $2p$- mit den spin-polarisierten Valenzelektronen [75]. In einem spin-abhängigen Potential werden alle Spin-Spin-Wechselwirkungen der Elektronen im Grundzustand berücksichtigt. Die Valenzelektronen werden (als Bänder) durch unterschiedliche Spindichten beschrieben. Wenn eine der beiden Spin-Richtungen überwiegt (wie in einem magnetisierten Festkörper) ist das spin-abhängige Potential ungleich Null und eine sogenannte Austausch-Wechselwirkung führt zur Aufspaltung (zum Beispiel) der $2p$-Niveaus in die magnetischen Unterniveaus [83]. Die absoluten Bindungsenergien der Unterniveaus werden letztlich mit Hilfe von Koopmann's Theorem bestimmt. In dieser Beschreibung sind also die lokalen intraatomaren $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen des ionischen Endzustandes wie im hier für freie Atome verwendeteten Mehr-Elektronen-Ansatz nicht berücksichtigt.

Im hier zur Beschreibung freier Atome verwendeten Mehr-Elektronen-Ansatz wird die Ursache der Aufspaltung der $2p$-Niveaus eindeutig auf die Eigenschaften des ionischen Endzustandes zurückgeführt. Die lokalen intraatomaren $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen spielen dabei eine zentrale Rolle. Baumgarten *et al.* sprachen die Möglichkeit an, die Ursachen der Aufspaltung der $2p$-Niveaus gebundener Atome auch mit Hilfe der Eigenschaften des Endzustandes zu beschreiben (Ref. [17] in [4]). Ebert *et al.* schlossen diese Möglichkeit allerdings aus [75]. Der Vergleich des $2p$-LMDAD der freien Cr Atome mit der dünnen Cr Schicht zeigt aber, daß zumindest für in dünnen Schichten gebundene $3d$-Metallatome mit stark lokalisierten Valenzelektronen die Aufspaltung der $2p$-Niveaus und damit der Dichroismus mit den Eigenschaften der ionischen Endzustände unter Berücksichtigung insbesondere der $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen beschrieben werden muß. Die Ähnlichkleit der Spektren für gebundene Atome mit den Spektren freier Atome und deutliche Hinweise auf Satellitenanregungen lassen eine Beschreibung im Rahmen des Ein-Elektronen-Modells nicht zu.

Die von Ebert *et al.* berechneten Wechselwirkungen im Grundzustand sind im Prinzip immer und damit auch bei freien Atomen vorhanden. Mit Hilfe der sogenannten „spin-polarised"-HF-Methode, bei der unterschiedliche Radialwellenfunktionen für unterschiedliche Spin-orientierungen angenommen werden, oder mit Hilfe der sogenannten „unrestricted"-HF-Methode, bei der unterschiedliche Radialwellenfunktionen für unterschiedliche Einstellungen des Spins und des Bahndrehimpulses angenommen werden, können solche Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Sie sind jedoch offensichtlich sehr viel kleiner als die Wechselwirkungen des Innerschalen-Loches mit den Valenzelektronen im Endzustand. Dies muß auch für in dünnen Schichten gebundene $3d$-Metallatome angenommen werden. Für die $2p$-Photoelektronenspektren zum Beispiel von Cr ist die (intraatomare) $2p$-$3d$-Austausch-Wechselwirkung, für die die Coulomb-Integrale $G^{1,3}(2p, 3d)$ ein Maß ist, entscheidend (siehe Abschnitt 3.1). Die im Rahmen einer HF-Rechnung bestimmten Parameter $G^{1,3}(2p, 3d)$ sind mit Werten von mehreren eV von vergleichbarer Größenordnung wie die Spin-Bahn-Aufspaltung von ca. 10 eV (siehe Gleichungen 38 und Abbildung 8) und können daher sicherlich nicht vernachlässigt werden. Man muß annehmen, daß dies auch für die in dünnen Schichten gebundene Cr Atome bzw. allgemein für in dünnen Schichten gebundene $3d$-Metallatome gilt. Nur mit einer wenig plausiblen drastischen Reduzierung dieser Parameter oder allgemein der $2p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen im ionischen Endzustand wäre die Anwendung von Ein-Elektronen-Modellen zu rechtfertigen. Zweifel an der Verwendbarkeit von Ein-Elektronen-Modellen für dünne Schichten wurden bereits mehrfach angedeutet [3, 66, 90, 91].

Zum Abschluß soll noch der etwas formalere Aspekt beim Vergleich von Ein-Elektronen- und Mehr-Elektronen-Modellen, der sich auf die Benennung der magnetischen Unterniveaus bzw. der ionischen Endzustände in den Cr $2p$-Photoelektronenspektren bezieht, diskutiert werden. Im Ein-Elektronen-Modell wird angenommen, daß m_j eine gute Quantenzahl ist und die Unterniveaus dadurch eindeutig gekennzeichnet sind. Die Kopplung des Drehimpulses des $2p$-Loches mit den Drehimpulsen der Valenzelektronen führen im Mehr-Elektronen-Ansatz dazu, daß m_j keine gute Quantenzahl mehr darstellt. Dies soll anhand der Wellenfunktionen der magnetischen Unterniveaus im Ein-Elektronen-Modell bzw. mit den gekoppelten Wellenfunktionen für Cr $2p$ verdeutlicht werden. Tabelle 6 zeigt die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen der sechs Zustände (magnetischen Unterniveaus) $|jm_j\rangle = |ls : jm_j\rangle$, die sich aus der Kopplung des Bahndrehimpulses für p-Ionisation $l = 1$ mit dem Spin $s = 1/2$ mit den Wellenfunktionen $|lm_l\rangle$ und $|sm_s\rangle$ ergeben (zum Beispiel nach [26] Gleichungen (9.2) und (9.4)). In der vorletzten Spalte sind die Erwartungswerte des Spin-Operators σ_z (liefert das Vorzeichen von m_s) angegeben. Aus diesen Werten folgt die energetische Anordnung der magnetischen Unterniveaus im Ein-Elektronen-Modell [75]. Zusätzlich sind in der letzten Spalte die Erwartungswerte für die Projektion des Bahndrehimpulses $\langle m_l \rangle$ angegeben. Sie sind im Ein-Elektronen-Modell proportional zum Dichroismus (LMDAD und CMD) der jeweiligen magnetischen Unterniveaus [77]. Anhand von Tabelle 6 kann man nachvollziehen,

j	m_j	$\lvert jm_j\rangle$ = Linearkombination von $\lvert lm_l\rangle\lvert sm_s\rangle$	$\langle\sigma_z\rangle$	$\langle m_l\rangle$
$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\lvert 1-1\rangle\,\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle$	-1	-1
	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\,\lvert 10\rangle\,\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\,\lvert 1-1\rangle\,\lvert\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$
	$+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}\,\lvert 1+1\rangle\,\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\,\lvert 10\rangle\,\lvert\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle$	$+\frac{1}{3}$	$+\frac{1}{3}$
	$+\frac{3}{2}$	$\lvert 1+1\rangle\,\lvert\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle$	$+1$	$+1$
$\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}\,\lvert 1+1\rangle\,\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}\,\lvert 10\rangle\,\lvert\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{3}$	$+\frac{2}{3}$
	$-\frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}\,\lvert 10\rangle\,\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}\,\lvert 1-1\rangle\,\lvert\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle$	$+\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$

Tabelle 6: *Wellenfunktionen und Erwartungswerte $\langle\sigma_z\rangle$ und $\langle m_l\rangle$ der sechs Zustände des Ein-Elektronen-Modells für p-Ionisation (siehe [77], TABLE IV.).*

wie die symmetrischen Dichroismus-Muster aus dem Erwartungswert für die Projektion des Bahndrehimpulses folgt.

Zur Gegenüberstellung sind in Tabelle 7 die gekoppelten Mehr-Elektronen-Wellenfuktionen für die sechs ionischen Endzustände von Cr^+ $2p^5\,3d^5\,4s$ im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Seite 55) mit den folgenden Einschränkungen angegeben: Der Drehimpuls des $2p$-Loches j_0 wird direkt an den Gesamtspin von $3d$- und $4s$-Valenzelektronen $S_0 = 3$ zum Drehimpuls der ionischen Endzustände gekoppelt (es wird angenommen, daß der Gesamtbahndrehimpuls der Valenzelektronen im Endzustand genau wie im Anfangszustand gleich Null ist) (siehe Abschnitt 3.1). Zunächst werden die gekoppelten Wellenfunktionen $|j_0S_0 : J_f m_{J_f}\rangle$ (wieder nach [26] Gleichungen (9.2) und (9.4)) gebildet und zwar mit der Einschränkung, daß die Projektion des Valenzelektronenspins maximal ist: $m_{S_0} = +3$. Ohne diese Einschränkung ergeben sich sehr unübersichtliche lange Ausdrücke. Schließlich werden die Wellenfunktionen gemittelt über die Projektion des Gesamtdrehimpulses J_f nach $|j_0S_0 : J_f\rangle = \sum_{m_{J_f}} \frac{1}{\sqrt{2J_f+1}}\frac{1}{\sqrt{2S_0+1}}|j_0S_0 : J_f m_{J_f}\rangle$ betrachtet, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die im Experiment beobachteten Endzustände $|j_0S_0 : J_f\rangle$ in m_{J_f} nicht aufgespalten sind (der Faktor $\frac{1}{\sqrt{2S_0+1}}$ wird zur Normierung der Wellenfunktionen benötigt.). In Tabelle 7 sind also die Wellenfunktionen der Endzustände $|j_0S_0 : J_f\rangle$ als Linearkombinationen der Wellenfunktionen $|j_0m_{j_0}\rangle$ und $|S_0m_{S_0}\rangle$ ausschließlich für $m_{S_0} = +3$ angegeben. Mit Tabelle 7 sieht man, daß sich nur den Endzuständen $(j_0, J_f) = (1/2, 5/2)$ und $(j_0, J_f) = (3/2, 3/2)$ eindeutig die Projektion des Drehimpulses j_0 des $2p$-Loches m_{j_0}, mit der die Zustände im Ein-Elektronen-Modell gekennzeichnet werden, zuordnen lassen (mit der zusäztzlichen Einschränkung $m_{S_0} = +3$). Alle anderen Zustände sind Mischungen aus den verschiedenen Ein-Elektronen-Wellenfunktionen $|j_0m_{j_0}\rangle$. Dies demonstriert, daß aufgrund der Kopplung des Drehimpulses des $2p$-Loches mit dem Drehimpuls der Valenzelektronen m_j bzw. m_{j_0} keine gute Quantenzahl mehr darstellt. Selbst mit der starken Einschränkung $m_{S_0} = +3$

j_0	J_f	$\lvert j_0 S_0 : J_f\rangle$ = Linearkombination von $\lvert j_0 m_{j_0}\rangle \lvert S_0(m_{S_0} = +3)\rangle$	$\langle m_l\rangle$
$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{2}$	$\left[\frac{\sqrt{2520}}{60}\lvert\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\rangle + \frac{\sqrt{840}}{60}\lvert\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{210}}{60}\lvert\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{30}}{60}\lvert\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right] \lvert 3+3\rangle$	$\frac{3}{4}\cdot(+1)$
	$\frac{7}{2}$	$\left[-\frac{\sqrt{21}}{6}\lvert\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{12}}{6}\lvert\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{6}\lvert\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right] \lvert 3+3\rangle$	0
	$\frac{5}{2}$	$\left[\frac{\sqrt{10}}{4}\lvert\frac{3}{2}-\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4}\lvert\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle\right] \lvert 3+3\rangle$	$\frac{7}{4}\cdot(-\frac{1}{3})$
	$\frac{3}{2}$	$-\lvert\frac{3}{2}-\frac{3}{2}\rangle \lvert 3+3\rangle$	-1
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	$-\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle \lvert 3+3\rangle$	$-\frac{2}{3}$
	$\frac{7}{2}$	$\left[\frac{\sqrt{14}}{4}\lvert\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{4}\lvert\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle\right] \lvert 3+3\rangle$	$\frac{3}{4}\cdot(+\frac{2}{3})$

Tabelle 7: *Gekoppelte Wellenfunktionen für die sechs ionischen Endzustände von Cr^+ $2p^5$ $3d^5$ $4s$ im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Seite 55) mit der Einschränkung* $m_{S_0} = +3$.

lassen sich die ionischen Endzustände nicht mehr eindeutig einem m_{j_0} zuordnen. Ohne die Einschränkung $m_{S_0} = +3$ ergeben sich vollkommen unüberschaubare Ausdrücke. Zusätzlich müssen genaugenommen Beimischungen zu den ionischen Endzuständen von Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale berücksichtigt werden, was die Wellenfunktionen noch viel komplizierter und eine Zuordnung der Ein-Elektronen-Größen j und m_j um so willkürlicher macht. Wenn man sich die größten Beiträge zur Wellenfunktion jedes Endzustandes in Tabelle 7 ansieht (den jeweils ersten Term der Wellenfunktionen), stellt man fest, daß die Wellenfunktionenen $\lvert j_0 m_{j_0}\rangle$ zwar die Werte des Ein-Elektronen-Modells aus Tabelle 6 (die ersten beiden Spalten) widerspiegeln, auf der Bindungsenergieachse aber umgekehrt angeordnet sind (in beiden Tabellen sind die Zustände von oben nach unten in Richtung steigender Bindungsenergie aufgetragen).

