

Dynamischer Strukturfaktor von Plasmen in hoch angeregten Clustern

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock



vorgelegt von
Thomas Raitza, geb. am 02.07.1980 in Rostock
aus Rostock

29. Oktober 2010

URN: urn:nbn:de:gbv:28-diss2011-0033-4

Gutachter:

Prof. Dr. Heidi Reinholz, Institut für Physik,
Universität Rostock

Prof. Dr. Paul-Gerhard Reinhard, Institut für
Theoretische Physik, Universität Erlangen

Tag der Verteidigung:

17. Januar 2011

INHALTSVERZEICHNIS

1. <i>Einleitung</i>	3
1.1 Laser-angeregte Nano-Plasmen	3
1.2 Ziele der Arbeit	5
2. <i>Stark korrelierte Zwei-Komponenten-Plasmen</i>	9
2.1 Optische Eigenschaften	9
2.2 Stark korrelierte Bulk-Plasmen	12
2.3 Eigenschaften von Nano-Plasmen	14
3. <i>MD-Simulationen zur Untersuchung von Plasmen</i>	17
3.1 Optische Eigenschaften in Bulk-Plasmen	20
3.2 Anregung von Clustern	23
4. <i>Thermodynamische Eigenschaften angeregter Cluster</i>	29
4.1 Einstellung eines lokalen thermischen Gleichgewichts	30
4.2 Die eingeschränkte MD-Simulation	33
5. <i>Ortsaufgelöste Korrelationen zur Untersuchung finiter Systeme</i>	41
5.1 Die Stromdichte- und Teilchendichte-Korrelation	42
5.2 Bestimmung der Stoßfrequenz in Bulk-Plasmen	45
5.3 Numerische Berechnung der ortsaufgelösten Stromdichte-Korrelation	47
6. <i>Strukturfaktor eindimensionaler Ketten</i>	51
6.1 Eigenschaften der Stromdichte-Korrelationsmatrix	52
6.2 Analyse von Anregungsmoden	56
7. <i>Oszillationsmoden von freien Elektronen in Clustern</i>	61
7.1 Aufbau und Symmetrien ortsaufgelöster Korrelationsfunktionen	62
7.2 Analyse der Stromdichte-Korrelationsfunktion	66
7.3 Identifikation und Auswertung der Anregungsmoden	68
7.3.1 Sortierung von Eigenwertspektren nach Anregungsmoden	68
7.3.2 Charakterisierung der Anregungsstruktur durch Kugelflächen- funktionen	70
7.3.3 Zerlegung der Anregungsstruktur nach ebenen Wellen	77

8. <i>Dispersionsbeziehung kollektiver Elektronenbewegungen</i>	79
8.1 <i>Zusammenhang von Resonanzfrequenz und Modenstruktur in Clustern</i>	79
8.1.1 <i>Resonanzfrequenz der starr oszillierenden Elektronen</i>	82
8.1.2 <i>Resonanzfrequenz der ebenen Welle im Cluster</i>	88
8.2 <i>Resonanzfrequenzen in eindimensionalen Ketten</i>	93
9. <i>Dämpfung kollektiver Oszillationen der Elektronen in Nanoplasmen</i>	99
10. <i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	105

1. EINLEITUNG

1.1 *Laser-angeregte Nano-Plasmen*

In den letzten 20 Jahren wurden eine Reihe von Experimenten zur Erzeugung von Nano-Plasmen durchgeführt. Im Laufe dieser Zeit wurden Kurzpuls-Laser ständig weiterentwickelt, so dass Cluster mit immer höheren Intensitäten $I = 10^{12} - 10^{17}$ W·cm⁻² untersucht werden konnten. An dieser Stelle werden zunächst einige Experimente vorgestellt und einige Anwendungsbereiche herausgearbeitet, für die Nano-Plasmen von Bedeutung sind.

Mitte der 1990er Jahre wurde von einigen experimental-physikalischen Gruppen entdeckt, dass Gase, die nicht aus Atomen oder kleinen Molekülen, sondern aus Clustern bestehen, trotz ihrer geringen Teilchendichte eine vergleichsweise hohe Absorption haben [1], wenn sie mit Laserpulsen angeregt werden. Das Gas, das aus Clustern zusammengesetzt ist, hat eine relativ geringe Teilchendichte im Vergleich zum einzelnen Cluster mit Dichten im Bereich der Festkörperdichte. Diese hohe Absorption führt zu einem sehr effizienten Energie-Eintrag in den Cluster. In der Konsequenz werden Elektronen frei und es entsteht im Cluster ein Nano-Plasma. Ein Teil dieser Elektronen verlässt den Cluster. Ein zweiter Teil ist nicht länger an ein einzelnes Atom, aber dennoch an den Cluster insgesamt gebunden.

Eine Besonderheit des dynamischen Verhaltens dadurch zustande, dass die Elektronen sehr viel leichter sind als die Ionen. Während die Elektronendynamik sich auf Zeitskalen von mehreren Femtosekunden ($\tau_e \approx 10^{-15}$ s) abspielt, hat man es bei Ionen mit Zeitskalen von mehreren Picosekunden ($\tau_i \approx 10^{-12}$ s) zu tun. Die vergleichsweise schweren Ionen des Nano-Plasmas werden daher aufgrund ihrer Masse lediglich die Response im Infrarot-Bereich bestimmen. Doch die Response im optischen Frequenzbereich von 10^{15} Hz wird fast ausschließlich durch die Elektronendynamik bestimmt. Da einige Elektronen den Cluster gänzlich verlassen haben, ist das Nano-Plasma im allgemeinen stark geladen. Es kommt auf der Zeitskala der Ionen – also einigen Picosekunden – zur Coulomb-Explosion, da sich die Ionen gegenseitig abstoßen.

Erste Untersuchungen [1, 2, 3, 4] richteten sich auf das Emissionsspektrum der Elektronen von relativ großen Edelgas-Clustern (ca. 10^6 Atome pro Cluster) nach der Laser-Anregung. Von der Elektronen-Emission ausgehend, wurde versucht, auf den Energie-Eintrag in den Cluster zurück zu schließen [3, 5, 4, 6, 7, 8].

Auch die Strahlungsemission im Röntgenbereich [9, 10, 11, 12] wurde genauer betrachtet. Es wurde versucht, die einzelnen Prozesse dem Röntgenspektrum zuzu-

ordnen [2]. Auch dies ist wichtig, um auf den Energie-Eintrag zurück schließen zu können.

Um die Entwicklung der Nano-Plasmen auf größeren Zeitskalen nach der Laseranregung nachzuvollziehen, wurden gerade für die großen Edelgas-Cluster hydrodynamische Expansions-Modelle verwendet und weiterentwickelt. Untersuchungen dazu wurden in Verbindung zur Elektronen-Emission [5, 6] angefertigt. Schließlich wurde in Abhängigkeit von der Clustergröße bestimmt, ob man es mit einer Coulomb-Explosion oder einer hydrodynamischen Expansion [6] zu tun hat. Während die Coulomb-Explosion den Ausdehnungsprozess weitgehend dominiert, wird die hydrodynamische Expansion für große, stark aufgeladene Cluster zunehmend wichtiger, um den Expansionsprozess zu beschreiben.

Später war es möglich, experimentell immer kleinere Cluster zu separieren. In [7] wurde die Elektronenemission an kleinen Metall-Clustern (bestehend aus wenigen 100 Atomen) nach der Laseranregung untersucht. Außerdem gibt es mittlerweile Arbeiten, die sich neben dem Energiespektrum der emittierten Elektronen auch mit der Winkelverteilung der Elektronenemission [8] beschäftigen.

Um die Bedingungen für die Untersuchung der Nano-Plasmen besser kontrollieren zu können, wurden die Experimente mit der Zeit weiterentwickelt. So gibt es bereits mit [13] ein Experiment, in dem die Resonanz-Absorption von Na-Clustern untersucht wurde. Ziel war es, mit der Laserfrequenz die Resonanzfrequenz des Elektronengases im Na-Cluster zu treffen. Die Resonanzfrequenz des Elektronengases hängt von der Elektronendichte im Cluster ab. Durch Wahl verschiedener Laserpulslängen war die Elektronendichte des Clusters unterschiedlich groß und es wurde resonante Absorption bei einer bestimmten Elektronendichte gefunden.

Das letzte Experiment ist bereits ein Schritt hin zu Pump-Probe-Experimenten [14]. Bei diesen Pump-Probe-Experimenten wird ein Cluster mit einem Laser nicht-resonant geheizt, so dass man es mit einer freien Elektronenwolke im Cluster zu tun hat, deren Dichte aufgrund der Coulomb-Explosion sinkt. Das expandierende Nano-Plasma kann schließlich mit einem zweiten Laserpuls zu einem späteren Zeitpunkt resonant geheizt werden. Entscheidend ist, dass die Frequenz des Lasers mit der Resonanzfrequenz der Elektronenwolke übereinstimmt.

Diese Resonanzfrequenz heißt Mie-Frequenz. Im Verlauf der Arbeit wird die Mie-Frequenz noch näher untersucht und deren Bedeutung erläutert. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, dass es experimentelle Untersuchungen [15] von laserangeregten Na- und Ag-Clustern gibt, durch die das Resonanzverhalten im Bereich der Mie-Frequenz festgestellt werden konnte. Darüber hinaus wurde in [16] auch die Blau-Verschiebung der Resonanzfrequenz diskutiert, die nach Auffassung der Autoren auf Schalen-Übergänge zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung des in Abb. 1.1 gezeigten Frequenzspektrums aus [16] fällt auf, dass genau genommen neben einer deutlich ausgeprägten Resonanz auch ein schwächer ausgeprägtes Nebenmaximum bei höheren Energien zu finden ist. Es wird festgestellt, dass dieses Nebenmaximum nicht auf eine kollektive Elektronenbewegung, sondern auf Einteilchen-Übergänge zurückzuführen ist.

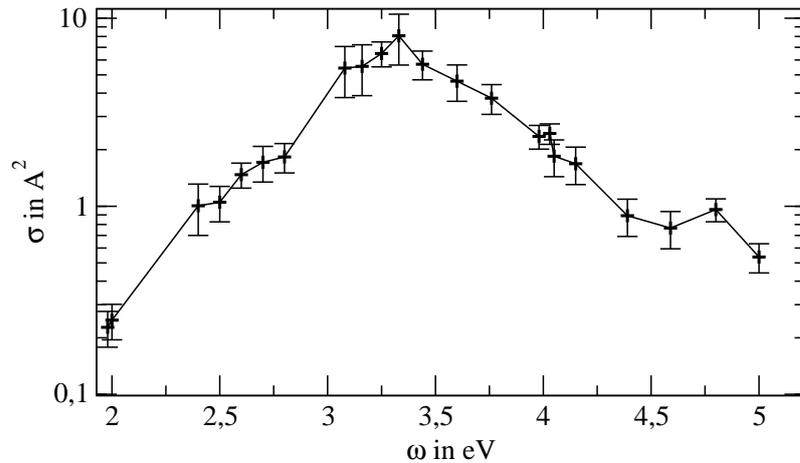


Abb. 1.1: Frequenzspektrum eines laserangeregten stark entarteten ($\Theta = 0,05$, siehe Gl. (2.18)) Ag-Clusters mit starker Kopplung ($\Gamma = 35$, siehe Gl. (2.17)). Die Daten wurden mit freundlicher Genehmigung von Tiggesbäumker *et al.* [16] verwendet.

Phänomene wie die resonante Absorption und die effiziente Erzeugung von Röntgenstrahlung machen die Untersuchung von Clustern interessant. Nach [1] liegt die Effizienz der Erzeugung von Röntgenstrahlung in Clustern im Bereich eines Festkörper-Targets.

Eine weitere bedeutende Anwendung ist in der Fusionsforschung zu finden. Zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen [17, 18, 19] belegen, dass Fusionsprozesse ausgelöst werden können, wenn Deuterium-Cluster mit starken Laserpulsen angeregt werden. Bei der sogenannten Trägheitsfusion bewirkt der Strahlungsdruck des Lasers eine Fusion der Kerne des Deuteriums. Entsprechende Neutronen-Signale wurden nachgewiesen. Die Trägheitsfusion ist ein wichtiger und bereits sehr weit entwickelter Teil der Fusionsforschung, die eine Reihe von Energieerzeugungs- bzw. Energieumwandlungsproblemen und der damit einhergehenden Probleme mit der Umweltverschmutzung lösen könnte.

1.2 Ziele der Arbeit

Es gibt eine Reihe von Experimenten, die die Wechselwirkung und Eigenschaften bereits angeregter Cluster untersuchen. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Eigenschaften dieser Cluster zu bestimmen. Cluster können nach ihrer Anregung z.B. durch intensive Laser als stark gekoppelte Nanoplasmen aufgefasst werden. Im Gegensatz dazu gibt es Bulk-Plasmen, die als unendlich ausgedehnt angenommen werden können. Die Oberfläche von Bulk-Plasmen beeinflusst daher nicht die physikalischen Eigenschaften des Plasmas. Stark gekoppelte Nanoplasmen hingegen haben eine finite räumliche Ausdehnung, die im Gegensatz zu einem makroskopischen Bulk-Plasma einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften hat. Dieser Effekt wird

zunehmen, je kleiner das Nanoplasma ist. Es soll außerdem gezeigt werden, wie sich die Eigenschaften angeregter Cluster mit abnehmender Clustergröße von Bulk-Eigenschaften entfernen. Die Abhängigkeit von der Ausdehnung des Plasmas wird in dieser Arbeit anhand des Strukturfaktors diskutiert. Diese Methode ist vergleichbar mit Untersuchungen, [20], der GDR (giant dipole resonance) von Atomkernen.

In Kapitel 2 soll zunächst ein Einblick in die Theorie zur Berechnung optischer Eigenschaften von Plasmen gegeben werden. Da angeregte Cluster als stark gekoppelte Nanoplasmen beschrieben werden, liegt der Vergleich mit Bulk-Plasmen starker Kopplung nahe. Deshalb werden Eigenschaften stark gekoppelter Bulk-Plasmen ebenfalls in diesem Kapitel vorgestellt. Außerdem werden erste Besonderheiten aufgezeigt, die sich ergeben, wenn statt Bulk-Plasmen Systeme mit endlicher Ausdehnung berechnet werden sollen.

Im 3. Kapitel wird die Molekulardynamik-Simulation (MD-Simulation) als numerischer Zugang genauer erläutert, mit dem in dieser Arbeit Nanoplasmen untersucht werden sollen. Es werden Möglichkeiten und Grenzen des numerischen Verfahrens erläutert, die bei der Untersuchung von Nanoplasmen beachtet werden müssen. In diesem Kapitel werden Ansätze dargestellt, wie mit Hilfe der MD-Simulation von stark gekoppelten Bulk-Plasmen Eigenschaften, wie Temperatur, Druck und Dichte bestimmt werden können. Aber auch auf die Berechnung optische Eigenschaften, wie Absorption oder Reflektivität wird diskutiert. Im Vergleich dazu sollen die Eigenschaften stark gekoppelter Nanoplasmen ebenfalls unter Verwendung von MD-Simulationen berechnet werden. Das Kapitel schließt daher mit Besonderheiten ab, die bei der numerischen Behandlung von Nanoplasmen zu beachten sind und gibt einen ersten Einblick über Besonderheiten, die bei Nanoplasmen auftreten. Die begrenzte Ausdehnung des Clusters führt zu charakteristischen Eigenheiten. Finite Plasmen sind somit auch durch ihre Aufladung bestimmt, d.h. anders als Bulk-Plasmen sind diese nicht notwendigerweise elektrisch neutral.

Um die Vergleichbarkeit von Nanoplasmen mit Bulk-Plasmen herzustellen, ist es wichtig, zu untersuchen, ob es in Nanoplasmen ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTE) gibt. Dies würde bedeuten, dass das Nanoplasma durch thermodynamische Größen wie Temperatur und Dichte beschrieben werden kann, die dann mit denen des Bulk-Plasmas vergleichbar wären. Daher wird in Kapitel 4 zunächst ausführlich darauf eingegangen, ob ein-zeitige Verteilungsfunktionen des Nanoplasmas Rückschlüsse auf LTE-Parameter zulassen. Es wird außerdem zu klären sein, wie es möglich ist, für jeden Zeitpunkt und jeden Ort im Cluster den lokalen thermodynamischen Zustand zu bestimmen.

Da bei lokalem thermodynamischem Gleichgewicht der Mittelwert über ein Ensemble gleichwertiger Simulationen durch einen Mittelwert über ein Zeitensemble ersetzt werden kann, wird die *eingeschränkte MD-Simulation* eingeführt und ebenfalls in Kapitel 4 erörtert. Die *eingeschränkte MD-Simulation* ermöglicht, Größen im thermodynamischen Gleichgewicht mit höherer statistischer Genauigkeit zu bestimmen. Unter Verwendung dieser *eingeschränkten MD-Simulation* werden eine Reihe wichtiger Eigenschaften von Nanoplasmen im

LTE, wie die einsetzende Elektronen-Kristallisation, beschrieben. Es wird schließlich mit Hilfe der *eingeschränkten MD-Simulation* gelingen, die Nanoplasmen durch LTE-Parameter zu charakterisieren und sie mit Bulk-Plasmen vergleichbar zu machen.

Um den dynamischen Strukturfaktor von angeregten Clustern zu bestimmen, werden in Kapitel 5 orts aufgelöste Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) als zwei-zeitige Verteilungsfunktionen vorgestellt. Für den allgemeinen Überblick zur Berechnung des Strukturfaktors wird die Beziehung zwischen der Stromdichte- und der Teilchendichte-KKF diskutiert. Der Vergleich zu Bulk-Plasmen wird gewährleistet, indem gezeigt wird, wie die Stoßfrequenz aus der Stromdichte-Autokorrelation für Bulk-Plasmen berechnet werden kann. Aufgrund der fehlenden Homogenität in Nanoplasmen ist es im Gegensatz zu Bulk-Plasmen notwendig, die orts aufgelöste KKF zur Erfassung des dynamischen Strukturfaktors zu berechnen. Das Kapitel schließt daher mit der Darstellung des Verfahrens der numerischen Bestimmung der Stromdichte-KKF für Nanoplasmen unter Verwendung der *eingeschränkten MD-Simulation*.

Da sehr komplexe Strukturen in der Stromdichte-KKF auftreten, wird in Kapitel 6 zur Veranschaulichung die eindimensionale Kette eingeführt. In dieser linearen Kette von Ionen bewegen sich hoch angeregte Elektronen und bilden ein eindimensionales Plasma. Die Stromdichte-KKF dieser eindimensionalen Kette ist weitaus einfacher strukturiert, so dass durch Lösung des Eigenwertproblems Moden separiert werden können. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse helfen anschließend bei der Analyse der Stromdichte-KKF dreidimensionaler Cluster.

In Kapitel 7 werden dann Ergebnisse für die orts aufgelöste Stromdichte-KKF von dreidimensionalen Clustern diskutiert, indem auch hierfür das Eigenwertproblem gelöst wurde. Dies führt zu Moden mit sehr komplexen räumlichen Strukturen, die zunächst interpretiert und charakterisiert werden. Dabei ist vor allem eine Grundmode auffällig, die die orts aufgelöste Stromdichte-KKF dominiert und räumliche Strukturen zeigt, die mit denen der linearen Kette vergleichbar sind.

Die Resonanzfrequenzen der Grundmode, die den dynamischen Strukturfaktor maßgeblich prägen, werden in Kapitel 8 durch analytische Berechnungen nachvollzogen. Es gelingt sowohl für die lineare Kette als auch für die dreidimensionalen Cluster, die Resonanzfrequenz einer annähernd starren Oszillation von Elektronen zu bestimmen. Für eine ebene Welle, die im Cluster eingeschlossen ist, wurde das Dispersionsverhalten berechnet. Die Lage dominanter Resonanzen, die im Strukturfaktor von Nanoplasmen auftreten, werden somit in diesem Kapitel in Abhängigkeit von Clustergröße, Elektronentemperatur und Aufladung berechnet.

Im vorletzten Kapitel wird die Dämpfungsbreite der Resonanzen als weitere Eigenschaft des Strukturfaktors diskutiert. Der Zusammenhang der Dämpfung mit der Stoßfrequenz wird erläutert und erste Ergebnisse, die einen Hinweis auf die Frequenzabhängigkeit der Stoßfrequenz liefern, werden gezeigt.

Die Arbeit schließt mit dem 10. Kapitel ab, in dem eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick zu finden sind.

2. STARK KORRELIERTE ZWEI-KOMPONENTEN-PLASMEN

2.1 Optische Eigenschaften

Grundlage zur Beschreibung optischer Wechselwirkung von kontinuierlich verteilter Materie mit externen Feldern, die z.B. im Falle laserangeregter Plasmen auftritt, sind die Maxwell-Gleichungen in Medien. Die dielektrische Verschiebung $\vec{D}(\vec{k}, \omega)$ bestimmt die Elektronendichte n_e . In Fourier-Darstellung lautet die Gleichung für die dielektrische Verschiebung:

$$i\vec{k} \cdot \vec{D}(\vec{k}, \omega) = e n_e(\vec{k}, \omega), \quad (2.1)$$

wobei der Fall instantaner Wechselwirkung betrachtet wird. Relativistische Retardierungen spielen keine Rolle. Folgende Beziehungen gelten zwischen den externen Größen und den induzierten Feldern:

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}(\vec{k}, \omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega). \quad (2.2)$$

Das externe elektrische Feld $\vec{E}(\vec{k}, \omega)$, z.B. eines Lasers, induziert eine dielektrische Verschiebung $\vec{D}(\vec{k}, \omega)$ im Material. Das Verhältnis zwischen beiden wird durch die dielektrische Funktion bestimmt.

Die optische Response-Funktion steht folgendermaßen mit der dielektrischen Funktion $\hat{\varepsilon}(\vec{k}, \omega)$ in Verbindung:

$$\chi(\vec{k}, \omega) = \varepsilon_0 k^2 \left(\frac{1}{\varepsilon(\vec{k}, \omega)} - 1 \right). \quad (2.3)$$

Die optischen Eigenschaften können demnach auch mit Hilfe der Response-Funktion $\chi(\vec{k}, \omega)$ bestimmt werden. Über den Zubarev-Formalismus gibt es einen direkten Zugang zur Response-Funktion. Eine weitere wichtige Größe ist die Polarisationsfunktion:

$$\Pi(\vec{k}, \omega) = \frac{\chi(\vec{k}, \omega)}{1 + \frac{\chi(\vec{k}, \omega)}{\varepsilon_0 k^2}}. \quad (2.4)$$

Der dynamische Strukturfaktor hängt ebenfalls mit der Response-Funktion zusammen:

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{\hbar}{n_e e^2} \frac{1}{e^{-\beta \hbar \omega} - 1} \text{Im} \chi(\vec{k}, \omega). \quad (2.5)$$

Diese Größen beschreiben unter anderem das kollektive Verhalten stark korrelierter Plasmen im Verhältnis zur Anregung durch externe Felder. Optische Eigenschaften wie z.B. Emission, Absorption, Reflexion und Lichtstreuung werden unter anderem durch dieses kollektive Verhalten bestimmt, siehe [21, 22, 23].

Die einzelnen optischen Phänomene hängen im langwelligen Limes ($k \rightarrow 0$) über die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ folgendermaßen zusammen:

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + \frac{ic}{2\omega}\alpha(\omega), \quad (2.6)$$

mit dem Brechungsindex $n(\omega)$ und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\omega)$. Somit gilt für den Brechungsindex:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\operatorname{Re}\varepsilon(\omega) + \sqrt{(\operatorname{Re}\varepsilon(\omega))^2 + (\operatorname{Im}\varepsilon(\omega))^2} \right]^{(1/2)}, \quad (2.7)$$

und für den Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{cn(\omega)} \operatorname{Im}\varepsilon(\omega). \quad (2.8)$$

Der Reflexionskoeffizient $R(\omega)$ kann bestimmt werden, indem man das Verhältnis zwischen der Stärke des elektrischen Feldes E_r , das vom Material zurückgeworfen wird, und des einfallenden elektrischen Feldes E_i berechnet. Es gilt:

$$R(\omega) = \left| \frac{E_r}{E_i} \right|^2. \quad (2.9)$$

In dem Fall, dass die Reflexion an einer scharfen Materialgrenze stattfindet, lässt sich der Reflexionskoeffizient folgendermaßen auf die dielektrische Funktion zurückführen:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (2.10)$$

An Stelle einer scharfen Kante muss ein Dichteprofil angenommen werden, wenn das Material kontinuierlich ins Vakuum übergeht. Geht man davon aus, dass die Materialoberfläche in der x - y -Ebene liegt und dass sich die Strahlung des externen Feldes in z -Richtung ausbreitet, wird das externe Feld normal zur Oberfläche in das Material eindringen. Es wird so stückweise an dem Dichteprofil $n_e(z)$ reflektiert. Das Verhältnis aus einfallender Strahlung $E_i(z)$ und reflektierter Strahlung $E_r(z)$ kann bestimmt werden, indem die Helmholtz-Gleichung:

$$\frac{\partial^2 E(z)}{\partial z^2} + \varepsilon(\omega, z)E(z) = 0 \quad (2.11)$$

gelöst wird. Das Dichteprofil $n_e(z)$ findet Eingang in die dielektrische Funktion und wird somit den Reflexionskoeffizienten bestimmen. Es gibt bereits Experimente und

vergleichende Rechnungen, die mit schrägem Einfall externer Strahlung durchgeführt wurden.

In linearer Response werden Transporteigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, durch Gleichgewichts-Korrelationsfunktionen bestimmt. Die Kubo-Formel stellt z.B. eine Beziehung zwischen der dc-Leitfähigkeit und der Strom-Autokorrelationsfunktion (AKF) her, siehe [21, 22, 23, 24].

Eine Korrelationsfunktion beschreibt den Einfluss auf das Systems bei \vec{r}' , t' , hervorgerufen durch eine Wirkung am Ort \vec{r} und der Zeit t . Im thermischen Gleichgewicht ist lediglich die Zeitdifferenz $t - t'$ von Bedeutung. Dadurch hängt die Response-Funktion nur von einer Frequenz ω ab. Außerdem gilt im räumlich homogenen Medium, dass die Response-Funktion nur von der Differenz der Orte $\vec{r} - \vec{r}'$ abhängt, wodurch die Response-Funktion in der Fourierdarstellung vom Wellenvektor \vec{k} abhängt.

In der verallgemeinerten linearen Response-Theorie nach Zubarev [21, 23, 24] kann die Response-Funktion:

$$\chi(\vec{k}, \omega) = i\beta\Omega_0 \frac{k^2}{\omega} \frac{1}{M(\vec{k}, \omega)} \quad (2.12)$$

durch die inverse Response-Funktion $M(\vec{k}, \omega)$ ausgedrückt werden. Im Rahmen der quantenstatistischen Beschreibung erlaubt dies eine systematische störungstheoretische Behandlung. Die inverse Response-Funktion wird aus einer Matrix gebildet, deren Elemente aus Gleichgewichtskorrelationsfunktionen eines geeignet gewählten Satzes von Quantenoperatoren gegeben sind [24]. Die Gleichgewichtskorrelationsfunktionen sind durch das Kubo-Produkt:

$$(A; B) = \frac{1}{\beta Z} \int_0^\beta d\tau \text{Tr} [e^{-\beta H + \beta \mu N} A(-i\hbar\tau) B^\dagger] \quad (2.13)$$

und durch die Laplace-Transformierte dieses Produktes:

$$\langle A; B \rangle_z = \int_0^\infty e^{izt} (A; B) \quad (2.14)$$

gegeben. In linearer Response-Näherung gilt schließlich:

$$\chi(\vec{k}, \omega) = -i\beta\Omega_0 \frac{e^2}{m_e^2} \frac{k^2}{\omega} \langle \vec{P}_k; \vec{P}_{-k} \rangle_\omega, \quad (2.15)$$

mit dem Normierungsvolumen Ω_0 . Um die nichtlokalen Impulsdichte-AKF $\langle \vec{P}_k; \vec{P}_{-k} \rangle_\omega$ zu berechnen, wird die Impulsdichte wie folgt bestimmt:

$$P_k = \Omega_0^{-1} \sum_p \vec{p} a_{p-k/2}^\dagger a_{p+k/2}. \quad (2.16)$$

2.2 Stark korrelierte Bulk-Plasmen

Das stark korrelierte Bulk-Plasma sei ein Zwei-Komponenten-Plasma, bestehend aus negativ geladenen Elektronen und einfach positiv geladenen Ionen. Derartige Plasmen sind allgemein definiert durch die Elektronentemperatur $T_e(\vec{r}, t)$ und die Ionentemperatur $T_i(\vec{r}, t)$ sowie durch die Elektronendichte $n_e(\vec{r}, t)$ und die Ionendichte $n_i(\vec{r}, t)$.

Unter Bulk-Plasmen versteht man Plasmen sehr großer Ausdehnung. Als Richtmaß wird eine Zahl von 10^{23} homogen verteilten Teilchen angenommen, die das Plasma bilden. Die optischen Eigenschaften von homogenen Bulk-Plasmen werden im thermodynamischen Gleichgewicht aufgrund der geringen Masse m_e der Elektronen im Wesentlichen durch die Elektronendichte n_e und die Elektronentemperatur T_e bestimmt.

Das homogene Bulk-Plasma wird daher durch folgende zwei Größen charakterisiert. Zunächst ist der Plasmaparameter hilfreich:

$$\Gamma = \frac{e^2 \left(\frac{4\pi}{3} n_e\right)^{1/3}}{4\pi\epsilon_0 k_B T_e}, \quad (2.17)$$

um die Kopplungsstärke der Elektronen anhand der mittleren potenziellen Energie $\langle E_{\text{pot}} \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \langle d \rangle}$ im Verhältnis zur Temperatur der Elektronen $k_B T_e$ als Maß für deren kinetische Energie zu beurteilen. Der mittlere Abstand $\langle d \rangle = \left(\frac{4\pi}{3} n_e\right)^{-1/3}$ der Elektronen wird aus der Elektronendichte n_e bestimmt. Stark korrelierte Plasmen, die in dieser Arbeit untersucht werden sollen, sind durch eine hohe mittlere potenzielle Energie $\langle E_{\text{pot}} \rangle$ im Verhältnis zur Temperatur $k_B T_e$ gekennzeichnet. Das bedeutet, für stark korrelierte Plasmen gilt: $\Gamma \geq 1$.

Die zweite wichtige Größe ist der Entartungsparameter:

$$\Theta = \frac{2m_e k_B T_e}{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{2/3}}, \quad (2.18)$$

durch den die Temperatur $k_B T_e$ und die Fermi-Energie $E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n_e)^{2/3}}{2m_e}$ ins Verhältnis gesetzt werden. Die Elektronendynamik muss quantenmechanisch behandelt werden, wenn die kinetische Energie der Elektronen im Bereich der Fermi-Energie liegt. Dieses Plasma nennt man entartet und es gilt: $\Theta \leq 1$. Die Elektronendynamik nichtentarteter Plasmen ($\Theta > 1$) kann dagegen klassisch bestimmt werden.

Das Plasma kann zu kollektiven Schwingungen der geladenen Teilchen durch externe Felder angeregt werden. Es tritt eine Resonanz bei der Eigenfrequenz des Plasmas auf. Im Falle des homogenen Bulk-Plasmas ist diese Eigenfrequenz die Plasmafrequenz:

$$\omega_{\text{pl}}^2 = \sum_c \frac{Z_c^2 e^2 n_c}{\epsilon_0 m_c}. \quad (2.19)$$

Wegen der sehr viel kleineren Masse der Elektronen und der Neutralität von Bulk-Plasmen ($n_e = Zn_i$) wird die Plasmafrequenz durch die Elektronen bestimmt, so dass gilt:

$$\omega_{\text{pl}}^2 = \frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}. \quad (2.20)$$

Die Plasmafrequenz als Eigenfrequenz des Bulk-Plasmas ist demnach ein Maß für die Elektronendichte.

Der Wigner-Seitz-Radius wird aus der Teilchendichte der Sorte c berechnet:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n_c} \right)^{1/3} \quad (2.21)$$

und ist ein Maß für den mittleren Abstand zu benachbarten Teilchen der gleichen Sorte.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die inverse Debye-Abschirmlänge:

$$\kappa^2 = \sum_c \frac{Z_c^2 e^2 n_c}{\epsilon_0 k_B T_c}. \quad (2.22)$$

Die Ladungsdichte n_c der Sorte c bestimmt, wie durch die Anwesenheit umliegender Teilchen die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen abgeschirmt wird. Die Debye-Abschirmlänge taucht auch bei der Herleitung des Debye-Potenzials [25] auf.

Außerdem wird das System dadurch charakterisiert, wie groß die thermische Wellenlänge des Systems ist:

$$\Lambda_c = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_c k_B T}}. \quad (2.23)$$

Sie gibt in Abhängigkeit von der Temperatur die räumliche Unbestimmtheit eines Teilchens der Sorte c aufgrund der Unschärferelation an.

Für den Fall externer Felder im Bereich optischer Frequenzen und damit großer Wellenlängen im Verhältnis zum Wigner-Seitz-Radius, also wenn gilt $k r_s < 1$, kann der langwellige Limes ($\vec{k} \rightarrow 0$) der dielektrischen Funktion angenommen werden. Durch die phänomenologische Drude-Formel erhält man für die Response-Funktion:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \chi(\vec{k}, \omega) = \frac{\epsilon_0 k^2 \omega_{\text{pl}}^2}{(\omega^2 - \omega_{\text{pl}}^2) + i\frac{\omega}{\tau}}, \quad (2.24)$$

wobei der Parameter τ eingeführt wurde, um die Abklingdauer - also die Dämpfung - kollektiver Plasmaschwingungen zu beschreiben. Entsprechende Werte für die Dämpfung müssen aus experimentellen Beobachtungen entnommen werden. Es wird die Stoßfrequenz $\nu = \tau^{-1}$ eingeführt, die die Abklingdauer τ mit der Häufigkeit von Stößen zwischen den Teilchen des Plasmas in Verbindung bringt. Durch den Zubarev-Formalismus werden Stöße störungstheoretisch behandelt, was zu

einer konsistenteren Beschreibung der Stoßfrequenz führt. In einer verallgemeinerten Drude-Formel, siehe [26], tritt schließlich die dynamische Stoßfrequenz $\nu(\omega)$ auf:

$$\lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \chi(\vec{k}, \omega) = \frac{\varepsilon_0 k^2 \omega_{\text{pl}}^2}{(\omega^2 - \omega_{\text{pl}}^2) + i\omega\nu(\omega)}. \quad (2.25)$$

Die Stoßfrequenz $\nu(\omega)$ ist demnach im Allgemeinen abhängig von der Anregungsfrequenz ω des externen Feldes.

Die Response-Funktion $\chi(\vec{k}, \omega)$ weist im langwelligen Limes eine scharfe Resonanz bei der Plasmafrequenz ω_{pl} auf. Für endliche Wellenlängen ist die Resonanzfrequenz verschoben. Diese Verschiebung wird durch die Gross-Bohm-Plasmon-Dispersionsbeziehung, siehe [21, 27, 28], genähert:

$$\omega^2(k) \approx \omega_{\text{pl}}^2 + 3k^2/\kappa^2 + \dots \quad (2.26)$$

mit der Debye-Abschirmungslänge κ . Das allgemeine Verhalten der Response-Funktion $\chi(\vec{k}, \omega)$ im langwelligen Limes kann mit Hilfe der dynamischen Stoßfrequenz, siehe [28] und [29], verstanden werden. In Zweikomponenten-Plasmen kann zudem eine Phononen-Mode zur Plasmon-Mode hinzutreten.

Außerdem wurden die Response-Funktion $\chi(\vec{k}, \omega)$ und der damit in Beziehung stehende Strukturfaktor $S(\vec{k}, \omega)$, sowie die optischen Eigenschaften von Bulk-Plasmen für Elektron-Ion-Bulk-Systeme intensiv untersucht, siehe [28] und [30].

2.3 Eigenschaften von Nano-Plasmen

Der wesentliche Unterschied von Nano-Plasmen zu Bulk-Plasmen ist deren geringe Ausdehnung über wenige Nanometer im Verhältnis zur Wellenlänge des externen Feldes des optischen Lasers. Es muss demnach berücksichtigt werden, dass die Größe des Nano-Plasmas die optische Response externer Felder beeinflusst. Anders als in Bulk-Plasmen kann man nicht mehr von einem homogenen, unendlich ausgedehnten System ausgehen.

Die Betrachtung von laserangeregten Clustern als Nano-Plasmen und den daraus folgenden Eigenschaften wurden umfassend durch Krainov *et al.* [31] sowie Reinhard und Suraud [32] zusammengefasst. Dies wurde durch Hilse *et al.* [33] aufgegriffen, indem die hydrodynamischen Gleichungen für das Nano-Plasma numerisch gelöst wurden. Durch Ansätze der dynamischen Stoßfrequenz, die aus der Theorie von Bulk-Plasmen bekannt sind, wurde die Absorption der Laserstrahlung von Clustern untersucht.

Ein anderes Beispiel für die numerische Behandlung physikalischer Gleichungen von Nano-Plasmen ist die Lösung der Vlasov-Gleichung [8, 34]. Durch die Testteilchenmethode wird die Verteilungsfunktion der Elektronen im gesamten Phasenraum für einen laserangeregten Cluster gelöst. Die Absorption wird durch einen Stoßterm bei der Lösung der Vlasov-Gleichung berücksichtigt. In [34] wurde unter anderem

die resonante Absorption durch Pump-Probe-Experimente untersucht. In [8] wurde die verstärkte Elektronenbeschleunigung untersucht, die durch Experimente bei resonanter Anregung gefunden worden waren.

Außerdem sind MD-Simulationen zur Untersuchung von laserangeregten Clustern bekannt. In [35] wird ein Verfahren einer MD-Simulation vorgestellt, das zur Untersuchung von Metall-Clustern benutzt wird. Da es sich hierbei um eine numerische Behandlung klassischer Bewegungsgleichungen handelt, sind MD-Simulationen im Bereich nichtentarteter Nano-Plasmen ($\Theta > 1$) gültig, wie es auch am Beispiel der Bulk-Plasmen ausgeführt wurde. Der Vorteil von MD-Simulationen ist, dass im Vergleich zu quantenmechanischen Simulationen einfache Newtonschen Bewegungsgleichungen für Punktteilchen gelöst werden, so dass die Laufzeit der Berechnungen vergleichsweise kurz ist und dass Stöße zwischen den simulierten Teilchen von vornherein berücksichtigt werden. Dies ist bei der Lösung der Vlasov-Gleichungen, der hydrodynamischen Gleichungen oder in der Dichtefunktionaltheorie nicht der Fall. In diesen Fällen müssen dissipative Effekte, wie Stöße, nachträglich ergänzt werden.

Die Berechnung der Wechselwirkung von Clustern mit intensiven Laserpulsen durch MD-Simulationen wurde umfassend in [36] und [37] behandelt. In [38] wurden durch Last und Jortner Skalierungsparameter für Testteilchen einer MD-Simulation entwickelt, die abhängig sind von der Anregungsfrequenz und der Anregungsstärke. Das Verfahren der MD-Simulation wurde von Fennel *et al.* verwendet [39], um die Ionisation in Clustern zu untersuchen. Es wurde in diesem Rahmen der Effekt einer erweiterten Stoßionisation gefunden, der auf lokale Felder zurückzuführen ist.