Die Betrachtung der Wellenfunktionen in den beiden unterschiedlichen Ansätzen zeigen deutlich, welche Konsequenzen die Kopplung der Drehimpulse des Innerschalenloches mit den Valenzelektronen für die Bezeichnung der im Experiment beobachteten Zustände hat. Außerdem kann die Ursache dafür gefunden werden, warum sich im Mehr-Elektronen-Modell zwangsläufig asymmetrische Dichroismus-Muster ergeben. In Tabelle 7 sind in der letzten Spalte die Erwartungswerte $\langle m_l\rangle$, die sich mit den Wellenfunktionen der gleichen Tabelle und den Werten für $\langle m_l\rangle$ aus Tabelle 6 leicht ermitteln lassen, für die sechs Feinstrukturkomponenten angeben. Nach van der Laan [91] sind sie proportional zum magnetischen Dichroismus (LMDAD und CMD). Es ergeben sich wie im Ein-Elektronen-Modell die bekannten (relativ zueinander invertierten) Muster für den magnetischen Dichroismus, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Nur in den beiden Feinstrukturkomponenten, die sich nur einem Wert für m_{j_0} zuordnen lassen, entsprechen die relativen Intensitäten denen des Ein-Elektronen-Modells. In den anderen Komponenten bewirken die Mischungen unterschiedlicher m_{j_0} die Abweichung von den (um die Nullstelle herum) symmetrischen Mustern. In der Feinstrukturkomponente $(j_0, J_f) = (3/2, 7/2)$ ist der Dichroismus insbesondere gleich Null. Es muß beachtet werden, daß das Gesagte nur mit der Einschränkung festgelegter maximaler Projektion des Spins der Valenzelektronen $m_{S_0} = +3$ gilt. Aus der Sicht des hier gesagten, wird deutlich, daß, obwohl die Spins der Valenzelektronen im Ein-Elektronen-Modell durch nichtlokale

Größen (die Spin-Dichten) beschrieben werden, eine Annahme des Ein-Elektronen-Modells ist, daß die maximale Spin-Polarisation der Valenzelektronen der gebundenen Atome auch nach der Ionisation erhalten bleibt (was letztlich darauf zurückgeht, daß die Beschreibung des Dichroismus auf Eigenschaften des Grundzustandes zurückgeführt wird). Angesichts der großen intraatomaren Wechselwirkungen im ionischen Endzustand im Bereich von einigen eV auch für die zumindest in dünnen Schichten gebundenen Atome muß diese Annahme angezweifelt werden. Die Kopplung der Drehimpulse bewirkt, daß im ionischen Endzustand alle Werte für m_{S_0} erlaubt sind (m_{S_0} ist keine gute Quantenzahl). Hier zeigt sich also wieder, daß im Ein-Elektronen-Modell angenommen wird, daß die interatomaren Wechselwirkungen, die eine Ausrichtung der Spins erhält, größer sind als die intraatomaren Wechselwirkungen im ionischen Endzustand. Der Vergleich der freien Cr Atome mit der dünne Cr Schicht zeigt, daß dies zumindest für in dünnen Schichten gebundene Atome nicht gerechtfertigt ist.

Die Nullstelle für $(j_0, J_f) = (3/2, 7/2)$ ergab sich auch im Rahmen der Beschreibung des LMDAD mit der Winkelverteilung der Photoelektronen für das jK-Kopplungsmodell (siehe zum Beispiel Tabelle 9). Dies deutet die enge Verwandschaft in der Beschreibung des Dichroismus in den beiden Ansätzen an. Wenn man die Werte in der letzten Spalte aus Tabelle 7 mit dem statistischen Gewicht der Feinstrukturkomponenten $(2J_f + 1)$ multipliziert, erhält man relative Intensitäten für den magnetischen Dichroismus, die genau den relativen Werten der Kopplungskoeffizienten $C_1(j_0, J_f)$ in Tabelle 9 im Anhang B.1 entsprechen. Die Multiplikation mit dem statistischen Gewicht kann darauf zurückgeführt werden, daß $\langle m_l \rangle$ den magnetischen Dichroismus als die auf den Wirkungsquerschnitt normierte Differenz der Photoelektronenspektren für die einzelnen Komponenten angibt. Im Ein-Elektronen-Modell haben alle Feinstrukturkomponenten den gleichen relativen Wirkungsquerschnitt, weshalb sich dort $\langle m_l \rangle$ nicht von der Differenz unterscheidet. Nun ergibt sich die Frage, wie der Dichroismus aussieht, wenn man auch andere Werte als $+3$ für m_{S_0} zuläßt. Betrachtet man zum Beispiel eine Gleichbesetzung von $m_{S_0} = +2$ und $m_{S_0} = +3$ mit der Wellenfunktion $\langle j_0 S_0 : J_f| = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle j_0 S_0 : J_f|_{+2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \langle j_0 S_0 : J_f|_{+3}$ so ergeben sich für den Dichroismus, das heißt für $\langle m_l \rangle$, die Werte aus der letzten Spalte in Tabelle 7 multipliziert mit dem Faktor 5/6. Eine Gleichbesetzung von $m_{S_0} = +1, +2, +3$ führt auf den Faktor 4/6 usw. Bei einer Gleichbesetzung aller Zustände $m_{S_0} = -3, ..., +3$ ist $\langle m_l \rangle$ gleich Null für alle Feinstrukturkomponenten. Das heißt, daß wenn man die Besetzung mehrerer Werte für m_{S_0} zuläßt (und aufgrund der Kopplung der Drehimpulse muß man dies annehmen), bleibt die Form der Dichroismus-Kurve erhalten, der Effekt wird aber kleiner. Im Fall der laser-orientierten freien Cr Atome sind im Grundzustand die Niveaus m_{S_0} ungleich besetzt. Dies geht in die Beschreibung in Form der atomaren Orientierung A_{10} ein (siehe Abschnitt 1.2). Für den ionischen Endzustand muß man ebenfalls eine gewisse Ungleichbesetzung annehmen. Die eigentliche Ursache des magnetsichen Dichroismus geht also sowohl im Mehr-Elektronen- als auch im Ein-Elektronen-Modell auf Eigenschaften des Grundzustandes zurück. Die Ursache der Aufspaltung der $2p$-Niveaus in die ionischen Endzustände bzw. in die magnetsichen Unterniveaus und damit die Beschreibung und Interpretation des Dichroismus sind sehr verschieden. Satellitenanregungen, die offensichtlich eine wichtige Rolle spielen, können mit dem Ein-Elektronen-Modell nicht beschrieben werden.

4.3 Vergleich von 2p- und 3p-Photoelektronenspektren

Borne *et al.* [5] konnten zeigen, daß der LMDAD in der 3p-Photoionisation freier Cr Atome große Ähnlichkeit mit dem 3p-LMDAD einer dünnen Cr Schicht besitzt. Die Autoren deuteten dies als Hinweis darauf, daß in der Beschreibung des 3p-Dichroismus gebundener 3d-Metallatome die Elektronenkonfiguration und atomare Multiplettaufspaltungen des ionischen Endzustandes entscheidend sind. Das Ein-Elektronen-Modell sei nicht angebracht, um den Dichroismus zu erklären. Trotzdem erschienen kürzlich eine Reihe von experimentellen und theoretischen Veröffentlichungen, in denen der magnetischen Dichroismus in der 3p-Photoionisation mit Hilfe des Ein-Elektronen-Modells interpretiert wird [80, 82, 87, 93, 94]. Ziel dieses Abschnittes ist es, durch den Vergleich von 3p- und 2p-Potoelektronenspektren erneut deutlich zu machen, daß die theoretischen Beschreibungen dieser Untersuchungen nicht gerechtfertigt sind.

Dazu werden zunächst die Beschreibungen des magnetischen Dichroismus in den 2p- und 3p-Photoelektronenspektren freier Cr Atome im Rahmen des Mehr-Elektronen-Modells gegenübergestellt. Weil der Bahndrehimpuls der Cr Atome im Grundzustand gleich Null ist, wird die Beschreibung besonders übersichtlich. Abbildung 25 faßt die Beschreibung des 2p-Photoelektronenspektrums und des magnetischen 2p-Dichroismus (LMDAD und CMD) für Cr im Rahmen der Näherungen des jK-Kopplungsmodells (Seite 55) zusammen. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung des 2p-Loches im ionischen Endzustand mit der Konfiguration Cr^+ $2p^5$ $3d^5$ $4s$ führt zur größten Aufspaltung im Spektrum in die beiden Niveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Diese spalten aufgrund der 2p-3d-Coulomb-Wechselwirkungen (genauer aufgrund der Austausch-Wechselwirkung, $G^{1,3}(2p, 3d)$) weiter in die sechs Feinstrukturkomponenten der Multipletts auf (Abbildung 25 (a)). Satellitenlinien, bei denen die 3d-Valenzelektronen umkoppeln, werden hier vernachlässigt. Der magnetische Dichroismus (LMDAD und CMD) zeigt die charakteristischen Muster mit einem Nulldurchgang in beiden Multipletts. Die Ähnlichkeit der Muster des magnetischen Dichroismus in diesem Mehr-Elektronen-Ansatz mit den Mustern im Ein-Elektronen-Modell wird besonders im Vergleich von Abbildung 25 mit Abbildung 24 aus dem vorangehenden Abschnitt deutlich. Es ist zu beachten, daß die den Spektren zugrunde liegenden Annahmen sehr verschieden sind.

Für die Cr 3p-Photoelektronenspektren muß der ionische Endzustand der freien Atome Cr^+ $3p^5$ $3d^5$ $4s$ im Rahmen der LS-Kopplung beschrieben werden. Die in [6] ausführlich erläuterte Beschreibung ist in Abbildung 26 zusammengefaßt. Mit $3p^5$ $^2P_{1/2,3/2}$ und $3d^5$ $4s$ $^7S_3$ (auch für Cr 3p werden hier Satellitenlinien aufgrund von Umkopplungen der 3d-Schale nicht berücksichtigt) ergeben sich dieselben Werte für den Gesamtdrehimpuls des ionischen Endzustandes wie im Cr 2p-Spektrum. Allerdings ist die Anordnung auf der Bindungsenergieachse eine andere: Die 3p-3d-Coulomb-Wechselwirkungen (genauer die Austausch-Wechselwirkung, $G^1(3p, 3d) = 13,5$ eV, $G^3(3p, 3d) = 8,1$ eV [6]) erzeugt die größte Aufspaltung im Spektrum von über 15 eV in die beiden Niveaus ^8P und ^6P. Diese spalten aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung des 3p-Loches ($\zeta(3p) = 0,6$ eV [6]) weiter in die jeweils drei Feinstrukturkomponenten auf. Die Bindungsenergien in Abbildung 26 (a) sind [6] entnommen. Die relativen Intensitäten sind durch die statistischen Gewichte der Feinstrukturkomponenten gegeben. Man erkennt, daß in den Beschreibungen für Cr 3p und Cr 2p die Rollen der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem Innerschalenloch und den Valenzelektronen und der Spin-Bahn-Wechselwirkung des Innerschalenloches in Bezug auf ihren Einfluß auf die Aufspaltungen im Spektrum gerade vertauscht sind. In beiden Fällen treten die Werte 5/2

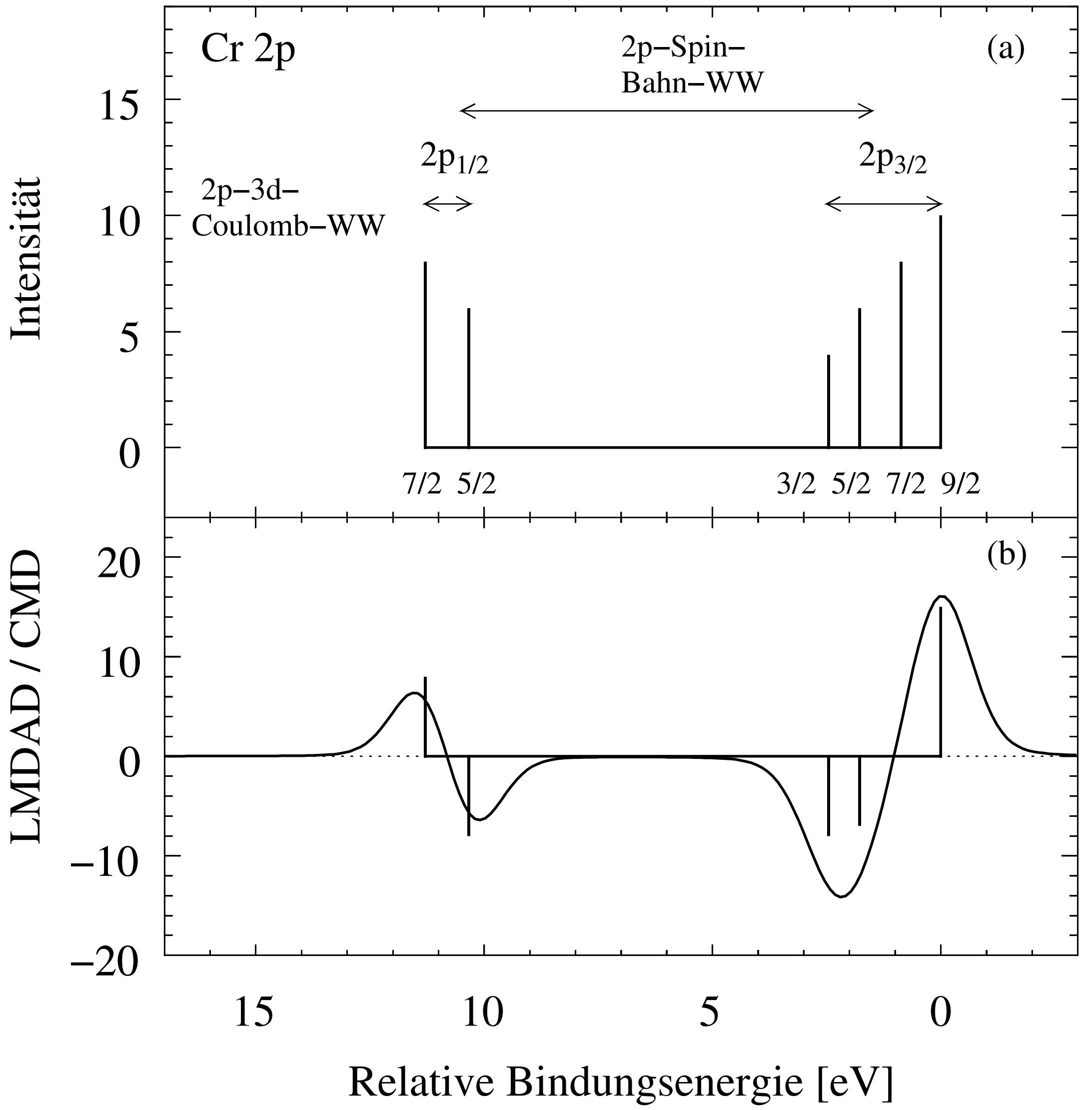

Abbildung 25: *Beschreibung des ionischen Endzustandes* Cr^+ $2p^5$ $3d^5$ $4s$ *in (a) und des magnetischen 2p-Dichroismus (LMDAD und CMD) in (b)(entspricht dem jK-Kopplungsmodell, siehe Abschnitt 3.2 und Abbildungen 8 und 12).*

und 7/2 für den Gesamtdrehimpuls doppelt auf. Für Cr $3p$ sind die Feinstrukturkomponenten durch die zusätzliche Angabe des Gesamtspins (^8P bzw. ^6P) eindeutig gekennzeichnet. Für Cr $2p$ ergibt sich die Eindeutigkeit durch die zusätzliche Angabe des Drehimpulses des $2p$-Loches (3/2 bzw. 1/2).

Der magnetische Dichroismus zeigt auch in den Cr $3p$-Spektren die charakteristischen Muster mit einem Nulldurchgang in beiden Multipletts (Abbildung 26 (b)). Die relativen Intensitäten des Dichroismus im Balkendiagramm von Abbildung 26 (b) wurden mit [9] (Gleichung (15)) berechnet. Eine ausführlichere Behandlung findet sich in [5, 6, 9]. Zur Erzeugung des Linienspektrums wurden die Balken durch Gaußprofile der willkürlich gewählten Breite (FWHM) von 0,3 eV zur Berücksichtigung einer experimentellen Bandbreite ersetzt. Im ^6P-Multiplett wurde zusätzlich eine Unterdrückung aufgrund der hohen natürlichen Lebensdauerverbrei-

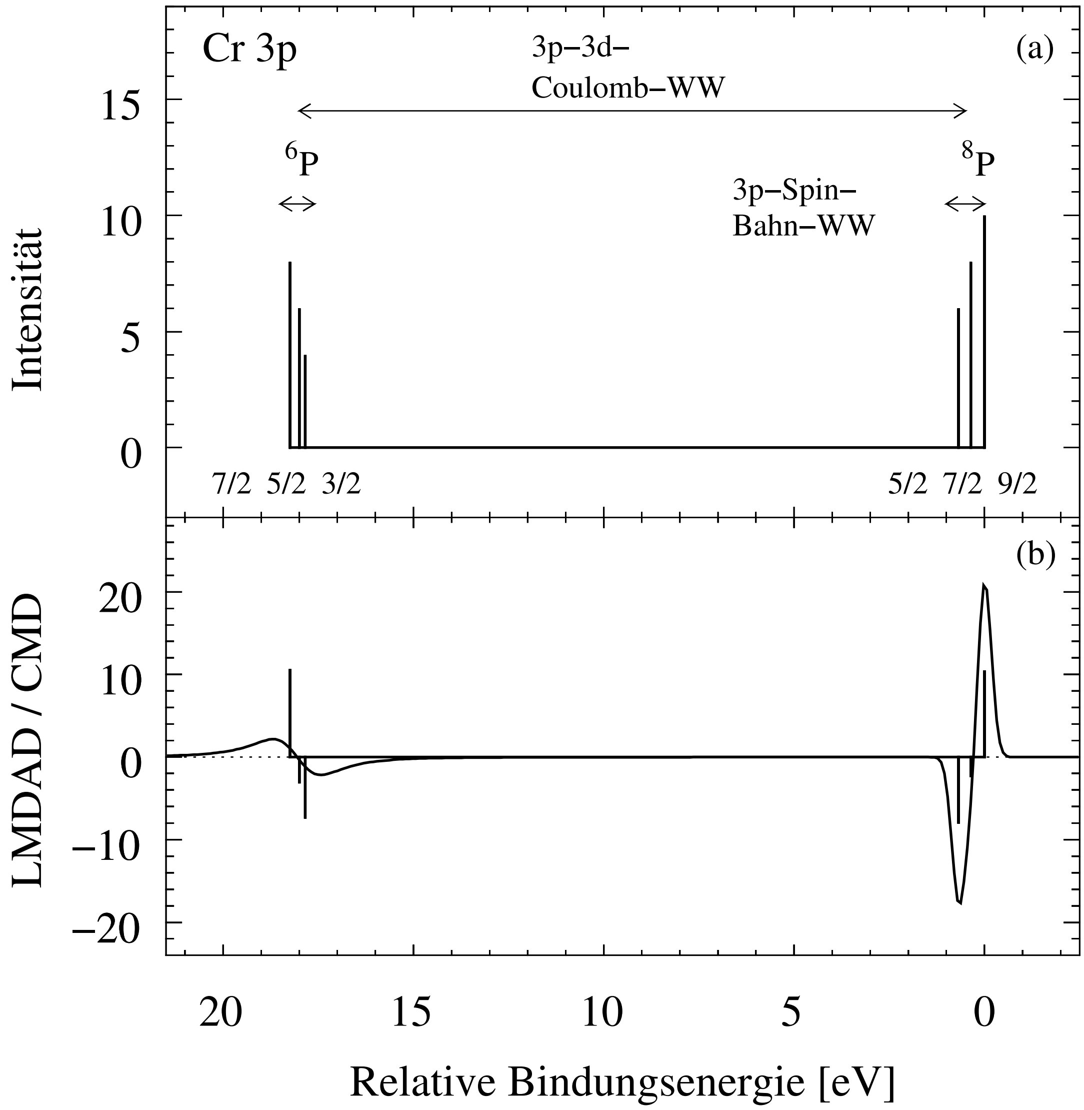

Abbildung 26: *Beschreibung des ionischen Endzustandes Cr^+ $3p^5$ $3d^5$ $4s$ in (a) und des magnetischen 3p-Dichroismus (LMDAD und CMD) in (b) (siehe Text).*

terung angenommen. Diese Verbreiterung kann auf den für die Linien des ^6P-Multipletts möglichen Zerfall über einen Super-Coster-Kronig-Prozeß, bei dem ein $3d$-Valenzelektron das $3p$-Loch auffüllt und ein $3d$-Elektron emittiert wird, zuückgeführt werden [6]. Der Zerfallsmechanismus ist für die Linien des ^8P-Multipletts nicht erlaubt. Hier wurde der Einfluß dieses Zerfalls berücksichtigt, indem die Linien des ^6P-Multipletts mit Lorentz-Profilen einer FWHM von 2 eV gefaltet wurden. Dieser Wert entspricht der für Mn berechneten Lebensdauerverbreiterung [95, 96]. Für Cr steht noch kein Wert zur Verfügung, er sollte aber eine ähnliche Größenordnung haben wie für Mn. Von experimenteller Seite ist die Unterdrückung der sogenannten Nieder-Spin-Komponente im $3p$-Photoelektronenspektreum freier Cr Atome (^6P) genauso verifiziert worden [6] wie für Mn [96] und Fe, Co und Ni [97, 98]. Aufgrund der starken Unterdrückung der Linien des ^6P-Multipletts war es nicht möglich, in den $3p$-Photoelektronenspektren freier Cr Atome im entsprechenden Bindungseenrgiebereich einen

Dichroismus zu messen [6].

Wie für Cr $2p$ kann man nun aufgrund der Ähnlichkleit des Dichroismus gebundener und freier Atome auch für Cr $3p$ den hier kurz erläuterten Mehr-Elektronen-Ansatz auf die Beschreibung dünner Schichten übertragen. Das $3p$-Photoelektronenspektrum gebundener $3d$-Metallatome und insbesondere das einer dünnen Cr Schicht [6] zeigt nur eine asymmetrische Linie. Zu höheren Bindungsenergien hin wird das Spektrum durch einen hohen Sekundärelektronen-Untergrund beeinflußt. Die Unterdrückung des ^6P-Multipletts im Spektrum freier Cr Atome legt es nahe anzunehmen, daß im Spektrum gebundener Atome lediglich das ^8P-Multiplett zu sehen ist. Wie für freie Atome wird das ^6P-Multiplett gebundener Cr Atome aufgrund einer Lebensdauerverbreiterung unterdrückt und zusätzlich im hohen Sekundärelektronen-Untergrund verborgen sein. Der magnetische Dirchroismus (LMDAD und CMD) sollte entsprechend das Muster des ^8P-Multipletts mit einer Nullstelle zeigen (Abbildung 26 (b)). Eine Unterdrückung der Nieder-Spin-Komponente aufgrund einer Lebensdauerverbreiterung wurde auch für die $3p$-Photoelektronenspektren von in verschiedenen Verbindungen gebundenen Cr, Mn und anderen $3d$-Metallatomen angenommen [73, 74].

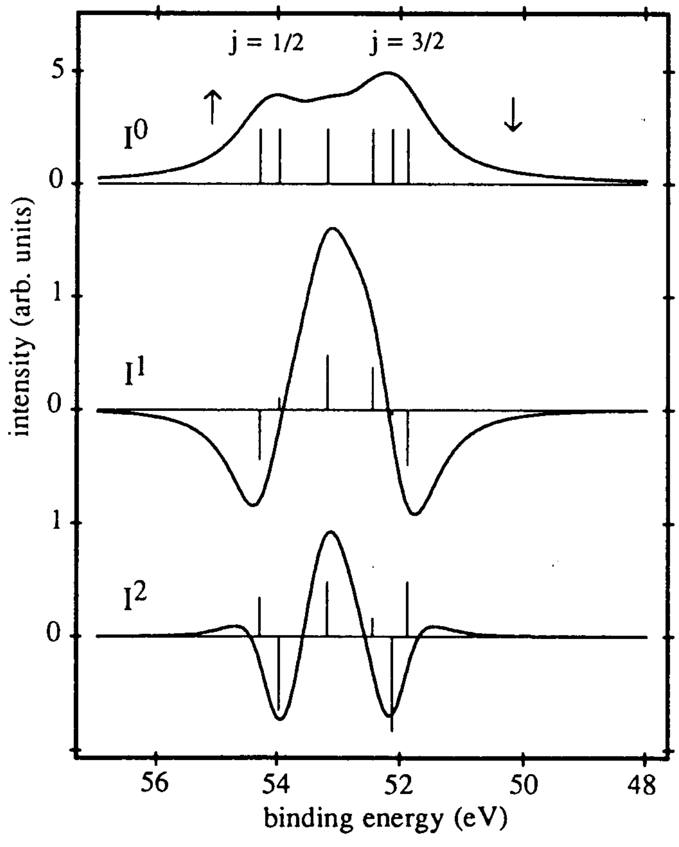

Abbildung 27: *Fe 3p-Photoelektronenspektrum (oben) und magnetischer Dichroismus (LMDAD und CMD, Mitte) im Ein-Elektronen-Modell (LD unten) (aus [77]).*

Das Ergebnis für den magnetsichen Dichroismus in den $3p$-Photoelektronenspektren gebundener $3d$-Metallatome mit dem oben dargestellten Mehr-Elektronen-Modell (eine Linie, die das Muster mit einer Nullstelle zeigt) steht in deutlichem Gegensatz zum Ergebnis des Ein-Elektronen-Modells, das für den magnetischen $3p$-Dichroismus ein Muster mit zwei Nullstellen vorhergesagt. Abbildung 27 zeigt die Vorhersagen des Ein-Elektronen-Modells für Fe $3p$ nach van der Laan *et al.* [77]. Bis auf die angegebenen Werte für die Bindungsenergien sind die Ergebnisse auf Cr $3p$ übertragbar. Bei der Beschreibung der $3p$-Spektren folgen die Autoren dem Ansatz, der für die $2p$-Spektren gemacht wurde (siehe vorangehender Abschnitt). Aufgrund der sehr viel kleineren Spin-Bahn-Wechselwirkung der $3p$-Elektronen liegen nach dem Ein-Elektronen-Modell die beiden Niveaus $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$ sehr nahe beieinander. Die Wechselwirkungen der $3p$- mit den spinpolarisierten $3d$-Valenzelektronen im Grundzustand (bei van der Laan *et al.* durch das Spin-Feld H_s gegeben) führen wieder zur Aufspaltung der beiden Niveaus in die sechs magnetischen Unterniveaus (Abbildung 27, oben).