In den Dissertationen von Greschik [40] und Arndt [41] wird die Anregung von Metall-Cluster durch Laserstrahlung in Abhängigkeit von der Laserfrequenz untersucht. Während bei Greschik unterschiedliche Moden durch 2D particle-in-cell (PIC) Simulationen gefunden wurden, die für verschiedene Frequenzen angeregt werden können, ist bei Arndt ein Frequenz-Spektrum der Anregungsstärke von Cluster, berechnet durch MD-Simulationen, zu finden. Durch die Auflösung des Frequenzspektrums sind lediglich andeutungsweise Resonanzstrukturen zu erkennen, die auf eine zweite Resonanz bei höheren Frequenzen schließen lassen. Auf diese zweite Resonanz wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen von Nano-Plasmen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48], durch die mehrere resonante Anregungen bei verschiedenen Frequenzen gefunden wurden. Häufig wird eine zweite Resonanzfrequenz identifiziert, die auf die Bulk-Resonanz zurückgeführt wird. In [47] wird das Auftreten von verschiedenen Resonanzfrequenzen auf nicht-isotrope räumliche Ausdehnungen von Clustern zurückgeführt. Eine konsequente Verbindung von verschiedenen Resonanzfrequenzen mit Schwingungsmoden ist nicht zu finden. Außerdem wurden dissipative Effekte – etwa durch Stöße zwischen den Elektronen – im Rahmen der DFT-Rechnung nicht berücksichtigt.

Die Dämpfung kollektiver Elektronenschwingungen in Clustern wurde hingegen in [49] untersucht. Es handelt sich um eine MD-Simulation mit tree-code, in der die

Stöße zwischen den Teilchen enthalten sind. Die Korrelationsfunktion des Stromes der Elektronen wurde für große Wasserstoff-Cluster (ca. 10^6 Atome) untersucht. Aus der Abklingdauer der kollektiven Schwingung der Elektronen, die aus der Korrelationsfunktion zu entnehmen ist, wurde eine statische Stoßfrequenz bestimmt.

Die kollektive Resonanzfrequenz des Elektronengases liegt für Nano-Plasmen nicht mehr bei der Plasmafrequenz ω_{pl} , Gl. (2.20), die für das Bulk-Plasma gültig ist, sondern bei der Mie-Frequenz:

$$\omega_{\text{Mie}}^2 = \frac{e^2 n_e}{3\epsilon_0 m_e} = \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{3}. \quad (2.27)$$

Die Mie-Frequenz ist das Ergebnis der Berechnung der Eigenfrequenz, wenn ein Elektronengas im externen Potenzial einer homogen positiv geladenen Kugel schwingt, ohne sich dabei zu verformen. Die genauere Ausführung der Berechnung wird in Kapitel 8.1.1 gezeigt.

Eine wichtige Konsequenz ist die Aufladung von Clustern. Nano-Plasmen sind anders als Bulk-Plasmen nicht notwendigerweise elektrisch neutral. Das finite System wird also zusätzlich durch den Ionisationsgrad bestimmt. Unter der Annahme, dass lediglich einfach positiv geladene Ionen auftreten, gilt:

$$I = \frac{N_e}{N_i}, \quad (2.28)$$

mit den der Anzahl der Elektronen N_e und der Ionen N_i , die jeweils zum Nano-Plasma gehören. Die Unterscheidung, welche Teilchen zum Nano-Plasma gehören bzw. welche im Gegensatz dazu durch äußere Ionisation abhanden kommen, ist nicht trivial und wird in dieser Arbeit näher untersucht. Aufgrund der geringen Ausdehnung des Nano-Plasmas wird zu prüfen sein, ob die Beschreibung als homogenes Material genügt oder ob das Plasma als inhomogenes System durch andere Symmetrien charakterisiert werden kann.

Anwendungsgebiet für die orts aufgelöste KKF kann unter anderem die Bestimmung des dynamischen Struktur-Faktors eines stark korrelierten Nano-Plasmas sein. Außerdem ist eine interessante Frage, inwiefern eine dynamische Stoßfrequenz finiter Systeme bestimmt werden kann. In beiden Fälle ist die Abhängigkeit von der Ausdehnung des finiten Plasmas von großer Bedeutung, um den Übergang von Nano-Plasmen zum Bulk-Plasma nachvollziehen zu können. Erste Ergebnisse wurden in [50, 51, 52, 53] durch Raitza, Reinholz *et al.* angegeben.

3. MD-SIMULATIONEN ZUR UNTERSUCHUNG VON PLASMEN

Da stark korrelierte Plasmen ($\Gamma > 1$) untersucht werden sollen, bietet sich die Molekulardynamik-Simulation (MD-Simulation) an. In diesem Fall hat man es mit Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu tun, die sehr stark im Vergleich zur kinetischen Energie sind. Zur Berechnung physikalischer Eigenschaften solcher Systeme ist es wichtig, mit der MD-Simulation einen Zugang zu wählen, bei dem keine Wechselwirkungen unterdrückt oder vernachlässigt werden. Bei der MD-Simulation geht man von punktförmigen Teilchen aus. Die Teilchen sind einer Sorte zugeteilt und sie wechselwirken je nach Sorte mit anderen Teilchen über Wechselwirkungspotenziale. Die MD-Simulation ist ein numerisches Verfahren zur Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen, das in diesem Kapitel näher erläutert werden soll.

Im klassischen Fall müssen die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst werden. Für ein abgeschlossenes System ohne externe Kräfte mit N Teilchen gilt folgende Gleichung für das Teilchen mit Index a :

$$m_a \ddot{\vec{r}}_a = \vec{F}_a(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \dot{\vec{r}}_1 \dots \dot{\vec{r}}_N). \quad (3.1)$$

Das bedeutet, die Beschleunigung des Teilchens a wird durch die Kraft \vec{F}_a bestimmt, die im Allgemeinen von den Orten und Geschwindigkeiten aller anderen Teilchen abhängt.

Bei der MD-Simulation werden punktförmige Teilchen angenommen, die jeweils einen Impuls besitzen und über ein Potenzial miteinander wechselwirken. Im Folgenden wird die Beschränkung auf den Fall erläutert, in dem die Bewegungsgleichungen der Teilchen durch elektrostatische Kräfte bestimmt werden. Für die nicht-relativistische Wechselwirkung mit elektrischen Feldern wird diese Näherung genügen. Es gilt somit:

$$m_a \ddot{\vec{r}}_a = \vec{F}_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (3.2)$$

Es resultiert hieraus ein N -fach gekoppeltes System von Differentialgleichungen 2. Ordnung. Dieses kann in zwei Differentialgleichungen 1. Ordnung für jedes Teilchen a zerlegt werden:

$$\dot{\vec{p}}_a = \vec{F}_a(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.3)$$

$$\dot{\vec{r}}_a = \frac{\vec{p}_a}{m_a}. \quad (3.4)$$

Im Falle eines Zwei-Komponenten-Plasmas hat man es mit einem System, bestehend aus Elektronen und Ionen, zu tun. Die Kraft \vec{F}_a ist demnach zusammengesetzt aus

den paarweisen Wechselwirkungen mit allen N_e Elektronen und N_i Ionen mit dem Teilchen a . Im Falle, dass Teilchen a ein Elektron ist, gilt:

$$\dot{\vec{p}}_a = \sum_{\substack{b=1; \\ b \neq a}}^{N_e} \vec{F}_{ab}(|\vec{r}_b - \vec{r}_a|) + \sum_{b=N_e+1}^{N_e+N_i} \vec{F}_{ab}(|\vec{r}_b - \vec{r}_a|) \quad (3.5)$$

Die Kraft auf das Teilchen a setzt sich also aus der Summe der Beiträge der Wechselwirkung mit allen anderen Teilchen zusammen und bestimmt die zeitliche Änderung seines Impulses \vec{p}_a . Wichtig ist, dass das Teilchen a aus der Summation ausgeschlossen wird, um die Selbstwechselwirkung auszuschließen.

Die Kraft der paarweisen Wechselwirkung erhält man aus dem Gradienten des Wechselwirkungspotenzials:

$$\vec{F}_{ab}(r_{ab}) = -\text{grad } V_{ab}(r_{ab}), \quad (3.6)$$

mit dem Abstand zwischen den Teilchen $r_{ab} = |\vec{r}_b - \vec{r}_a|$. Da man es mit geladenen Teilchen zu tun hat, handelt es sich um das Coulombpotenzial:

$$\vec{V}_{ab}(r_{ab}) = \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ab}}, \quad (3.7)$$

mit der Ladung der wechselwirkenden Teilchen Z_a und Z_b . Da ein System, bestehend aus Elektronen und einfach geladenen Ionen, betrachtet werden soll, gilt für Elektronen demnach $Z = -1$ und für Ionen $Z = 1$.

Es gibt zwei wichtige Einschränkungen, die beachtet werden müssen. Einerseits ist eine MD-Simulation ein numerisches Verfahren. Da es sich um ein Vielteilchensystem handelt, für das keine analytische Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen bestimmt werden kann, bietet sich die numerische Lösung dieses physikalischen Problems an. Allerdings muss sichergestellt werden, dass die Ergebnisse der MD-Simulation nicht durch die numerische Behandlung verfälscht werden.

Andererseits liefert die MD-Simulation nur gültige Ergebnisse im Bereich geringer Entartung ($\Theta > 1$ nach Gl. (2.18)). Ein Überlapp der Wellenfunktion der verschiedenen Teilchen ist in diesem Bereich sehr unwahrscheinlich und Quanteneffekte tragen somit nicht signifikant zum physikalischen Verhalten bei. Das bedeutet, dass die Wechselwirkungen der Teilchen im Plasma mit klassischen Bewegungsgleichungen beschrieben werden können. Auf beide Einschränkungen werde ich bei der folgenden Erläuterung der MD-Simulation eingehen.

Bei Abständen $r_{ab} = 0$ hat das Coulomb-Potenzial eine Polstelle. Für die numerische Bestimmung der Trajektorien werden solche Polstellen problematisch, da an dieser Stelle die Kraft divergiert. Entscheidender ist allerdings, dass bei kleinen Abständen der Teilchencharakter verschwindet. Der Quantencharakter der Teilchen tritt zu Tage und sie müssen vielmehr als Wellenpakete betrachtet werden. Angenommen, man hat es bei kleinen Abständen mit einer Gaußschen Ladungswolke

$n_G(r) = \exp(-r^2/\lambda^2)$ zu tun, kann ein effektives Wechselwirkungspotenzial wie folgt als Fehlerfunktions-Potenzial (error function potential) bestimmt werden:

$$V_{\text{erf}}(r) = \int dr'^3 n_G(r-r') V_{ab}(r') = \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\text{erf}\left(\frac{r}{\lambda}\right)}{r}. \quad (3.8)$$

Der Parameter λ kann materialabhängig bestimmt werden. Im Falle dieser Arbeit wurde der Parameter anhand der Ionisationsenergie von Natrium festgelegt. Für $\lambda = 0.318$ nm hat das Wechselwirkungspotenzial zwischen einem Elektron und einem Ion bei einem Abstand von $r = 0$ den Wert der Ionisationsenergie $I_P = 5.1$ eV. In Abb. 3 ist das Fehlerfunktions-Potenzial im Vergleich zum Coulomb-Potenzial zu sehen.

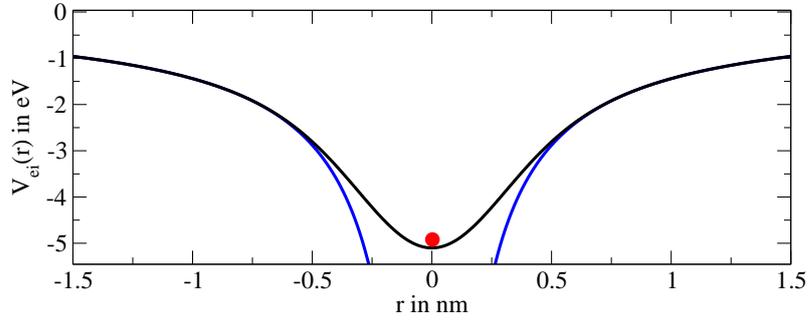


Abb. 3.1: Fehlerfunktions-Potenzial (schwarz) im Vergleich zum Coulomb-Potenzial (blau) für die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Ion.

Der Anfangszustand des Systems $\{\vec{r}_a(t_0), \vec{p}_a(t_0)\}$ als Randbedingung des Systems von Differentialgleichungen muss bekannt sein und wird für die jeweiligen Simulationen diskutiert. Die Trajektorien $\{\vec{r}_a(t), \vec{p}_a(t)\}$ der Teilchen werden ausgehend davon durch numerische Zeitintegration gewonnen. Dabei wurde der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus [54] verwendet:

$$\vec{r}_a(t + \Delta t) = \vec{r}_a(t) + \Delta t \vec{p}_a(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\vec{F}_a(t)}{m_a}, \quad (3.9)$$

$$\vec{p}_a(t + \Delta t) = \vec{p}_a(t) + \frac{\Delta t}{2} \left[\vec{F}_a(t) + \vec{F}_a(t + \Delta t) \right]. \quad (3.10)$$

Damit ist im Rahmen der numerischen Genauigkeit gesichert, dass die totale Energie des abgeschlossenen Systems konstant bleibt.

Der Zeitschritt Δt dieser numerischen Integration muss klein genug gewählt werden, damit die Trajektorien nicht durch numerische Abweichungen von der analytischen Lösung abweichen. Eine Möglichkeit ist, die Zeit zwischen zwei Stößen aus dem Wigner-Seitz-Radius r_s , Gl. (2.21), und der mittleren Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{3T_e/m_e}$ zu berechnen:

$$\Delta t < \frac{d}{\bar{v}} = \frac{r_s}{\bar{v}} \quad (3.11)$$

Die Größe des maximalen Zeitschritts Δt muss demnach mit zunehmender Elektronendichte n_e und Elektronentemperatur T_e kleiner gewählt werden. Für die hier ausgeführten Untersuchungen wird eine Dichte von $n_e = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ und eine Temperatur von $T_e = 10 \text{ eV}$ nicht überschritten. In diesem Fall wird eine obere Grenze für den Zeitschritt von $\Delta t < 0,058 \text{ fs}$ errechnet. Daher wurde zur Durchführung der MD-Simulationen ein Zeitschritt von $\Delta t = 0,01 \text{ fs}$ gewählt. Der Zeitschritt sollte auf der anderen Seite auch nicht zu klein gewählt werden, da der Rechenaufwand zur Bestimmung einer Trajektorie von mehreren hundert Femtosekunden zu aufwendig werden würde.

3.1 Optische Eigenschaften in Bulk-Plasmen

Zur Untersuchung von Bulk-Plasmen werden in der Regel periodische Randbedingungen angenommen. Die Bewegungsgleichungen der Teilchen gemäß Gl. (3.4) und Gl. (3.3) werden in einem Würfel der Kantenlänge L gelöst. Teilchen, die den Würfel auf der einen Seite verlassen, treten auf der entgegengesetzten Seite wieder in den Würfel ein. Somit können physikalische Effekte eines Festkörpers beliebig großer Ausdehnung beschrieben werden, sofern die Korrelationslänge die Ausdehnung des Würfels nicht überschreitet.

Über eine geeignete Wahl der Anfangsbedingungen können verschiedene Zustände des thermodynamischen Gleichgewichts untersucht werden. Abgesehen von Fluktuationen kann über die Teilchenzahl eine homogene Plasmadichte eingestellt werden. Im Falle des Zwei-Komponenten-Plasmas hat man somit eine Elektronendichte n_e und eine Ionendichte n_i . Für Bulk-Plasmen gilt allgemein, dass sie elektrisch neutral sind, so dass die Gleichung $n_e = Zn_i$ erfüllt sein muss. Über einen Thermostat kann die Temperatur des Plasmas, also die Temperatur der Elektronen T_e und die der Ionen T_i , eingestellt werden. Sofern man im Bereich nicht entarteter Plasmen bleibt ($\Theta > 1$), sind MD-Simulationen nützlich, um optische Eigenschaften zu bestimmen, die zudem stark gekoppelt sind ($\Gamma > 1$). Dieser Bereich ist für analytische Ansätze schwer zugänglich und MD-Simulationen liefern hier verwertbare Ergebnisse.

Die Wechselwirkung der Teilchen von Bulk-Plasmen wird durch effektive Potenziale beschrieben. Es werden neben dem bereits eingeführten Fehlerfunktions-Potenzial Gl. (3.8) zur Untersuchung von Bulk-Plasmen auch andere Potenziale, wie das korrigierte Kelbg-Potenzial [55]:

$$V_{\text{Kelbg}}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[F\left(\frac{r}{\lambda_{ij}}\right) - r \frac{k_B T}{Z_i Z_j} \tilde{A}_{ij}(\xi_{ij}) \exp\left(-\frac{r^2}{\lambda_{ij}^2}\right) \right], \quad (3.12)$$

mit

$$\xi_{ij} = -\frac{Z_i Z_j}{k_B T \lambda_{ij}}, \quad F(x) = 1 - \exp(-x^2) \sqrt{\pi} x (1 - \text{erf}(x)), \quad (3.13)$$

$$\tilde{A}_{ee}(\xi_{ee}) = \sqrt{\pi} |\xi_{ee}| + \ln \left[2\sqrt{\pi} |\xi_{ee}| \int_0^\infty \frac{y \exp(-y^2) dy}{\exp(\pi |\xi_{ee}| / y) - 1} \right], \quad (3.14)$$

$$\tilde{A}_{ei}(\xi_{ei}) = \sqrt{\pi}\xi_{ei} + \ln \left[\sqrt{\pi}\xi_{ei}^3 \left(\zeta(3) + \frac{1}{4}\zeta(5)\xi_{ei}^2 \right) \right] \quad (3.15)$$

$$+ 4\sqrt{\pi}\xi_{ei} \int_0^\infty \frac{y \exp(-y^2) dy}{\exp(\pi\xi_{ei}/y) - 1}, \quad (3.16)$$

unter Verwendung der Riemann-Zeta-Funktion $\zeta(n)$ oder das Deutsch-Potenzial [56]:

$$V_D(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{\lambda_{ij}^D}\right) \right] \quad (3.17)$$

benutzt. Der Parameter $\lambda_{ij}^D = \frac{\lambda_{ij}}{\sqrt{\pi}} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m_{ij} k_B T}}$ hängt mit der thermischen Wellenlänge zusammen und berechnet sich aus der reduzierten Masse $m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j)$ der wechselwirkenden Teilchen. Diese effektiven Potenziale wurden eingeführt, um temperatur- und dichteabhängige Abschirmeffekte in Plasmen zu berücksichtigen.

Optische Eigenschaften von Bulk-Plasmen können im Rahmen der linearen Response berechnet werden, indem man Korrelationsfunktionen aus den Trajektorien der Teilchen des Plasmas berechnet:

$$K_{AB}(t) = \langle A(t)B \rangle, \quad (3.18)$$

wobei man es hierbei mit dem Mittelwert zu tun hat, der dadurch gewonnen wird, dass über den gesamten Phasenraum der klassischen Verteilungsfunktion integriert wird. Entsprechend dem Ergodizitätsprinzip entspricht der Mittelwert über einen genügend großen Zeitraum dem Mittelwert über ein genügend großes Ensemble von Teilchen im Phasenraum:

$$K_{AB}(t) = \langle A(t)B \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt' A(t+t')B(t'). \quad (3.19)$$

So können Gleichgewichtskorrelationsfunktionen bestimmt werden, wenn man die Trajektorien der Teilchen des Bulk-Plasmas durch MD-Simulation numerisch für einen genügend großen Zeitraum berechnet.

Aus der MD-Simulation kann z.B. die Elektronendichte an jedem Ort und zu jeder Zeit bestimmt werden:

$$n(\vec{r}, t) = \sum_i Z_i e \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)), \quad (3.20)$$

wobei hier der Ort $\vec{r}_i(t)$ der Teilchen mit Hilfe der Simulation berechnet wird. Die orts aufgelöste Dichte kann durch eine Fourier-Transformation $n_k(t) = \sum_i Z_i \exp[-i\vec{k}\vec{r}_i(t)]$ in eine wellenzahlabhängige Dichte umgewandelt werden. Daraus kann der Strukturfaktor bei endlicher Wellenzahl berechnet werden:

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int dt \langle n_k(t) n_k^*(0) \rangle e^{-i\omega t}, \quad (3.21)$$

indem mit Gl. (3.19) die Korrelationsfunktion $\langle n_k(t)n_k^*(0) \rangle$ der Dichte bestimmt wird. Der Strukturfaktor ist wichtig, um die Thomson-Streuung an Bulk-Plasmen zu beschreiben. Durch die Berechnung der Trajektorien der Teilchen wurde also die Dichte-Korrelationsfunktion berechnet, die im direkten Zusammenhang mit dem Strukturfaktor steht und somit optische Eigenschaften des Plasmas bestimmt.

Eine weitere Anwendung besteht darin, die MD-Simulation zu nutzen, um den Impuls $p_i(t)$ aller Teilchen nach Gl. (3.3) zu berechnen und daraus den makroskopischen Strom des Plasmas zu bestimmen:

$$\vec{J}(t) = \frac{e}{m_i} \sum_i Z_i \vec{p}_i(t). \quad (3.22)$$

Daraus wird die Autokorrelationsfunktion des makroskopischen Stroms des Plasmas bestimmt:

$$(J(t); J(0)) = \frac{1}{N_\tau} \sum_{i=1}^{N_\tau} J(t + i\tau) J(i\tau), \quad (3.23)$$

indem über alle Zeitschritte $i\tau$ summiert wird. Dies führt zum Mittelwert des Produktes des Stromes mit dem Zeitunterschied t und gibt an, wie stark der Strom nach dieser Zeit korreliert ist. Schließlich kann durch Laplace-Transformation:

$$\langle J; J \rangle_\omega = \langle J^2 \rangle \int_0^\infty dt e^{i\omega t} (J(t); J(0)), \quad (3.24)$$

die frequenzabhängige Autokorrelationsfunktion des Stroms berechnet werden. Die frequenzabhängige Autokorrelationsfunktion $\langle J; J \rangle_\omega$ ist wegen des Fluktuations-Dissipations-Theorems mit der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ verbunden:

$$\sigma(\omega) = \frac{\beta}{\Omega_0} \langle J; J \rangle_\omega = \varepsilon_0 \omega_{\text{pl}} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle J(t) J(0) \rangle, \quad (3.25)$$

wobei $\beta = (k_B T)^{-1}$ die inverse Temperatur und Ω_0 das Normierungsvolumen sind. Die Leitfähigkeit hängt direkt mit der dielektrischen Funktion zusammen. Die Berechnung der Leitfähigkeit bestimmt demnach wichtige optische Eigenschaften wie Reflexion, Absorption und Streuung von Licht durch das Plasma.

Die numerische Berechnung der Trajektorien durch MD-Simulation kann also benutzt werden, um verschiedene Korrelationsfunktionen im thermodynamischen Gleichgewicht zu berechnen, die im Zusammenhang mit Materialgrößen des Bulk-Plasmas stehen, die dissipative und optische Eigenschaften des Systems bestimmen.

Entscheidend ist bei der Nutzung von MD-Simulationen zur Berechnung von Korrelationsfunktionen, dass das Ergodizitätsprinzip genutzt wird. Um die Korrelationsfunktionen zu bestimmen, müssen Informationen über den gesamten Phasenraum vorhanden sein. Der Phasenraum wird nur ungenügend durch das sehr kleine Teilchen-Ensemble abgedeckt. Im thermodynamischen Gleichgewicht hingegen wird der gesamte Phasenraum nach einem hinreichend großen Zeitraum abgedeckt. Das

thermodynamische Gleichgewicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sich makroskopische Größen oder Korrelationsfunktionen im Mittel nicht ändern. Die zeitliche Evolution der Trajektorien der einzelnen Teilchen können also berechnet werden, ohne dass sich thermodynamische Mittelwerte ändern. Dies macht die MD-Simulation zur Bestimmung von Korrelationsfunktionen sehr nützlich. Man ist zur Nutzung dieses Verfahrens aber darauf festgelegt, dass sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Dies gilt es zunächst zu prüfen.

3.2 Anregung von Clustern

Damit MD-Simulationen an Clustern durchgeführt werden können, muss zunächst der Anfangszustand festgelegt werden. Als Modell-System betrachte ich Natrium-Cluster verschiedener Größen. Verschiedene Experimente [57] zeigen, dass kleine Natrium-Cluster aus Atomen bestehen, die in ikosaedrischen Schalen angeordnet sind. In Abb. 3.2 habe ich drei Beispiele verschiedener Cluster-Größen dargestellt. Die Cluster haben bei abgeschlossener ikosaedrischer Schale also eine bestimmte Anzahl von Atomen - die sogenannten magischen Zahlen. Der kleinste Cluster, der untersucht wurde, besteht aus 55 Atomen (einem Zentralatom und zwei Schalen). Der nächstgrößere Cluster mit abgeschlossener ikosaedrischer Schale besteht aus 147 Atomen. Ein Cluster mit 309 Atomen besteht aus 4 Schalen.

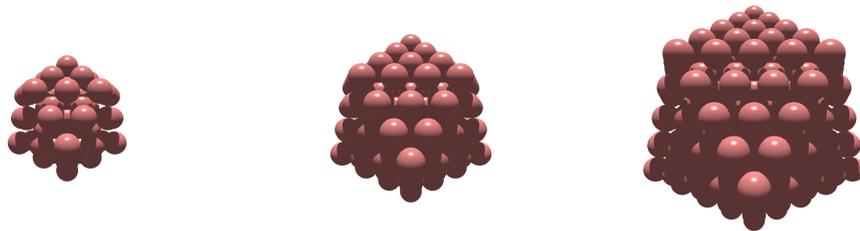


Abb. 3.2: Cluster, bestehend aus ikosaedrischen Schalen dreier verschiedener Größen: 55 Atome (links), 147 Atome (Mitte) und 309 Atome (rechts).

Die Atome bestehen jeweils aus einem Elektron und einem einfach geladenen Ion. Das Elektron befindet sich an genau demselben Ort wie das Ion. Die Wechselwirkung der Teilchen wird durch das Fehlerfunktions-Potenzial gemäß Gl. (3.8) beschrieben. Die Dichte der Cluster entspricht mit $n_i = 35 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ der Festkörperdichte von Natrium. Die Temperatur der Cluster liegt vor der Anregung in den Plasmazustand bei Zimmertemperatur. Das bedeutet, im Vergleich zur Temperatur im Plasmazustand (einige eV) ist die Zimmertemperatur im Anfangszustand vernachlässigbar klein, so dass der Cluster am Anfang mit $T = 0$ angenommen wird.

Die Elektronen und Ionen werden, von diesem Anfangszustand ausgehend, mit einem Laser-Puls angeregt, mit einer Wellenlänge von 436 nm, einem \cos^2 -Profil, einer Pulsdauer von 100 fs und einer Intensität von $I = 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$. Die Pulsdauer ist sehr kurz im Vergleich zur Zeitskala der Ionendynamik, die sich im Bereich von

mehreren Picosekunden abspielt. Die Laserintensität liegt in einem Bereich, in dem die Natriumionen einfach ionisiert werden. Das bedeutet, dass die Laseranregung des Clusters mit dem oben diskutierten Atom-Modell beschrieben werden kann. In Abb. 3.3 ist ein Beispiel für die Laser-Anregung eines Na_{309} -Clusters dargestellt. Die Laseranregung wird vorrangig am Beispiel des Na_{309} beschrieben. Die Ionisation ist in diesem Modell auf die Feldionisation beschränkt. Die Feldstärke des Lasers koppelt an die geladenen Teilchen an und diese werden ausgelenkt. Prozesse, wie Tunnelionisation und Stoßionisation spielen auch eine große Rolle. Da diese Arbeit nicht den Anregungsprozess, sondern den bereits angeregten Cluster als Gegenstand hat, sollen diese Effekte nicht berücksichtigt werden.

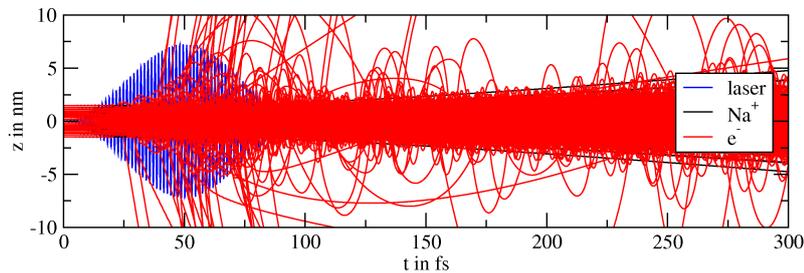


Abb. 3.3: Laseranregung des Na_{309} -Clusters. Die durchgehenden schwarzen Linien geben die z -Komponente der expandierenden Ionen wieder. Die turbulenten roten Linien repräsentieren die z -Komponente der Elektronen. Der Laserpuls mit \cos^2 -Profil mit seinem Maximum bei 50 fs wurde schematisch als blaue Linie angegeben.

Einige Elektronen verlassen den Cluster. Dadurch ist der Cluster positiv aufgeladen. Die Ionen stoßen sich ab und der Cluster beginnt zu expandieren. Es kommt zur Coulomb-Explosion. Viele Elektronen bleiben allerdings im positiven Hintergrundpotenzial der Ionen gefangen. Diese Elektronen sind aber nicht länger Teil eines Atoms. Sie bewegen sich frei im Cluster und bilden ein Nano-Plasma.

Um die Eigenschaften eines solchen Nano-Plasmas zu bestimmen, wurden 150 MD-Simulationen mit verschiedenen Randbedingungen ein und desselben Anfangszustandes gerechnet, um ein Ensemble des physikalischen Prozesses zu erhalten. Dazu wurden die Elektronen im Anfangszustand zufällig um einen kleinen Betrag ($\Delta r < 0.01 a_B \ll \lambda$) gegen die Ionenposition versetzt. Damit wird garantiert, dass die totale Energie des Clusters lediglich unwesentlich gestört wird. Es kann also nach wie vor von ein und demselben Anfangszustand gesprochen werden.

Die hoch angeregten Elektronen können anhand des Mittelwertes über die Ensembles analysiert werden. Die totale Energie E_{tot} der Elektronen wurde zu verschiedenen Zeitpunkten $t = 100, 200, 300$ fs betrachtet, dargestellt in Abb. 3.4. Elektronen mit positiver totaler Energie, die den Cluster verlassen sollten, werden als ungebunden betrachtet. In Abb. 3.4 ist zu erkennen, dass sie exponentiell verteilt sind. Die exponentielle Verteilung der Elektronen bei positiver Gesamtenergie E_{tot}

ist von der Zeit unabhängig.

Die Mehrheit der Elektronen behalten eine negative totale Energie E_{tot} und sind somit im Cluster gebunden. Die Energieverteilung ist mit der Boltzmann-Verteilung vergleichbar, was auf Stoßprozesse im Cluster hinweist. Das Maximum der Verteilung der Gesamtenergie ist von der Zeit abhängig. Außerdem ändert sich die Höhe und die Breite der Energieverteilung. Diese Elektronen bilden nach der Laser-Anregung das Nano-Plasma, da sie nicht an einzelne Atome, jedoch an den Cluster gebunden sind. Von diesem Nano-Plasma wird eine Temperatur und eine Dichte zu bestimmen sein. Dazu wird es aber nützlich sein, sich die Orts- und die Impulsverteilung getrennt zu betrachten. Die Verteilung der Gesamtenergie hingegen ist aus beiden Verteilungsfunktionen zusammengesetzt.

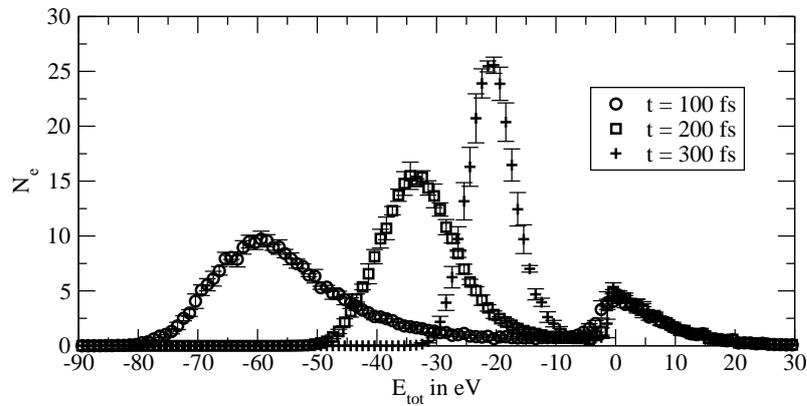


Abb. 3.4: Energie-Verteilung der Elektronen des Na_{309} -Clusters für verschiedene Zeitpunkte nach der Laseranregung.

Die Aufladung des Clusters durch die Ionisation von Elektronen ist ein neuer Parameter zur Beschreibung von Nano-Plasmen gegenüber den Bulk-Plasmen, denn Bulk-Plasmen sind im allgemeinen neutral. Um die Aufladung des Clusters zu bestimmen, müssen Kriterien aufgestellt werden, die bei einem Elektron zu finden sein müssen, damit es den Cluster verlässt und als frei gelten kann.

Zunächst wird die Gesamtenergie $E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ jedes Elektrons als Kriterium betrachtet, ob es am Cluster gebunden ist oder ob es frei ist. Ist die Gesamtenergie E_{tot} eines Elektrons positiv, hat es mehr kinetische Energie als potenzielle Energie, die aus der Wechselwirkung mit den umgebenden Elektronen und den Ionen entsteht. Demnach sollten Elektronen mit positiver Gesamtenergie E_{tot} die Clustergeometrie verlassen können. Es wäre frei. Es wurden alle Elektronen, die eine negative Gesamtenergie E_{tot} haben, gezählt, um die Gesamtheit der Elektronen N_e zu erhalten, die nach diesem Modell am Cluster gebunden bleiben. Das Ergebnis dieses Modells wurde in Abb. 3.5 durch eine rote Linie dargestellt. Man sieht, dass das Modell während der Laserwechselwirkung starke Schwankungen aufweist. Daraus lässt sich schließen, dass viele Elektronen durch die Wechselwirkung mit dem

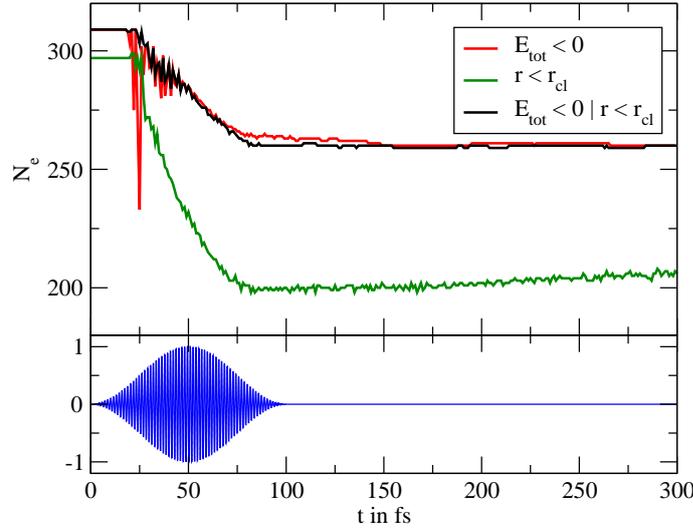


Abb. 3.5: Zeitliche Entwicklung der Elektronenzahl N_e der gebundenen Elektronen eines Na_{309} -Clusters, ermittelt nach verschiedenen Modellen. Der \cos^2 -Laser-Pulse wurde schematisch blau dargestellt.

Laser kurzzeitig stark angeregt sind. Durch Stoßprozesse miteinander und mit den Ionen geben sie ihre Energie allerdings schnell ab. Die Energie wird auf alle Teilchen verteilt. Viele Elektronen, die zunächst eine positive Gesamtenergie haben, verlieren so viel Energie, dass die Gesamtenergie am Ende negativ ist und sie gebunden bleiben. Eine kurze Anregung der Elektronen auf positive Gesamtenergien ist demnach kein Garant dafür, dass die Elektronen den Cluster verlassen.

In einem alternativen Modell kann man die Elektronen zählen, die einen bestimmten Raum nicht verlassen. Zu untersuchen wäre, ob es einen charakteristischen Cluster-Radius gibt, anhand dessen entschieden werden kann, welche räumlichen Ausmaße der Cluster hat. Alle Elektronen, die sich innerhalb dieses Cluster-Radius befinden, gelten als gebunden und gehören somit zum Cluster. Der Cluster-Radius soll sich an der Verteilung der Ionen orientieren:

$$\langle r^2 \rangle = \int dr^3 r^2 n_i. \quad (3.26)$$

Da die Verteilung der Ionen, abgesehen von eher kleinen Abweichungen, homogen sein sollte, kann man von einer Kugel aus N_i Ionen mit dem Radius r_{cl} und einer konstanten Ionendichte n_i ausgehen, um den Cluster-Radius zu bestimmen:

$$r_{\text{cl}} = \sqrt{\frac{5}{3N_i} \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} r_i^2}. \quad (3.27)$$

Dieser Radius wird als root-mean-square (rms) Radius bezeichnet. Elektronen, die sich innerhalb dieses Radius befinden, sind gebunden. Jedes Elektron wurde zu jedem

Zeitpunkt nach diesem Kriterium geprüft. In Abb. 3.5 ist das Resultat als grüne Linie zu erkennen. Es werden durch dieses Modell zwei Phänomene offensichtlich. Zum Einen gelten zu jedem Zeitpunkt zu viele Elektronen als frei. Es gibt also zu jedem Zeitpunkt Elektronen, die sich zwar jenseits des Cluster-Radius Gl. (3.27) befinden, aber nicht als frei gelten können, da sie eine negative Gesamtenergie E_{tot} haben. Zum Anderen kommt es zu einer kollektiven Rekombination, die nach 70 fs einsetzt und mehrere hundert fs andauert und somit verhältnismäßig langsam ist. Dies ist auf Elektronen zurück zu führen, die zwar angeregt sind und sich an der Oberfläche des Clusters aufhalten, aber dennoch eine zu geringe Energie haben, um den Cluster zu verlassen. Diese Elektronen können mit den Zuständen in Rydberg-Atomen verglichen werden. Mit der Expansion des Clusters durch die Coulomb-Explosion holen die Ionen diese Elektronen allmählich ein.

Ein drittes Modell wird nun vorgestellt, in dem die beiden ersten Kriterien kombiniert werden. Zählt man zu jedem Zeitpunkt alle Elektronen N_e , die keine positive Gesamtenergie oder sich innerhalb des Clusters aufhalten, erhält man die in Abb. 3.5 schwarz dargestellte Linie. Dieses Modell beschreibt eine langsam veränderliche Ionisation, die nach 30 fs einsetzt und bis 100 fs andauert - also bis zum Ende der Einwirkung des Laserpulses. Nach der Wirkung des Laserpulses auf den Cluster sind bis auf geringe Abweichungen $N_e = 261$ Elektronen am Cluster gebunden. Die Aufladung des Clusters beträgt angesichts der 309 Ionen demnach $Z = N_i - N_e = 48$.

4. THERMODYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN ANGEREGTER CLUSTER

Zunächst werden ein paar einführende Worte zum Konzept des lokalen thermodynamischen Gleichgewichtes LTE (local thermodynamic equilibrium) gesagt. Dabei wird das LTE einer Verteilung von Elektronen betrachtet, die in einem externen Ionenpotenzial gefangen sind. Durch Stoßprozesse stellt sich bei den freien Elektronen, die aber im Cluster gebunden sind, ein Gleichgewicht ein, das durch lokale Temperaturen, chemische Potenziale und mittlere Geschwindigkeiten beschrieben werden kann. Dies wurde schon bei der Verteilung der Gesamtenergie festgestellt. Nimmt man weiterhin an, dass Korrelationen zwischen den Elektronen vernachlässigt werden können, ist man in der Lage, die Wechselwirkung der Elektronen über ein Mean-Field-Potenzial $U(r)$ zu bestimmen, indem die Poisson-Gleichung für die mittlere Elektronendichte $n_e(r)$ für jede Zeit t gelöst wird. Für ein nicht entartetes Elektronengas der Temperatur T_e ist die Gleichgewichts-Verteilung aus der statistischen Physik bekannt:

$$f_e(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m_e} + U(\vec{r}) - \mu \right) \right], \quad (4.1)$$

mit der inversen Temperatur $\beta = 1/k_B T_e$ und der Zustandssumme $Z = \int d^3p d^3r \exp[-\beta(p^2/2m_e + U(r) - \mu)]$. Der Schwerpunktimпульs ist vernachlässigbar klein, da sich der Cluster in keine ausgezeichnete Richtung bevorzugt bewegt. Die inverse Temperatur β und das chemische Potenzial μ ändern sich nicht mit dem Ort, aber mit der Zeit.

Integriert man diese Gleichung über alle Orte, erhält man die Maxwell-Boltzmann-Impulsverteilung:

$$f_e(p) = 4\pi p^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m_e} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m_e} \right). \quad (4.2)$$

Die Impulsverteilung der Elektronen des Na₃₀₉-Clusters wurde mit der MD-Simulation für drei verschiedene Zeitpunkte nach der Laseranregung berechnet. Nachdem über 150 MD-Simulationen gemittelt wurde, wurden die Komponenten der Impulsverteilung aller drei Raumrichtungen miteinander verglichen (p_x , p_y , p_z). Innerhalb der statistischen Unsicherheit von 10 % kann man von einer isotropen Impulsverteilung ausgehen. Es genügt demnach, den Betrag des Impulses zu untersuchen.

4.1 Einstellung eines lokalen thermischen Gleichgewichts

In Abb. 4.1 ist das Ergebnis von 150 MD-Simulationen für die Impulsverteilung der gebundenen Elektronen zu finden. Für einen großen Impulsbereich stimmen die Simulationsdaten mit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung überein. Allein direkt nach der Laseranregung bei $t = 120$ fs tritt eine signifikante Abweichung für kleine Impulse auf, welche zu späteren Zeitpunkten verschwindet. Jedoch kann für jeden Zeitpunkt nach der Laseranregung eine Elektronen-Temperatur T_e über die Impuls-Verteilung ermittelt werden, sofern man von einem System im LTE ausgeht.

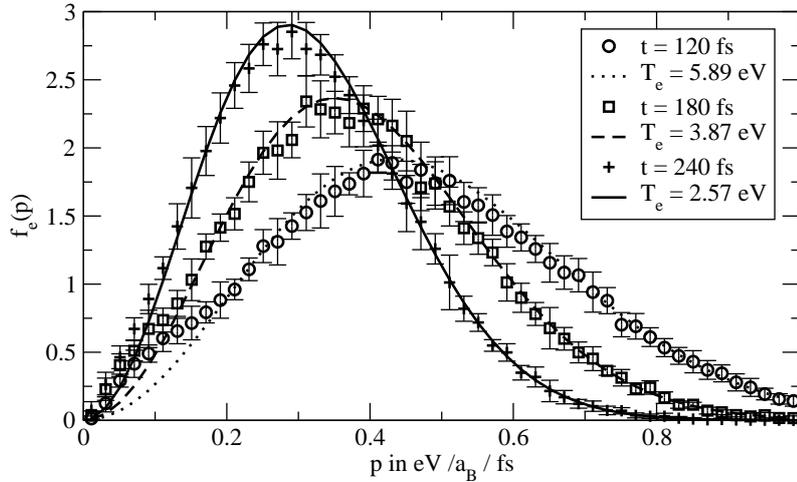


Abb. 4.1: Impulsverteilung der Elektronen im Na_{309} -Cluster zu verschiedenen Zeitpunkten (Symbole) sowie ein Maxwell-Boltzmann-Fit Gl. (4.2) für jeden Zeitpunkt.

Da die Impulsverteilung der Elektronen im Cluster einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung entspricht, kann die Temperatur ebenso über die mittlere kinetische Energie $T_e = \langle p^2 \rangle / 3m_e k_B$ bestimmt werden. Die Temperatur sinkt wegen der Coulomb-Explosion des Clusters, wie in Abb. 4.2 gezeigt wird. Die Temperatur, berechnet mit der mittleren kinetischen Energie, wurde mit den Ergebnissen vom Maxwell-Boltzmann-Fit (Kreuze) verglichen. Beide Rechnungen sind zu jeder Zeit in Übereinstimmung. Aufgrund dieser Übereinstimmung kann man davon ausgehen, dass das Elektronen-Gas im LTE ist.

Die räumliche Verteilung des Elektronen-Gases wird ebenfalls untersucht, um der Frage nach dem LTE noch weiter auf den Grund zu gehen. Zuvor wird die dafür relevante Expansion der Ionen-Schalen nach der Lasereinwirkung genauer betrachtet. Diese Schalen beeinflussen als externes Fallen-Potenzial die räumliche Verteilung der Elektronen entscheidend. Um die Abhängigkeit dieses Effektes von der Größe des Clusters darstellen zu können, wird zusätzlich die Expansion der Ionenschalen des Na_{147} -Clusters untersucht. In Abb. 4.3 sind die Radien der Ionenschalen für einen Na_{309} - und einen Na_{147} -Cluster zu sehen. Die Schalen bleiben zwar bestehen, aber sie

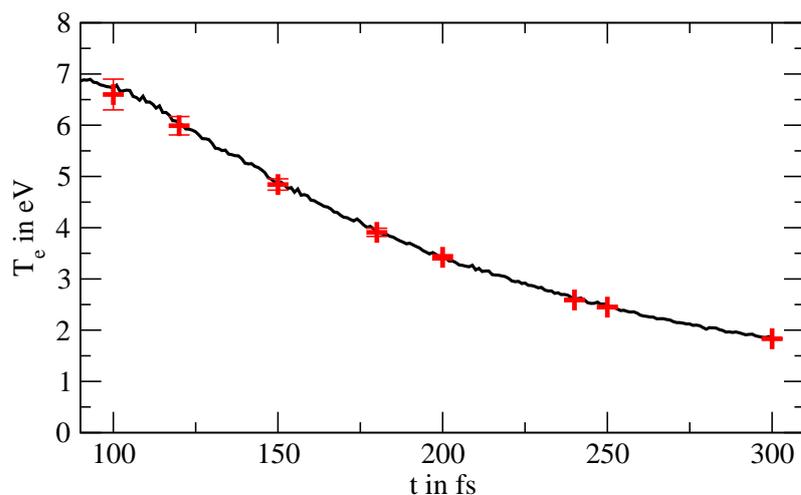


Abb. 4.2: Zeitentwicklung der Elektronen-Temperatur T_e , berechnet aus der mittleren kinetischen Energie für den Na_{309} -Cluster. Die Kreuze markieren die Temperaturen, die durch den Maxwell-Boltzmann-Fit gewonnen wurden.

expandieren. Im Falle beider Cluster-Größen expandiert die äußerste Schale schneller als die inneren Schalen. Dadurch kommt es zu einer inhomogenen Expansion der Cluster. Die äußerste Schale des kleineren Clusters expandiert schneller als die des größeren Clusters. Demnach ist die Inhomogenität der Clusterexpansion abhängig von der Clustergröße. Dies ist darauf zurück zu führen, dass der kleinere Cluster stärker aufgeladen ist und somit die abstoßende Kraft zwischen den Ionen an der Oberfläche zunimmt.

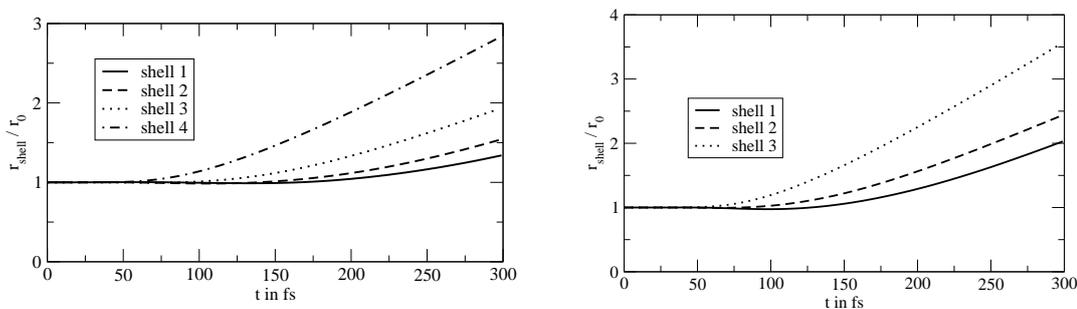


Abb. 4.3: Zeitliche Entwicklung des Radius der Ionenschalen des Na_{309} -Clusters (links) und des Na_{147} -Clusters (rechts), normiert auf ihre Ursprungsgröße r_0 bei $t = 0$.

Die radiale Verteilung der Elektronendichte für verschiedene Zeitpunkte nach der Laser-Anregung wurde in Abb. 4.4 dargestellt. Die Elektronendichte fällt im Zentrum des Clusters durch die Expansion ab. Anfangs ist ein Dichte-Plateau im Zentrum des Clusters zu erkennen, welches mit der fortschreitenden Expansion des Clusters allerdings verschwindet. Es bilden sich Schultern im Dichteprofil des Elektronengases aus, die an der äußersten Ionenschale gebunden sind.

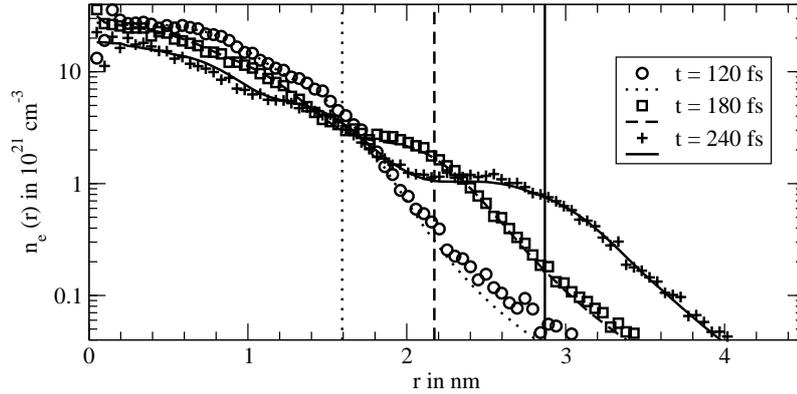


Abb. 4.4: Logarithmische Darstellung des radialen Elektronen-Dichteprofiles des Na_{309} -Clusters zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Laser-Anregung, berechnet aus 150 MD-Simulationen (Symbole) und aus der Boltzmann-Verteilung Gl. (4.4) unter Verwendung des Mean-Field-Potenzials Gl. (4.3) (Linien). Die Position der äußersten Schale wurde durch eine vertikale Linie angedeutet.

Für eine nähere Analyse wird das Mean-Field-Potenzial $U(r)$ eingeführt. Die Kraft, die auf ein Elektron j wirkt, wird nach Gl. (3.5) berechnet. Wird davon lediglich die radiale Komponente $F_j(\vec{r}_j)$ betrachtet und die mittlere Kraft $F(r) = \langle F_j(\vec{r}_j) \rangle$ über alle Elektronen aus 150 Simulationen in einer Kugelschale mit dem Abstand r vom Cluster-Zentrum berechnet, ist das Mean-Field-Potenzial bestimmt durch:

$$U(r) = \int_r^\infty dr' F(r'). \quad (4.3)$$

Nimmt man abermals Elektronen im LTE an, die sich in einem Mean-Field-Potenzial $U(r)$ bewegen, kann das Profil der Elektronendichte durch die Integration der Gleichgewichts-Verteilung aus Gl. (4.1) über alle Impulse berechnet werden:

$$n_e(r) = n_0 \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T_e}\right), \quad (4.4)$$

wobei $n_0 = N_e / \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \exp[-U(r)/k_B T_e]$ der Normierungsfaktor ist. Dabei wurde die Elektronen-Temperatur T_e aus der Impuls-Verteilung bestimmt. Die Dichteprofile in Abb. 4.4, die aus der Boltzmann-Verteilung mit dem Mean-Field-Potenzial bestimmt wurden, sind sowohl im Cluster-Zentrum als auch am Rand in Übereinstimmung mit dem Dichteprofil, das direkt aus 150 MD-Simulationen gewonnen wurde.

Im Gegensatz zu Bulk-Plasmen hängt die Dichte im Cluster stark vom Abstand zum Cluster-Zentrum ab. Mit steigender Clustergröße sollte sich ein wachsendes Plateau im Elektronen-Dichteprofil herausbilden. Die lokalen Eigenschaften gleichen daher mit wachsender Clustergröße im Zentrum den Bulk-Eigenschaften. Ein Dichte-Plateau konnte lediglich direkt nach der Laser-Anregung für große Cluster mit 309

Ionen gefunden werden. Auf jeden Fall kann man auch hinsichtlich der räumlichen Verteilung zu dem Schluss kommen, dass sich das Elektronen-Gas im LTE befindet. Demnach kann man in einer Zeitspanne von mindestens 300 fs nach der Laseranregung von einem Nano-Plasma sprechen, dem zu jedem Zeitpunkt eine Temperatur $T_e(t)$ und ein Dichteprofil $n_e(r, t)$ zugeordnet werden kann.

4.2 Die eingeschränkte MD-Simulation

In bisherigen Rechnungen wurden Ergebnisse gewonnen, indem über ein Ensemble aus 150 MD-Simulationen gemittelt wurde. Die Simulationen dieses Ensembles unterscheiden sich lediglich durch verschiedene Anfangsbedingungen, die den gleichen Grundzustand beschreiben. Es ist gelungen, den Zustand des Nano-Plasmas als LTE für alle Zeitpunkte im betrachteten Intervall nach der Laseranregung zu identifizieren. So entspricht die Impulsverteilung dem LTE. Daher konnte für jeden Zeitpunkt nach der Laseranregung eine Temperatur ermittelt werden. Das Dichteprofil weist ebenso auf eine Ortsverteilung im LTE hin, wenn man es mit Rechnungen der Boltzmann-Verteilung unter Verwendung eines Mean-Fields für die Elektronen vergleicht. Es sei noch einmal auf die Inhomogenitäten in der Elektronendichte hingewiesen, die mit der inhomogenen Expansion der Ionenschalen zusammenhängen.

Um die Rechnung zu vereinfachen und um die Gestalt der Verteilungsfunktion besser verstehen zu können, wird nun die so genannte *eingeschränkte MD-Simulation* eingeführt. Dazu wird die Zeitentwicklung des Clusters bis zu einem bestimmten Punkt t_{ff} nachvollzogen. Von diesem Zeitpunkt an werden die Ionen festgehalten und die gesamte Konfiguration somit eingefroren. Die *eingeschränkte MD-Simulation* ist lediglich mit der Berechnung der Elektronendynamik befasst, die mit der Ionenkonfiguration wie mit einem externen Potenzial wechselwirken.

Wie vorherige Betrachtungen zeigten, ändern sich die Verteilungsfunktionen der Elektronen lediglich mit der Expansion des Clusters. Er kühlt ab und das Dichteprofil der Elektronen ändert sich gemäß der inhomogenen Expansion der Ionenschalen. Demnach bleiben die Verteilungsfunktionen stabil, wenn die Ionen festgehalten werden. Es ist möglich, die Parameter, die das LTE charakterisieren, zu einem bestimmten Zeitpunkt zu fixieren und die Trajektorien der Elektronen in diesem Gleichgewicht weiter zu berechnen. Die MD-Simulation würde also die Elektronendynamik für ein Zeitensemble dieses Zustandes berechnen.

Das Ziel ist, mit der *eingeschränkten MD-Simulation* die Eigenschaft des Nano-Plasmas mit Bulk-Rechnungen vergleichen zu können, die einen bestimmten thermischen Gleichgewichtszustand beschreiben. Um Inhomogenitäten in der Ionendichte zu vermeiden, ist ein weiterer Schritt nötig. Die entscheidende Eigenschaft der Ionenkonfiguration wird auf den Grad der Expansion reduziert. Es wird für die folgenden Berechnungen eine homogene ikosaedrische Ionenkonfiguration verwendet, die annähernd einer Kugel entspricht. Für eine solche homogene Ionenkonfiguration kann im Zentrum eine Ionendichte n_i angegeben werden, die mit einem Bulk-System vergleichbar ist. Es wurden auch Berechnungen mit dem Jellium-Modell

durchgeföhrt, das einer homogenen N -fach geladenen ionischen Kugel mit dem Radius $[3N/(4\pi n_i)]^{1/3}$ entspricht. Die Ionen nehmen keine bestimmten Positionen ein.

Um die Elektronentemperatur T_e für die *ingeschränkte MD-Simulation* des Zeitpunktes t_{fr} einzustellen, die für den expandierenden Cluster bestimmt wurde, wurden die Elektronen zunächst an den selben Ort platziert wie die Ionen. Jedes Elektron wurde mit einem Kick-Puls in z -Richtung, der einer Energie von 1 eV entspricht, angeregt. Anschließend wurde ein Thermostat verwendet, um die Elektronentemperatur einzustellen, die aus dem expandierenden System bekannt ist. Die Elektronen können dabei ins Gleichgewicht relaxieren, bis sich die Temperatur T_e und eine Clusterladung Z eingestellt hat. Hoch angeregte Elektronen verlassen den Cluster bis die Zieltemperatur T_e eingestellt ist. Danach stellt sich eine Aufladung Z des Clusters ein, die aus den Berechnungen für das expandierende System zu erwarten ist. Da die Ionengeometrie nun fixiert ist und sich die Elektronenwolke im Gleichgewicht befindet, kann die Berechnung der Verteilungsfunktion aus einem Ensemble verschiedener MD-Simulationen durch ein Mittel über die Zeit ersetzt werden:

$$f_e(\vec{r}, \vec{p}) = \langle \varrho_e(\vec{r}, \vec{p}, t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt \varrho_e(\vec{r}, \vec{p}, t), \quad (4.5)$$

mit der mikrokanonischen Dichte $\varrho_e(\vec{r}, \vec{p}, t) = \sum_i^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta(\vec{p} - \vec{p}_i(t))$. Die Orts- und Impulsverteilungsfunktion der Elektronen kann nun aus einem Mittelwert nach Gl. (4.5) einer einzigen *ingeschränkten MD-Simulation* über einen langen Zeitraum gewonnen werden.

Es wurde nun die Elektronentemperatur T_e eines Na_{309} -Clusters untersucht. Die Ionengeometrie, die sich aufgrund der Coulomb-Explosion ausdehnt, wurde dazu im Sinne der *ingeschränkten MD-Simulation* an drei verschiedenen Zeitpunkten t_{fr} festgehalten. Somit kann das dynamische Verhalten der Elektronen unabhängig von der Ionenbewegung untersucht werden. Für den Zeitbereich nach der Laser-Einwirkung, in dem die Elektronen ein Nano-Plasma im LTE bilden, kann dieses Verfahren angewendet werden.

Eine Beispiel-Rechnung der *ingeschränkten MD-Simulation* wird für eine festgehaltene Ionengeometrie präsentiert, die bereits aus dem Fall des expandierenden Clusters bei $t_{\text{fr}} = 100$ fs bekannt ist. Bereits diskutiert wurden Inhomogenitäten in der Ionengeometrie, die bei der Expansion des Clusters entstehen. Die Ionenschalen expandierten unterschiedlich schnell. Um den Einfluss der Inhomogenitäten in der ionischen Hintergrund-Dichte auf die Elektronendynamik zu unterdrücken, wurde eine ikosaedrische Ionengeometrie, mit dem mittleren Ionenabstand, der aus der inhomogenen Geometrie berechnet wurde, eingesetzt.

Die Impulsverteilung wurde unter Verwendung der *ingeschränkten MD-Simulation* mit Gl. (4.5) bestimmt, wobei über alle Orte \vec{r} integriert wurde. Ein Mittelwert für die Impulsverteilung über $N = 2 \cdot 10^8$ Zeitschritte von 0,1 fs Länge wurde errechnet.

Das Maxwell-Boltzmann-Verhalten der Impulsverteilung gemäß Gl. (4.2) kann aus Abb. 4.5 entnommen werden. Unter Verwendung der *ingeschränkten MD-*

Simulation ist es möglich, die Impulsverteilung durch den Mittelwert über die Zeit statistisch viel genauer zu bestimmen als über den Ensemble-Mittelwert. Der Aufwand ist viel geringer, für die Elektronen-Trajektorien eine höhere Anzahl von Zeitschritten im selben LTE-Zustand zu erzeugen, als die selbe Anzahl von Momenten des expandierenden Clusters zu generieren, die im gleichen LTE-Zustand sind. Für kleine Impulse sind Abweichungen vom Maxwell-Boltzmann-Verhalten in der Impulsverteilung für den expandierenden Cluster zu erkennen, die auf Abweichungen vom LTE kurz nach der Lasereinwirkung hindeuten. Die Impulsverteilung, die mit der *eingeschränkten MD-Simulation* bestimmt wurde, befindet sich hingegen in Übereinstimmung mit dem Maxwell-Boltzmann-Verhalten. Aus einem Maxwell-Boltzmann-Fit wurde eine Temperatur $T_e = 5.9$ eV bestimmt. Abgesehen von den geringen Abweichungen vom LTE für kleine Impulse im Falle des expandierenden Clusters ist festzustellen, dass sie mit den Berechnungen der *eingeschränkten MD-Simulation* übereinstimmen.

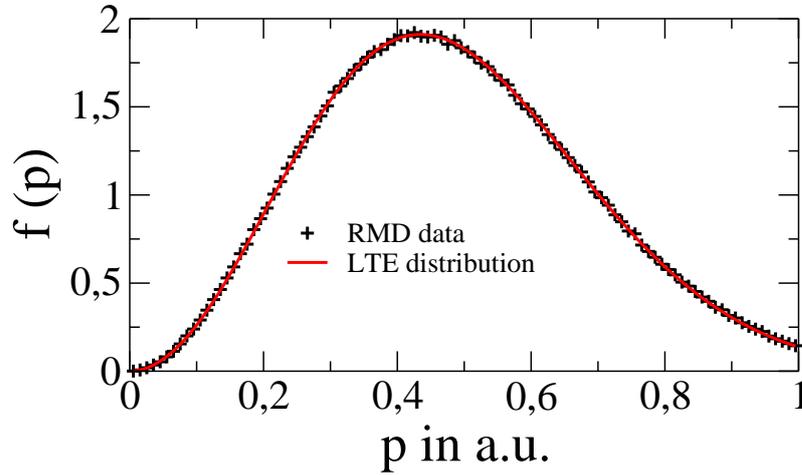


Abb. 4.5: Impulsverteilung $f_e(p)$ des Na_{309} -Clusters mit festgehaltener Ionengeometrie bei $t_{\text{fr}} = 100$ fs, berechnet mit Gl. (4.5), im Vergleich zum expandierenden Cluster (Symbole). Die Temperatur wurde aus einem Maxwell-Boltzmann-Fit bestimmt, der ebenfalls dargestellt wurde (Linie).

Auch die Ortsverteilung der Elektronen wurde mit dem Mittelwert über die Zeit nach Gl. (4.5) berechnet, wobei diesmal über alle Impulse \vec{p} integriert wurde. Im Gegensatz zum expandierenden Cluster kommt bei den Berechnungen mit der *eingeschränkten MD-Simulation* an dieser Stelle zum Tragen, dass eine homogene ionische Hintergrund-Dichte von $n_i = 27 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ verwendet wird. Das Dichteprofil der Elektronen des Na_{309} -Clusters wurde für drei verschiedene Temperaturen $T_e = 1,2$ eV; 3,3 eV; 5,9 eV bestimmt.

Für $T_e = 5,9$ eV wurde das aus der Simulation gewonnene Dichteprofil der Elektronen mit der LTE-Verteilung aus Gl. (4.4) unter Verwendung des Mean-Field-

Potenzials aus Gl. (4.3) verglichen. Das Dichteprofil der Elektronen konnte mit dem LTE identifiziert werden, wie in Abb. 4.6 zu sehen ist. Im Unterschied zur homogenen positiven Hintergrunddichte sind im Dichteprofil der Elektronen Oszillationen zu erkennen.

Das oszillierende Verhalten an der Oberfläche des Clusters wurde als Beginn der Ausbildung von elektronischen Schalenstrukturen erkannt. Dieser Effekt ist bereits bekannt von klassischen Coulomb-Plasmen, z.B. staubigen bei Plasmen [58]. Oszillationen im Dichteprofil wurden außerdem auch in eingeschlossenen Quantensystemen [59] und in quantenmechanischen Rechnungen entarteter Elektronengase an Oberflächen [60] beobachtet. Im letzten Fall ist die temperaturabhängige Wellenzahl das Ergebnis einer modifizierten Thomas-Fermi-Näherung. Werden Quanten-Effekte vernachlässigt, bilden sich aufgrund räumlicher Korrelationen Schalenstrukturen im Elektronengas, die wie bei [58] mit abnehmender Temperatur immer stärker ausgeprägt sind. Der Beginn dieses Prozesses ist in Abb. 4.6 zu sehen, in der auch Berechnungen mit niedrigeren Temperaturen zu finden sind.

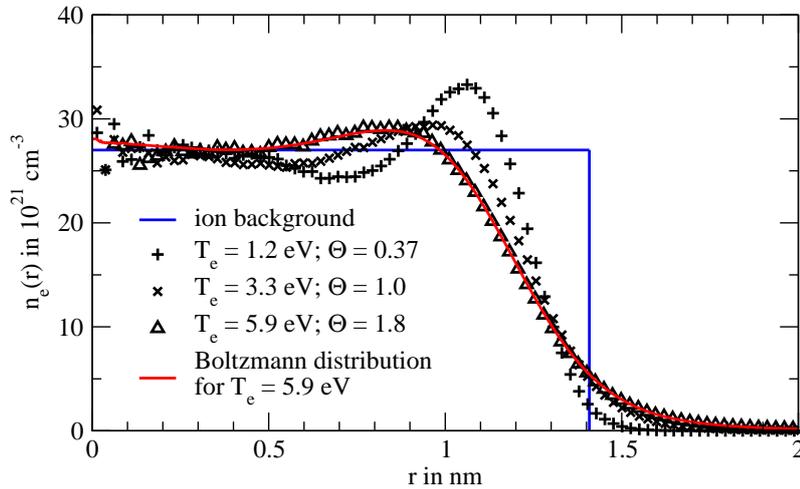


Abb. 4.6: Profil der Elektronendichte eines Na_{309} -Clusters bei $t_{\text{fr}} = 100$ fs für verschiedene Temperaturen (Symbole). Die berechnete Dichte vom Mean-Field-Potenzial nach Gl. (4.3) (durchgezogene Linie) ist ebenfalls für $T_e = 5.9$ eV zu sehen. Dieses Dichteprofil steht im Zusammenhang mit dem Beispiel in Abb. 4.4 (gepunktete Linie) des expandierenden Clusters. Zum Vergleich wurde die ionische Hintergrunddichte (blaue durchgezogene Linie) ebenfalls angedeutet.

Um die Oszillation hin zur Oberfläche im Dichteprofil in Abb. 4.6 genauer zu untersuchen, wurde die Temperatur mit Hilfe des Thermostats deutlich auf $T_e = 0.012$ eV gesenkt. Dadurch verstärkten sich die im Dichteprofil auftretende Oszillation und es traten die in Abb. 4.7 gezeigten radialen Elektronenschalen auf.

Diese Elektronenschalen sind unabhängig von der Ionengeometrie des externen Potentials. Dies wird deutlich durch eine weitere Berechnung der Elektronenbe-

wegung bei $T_e = 0.012$ eV in einem externen Potenzial, das durch eine homogen geladene Kugel erzeugt wird (dem Jellium-Potenzial), an Stelle der vorher verwendeten Ionengeometrie. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind ebenfalls in Abb. 4.7 zu finden und stimmen mit denen der Ionengeometrie überein.

In [58] wurde eine ähnliche Berechnung für staubige Plasmen durchgeführt. Ein stark korreliertes Plasma mit $\Gamma > 80.000$ bildet δ -artige Schalen. Um dies zu verstehen, wurde ein $T = 0$ Schalen-Modell eingeführt, wobei die potenzielle Energie der negativ geladenen Schalen im externen Feld einer homogen positiv geladenen Kugel minimiert wurde.

Dieses Modell wird für die Berechnungen des Elektronengases adaptiert. Es gibt N_e Elektronen, die über N_s Schalen verteilt sind. Die Schalen werden mit i und j durchgezählt. Jede Schale ist mit einer Anzahl von N_j Elektronen besetzt und wechselwirkt über $V_i(R_j)$ mit allen anderen Schalen. Die interne potenzielle Energie ist dann:

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2N_e} \sum_{i=1}^{N_s} \sum_{j=1}^{N_s} N_j V_i(R_j). \quad (4.6)$$

Der Faktor 2 erscheint im Zähler wegen des Effektes der Doppelzählung. Die externe Energie pro Elektron wird anhand des ionischen Jellium-Potenzials bestimmt:

$$U_{\text{ext}} = \frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_s} N_i V_{\text{ext}}(R_i), \quad (4.7)$$

wobei das externe Potenzial:

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}(r) &= \int d\vec{r}'^3 n_i(\vec{r}') V_{\text{ei}}(|\vec{r} - \vec{r}'|), \quad (4.8) \\ &= \frac{e^2}{6\epsilon_0} \int_0^{r_{\text{cl}}} d^3r n_i \left[(r + R_i) \operatorname{erf} \left(\frac{r + R_i}{\sigma} \right) + |r - R_i| \operatorname{erf} \left(\frac{|r - R_i|}{\sigma} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} \left(e^{-\frac{(r+R_i)^2}{\sigma^2}} - e^{-\frac{(r-R_i)^2}{\sigma^2}} \right) \right], \quad (4.9) \end{aligned}$$

mit der ionischen Hintergrunddichte n_i und das Fehlerfunktions-Wechselwirkungspotenzial Gl. (3.8) verwendet wurde. Die potenzielle Energie ist am Ende die Summe aus beiden Beiträgen $U = U_{\text{int}} + U_{\text{ext}}$.

Anhand der Daten der MD-Simulation des Na_{309} -Clusters ist zu sehen, dass $N_s = 3$ drei Schalen auftreten. Diese Anzahl wird als Richtwert fixiert, um das Minimierungsproblem zu vereinfachen. Die Anzahl der Elektronen pro Schale und der Radius der Schale werden variiert, bis die potenzielle Energie minimal ist.

Das Ergebnis dieser Minimierung der potenziellen Energie ist sowohl in Tab. 4.2 als auch in Abb. 4.7 zu finden. Die Berechnungen des $T = 0$ Schalen-Modells stimmen mit den Berechnungen aus der MD-Simulation für niedrige Temperaturen bis auf die innere Schale überein. Die Besetzungszahl der inneren Schale beträgt der statistischen Verteilung der MD-Simulation zufolge $N_1 = 11,6$. Das $T = 0$

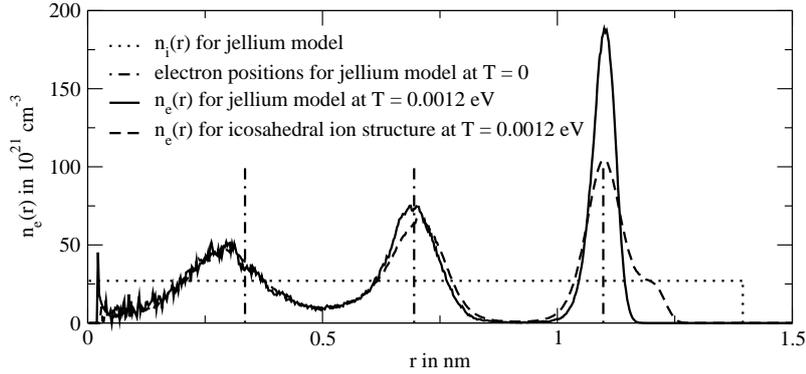


Abb. 4.7: Dichteprofil $n_e(r)$ der Elektronen, die sich im externen Feld a) einer homogen positiv geladenen Kugel (durchgezogene Linie) und b) einer homogenen Ionen-geometrie (gestrichelte Linie) bewegen, jeweils berechnet mit MD-Simulation. In beiden Fällen ist die Temperatur mit $T_e = 0.012$ eV sehr niedrig. Die Dichte der homogen positiv geladenen Kugel wurde durch eine gepunktete Linie angedeutet. Das Ergebnis eines $T = 0$ Schalen-Modells wurde durch horizontale Punkt-Strich-Linien dargestellt. Die Besetzungszahlen der Schalen sind in Tab. 4.2 zu finden.

Modell liefert dagegen die Besetzungszahl $N_1 = 13$. In der inneren Schale ist somit ungefähr ein Elektron mehr zu finden und der Schalenradius ist etwas größer. Dieser Unterschied kann darauf zurück geführt werden, dass bei der MD-Simulation zwar mit einer geringen Temperatur von $T_e = 0.012$ eV gerechnet wurde, aber eben nicht für $T = 0$. Durch die endliche Temperatur werden die Schalen etwas aufgeweicht und auch die Besetzungen und somit die Radien der Schalen können leicht abweichen. Ergebnisse dieser Rechnung sind auch in [52] zu finden.

shell i	MD-Simulation		$T = 0$ Schalenmodell	
	N_i	r_i nm	N_i	r_i nm
1	176.2	1.105	176	1.098
2	63.2	0.688	62	0.695
3	11.6	0.295	13	0.335

Tab. 4.1: Vergleich der Ergebnisse der *eingeschränkten MD-Simulation* und des $T = 0$ Schalen-Modells gemäß Gl. (4.6), ebenfalls diskutiert in [52]. In beiden Fällen sind drei Schalen i zu vergleichen, die mit jeweils N_i Elektronen besetzt sind und einen Abstand r_i vom Clusterzentrum haben.

Die Position und die Besetzungszahl der Elektronenschalen, die hinter der Erscheinung des oszillierenden Verhaltens an der Oberfläche stehen, kann also mit einem $T = 0$ Schalen-Modell bestimmt werden, das in [58] genauer beschrieben und

für den Fall kalter Elektronen im Cluster adaptiert wurde. Man ist also in der Lage, den Effekt der Oszillation im Dichteprofil am Rand des Clusters zu bestimmen. Die Berechnungen für sehr niedrige Temperaturen $T_e = 0,0012$ eV dienen selbstverständlich lediglich als Vergleich mit den Rechnungen bei hohen Temperaturen ab $T_e = 1,2$ eV. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist das Elektronengas stark entartet und es müssen Quanteneffekte berücksichtigt werden, um die Dynamik der Elektronen richtig zu beschreiben. An dieser Stelle wurde ein System klassischer Teilchen berechnet, deren Dynamik durch klassische Bewegungsgleichungen bestimmt wird. So soll die Verstärkung des Effektes der Oszillation im Dichteprofil für kleine Temperaturen erläutert werden. Der Vergleich dieser MD-Rechnungen mit Na-Cluster ist bei diesen tiefen Temperaturen nicht mehr möglich, da das Elektronengas entartet wäre und quantenmechanisch beschrieben werden müsste.

5. ORTSAUFGELOSTE KORRELATIONEN ZUR UNTERSUCHUNG FINITER SYSTEME

Im vorangegangenen Kapitel ist es anhand der Analyse der Verteilungsfunktionen im Orts- und Impulsraum gelungen, Cluster für einen herausgegriffenen Zeitpunkt nach der Laseranregung als Nano-Plasma im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht zu identifizieren. Wie bereits in Kapitel 4 erläutert, gibt es zwei verschiedene Zeitskalen für die dynamischen Eigenschaften des Clusters. Die Elektronen sind sehr viel leichter als die Ionen. Daher findet die Elektronendynamik auch auf deutlich kleineren Zeitskalen ($\tau_e \approx 1$ fs) statt als die Ionendynamik ($\tau_i \approx 1$ ps). Die Ionen bilden demnach ein externes Potenzial, in dem sich das Elektronengas im thermodynamischen Gleichgewicht (LTE) befindet. Das Ziel soll sein, die optischen Eigenschaften der Cluster nach der Laseranregung zu bestimmen, die gerade durch das Elektronengas im LTE bestimmt sind. Da sich die Elektronen im LTE befinden, werden die optischen Eigenschaften des Clusters durch Gleichgewichts-Korrelationsfunktionen bestimmt.

Im Vergleich zu Bulk-Plasmen besteht bei Clustern jedoch ein entscheidender Unterschied. Während die Verteilungsfunktionen der Elektronen von Bulk-Plasmen als homogen angenommen werden können, zeigen die Ergebnisse des letzten Kapitels zwar, dass der Cluster ein isotropes Nano-Plasma in Bezug auf das Clusterzentrum ist; es ist jedoch nicht homogen. Das hat zur Folge, dass bilokale Verteilungsfunktionen von Elektronen in Bulk-Plasmen, die also von zwei Orten \vec{r} und \vec{r}' abhängen, aufgrund der Homogenität auf die Abhängigkeit vom Abstand $\vec{r} - \vec{r}'$ reduziert werden können. Im Fall homogener Bulk-Plasmen können Verteilungsfunktionen daher durch Fourier-Transformation in Moden mit dem Wellenzahl-Vektor \vec{k} zerlegt werden. Das isotrope Verhalten der Verteilungsfunktionen in Clustern bleibt hingegen bilokal, also von \vec{r} und \vec{r}' abhängig. Anders als für Bulk-Plasmen können Anregungszustände von finiten Clustern nicht in einfache Moden ebener Wellen mit einem Wellenzahl-Vektor \vec{k} zerlegt werden.

In diesem Kapitel werden die grundsätzlichen Eigenschaften von ortsaufgelösten Korrelationsfunktionen finiter Systeme diskutiert. Eine wichtige Frage ist, für die Berechnung der Korrelationsfunktion geeignete physikalische Größen zu wählen. Neben der Korrelationsfunktion von Clustern werden auch die Eigenschaften eindimensionaler Rechnungen für Korrelationsfunktionen von linearen Ketten diskutiert. Dies ermöglicht den Vergleich der Ergebnisse von Clustern mit einer einfachen systematischen Test-Rechnung. Zunächst werden in diesem Kapitel grundlegende Beziehungen zwischen der Stromdichte- und der Dichtefluktuations-Korrelation

gezeigt. Es wird die Idee aufgegriffen, wie die Stoßfrequenz in Bulk-Plasmen durch die Stromdichte-Korrelation bestimmt wird, die mit Hilfe von MD-Simulationen zugänglich ist. Danach wird das Kapitel abgeschlossen, indem die numerische Berechnung der ortsaufgelösten Stromkorrelation erläutert wird.

5.1 Die Stromdichte- und Teilchendichte-Korrelation

Der Zusammenhang zwischen der ortsaufgelösten Dichte- und Stromdichtekorrelation wird zunächst für den eindimensionalen Fall diskutiert. Dies hat den Vorteil, dass zunächst auf die Unterscheidung zwischen Longitudinal- und Transversal-Effekten verzichtet werden kann.