Der magnetische Dichroismus zeigt im Ein-Elektronen-Modell als Überlagerung der beiden Muster der Niveaus $3p_{1/2}$ und $3p_{3/2}$ mit jeweils einer Nullstelle ein Muster mit zwei Nullstellen (Abbildung 27, Mitte). Daß diese Vorhersage jedoch nicht zum gemessenen $3p$-Dichroismus gebundener Fe Atome paßt, zeigt Abbildung 28 aus [77] deutlich. Im experimentellen ma-

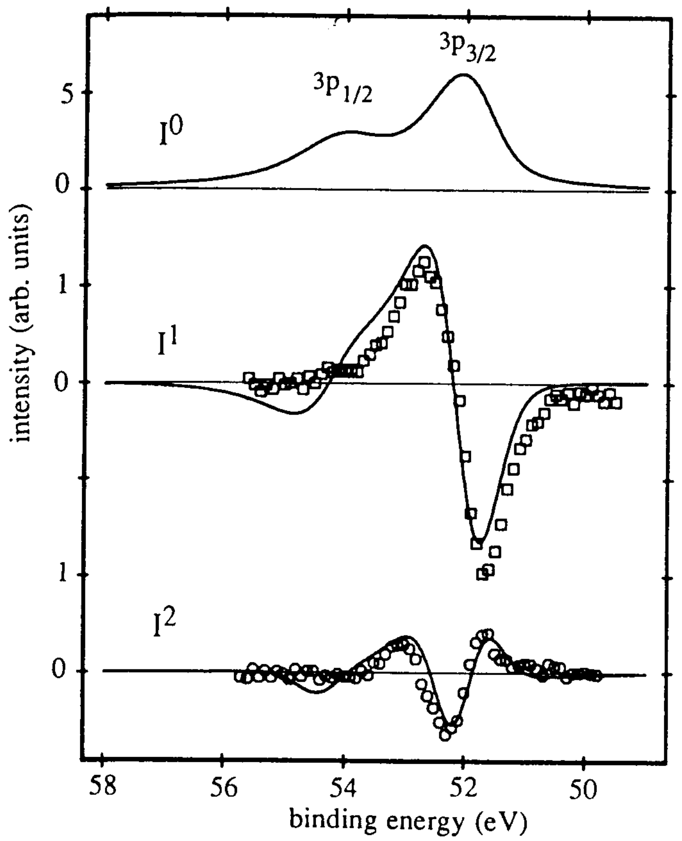

Abbildung 28: *Vergleich des 3p-Dichroismus im Ein-Elektronen-Modell mit experimentellen Ergebnisssen für Fe (LMDAD und CMD in der Mitte und LD unten)(aus [77]).*

gnetischen Dichroismus (Abbildung 28, Mitte) ist nur eine Nullstelle zu sehen. Obwohl die Zählrate entsprechender Spektren für Cr sehr viel kleiner ist, gibt es deutliche Hinweise darauf, daß auch der magnetische $3p$-Dichroismus gebundener Cr Atome nur einer Nullstelle aufweist [5, 6, 99], wie es auch schon für die freien Atome der Fall ist.

In den Abbildungen 27 und 28 sind jeweils unten zum LD proportionale Spektren gezeigt.

Auch für den LD sagt das Ein-Elektronen-Modell zuviele Nullstellen vorher (vergleiche [5, 6, 9]).

Im oben dargestellten Mehr-Elektronen-Ansatz (Abbildung 26) spielen die $3p$-$3d$-Coulomb-Wechselwirkungen im ionischen Endzustand eine entscheidende Rolle. Nur mit der Annahme einer drastischen Reduzierung bzw. der Vernachlässigung dieser Wechselwirkungen im Endzustand gebundener Atome wäre die Verwendung des Ein-Elektronen-Modells zu rechtfertigen. Diese Annahme erscheint auf der Grundlage der Ähnlichkeit der Spektren gebundener und freier Cr Atome für die Beschreibung der $3p$-Spektren genauso unplausibel wie für die Beschreibung der $2p$-Spektren (siehe vorangehender Abschnitt).

Zusätzlich muß man annehmen, daß die $3p$-Photoelektronenspektren genau wie die $2p$-Spektren gebundener $3d$-Metallatome durch Satellitenlinien beinflußt werden, wie sie in den Spektren freier Atome auftreten [5, 6, 96–98]. Dies spielt besonders im Hinblick auf die Auswertung von Summenregeln und die Ermittlung quantitativer Größen wie zum Beispiel dem magnetischen Moment der gebundenen Atome mit Hilfe des Dichroismus (zum Beispiel in [94, 99]) eine Rolle.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die $2p$-Photoionisation freier Cr Atome untersucht. Unpolarisierte sowie mit Hilfe von Laserstrahlung orientierte und ausgerichtete Cr Atome wurden weit oberhalb der niedrigsten Ionisationsschwelle mit linear polarisierter Undulatorstrahlung ionisiert. Das komplexe $2p$-Photoelektronenspektrum der unpolarisierten Cr Atome und die Untersuchung des Dichroismus in der Winkelverteilung der Photoelektronen der polarisierten Atome erlauben eine detailierte Beschreibung des Cr $2p$-Photoionisationsprozesses. Der Vergleich des magnetischen Dichroismus der freien Cr Atome und einer dünnen magnetisierten Cr Schicht ermöglicht eine aussagekräftige atomare Interpretation des Dichroismus der gebundenen Atome.

Das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum zeigt zwei durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung des $2p$-Loches getrennte Multipletts. Die Multiplett-Aufspaltung der ionischen Endzustände kann auf die Coulomb-Wechselwirkungen des $2p$-Loches mit den $3d$-Valenzelektronen zurückgeführt werden. Die jK-Kopplungsnäherung erlaubt eine Zuordnung der Endzustände. Satellitenlinien mit umgeklappten Spins der Valenzelektronen beeinflussen das Cr $2p$-Photoelektronenspektrum. Im niederenergetischen $2p_{3/2}$-Multiplett liegen Satelliten mit umgeklapptem $4s$-Spin. Umkopplungen in der $3d$-Schale führen zu Satelliten oberhalb der beiden Multipletts und beeinflussen insbesondere massiv die Linien im hochenergetischen Multiplett.

Der LMDAD in den $2p$-Photoelektronenspektren orientierter Cr Atome zeigt das charakteristische LMDAD-Muster mit einem Nulldurchgang. Der LD für ausgerichtete Atome zeigt entsprechend das LD-Muster mit zwei Nulldurchgängen. Diese Muster können im Rahmen eines aus der allgemeinen Theorie der Winkelverteilung von Photoelektronen aus polarisierten Atomen für die Innerschalenionisation hergeleiteten Modells erklärt werden. Mit diesem Modell können auch Summenregeln formuliert werden. Die Muster und Summenregeln gelten unabhängig von der Geometrie des verwendeten Aufbaus. Sie können auch für den CMD verwendet werden. Der starke Einfluß der Satellitenlinien im Cr $2p$-Photoelektronenspektrum, der sich insbesondere im LD sowie in einer Verletzung der Summenregeln bemerkbar macht, kann mit Hilfe einer Hartree-Fock (HF)-Rechnung sehr gut beschrieben werden.

Der LMDAD und der LD können als Funktion der Dipolamplituden und Phasen der auslaufenden ϵs- und ϵd-Kontinuumswellen formuliert werden. Dies ermöglicht eine Untersuchung der Dynamik des Cr $2p$-Photoionisationsprozesses (Drei-Parameter-Modell). Die zum Teil starken Abweichungen vom Drei-Parameter-Modell aufgrund der Satellitenlinien werden demonstriert.

Die große Ähnlichkeit des $2p$-LMDAD der freien orientierten Cr Atome und einer dünnen magnetisierten Cr Schicht stellt einen überzeugenden Beweis für die atomare Natur des Effektes dar. Atomare Multiplettaufspaltung und Satellitenanregungen haben einen entscheidenden Einfluß auf den $2p$-LMDAD der gebundenen Cr Atome. Dies legt nahe, daß der magnetische $2p$-Dichroismus gebundener $3d$-Metallatome durch Angabe der Elektronenkonfiguration für den Anfangs- und den ionischen Endzustand und mit Hilfe geeigneter Drehimpulskopplungsgrößen beschrieben werden kann. Eine ausführliche Untersuchung zeigt, daß die Verwendung von Ein-Elektronen-Modellen, in denen die intraatomaren Wechselwirkungen im ionischen Endzustand vernachlässigt werden, nicht gerechtfertigt ist. Durch den Vergleich der $2p$- und $3p$-Photoelektronenspektren freier und gebundener Cr Atome wird dies besonders deutlich.

Für die Zukunft wäre es interessant, das $2p$-Photoelektronenspektrum freier Cr Atome mit höherer Auflösung aufzunehmen und die zahlreichen von der HF-Rechnung vorhergesagten Satellitenlinien direkt nachzuweisen. Dazu müßte insbesondere die Auflösung des Monochromators gesteigert werden. Bei der hier maximal erreichten Auflösung mit einer experimentellen Gesamtbandbreite von 0,6 eV (FWHM) war der Monochromator mit 0,5 eV bei fast vollständig geschlossenem Spalt auflösungsbegrenzend. Neben der experimentellen Herausforderung könnte sich die hohe Lebensdauerverbreiterung der Cr $2p$-Lochzustände im Bereich von 0,3 eV als größtes Hindernis herausstellen.

Des weiteren wäre die Untersuchung laserpolarisierter freier Cr Atome mit Hilfe der Photoabsorptionsspektroskopie im Bereich der $2p \rightarrow 3d$-Anregungen sehr interessant. Neben der zu entwickelnden theoretischen Interpretation wäre ein Vergleich mit den entsprechenden zahlreichen XMCD (x-ray Magnetic Circular Dichroism)-Spektren magnetisierter $3d$-Metalloberflächen und Schichtsystemen sehr lohnenswert. Dabei wäre die Anregung der Cr $2p$-Resonanzen mit zirkular polarisierter Strahlung eine besondere Herausforderung.

Im Vergleich des $2p$-Dichroismus freier und gebundener Cr Atome wäre es sehr lohnend, den LD einer dünnen Cr Schicht zu messen, um zu sehen, ob dieser wie in den freien Atomen von starken Satellitenanregungen beeinflußt wird. Außerdem wäre es reizvoll freie Cr^+ Ionen mit der Konfiguration $2p^5\ 3d^5$ zu präparieren, um der Situation delokalisierter $4s$-Elektronen bei gebundenen Atomen näher zu kommen.

Die $2p$-Photoelektronenspektren von Cr und Mn weisen viele Gemeinsamkeiten auf. Die sich abzeichnenden Trends in der Interpretation (Kopplungsschema, Satelliten) könnten mit Hilfe der $2p$-Photoelektronenspektren der benachbarten $3d$-Metallatome Fe, Co und Ni bestätigt werden. Zur Untersuchung des Einflusses eines von Null verschiedenen Bahndrehimpulses im Grundzustand auf den $2p$-Dichroismus von $3d$-Metallatomen bietet sich Fe an. Kürzlich begonnene Messungen zum $3p$-Dichroismus laserpolarisierter Fe Atome sind in diesem Sinne sehr vielversprechend.

Als weitere Messung des Dichroismus in der Innerschalenionisation freier Atome würden sich die $3d$-Photoelektronenspektren laserpolarisierter Eu Atome anbieten, in denen nach dem hier dargestellten Modell die vorhergesagten Muster und Summenregeln auftauchen sollten. Eu besitzt im Grundzustand genau wie Cr einen Bahndrehimpuls von Null. Entsprechend dem oben gesagten zu Cr könnte man hier eine Untersuchung der Eu $2p$-Absorption mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung anschließen.

A Das Mn 2p-Photoelektronenspektrum

Abbildung 29 zeigt das 2p-Photoelektronenspektrum von atomarem Mn. Es wurde bei einer Photonenenergie von 716 eV aufgenommen (mit demselben Elektronenspektrometer auch am Meßplatz BW3, wie die Cr Spektren). Die kinetische Energie wurde mit Mn Augerlinien bekannter Energie korrigiert. Die Photonenenergie wurde mit Hilfe von Edelgas-Photoelektronenlinien bestimmt. Das Spektrum wurde bezüglich der Transmission des Elektronenspektrometers korrigiert. Im Gegensatz zu den Cr Spektren, bei denen eine Paßenergie von 300 eV verwendet wurde, wurde für das Mn Spektrum eine Paßenergie von 75 eV gewählt, bei der eine Korrektur des Spektrums nötig ist. Zusätzlich wurde ein linearer Untergrund abgezogen und das Spektrum geglättet.

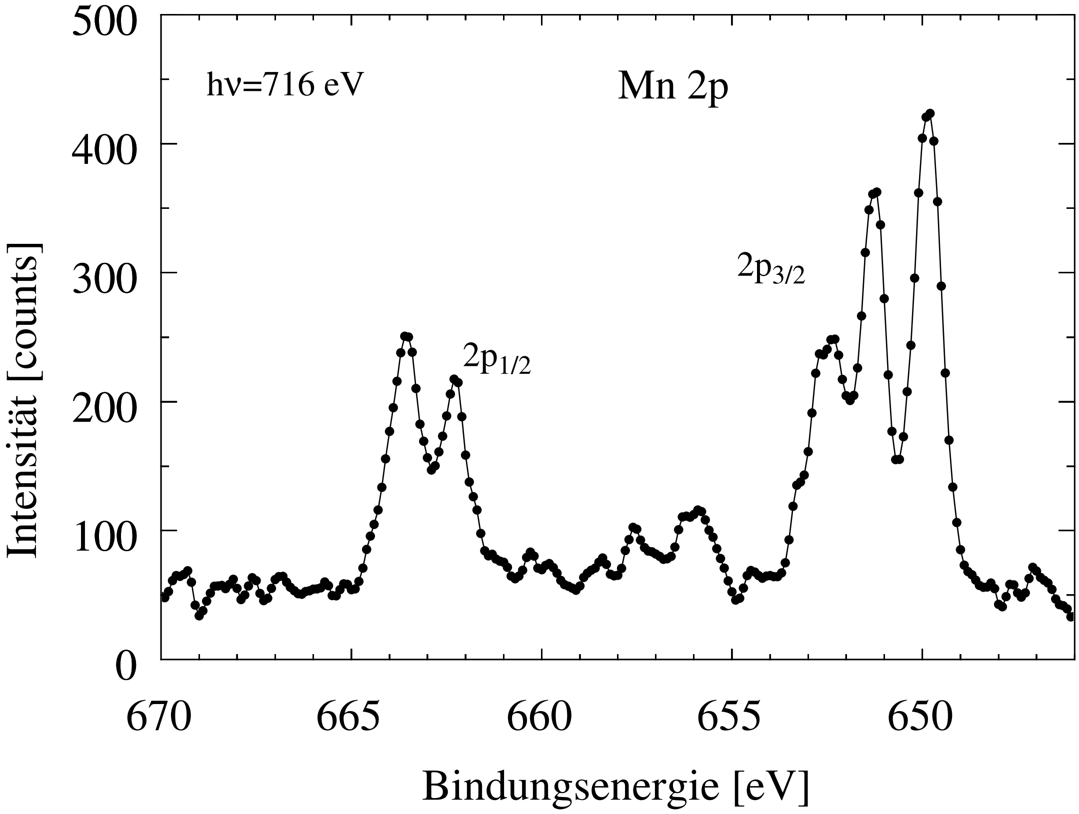

Abbildung 29: *2p-Photoelektronenspektrum von atomarem Mn, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 716 eV.*

Die Bindungsenergien der 2p-Photoelektronen von Mn sind um ca. 70 eV gößer als bei Cr. Vergleicht man aber Abbildung 29 mit Abbildung 7 (b), erkennt man, daß sich die 2p-Photoelektronenspektren von Mn und von Cr sehr stark ähneln. Das Mn Spektrum zeigt wie das Cr Spektrum im wesentlichen zwei mehr als 10 eV getrennte Multipletts, die sich jeweils über 3-4 eV erstrecken. Man kann auch für Mn annehmen, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung des 2p-Loches die größte Aufspaltung im Spektrum darstellt und die Multiplettaufspaltung durch die 2p-3d-Coulomb-Wechselwirkungen verursacht wird. Im Mn 2$p_{3/2}$-Multiplett sind mehr als zwei Linien deutlich getrennt. Dies kann als unmittelbare

Folge davon gewertet werden, daß im $2p$-Photoelektronenspektrum von Mn mit der Valenzelektronenkonfiguration $3d^5\ 4s^2$ im Gegensatz zu Cr Linien mit umgeklapptem $4s$-Spin nicht auftauchen und zu einer verbreiterten Struktur wie bei Cr führen können. Wie bei Cr tauchen zwischen den Multipletts Satellitenlinien auf, die auf Umkopplungen der $3d$-Schale hindeuten. Mit Abbildung 30 wird dies genauer untersucht.

In Abbildung 30 (a) ist das Mn $2p$-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 29 widergegeben. Auf die Balkendiagramme wird später eingegangen. Abbildung 30 (b) zeigt das Ergebnis einer Anpassung von Gauß-Profilen einer FWHM von 0,9 eV an das experimentelle Spektrum. Es wird deutlich, daß sich das $2p_{3/2}$-Multiplett aus vier und das $2p_{1/2}$-Multiplett aus zwei Linien zusammensetzt. Dies ist auch was man erwartet, wenn man die Drehimpulse von Mn^+ $2p^5(j_0 = 3/2, 1/2)\ 3d^5\ 4s^2(^6S)$ im jK-Kopplungsschema koppelt: Für das $2p_{3/2}$-Multiplett ergeben sich die ionischen Endzustände J_f =4, 3, 2 und 1 und für das $2p_{1/2}$-Multiplett J_f =2 und 3. In Tabelle 8 sind die durch die Anpassung ermittelten Bindungsenergien mit der Zuordnung nach der jK-Kopplung angegeben.

Die Anordnung der beiden Feinstrukturkomponenten des $2p_{1/2}$-Multipletts wurde wie bei Cr im Vergleich zum $2p_{3/2}$-Multiplett invertiert. Die in der letzten Spalte von Tabelle 8 angegebenen relativen Intensitäten entsprechen den statistischen Gewichten $(2J_f + 1)$ der Endzustände. Mit den Bindungsenergien aus der Anpassung und den Intensitäten entsprechend den statistischen Gewichten ergibt sich das in Abbildung 30 (c) dargestellte Balkendiagramm zur Beschreibung des Mn $2p$-Photoelektronenspektrums im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (siehe Abbildung 8 (b) für Cr). Für die relativen Intensitäten ergeben sich im Vergleich zu den aus der Anpassung experimentell ermittelten Werten (vorletzte Spalte) für die Feinstrukturkomponenten J_f =2 und 1 des $2p_{3/2}$-Multipetts und für das $2p_{1/2}$-Multiplett deutliche Abweichungen. Diese deuten wie bei Cr auf den Einfluß von Satellitenlinien mit umgekoppleter $3d$-Schale über Zustandsmischungen mit den Hauptlinien hin.

Das untere der beiden Balkendiagramme oberhalb des Spektrums in Abbildung 30 (a) bezieht sich auf das Z+1-Modell. Es sind ein Teil der Zustände von Fe^+ $3d^5\ 4s^2$ aufgetragen [36]. Die LS-Terme bezeichnen die Symmetrie der $3d$-Schale (^4G, ^4P, ^4D und ^2G, ^2F von rechts nach links). Die Energieniveaus sind relativ zum Grundzustand $3d^5$ (^6S) angegeben (der Grundzustand beider Balkendiagramme wurde an die Energie des Multiplettschwerpunktes, wie er sich aus der Anpassung ergibt, angepaßt). Wie bei Cr lassen sich mit dem Z+1-Modell die Satelliten zwischen den Mn $2p$-Multipletts Linien mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^4L umgekoppelter $3d$-Schale zuordnen (Tabelle 8). Sie können auch als Ursache für die Intensitätsabweicheungen der Feinstrukturkomponenten des $2p_{3/2}$-Multipletts betrachtet werden. Ob Zustände mit zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale die Linien im $2p_{1/2}$-Multiplett beeinflußen, kann mit dem Z+1-Modell nicht geklärt werden (die Zustände von Fe^+ reichen nicht bis an das $2p_{1/2}$-Multiplett heran und in [36] finden sich keine Zustände von Co^{2+} mit der erforderlichen Valenzelektronenkonfiguration). Dazu sind im oberen Balkendiagramm in Abbildung 30 (a) die möglichen LS-Terme der Konfiguration d^5 (beispielhaft hier die mit D-Symmetrie) aufgetragen (siehe Abbildung 9 für Cr). Man erkennt, daß auch bei Mn wie bei Cr zu erwarten ist, daß Zustände mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale im Energiebereich der Linien des $2p_{1/2}$-Multipletts liegen und dieses nachhaltig beeinflußen (siehe Intensitäten der Komponenten des $2p_{1/2}$-Multipletts). Zweifelsfrei bestätigt werden könnte dies mit Hilfe einer HF-Rechnung.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von P. S. Bagus *et al.* [50] bestätigt schon im

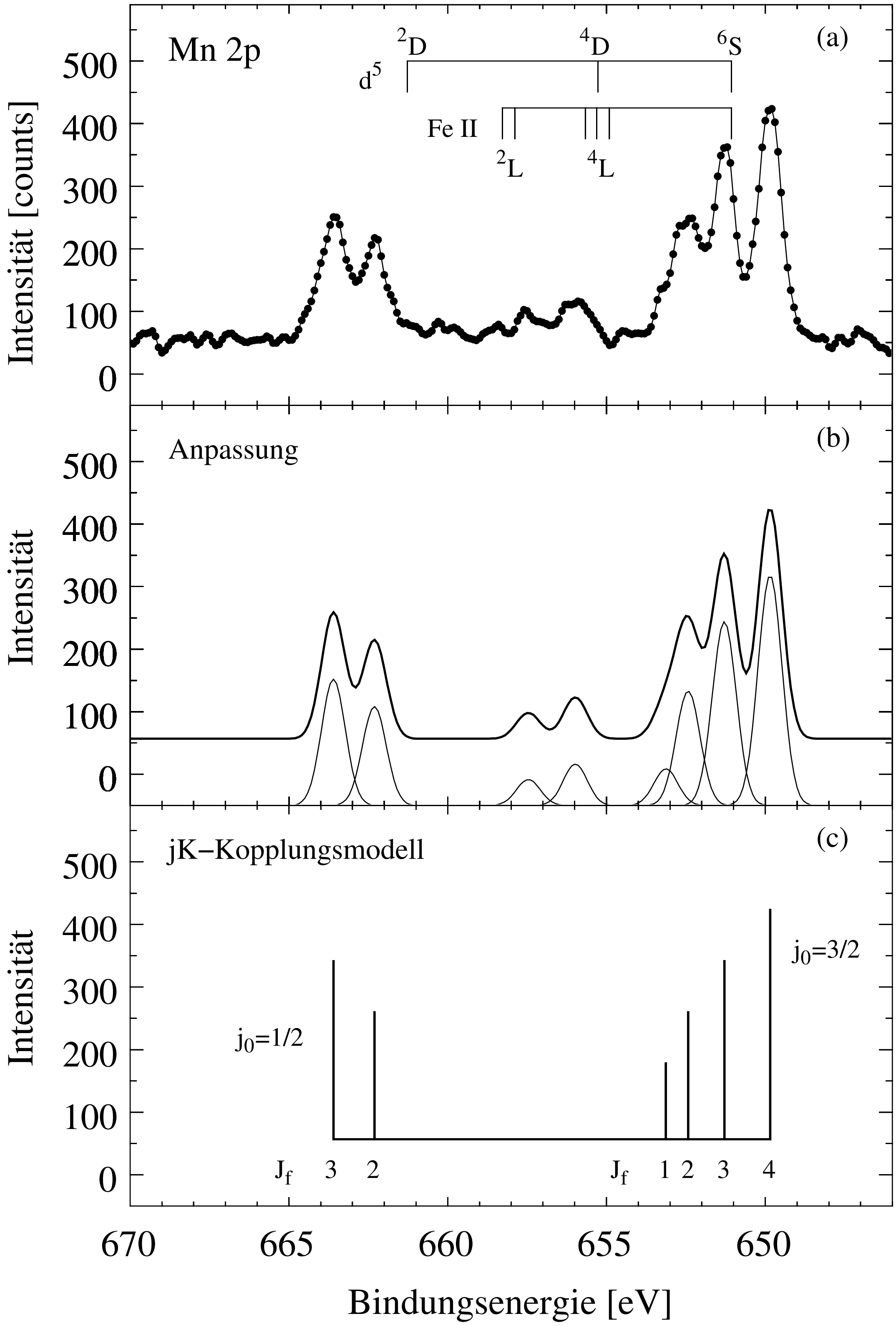

Abbildung 30: *(a) Mn 2p-Photoelektronenspektrum aus Abbildung 29 mit Balkendiagrammen zur Zuordnung der Satellitenstruktur (siehe Text). (b) Ergebnis einer Anpassung von Gauß-Profilen (FWHM 0,9 eV). (c) Balkendiagramm nach dem jK-Kopplungsmodell zur Zuordnung der Hauptlinien.*

Bindungsenergie [eV]	Zuordnung des Endzustandes			rel. Intensität	
Expt. ±0,5 eV	J_f	j_0	Valenzschalen	Expt.	jK
649,9	4	3/2	$3d^5(^6S)4s^2(^6S)$	9	9
651.3	3	3/2	$3d^5(^6S)4s^2(^6S)$	7,2	7
652,4	2	3/2	$3d^5(^6S)4s^2(^6S)$	4,5	5
653,1	1	3/2	$3d^5(^6S)4s^2(^6S)$	1,4	3
656,0		3/2	$3d^5(^4L)4s^2(^4L)$	1,6	
657,5		3/2	$3d^5(^4L)4s^2(^4L)$	1,0	
662,3	2	1/2	$3d^5(^6S)4s^2(^6S)$	3,9	5
663,6	3	1/2	$3d^5(^6S)4s^2(^6S)$	4,9	7

Tabelle 8: *Experimentell bestimmte Bindungsenergien (Anpassung siehe Abbildung 30 (b)) und Zuordnung der Linien nach dem jK-Kopplungsmodell (siehe Abbildung 30 und Text). Die experimentell bestimmten Intensitäten sind relativ zur Hauptlinine mit der niedrigsten Bindungsenergie angegeben. Deren Intensität wurde der Intensität nach dem jK-Kopplungsmodell (statistisches Gewicht $(2J_f+1)$) gleichgesetzt.*

wesentlichen die hier gezogenen Schlußfolgerungen. Bagus *et al.* berechneten $2p$- (und $3p$-) Photoelektronenspektren von Mn^{2+} Ionen im Dirac-Fock-Formalismus. Da die beiden $4s$-Elektronen kaum Einfluß auf die Innerschalenspektren haben, sollten die Ergebnisse von Bagus *et al.* mit den hier vorgestellten Spektren vergleichbar sein. Bagus *et al.* bestätigen zunächst die allgemeine Beschreibung des $2p$-Photoelektronenspektrums durch ein „gemischtes Kopplungsschema“ mit jj-Kopplung für das $2p$-Loch und LS-Kopplung für die Valenzelektronen. Die Autoren heben die Bedeutung des Einflusses von Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale hervor, die über Zusztandsmischungen mit den Hauptlinien zu einer Neuverteilung der Oszillatorstärke im Photoelektronenspektrum führen. Genau derselbe Ansatz wurde hier für die Interpretation sowohl der Mn als auch der Cr $2p$-Photoelektronenspektren gewählt. Man kann vermuten, daß er sich auf die $2p$-Photoelektronenspektren vieler Atome und Ionen der $3d$-Metallreihe übertragen läßt. Insbesondere spielen vermutlich die hier beispielhaft für Cr und Mn besprochenen Einflüsse von Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale auch eine Rolle in den $2p$-Photoelektronenspektren anderer $3d$-Metallatome und -ionen.