Es wird an späterer Stelle genauer erläutert, wie mit Hilfe der MD-Simulation sowohl die lokale Stromdichte $j_e(x, t)$ als auch die lokale Dichte $n_e(x, t)$ der Elektronen aus den Trajektorien numerisch bestimmt werden können. An dieser Stelle werden beide Größen als gegeben angenommen. Die Erwartungswerte $\langle j_e(x, t) \rangle_t = j_e(x)$ der lokalen Stromdichte sowie $\langle n_e(x, t) \rangle_t = n_e(x)$ der lokalen Dichte sind im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht unabhängig von der Zeit und können daher aus dem Mittelwert des Zeitensembles bei der *eingeschränkten MD-Simulation* berechnet werden. Sowohl die Stromdichte- als auch die Dichte-Fluktuation ergeben sich aus der Abweichung von deren Erwartungswerten:

$$\delta j_e(x, t) = j_e(x, t) - j_e(x), \quad (5.1)$$

$$\delta n_e(x, t) = n_e(x, t) - n_e(x). \quad (5.2)$$

Da $j_e(x) = 0$ gilt und somit $\delta j_e(x, t) = j_e(x, t)$, wird statt der Stromdichte-Fluktuation $\delta j_e(x, t)$ im Folgenden die Stromdichte $j_e(x, t)$ diskutiert. Der Erwartungswert der Elektronendichte $n_e(x)$ repräsentiert das Dichteprofil der Elektronen im Gleichgewicht.

Die Änderung der Elektronendichte $n_e(x)$ nach der Zeit ist durch die Kontinuitätsgleichung mit dem Gradienten der Stromdichte verbunden:

$$e \dot{n}_e(x, t) = -\frac{\partial j_e(x, t)}{\partial x}. \quad (5.3)$$

Unter Verwendung von Gl. (5.2), in Kenntnis von $j_e(x) = 0$ und durch Einführung des Gradienten $j_{e,x}(x, t) = \frac{\partial j_e(x, t)}{\partial x}$ der elektrischen Stromdichte erhält man schließlich die Form:

$$e \delta \dot{n}_e(x, t) = -j_{e,x}(x, t). \quad (5.4)$$

Ortsaufgelöste Korrelationsfunktionen können zunächst als zwei-zeitige Verteilungsfunktionen eingeführt werden. Zum einen ist die ortsaufgelöste Korrelationsfunktion der Stromdichte-Fluktuation aus MD-Simulationen zugänglich:

$$(j_e(x, t); j_e(x', t')) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau j_e(x, t + \tau) \cdot j_e(x', t' + \tau). \quad (5.5)$$

Aber auch die ortsaufgelöste Korrelationsfunktion der Dichte-Fluktuation wird häufig diskutiert:

$$(\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', t')) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau \delta n_e(x, t + \tau) \cdot \delta n_e(x', t' + \tau). \quad (5.6)$$

In beiden Fällen wird der Erwartungswert der Korrelation zwischen den Zeitpunkten t und t' ermittelt, indem über das Zeitemsemble τ integriert wird.

Im thermodynamischen Gleichgewicht hängen diese zwei-zeitigen Verteilungsfunktionen lediglich von der Zeitdifferenz $\Delta t = t' - t$ ab. Benennt man anschließend $\Delta t = t$ um, erhält man folgende Form der Korrelationsfunktionen:

$$(j_e(x, t); j_e(x', 0)) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau j_e(x, t + \tau) \cdot j_e(x', \tau), \quad (5.7)$$

$$(\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau \delta n_e(x, t + \tau) \cdot \delta n_e(x', \tau). \quad (5.8)$$

Durch Laplace-Transformation wird das Spektrum der Korrelationsfunktionen berechnet:

$$\langle j_e(x); j_e(x') \rangle_\omega = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} (j_e(x, t); j_e(x', 0)), \quad (5.9)$$

$$\langle \delta n_e(x); \delta n_e(x') \rangle_\omega = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)). \quad (5.10)$$

Die Korrelationsfunktion von der zeitlichen Änderung der Dichtefluktuation ist durch die Kontinuitätsgleichung Gl. (5.4) direkt mit der Korrelationsfunktion des Gradienten der Stromdichte verknüpft:

$$e^2 \langle \delta \dot{n}_e(x); \delta \dot{n}_e(x') \rangle_\omega = \langle j_{e,x}(x); j_{e,x'}(x') \rangle_\omega. \quad (5.11)$$

Ziel soll sein, das Verhältnis von Stromdichte- zur Dichtefluktuations-Korrelation zu diskutieren. Dazu muss zunächst geklärt werden, wie man von der Dichtefluktuations-Korrelation auf die Korrelationsfunktion derer zeitlichen Änderung schließen kann. Die Korrelationsfunktion der zeitlichen Änderung der Dichtefluktuation ist:

$$(\delta \dot{n}_e(x, t); \delta \dot{n}_e(x', 0)) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau \frac{\partial \delta n_e(x, t + \tau)}{\partial t} \cdot \delta \dot{n}_e(x', \tau), \quad (5.12)$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} (\delta n_e(x, t); \delta \dot{n}_e(x', 0)). \quad (5.13)$$

Folgendermaßen kann die Korrelationsfunktion unter Verwendung von $\tau = \tau' - t$

umgebildet werden:

$$(\delta n_e(x, t); \delta \dot{n}_e(x', 0)) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau \delta n_e(x, t + \tau) \cdot \delta \dot{n}_e(x', \tau), \quad (5.14)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_t^{T+t} d\tau' \delta n_e(x, \tau') \cdot \delta \dot{n}_e(x', \tau' - t), \quad (5.15)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T d\tau' \delta n_e(x, \tau') \cdot \delta \dot{n}_e(x', \tau' - t), \quad (5.16)$$

$$(\delta n_e(x, t); \delta \dot{n}_e(x', 0)) = -(\delta \dot{n}_e(x, t); \delta n_e(x', 0)). \quad (5.17)$$

Mit Hilfe von Gl. (5.13) und Gl. (5.17) erhält man schließlich:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) = -(\delta \dot{n}_e(x, t); \delta \dot{n}_e(x', 0)). \quad (5.18)$$

Wegen dieser Zeit-Inversions-Symmetrie gilt allgemein für Kreuzkorrelationen: $(A(t); B(0)) = (A(-t); B(0)) = (B(t); A(0))$ ist real und symmetrisch. Für das Spektrum der Korrelationsfunktion gilt somit: $\langle A; B \rangle_\omega = \langle A; B \rangle_{-\omega}^*$.

Das Frequenz-Spektrum der zweiten Ableitung der Dichtefluktuations-Korrelationsfunktion erhält man durch partielle Integration:

$$\langle \delta \dot{n}_e(x); \delta \dot{n}_e(x') \rangle_\omega = \int_0^\infty dt (\delta \dot{n}_e(x, t); \delta \dot{n}_e(x', 0)) e^{i\omega t}, \quad (5.19)$$

$$= - \int_0^\infty dt \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t}, \quad (5.20)$$

$$= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t} \right]_0^\infty + i\omega \int_0^\infty dt \frac{\partial}{\partial t} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t}, \quad (5.21)$$

$$= - \left[\frac{\partial}{\partial t} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t} \right]_0^\infty + i\omega \left(\left[(\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t} \right]_0^\infty - i\omega \int_0^\infty dt (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', t)) e^{i\omega t} \right), \quad (5.22)$$

$$\langle \delta \dot{n}_e(x); \delta \dot{n}_e(x') \rangle_\omega = \omega^2 \langle \delta n_e(x); \delta n_e(x') \rangle_\omega - i\omega (\delta n_e(x) \delta n_e(x')), \quad (5.23)$$

wobei aus $\left[\frac{\partial}{\partial t} (\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t} \right]_0^\infty = -(\delta \dot{n}_e(x, 0); \delta n_e(x', 0)) = 0$ ein Erwartungswert resultiert, der verschwindet. Der Erwartungswert $\left[(\delta n_e(x, t); \delta n_e(x', 0)) e^{i\omega t} \right]_0^\infty = -(\delta n_e(x, 0); \delta n_e(x', 0))$ ist weiter zu berücksichtigen.

Die Korrelationsfunktion des Stromdichtegradients $j_{e,x}(x) = \frac{\partial j_e(x)}{\partial x}$ kann gemäß Definition folgendermaßen dargestellt werden:

$$\langle j_{e,x}(x); j_{e,x'}(x') \rangle_\omega = - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x'} \langle j_e(x); j_e(x') \rangle_\omega. \quad (5.24)$$

Da die Korrelationsfunktion der zeitlichen Änderung der Dichtefluktuation verknüpft ist mit der Korrelationsfunktion des Stromdichtegradienten, ist es von Vorteil, das Verhältnis im k -Raum zu untersuchen. Es sei:

$$\langle j_e; j_e \rangle_{k_s, k_{s'}, \omega} = \frac{2\pi}{\Omega_0^2} \int_{-\Omega_0/2}^{\Omega_0/2} dx \int_{-\Omega_0/2}^{\Omega_0/2} dx' e^{ik_s x} e^{ik_{s'} x'} \langle j_e(x); j_e(x') \rangle_\omega, \quad (5.25)$$

mit diskreten Wellenzahlen $k_s = \frac{2\pi}{\Omega_0} s$. Im eindimensionalen Fall entspricht das Normierungsvolumen Ω_0 gerade der Länge des finiten Systems. Es gilt schließlich für die Korrelationsfunktion des Gradienten der Stromdichte $j_{e,x}$:

$$\langle j_{e,x}; j_{e,x} \rangle_{k_s, k_{s'}, \omega} = k_s k_{s'} \langle j_e; j_e \rangle_{k_s, k_{s'}, \omega}. \quad (5.26)$$

Somit kann das Verhältnis aus Gl. (5.11) als Umrechnung der Dichtefluktuations-Korrelationsfunktion in die Stromdichte-Korrelationsfunktion dargestellt werden. Beide Korrelationen könne direkt mit der MD-Simulation berechnet werden:

$$\langle j_e; j_e \rangle_{k_s, k_{s'}, \omega} = \frac{e^2 \omega^2}{k_s k_{s'}} \langle \delta n_e; \delta n_e \rangle_{k_s, k_{s'}, \omega} - i \frac{e^2 \omega}{k_s k_{s'}} (\delta n_e(k_s, 0); \delta n_e(k_{s'}, 0)). \quad (5.27)$$

Man erhält schließlich eine Matrix, die von diskreten Wellenzahlen k_s und $k_{s'}$ abhängt. Aufgrund der Inhomogenität des finiten Systems enthält die Matrix nicht-diagonale Elemente, so dass die Abhängigkeit der Matrix nicht auf eine Wellenzahl reduziert werden kann.

5.2 Bestimmung der Stoßfrequenz in Bulk-Plasmen

Zur Untersuchung von Bulk-Plasmen wurden Autokorrelationsfunktionen von globalen Größen des Systems gewählt. So wurde z.B. die Stromdichte der Elektronen $j_{e,k}(t)$ des gesamten Bulk-Plasmas berechnet und die optischen Eigenschaften durch die Autokorrelationsfunktion der Stromdichte $\langle j_{e,k}(t); j_{e,k}(0) \rangle$ bestimmt, siehe [61, 29]. Im Falle dichter Plasmen und einer externen Anregung mit kleiner Wellenzahl k , wenn gilt $k r_s < 1$, kann der langwellige Limes $k \rightarrow 0$ betrachtet werden. So ist dadurch z.B. die longitudinale gleich der transversalen elektrischen Leitfähigkeit. Es gilt:

$$\sigma(\omega) = \frac{\Omega_0}{k_B T_e} \langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_\omega, \quad (5.28)$$

mit dem Normierungsvolumen Ω_0 . Optische Eigenschaften von Bulk-Plasmen können daher in linearer Response Gl. (2.15) durch die longitudinale Stromdichte-Autokorrelationsfunktion $\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_\omega$ bestimmt werden, d.h., es wird die Korrelation der Stromdichte in gleicher Richtung untersucht. Die Stromdichte der N_e Elektronen, die sich in dem Volumen Ω_0 aufhalten, kann nach:

$$j_e^z(t) = \frac{e}{m_e \Omega_0} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^z(t), \quad (5.29)$$

durch die MD-Simulation berechnet werden, wobei es sich hierbei beispielhaft um die Summe der z -Komponente des Impulses $p_l^z(t)$ aller Elektronen handelt. Die longitudinale Stromdichte-Korrelation kann auch berechnet werden, indem auf eine andere Komponente der Stromdichte zurück gegriffen wird.

Werden die optischen Eigenschaften eines homogenen Bulk-Plasmas in einem festen Volumen untersucht, ist es kein Problem, statt der Berechnung der Leitfähigkeit durch die Stromdichte-Korrelationsfunktion die Strom-Korrelationsfunktion zu verwenden:

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{k_B T_e \Omega_0} \langle J_e^{\parallel}; J_e^{\parallel} \rangle_{\omega}. \quad (5.30)$$

Entsprechend wird der Strom durch die MD-Simulation wie folgt berechnet:

$$J_e^z(t) = \frac{e}{m_e} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^z(t). \quad (5.31)$$

Bezogen auf das ganze homogene System unterscheidet sich die Strom- von der Stromdichte-Korrelationsfunktion lediglich durch einen Vorfaktor, der durch das Normierungsvolumen Ω_0 zustande kommt. Allerdings hängt der Strom von der Größe des gewählten Volumens Ω_0 ab, das man betrachtet. Die Stromdichte hingegen ist normiert mit dem Volumen Ω_0 und hängt somit im Falle des homogenen Systems nicht mehr von der Wahl des Volumens ab. Die Stromdichte ist daher die physikalisch relevante Größe, auch wenn aus technischen Gründen später durchaus an einigen Stellen auf den Strom zurückgegriffen wird.

Die Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ steht nach dem verallgemeinerten Drude-Ansatz zur dynamischen Stoßfrequenz $\nu(\omega)$ und der Plasmafrequenz ω_{pl} in folgender Beziehung:

$$\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2}{-i(\omega^2 - \omega_{\text{pl}}^2) + \omega \nu(\omega)}. \quad (5.32)$$

Unter Verwendung des verallgemeinerten Drude-Ansatzes Gl. (5.32) und dem Zusammenhang der Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ mit der Stromdichte-Korrelation Gl. (5.28) kann die dynamische Stoßfrequenz schließlich direkt aus der Korrelationsfunktion bestimmt werden:

$$\nu(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_{\text{pl}} k_B T_e}{\Omega_0} \frac{1}{\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_{\omega}} + i \left(\omega - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega} \right). \quad (5.33)$$

Während diese Eigenschaften des homogenen Bulk-Plasmas durch die totale Stromdichte-Korrelationsfunktion beschrieben werden, werden die Inhomogenitäten, die in finiten Plasmen auftreten, durch ortsaufgelöste Stromdichte-Korrelationsfunktionen erfasst. Dieses Kapitel wird zunächst mit einer Einführung abschließen, die beschreibt, wie ortsaufgelöste Stromdichte-Korrelationsfunktionen numerisch mit Hilfe von MD-Simulationen bestimmt werden können. Im Anschluss daran wird die Struktur der Stromdichte-Korrelation diskutiert und Größen vorgestellt, die sich daraus ableiten lassen und das inhomogene, finite System beschreiben.

5.3 Numerische Berechnung der orts aufgelösten Stromdichte-Korrelation

Die zunächst eher triviale Unterscheidung zwischen Strom- und Stromdichte-Korrelation gewinnt an Bedeutung, wendet man sich Clustern als finiten, inhomogenen Systemen zu. Der Inhomogenität des Systems wird Rechnung getragen, indem die orts aufgelöste Stromdichte-Korrelations-Funktion Gl. (5.7) berechnet wird:

$$K_{jj}(\vec{r}, \vec{r}', t) = (j_e^z(\vec{r}, t); j_e^z(\vec{r}', 0)), \quad (5.34)$$

Die Stromdichte $j_e^z(\vec{r}, t)$ in z -Richtung kann für jeden Zeitpunkt t am Ort \vec{r} in einem infinitesimal kleinen Teilvolumen $\Delta V_{\vec{r}}$ nach der Laseranregung ermittelt werden:

$$j_e^z(\vec{r}, t) = \frac{e}{m_e} \lim_{\Delta V_{\vec{r}} \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V_{\vec{r}}} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^{(z)}(t) \delta_{\Delta V_{\vec{r}}}(\vec{r}_l(t)), \quad (5.35)$$

wobei über alle N_e Elektronen summiert wird. Für die δ -artige Funktion gilt:

$$\delta_{\Delta V_{\vec{r}}}(\vec{r}_l(t)) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } \vec{r}_l(t) \in \Delta V_{\vec{r}}, \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.36)$$

Es tragen somit die Impulse $p_l^{(z)}(t)$ aller N_e Elektronen zur Stromdichte bei, wenn die Elektronen am Ort $\vec{r}_l(t)$ im Sektor des Volumens $\Delta V_{\vec{r}}$ des Ortes \vec{r} liegen. Liegen die Elektronen außerhalb des Volumens $\Delta V_{\vec{r}}$, tragen sie jedoch nicht zur Stromdichte am Ort \vec{r} bei.

Analog kann auch der Strom $J_e^z(\vec{r}, t)$ in z -Richtung zum Zeitpunkt t am Ort \vec{r} im infinitesimal kleinen Teilvolumen $\Delta V_{\vec{r}}$ bestimmt werden:

$$J_e^z(\vec{r}, t) = \frac{e}{m_e} \lim_{\Delta V_{\vec{r}} \rightarrow 0} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^{(z)}(t) \delta_{\Delta V_{\vec{r}}}(\vec{r}_l(t)), \quad (5.37)$$

Das infinitesimal kleine Teilvolumen als Vorfaktor unterscheidet die orts aufgelöste Stromdichte vom orts aufgelösten Strom. Dadurch ist der lokale Strom nicht normiert und hängt davon ab, wie groß das Teilvolumen $\Delta V_{\vec{r}}$ ist.

Mit der im voran gegangenen 3. Kapitel beschriebenen *ingeschränkten MD-Simulation* kann die orts aufgelöste Stromdichte-Korrelationsfunktion für Cluster berechnet werden. Dazu wurde der Cluster in endlich große Zellen mit dem Index a geteilt und die Stromdichte für jede dieser Zellen bestimmt:

$$j_e^z(\vec{r}_a, t) = \frac{e}{m_e} \frac{1}{\Delta V_a} \sum_{l=1}^{N_e} p_l^{(z)}(t) \delta_a(\vec{r}_l(t)), \quad (5.38)$$

wobei sich \vec{r}_a auf den geometrischen Schwerpunkt der Zelle a mit dem Volumen ΔV_a bezieht. Die Funktion $\delta_a(\vec{r}_l(t))$ ist definiert nach Gl. (5.36) mit dem Unterschied, dass der Index a auf das Teilvolumen ΔV_a verweist.

Die ortsaufgelöste Korrelationsfunktion wird unter Verwendung von Gl. (5.7) numerisch folgendermaßen berechnet:

$$K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, t) = \frac{1}{N_\tau} \sum_{i=1}^{N_\tau} j_e^z(\vec{r}_a, t + i \cdot \tau) \cdot j_e^z(\vec{r}_{a'}, i\tau), \quad (5.39)$$

wobei die Korrelationsfunktionen über eine genügen große Zahl von Zeitschritten $N_\tau \approx 10^6$ berechnet werden muss, um statistische Schwankungen zu unterdrücken.

Das Frequenzspektrum der ortsaufgelösten Korrelationsfunktionen wird durch Laplace-Transformation berechnet:

$$K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) = \int_0^\infty dt K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, t) e^{-i\omega t}, \quad (5.40)$$

Für den direkten Vergleich mit homogenen Systemen wird die totale Stromdichte-Korrelationsfunktion des finiten, inhomogenen Systems aus der ortsaufgelösten Stromdichte-Korrelation berechnet. Das finite System mit dem Volumen Ω_0 ist in N_c unterschiedlich großen Zellen ΔV_a unterteilt. Die totale Stromdichte-Korrelationsfunktion lautet demnach:

$$\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_\omega = \frac{1}{\Omega_0^2} \sum_{a=1}^{N_c} \sum_{a'=1}^{N_c} K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) \Delta V_a \Delta V_{a'}. \quad (5.41)$$

Bei der numerischen Behandlung der Stromdichte-Korrelationsfunktion wird das finite System in endlich große Teilvolumen ΔV_a geteilt. Dadurch ist es für einige Anwendungen numerisch von Vorteil, den Strom im Teilvolumen zu bestimmen. Die Strom-Korrelation unterscheidet sich von der Stromdichte-Korrelation lediglich durch das Normierungsvolumen. Somit gilt zwischen den ortsaufgelösten Korrelationsfunktionen der Stromdichte und des Stromes folgende Beziehung:

$$K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, t) = \frac{1}{\Delta V_a \Delta V_{a'}} K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, t). \quad (5.42)$$

Und es gilt für die totale Stromdichte-Korrelationsfunktion:

$$\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_\omega = \frac{1}{\Omega_0^2} \sum_{a=1}^{N_c} \sum_{a'=1}^{N_c} K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega). \quad (5.43)$$

Das bedeutet, die totale Stromdichte-Korrelationsfunktion ist direkt zusammengesetzt aus der ortsaufgelösten Strom-Korrelationsfunktion. Die ortsaufgelöste Strom-Korrelationsfunktion $K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, t)$ und deren Laplace-Transformation $K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$ sind Matrizen mit den Elementen a und a' für die Korrelation zwischen den Zellen. Im Grenzfall unendlich kleiner Zellen $\Delta V_a \rightarrow 0$ erhält man die Korrelationsfunktion $K_{jj}(\vec{r}, \vec{r}', t)$ bzw. deren Laplace-Transformation $K_{jj}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$, Gl. (5.34).

In dreidimensionalen Clustern ist zu erwarten, dass das Ergebnis für die orts aufgelöste Strom-Korrelationsfunktion sehr komplex und auf den ersten Blick schwer zu interpretieren ist. Deshalb wird im nächsten Kapitel zunächst die eindimensionale, lineare Kette als einfaches Vergleichssystem vorgestellt und diskutiert. Die orts aufgelöste Strom-Korrelationsfunktion ist in diesem Fall einfacher zu berechnen und einfacher zu interpretieren. Im Anschluss daran wird die orts aufgelöste Korrelationsfunktion von dreidimensionalen Clustern im Vergleich zur linearen Kette diskutiert.

6. STRUKTURFAKTOR EINDIMENSIONALER KETTEN

Kettenförmig äquidistant aufgereichte Ionen bilden ein eindimensionales externes Potenzial für die Elektronen, das wie in [62] als einfaches Vergleichssystem verwendet werden kann, um einige Begriffe und Konzepte zu erläutern und erste Ergebnisse zu zeigen, die für das komplexere dreidimensionale System den Weg weisen. Eindimensionale Systeme sind kein rein theoretisches Konstrukt, sondern sind in Form von Quantendrähten oder Molekularsträngen zu finden. Die Elektronen befinden sich auch in diesem Fall im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht. Die Elektronendynamik kann somit auch in einer Dimension mit der *eingeschränkten MD-Simulation* berechnet werden, wenn Quanteneffekte vernachlässigt werden können. Die Elektronen im LTE sind weitgehend homogen in der Kette verteilt. Ein Thermostat, das nach demselben Prinzip funktioniert wie bei den dreidimensionalen Clustern, wurde verwendet, um die Elektronentemperatur vorzugeben.

Bei der Gesamtladung der Kette wurde als Orientierung die Gesamtladung der 3D-Cluster mit derselben Zahl von Ionen angenommen. Bei der Wahl der Temperatur und der Ionendichte wurden ebenfalls die 3D-Parameter als Orientierung verwendet. Die Kette besteht daher aus 55 Ionen als Hintergrundkonfiguration mit einer Ionendichte $n_i = 35 \text{ nm}^{-1}$ bzw. einer Kettenlänge von $L_c = 1,57 \text{ nm}$ für das geheizte System von Elektronen mit einer Temperatur von $T_e = 2 \text{ eV}$ und einer Teilchenzahl von $N_e = 46$. Ziel ist es, die Resonanzstruktur des Spektrums der Strom-AKF genauer verstehen zu können. Dazu wurde die bilokale Stromdichte-Korrelationsfunktion oder auch Stromdichte-Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) von dieser eindimensionalen linearen Ketten berechnet. Das Normierungsvolumen entspricht der Kettenlänge $\Omega_0 = L_c$. Da durch Ionisationsprozesse weniger Elektronen als Ionen vorhanden sind, wird die Kettenlänge der Ionen L_c von den Elektronen im LTE nicht überschritten. Als Normierungsvolumen wird daher die Kettenlänge $\Omega_0 = L_c$ genommen, die der Ausdehnung der Ionen entspricht.

Um die räumliche Struktur der Anregung des Elektronengases aufzulösen, wurde die Kette zunächst in N_c Zellen gleicher Länge $L_0 = L_c/N_c$ geteilt. In der eindimensionalen Kette kann für jede Zelle i am Ort x_i auf vergleichbare Weise nach Gl. (5.35) die Stromdichte berechnet werden:

$$j_e(x_i, t) = \frac{1}{L_0} \sum_{l=1}^{N_e} p_l(t) \delta_i(x_l(t)), \quad (6.1)$$

wobei die Länge der Zelle L_0 in diesem eindimensionalen Falle dem Normierungsvolumen $\Delta V_{\vec{r}}$ entspricht. Die Kreuzkorrelation $K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ wurde entsprechend

Gl. (5.39) für das eindimensionale System bestimmt. Die Diagonalelemente $i = i'$ sind demnach Autokorrelationen der lokalen Stromdichte $j_e(x_i, t)$.

6.1 Eigenschaften der Stromdichte-Korrelationsmatrix

Der Realteil der Stromdichte-KKF der eindimensionalen Kette ist nach der Einteilung der Kette in $N_c = 10$ Zellen eine 10×10 -Matrix für jede einzelne Frequenz ω . Ein wichtiger Aspekt sind Symmetrie-Eigenschaften der Matrix. Die Berechnung des Imaginärteils wurde ebenfalls durchgeführt und es gilt die Kramers-Kronig-Beziehung zum Realteil. Der Imaginärteil soll daher an dieser Stelle nicht näher untersucht werden. Untersucht wird zum Einen, ob die Matrix symmetrisch bezüglich der Diagonal-Elemente ist. Dazu wird geprüft, ob die Elemente der Matrix bei der Vertauschung von x_i und $x_{i'}$ gleich sind. Als zweite wichtige Symmetrie ist die Rauminversionssymmetrie zu erwarten, da die Kette von ihrem Zentrum aus als isotropes System zu verstehen ist. Keine der beiden Richtungen ist ausgezeichnet. In diesem Fall gilt $x_i \rightarrow x_{N_c-i+1}$. Die Elemente der Korrelation sind diesem Argument nach also gleich, wenn die Zellen denselben Abstand zum Zentrum der Kette haben.

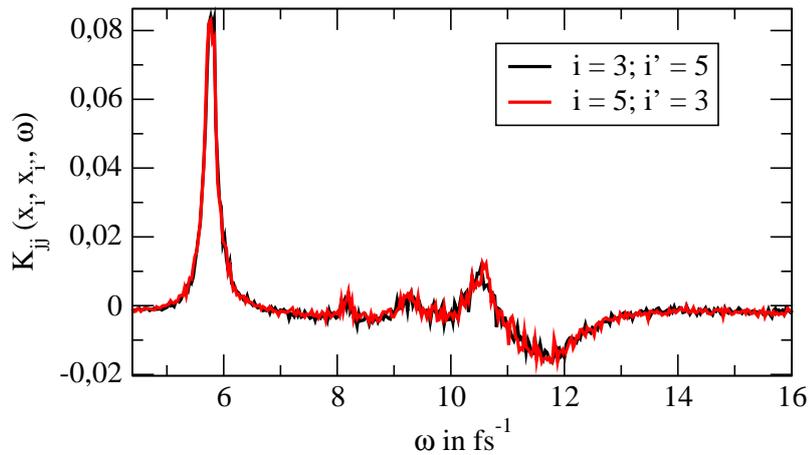


Abb. 6.1: Symmetrien der Matrix-Elemente mit vertauschtem Index, entnommen vom Realteil der Stromdichte-KKF-Matrix, sind bis auf statistische Schwankungen gleich. Die Matrix ist somit symmetrisch.

In Abb. 6.1 wurde beispielhaft gezeigt, dass die Korrelations-Matrix abgesehen von statistischen Fluktuationen dasselbe Spektrum aufweist, wenn $i = 3$ und $i' = 5$ vertauscht werden. Dies gilt für die gesamte Matrix. Somit ist die Korrelations-Matrix symmetrisch. Außerdem ist in Abb. 6.2 am Beispiel $i = 2$ und $i' = 6$ zu sehen, dass die Matrix auch symmetrisch bezüglich der Rauminversion ist. Die rauminversen Zellen bei $i = 9$ und $i' = 5$ haben den selben Abstand zum Zentrum der

Kette und liegen jeweils am anderen Ende. Das Spektrum der Korrelation dieser Zellen ist bis auf statistische Fluktuationen gleich. Die hier auszugsweise angegebenen Symmetrien gelten für die gesamte Matrix. Damit wurden zunächst grundlegende Symmetrien der eindimensionalen Korrelationsfunktion erfasst.

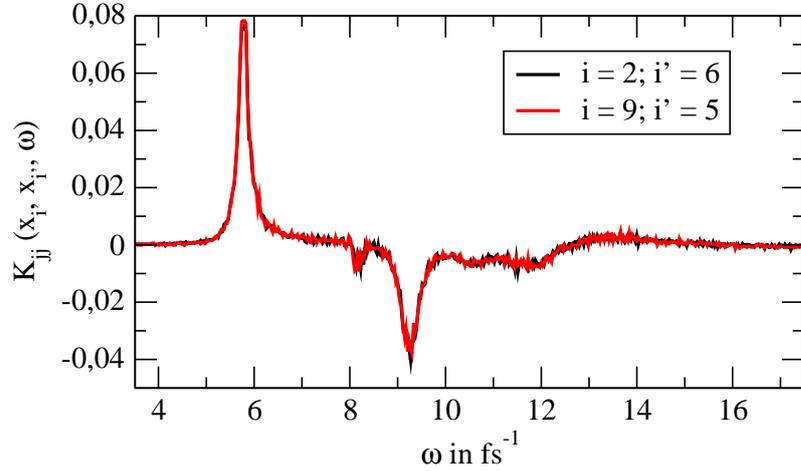


Abb. 6.2: Die Matrix ist symmetrisch bezüglich der Rauminversion ($x_i \rightarrow x_{N_c-i+1}$). In diesem Fall ist $N_c = 10$.

Es sollen nun ausgewählte Elemente des Realteils der Spektren der Stromdichte-KKF-Matrix $\text{Re}K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ in Abb. 6.3 als Kurvenschar verglichen werden. In Abb. 6.3 wird die Korrelation der Zelle $i = 1$ (Dieser Index bezeichnet die Zelle am Rand der Kette.) mit allen anderen 10 Zellen der Kette durch eine Kurvenschar repräsentiert. In Abb. 6.4 hingegen ist die Korrelation für $i = 5$ (der Index von der Zelle im Zentrum der Kette) mit allen Zellen ($i' = 1..10$) zu sehen.

Es sind mehrere Resonanzen zu erkennen. Bei der niedrigsten in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 markierten Frequenz $\omega = 5.8 \text{ fs}^{-1}$ tragen alle Matrixelemente der Stromdichte-KKF mit gleichem Vorzeichen zur Resonanz bei. Im Gegensatz dazu tritt die Resonanz bei der Frequenz $\omega = 8.2 \text{ fs}^{-1}$ nur in der Korrelation mit der äußeren Zelle, zu sehen in Abb. 6.3, auf. Sie ist in der Korrelation mit der Zelle im Zentrum, dargestellt in Abb. 6.4, kaum zu erkennen. Die Resonanzstruktur der Korrelation der äußeren Zelle weist auf gegenläufige Oszillationen hin, die sich gegenseitig auslöschen. Außerdem ist noch eine Resonanz bei $\omega = 9.2 \text{ fs}^{-1}$ zu finden. Die Korrelationen mit allen Zellen tragen zu dieser Resonanz bei, jedoch in sehr unterschiedlicher Weise. Teilweise kompensieren sich die Beiträge der Korrelation mit den verschiedenen Zellen gegenseitig.

Zum Vergleich mit der orts aufgelösten Stromdichte-KKF wurde die totale Stromdichte-AKF aus der Kreuzkorrelation der lokalen Stromdichte $K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ berechnet:

$$\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_{\omega} = \sum_{i, i'} K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega). \quad (6.2)$$

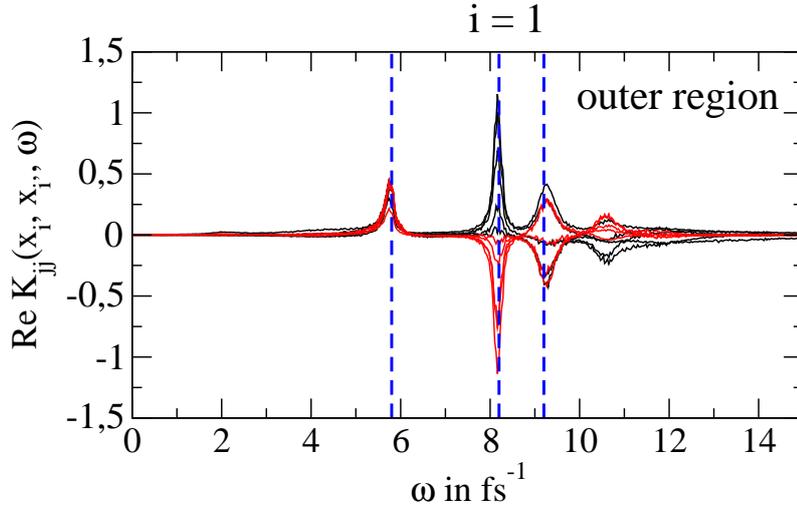


Abb. 6.3: Realteil der Stromdichte-KKF einer angeregten Kette mit 55 Atomen. Es sind die Kreuzkorrelationen von Zelle $i = 1$ (links außen) mit allen Zellen i' zu sehen. Die Korrelation mit den ersten fünf Zellen (linke Seite der Kette) wurde in beiden Fällen schwarz dargestellt. Die Korrelation mit den letzten 5 Zellen (rechte Seite der Kette) wurde rot dargestellt. Die näher untersuchten Frequenzen wurden mit gestrichelten blauen Linien markiert.

Da alle Zellen das gleiche Volumen L_0 einnehmen, ergibt sich in diesem Fall die totale Stromdichte einfach aus der Summe der lokalen Stromdichten.

In Abb. 6.5 wurde das Spektrum der totalen Stromdichte-AKF $\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_{\omega}$ dargestellt. Neben einer stark ausgeprägten Resonanz sind schwächere Resonanzen bei höheren Frequenzen zu finden. Die vertikalen, blau gestrichelten Linien in Abb. 6.5 verweisen auf die Resonanzen, die bereits in der orts aufgelösten Stromdichte-KKF gefunden wurden.

So stimmt die Frequenz der am stärksten ausgeprägten Resonanz im Spektrum der totalen Stromdichte-AKF bei $\omega = 5,8 \text{ fs}^{-1}$ in Abb. 6.5 überein mit der Frequenz im Spektrum der lokalen Stromdichte-KKF-Matrix, dargestellt in Abb. 6.3 und Abb. 6.4. Alle Elemente dieser KKF-Matrix wiesen eine Resonanz mit gleichem Vorzeichen auf und in der Summe tragen alle Elemente zur Resonanz der totalen Stromdichte bei.

In der orts aufgelösten Stromdichte-KKF $K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ tritt allerdings bei der zweiten markierten Frequenz $\omega = 8,2 \text{ fs}^{-1}$ bereits eine Resonanz auf, die in der totalen Stromdichte-AKF, wie in Abb. 6.5 dargestellt, nicht zu finden ist. Die Erklärung hierfür ist, dass zwar eine Resonanz der lokalen Stromdichten auftritt, dies aber dadurch kompensiert wird, dass sich die gegenüberliegenden Teile der Kette gerade gleich stark gegeneinander bewegen, was später als Atmungsmodus bezeichnet wird. In der Summe ist keine Resonanz in der totalen Stromdichte-AKF zu finden.

Die dritte Resonanz weist eine kompliziertere räumliche Struktur auf. Einige

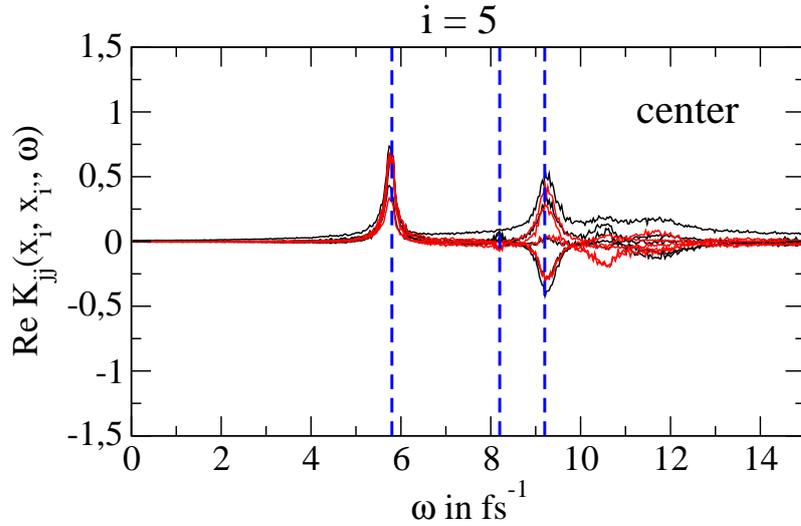


Abb. 6.4: Dieselbe Darstellung wie Abb. 6.3. Hier sind die Kreuzkorrelationen von Zelle 5 (linke Seite des Zentrums) mit allen Zellen i' zu sehen.

Matrix-Elemente kompensieren sich in der Summe, da sie unterschiedliche Vorzeichen im Spektrum bei $\omega = 9,2 \text{ fs}^{-1}$ aufweisen. Andere verstärken sich wiederum durch gleiche Vorzeichen. Am Ende bleibt im Vergleich zur Hauptresonanz ein relativ schwacher Restbeitrag im Spektrum der totalen Stromdichte-AKF $K_{jj}(\omega) = \sum_{i,i'} K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$, die in Abb. 6.5 dargestellt wurde, bei $\omega = 9.2 \text{ fs}^{-1}$ übrig.

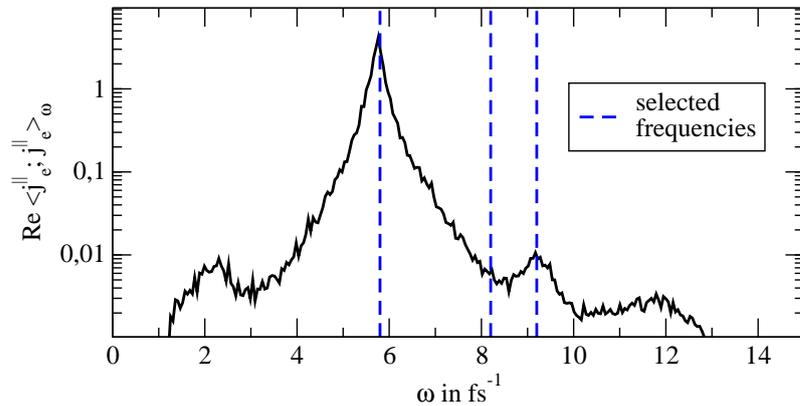


Abb. 6.5: Realteil der totalen Stromdichte-AKF $\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_{\omega}$ angeregter Elektronen einer Kette mit 55 Ionen. Die näher untersuchten Frequenzen wurden durch vertikale, gestrichelte Linien angedeutet.