Bagus *et al.* berechnen die relativen Abstände der 4 Feinstrukturkomponenten des $2p_{3/2}$-Multipletts J_f =4, 3, 2, 1 zu 1,5 eV, 1,2 eV und 0,8 eV. Dies stimmt sehr gut mit den aus der Anpassung bestimmten Werten von 1,4 eV, 1,1 eV und 0,7 eV überein (Tabelle 8). Es ist zu beachten, daß die Unsicherheit in der experimentellen Bestimmung der relativen Bindungsenergien sehr viel kleiner ist als die Unsicherheit der absoluten Werte. Da das $2p_{3/2}$-Multiplett von Mn nicht von Linien mit umgeklapptem $4s$-Spin beeinflußt wird, lohnt es sich die relativen Abstände genauer zu untersuchen. Die experimentell bestimmten Werte mit 1,4 : 1,1 : 0,7 = 9 : 7,1 : 4,5 und die von Bagus *et al.* berechneten Abstände mit 9 : 7,2 : 4,8 entsprechen recht gut den Werten von $(2J_f+1)$, wobei J_f jeweils den Drehimpuls des ionischen Endzustandes der jeweils beiden Linien mit dem größeren Wert für J_f bezeichnet. Dies deutet darauf hin, daß es auch für die jK-Kopplung eine einfache Regel wie die Landésche Intervallregel für LS-Kopplung gibt.

Die von Bagus *et al.* berechneten Intensitäten im $2p_{3/2}$-Multiplett geben mit 9 : 6,6 : 4,0 : 1,9 genau wie die hier experimentell bestimmten Werte (Tabelle 8) die Unterdrückung der beiden Feinstrukturkomponenten J_f =2 und 1 wider. In Übereinstimmung mit den hier getroffenen Schlußfolgerungen wird dieser Effekt Zustandsmischungen mit den Satellitenlinien mit umgekoppelter $3d$-Schale zugeschrieben. Ebenso stimmen die Zuordnungen der Satelliten zwischen den Hauptlinien überein. Das $2p_{1/2}$-Multiplett wird von Bagus *et al.* nicht explizit besprochen. Die große Anzahl von Linien im berechneten Balkenspektrum (FIG. 2 in [50]) im entsprechenden Energiebereich deutet jedoch darauf hin, daß auch bei Mn, wie oben vermutet und bei Cr gezeigt, das $2p_{1/2}$-Multiplett sehr stark beeinflußt und gestört wird von Satellitenlinien mit $2p_{3/2}$-Loch und zu ^2L umgekoppelter $3d$-Schale. Die Zuordnung der Linien des $2p_{1/2}$-Multipletts in Tabelle 8 ist insofern als ein erster Ansatz zu verstehen. Auch die Untersuchung von Bagus *et al.* zeigt jedenfalls, daß allemein die Beschreibung von $2p$-Photoelektronenspektren von $3d$-Metallatomen bzw. Ionen mit $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ die Verhältnisse vermutlich viel zu stark vereinfacht.

Zum Abschluß muß noch bemerkt werden, daß insbesondere die Ergebnisse für die relativen Abstände und Intensitäten der Komponenten des $2p_{3/2}$-Multipletts von Mn^{2+} Ionen schon 1974 von Gupta und Sen [51] erzielt wurden. Die von diesen Autoren berehneten Werte zeigen nur unwesentliche Abweichungen zu denen von Bagus *et al.* .

B Dichroismus-Parameter für die Cr 2p-Photoionisation

B.1 $C_{k_0}(j_0, J_f)$, $b_{k_0 k k_\gamma}$ und $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ für das jK-Kopplungsmodell

In den folgenden Tabellen sind die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$, die $b_{k_0 k k_\gamma}$-Parameter und die Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ für die in Abschnitt 2.3 besprochenen Näherungen bzw. das in Abschnitt 3.1 in Kapitel 3 diskutierte jK-Kopplungsmodell (Näherungen siehe Seite 55) für die Cr 2p-Photoionisation angegeben.

j_0	1/2		3/2				
J_f	7/2	5/2	3/2	5/2	7/2	9/2	
C_0	8	6	4	6	8	10	$\times\sqrt{3}$
C_1	8	-8	-8	-7	0	15	$\times\frac{1}{\sqrt{2}}$
C_2	0	0	24	-9	-40	25	$\times\frac{1}{5\sqrt{2}}$

Tabelle 9: *Die Kopplungskoeffizienten $C_{k_0}(j_0, J_f)$ für Cr ($J_0 = 3$) für $k_0 = 0, 1$ und 2 berechnet nach Gleichung 31 für die sechs Feinstrukturkomponenten des jK-Kopplungsmodells.*

$k_0 k k_\gamma$	$b_{k_0 k k_\gamma}$	
000	$\frac{1}{3}$	$(D_s^2 + D_d^2)$
022	$-\frac{1}{3\sqrt{10}}$	$[D_d^2 - 2\sqrt{2}\; D_s D_d \cos(\Delta_s - \Delta_d)]$
122	$-\frac{i}{\sqrt{15}}$	$D_s D_d \sin(\Delta_s - \Delta_d)$
220	$-\frac{1}{3\sqrt{10}}$	$[D_d^2 - 2\sqrt{2}\; D_s D_d \cos(\Delta_s - \Delta_d)]$
202	$\frac{1}{30\sqrt{5}}$	$(D_d^2 + 10\; D_s^2)$
222	$\frac{1}{15\sqrt{14}}$	$[D_d^2 + 7\sqrt{2}\; D_s D_d \cos(\Delta_s - \Delta_d)]$
242	$\frac{3}{5}\sqrt{\frac{2}{35}}$	D_d^2

Tabelle 10: *Die Parameter $b_{k_0 k k_\gamma}$ für alle möglichen Zahlentripel ($k_0 k k_\gamma$) bis $k_0 = 2$ für p-Ionisation mit $l_0 = 1$ und $l = 0, 2(s, d)$, berechnet nach Gleichung 32.*

j_0	1/2		3/2				
J_f	7/2	5/2	3/2	5/2	7/2	9/2	
β_{000}	1	1	1	1	1	1	$\times\sqrt{3}$
β_{022}	1	1	1	1	1	1	$\times -\sqrt{\frac{3}{10}} \quad \frac{D_d^2-2\sqrt{2}\ \ D_sD_d\cos(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{122}	6	-8	-12	-7	0	9	$\times -\frac{i}{2\sqrt{30}} \quad \frac{D_sD_d\sin(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{220}	0	0	12	-3	-10	5	$\times -\frac{1}{20\sqrt{5}} \quad \frac{D_d^2-2\sqrt{2}\ \ D_sD_d\cos(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{202}	0	0	12	-3	-10	5	$\times\frac{1}{100\sqrt{10}} \quad \frac{D_d^2+10\ \ D_s^2}{D_s^2+D_d^2}$
β_{222}	0	0	12	-3	-10	5	$\times\frac{1}{100\sqrt{7}} \quad \frac{D_d^2+7\sqrt{2}\ \ D_sD_d\cos(\Delta_s-\Delta_d)}{D_s^2+D_d^2}$
β_{242}	0	0	12	-3	-10	5	$\times\frac{9}{50\sqrt{35}} \quad \frac{D_d^2}{D_s^2+D_d^2}$

Tabelle 11: *Die Asymmetrie-Parameter $\beta_{k_0kk_\gamma}$ für alle möglichen Zahlentripel (k_0kk_γ) bis $k_0 = 2$ für die Cr 2p-Photoionisation, berechnet nach Gleichung 33 mit den Werten aus den Tabellen 10 und 9.*

B.2 Dynamische Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ aus der HF-Rechnung

Abbildung 31 zeigt die dynamischen Parameter $B_{k_0kk_\gamma}$ für die Ordnung $k_0 = 1$ und Abbildung 32 für die Ordnung $k_0 = 2$. Sie wurden mit den Matrixelementen der HF-Rechnung $\langle\gamma_f J_f, \epsilon lj : J||D||\gamma_0 J_0\rangle$ mit Hilfe von Gleichung 9 berechnet [22].

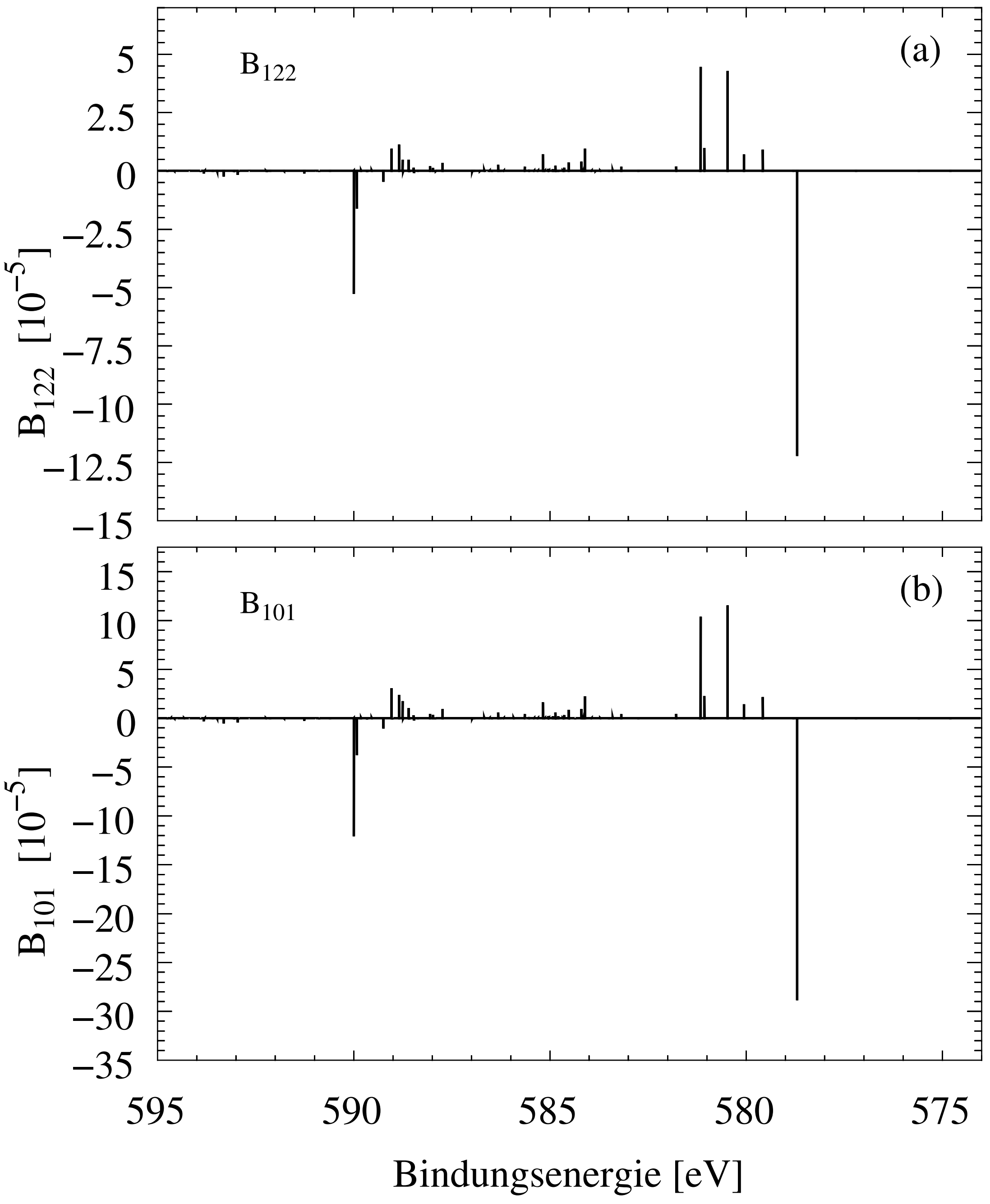

Abbildung 31: *Dynamische Parameter B_{122} und B_{101} für die Cr 2p-Photoionisation nach der HF-Rechnung (siehe Text) [22]. Der Parameter B_{122} bestimmt die Form der LMDAD-Kurve und B_{101} bestimmt die Form der CMD-Kurve (siehe Text).*