In der vergleichsweise einfachen linearen Kette wurde deutlich, dass das Auftreten mehrerer Resonanzen auf die räumliche Struktur der Elektronenbewegung

zurückzuführen ist. Des Weiteren sind die Stärke der Resonanz und die Resonanzfrequenz mit der räumlichen Struktur verknüpft. Bisher konnte die räumliche Struktur der Elektronenbewegung allerdings nur grob anhand von Kurvenscharen aus der Stromdichte-KKF nachvollzogen werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass die räumlichen Strukturen in von einander unabhängige Resonanzmoden zerlegt werden können mit individueller räumlicher Gestalt und Resonanzfrequenz. Dies ermöglicht eine genauere Analyse der räumlichen Bewegungsstruktur der Elektronen und bewahrt den Überblick, wenn man sich anschließend den sehr viel komplizierteren dreidimensionalen Clustern zuwendet.

6.2 Analyse von Anregungsmoden

Die gefundenen Symmetrien wurden genutzt, um den Mittelwert über gleiche Matrix-Elemente der Stromdichte-Korrelation zu bilden. Somit konnten statistische Schwankungen, die im Frequenzspektrum auftraten, weiter reduziert werden. Die KKF-Matrix $K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ ist symmetrisch bezüglich der Vertauschung von i und i' und in Bezug auf die Rauminversion. Bei insgesamt N_c Zellen bedeutet Rauminversion, dass die Korrelation der Zellen mit den Indizes i und i' vertauscht werden kann gegen die Korrelation der Zellen mit den Indizes $N_c - i + 1$ bzw. $N_c - i' + 1$. Es wird eine neue Matrix gebildet, die aus dem Mittelwert der symmetrischen Elemente zusammengesetzt ist. Es gilt:

$$K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega) = \frac{1}{4} [K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega) + K_{jj}(x_{i'}, x_i, \omega) + K_{jj}(x_{N_c-i+1}, x_{N_c-i'+1}, \omega) + K_{jj}(x_{N_c-i'+1}, x_{N_c-i+1}, \omega)]. \quad (6.3)$$

Alle folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die in dieser Form symmetrisierte Matrix. Hierdurch werden die vorhandenen Symmetrien unabhängig von statistischen Schwankungen garantiert.

Um die räumliche Anregungsstruktur des Elektronengases bei den in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 markierten Frequenzen genauer untersuchen zu können, wird die lineare Kette in $N_c = 50$ gleich große Zellen geteilt. Damit erhält man eine 50×50 Matrix $K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$. Die Information über diese räumlichen Anregungsstrukturen ist im Realteil der symmetrischen, orts aufgelösten Stromdichte-KKF $\text{Re}K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ enthalten. In diesem Fall ist es jedoch nicht länger möglich, die räumliche Anregungsstruktur anhand ausgewählter Kurvenscharen zu interpretieren. Das Ziel muss sein, für jede Frequenz ω die räumliche Struktur der Matrix von der Anregungsstärke zu trennen. Da man es nun mit einer symmetrischen Matrix zu tun hat, bietet es sich an, für jede Frequenz ω das Eigenwertproblem für die KKF-Matrix $K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega)$ in folgender Form zu lösen:

$$\sum_{i'=1}^{N_c} \text{Re} K(x_i, x_{i'}, \omega) \Psi_\mu(x_{i'}, \omega) = K_\mu(\omega) \Psi_\mu(x_i, \omega). \quad (6.4)$$

Die Strom-KKF wurde somit in Moden mit dem Index μ zerlegt. Jede Mode besteht aus einem Eigenwert $K_\mu(\omega)$ und einem Eigenvektor $\Psi_\mu(x_i, \omega)$. Die Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ repräsentieren die Anregungsstärke der Elektronenbewegung und die Eigenvektoren $\Psi_\mu(x_i, \omega)$ stehen für die räumliche Struktur der Elektronenbewegung. Die Anzahl der Moden mit dem Eigenwert $K_\mu(\omega)$ und dem Eigenvektor $\Psi_\mu(x_i, \omega)$ entspricht der Anzahl der Zellen $N_c = 50$, in die das finite System aufgelöst wurde. Die Eigenvektoren sind orthonormal, das heißt, es gilt:

$$\sum_{i=1}^{N_c} \Psi_\mu(x_i, \omega) \Psi_{\mu'}(x_i, \omega) = \delta_{\mu, \mu'}. \quad (6.5)$$

Der Realteil der ortsaufgelösten Strom-KKF-Matrix kann aus den Eigenvektoren $\Psi_\mu(x_i, \omega)$ und Eigenwerten $K_\mu(\omega)$ folgendermaßen rekonstruiert werden:

$$\text{Re}K_{jj}(x_i, x_{i'}, \omega) = \sum_{\mu=1}^{N_c} \Psi_\mu(x_i, \omega) K_\mu(\omega) \Psi_\mu(x_{i'}, \omega). \quad (6.6)$$

Somit lautet die totale Stromdichte-AKF gemäß Gl. (6.2):

$$\text{Re}\langle j_e^{\parallel}; j_e^{\parallel} \rangle_\omega = \sum_{\mu=1}^{N_c} K_\mu(\omega) \left(\sum_{i=1}^{N_c} \Psi_\mu(x_i, \omega) \right)^2. \quad (6.7)$$

Es wird zunächst das Ergebnis aus der Lösung des Eigenwertproblems Gl. (6.4) für die Frequenz $\omega = 5,8 \text{ fs}^{-1}$ diskutiert, bei der zuvor die stärkste Resonanz gefunden wurde. Die Verteilung der Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ ist in Abb. 6.6 bei der Resonanzfrequenz $\omega = 5,8 \text{ fs}^{-1}$ (schwarz) und bei der Frequenz $\omega = 7,0 \text{ fs}^{-1}$ (rot) zu finden. Der Index μ steht in diesem Zusammenhang also für die Sortierung der Eigenwerte nach Stärke. Es ist ein einzelner, deutlich führender Eigenwert im Falle der Resonanz zu sehen, der um zwei Größenordnungen stärker ist als alle anderen Eigenwerte. Vergleichbare Ergebnisse sind auch an allen anderen Resonanzfrequenzen zu finden, die zuvor bereits anhand der Kurvenschar in Abb. 6.3 sowie Abb. 6.4 ausgewählt wurden. Das Verhalten der Stromdichte-KKF wird demnach bei den Resonanzfrequenzen fast ausschließlich durch die Mode mit dem stärksten Eigenwert geprägt. Im Gegensatz dazu liegt jenseits der Resonanzfrequenzen (etwa bei $\omega = 7,0 \text{ fs}^{-1}$) eine Mischung verschiedener Moden vor, was sich aus deren Anregungsstärke ableiten lässt, die für mehrere Moden in derselben Größenordnung liegt.

Die Art der kollektiven Elektronenbewegung im Bereich der Resonanzfrequenzen wird anhand des Eigenvektors bestimmt. Auf der linken Seite von Abb. 6.7 ist der Eigenvektor $\Psi_\mu(x, \omega)$ des mit Abstand größten Eigenwertes bei den jeweiligen Resonanzfrequenzen (markiert in Abb. 6.3, Abb. 6.4 und Abb. 6.5) zu sehen. Der Eigenvektor der ersten Mode $\Psi_1(x, \omega)$ bei $\omega = 5,8 \text{ fs}^{-1}$ ist an den Rändern der linearen Kette verformt.

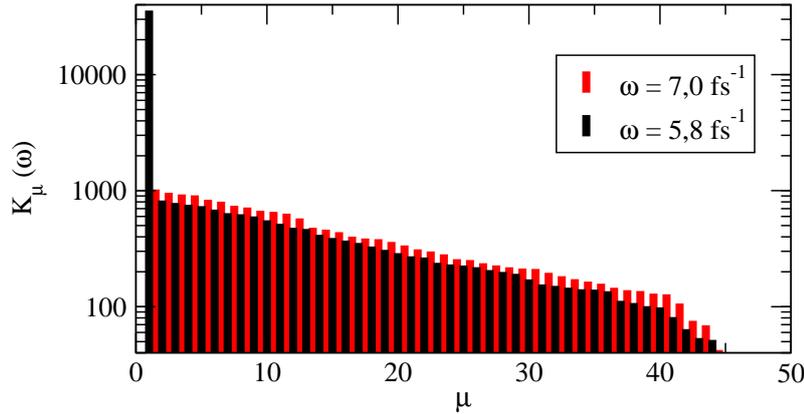


Abb. 6.6: Logarithmische Darstellung der Eigenwerte für die Frequenzen $\omega = 5,8 \text{ fs}^{-1}$ (schwarz) und $\omega = 7,0 \text{ fs}^{-1}$ (rot), der Größe nach sortiert.

Der Eigenvektor der zweiten Mode $\Psi_2(x, \omega)$ mit der Resonanzfrequenz $\omega = 8,2 \text{ fs}^{-1}$ ist eine Atmungsmode. Die Bewegung ist in Bezug auf das Zentrum der linearen Kette antisymmetrisch. Die Elektronen auf der linken Seite vom Zentrum bewegen sich entgegengesetzt zu den Elektronen auf der rechten Seite. Dadurch verschwindet der totale Strom der Elektronen, die in dieser Weise oszillieren, vollständig. Daher ist diese Mode in der totalen Stromdichte-AKF (Abb. 6.5) auch nicht zu sehen.

Der Eigenvektor der dritten Mode $\Psi_3(x, \omega)$ bei $\omega = 9,2 \text{ fs}^{-1}$ ist wieder symmetrisch in Bezug zum Zentrum der linearen Kette. Im Gegensatz zur ersten Mode $\Psi_1(x, \omega)$ hat der Eigenvektor dieser Mode allerdings zwei Knoten. Die Elektronen am Rand der linearen Kette bewegen sich kollektiv in die entgegengesetzte Richtung zu den Elektronen im Zentrum. Der totale Strom dieser Mode als Summe aller räumlichen Anteile verschwindet nicht. In der Stromdichte-AKF (Abb. 6.5) ist daher auch eine Resonanz zu erkennen.

Durch die Lösung des Eigenwertproblems für die KKF-Matrix der Stromdichte Gl. (6.4) und der daraus zusammengesetzten Stromdichte-AKF Gl. (6.7) sind die Eigenvektoren Moden der Stromdichte Gl. (6.1). Es gilt demnach:

$$\Psi_\mu(x_i, \omega) \sim j_{e,\mu}(x_i, \omega) = e n_e(x_i, \omega) v_\mu(x_i, \omega), \quad (6.8)$$

repräsentativ für die räumliche Verteilung der Beiträge zur Stromdichte $j_{e,\mu}(x_i, \omega)$ der Mode. Diese können auch durch die lokale Elektronendichte $n_e(x_i, \omega)$ und die Geschwindigkeit der Elektronen $v_\mu(x_i, \omega)$ ausgedrückt werden.

Auf der rechten Seite von Abb. 6.7 wurde die mittlere Geschwindigkeit $v_\mu(x_i, \omega)$ der Elektronen für dieselben Frequenzen gezeigt wie auf der linken Seite. Die erste Mode $v_1(x_i, \omega)$ bei $\omega = 5,8 \text{ fs}^{-1}$ erscheint als homogene Bewegung von Elektronen, die an verschiedenen Orten dieselbe Geschwindigkeit haben. Die zweite Mode $v_2(x, \omega)$ bei $\omega = 8,2 \text{ fs}^{-1}$ weist auf ho-

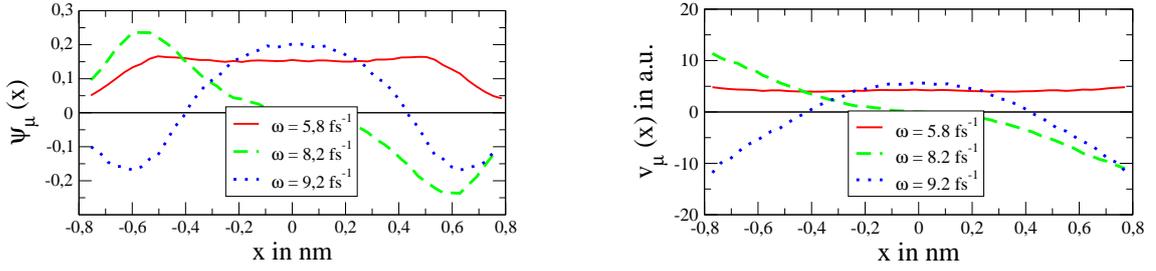


Abb. 6.7: Links: Eigenvektoren $\Psi_\mu(x, \omega)$ als Lösung der Eigenwertgleichung Gl. (6.4). Rechts: Die Geschwindigkeitsmode der Elektronen nach Gl. (6.8).

he Geschwindigkeiten der Elektronen an den Rändern der Kette hin und es gibt einen Knoten im Zentrum. Das bedeutet, die Elektronen dieser Mode ruhen demnach im Zentrum. Die Elektronen an den Rändern bewegen sich jeweils entgegengesetzt zu einander. Die Elektronen der dritten Mode $v_3(x_i, \omega)$ bei $\omega = 9.2 \text{ fs}^{-1}$ hingegen haben hohe Geschwindigkeiten im Zentrum und an den Rändern der Kette. Jedoch bewegen sich die Elektronen der dritten Mode im Zentrum entgegengesetzt zu den Elektronen an den Rändern. Die dritte Mode hat folglich zwei Knoten.

Im Bereich jeder Resonanzfrequenz kann eine führende Mode mit einem deutlich stärkeren Eigenwert identifiziert werden. Die Moden mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen unterscheiden sich durch die räumliche Gestalt ihrer Eigenvektoren. Im Folgenden soll nun die Anregungsstärke dieser Moden in Bereichen untersucht werden, die weit von der Resonanzfrequenz entfernt liegen. Man kann in diesen Bereichen nicht davon ausgehen, dass der Eigenwert dieser gegenüber den anderen dominant ist. Daher wurde versucht, die räumliche Gestalt des Eigenvektors im nicht-resonanten Bereich zu finden. Dazu wurden alle Eigenvektoren mittels Fourier-Analyse nach ebenen Wellen zerlegt:

$$\Psi_\mu(k_\mu, \omega) = \int_{-L_c/2}^{L_c/2} dx e^{ik_\mu x} \Psi_\mu(x, \omega). \quad (6.9)$$

Jeder Eigenvektor hat eine charakteristische Wellenzahl $k_\mu = 2\pi(\mu - 1)/L_c$, wobei L_c die Länge der linearen Kette ist.

Im Ergebnis war es möglich, von einander unabhängige Moden-Spektren $K_\mu(\omega)$ zu unterscheiden. In Abb. 6.8 wurden die ersten drei Moden dargestellt, die das Verhalten der Stromdichte-KKF am meisten bestimmen und daher Hauptmoden genannt werden. Jede Hauptmode weist genau eine Resonanz auf. Die Resonanz der ersten Mode bei $\omega = 5.8 \text{ fs}^{-1}$ fällt am stärksten aus. Die Stärke der Modenresonanz nimmt mit steigender Resonanzfrequenz ab. Dieses wird durch die Resonanzstruktur der Stromdichte-AKF in Abb. 6.5 bestätigt. Auf jeden Fall erscheint die Resonanzbreite für die dritte Hauptmode größer. Die Breite lässt auf die Dämpfungsrate ν_μ der Mode μ schließen. In ausgedehnten Plasmen, siehe Gl. (2.25), wird die Plasmon-Resonanz durch das Lorentz-Profil beschrieben. Wenn für jede Mode unabhängig

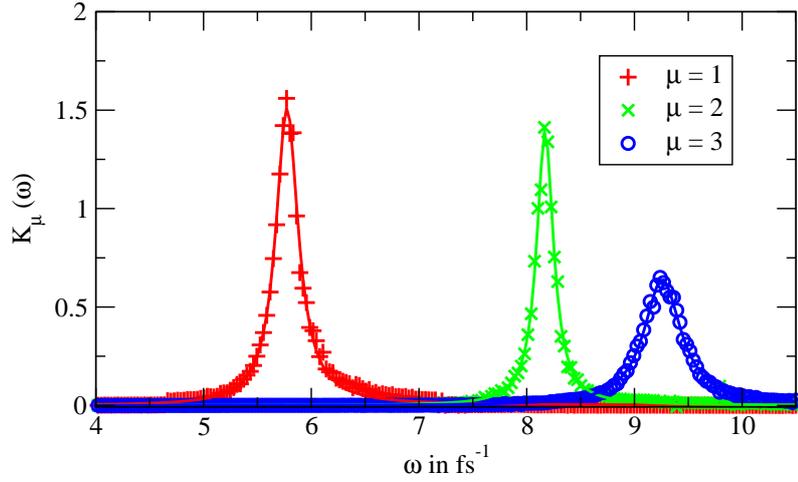


Abb. 6.8: Frequenzabhängige Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ der drei unabhängigen Hauptmoden der KKF-Matrix $K(x_i, x_{i'}, \omega)$.

dieses Profil angenommen wird, erhält man:

$$K_\mu(\omega) = K_0 \operatorname{Re} \left[\frac{\omega_\mu^2 \omega}{\nu_\mu \omega - i(\omega^2 - \omega_\mu^2)} \right], \quad (6.10)$$

wobei ω_μ die Resonanzfrequenz und ν_μ die Resonanzbreite der Mode μ ist. Durch Anpassung des Lorentz-Profiles an die Moden-Spektren kann die Resonanzfrequenz und die Breite der Resonanz bestimmt werden. Die angepassten Lorentz-Profile für jede Mode wurden ebenfalls in Abb. 6.8 gezeigt. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 6.1 zu finden. Die Resonanzfrequenzen ω_μ , die durch den Lorentz-Fit gewonnen wurden, liegen an genau den Stellen, die aus dem Spektrum der Stromdichte-AKF in Abb. 6.5 bekannt sind. Die Resonanz der zweiten Mode ist nicht sichtbar, da es sich um eine Atmungsmode handelt. Die Dämpfungsrate ν_μ steigt mit wachsender Modenzahl μ .

Mode μ	ω_μ in fs^{-1}	k_μ in nm^{-1}	ν_μ in fs^{-1}
1	5.77	0	0.253
2	8.17	1.62	0.19
3	9.26	3.70	0.419

Tab. 6.1: Resonanzfrequenz ω_μ , die dazu gehörige Wellenzahl k_μ und Stoßfrequenz ν_μ der ersten drei Hauptmoden μ der linearen Kette mit 55 Ionen mit der Dichte $n_i = 35 \text{ nm}^{-1}$ und 46 Elektronen mit der Temperatur $T_e = 2 \text{ eV}$.

7. OSZILLATIONSMODEN VON FREIEN ELEKTRONEN IN CLUSTERN

In Kapitel 4 wurde am Beispiel des Na_{309} -Clusters erläutert, dass sich das Elektronengas nach der Laseranregung im LTE befindet und die Ionen als fest stehendes externes Potenzial betrachtet werden können, in dem das Elektronengas eingeschlossen ist. Die Elektronendynamik kann daher mit der *ingeschränkten MD-Simulation* berechnet werden. Die Response dieses Elektronengases auf lineare externe Störungen sollen nun mit Hilfe der orts aufgelösten Stromdichte-Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) untersucht werden. Die Stromdichte-KKF wurde bereits in Kapitel 5 eingeführt. Sie wird durch die *ingeschränkten MD-Simulation* berechnet.

Der Cluster als finites System ist durch Eigenschaften charakterisiert, die sich aus folgendem Prozess ergeben. Nachdem der Cluster im Anfangszustand bei Raumtemperatur und Festkörperdichten durch einen Laser angeregt wird, sind es zunächst die Elektronen, die durch Laseranregung geheizt werden. Die Elektronen besitzen im Falle des Na_{309} -Clusters eine Temperatur von $T_e = 1$ eV. Dadurch kommt es zur externen Ionisation. Der Cluster verliert Elektronen und wird dadurch positiv aufgeladen. Es sind schließlich $N_e = 293$ Elektronen vorhanden, die bei dieser Temperatur am Cluster gebunden bleiben und ihn nicht verlassen.

Aufgrund der Aufladung beginnt der Cluster zu expandieren, da sich die Ionen aufgrund der Coulomb-Kräfte abstoßen. Die Expansion wird also durch die Ionenbewegung beschrieben, die im Bereich von ca. 1 ps auf sehr viel größeren Zeitskalen stattfindet, als die Elektronendynamik, die sich auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden abspielt. Die Ionendichte n_i nimmt durch die Expansion mit der Zeit ab und ist somit ein weiterer wichtiger Parameter des finiten Systems. Ich werde hier den Na_{309} -Cluster bei $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ untersuchen. Dies entspricht der Ionendichte, die der Cluster direkt nach dem Ende der Laseranregung hat.

Im vorherigen Kapitel wurde deutlich, dass für eindimensionale Ketten mehrere Resonanzen in der Strom-AKF auftraten, die mit der Überlagerung räumlicher Strukturen der Elektronenbewegung in Verbindung stehen. Die Information über diese räumlichen Strukturen ist im Realteil der symmetrischen, orts aufgelösten Strom-KKF $\text{Re}K_{JJ}(x_a, x_{a'}, \omega)$ enthalten. In diesem Teil wird nun der dreidimensionale Fall erläutert, in dem die Ergebnisse aus der eindimensionalen Kette berücksichtigt werden.

7.1 Aufbau und Symmetrien orts aufgelöster Korrelationsfunktionen

Unter einem angeregten Cluster wird also ein Nano-Plasma frei beweglicher Elektronen in einem finiten System verstanden, das sich nach einer externen Anregung im LTE befindet. Es wird untersucht, ob kollektive Bewegungen der Elektronen im LTE zur dynamischen Response des Nano-Plasmas beitragen. Als Beispiel werden die bereits beschriebenen ikosaedrischen Cluster bestehend aus 55 und 309 Atomen untersucht. Ziel soll die Analyse der bereits eingeführten Stromdichte-KKF aus Gl. (5.39) sein.

Um die räumliche Struktur der Anregung des Elektronengases aufzulösen, wurde der Cluster aufgrund seiner kugelsymmetrischen Geometrie zunächst in N_c Sektoren ausgehend vom Clusterzentrum unterteilt. Für jeden Sektor wurde die Stromdichte nach Gl. (5.35) berechnet. Die Kreuzkorrelation $K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$ wurde entsprechend Gl. (5.39) bestimmt. Die Diagonalelemente $a = a'$ sind demnach Autokorrelationen der lokalen Stromdichte $j_e(\vec{r}_a, \omega)$.

In Kugelkoordinaten wird der Ort \vec{r}_a eines Sektors im Cluster durch den Azimutwinkel ϕ zwischen der Projektion des Ortsvektors \vec{r} auf die x - y -Ebene und der x -Achse, durch den Polarwinkel θ zwischen dem Ortsvektor \vec{r} und der z -Achse sowie durch den Abstand zum Clusterzentrum r festgelegt. Beide Winkel werden in Abb. 7.1 schematisch durch weiße Linien auf einer roten Cluster-Kugel angedeutet. Der Azimutwinkel ϕ liegt in einem Intervall zwischen 0 und 2π und wurde ebenfalls in N_ϕ gleich große Abschnitte unterteilt. Der Polarwinkel θ liegt damit in einem Intervall zwischen 0 und π . Dieses Intervall wurde in N_θ gleich große Abschnitte unterteilt. Die Einteilung der Intervalle wurden in Abb. 7.1 anhand schwarzer Linien dargestellt. Der Clusterradius r_{cl} wurde in N_r gleich große Abschnitte geteilt. Somit hat man es insgesamt mit $N_c = N_\theta \cdot N_\phi \cdot N_r$ Sektoren zu tun. Für jede Frequenz ω erhält man somit eine $N_c \times N_c$ Matrix $K_{JJ}(\phi_i, \theta_j, r_k, \phi_{i'}, \theta_{j'}, r_{k'}, \omega)$. Die Indizes i, j, k bzw. i', j', k' markieren die Sektoren in Azimut- und Polarrichtung bzw. den Radius.

Durch die endliche Zahl von Sektoren können die Matrix-Elemente einfach linear durchnummeriert werden, indem ein globaler Index a eingeführt wird, der folgende Ordnung unter den Indizes i, j, k der Raum-Richtungen herstellt:

$$a = N_\phi N_\theta (k - 1) + N_\theta (j - 1) + i. \quad (7.1)$$

Entsprechendes gilt für den Index a' . Beide Indizes laufen von 1 bis N_c , so dass alle Sektoren im Cluster für die Elemente der KKF-Matrix gemäß Gl. (5.39) $K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$ linear durchnummeriert sind.

Im Gegensatz zur linearen Kette sind die Teilvolumen ΔV_a der Sektoren allerdings nicht gleich groß. Sie hängen vom Polarwinkel $\theta_j = \pi/N_\theta (j - 0.5)$ und vom

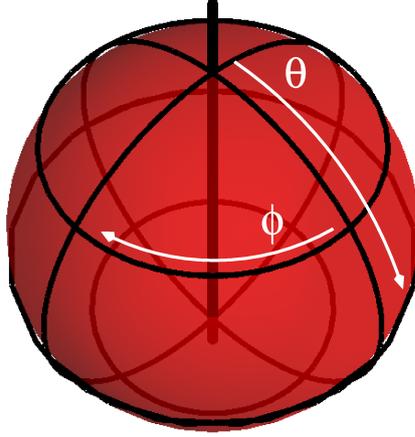


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Einteilung des Clusters in Polar- (θ) und Azimutrichtung (ϕ).

Radius $r_k = r_{\text{cl}}/N_r(k - 0.5)$ ab:

$$\Delta V_{i,j,k} = \int_{2\pi(i-1)/N_\phi}^{2\pi i/N_\phi} \int_{\pi(j-1)/N_\theta}^{\pi j/N_\theta} \int_{r_{\text{cl}}(k-1)/N_r}^{r_{\text{cl}}k/N_r} r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi,$$

$$\Delta V_{i,j,k} = \frac{2\pi}{3N_\phi} \left(\frac{r_{\text{cl}}}{N_r} \right)^3 (3k^2 - 3k + 1) \left(\cos \left[\frac{\pi}{N_\theta} (j - 1) \right] - \cos \left[\frac{\pi}{N_\theta} j \right] \right). \quad (7.2)$$

Die Symmetrien der Strom-KKF $K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$ werden für das Beispiel des isotropen, ikosaedrischen Clusters mit 309 Atomen untersucht. In diesem Fall wurde der Cluster in $N_\phi = 4$ gleich große Abschnitte in Azimutrichtung, in $N_\theta = 4$ gleich große Abschnitte in Polarrichtung und in $N_r = 8$ gleich große, radiale Abschnitte geteilt. Die Anzahl der Zellen ist demnach $N_c = N_\phi \cdot N_\theta \cdot N_r = 128$. Die Strom-KKF ist somit für jede Frequenz eine $N_c \times N_c$ Matrix mit 128^2 Elementen.

Durch den Radius r und den Polarwinkel θ – also in Absehung von der bereits behandelten Azimutrichtung ϕ – wird eine Matrix aufgespannt, die $N_{r,\theta} = N_r N_\theta$ Elemente hat. Diese Matrix weist eine Symmetrie $K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) = K_{JJ}(\vec{r}_{a'}, \vec{r}_a, \omega)$ auf, die sich bereits aus den Vorbetrachtungen zur Rauminversion ergibt. Dadurch können Mittelwerte über all jene Matrixelemente berechnet werden, die der Symmetrie zufolge gleich sind. Dadurch werden statistische Schwankungen weiter minimiert. Durch diese Symmetrie der Rauminversion sind in radiale Richtung und Polarrichtung lediglich $(N_{r,\theta} + 1) N_{r,\theta}/2$ Elemente von einander unabhängig.

Die Abstände r_k bzw. $r_{k'}$ werden nun beispielhaft bei $k = 3$ und $k' = 5$ fixiert. Dies soll ebenfalls in Polarrichtung mit $j = 0$ und $j' = 2$ geschehen. Danach bleibt eine 4×4 Sub-Matrix in Azimut-Richtung ϕ_i bzw. $\phi_{i'}$ bestehen. In Abb. 7.2 wurde das Frequenzspektrum der Sub-Matrix $K_{\text{sub}}(\phi_i, \phi_{i'}, \omega)$ dargestellt. Sieht man von

statistischen Schwankungen ab, sind in Abb. 7.2 drei Spektren prinzipiell von einander zu unterscheiden. Die Symmetrie der Sub-Matrix, wie sie in Abb. 7.2 beispielhaft dargestellt wurde, ist an allen beliebigen anderen Orten (θ_j, r_k) bzw. $(\theta_{j'}, r_{k'})$ zu finden. Schematisch kann die Symmetrie der Sub-Matrix dadurch dargestellt werden, dass alle Elemente, die aus Symmetriegründen gleich sind, den selben Buchstaben erhalten:

$$\begin{vmatrix} A & B & C & B \\ B & A & B & C \\ C & B & A & B \\ B & C & B & A \end{vmatrix}. \quad (7.3)$$

Ein solche Symmetrie lässt den Rückschluss zu, dass die Korrelationen zwischen den Sektoren mit dem Azimutwinkel ϕ_i und $\phi_{i'}$ nicht voneinander unabhängig sind. Es lässt sich eine reduzierte Matrix bilden, die von der Differenz der Azimutwinkel abhängt: $\Delta\phi_{i''} = |\phi_i - \phi_{i'}|$ bzw. $\Delta\phi_{i''} = 2\pi - |\phi_i - \phi_{i'}|$, wenn $|\phi_i - \phi_{i'}| > N_\phi/2$. Es gilt:

$$K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) = K_{JJ}(\Delta\phi_{i''}, \theta_j, r_k, \theta_{j'}, r_{k'}, \omega). \quad (7.4)$$

Somit erhält man schließlich $\text{Round}(N_\phi/2) + N_\phi \bmod 2$ unabhängige Elemente in der Sub-Matrix $K_{sub}(\phi_i, \phi_{i'}, \omega)$. Die Funktion $\text{Round}(x)$ rundet die reelle Zahl x auf den nächstgelegenen ganzzahligen Wert. In diesem Beispiel, für $N_\theta = 4$, sind es insgesamt drei von einander unabhängige Werte in der Sub-Matrix, wie Abb. 7.2 zeigt.

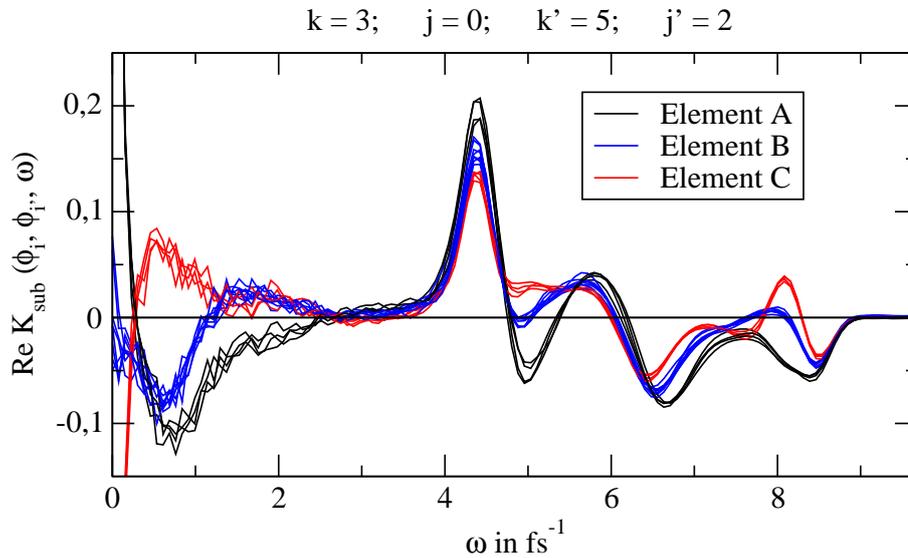


Abb. 7.2: Spektrum der Matrixelemente $\text{Re } K_{sub}(\phi_i, \phi_{i'}, \omega)$ des Na_{309} -Clusters, farblich getrennt nach Elementen in Gl. (7.3), die voneinander unabhängig sind.

Man erhält am Ende eine Matrix der Form:

$$K_{JJ}(\Delta\phi_i, \theta_j, r_k, \theta_{j'}, r_{k'}, \omega) = K_{JJ}(\Delta\phi_{i'}, \theta_{j'}, r_{k'}, \theta_j, r_k, \omega), \quad (7.5)$$

mit folgender Anzahl voneinander unabhängigen Elementen:

$$N_{\text{ind}} = \frac{(N_r N_\theta + 1) N_r N_\theta}{2} \left(\text{Round} \left(\frac{N_\phi}{2} \right) + N_{\phi \bmod 2} \right). \quad (7.6)$$

Die Korrelationsmatrix, die aus $N_c \times N_c$ Elementen (mit $N_c = N_\phi N_\theta N_r$) besteht, hat mit N_{ind} demnach aufgrund der Symmetrien weit weniger voneinander unabhängige Elemente. Am Beispiel des Clusters bestehend aus 309 Ionen, in dem die Korrelationsmatrix aus $N_c^2 = 16384$ Elementen besteht, sind durch Symmetrien am Ende lediglich $N_{\text{ind}} = 1584$ Elemente voneinander unabhängig.

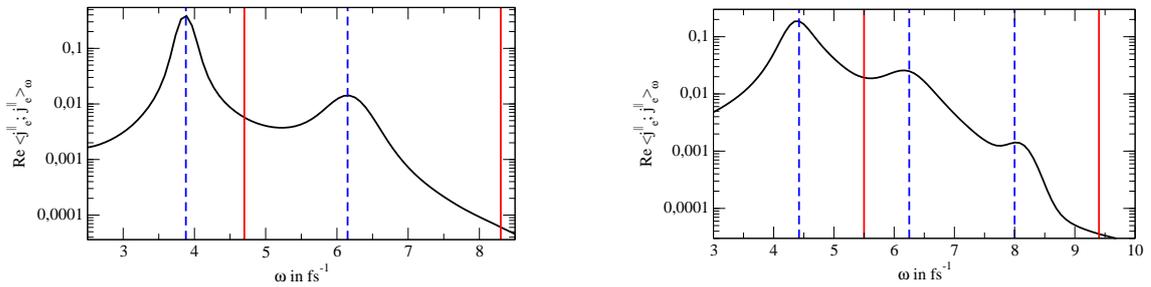


Abb. 7.3: Spektrum des Realteils der Strom-AKF $\text{Re}K_{JJ}(\omega)$ berechnet nach Gl. (7.7) des Na_{55} -Clusters (links) und des Na_{309} -Clusters (rechts). Die gestrichelten blauen Linien deuten die Resonanzfrequenzen an, die im Frequenzspektrum auftreten. Die durchgezogenen roten Linien stehen für die Plasmafrequenz und die niedrigere Mie-Frequenz.

Wegen der Zeit-Inversions-Symmetrie gilt $K_{JJ}(\vec{r}, \vec{r}', t) = K_{JJ}(\vec{r}, \vec{r}', -t) = K_{JJ}(\vec{r}', \vec{r}, t)$ ist real und symmetrisch, so dass durch die Symmetrie der Raum-inversions zusätzlich gilt: $K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) = K_{JJ}(\vec{r}_{a'}, \vec{r}_a, \omega) = K_{JJ}^*(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, -\omega)$.

Die Stromdichte-AKF des gesamten Clusters kann aus der bis hierhin diskutierten orts aufgelösten Strom-KKF Matrix nach Gl. (5.43) berechnet werden, indem man unter Beachtung von Gl. (7.1) über alle Sektoren summiert:

$$\langle j_e^{(z)}; j_e^{(z)} \rangle_\omega = \frac{1}{V^2} \sum_{a, a'} K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega), \quad (7.7)$$

In Abb. 7.3 wurde der Realteil der totalen Stromdichte-AKF $\text{Re}\langle j_e^{(z)}; j_e^{(z)} \rangle_\omega$, nach Gl. (7.7) berechnet, für den Na_{55} -Cluster (links) und den Na_{309} -Cluster (rechts) dargestellt mit einer Elektronentemperatur von jeweils $T_e = 1$ eV. Der kleinere Na_{55} -Cluster hat eine Ionendichte von $n_i = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und der größere Na_{309} -Cluster hat eine höhere Ionendichte von $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. In beiden Fällen sind mehrere Maxima bei verschiedenen Frequenzen zu erkennen. Jedes einzelne Maximum lässt auf eine Resonanz schließen, deren Resonanzfrequenz durch die Lage des Maximums bestimmt ist. Die Resonanzfrequenzen wurden in Abb. 7.3 durch vertikale, gestrichelte, blaue Linien markiert. Im Falle des Na_{55} -Clusters sind zwei Resonanzen zu

sehen. Der Realteil der Stromdichte-AKF des Na_{309} -Clusters weist hingegen drei Resonanzen auf. In beiden Fällen ist die Resonanz bei der geringsten Resonanzfrequenz besonders stark ausgeprägt.

Das Stromdichte-AKF-Spektrum $\text{Re}\langle j_e^{(z)}; j_e^{(z)} \rangle_\omega$ ist vergleichbar mit dem Spektrum für eindimensionale Ketten, das in Abb. 6.5 dargestellt wurde. Die Resonanzstruktur beider Cluster weist auf verschiedene Formen kollektiver Bewegungen freier Elektronen im finiten System hin, wie es schon im vorangegangenen Kapitel für eindimensionale Ketten festgestellt wurde.

7.2 Analyse der Stromdichte-Korrelationsfunktion

Um die Überlagerung der räumlichen Strukturen der Elektronenbewegung getrennt von einander behandeln zu können, wird genau wie für die eindimensionale Kette für jede Frequenz das Eigenwertproblem für den Realteil der symmetrischen, orts aufgelösten Strom-KKF $\text{Re}K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$ behandelt:

$$\sum_{a'=1}^{N_c} \text{Re}K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) \Psi_\mu(\vec{r}_{a'}, \omega) = K_\mu(\omega) \Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega). \quad (7.8)$$

Die Strom-KKF wurde somit in Moden mit dem Index μ zerlegt. Jede Mode besteht aus einem Eigenwert $K_\mu(\omega)$ und einem Eigenvektor $\Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega)$. Die Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ repräsentieren die Amplitude der Elektronenbewegung und die Eigenvektoren $\Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega)$ stehen für die räumliche Struktur der Elektronenbewegung. Die Anzahl der Moden mit dem Eigenwert $K_\mu(\omega)$ und dem Eigenvektor $\Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega)$ entspricht der Anzahl N_c der Zellen, in die das finite System aufgelöst wurde. Die Eigenvektoren sind orthonormal. Das heißt, es gilt:

$$\sum_{a=1}^{N_c} \Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega) \Psi_{\mu'}(\vec{r}_a, \omega) = \delta_{\mu, \mu'}. \quad (7.9)$$

Der Realteil der orts aufgelösten Strom-KKF kann aus den Eigenvektoren und Eigenwerten rekonstruiert werden:

$$\text{Re}K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega) = \sum_{\mu=1}^{N_c} \Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega) K_\mu(\omega) \Psi_\mu(\vec{r}_{a'}, \omega). \quad (7.10)$$

Der Realteil der totalen Stromdichte-AKF lautet gemäß Gl. (7.7) demnach:

$$\text{Re}\langle j_e^{(z)}; j_e^{(z)} \rangle_\omega = \sum_{\mu=1}^{N_c} K_\mu(\omega) \left(\sum_{a=1}^{N_c} \Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega) \right)^2. \quad (7.11)$$

Der Beitrag zum Realteil der totalen Stromdichte-AKF $\text{Re}\langle j_e^{(z)}; j_e^{(z)} \rangle_\omega$ ist also vor allem durch die Amplitude $K_\mu(\omega)$ gegeben, die man als Eigenwert aus der Eigenwertgleichung Gl. (7.8) erhält.

In Abb. 7.4 sind die zehn stärksten Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ für den Na_{55} -Cluster und den Na_{309} -Cluster zu finden, die aus der Lösung des Eigenwertproblems Gl. (7.8) gewonnen wurden. Im dargestellten Frequenzraum sind Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ in Abhängigkeit von der Frequenz zu erkennen, die stetig zusammenhängen. Es treten noch mehr Maxima auf, als bei der in Abb. 7.3 gezeigten Stromdichte-AKF Gl. (7.7). Dies lässt auf die Existenz von Resonanzen schließen, die nicht in der Stromdichte-AKF zu sehen sind. Eine Resonanz ist für beide Clustergrößen besonders stark ausgeprägt. Diese Resonanz liegt in beiden Fällen bei der gleichen Frequenz, bei der sich auch die stärkste Resonanz der Stromdichte-AKF Abb. 7.7 in Abb. 7.3 befindet. Einige stetig verlaufende Eigenwerte überschneiden sich aber innerhalb des Frequenzbereichs. Die Sortierung der Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ der Größe nach ist also nicht sehr aussagekräftig, wenn Eigenwerte an verschiedenen Frequenzen miteinander verglichen werden sollen, da hierbei Schnittpunkte ignoriert werden.

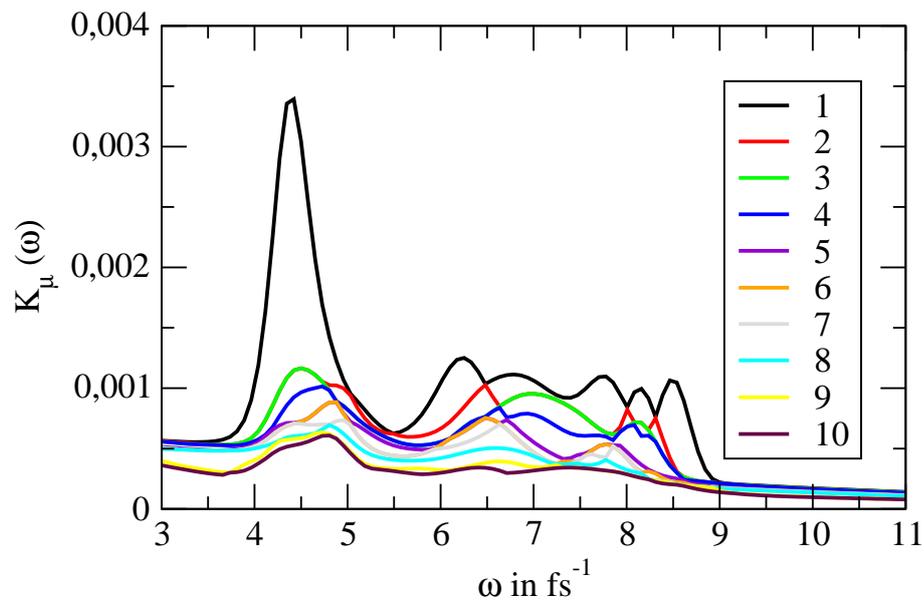


Abb. 7.4: Spektrum der zehn stärksten Eigenwerte $\text{Re}K_\mu(\omega)$ des Na_{309} -Clusters.

Im folgenden Abschnitt wird daher eine Methode vorgestellt, die Eigenwerte nicht nach ihrer Größe, sondern nach der räumlichen Struktur ihrer Eigenvektoren sortiert. Das Verfahren ist an die in Abb. 6.8 dargestellte Idee bei den eindimensionalen Ketten angelehnt, Eigenwerte einander zuzuordnen, die den gleichen Wellenvektor haben.

7.3 Identifikation und Auswertung der Anregungsmoden

7.3.1 Sortierung von Eigenwertspektren nach Anregungsmoden

Es wird nun geprüft, welches Kriterium den stetigen Zusammenhang von Eigenwerten $K_\mu(\omega)$ im Frequenzspektrum begründet. Eine Möglichkeit für den stetigen Zusammenhang von Eigenwerten $K_\mu(\omega)$ ist die Interpretation der Eigenwerte als Amplituden einer Mode, die durch einen bestimmten Eigenvektor $\Psi_\mu(\vec{r}, \omega)$ definiert ist.

Es ist sinnvoll, einen Algorithmus zu entwickeln, mit dem die Eigenwerte einer Mode über den gesamten Frequenzen selektiert werden können. Jeder Mode liegt ein spezifischer Eigenvektor $\Psi_\mu(\vec{r}, \omega)$ zugrunde. Ob ein Eigenwert $K'_\mu(\omega')$ zu der Mode gehört, wird bestimmt durch den dazu gehörigen Eigenvektor $\Psi'_\mu(\vec{r}, \omega')$. Sowohl im Frequenzspektrum der Stromdichte-AKF in Abb. 7.3 als auch im Spektrum der Grundmode in Abb. 7.4 des Na_{309} -Clusters liegt die Resonanzfrequenz bei $\omega_R = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ und ist am stärksten ausgeprägt. Für diese Grundmode soll das Prinzip der Eigenwertzuordnung zu einer Mode genauer erläutert werden.

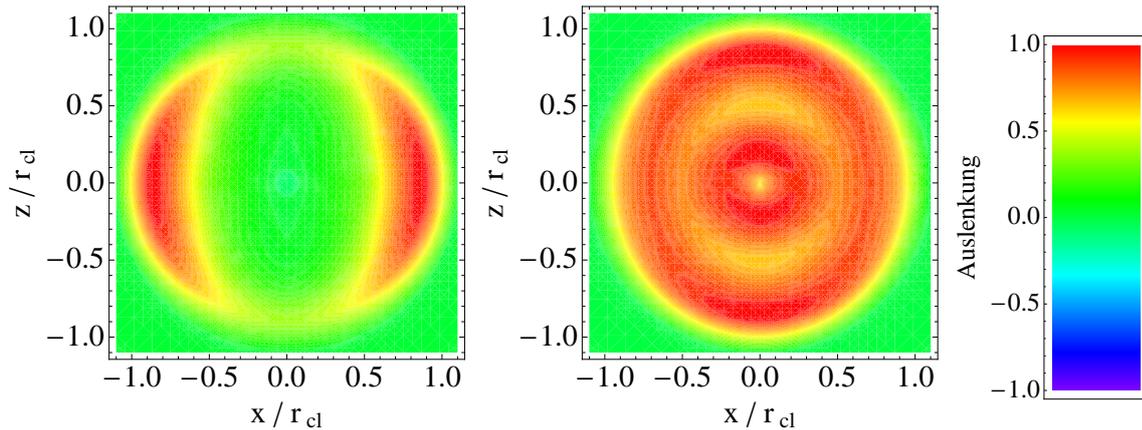


Abb. 7.5: Räumliche Struktur der Grundmode der Strom-KKF (links) und der Stromdichte-KKF (rechts) des Na_{309} -Cluster bei der ersten Resonanzfrequenz $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$. Die ϕ -Abhängigkeit wird nicht gezeigt. Die Farbskala verdeutlicht, wie stark die Auslenkung ist.

Der Eigenwert $K_\mu(\omega)$ der Grundmode ist bei der Resonanzfrequenz $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ in Abb. 7.4 deutlich größer als alle anderen Eigenwerte. Der zu diesem Eigenwert gehörige Eigenvektor $\Psi_\mu(\vec{r})$ der Strom-KKF ist in Abb. 7.5 (links) dargestellt.

Später wird eine genaue Analyse dieses Eigenvektors folgen. Hier soll zunächst genügen, zu zeigen, dass dies eine Mode ist, in der sich alle oszillierenden Elektronen in dieselbe Richtung bewegen. Es gibt also keine gegenläufige Oszillationen in der Grundmode. Um zu prüfen, ob dieser Eigenvektor auch den stetig zusammenhängenden Eigenwerten $K_\mu(\omega)$ an anderen Frequenzen zu Grunde liegt, wird folgende Kongruenzfunktion eingeführt. Es soll also keine Rolle spielen, wie stark die Eigenmode im Vergleich zu anderen gleicher Frequenz sind. Es sei der Eigenvektor

der Grundmode $\Psi_1(\vec{r}, \omega_R)$ der Referenzvektor. Folgendermaßen wird die Kongruenz zwischen den Eigenvektoren $\Psi'_\mu(\vec{r}, \omega)$ bei einer anderen Frequenz mit dem Referenzvektor geprüft:

$$c_{1,\mu}(\omega_R, \omega) = \frac{\int d^3\vec{r} \Psi_1(\vec{r}, \omega_R) \Psi'_\mu(\vec{r}, \omega)}{\int d^3\vec{r} \Psi_1^2(\vec{r}, \omega_R)}. \quad (7.12)$$

Bei vollständiger Kongruenz gilt $c_{1,\mu}(\omega_R, \omega) = 1$. In Abb. 7.6 ist anhand der schwarzen Linie zu sehen, wie die im Frequenzbereich kontinuierlich zusammenhängenden Eigenwerte durch die Kongruenzfunktion Gl. (7.12) selektiert werden können. Als Kriterium wurde nicht die vollständige Übereinstimmung mit dem Referenzvektor gefordert. Der Eigenvektor, der die größten Übereinstimmung mit dem Referenzvektor hat, wird der Mode zugeordnet. Doch das Verfahren versagt, wenn die Frequenz mit $\omega = 6.8 \text{ fs}^{-1}$ zu weit von der Resonanzfrequenz entfernt liegt. Ein kontinuierlicher Zusammenhang der Eigenwerte wird auch jenseits dieser Frequenz vermutet.

Die Überprüfung des stetigen Zusammenhangs von Eigenwerten einer Mode wird daher geprüft, indem die Kongruenzfunktion optimiert wird. Als Referenzvektor wird sukzessiv der zuvor selektierte Eigenvektor $\Psi'_{\mu'}(\vec{r}, \omega - \delta\omega)$ bei der Nachbarfrequenz benutzt. Die rekursive Kongruenzfunktion lautet demnach:

$$\tilde{c}_{\mu',\mu}(\omega) = \frac{\int d^3\vec{r} \Psi'_{\mu'}(\vec{r}, \omega - \delta\omega) \Psi'_\mu(\vec{r}, \omega)}{\int d^3\vec{r} \Psi_{\mu'}^2(\vec{r}, \omega - \delta\omega)}. \quad (7.13)$$

Die Rekursion wird begonnen mit dem wohl bekannten Referenzvektor $\Psi'_{\mu'}(\vec{r}, \omega - \delta\omega) = \Psi_1(\vec{r}, \omega_R)$. Das Ergebnis dieser rekursiven Moden-Selektion wurde ebenfalls in Abb. 7.6 als rote Linie dargestellt. Der stetige Zusammenhang der Eigenwerte dieser Mode kann mit diesem Verfahren über den gesamten Frequenzbereich nachvollzogen werden.

Mit der rekursiven Methode Gl. (7.13) ist ein stetiger Verlauf einer Mode über den gesamten in Abb. 7.6 dargestellten Frequenzbereich zu sehen. Es treten Maxima bei genau den Frequenzen auf, die auch in der Stromdichte-AKF in Abb. 7.3 zu sehen sind. Diese Maxima lassen auf verschiedene Resonanzen schließen. Dies würde allerdings bedeuten, dass es bei aller Ähnlichkeit der Eigenvektoren innerhalb dieses Frequenzbereichs verschiedene Moden zu geben scheint, die noch herausgearbeitet werden müssen.

Die rekursive Kongruenzprüfung wird nun ausgeweitet auf andere Moden. So sind im Bereich der Resonanzfrequenz $\omega_R = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ der Grundmode weitere Resonanzen zu sehen. In Abb. 7.7 sind kontinuierlich zusammenhängende Eigenwerte von vier unterschiedenen Moden zu sehen. Jede dieser Moden hat auch mehrere Resonanzen an verschiedenen Frequenzen. Einige Resonanzen dieser Moden sind in der Stromdichte-AKF Abb. 7.3 nicht zu sehen. Die zweite Mode (rot) und die vierte Mode (blau) in der Legende werden durch zwei Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ gleicher Stärke repräsentiert. Dies weist auf zweifach entartete Moden hin – also auf zwei Eigenvektoren, die bei jeder Frequenz den gleichen Eigenwert haben. Auf die Benennung der Moden in der Legende wird später eingegangen.

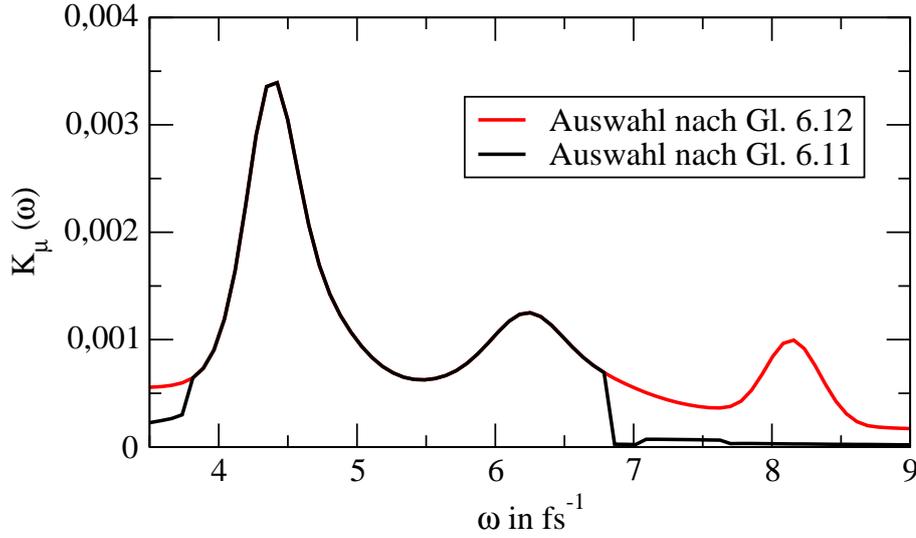


Abb. 7.6: Kontinuierlich zusammenhängende Eigenwerte $\text{Re } K_\mu(\omega)$ des Na_{309} -Clusters, ausgewählt nach Kongruenz der Eigenvektoren.

7.3.2 Charakterisierung der Anregungsstruktur durch Kugelflächenfunktionen

Es wird nun versucht, die räumliche Struktur der Anregung, repräsentiert durch die Eigenvektoren $\Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega)$, eindeutig zu charakterisieren. Der Eigenvektor gibt die räumliche Gestalt der kollektiven Mode an. Die Grundmode mit der stärksten Resonanz bei $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-2}$ wurde in Abb. 7.5 (links) dargestellt. Dieser Eigenvektor repräsentiert die Anregungsmoden der Strom-KKF $K_{JJ}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$. Außerdem wurde die Anregungsmoden für die Stromdichte-KKF $K_{jj}(\vec{r}_a, \vec{r}_{a'}, \omega)$ berechnet:

$$\tilde{\Psi}_\mu(\vec{r}_a, \omega) = \frac{\Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega)}{\Delta V_a} \quad (7.14)$$

Da bereits in Kapitel 5 erläutert wurde, dass die Stromdichte die physikalisch sinnvolle Größe ist, da diese die räumliche Anregung unabhängig von der Wahl des Teilvolumens ΔV_a wiedergibt, wird die räumliche Anregungsstruktur auch bei den folgenden Erläuterungen in der Form $j_e(\vec{r}_a, \omega) \sim \tilde{\Psi}_\mu(\vec{r}_a, \omega)$ nach Gl. (7.14) angegeben.

Abb. 7.5 (rechts) zeigt den Eigenvektor in der Form $\tilde{\Psi}_\mu(\vec{r}_a, \omega)$ nach Gl. (7.14), der repräsentativ ist für die stärkste Stromdichte-Oszillation bei $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$. Diese Mode hat radialsymmetrischen Charakter. In dieser Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass alle Elektronen stets in gleicher Richtung oszillieren – wenn auch Unterschiede der Amplitude in Bezug auf die räumliche Struktur vorhanden sind. Da nun der Eigenvektor $\tilde{\Psi}_\mu(\vec{r}_a, \omega)$ in Abb. 7.5 (rechts) die räumliche Gestalt der Grundmode der Stromdichte-KKF angibt, gilt folgende Relation:

$$\tilde{\Psi}_\mu(\vec{r}_a, \omega) \sim j_e^{(z)}(\vec{r}_a, \omega) = e n_e(\vec{r}_a, \omega) v^{(z)}(\vec{r}_a, \omega). \quad (7.15)$$

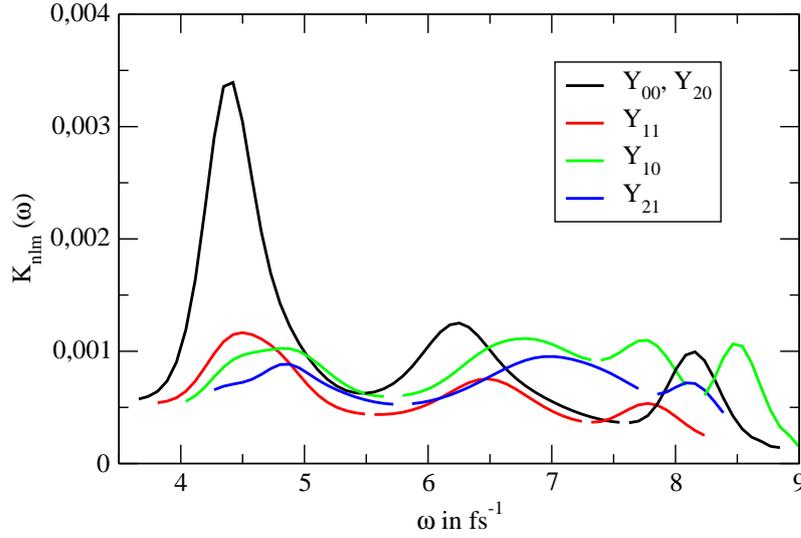


Abb. 7.7: Spektrum der zehn stärksten Eigenwerte $K_\mu(\omega)$ des Na_{309} -Clusters (wie in Abb. 7.4), diesmal sortiert nach der räumlichen Struktur der Moden.

Die ortsaufgelöste Stromdichte ist aus der Elektronendichte $n_e(\vec{r}_a, \omega)$ und der mittleren Geschwindigkeit $v^{(z)}(\vec{r}_a, \omega)$ in z -Richtung der Mode zusammengesetzt. Aufgrund des radialsymmetrischen Charakters des Eigenvektors sollen Winkelanteile bei der folgenden Betrachtung vernachlässigt werden. Mit Hilfe des radialen Profils der Elektronendichte $n_e(r)$ im LTE und dem radialen Anteil des Eigenvektors $\tilde{\Psi}_\mu(r, \omega)$ kann das qualitative Verhalten der mittleren Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom Abstand bei der ersten Resonanzfrequenz $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ bestimmt werden:

$$v^{(z)}(\vec{r}, \omega) \sim \frac{\tilde{\Psi}_\mu(r, \omega)}{n_e(r)}. \quad (7.16)$$

In Abb. 7.8 ist die radiale Abhängigkeit der mittleren Geschwindigkeit $v^{(z)}(r, \omega)$ zu sehen. Die mittlere Geschwindigkeit ist über einen großen Bereich fast konstant und weicht nur geringfügig von der mittleren Geschwindigkeit v_0 ab. Lediglich am Rand des Clusters bei $r \approx 1,5 \text{ nm}$ treten Schwankungen auf, weil die Elektronendichte sehr stark abfällt. Die Schwankungen können also auf die Unsicherheit der mittleren Geschwindigkeit bei diesem Radius zurückgeführt werden. Diese Schwankungen machen eine qualitative Aussagen unmöglich. Das Elektronengas der führenden Mode bei der Resonanzfrequenz $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ bewegt sich dem konstanten Geschwindigkeitsprofil $v^{(z)}(r, \omega)$ zufolge starr durch den Cluster, ohne dass das Profil der Elektronendichte $n_e(r)$ merklich verformt wird.

In Abb. 7.9 (links) ist der Eigenvektor der Grundmode an der zweiten Resonanzfrequenz bei $\omega = 6,25 \text{ fs}^{-1}$ und (rechts) bei der dritten Resonanzfrequenz bei $\omega = 8,10 \text{ fs}^{-1}$ zu sehen. In beiden Moden ist deutlich zu erkennen, dass die Elektronen gegenläufig oszillieren. Bei der dritten Resonanzfrequenz ist die gegenläufige

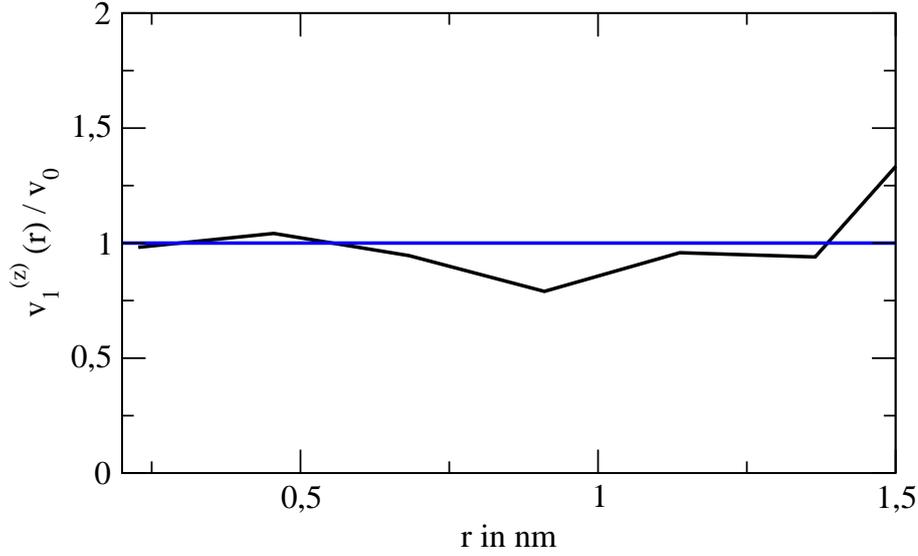


Abb. 7.8: Radiales Geschwindigkeits-Profil $v^{(z)}(r, \omega)$ der Elektronen in Einheiten der mittleren Geschwindigkeit v_0 (markiert als blaue Linie), die mit der Grundmode bei der Resonanzfrequenz $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ oszillieren.

Oszillation stärker ausgeprägt als bei der zweiten. Außerdem ist in beiden Fällen die radiale Symmetrie im Gegensatz zum Eigenvektor der ersten Resonanzfrequenz nicht gegeben.

Alle drei Eigenvektoren weisen jedoch Eigenschaften räumlich stehender Wellen auf. Um das Verhalten der Eigenvektoren der Grundmode und der anderen Moden auf ihre räumliche Gestalt zu untersuchen, wird eine Fourier-Transformation in Kugelkoordinaten durchgeführt. Dahinter steht die Frage, wie eindeutig sich die Eigenvektoren in die Basisfunktion radialer Wellen zerlegen lassen. Die Basisfunktionen radialer Wellen lauten:

$$B_{n,l,m}(\vec{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (7.17)$$

Der Radialanteil dieser Basisfunktion ist dabei:

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l}j_l(k_{n,l}r), \quad (7.18)$$

wobei $j_l(x)$ die sphärische Besselfunktion ist. Der Vorfaktor $N_{n,l} = \frac{r_{\text{cl}}^3}{2}j_{l+1}(x_{n,l})$ und der radiale Wellenvektor $k_{n,l} = \frac{x_{n,l}}{r_{\text{cl}}}$ werden durch die Ordnungszahlen n und l bestimmt. Die Ordnungszahl n gibt an, wie viele Nullstellen die sphärische Besselfunktion $j_l(k_{n,l}r)$ in radialer Richtung vom Clusterzentrum bis hin zur Clusteroberfläche bei r_{cl} hat. Der Vorfaktor wurde in der Form gewählt, dass eine Nullstelle an der Clusteroberfläche bei r_{cl} liegt. Die Ordnungszahl l legt die Anzahl von Nullstellen

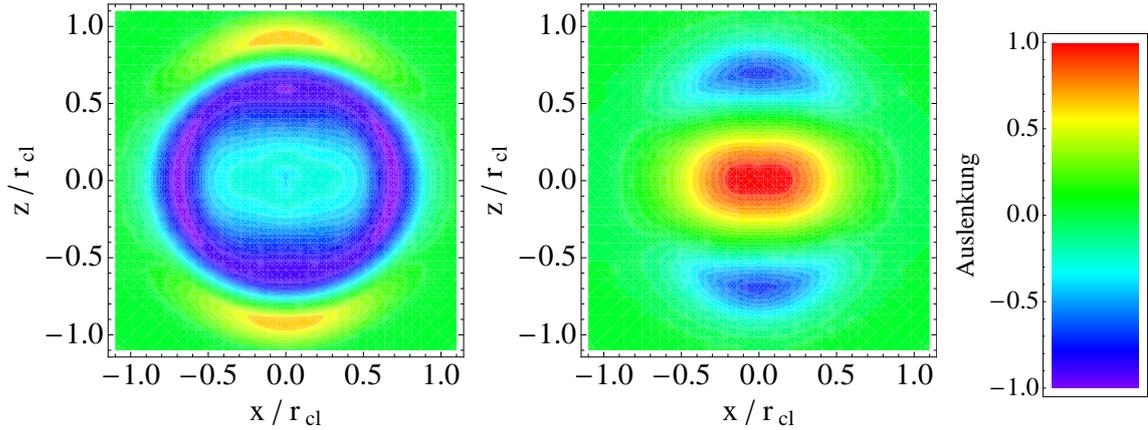


Abb. 7.9: Stromdichte-Eigenvektoren der Grundmode des Na_{309} -Cluster bei den Resonanzfrequenzen $\omega = 6,25 \text{ fs}^{-1}$ (links) und $\omega = 8,10 \text{ fs}^{-1}$ (rechts).

in Polar-Richtung θ fest, die in der Kugelflächenfunktion $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ auftreten:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\cos\theta) e^{im\phi}, \quad (7.19)$$

mit den Legendre-Polynomen $P_{l,m}(x)$.

Die Eigenvektoren werden als Komposition dieser Basisfunktionen dargestellt:

$$\Psi_{\mu}(\vec{r}, \omega) = \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{l=0}^{N_l} \sum_{m=-l}^l S_{n,l,m}(\omega) B_{n,l,m}(\vec{r}). \quad (7.20)$$

Die sphärischen Fourier-Koeffizienten $S_{n,l,m}(\omega)$ geben an, wie stark die Basisfunktionen $B_{n,l,m}(\vec{r})$ zur Gestalt des Eigenvektors beitragen. Die Randbedingung der Basisfunktion wurde so gewählt, dass der Radial-Anteil am Rand des Clusters verschwindet: $R_{n,l}(r_{\text{cl}}) = 0$. Das bedeutet, dass die sphärische Besselfunktion $j_l(x)$ an der Stelle $x = k_{n,l}r_{\text{cl}}$ die n . Nullstelle hat. Da der Cluster in $N_r = 8$ Schalen unterteilt ist, können Basisfunktionen mit nicht mehr als $N_n = 4$ Nullstellen dargestellt werden. Die Anzahl der Nullstellen in Polarrichtung θ ist gegeben durch l . Da die Auflösung in Polarrichtung $N_{\theta} = 4$ beträgt, genügt eine Beschränkung auf Basisfunktionen bis $l = 2$ und damit ist auch der Bereich des Parameters $m = -l \dots l$ festgelegt, wobei $|m|$ die Zahl der Nullstellen in Azimutrichtung ϕ angibt.

Die sphärischen Fourier-Koeffizienten $S_{nlm}(\omega)$ des Eigenvektors $\Psi_{\mu}(\vec{r}, \omega)$ werden durch Fourier-Analyse in Kugelkoordinaten bestimmt:

$$S_{n,l,m}(\omega) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{r_{\text{cl}}} \Psi_{\mu}(\vec{r}, \omega) B_{n,l,m}(\vec{r}) r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\phi. \quad (7.21)$$

Anhand der Stärke der Fourier-Koeffizienten $S_{nlm}(\omega)$ kann nun bestimmt werden, mit welcher Gewichtung die Basisfunktionen $B_{n,l,m}(\vec{r})$ zur Gestalt des Eigenvektors

$\Psi_\mu(\vec{r}, \omega)$ beitragen. Da die Eigenvektoren $\Psi_\mu(\vec{r}, \omega)$ reelle Funktionen sind, gelten zusätzlich folgende Bedingungen:

$$\text{Im}S_{n,l,0} = 0 \quad (7.22)$$

$$S_{n,l,m} = -S_{n,l,-m}^* \quad (7.23)$$

Für die stärkste Resonanzfrequenz bei $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ in der Grundmode des Na_{309} -Clusters, dargestellt in Abb. 7.5 (rechts), soll dies beispielhaft in aller Ausführlichkeit gezeigt werden. Die Fourier-Koeffizienten $S_{nlm}(\omega)$ des Eigenvektors wurden in Abb. 7.10 dargestellt. Zu sehen sind links die Fourier-Koeffizienten $S_{nlm}(\omega)$ für $l = 0$, in der Mitte für $l = 1$ und rechts $l = 2$. Grundsätzlich werden die Fourier-Koeffizienten $S_{nlm}(\omega)$ für $m = 0$ schwarz, für $m = 1$ rot und $m = 2$ blau dargestellt. Es sei angemerkt, dass man sich bei der Darstellung aufgrund der Bedingung $m = -l \dots l$ und Gl. (7.23) in jeder Abbildung lediglich auf den Realteil der Fourier-Koeffizienten $m = 0..l$ beschränken kann. Das bedeutet in Abb. 7.10 links (für $l = 0$) ist nur eine Reihe von Fourier-Koeffizienten (nämlich für $m = 0$) zu sehen und rechts (für $l = 2$) sind es dementsprechend drei Reihen.

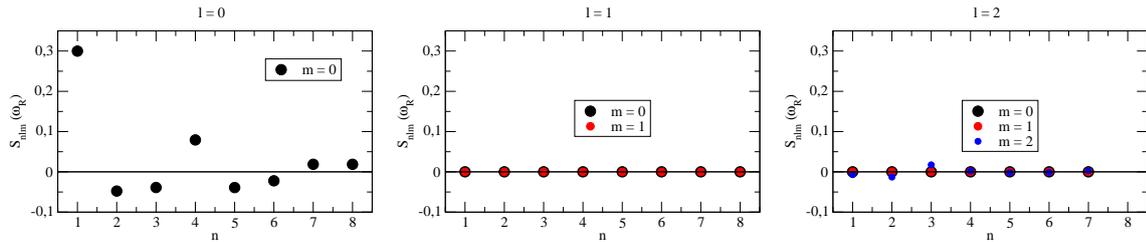


Abb. 7.10: Sphärische Fourier-Koeffizienten $S_{nlm}(\omega)$ des Eigenvektors der Grundmode des Na_{309} -Cluster bei $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ berechnet nach Gl. (7.21).

Die Fourier-Analyse des Eigenvektors der Grundmode an der ersten Resonanzfrequenz ($\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$) zeigt, dass die Fourier-Koeffizienten $S_{n,0,0}(\omega)$ signifikant größer sind als die anderen Koeffizienten. Ein sehr viel kleinerer Beitrag ist außerdem bei genauerer Analyse von den Fourier-Koeffizienten $S_{n,2,0}(\omega)$ zu erkennen. Der Eigenvektor $\Psi_\mu(\vec{r}, \omega)$ ist für $\mu = 1$ bei $\omega = 4,42 \text{ fs}^{-1}$ somit eine Mischung aus den Basisfunktionen $B_{n,0,0}(\vec{r})$ und $B_{n,2,0}(\vec{r})$. Es dominiert eindeutig die Basisfunktion $B_{n,0,0}(\vec{r})$. Es ist keine herausragende Besetzung an Basisfunktionen zu erkennen, die die Anzahl der Nullstellen n im Abstand vom Clusterzentrum angibt. Der Eigenvektor erscheint vielmehr als eine Mischung aus sphärischen Besselfunktionen.

Auch die Fourier-Analyse der Eigenvektoren der Grundmode an der zweiten und dritten Resonanzfrequenz ($\omega = 6,15 \text{ fs}^{-1}$ und $\omega = 8,15 \text{ fs}^{-1}$) ergibt ein ähnliches Bild. Der hauptsächliche Unterschied besteht darin, dass der Einfluss der Basisfunktion $B_{n,2,0}(\vec{r})$ auf die Gestalt des Eigenvektors $\Psi_\mu(\vec{r}, \omega)$ mit steigender Frequenz zunimmt. Bei der dritten Resonanzfrequenz $\omega = 8,15 \text{ fs}^{-1}$ hat die Gewichtung der Basisfunktionen $B_{n,0,0}(\vec{r})$ und $B_{n,2,0}(\vec{r})$, dargestellt in Abb. 7.11, bereits die gleiche Größenordnung.

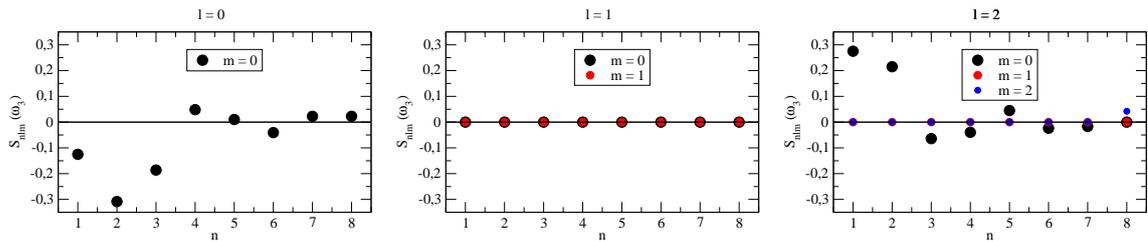


Abb. 7.11: Gleiche Darstellung wie in Abb. 7.10, hier für $\omega = 8, 15 \text{ fs}^{-1}$.

In Bezug auf die anderen Moden hilft die Fourier-Analyse ebenfalls bei der Bestimmung der räumlichen Gestalt der zugrunde liegenden Eigenvektoren. Während die Winkelanteile der Grundmode noch eine Mischung aus den Kugelflächenfunktionen $Y_{0,0}(\theta, \phi)$ und $Y_{2,0}(\theta, \phi)$ waren, sind die Winkelanteile der anderen Moden eindeutigen Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ zuzuordnen. In Abb. 7.7 wurde das Ergebnis der sphärischen Fourier-Analyse für den Na_{55} und den Na_{309} gezeigt. Die Moden wurden in der Legende nach ihren eindeutig zuordbaren Kugelflächenfunktionen benannt. Allgemein lässt sich sagen, dass alle betrachteten Eigenvektoren stets eine Mischung aus sphärischen Besselfunktionen sind, so dass sich eine feste Anzahl von Nullstellen in radialer Richtung nicht festlegen lässt.

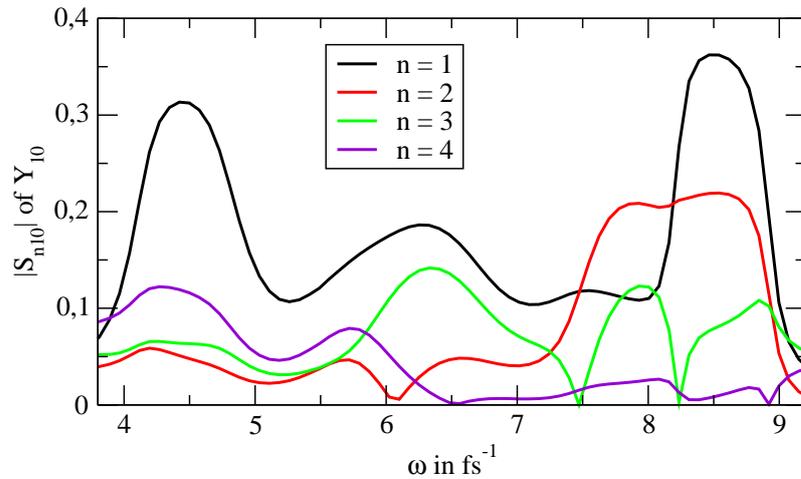


Abb. 7.12: Spektrum der sphärischen Fourier-Koeffizienten $S_{n10}(\omega)$ der Atmungsmode des Na_{309} -Cluster für $n = 1 \dots 4$.

In Abb. 7.12 wurden die Fourier-Koeffizienten $S_{n,1,0}(\omega)$ der Mode dargestellt, die eindeutig der Kugelflächenfunktion $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ zugeordnet werden können. Die Elektronen bewegen sich bei dieser Mode in Polarrichtung θ gegeneinander. Daher wird diese Mode als Atmungsmode bezeichnet. Der Einfluss der Fourier-Koeffizienten höherer Ordnungszahl n in Abb. 7.12 nimmt mit der Frequenz zu. Es sind aber auch hier bei keiner Frequenz eindeutig zuzuordnende Besetzungen von sphärischen

Besselfunktion $j_l(k_{n,l}r)$ zu sehen. Das Frequenzspektrum des Eigenwertes Atmungsmode, bei der die Kugelflächenfunktion $Y_{1,0}(\theta, \phi)$ dominiert, ist in Abb. 7.7 als grüne Linie zu sehen. Es treten Resonanzen in der Atmungsmode bei Frequenzen auf, die sich von den Resonanzfrequenzen der Grundmode unterscheiden und in der totalen Stromdichte-AKF, Abb. 7.3, nicht zu finden sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Atmungsmode kein Dipolmoment hat, bei der die Elektronen zu gleichen Anteilen gegenläufig oszillieren.

Hingegen zeigt sich bei der Fourier-Analyse der Moden, die den Kugelflächenfunktionen $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ und $Y_{2,1}(\theta, \phi)$ zugeordnet wurden, dass es sich jeweils um zweifach entartete Moden handelt. Schaut man sich beispielsweise die Mode an, bei der die Kugelflächenfunktion $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ dominiert, gibt es zwei identische Eigenwertspektren $K_{1,1}(\omega)$, d.h. die Eigenwerte sind für jede Frequenz ω gleich. In Abb. 7.7 repräsentiert die rote Linie demnach zwei gleiche Eigenwerte-Spektren. Die Eigenvektoren, die diesen beiden Eigenwertspektren zugrunde liegen, weisen als einzigen Unterschied auf, dass sie in Azimutrichtung ϕ gegeneinander um $\frac{\pi}{2}$ verschoben sind. Da bei beiden Eigenvektoren die Kugelflächenfunktion $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ dominiert, werden sie zur Unterscheidung als $\Psi_{1,1}^{(A)}(r, \theta, \phi)$ und $\Psi_{1,1}^{(B)}(r, \theta, \phi)$ benannt. Diese beiden Eigenvektoren stehen in folgendem Verhältnis:

$$\Psi_{1,1}^{(A)}(r, \theta, \phi) = \Psi_{1,1}^{(B)}(r, \theta, \phi + \frac{\pi}{2}). \quad (7.24)$$

Dies gewährleistet, dass jeder dieser Eigenvektoren eine individuelle Lösung des Eigenwertproblems Gl. (7.8) ist und beide der Orthonormalitätsbedingung Gl. (7.9) genügen. Diese Mode kann somit als entartet identifiziert werden.