Die Ergebnisse für B_{122} wurden bereits in Abschnitt 3.2 in Abbildung 12 bei der Diskussion der Form der LMDAD-Kurve verwendet. Abbildung 31 zeigt die große Ähnlichkeit der beiden Dichroismus-Effekte LMDAD und CMD (Circular Magnetic Dichroism). Der Magnetische Zirkular-Dichroismus CMD ist als Differenz von mit zirkular polarisierter ionisierender Strahlung aufgenommenen Photoelektronespektren für entgegengesetzte Orientierungen der Probe definiert. Die enge Beziehung der beiden Effekte wurde mehrfach gezeigt [6, 8, 92, und Referenzen darin]. Der normierte CMD wird durch den Asymmetrie-Parameter β_{101} bestimmt ([6], siehe auch [20], Gleichung (23)). Die Form der CMD-Kurve ist damit durch B_{101} gegeben. Es ist zu beachten, daß in den Parametern $B_{k_0kk_\gamma}$ mit den komplexen Matrixelemtenen der HF-Rechnung die Dipolamplituden und Phasendifferenzen enthalten sind. Im Rahmen der Näherungen für die Innerschalenionisation (Seite 51) oder im Rahmen des jK-Kopplungsmodells (Seite 55) faktorisieren die B_{101} (Gleichung 30) und die Form der CMD-Kurve ist wie die der LMDAD-Kurve unabhängig von der Dynamik des Photoionisationsprozesses (und von der experimentellen Geometrie) durch die Kopplungskoeffizienten C_1 in Tabelle 9 in Anhang B.1 gegeben:

$$CMD \propto C_1(j_0, J_f) \tag{92}$$

Die Ergebnisse für B_{242} wurden bereits in Abschnitt 3.2 in Abbildung 13 bei der Diskussion der Form der LD-Kurve verwendet. An Abbildung 32 ist auffällig, daß alle B_{2kk_γ}-Parameter bis auf B_{222} eine sehr ähnliche Form haben und insbesondere das charakteristische LD-Muster mit zwei Nulldurchgängen in den $2p_{3/2}$-Linien bei 580 eV zeigen. Die drastische Abweichung von B_{222} von diesem Muster kann damit erklärt werden, daß einzig in β_{222} und damit auch in B_{222} der Interferenzterm mit dem cos der Phasendifferenz sehr groß ist (siehe Tabelle 11 in Anhang B.1). Phasenverschiebungen aufgrund der Zustandsmischungen [30], wie sie in Abschnitt 3.1 schon besprochen wurden, würden sich bei diesem Parameter besonders deutlich bemerkbar machen. Dies sieht man auch an der Unsicherheit von $\pm 0,005$ für β_{222} bei einem Wert von 0,004 (Abschnitt 3.3). Der cos variiert bei der angenommenen Phasendifferenz von $\Delta_s - \Delta_d = -63°$ schon um $\pm 20\%$ bei einer Variation der Phasendifferenz von $\pm 5°$. Es bleibt zu bemerken, daß die Parameter B_{122} und B_{101} für alle Linien sehr ähnlich aussehen, obwohl auch in B_{122} im Gegensatz zu B_{101} die Phasendifferenz eingeht. Dies ist damit zu erklären, daß der sin im Gegensatz zum cos bei $-63°$ nicht sehr stark variiert und sich damit Phasenverschiebungen nicht so deutlichen sein sollten wie bei B_{222}.

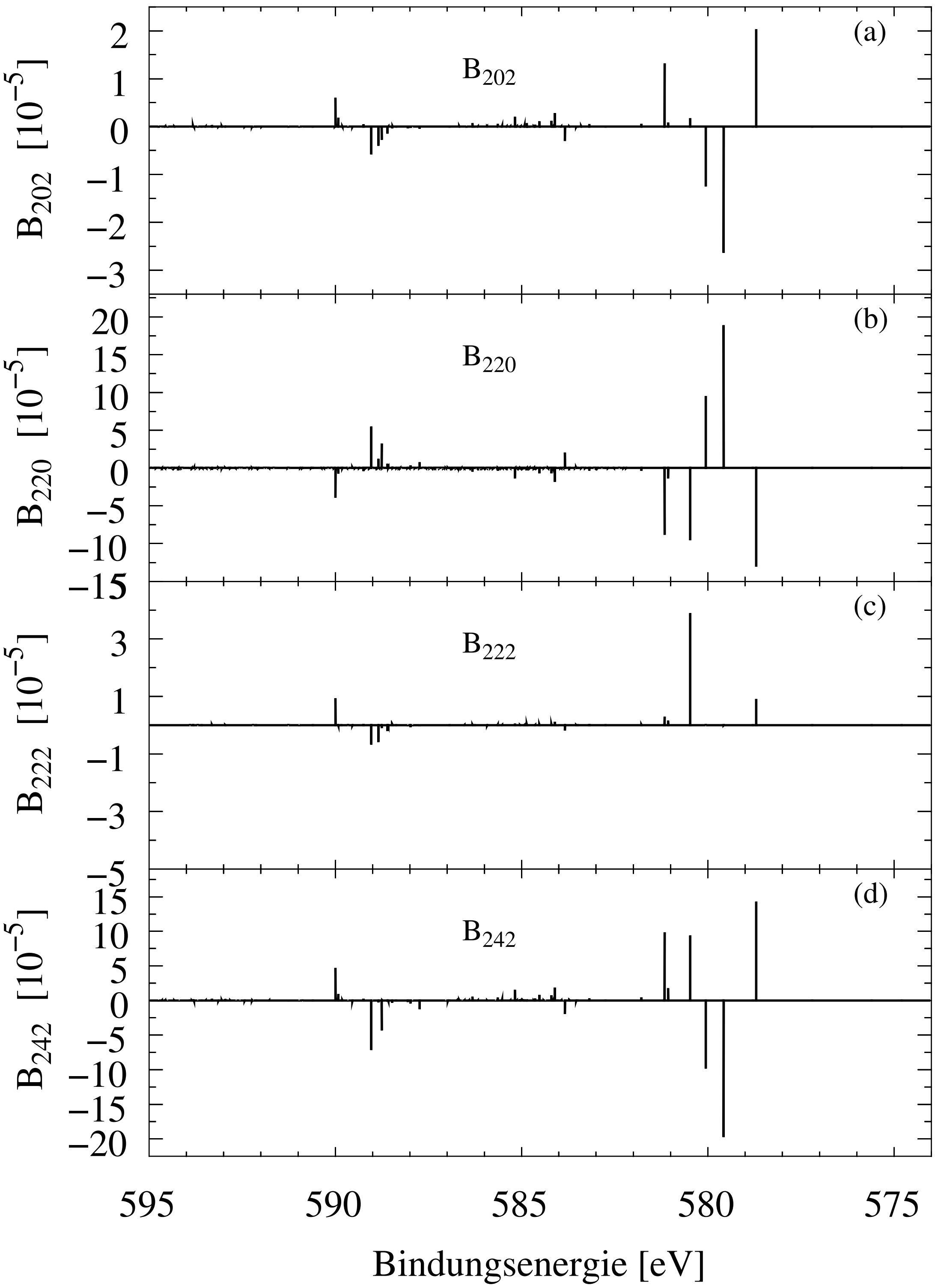

Abbildung 32: *Dynamische Parameter $B_{k_0 k k_\gamma}$ der Ordnung $k_0 = 2$ für die Cr 2p-Photoionisation nach der HF-Rechnung (siehe Text) [22].*

C Geometriefaktoren

Die im folgenden aufgeführten Geometreifaktoren $F_{k_0kk_\gamma}$ wurden nach [20] für die in Abbildung 6 angegebene Geometrie für alle möglichen Zahlentripel (k_0kk_γ) bis zur Ordnung $k_0 = 6$ berechnet. In allen Fällen wurde vollständig linear polarisierte ionisierende Strahlung angenommen. In den Berechnungen wurde immer gemäß dem experimentellen Aufbau $\theta_e = 90°$ eingesetzt. Außerdem gilt immer $\varphi_e = 180° - 54,7°$ (siehe Abbildung 6). Die Geometriefaktoren für zirkular und linear polarisierte Laserstrahlung sind getrennt aufgeführt. Die Faktoren F_{000} und F_{022} sind allerdings unabhängig von den Winkeln θ_a und φ_a und damit insbesondere für zirkular und linear polarisierte Strahlung gleich. Sie sind daher in den Tabellen nicht enthalten:

$$F_{000} = \frac{1}{\sqrt{3}}\,, \quad F_{022} = -\tfrac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}(1 + 3\cos 2\varphi_e). \tag{93}$$

In Tabelle 12 sind die Geometriefaktoren für zirkular polarisierte Laserstrahlung mit ungeradem k_0 und in Tabelle 13 mit $k_0 = 2$ aufgelistet. Bei den Werten für F_{122}, F_{322} und F_{342} ist zu beachten, daß sie ein anderes Vorzeichen besitzen als in [20], wobei es sich dort um einen Druckfehler handelt. Die Geometriefaktoren für linear polarisierte Laserstrahlung haben die

k_0kk_γ	122	322	342	542	562	
$F_{k_0kk_\gamma}$	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{4}$	$\frac{\sqrt{35}}{8}$	$\times\frac{i\sqrt{15}}{2}\sin 2\varphi_e$

Tabelle 12: *Geometriefaktoren (mit ungeradem k_0) für zirkular polarisierte Laserstrahlung mit negativer Helizität. Die Faktoren wurden berechnet nach [20] mit den Winkeln $\varphi_a = 90°$ und $\theta_a = 0°$ (siehe Abbildung 6).*

k_0kk_γ	220	202	222	242
$F_{k_0kk_\gamma}$	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}$	$\frac{5}{2\sqrt{21}}(1 - 3\cos 2\varphi_e)$	$\frac{\sqrt{15}}{8\sqrt{7}}(3 + 5\cos 2\varphi_e)$

Tabelle 13: *Geometriefaktoren für zirkular polarisierte Laserstrahlung (mit $k_0 = 2$). Die Faktoren wurden berechnet nach [20] mit $\varphi_a = 90°$. Sie sind gleich für $\theta_a = 0°$ (negative Helizität) und $\theta_a = 180°$ (positive Helizität) (siehe Abbildung 6).*

folgende Form:

$$\begin{aligned} F_{k_0kk_\gamma} \;=\; & K_1\,[\; K_2 + K_3\cos(2\varphi_e) + K_4\cos(2\varphi_a) + K_5\cos(2\varphi_a - 2\varphi_e) \;+ \\ & + K_6\cos(4\varphi_a - 4\varphi_e) + K_7\cos(6\varphi_a - 6\varphi_e) + K_8\cos(2\varphi_a - 4\varphi_e) \;+ \\ & + K_9\cos(4\varphi_a - 2\varphi_e) + K_{10}\cos(4\varphi_a - 6\varphi_e) + K_{11}\cos(6\varphi_a - 4\varphi_e) \;+ \\ & + K_{12}\cos(6\varphi_a - 8\varphi_e)\;] \end{aligned} \tag{94}$$

Die Werte für $K_1 - K_{12}$ sind in der folgenden Tabelle 14 angegeben.

$k_0 k k_\gamma$	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_{11}	K_{12}
220	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{3}}$	1			3							
202	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{6}}$	1		3								
222	$\frac{5}{4\sqrt{21}}$	-1	3	3	3							
242	$-\frac{\sqrt{15}}{32\sqrt{7}}$	6	10	3	10			35				
440	$\frac{\sqrt{3}}{64}$	9			20	35						
422	$-\frac{\sqrt{15}}{32\sqrt{7}}$	6	3	10	10				35			
442	$\frac{5\sqrt{3}}{32\sqrt{154}}$	-9	27	27	-8	49		21	21			
462	$-\frac{5\sqrt{3}}{256\sqrt{22}}$	30	42	20	56	42		84	7	231		
660	$\frac{\sqrt{13}}{512\sqrt{3}}$	50			105	126	231					
642	$-\frac{5\sqrt{3}}{256\sqrt{22}}$	30	20	42	56	42		7	84		231	
662	$\frac{\sqrt{91}}{512\sqrt{33}}$	-50	150	150	-75	18	363	135	135	99	99	
682	$-\frac{\sqrt{7}}{4096\sqrt{6}}$	700	900	525	1350	1188	858	1485	270	2574	99	6435

Tabelle 14: *Werte für $K_1 - K_{12}$. Die Geometriefaktoren für linear polarisierte Laserstrahlung ergeben sich damit nach Gleichung 94. Die Faktoren wurden berechnet nach [20] mit dem Winkel $\theta_a = 90°$ (siehe Abbildung 6). Nicht ausgefüllte Plätze in der Tabelle enthalten eine 0, die der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden.*

Literatur

[1] H. Zabel, *Magnetism of chromium at surfaces, at interfaces and in thin films*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9303 (1999).

[2] D. Knabben, Th. Koop, H. A. Dürr, F. U. Hillebrecht, and G. van der Laan, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **86**, 201 (1997).

[3] F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, H. B. Rose, W. G. Park, E. Kisker, and N. A. Cherepkov, Phys. Rev. B **53**, 12 182 (1996).

[4] L. Baumgarten, C. M. Schneider, H. Petersen, F. Schäfers, J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **65**, 492 (1990).

[5] A. von dem Borne, T. Dohrmann, A. Verweyen, B. Sonntag, K, Godehusen, P. Zimmermann, Phys. Rev. Lett. **78**, 4019 (1997).

[6] A. von dem Borne, *Magnetischer Dichroismus in der 3p-Photoioisation Laser-Polarisierter Cr-Atome*, Dissertation, Universität Hamburg, 1997.

[7] A. Verweyen, Ph. Wernet, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **101-103**, 179 (1999).

[8] A. Verweyen, *Kombinierte Experimente zum XUV-Dichroismus polarisierter Metallatome*, Dissertation, Universität Hamburg, 1998.

[9] A. Verweyen, A. N. Grum-Grzhimailo and N. M. Kabachnik, Phys. Rev. A **60**, 2076 (1999).

[10] K. Godehusen, *Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Europium-Atome - Ein vollständiges Experiment*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1998.