Dieses Verhalten, das hier am Beispiel der Mode diskutiert wurde, bei der die Kugelflächenfunktion $Y_{1,1}(\theta, \phi)$ dominiert, ist ebenso für die Mode zu finden, in der die Kugelflächenfunktion $Y_{2,1}(\theta, \phi)$ dominiert. In Abb. 7.7 wurden die beiden identischen Spektren dieser Moden als blaue Linie dargestellt. Beide Fälle der Entartung sind auf die Symmetrie der Kreuzkorrelationsfunktion in Azimutrichtung ϕ zurückzuführen.

Im sich anschließenden Kapitel wird für die Grundmode, dargestellt als schwarze Linie in Abb. 7.7, eingehender untersucht, wie die Resonanzfrequenz mit der räumlichen Struktur der Mode zusammenhängt. Deswegen wurde das Frequenzspektrum der Grundmode charakterisiert, indem die Resonanzfrequenzen ω und die Resonanzbreiten ν dieser Mode separat ermittelt wurden. In Anlehnung an das Verfahren bei den eindimensionalen Ketten wurden die Resonanzfrequenzen ω und die Breiten ν für jede in Abb. 7.7 dargestellte Mode erhalten, indem ein Lorentz-Profil Gl. (6.10) angepasst wurde.

In Tab. 7.1 ist das Ergebnis der Lorentz-Anpassung für den Na_{55} -Cluster mit $n_i = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und den Na_{309} -Cluster mit $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ zu finden, deren Eigenwertspektren in Abb. 7.7 zu sehen sind. In beiden Fällen beträgt die Elektronen-Temperatur $T_e = 1 \text{ eV}$. Die Bezeichnung in der ersten Spalte leitet sich aus der dominierenden Kugelflächenfunktion Y_{00} ab. Der zusätzliche Index verweist

auf die Lage der Resonanz im Frequenzspektrum. So ist $Y_{00,1}$ die erste Resonanzfrequenz (mit der kleinsten Frequenz) im Frequenzspektrum der Grundmode.

N_i	55		309		N_i	55		309	
N_e	43		293		N_e	43		293	
	ω fs ⁻¹	ν fs ⁻¹	ω fs ⁻¹	ν fs ⁻¹		ω fs ⁻¹	ν fs ⁻¹	ω fs ⁻¹	ν fs ⁻¹
$Y_{00,1}$	3,95	0,234	4,42	0,662	$Y_{11,1}$	4,19	0,61	4,51	1,32
$Y_{00,2}$	6,27	0,710	6,22	1,351	$Y_{11,2}$	-	-	6,42	1,63
$Y_{00,3}$	-	-	8,15	0,566	$Y_{11,3}$	-	-	7,74	0,96
$Y_{10,1}$	4,23	0,63	4,74	1,80	$Y_{21,1}$	4,62	1,61	4,76	1,95
$Y_{10,2}$	5,62	2,06	6,80	2,22	$Y_{21,2}$	-	-	6,96	2,42
$Y_{10,3}$	-	-	7,68	1,09	$Y_{21,3}$	-	-	8,09	0,75
$Y_{10,4}$	-	-	8,48	0,51					

Tab. 7.1: Resonanzstruktur der stärksten Moden für den Na₅₅-Cluster mit $n_i = 21,5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ und den Na₃₀₉-Cluster mit $n_i = 28 \cdot 10^{21}$ cm⁻³. Die Elektronen-Temperatur beträgt in beiden Fällen $T_e = 1$ eV.

7.3.3 Zerlegung der Anregungsstruktur nach ebenen Wellen

Der Eigenvektor der Grundmode an der dritten Resonanzfrequenz $\omega = 8,15$ fs⁻¹ des Na₃₀₉-Clusters, dargestellt in Abb. 7.9 (rechts), hat die Gestalt einer ebenen Welle in z -Richtung, die im Cluster eingeschlossen ist. Die Zerlegung dieser Mode in Kugelflächenfunktionen hat ergeben, dass sie in diesem Bild als eine Mischung aus der Kugelflächenfunktion $Y_{0,0}(\theta, \phi)$ und $Y_{2,0}(\theta, \phi)$ erscheint. Es dominiert keine der beiden Kugelflächenfunktionen deutlich über die andere.

Daher soll die Mode in z -Richtung durch eine eindimensionale Fourier-Analyse in ebene Wellen zerlegt werden. Es gilt im Gegensatz zur Fourier-Transformation nach Kugelwellen Gl. (7.21) in diesem Fall:

$$\tilde{\Psi}(k_z, \omega) = \int dz e^{-ik_z z} \Psi_\mu(\vec{r}, \omega). \quad (7.25)$$

Das Ergebnis der Zerlegung der Grundmode an der dritten Resonanzfrequenz $\omega = 8,15$ fs⁻¹ nach ebenen Wellen in z -Richtung ist in Abb. 7.13 zu sehen. Es ist ein deutliches Maximum bei $k_z = 2,46$ nm⁻¹ erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass diese Mode vorrangig aus ebenen Wellen dieser Wellenzahl zusammengesetzt ist. Außerdem ist zu sehen, dass das Maximum im k -Raum stark verbreitert ist. Es tragen somit auch ebene Wellen zur Gestalt dieser Mode bei, deren Wellenzahl in der Nähe von $k_z = 2,46$ nm⁻¹ liegt. Dies hängt damit zusammen, dass man es hier nicht mit einer reinen ebenen Welle zu tun hat. Die Mode, die in Abb. 7.9 (rechts)

dargestellt wurde, ist an den Rändern verformt. Die Mode entspricht daher eher einer eingeschlossenen ebenen Welle, eingefangen im Na₃₀₉-Cluster.

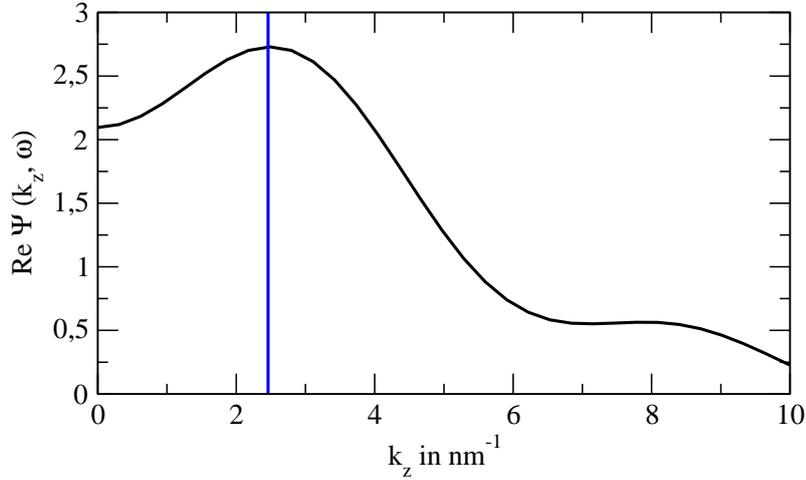


Abb. 7.13: Fourier-Analyse nach ebenen Wellen in z -Richtung der Grundmode bei der dritten Resonanzfrequenz $\omega = 8,15 \text{ fs}^{-1}$.

Dieser Cluster hat einen Radius von $r_{\text{cl}} = 1,38 \text{ nm}$. Das Maximum der Fourier-Analyse weist deutlich darauf hin, dass eine ebene Welle mit einer Wellenlänge dominiert, die aus der Wellenzahl bestimmt werden kann: $\lambda_z = 2\pi/k_z = 2,55 \text{ nm}$. Diese Wellenlänge liegt im Bereich des doppelten Clusterradius $2r_{\text{cl}} = 2,76 \text{ nm}$, der aus der Ionenkonfiguration berechnet wurde. Die Wellenlänge λ_z der ebenen Welle ist allerdings etwas kleiner. Wie bereits erörtert, sind aufgrund von externen Ionisationsprozessen zuvor Elektronen verloren gegangen. Dies führt dazu, dass die Ausdehnung des Elektronengases kleiner ist als der Clusterradius. Die kleinere Wellenlänge λ_z der ebenen Welle ist daher auf die geringere Ausdehnung des Elektronengases zurückzuführen, da die ebene Welle durch das Profil der Elektronendichte eingeschlossen ist.

Es ist in diesem Kapitel gelungen, die Moden so ihrer räumlichen Struktur nach zu charakterisieren, wie sie als Eigenvektoren aus der Lösung des Eigenwertproblems Gl. (7.8) resultieren. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Grundmode bei den Resonanzfrequenzen, denn diese Resonanzen treten ebenfalls in der totalen Stromdichte-AKF auf. Außerdem liegen die Resonanzen der Grundmode bei Frequenzen, die sich in der Nähe der Mie-Frequenz ω_{Mie} und der Plasmafrequenz ω_{pl} befinden. Um die bis hierhin charakterisierten Moden zu identifizieren, muss gezeigt werden, wie die räumliche Struktur mit der Resonanzfrequenz zusammenhängt. Dies wird ausführlich im sich anschließenden Kapitel erörtert.

8. DISPERSIONSBEZIEHUNG KOLLEKTIVER ELEKTRONENBEWEGUNGEN

8.1 *Zusammenhang von Resonanzfrequenz und Modenstruktur in Clustern*

Es ist bis hierher gelungen, das dynamische Verhalten des inhomogenen, finiten Systems genauer zu analysieren, indem mittels MD-Simulationen die ortsaufgelöste Stromdichte-Korrelations-Matrix berechnet wurde. Eine wichtige Systematisierung der Ergebnisse ist dadurch erreicht worden, dass sowohl in ein- wie auch dreidimensionalen, finiten Systemen die räumliche Anregungsstruktur der Korrelationsmatrix von der Anregungsstärke getrennt werden konnte. Dazu wurde für die Matrix das Eigenwertproblem gelöst.

Die ortsaufgelöste Korrelations-Matrix erscheint zunächst sehr kompliziert. Es ist allerdings gelungen, räumliche Strukturen zu finden, aus denen die Korrelations-Matrix zusammengesetzt ist. Die Lösung des Eigenwertproblems für die Korrelations-Matrix führte schließlich dazu, dass die überlagerten räumlichen Anregungsstrukturen voneinander getrennt werden konnten. Außerdem konnte dadurch erörtert werden, mit welcher Stärke jede einzelne räumliche Struktur dazu beiträgt, die Matrix zu konstituieren. Diese Analyse ist für jede einzelne Frequenz des betrachteten Spektrums gelungen.

Die räumliche Anregungsstruktur, die durch den Eigenvektor bei einer Frequenz wiedergegeben wird, ist als eine bestimmte Mode kollektiver Elektronen-Oszillationen zu interpretieren. Die Anregungsstärke, die aus der Lösung des Eigenwertproblems als Eigenwert resultiert, wird durch den Eigenwert repräsentiert, der dem Eigenvektor zugeordnet ist. Es war schließlich möglich, weitgehend kongruente Eigenvektoren über ein ganzes Frequenzspektrum zu verfolgen und die dazu gehörigen Eigenwerte zuzuordnen. Im Ergebnis erhält man ein Frequenzspektrum, das aus Eigenwerten besteht, die zu kongruenten Eigenvektoren gehören. In diesen Spektren wurden Resonanzen bei Frequenzen gefunden, die mit der räumlichen Struktur der Anregung charakteristisch verknüpft zu sein schienen. So wurde in Clustern verschiedener Größe und mit ganz unterschiedlichen Plasma-Parametern eine Grundmode gefunden, die Resonanzen bei Frequenzen in den Eigenwerten zeigt, die auch in der totalen Stromdichte-AKF gefunden wurden. Es wurden aber auch Resonanzen anderer Moden gefunden, die in der totalen Stromdichte-AKF nicht zu sehen sind.

Es liegt nahe, dass sich die Resonanzfrequenzen im Spektrum der Grundmode auf

eben diese Änderung in der räumlichen Struktur zurückführen lässt. Zwei Resonanzen sollen näher untersucht werden. Zum einen die erste Resonanz der Grundmode, bei der alle Elektronen gleichförmig stets in die selbe Richtung oszillieren. Zum anderen wird die dritte Resonanz mit der räumlichen Struktur einer ebenen Welle untersucht, die im Cluster eingeschlossen ist. Für beide Fälle wird die Resonanzfrequenz auf die räumliche Struktur der Oszillation zurückgeführt werden können. Außerdem wird geprüft, inwiefern die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Clustergröße r_{cl} sowie von Plasma-Parametern, wie der Elektronendichte n_e und der Elektronentemperatur T_e , als auch Ionendichte n_i nachvollzogen werden kann.

Um die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Clustergröße und den Plasma-Parametern untersuchen zu können, wurde die Resonanzstruktur der Grundmode für verschiedene Cluster untersucht. Im vorigen Kapitel wurde die Resonanzstruktur des Na_{55} -Clusters bei einer Ionendichte von $n_i = 21,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ und des Na_{309} -Clusters bei einer Ionendichte von $n_i = 28 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ ausführlich vorgestellt. In beiden Fällen lag die Elektronentemperatur bei $T_e = 1 \text{ eV}$. Außerdem haben beide Cluster gemeinsam, dass die Ionen, die das externe Potenzial bilden, in einer ikosaedrischen Form angeordnet sind.

Im Spektrum der Stromdichte-AKF finiter Systeme unterschiedlicher Ausdehnungen sind mehrere von einander getrennte Resonanzen zu finden. Dies unterscheidet das Spektrum der Stromdichte-AKF finiter Systeme grundsätzlich von denen, die von Bulk-Plasmen bekannt sind. In Bulk-Plasmen ist die Resonanzfrequenz gegeben durch die kontinuierliche Dispersionsbeziehung Gl. (2.26), abhängig von der Wellenzahl k . Im Grenzfall großer Wellenlängen ($k \rightarrow 0$) liegt die Resonanzfrequenz bei der Plasmafrequenz ω_{pl} . Man kann im thermodynamischen Gleichgewicht davon ausgehen, dass die Ionendichte gleich der Elektronendichte ist ($n_i = n_e$). Somit liegt die Plasmafrequenz im Falle des kleineren Na_{55} -Cluster bei $\omega_{pl} = 8.3 \text{ fs}^{-1}$ und des größeren Na_{309} -Cluster bei $\omega_{pl} = 9.4 \text{ fs}^{-1}$. Die Plasmafrequenz wurde in Abb. 7.3 durch vertikale, durchgezogene rote Linien gekennzeichnet. Die Breite der Resonanz wird in Bulk-Plasmen durch die Stoßfrequenz ν bestimmt.

Die Resonanzen, die im Spektrum der Stromdichte-AKF finiter Systeme auftreten, liegen jedoch lediglich bei Bruchteilen der Plasmafrequenz ω_{pl} . Die am stärksten ausgeprägte Resonanz liegt im Bereich der Mie-Frequenz $\omega_{Mie} = \omega_{pl}/\sqrt{3}$ (in Abb. 7.3 ebenfalls durch eine vertikale, durchgezogene rote Linien gekennzeichnet), die man bei der kollektiven Schwingung einer homogen geladenen starren Elektronenkugel gegen die Ionengeometrie erwarten würde. Der Ionendichte nach zu urteilen, lautet die Mie-Frequenz $\omega_{Mie} = 4,7 \text{ fs}^{-1}$ für den kleineren Na_{55} -Cluster und $\omega_{Mie} = 5,5 \text{ fs}^{-1}$ für den größeren Na_{309} -Cluster. Dennoch treten erhebliche Abweichungen auf, die in diesem Kapitel näher erläutert werden. Diese Abweichungen scheinen unter anderem von der Größe des Systems oder der Ionendichte abzuhängen, denn die Lage der stärksten Resonanzfrequenzen weicht für den großen Na_{309} -Cluster stärker von der Mie-Frequenz ab. Die stärkste Resonanzfrequenz des Na_{55} -Cluster befindet sich in etwas besserer Übereinstimmung mit der Mie-Frequenz. Dennoch treten in beiden Fällen Abweichungen auf, für die Erklärungen gefunden werden müssen. Au-

ßerdem muss das Auftreten und die Lage der schwächeren Resonanzen bei höheren Frequenzen erklärt werden. Die schwächste Resonanz des größeren Na₃₀₉-Cluster liegt z.B. in etwa im Bereich der Plasmafrequenz, während im Spektrum für den kleineren Na₅₅-Cluster gar keine Resonanz im Bereich der Plasmafrequenz zu finden ist.

Der Datensatz der Resonanzstruktur wird nun um eine Reihe von Clustern ergänzt, die durch eine Ionendichte von $n_i = 28 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$ charakterisiert sind, bei denen die Ionen aber zufällig verteilt sind. Dies ermöglicht, die Clustergröße bis auf eine Anzahl von $N_i = 1000$ Ionen zu erhöhen. Eine derartig große Zahl von Ionen würde nicht in einer ikosaedrischen Geometrie angeordnet sein, da die Mantelflächen des Ikosaeders zu groß wären. Cluster dieser Größe neigen dazu eine unregelmäßigere Struktur anzunehmen, um die Form einer Kugel zu bewahren. Die Elektronentemperatur wurde auch für diese Fälle mit $T_e = 1 \text{ eV}$ so gewählt, dass die Ergebnisse vergleichbar sind.

Ionen	55		147		309		1000	
Elektronen	43		135		293		981	
	ω fs ⁻¹	ν fs ⁻¹						
$Y_{00,1}$	4,575	1,62	4,499	1,429	4,575	0,4695	4,804	1,001
$Y_{00,2}$	7,091	1,64	6,634	2,162	6,405	1,285	6,176	2,084
$Y_{00,3a}$	-	-	-	-	-	-	8,235	2,132
$Y_{00,3}$	-	-	8,006	1,55	8,235	0,6925	9,150	0,8492

Tab. 8.1: Resonanzstruktur der stärksten Moden für verschiedene Clustergrößen. Für alle Cluster ist die Ionendichte $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Die Elektronen-Temperatur beträgt in allen Fällen $T_e = 1 \text{ eV}$.

In Tab. 8.1 wurden alle Resonanzfrequenzen für die verschiedenen Clustergrößen und Eigenschaften zusammengetragen. Die erste Spalte der Tabelle gibt die Bezeichnung der Resonanzmode an. Der Name wurde nach der dominierenden Kugelflächenfunktion Y_{00} vergeben, die charakteristisch für die Grundmode ist. Dem folgt ein Index, der die Lage im Frequenzspektrum angibt. So ist $Y_{00,1}$ die erste Resonanzfrequenz im Frequenzspektrum der Grundmode. Die Resonanzfrequenzen wurden so zueinander sortiert, dass in die Modenstruktur in einer Zeile der Tabelle gleich ist. So wurde die Resonanzstruktur mit dem Namen $Y_{00,3a}$ lediglich beim Cluster mit 1000 Ionen gefunden. Die in Tab. 7.1 und Tab. 8.1 zusammengetragenen Daten wurden im Zuge der Diskussion analytischer Ergebnisse in Abb. 8.1 und Abb. 8.4 grafisch dargestellt.

Alle Resonanzfrequenzen der Grundmode wachsen grob betrachtet mit der Clustergröße. Aber auch die Ionendichte n_i hat einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz. Dies ist zu erkennen, wenn man die Frequenzen der Na₅₅-Cluster bei verschiede-

nen Dichten vergleicht. In den folgenden Abschnitten wird die genaue Abhängigkeit der verschiedenen Resonanzfrequenzen der Grundmode von der Größe und von den Plasmaparametern diskutiert.

8.1.1 Resonanzfrequenz der starr oszillierenden Elektronen

Die Spektren der Stromdichte-AKF in Abb. 7.3 weisen ein ausgeprägtes Maximum auf, das auf eine starke Resonanz schließen lässt. Die Mie-Frequenz liegt für den Na₅₅-Cluster in Tab. 8.1 mit einer Ionendichte von $n_i = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ bei $\omega_{\text{Mie}} = 4,8 \text{ fs}^{-1}$. Für alle anderen Cluster mit einer Ionendichte von $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ lautet die Mie-Frequenz $\omega_{\text{Mie}} = 5,5 \text{ fs}^{-1}$. Unabhängig von der Clustergröße liegt die Resonanzfrequenz für die Mode der starr oszillierenden Elektronen $Y_{00,1}$ zwar im Bereich der Mie-Frequenz, sie ist jedoch in allen Fällen systematisch kleiner.

Die genaue Resonanzfrequenz hängt offensichtlich von der Clustergröße, aber auch von Plasmaparametern wie Dichte und Temperatur der Elektronen ab. Diese Resonanz ist auf die erste Resonanz der Grundmode zurückzuführen, deren räumliche Struktur anhand von Abb. 7.5 (rechts) mit Hilfe der Eigenvektoren bereits ausführlich in Kapitel 7.3 diskutiert wurde. Es bewegen sich N_e Elektronen mit dem Dichteprofil $n_e(\vec{r})$ im externen Ionenpotenzial $V_{\text{ext,ei}}(\vec{r})$. Die Bewegungsgleichung eines starren Körpers ist gegeben durch die Änderung seiner potenziellen Energie in z -Richtung:

$$m_e N_e \ddot{z}(t) = F_z(z(t)), \quad (8.1)$$

$$m_e N_e \omega_R^2 z = \frac{\partial U_e(z)}{\partial z}, \quad (8.2)$$

$$m_e N_e \omega_R^2 = \frac{\partial^2 U_e(z)}{\partial z^2}. \quad (8.3)$$

Da sich die Elektronen nicht gegeneinander bewegen, wurden sie als starr in z -Richtung schwingender Körper aufgefasst. Das bedeutet, folgender Ansatz wurde gewählt: $z(t) = z_0 e^{i\omega_R t}$. Wird das Dichteprofil $n_e(\vec{r})$ der Elektronen um den Betrag z ausgelenkt, wächst die potenzielle Energie an. Als Konsequenz hat die potenzielle Energie bei $z = 0$ ein Minimum. Die potenzielle Energie lässt sich mit Hilfe des Dichteprofiles $n_e(\vec{r})$ der Elektronen und des externen Ionenpotenzials $V_{\text{ext,ei}}(\vec{r})$ wie folgt berechnen:

$$U_e(z) = \int d^3\vec{r} n_e(\vec{r}) V_{\text{ext,ei}}(\vec{r} - z\vec{e}_z). \quad (8.4)$$

Der Ausdruck für die Resonanzfrequenz lautet gemäß Gl. (8.3) daher:

$$\omega_R^2 = \frac{1}{m_e N_e} \frac{\partial^2 U_e(z)}{\partial z^2} = \frac{1}{m_e N_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int d^3\vec{r} n_e(\vec{r}) V_{\text{ext,ei}}(\vec{r} - z\vec{e}_z). \quad (8.5)$$

Die zweite Ableitung des externen Ionenpotenzials $V_{\text{ext,ei}}(\rho)$, das isotrop und nicht divergent ist, mit $\rho = |\vec{r} - z\vec{e}_z| = \sqrt{r^2 - 2rzt + z^2}$ kann an der Stelle $z = 0$ wie folgt

gebildet werden:

$$\frac{\partial^2 V_{\text{ext,ei}}(\rho)}{\partial z^2} = V''_{\text{ext,ei}}(\rho) \frac{(z - rt)^2}{\rho^2} + V'_{\text{ext,ei}}(\rho) \frac{\rho^2 - (z - rt)^2}{\rho^3}, \quad (8.6)$$

mit $t = \cos \theta$, dem Kosinus des Winkels θ zwischen \vec{e}_z und \vec{r} . Für kleine Auslenkungen $z \rightarrow 0$ gilt $\rho \rightarrow r$. Ferner kann das Dichteprofil $n_e(\vec{r}) = n_e(r)$ als isotrop angenommen werden. Für die Resonanzfrequenz der starren Bewegung in Gl. (8.5) ist das Integral schließlich in Kugelkoordinaten zu lösen:

$$\omega_{\text{R}}^2 = \frac{2\pi}{m_e N_e} \int_0^\infty dr n_e(r) r^2 \int_{-1}^1 dt \left(V''_{\text{ext,ei}}(r) t^2 + \frac{V'_{\text{ext,ei}}(r)}{r} (1 - t^2) \right), \quad (8.7)$$

$$\omega_{\text{R}}^2 = \frac{4\pi}{3m_e N_e} \int_0^\infty dr n_e(r) r^2 \left(V''_{\text{ext,ei}}(r) + 2 \frac{V'_{\text{ext,ei}}(r)}{r} \right). \quad (8.8)$$

Demgemäß wird zum Einen zu diskutieren sein, inwiefern das externe Ionenpotenzial $V_{\text{ext,ei}}(\vec{r})$ bei der Berechnung der Resonanzfrequenz berücksichtigt werden muss. Zum Anderen wird der Ansatz für das Dichteprofil $n_e(r)$ der Elektronen diskutiert werden müssen.

Das externe Ionenpotenzial wird durch die Verteilung der Ionen $n_i(\vec{r})$ und durch das Wechselwirkungspotenzial $V_{e,i}(\vec{r})$ zwischen Elektronen und Ionen bestimmt:

$$V_{\text{ext,ei}}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}_1 n_i(\vec{r}_1) V_{e,i}(\vec{r}_1 - \vec{r}). \quad (8.9)$$

Als ersten einfachen Ansatz wird eine homogen geladene Ionenkugel mit dem Radius R_i und der konstanten Dichte $n_i = \frac{3N_i}{4\pi R_i^3}$ angenommen. Dies bedeutet, dass die Ionendichte durch die Anzahl der Ionen N_i und den Kugelradius R_i festgelegt ist. Als Wechselwirkungspotenzial $V_{\text{ext,ei}}(\vec{r}) = V_C(r)$ zwischen den Elektronen und Ionen wurde das Coulomb-Potenzial verwendet, mit $V_C(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Man erhält im Ergebnis das bekannte Jellium-Potenzial:

$$V_{\text{ext,ei}}(r) = \frac{e^2}{2\epsilon_0} n_i \int_0^{R_i} dr' r'^2 \int_{-1}^1 \frac{dt}{\sqrt{r^2 - 2rr't + r'^2}} \quad (8.10)$$

$$V_{\text{ext,ei}}(r) = \frac{e^2}{\epsilon_0} n_i \int_0^{R_i} dr' \frac{|r' + r| - |r' - r|}{2r'r} r'^2, \quad (8.11)$$

$$V_{\text{Jellium}}(r) = \begin{cases} \frac{e^2}{\epsilon_0} n_i \left(\frac{r^2}{6} - \frac{R_i^2}{2} \right), & \text{wenn } r < R_i, \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{N_i}{r}, & \text{wenn } r > R_i, \end{cases} \quad (8.12)$$

mit der Ionenzahl $N_i = n_i 4\pi R_i^3 / 3$. Das Jellium-Potenzial kann nun in Gl. (8.8) als externes Ionenpotenzial eingesetzt werden, um die Resonanzfrequenz zu bestimmen. Konsistenterweise wird die Verteilung der Elektronen ebenfalls als homogen geladene Kugel angenommen. MD-Simulationen des Elektronengases im LTE zeigen, dass die Dichte der Elektronen $n_e = n_i$ über einen weiten Bereich des Zentrums gleich der

Ionendichte ist. Lediglich an der Oberfläche des Clusters treten Abweichungen auf, die aber zunächst durch dieses sehr einfache Modell der homogen geladenen Kugel vernachlässigt werden sollen. Im Vergleich zum Ionenkugelradius ist der Kugelradius der Elektronen $R_e = (\frac{3N_e}{4\pi n_e})^{1/3} < R_i$ kleiner, da der Cluster aufgrund äußerer Ionisation Elektronen ($N_e < N_i$) verloren hat. Daher kann man auch davon ausgehen, dass sich die Elektronen in den hier behandelten Fällen lediglich im harmonischen Teil des Potentials ($r < R_i$) aufhalten. Aus den MD-Simulationsdaten über die Aufladung $Z = N_i - N_e$ von 4 verschiedenen Clustergrößen wurde ein Fit folgender Funktion durchgeführt:

$$Z(N_i) = Z_{\max} \left(1 - e^{-\frac{N_i}{\Delta N_i}} \right), \quad (8.13)$$

wobei die Funktion mit den Parametern $Z_{\max} = 16,5$ und $\Delta N_i = 50$ mit den Daten am besten in Übereinstimmung zu bringen ist. Im Ergebnis oszillieren die Elektronen nach Gl. (8.8) im Jellium-Potenzial mit der Mie-Frequenz:

$$\omega_R^2 = \omega_{\text{Mie}}^2 = \frac{e^2 n_i}{3\epsilon_0 m_e}, \quad (8.14)$$

Die Resonanzfrequenz ist also für homogen geladene Kugeln unter Annahme der Coulomb-Wechselwirkung nicht abhängig von der Clustergröße. Generell ist die Resonanzfrequenz nach diesem Ansatz unabhängig von der Verteilung der Elektronen, sofern angenommen werden kann, dass sich die Elektronen im harmonischen Teil des externen Potentials aufhalten. Doch dies ist gegeben, sofern der Kugelradius der homogen geladenen Elektronenkugel kleiner ist als der der Ionen. Davon kann man in diesem Fall jedoch aufgrund der Ionisation des Clusters sicher ausgehen.

Es wird nun ein zweiter Ansatz erläutert, indem statt des Coulomb-Potentials das Fehlerfunktions-Potenzial Gl. (3.8) als Wechselwirkungspotenzial zwischen Ionen und Elektronen angenommen werden soll. Es ist davon auszugehen, dass es zur Abschirmung der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen durch die am Ionenkern gebundenen Elektronen kommt. Deswegen wurde das Fehlerfunktions-Potenzial zur Berechnung der Wechselwirkung in der MD-Simulation verwendet. Insofern werden die Ergebnisse der Simulation genauer nachvollzogen, wenn dieses Potenzial auch bei der Berechnung der Resonanzfrequenz in Gl. (8.8) berücksichtigt wird. Die Ionen- und Elektronenverteilung wird einmal mehr jeweils als homogen geladene Kugel mit gleichen Dichten ($n_i = n_e$) und entsprechend kleinerem Elektronenradius $R_e < R_i$ im Vergleich zum Ionenradius angenommen. Es ist möglich, das Integral in Gl. (8.9) in Kugelkoordinaten zu lösen. Man erhält schließlich einen langen Ausdruck, der in Gl. (8.8) analytisch ausgewertet werden kann. Als Ergebnis erhält man die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit vom Elektronenradius R_i und R_e

und Ionenradius:

$$\begin{aligned} \omega_R^2(R_i, R_e) = & \omega_{\text{Mie}}^2 \left[\frac{R_i^3 + R_e^3}{2R_e^3} \operatorname{erf} \left(\frac{R_i + R_e}{\lambda} \right) - \frac{R_i^3 - R_e^3}{2R_e^3} \operatorname{erf} \left(\frac{R_i - R_e}{\lambda} \right) + \right. \\ & \frac{e^{-\frac{R_i^2 + R_e^2}{\lambda^2}}}{\sqrt{\pi} R_e^3} \left(\left[\frac{\lambda^3}{2} - \lambda (R_i^2 + R_e^2) \right] \sinh \left(\frac{2R_i R_e}{\lambda^2} \right) - \right. \\ & \left. \left. \left. \lambda R_i R_e \cosh \left(\frac{2R_i R_e}{\lambda^2} \right) \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (8.15)$$

Die Resonanzfrequenz skaliert mit der Mie-Frequenz ω_{Mie} und enthält neben den Kugelradien R_i und R_e den Parameter λ des Fehlerfunktions-Potenzials.

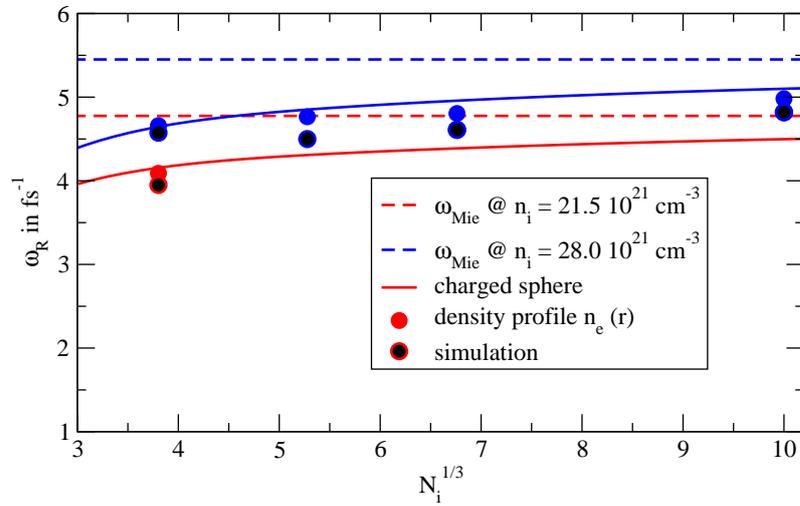


Abb. 8.1: Resonanzfrequenz $\omega_R(N_i)$ in Abhängigkeit von der Clustergröße. Die Ergebnisse der Simulation (schwarze Punkte) und die aus Gl. (8.15) analytisch berechnete Resonanzfrequenz (durchgezogene Linie) für $n_i = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (rot) und $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (blau) sind zu sehen. Der Grenzwert für große Cluster (gestrichelte Linie) ist ebenfalls gegeben. Außerdem sind numerische Ergebnisse aus Gl. (8.8) (blaue und rote Punkte) zu sehen.

In Abb. 8.1 wurde die erste Resonanzfrequenz ω_R der Grundmode in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Es wurden Ergebnisse für $n_i = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (rot) und für $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (blau) dargestellt. Für den Fall beider Dichten wurde das Ergebnis der analytischen Rechnung der Resonanzfrequenz nach Gl. (8.15) als durchgezogene Linie in entsprechender Farbe eingetragen. Eine gestrichelte Linie markiert die Mie-Frequenz als Grenzfall großer Cluster und wurde der Ionendichte entsprechend farblich zugeordnet. Die schwarzen Punkte repräsentieren die Ergebnisse der MD-Simulation. Die farbliche Umrandung der Punkte deutet dabei auf die verwendete Ionendichte hin. Sowohl für kleine (Na_{55} -) als auch für große (Na_{1000} -) Cluster stimmt die aus der MD-Simulation bestimmte Resonanzfrequenz mit der

berechneten Resonanzfrequenz nach Gl. (8.15) bis auf eine Abweichung von weniger als 5% überein. Größere Abweichungen von der berechneten Resonanzfrequenz treten hingegen im Bereich mittlerer Clustergrößen auf.

An dieser Stelle ist der Hinweis von Bedeutung, dass in Gl. (8.15) von homogen geladenen Kugeln sowohl bei der Ionen- als auch der Elektronenverteilung ausgegangen wurde. Da über ein Ensemble verschiedener Konfigurationen zufällig verteilter Ionen gemittelt wurde, hindert im Falle der Ionen nichts daran, von einer homogen geladenen Kugel auszugehen. Doch die Elektronen können nicht notwendigerweise als homogen geladene Kugel angenommen werden. Dazu sei auf das Dichteprofil $n_e(r)$ der Elektronen aus der MD-Simulation in Abb. 8.2 hingewiesen, dass sich mit der Clustergröße ändert. Das Profil jeder Clustergröße weicht deutlich von dem einer homogen geladenen Kugel ab. Die Dichteprofile $n_e(r)$ aus der MD-Simulation werden verwendet, um das Integral in Gl. (8.8) numerisch zu lösen. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abb. 8.1 ebenfalls jeweils als farbiger Punkt zu sehen. Die Abweichung der Resonanzfrequenz von Gl. (8.15) im Bereich mittlerer Clustergrößen kann eindeutig durch die Verwendung der realistischeren Dichteprofile aus der Simulation nachvollzogen werden.

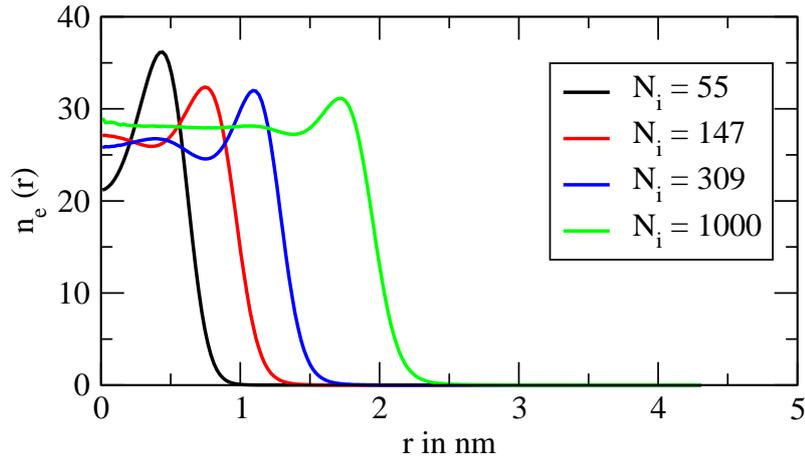


Abb. 8.2: Elektronendichteprofil für verschiedene Clustergrößen bei $T_e = 1$ eV.

Für neutrale Cluster mit gleicher Dichte der Elektronen und Ionen sind die Kugelradien ebenfalls gleich groß ($R_e = R_i$) und die Cluster elektrisch neutral. In diesem Fall ist der Ausdruck für die Resonanzfrequenz wie folgt reduziert:

$$\omega_R^2(R_e \rightarrow R_i) = \omega_{\text{Mie}}^2 \left[\frac{e^{-\frac{2R_i^2}{\lambda^2}}}{\sqrt{\pi}} \left(\left[\frac{\lambda^3}{2R_i^3} - \frac{\lambda}{R_i} \right] \sinh \left(\frac{2R_i^2}{\lambda^2} \right) - \frac{\lambda}{R_i} e^{\frac{2R_i^2}{\lambda^2}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{2R_i}{\lambda} \right) \right]. \quad (8.16)$$

In Abb. 8.3 wird die Resonanzfrequenz des aufgeladenen und des neutralen Clusters mit der Ionendichte $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ in Abhängigkeit von der Größe verglichen. Man kann gut erkennen, dass die Aufladung des Clusters lediglich Abweichungen zwischen den Grenzfällen sehr kleiner und sehr großer Cluster aufweist. Die Abweichung aufgrund der Aufladung des Clusters ist zudem unbedeutend im Vergleich zur Abweichung der Simulationsergebnisse, auf die im folgenden Absatz eingegangen werden soll.

Es sollen nun beide Grenzfälle diskutiert werden. Zum Einen muss aus Gl. (8.16) für größere Cluster ($R_i \gg \lambda$) die Mie-Frequenz als Grenzfall resultieren. Dieser Grenzfall beschreibt die Resonanzfrequenz für Cluster, die gerade noch zu klein sind, um als Bulk-Plasmen behandelt werden zu können, die aber deutlich größer sind als der Potenzialparameter λ . Im Gegensatz dazu gibt es für sehr kleine Cluster einen Grenzfall, der durch eine konsequente Reduzierung der Ionenzahl entsteht. Am Ende bildet lediglich ein Ion das externe Potenzial und die Resonanzfrequenz wird durch die Krümmung des Pseudo-Potenzials beschrieben. Durch Taylor-Entwicklung kann die harmonische Näherung des Fehlerfunktions-Potenzials angegeben werden:

$$\lim_{r \rightarrow 0} V_{\text{erf}}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}\lambda} - \frac{2r^2}{3\sqrt{\pi}\lambda^3} \right]. \quad (8.17)$$

Die Resonanzfrequenz eines Elektrons, das im externen Fehlerfunktions-Potenzial eines einzelnen Ions oszilliert lautet schließlich:

$$\omega_{\text{mono}}^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{3\sqrt{\pi}\lambda^3 m_e}. \quad (8.18)$$

Auch dieser Grenzfall kann durch Gl. (8.16) reproduziert werden.