[11] Ph. Wernet, *Bestimmung der 2p-Ionisationsschwellen atomaren Ca mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997.

[12] W. Benten, *Höchstauflösende Elektronenspektroskopie an Übergangsmetallen nach Innerschalenanregung mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1997.

[13] S. Baier, *Winkelverteilung von Photoelektronen aus laserausgerichteten Natrium-Atomen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1993.

[14] M. Wedowski, *Photoionisationsexperimente mit laserangeregten ausgerichteten Calcium-Atomen*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1996.

[15] Th. Dohrmann, *Photoelektronenspektroskopie ans ausgerichteten Cr-Atomen im Bereich der 3p-Anregungen*, Dissertation, Universität Hamburg, 1995.

[16] S. Brühl, *Fluoreszenzspektroskopie an atomarem Xenon im vakuumultravioletten Spektralbereich*, Dissertation, Universität Hamburg, 1996.

[17] G. Prümper, *Vollständige Experimente zur atomaren Photoionisation mittels polarisierter Targets*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1999.

[18] B. Zimmermann, *Vollständige Experimente in der atomaren und molekularen Photoionisation*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000.

[19] U. Arp, *Absorptionsspektroskopie an Atomen der Metalle Ca, Cr, Mn und Cu*, Dissertation, Universität Hamburg, 1993.

[20] S. Baier, A. N. Grum-Grzhimailo and N. M. Kabachnik, J. Phys. B **27**, 3363 (1994).

[21] N. M. Kabachnik und A. N. Grum-Grzhimailo, Unveröffentlichte Rechnungen (1999).

[22] M. Martins, Unveröffentlichte Rechnungen, 2000.

[23] M. Martins, Persönliche Mitteilung, 2000.

[24] A. Verweyen, Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, M. Martins, K. Godehusen and P. Zimmermann, J. Phys. B **32**, 4079 (1999).

[25] M. Wedowski, K. Godehusen, F. Weisbarth, P. Zimmermann, M. Martins, Th. Dohrmann, A. von dem Borne, B. Sonntag and A. N. Grum-Grzhimailo, Phys. Rev. A **55**, 1922 (1997).

[26] R. D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra* (University of California Press, 1981).

[27] I. I. Sobelman, *Introduction to the Theory of Atomic Spectra* (Pergamon Press, 1972).

[28] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev and V. K. Khersonskii, *Ouantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).

[29] A. F. Starace, *Theory of Atomic Photoionization*, in *Handbuch der Physik*, Bd. 31, Ed. W. Mehlhorn (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

[30] V. Schmidt, *Electron Spectrometry of Atoms using Synchrotron Radiation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

[31] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen* (Teubner, Stuttgart, 1992).

[32] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules* (Longman Scientific & Technical, Essex, 1983).

[33] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications* (Plenum Press, New York, 1981).

[34] M. Born and E. Wolf, *Principels of Optics*, 6th ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1980).

[35] W. L. Wiese and G. A. Martin, *Wavwlengths and transition probabilities for atoms and atomic ions*, PartII. (NSRDR-NBS, Washington D.C., 1980).

[36] J. Sugar and C. Corliss, J. Phys. Chem. Ref. Data **14**, 115 (1985).

[37] C. W. Nielson and G. F. Koster, The Massachusetts Institute of Technology, 1963.

[38] U. Becker, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **96**, 105 (1998).

[39] B. Krässig, M. Jung, D. S. Gemmell, E. P. Kanter, T. LeBrun, S. H. Southworth and L. Young, Phys. Rev. Lett. **75**, 4736 (1995).

[40] R. Wehlitz, B. Langer, N. Berrah, S. B. Whitfield, J. Viefhaus and U. Becker, J. Phys. B **26**, L783 (1993).

[41] U. Arp, K. Iemura, G. Kutluk, T. Nagata, S. Yagi and A. Yagishita, J. Phys. B **28**, 225 (1995).

[42] M. O. Krause and J. H. Oliver, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 329 (1979).

[43] G. van der Laan and I. W. Kirkman, J. Phys. Condens. Matter **4**, 4189 (1992).

[44] L. O. Werme, T. Bergmark and K. Siegbahn, Physica Scripta **6**, 141 (1972).

[45] J. Pflüger and P. Gürtler, *Insertion devices for DORIS III*, Technischer Bericht89-02, DESY SR, 1989.

[46] O. Björneholm, F. Federmann, C. Larsson, U. Hahn, A. Rieck, S. Kakar, T. Möller, A. Beutler, F. Fössing, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1732 (1995).

[47] K. J. Ross, B. Sonntag, Rev. Sci. Instrum. **66**, 4409 (1995).

[48] N. Martensson. P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, B. Wannberg, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994).

[49] J. Jauhiainen, A. Ausmees, A. Kivimäki, S. J. Osborne, A. Naves de Brito, S. Aksela, S. Svensson, H. Aksela, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **69**, 181 (1994).

[50] P. S. Bagus, R. Broer, W. A. de Jong, W. C. Nieuwpoort, F. Parmigiani, L. Sangaletti, Phys. Rev. Lett. **84**, 2259 (2000).

[51] R. P. Gupta, S. K. Sen, Phys. Rev. B **10**, 71 (1974).

[52] H. Lörch, J. M. Bizau, N. Scherer, S. Diehl, D. Cubaynes, O. Zerouni, F. J. Wuilleumier, V. Schmidt, W. R. Johnson, J. Phys. B **32**, 2215 (1999).

[53] G. Prümper, B. Zimmermann, O. Plotzke, U. Becker, H. Kleinpoppen, Europhys. Lett. **38**, 19 (1997).

[54] A. Burgess, Proc. Phys. Soc. **81**, 442 (1963).

[55] S. M. Goldberg, C. S. Fadley, S. Kono, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **21**, 285 (1981).

[56] G. van der Laan, Phys. Rev. B **55**, 3656 (1997).

[57] C. Bethke, F. U. Hillebrecht, Persönliche Mitteilung, 1999.

[58] R. Schellenberg, E. Kisker, A. Fanelsa, F. U. Hillebrecht, J. G. Menchero, A. P. Kaduwela, C. S. Fadley, and M. A. Van Hove, Phys. Rev. B **57**, 14 310 (1998).

[59] X. Gao, M. Salvietti, W. Kuch, C. M. Schneider, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **58**, 15 426 (1998).

[60] S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys. C **3**, 285 (1970).

[61] D. Venus, W. Kuch, A. Dittschar, M. Zharnikov, C. M. Schneider, J. Kirschner, Phys. Rev. B **52**, 6174 (1995).

[62] H. A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, and N. B. Brookes, Phys. Rev. B **56**, 8156 (1997).

[63] U. Arp, F. Federmann, E. Källne, B. Sonntag, and S. L. Sorensen, J. Phys. B **25**, 3747 (1992).

[64] J. T. Lau, A. Achleitner, W. Wurth, Chem. Phys. Lett. **317**, 269 (2000).

[65] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, F. U. Hillebrecht, Phys. Rev. B **59**, R701 (1999).

[66] C. Bethke, N. Weber, F. U. Hillebrecht, ESRF Newsletter (October 1999).

[67] G. Ganteför, W. Eberhardt, Phys. Rev. Lett. **76**, 4975 (1996).

[68] P. Schieffer, C. Krembel, M.-C. Hanf, G. Gewinner, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **104**, 127 (1999).

[69] O. Rader, E. Vescovo, M. Wuttig, D. D. Sarma, S. Blügel, F. J. Himpsel, A. Kimura, K. S. An, T. Mizokawa, A. Fujimori, C. Carbone, Europhys. Lett. **39**, 429 (1997).

[70] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. Fink, W. Speier, and J. C. Fuggle, Phys. Rev. B **32**, 4905 (1985).

[71] J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, B. Scheerer, W. Speier, F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, J. Zaanen, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **32**, 4899 (1985).

[72] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **42**, 5459 (1990).

[73] T. Uozumi, K. Okada, A. Kotani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **78**, 103 (1996).

[74] M. Taguchi, T. Uozumi, and A. Kotani, J. Phys. Soc. Japan **66**, 247 (1997).

[75] H. Ebert, L. Baumgarten, C. M. Schneider, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **44**, 4406 (1991).

[76] N. A. Cherepkov, Phys. Rev. B **50**, 13 813 (1994), N. A. Cherepkov and V. V. Kuznetsov, J. Phys. Condens. Matter **8**, 4971 (1996).

[77] G. van der Laan, Phys. Rev. B **51**, 240 (1995).

[78] D.-J. Huang, D. M. Riffe, J. L. Erskine, Phys. Rev. B **51**, 15 170 (1995).

[79] J. G. Menchero, Phys. Rev B **57**, 993 (1998).

[80] J. Henk, M. N. Niklasson, B. Johansson, Phys. Rev. B **59**, 13 986 (1999).

[81] A. Chassé, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6475 (1999).

[82] J. Bansmann, L. Lu, K. H. Meiwes-Broer, T. Schlathölter, J. Braun, Phys. Rev. B **60**, 13 860 (1999).

[83] H. Ebert, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 9111 (1989).

[84] B. T. Thole and G. van der Laan, Phys. Rev B **44**, 12 424 (1991).

[85] B. T. Thole and G. van der Laan, Phys. Rev B **50**, 11 474 (1994).

[86] G. Rossi, G. Panaccione, F. Sirotti, S. Lizzit, A. Baraldi, G. Paolucci, Phys. Rev. B **55**, 11 488 (1997).

[87] S. H. Baker, K. W. Edmonds, A. M. Keen, S. C. Thornton, C. Norris, C. Binns, Phys. Rev. B **61**, 5026 (2000).

[88] C. M. Schneider, D. Venus, J. Kirschner, Phys. Rev. B **45**, 5041 (1992).

[89] D. Venus, L. Baumgarten, C. M. Schneider, C. Boeglin, J. Kirschner, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 1239 (1993).

[90] H. A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, N. B. Brookes, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **93**, 233 (1998), H. A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, N. B. Brookes, Europhys. Lett. **40**, 171 (1997).

[91] G. van der Laan, S. S. Dhesi, E. Dudzik, J. Minar, H. Ebert, J. Phys.: Condens. Matter **12**, L275 (2000).

[92] F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, H. B. Rose, M. Finazzi, L. Braicovich, Phys. Rev. B **51**, 9333 (1995).

[93] J. G. Tobin, K. W. Goodman, F. O. Schumann, R. F. Willis, J. B. Kortright, J. D. Denlinger, E. Rotenberg, A. Warwick, N. V. Smith, Surface Science **395**, L227 (1998).

[94] M. Liberati, G. Panaccione, F. Sirotti, P. Prieto, G. Rossi, Phys. Rev. B **59**, 4201 (1999).

[95] J. E. Hansen, Unveröffentlichte Rechnungen, 1999.

[96] M. Talkenberg, *Photoelektronenspektroskopie an freien Mn Atomen im Bereich der 3p- und 4s-Anregungen*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1999.

[97] K. Tiedtke *Ektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung an freien* 3*d-Metallatomen - Multiplett- und Lebensdauer-Effekte bei der* 3*p-Ionisation*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000.

[98] K. Tiedtke, Ch. Gerth, B. Kanngießer, B. Obst, P. Zimmermann, M. Martins, A. Tutay, Phys. Rev. A **60**, 3008 (1999).

[99] G. Panaccione, F. Sirotti, E. Narducci, G. Rossi, Phys. Rev. B **55**, 389 (1997).

Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 1997 bis 2000 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB beim Deutschen Elektronensynchrotron DESY.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sonntag für die in jeder Hinsicht gute Betreuung, die sich in einer außergewöhnlich engagierten Unterstützung, vielen hilfreichen Diskussionen, großem persönlichen Einsatz und nicht zuletzt in der Gelegenheit zu selbständiger Arbeit äußerte.

Sehr herzlich bedanke ich mich weiterhin bei

Joachim Schulz und Dr. Andreas Verweyen für den großen Einsatz bei den Meßzeiten und die gute Zusammenarbeit,

ihnen und Dr. Min Kyu Lee, Marc Talkenberg, Pieter Glatzel und Dr. Andreas von dem Borne für die hervorragende Atmosphäre in der Arbeitsgruppe,

Prof. Dr. Peter Zimmermann und Dr. Kai Godehusen von der TU Berlin für die freundschaftliche Zusammenarbeit und den großen Einsatz währed der Meßzeiten sowie allen anderen Mitgliedern des Lab PZ für das gute Verhältnis,

Prof. Dr. Nikolai Kabachnik und Prof. Dr. Alexei Grum-Grzhimailo von der Universität Moskau für die wichtigen Beiträge zur theoretischen Beschreibung des Dichroismus und außerordentlich hilfreichen Diskussionen,

Dr. Michael Martins von der FU Berlin für seinen aufopferungsvollen Einsatz bei der Durchführung der HF-Rechnungen,

Cersten Bethke und Prof. Dr. Ulrich Hillebrecht von der Universität Düsseldorf für die Anvertrauung unveröffentlichter Daten, hilfreiche Diskussionen und die gute Zusammenarbeit,

Thomas Lokajczyk, Christopher Gerth und Rolf Treusch für die moralische Unterstützung,

Hartmut Sievers und vielen Mitarbeitern von DESY/HASYLAB für die Hilfe beim Aufbau der Laserabschirmung und die kooperative Zusammenarbeit bei der Sicherheitsabnahme des Laser-Systems,

den Mitarbeitern des II. Instituts für Experimentalphysik und den Mitarbeitern von HASYLAB für vielfache Hilfe,

meinen Eltern und meinem Bruder,

und Claudia.