Im Grenzfall sehr großer Cluster ($R_i \rightarrow \infty$) verliert die Aufladung des Clusters an Bedeutung und er kann als annähernd neutral betrachtet werden. Man erhält tatsächlich im Grenzfall von Gl. (8.16) $\lim_{R_i \rightarrow \infty} \omega_R(R_i) = \omega_{\text{Mie}}$. Die Resonanzfrequenzen in Abb. 8.1, die für die unterschiedlich großen Cluster via MD-Simulation bestimmt wurden, weisen darauf hin, dass für größere Cluster die Mie-Frequenz der Grenzfall für die Resonanzfrequenz ist.

Für das externe Potenzial, das von nur einem Ion gebildet wird, resultiert für die Resonanzfrequenz Gl. (8.16) zudem genau der Grenzfall $\lim_{N_i \rightarrow 1} \omega_R(R) = \omega_{\text{mono}}$. Die Resonanzfrequenzen aus der MD-Simulation zeigen, dass mit abnehmender Clustergröße die systematische Abweichung von der Mie-Frequenz hin zu ω_{mono} nachvollzogen wird.

Somit kann die dominante Resonanz im Frequenzspektrum der Stromdichte-AKF auf die starre Oszillation der Elektronen im externen Ionenpotenzial zurückgeführt werden. Einflüsse von Plasmaparametern wie Elektronendichte, Temperatur der Elektronen, aber auch Dichte der Ionen sowie die Clustergröße haben einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz, der weitgehend nachvollzogen werden kann.

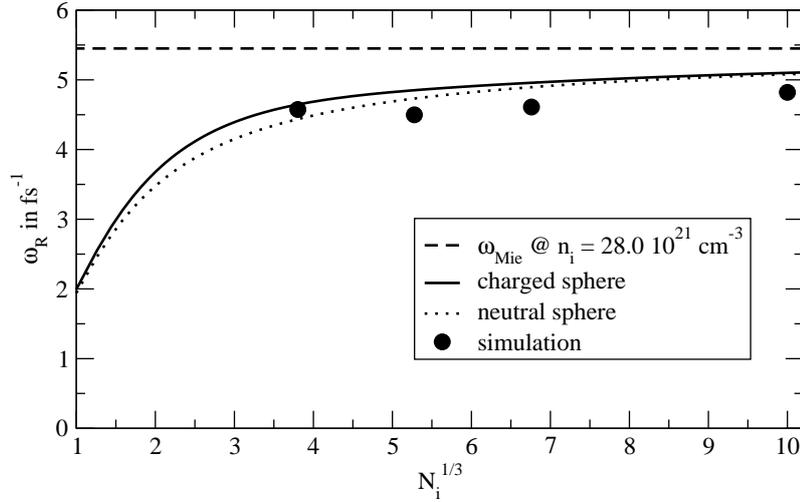


Abb. 8.3: Resonanzfrequenz des aufgeladenen Clusters Gl. (8.15) (durchgezogene Linie) im Vergleich zum neutralen Cluster Gl. (8.16) (gepunktete Linie). Die Mie-Frequenz für $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (gestrichelte Linie) als Grenzfall großer Cluster und die Ergebnisse der MD-Simulation (Punkte) sind ebenfalls zu sehen.

8.1.2 Resonanzfrequenz der ebenen Welle im Cluster

Die dritte Resonanzfrequenz in Abb. 7.3 des Stromdichte-AKF-Spektrums ist durch den Eigenvektor auf eine räumliche Oszillationsstruktur zurück zu führen, die in Abb. 7.9 (rechts) dargestellt wurde. Die räumliche Struktur entspricht einer ebenen Welle, die im Cluster eingeschlossen ist. Die Resonanzfrequenzen dieser Mode sind in Tab. 8.1 zu finden. Sowohl die Mode mit der Bezeichnung $Y_{00,3}$ als auch mit der Bezeichnung $Y_{00,3a}$ haben die räumliche Gestalt einer ebenen Welle. Die Resonanzfrequenz dieser Oszillation liegt nach Tab. 8.1 im Bereich von $\omega_R = 8,14 \text{ fs}^{-1}$ bis $\omega_R = 9,2 \text{ fs}^{-1}$.

Die Elektronen dieser Mode bewegen sich nicht wie im vorigen Fall starr in die selbe Richtung, sondern schwingen dem Eigenvektor entsprechend gegeneinander in Form einer ebenen Welle in z -Richtung. Zur Berechnung der Resonanzfrequenz muss solch eine Bewegung der Elektronen gegeneinander berücksichtigt werden. Um dies zu gewährleisten, wird das Elektronengas als hydrodynamische Flüssigkeit modelliert, die sich im externen Potenzial der Ionen bewegt. Die hydrodynamische Bewegungsgleichung einer reibungsfreien Flüssigkeit ist durch die Euler-Gleichung gegeben und beschreibt die zeitliche Änderung der Stromdichte:

$$\frac{\partial \vec{j}(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\text{div} \left[\vec{j}(\vec{r}, t) \otimes \vec{v}(\vec{r}, t) \right] - \frac{1}{m_e} \text{grad} p(\vec{r}, t) - \frac{n_e(\vec{r}, t)}{m_e} \text{grad} V_{\text{ext}}(\vec{r}, t), \quad (8.19)$$

mit der ortsaufgelösten Stromdichte der Elektronen $\vec{j}(\vec{r}, t) = n_e(\vec{r}, t) \vec{v}(\vec{r}, t)$ sowie dem Gesamtdruck $p(\vec{r}, t)$ auf die Elektronen. Als Ansatz wird nun abermals eine

lineare Störung in z -Richtung angenommen, die nun allerdings im Gegensatz zur starren Auslenkung den Charakter einer ebenen Welle hat und somit die Bewegung der Elektronen gegeneinander berücksichtigt:

$$j_z(\vec{r}, t) = \delta j \vec{e}_z e^{i(kz - \omega_R t)}, \quad (8.20)$$

$$v_z(\vec{r}, t) = \delta v \vec{e}_z e^{i(kz - \omega_R t)}, \quad (8.21)$$

$$n_e(\vec{r}, t) = n_{e,0}(r) + \delta n_e e^{i(kz - \omega_R t)}, \quad (8.22)$$

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = V_{\text{ext},0} + \delta V_{\text{ext}}(\vec{r}) e^{i(kz - \omega_R t)}, \quad (8.23)$$

mit der Wellenzahl k der ebenen Welle. Man kann bei dem Elektronensystem davon ausgehen, dass es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, das durch das Elektronendichteprofil $n_{e,0}(r)$ im externen Potenzial $V_{\text{ext},0}(r)$ sowie $\vec{j}_0(\vec{r}) = 0$, $\vec{v}_0(\vec{r}) = 0$ definiert ist. Da lediglich lineare Störungen in z -Richtung Berücksichtigung finden und transversale Effekte keine Rolle spielen sollen, nimmt die Euler-Gleichung Gl. (8.19) folgende einfachere Form an:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_z(\vec{r}, t)}{\partial t} = & -\frac{1}{m_e} \frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial z} - \frac{n_{e,0}(r)}{m_e} \frac{\partial V_{\text{ext},0}(r)}{\partial z} \\ & - \frac{\delta n_e(\vec{r}, t)}{m_e} \frac{\partial V_{\text{ext},0}(r)}{\partial z} - \frac{n_{e,0}(r)}{m_e} \frac{\partial \delta V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)}{\partial z}. \end{aligned} \quad (8.24)$$

Nun wird die Konstruktion der linear gestörten Größen näher erläutert. Zur Linearisierung des externen Potenzials wird es zunächst in seine Komponenten zerlegt. Die Elektronen bewegen sich in einem externen Potenzial, das sowohl durch die Ionen als auch durch die Elektronen, die eine lineare Störung enthalten, erzeugt wird. Das externe Potenzial in Gl. (8.9), das durch die Ionen erzeugt wird, ist bereits von der Lösung der Bewegungsgleichung des starren Körpers bekannt. Aufgrund der Bewegung der Elektronen gegeneinander entsteht ein zusätzlicher Beitrag, und man erhält schließlich:

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = & \int d^3 \vec{r}_1 n_i(r_1) V_{e,i}(\vec{r}_1 - \vec{r}) \\ & + \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r}_1 (n_{e,0}(r_1) + \delta n_e(\vec{r}_1, t)) V_{e,e}(\vec{r}_1 - \vec{r}), \end{aligned} \quad (8.25)$$

und mit $V_{e,i}(r) = -V_{e,e}(r)$ kann das Potenzial in ein Gleichgewichtspotenzial und einen Teil der Störung überführt werden:

$$\begin{aligned} V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = & \int d^3 \vec{r}_1 \left(n_i(r_1) - \frac{n_{e,0}(r_1)}{2} \right) V_{e,i}(\vec{r}_1 - \vec{r}) + \\ & \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r}_1 \delta n_e(r_1, t) V_{e,e}(\vec{r}_1 - \vec{r}), \\ V_{\text{ext}}(\vec{r}, t) = & V_{\text{ext},0}(r) + \delta V_{\text{ext}}(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (8.26)$$

Im Ergebnis erhält man ein externes Potenzial, das einen Gleichgewichtsanteil $V_{\text{ext},0}(r)$ hat, der durch die Dichteprofile $n_i(r)$ der Ionen und $n_e(r)$ der Elektronen im LTE gebildet wird. Der Potenzialanteil der linearen Störung $\delta V_{\text{ext}}(\vec{r}, t)$ ist auf die Verschiebung der Elektronen $\delta n_e(r, t)$ zurückzuführen. Das externe Potenzial wurde somit in die erforderliche Form gemäß Gl. (8.23) gebracht.

Näherungsweise können die Elektronen als ideales Gas beschrieben werden. Der Druck des idealen Elektronengases lautet dann $p(\vec{r}, t) = k_B T_e n_e(\vec{r}, t)$. Durch die Boltzmann-Verteilung steht das Elektronendichteprofil $n_e(\vec{r}, t)$ ferner mit dem externen Potenzial in Verbindung:

$$\frac{k_B T_e}{n_{e,0}(r)} \frac{\partial n_{e,0}(r)}{\partial z} = - \frac{\partial V_{\text{ext},0}(r)}{\partial z}. \quad (8.27)$$

Das führt zur wichtigen Konsequenz, dass das Gleichgewichtspotenzial, das sowohl beim Druck als auch beim externen Potenzial auftaucht, kompensiert wird und nicht weiter in der Euler-Gleichung (Gl. (8.19)) auftritt. Es verbleibt der Teil der Störung aus Gl. (8.26) in der Euler-Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_z(\vec{r}, t)}{\partial t} &= - \frac{k_B T_e}{m_e} \frac{\partial \delta n_e(\vec{r}, t)}{\partial z} - \frac{\delta n_e(\vec{r}, t)}{m_e} \frac{\partial V_{\text{ext},0}(r)}{\partial z} - \\ &\quad \frac{n_{e,0}(r)}{m_e} \frac{\partial}{\partial z} \int d^3 \vec{r}_1 \delta n_e(\vec{r}_1 + \vec{r}, t) V_{e,e}(\vec{r}_1). \end{aligned} \quad (8.28)$$

Außerdem lässt sich die zeitliche Änderung der Elektronendichte durch die Kontinuitätsgleichung auf den Gradienten der Stromdichte zurückführen:

$$\frac{\partial n_e(\vec{r}, t)}{\partial t} = \text{div } j_z(\vec{r}, t). \quad (8.29)$$

Den Ansatz der linearen Störung für $n_e(\vec{r}, t)$ (Gl. (8.22)) und für $j_z(\vec{r}, t)$ (Gl. (8.20)) kann man in die Kontinuitätsgleichung einsetzen:

$$\omega \delta n_e = k \delta j. \quad (8.30)$$

Die lineare Störung der Elektronendichte δn_e kann also auf die lineare Störung der Stromdichte δj zurückgeführt werden. Die Euler-Gleichung in Gl. (8.28) kann schließlich insgesamt reduziert werden auf eine Störung der Stromdichte nach Gl. (8.20) und man erhält im Ergebnis:

$$\omega_R^2(k) = - \frac{k_B T_e}{m_e} k^2 + \frac{ik}{m_e} \frac{\partial V_{\text{ext},0}(r)}{\partial z} + \frac{n_{e,0}(r)}{m_e} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} k^2 \int d^3 \vec{r}_1 e^{ikz_1} \frac{\text{erf}\left(\frac{r_1}{\lambda}\right)}{r_1}. \quad (8.31)$$

Die Temperatur des Elektronengases ist zu klein, um einen Druck im idealen Elektronengas aufzubauen, der die Resonanzfrequenz beeinflusst. Daher kann der erste Term der rechten Seite vernachlässigt werden. Der zweite Term der rechten Seite wird durch die Krümmung des Gleichgewichtsanteils des externen Potenzials bestimmt:

$\frac{\partial V_{\text{ext},0}(r)}{\partial z}$. Die Elektronen kompensieren im LTE das Ionenpotenzial für kleine Auslenkungen, so dass auch dieser Term zu vernachlässigen ist. Das Integral im dritten Term der rechten Seite kann in Zylinderkoordinaten analytisch gelöst werden:

$$\omega_{\text{R}}^2(k) = \frac{n_{e,0}(r)}{m_e} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} 2\pi k^2 \int_{-R_e}^{R_e} dz_1 e^{ikz_1} \int_0^{\rho_{\text{max}}(z_1)} d\rho_1 \rho_1 \frac{\text{erf}\left(\frac{\sqrt{\rho_1^2 + z_1^2}}{\lambda}\right)}{\sqrt{\rho_1^2 + z_1^2}}, \quad (8.32)$$

unter Berücksichtigung der Zusatzbedingung $\rho_{\text{max}}(z_1) = \sqrt{R_e^2 - z_1^2}$. Damit wird dem Umstand Rechnung getragen, dass die ebene Welle in der Kugel, bestehend aus Elektronen mit dem Radius $R_e = \left(\frac{3N_e}{4\pi n_e}\right)^{1/3}$ eingeschlossen ist. Der Radius ist festgelegt durch die Anzahl der Elektronen N_e . Die Integration über ρ_1 wird bis zu diesem Kugelradius R_e ausgeführt. In erster Näherung wird das Dichteprofil der Elektronen vereinfachend als homogen geladene Kugel betrachtet mit $n_e = n_i$ der gleichen Dichte wie die Ionen. Man erhält schließlich:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{R}}^2(k) &= \frac{n_e}{m_e} \frac{e^2}{4\epsilon_0} k^2 \int_{-R_e}^{R_e} dz_1 e^{ikz_1} \times \\ &\quad \left[\frac{e^{-\frac{R_e^2}{\lambda^2}} \lambda}{\sqrt{\pi}} + R_e \text{erf}\left(\frac{R_e}{\lambda}\right) - \left(\frac{e^{-\frac{z_1^2}{\lambda^2}} \lambda}{\sqrt{\pi}} + z_1 \text{erf}\left(\frac{z_1}{\lambda}\right) \right) \right], \quad (8.33) \\ &= \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{4} e^{-\frac{k}{4}(k\lambda^2 + 4iR_e)} \\ &\quad \left(ie^{ikR_e} \left[\text{erfi}\left(\frac{k\lambda^2 - 2ikR_e}{2\lambda}\right) - \text{erfi}\left(\frac{k\lambda^2 + 2ikR_e}{2\lambda}\right) \right] - \right. \\ &\quad \left. e^{\frac{k^2\lambda^2}{4}} [1 + e^{2ikR_e}] \text{erf}\left(\frac{R_e}{\lambda}\right) \right) \quad (8.34) \end{aligned}$$

Es ist somit gelungen, durch die Analyse der Elektronen-Bewegung gegeneinander die Dispersionsbeziehung Gl. (8.34) einer ebenen Welle herzuleiten, die in einer Clusterkugel eingeschlossen ist.

Die räumliche Struktur der Mode, die in Abb. 7.9 (rechts) dargestellt wurde, weist auf eine Wellenzahl $k = 2\pi/(2R_e)$ hin, da genau ein Wellenzug in der Kugel eingeschlossen ist. Dies wird durch die ebene Fourierzerlegung in z -Richtung bestätigt, die in Abb. 7.13 bei $k = 2\pi/(2R_e)$ ein Maximum aufweist. In Abb. 8.4 ist die Dispersion Gl. (8.34) von ebenen Wellen zu sehen, die in einer Kugel vom Radius R_e eingeschlossen sind. Es treten deutliche Maxima bei $k_n = n\pi/R_e$ für alle ungeraden $n = 2i + 1$ auf ($i \in \mathbb{N}_0$). Für k_1 liegt die Wellenlänge bei $\lambda = 2R_e$ und die Resonanzfrequenz im Bereich der Plasmafrequenz ω_{pl} . Im Grenzfall sehr großer Cluster ($R_e \rightarrow \infty$) gilt für die Wellenzahl $k \rightarrow 0$ und man erhält die Resonanzfrequenz des Bulk-Plasmas $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_{\text{R}}(k) = \omega_{\text{pl}}$. Für $n \rightarrow \infty$ erhält man einen Grenzfall hoher Wellenzahlen $\lim_{n \rightarrow \infty} \omega_{\text{R}}(k_n) = \omega_{\text{pl}}/\sqrt{2}$. Dies wird auf den Einschluss der ebenen Welle in die Clusterkugel zurückzuführen sein. Es sei hingegen hervorgehoben, dass

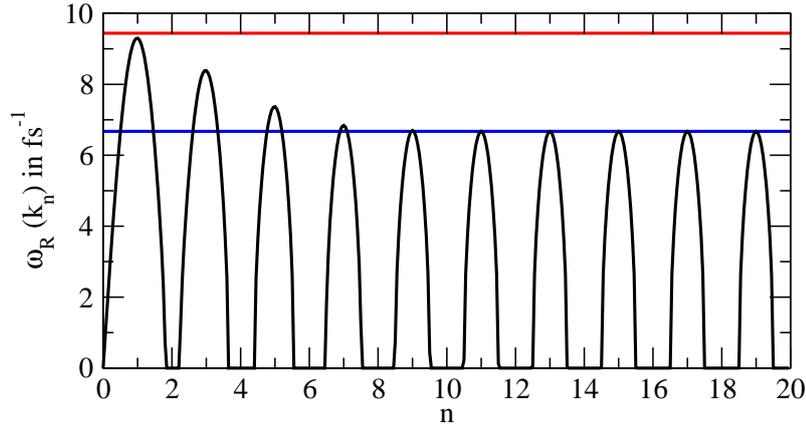


Abb. 8.4: Dispersion Gl. (8.34) einer ebenen Welle in einer homogen geladenen Kugel für $n_e = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (schwarz). Im Vergleich dazu wurde die Plasmafrequenz ω_{pl} (rot) und der Wert $\omega_{\text{pl}}/\sqrt{2}$ (blau) hervorgehoben.

auch Resonanzfrequenzen bei Indizes mit gebrochenem n zu finden sind. Dagegen gibt es verbotene Zonen jeweils um $n = 2i$ herum. Diese verbotenen Zonen werden mit n dominant.

Für jede Clustergröße wurde eine Mode gefunden, die einer ebenen Welle mit $k = k_1$ entspricht. In Abb. 8.5 wurde die Dispersion Gl. (8.34) der Resonanzfrequenz für $k = k_1$ der ebenen Welle dargestellt. Es sind in Abb. 8.5 zum Einen die Ergebnisse der MD-Simulation für $n_e = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (rot) und $n_e = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (blau) zu finden. Dem gegenüber ist das Ergebnis der analytischen Rechnung aus Gl. (8.34) für beide Dichten entsprechend farblich als durchgezogene Linie gekennzeichnet. Der Grenzfall $\lim_{k \rightarrow 0} \omega_R(k) = \omega_{\text{pl}}$ wurde ebenfalls entsprechend farblich als gestrichelte Linie eingezeichnet. Mit abnehmender Clustergröße nimmt die Wellenzahl k zu.

Die Wellenzahl k hängt somit direkt von der Ausdehnung des Clusters R_e ab. Besonders betont werden sollte, dass für den Na_{1000} -Cluster zusätzlich eine Resonanz in der Grundmode bei $k = k_3$ gefunden wurde. Das bedeutet, dass hier 3 Wellenzüge in der Clusterkugel eingeschlossen sind. Die Ausnahme macht daher der letzte, quadratisch gezeichnete Punkt der MD-Simulation für $n_e = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (blau). Dieser ist dem größten Na_{1000} -Cluster bei erhöhter Wellenzahl $k = k_3$ zuzuordnen.

Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass sich der analytische Ausdruck aus Gl. (8.34) für große Cluster in guter Übereinstimmung mit den MD-Simulationen befindet. Abweichungen treten verstärkt bei kleinen Clustern auf. Dies wird hauptsächlich auf zusätzliche Verformungen der ebenen Welle zurückzuführen sein, die in diesem Modell nicht enthalten sind. Derartige Verformungen sind gerade für kleine Cluster zu erwarten.

Somit lassen sich die Resonanzen geringerer Stärke im Frequenzspektrum der Strom-AKF, die bei höheren Frequenzen neben der Hauptresonanz auftauchen, auf den Einschluss einer ebenen Welle mit unterschiedlich großem Wellenvektor k zu-

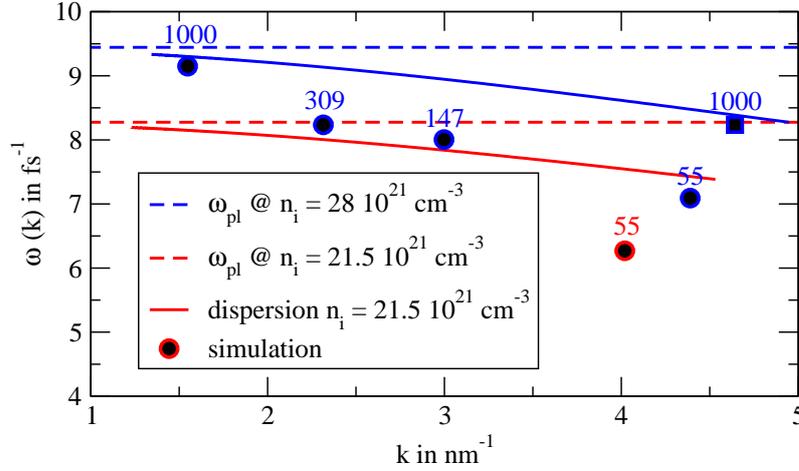


Abb. 8.5: Dispersion Gl. (8.34) einer ebenen Welle eingeschlossen in einer homogen geladenen Kugel (durchgezogene Linie) für $n_e = 21,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (rot) und $n_e = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (blau) sowie Ergebnisse der MD-Simulation für k_1 (Kreise) und k_3 (Quadrat). Zur Orientierung wurde die Zahl der Ionen N_i als Größenparameter jedem Simulationsergebnis zugeordnet.

rückführen. Die Änderung der Resonanzfrequenz Gl. (8.34) der eingeschlossenen ebenen Welle mit der Clustergröße wurde diskutiert. Aber auch der Einfluss von Plasmparametern wie Elektronendichte n_e , -temperatur T_e und Ionendichte n_i auf die Lage der Resonanzfrequenzen kann anhand des Modells der eingeschlossenen ebenen Welle nachvollzogen werden.

So hängt die Dispersion Gl. (8.34) der Resonanzfrequenz davon ab, wie viele Ionen N_i das externe Potenzial bilden. Auch die Ionendichte n_i geht als Parameter ein, denn beides bestimmt den Kugelradius der homogen geladenen Kugel R_i . Die Anzahl der Elektronen N_e bestimmt hingegen die Größe des Kugelradius der Elektronen R_e . Die Anzahl der Elektronen N_e richtet sich danach, wie viele Elektronen durch äußere Ionisation verloren gegangen sind. Dies wird aber durch die Temperatur T_e festgelegt. Der Kugelradius der Elektronen ist also ein Parameter für die Elektronentemperatur.

8.2 Einfluss der Anregungsstruktur auf die Resonanzfrequenz in eindimensionalen Ketten

In Kapitel 6.2 wurden mit eindimensionalen MD-Simulationen bis zu elf von einander unabhängige Moden in linearen Ketten getrennt. Dies ermöglichte den direkten Vergleich mit dreidimensionalen Rechnungen von Clustern. Die lineare Kette weist weitaus einfachere Modenstrukturen aus. So konnte jeder Mode eine Wellenzahl k zugeordnet werden, durch die die räumliche Struktur der Mode als stehende Welle

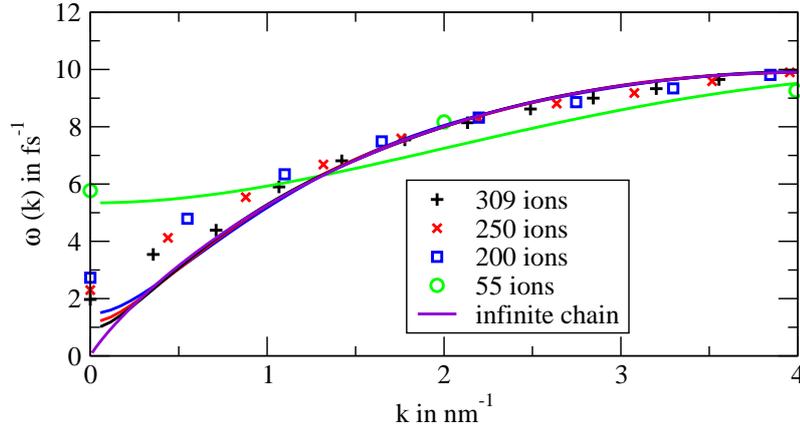


Abb. 8.6: Resonanzfrequenzen ω_μ in Abhängigkeit von der Wellenzahl k .

in der linearen Kette identifiziert werden konnte. Jede dieser Moden mit dem Wellenvektor k hat eine Resonanzfrequenz, bei der der Eigenwert maximal wird. Die Resonanzfrequenz muss - wie auch bei den Clustern - zum einen auf die räumliche Moden-Struktur und somit auch auf die Clustergröße, zum anderen aber auch auf Plasma-Parameter wie Elektronendichte und -temperatur zurückgeführt werden können.

Um den Zusammenhang von Resonanzfrequenz und Modenstruktur im Falle von linearen Ketten zu untersuchen, wurden eindimensionale MD-Simulationen von Ketten mit $N_i = 55, 200, 250, 309$ Ionen gerechnet. Die Ionendichte der eindimensionalen Kette $n_i = N_i/(2L_c) = 35 \text{ nm}^{-1}$ wurde so gewählt, dass die Länge L_c einer Kette mit $N_i = 55$ Ionen gleich dem Radius r_{cl} des dreidimensionalen Na_{55} -Clusters mit einer Dichte von $n_i = 28 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-3}$ ist. Im Ergebnis gilt: $L = r_{cl} = 0,786 \text{ nm}$ für die Kette mit 55 Ionen. Für die Ketten mit mehr Ionen wurde die selbe Dichte angenommen wie bei der Kette mit 55 Ionen. Die Kettenlänge änderte sich entsprechend proportional. Die Elektronen wurden in allen Fällen auf eine vergleichbare Temperatur von $T_e = 2 \text{ eV}$ geheizt. In Abb. 8.2 wurden die Resonanzfrequenzen ω der Moden in Abhängigkeit von der Wellenzahl k für Ketten verschiedener Länge als Kreuze entsprechend farblich dargestellt.

Für jede Kettenlänge wurde die stärkste Resonanz bei $k = 0$ gefunden. Die Frequenz dieser Resonanz kann auf eine starre Oszillation aller Elektronen im externen Ionenpotenzial $V_{\text{ext,ei}}(z)$ zurückgeführt werden. Dies galt bereits für die stärkste Resonanz in dreidimensionalen Clustern. Es wird also auch in diesem Fall die Bewegungsgleichung Gl. (8.3) des starren eindimensionalen Dichteprofiles $n_e(z)$ der Elektronen gelöst. Die potenzielle Energie der Elektronen im externen Ionenpotenzial $V_{\text{ext,ei}}(z)$ in einer Dimension ist folgendermaßen modifiziert:

$$U_e(z) = \int n_e(z' - z) V_{\text{ext,ei}}(z') dz'. \quad (8.35)$$

Bei $z = 0$ befinden sich die Elektronen mit dem Dichteprofil $n_e(z)$ im Gleichgewicht, so dass die potenzielle Energie an dieser Stelle ein Minimum hat. Die potenzielle Energie wächst mit der Auslenkung z an, was mit den dreidimensionalen Cluster Gl. (8.4) vergleichbarer ist. Winkelabhängigkeiten, die im dreidimensionalen Cluster berücksichtigt werden mussten, treten bei Betrachtungen in einer Dimension nicht auf.

Das externe Ionenpotenzial $V_{\text{ext,ei}}(z)$ wird in einer Dimension - auf vergleichbare Weise zum dreidimensionalen Fall Gl. (8.9) - entsprechend aus der Ionenverteilung $n_i(z)$ und dem Wechselwirkungspotenzial $V_{e,i}(z)$ zwischen Elektronen und Ionen gebildet:

$$V_{\text{ext,ei}}(z) = \int n_i(z' - z)V_{e,i}(z')dz'. \quad (8.36)$$

Gegenüber den dreidimensionalen Clustern ändert sich lediglich, dass wir es mit einem Linienintegral statt eines Volumenintegrals zu tun haben. Winkelabhängigkeiten treten daher auch an dieser Stelle nicht auf.

Für das eindimensionale System kann man die homogen geladene Kette als Modell sowohl für das Dichteprofil der Elektronen als auch der Ionen annehmen. Die eindimensionale Elektronendichte ist gleich der Ionendichte, so dass $n_e = n_i$. Die Länge der homogen geladenen Kette ist daher durch die Teilchenzahl festgelegt. Es gilt für die Elektronen $L_e = N_e/(2n_e)$ und für die Ionen $L_i = N_i/(2n_i)$. Die homogen geladenen Ketten sind von $z = 0$ aus in beide Richtungen mit L_e bzw. L_i ausgeht. Die homogen geladene Ionenkette hat somit eine Gesamtausdehnung von $2L_i$ und die Elektronenkette entsprechend $2L_e$. Um dem Vergleich mit dreidimensionalen Clustern zu gewährleisten, wurden positiv geladene lineare Ketten untersucht ($N_e < N_i$). Das bedeutet es gilt $L_e < L_i$.

Als Wechselwirkungspotenzial wurde das in der MD-Simulation bereits verwendete Fehlerfunktions-Potenzial Gl. (3.8) benutzt. Die homogen geladene Ionenkette bestimmt das externe Potenzial wie folgt:

$$\begin{aligned} V_{\text{ext,ei}}(z) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} n_i \int_{-L_i}^{L_i} \frac{\text{erf}\left(\frac{z+z'}{\lambda}\right)}{z+z'} dz' \\ V_{\text{ext,ei}}(z) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} n_i \frac{2}{\sqrt{\pi}\lambda} \left[(L_i - z) {}_2F_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{-(L_i - z)^2}{\lambda^2}\right) \right. \\ &\quad \left. + (L_i + z) {}_2F_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{-(L_i + z)^2}{\lambda^2}\right) \right], \end{aligned} \quad (8.37)$$

mit der hypergeometrischen Funktion ${}_2F_2(1/2, 1/2; 3/2, 3/2; z)$.

Die Resonanzfrequenz wird im Falle homogen geladener Ketten gemäß Gl. (8.3)

schließlich folgendermaßen berechnet:

$$\omega_{\text{R}}^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_i n_e}{N_e m_e} \int_{-L_e}^{L_e} V_{\text{ext,ei}}(z' - z) dz', \quad (8.38)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\text{R}}^2 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_i n_e}{N_e m_e} \int_{-L_e}^{L_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} n_i \frac{2}{\sqrt{\pi}\lambda} \left[(L_i - z) {}_2F_2 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{-(L_i - z)^2}{\lambda^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + (L_i + z) {}_2F_2 \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}; \frac{-(L_i + z)^2}{\lambda^2} \right) \right] dz'. \end{aligned} \quad (8.39)$$

Im Ergebnis erhält man einen langen Ausdruck zur Berechnung der Resonanzfrequenz. In Tab. 8.2 ist das Ergebnis ω_{R} der Berechnung aus Gl. (8.39) im Vergleich zur ersten und stärksten Resonanzfrequenz ω_1 im Frequenzspektrum aus der MD-Simulation für $k = 0$ zu finden. Man kann festhalten, dass die Frequenz der am stärksten ausgeprägten Resonanz für kleine Ketten bis auf Abweichungen von weniger als 10% genau berechnet werden kann. Bei den langen Ketten, bestehend aus 250 bzw. 309 Ionen, sind die Abweichungen mit bis zu 20 % gravierender. Dennoch liegt das analytische Ergebnis im Bereich der simulierten Resonanzfrequenz. Sowohl das Ergebnis der MD-Simulation als auch der analytischen Auswertung zeigen, dass mit die Resonanzfrequenz mit zunehmender Kettenlänge sinkt. Damit stimmen beide Rechnungen zumindest qualitativ überein. Die deutlichen Abweichungen der Resonanzfrequenz bei langen Ketten wird auf die Elektronenverteilung $n_e(z)$ zurückzuführen sein. Für lange Ketten ist das Modell homogen geladener Ketten nicht anwendbar.

N_i	N_e	ω_1 in fs ⁻¹	ω_{R} in fs ⁻¹
55	43	5,77	6,02
200	165	2,73	2,57
250	205	2,30	2,05
309	250	1,97	1,62

Tab. 8.2: Resonanzfrequenzen der ersten Mode ω_1 berechnet mit MD-Simulation im Vergleich mit der Berechnung ω_{R} unter Annahme einer starr oszillierenden Elektronenverteilung mit $T_e = 2$ eV im externen Ionen-Potenzial mit $n_i = 35$ nm⁻¹.

Es muss dem Umstand Rechnung getragen werden kann, dass die Elektronenverteilung nicht starr im Potenzial der Ionen oszilliert. Vielmehr treten bei der Oszillation Verformungen und Verschiebungen im Dichteprofil der Elektronen auf. Dies findet Berücksichtigung in dem hydrodynamischen Modell, das bereits zur Berechnung der Dispersionsbeziehung von ebenen Wellen in dreidimensionalen Cluster diskutiert wurde. Dabei werden Inhomogenitäten in der Stromdichte $j(z, t)$ der Elektronen durch die Euler-Gleichung Gl. (8.28) berücksichtigt. Genau wie bei den dreidimensionalen Clustern dominiert auch in diesem Fall der dritte Term auf der rechten Seite der Euler-Gleichung Gl. (8.28), der von der Störung des externen Potenzials stammt.

Es wurden homogen geladene Elektronen und Ionenketten und das Fehlerfunktionspotenzial als Wechselwirkungspotenzial zwischen den Teilchen angenommen. Im Ergebnis kann auf die Herleitung von Gl. (8.32) zurückgegriffen werden. Lediglich das externe Potenzial, in dem sich die Elektronen bewegen, muss dem eindimensionalen Fall wie folgt angepasst werden:

$$\omega_{\text{R}}^2(k) = \frac{n_{\text{e},0}(r)}{m_{\text{e}}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{-L_{\text{e}}}^{L_{\text{e}}} \frac{\text{erf}\left(\frac{z'+z}{\lambda}\right)}{|z-z'|} dz'. \quad (8.40)$$

Bei der Betrachtung in einer Dimension muss das Integral numerisch ausgewertet werden, um die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Wellenzahl zu bestimmen. Durch die Integrationsgrenzen wird dem Umstand Rechnung getragen, dass die homogene Kette bei $z = -L_{\text{e}}$ bzw. $z = L_{\text{e}}$ endet. Dies ist vergleichbar mit der ebene Welle in Clustern, die in der Kugel der Elektronen eingeschlossen ist. Dies wirkt sich vor allem auf das Verhalten großer Wellenlängen, d.h. $k \rightarrow 0$, aus. In diesem Fall wird die homogen geladene Elektronenkette starr im externen Potenzial schwingen.

Als Grenzfall kann die Dispersionsbeziehung der unendlich ausgedehnten Kette $L_{\text{e}} \rightarrow \infty$ berechnet werden:

$$\omega_{\text{R}}^2(k) = \frac{n_{\text{e},0}(r)}{m_{\text{e}}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{erf}\left(\frac{z'+z}{\lambda}\right)}{|z-z'|} dz'. \quad (8.41)$$

Es wird die Fourier-Transformation des Fehlerfunktionspotenzials durchgeführt. Die Dispersionsbeziehung der unendlich ausgedehnten Kette lautet demnach:

$$\omega(k) = k \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_{\text{e}}}{m_{\text{e}}} \Gamma\left(0, \frac{(k\lambda)^2}{4}\right)}. \quad (8.42)$$

Es wurde dabei die Funktion $\Gamma(x, y) = \int_y^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$ verwendet.

In Abb. 8.2 ist das Ergebnis der Dispersionsbeziehung in Form von durchgezogenen Linien zu sehen. Zum Vergleich mit den Ergebnissen der MD-Simulation wurden diesen die entsprechend farblich gekennzeichneten Dispersionskurven gegenüber gestellt. In Übereinstimmung mit der Rechnung des starren Körpers in Tab. 8.2 treten Abweichungen im Vergleich den Simulationsergebnissen bei $k = 0$ auf. Das qualitative Dispersionsverhalten in Abhängigkeit von der Kettenlänge wird jedoch wiedergegeben. Neben der Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Kettenlänge bei $k = 0$ wird auch das qualitative Verhalten der Resonanzfrequenz $\omega(k)$ bei größeren Wellenzahlen k übereinstimmend beschrieben. Das Ergebnis der Dispersionsbeziehung einer unendlich ausgedehnten Kette im Vergleich zur Dispersion der Resonanzfrequenzen ist ebenfalls in Abb. 8.2 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich das Dispersionsverhalten mit zunehmender Kettenlänge dem Fall der unendlich ausgedehnten Kette angleicht.

9. DÄMPFUNG KOLLEKTIVER OSZILLATIONEN DER ELEKTRONEN IN NANOPLASMEN

Bisher wurde die Möglichkeit diskutiert, die orts aufgelöste Stromdichte-KKF in Moden zu zerlegen. Dabei ist die eindimensionale Kette, diskutiert in Kapitel 6, als ein einfaches Referenz-System zu verstehen. Es wurden Moden der Stromdichte-KKF des eindimensionalen Systems, Abb. 6.8, gefunden, bei denen wesentliche Eigenschaften zu finden sind, die auch bei den Moden dreidimensionaler Cluster, Abb. 7.7, auftreten. Die Moden beider Systeme weisen charakteristische Resonanzstrukturen auf.

Es ist bereits gelungen, sowohl für die eindimensionalen Ketten als auch für die Cluster moden-spezifische Resonanzfrequenzen zu finden, deren Lage durch die räumliche Amplituden-Struktur bestimmt wird. Ein weiteres Charakteristikum der Resonanzstruktur neben den Resonanzfrequenzen sind die Resonanzbreiten im Frequenzspektrum. Die Resonanzbreiten beschreiben, wie stark die Resonanz der Mode gedämpft ist. Die Dämpfung einer resonanten Oszillation nimmt mit der Resonanzbreite zu. Bei einer ungedämpften Schwingung würde die Resonanzstruktur im Frequenzspektrum auf eine δ -Funktion an der Stelle der Resonanzfrequenz reduziert werden.

Stöße sind als ein statistischer Prozess aufzufassen, der dazu führt, dass sich die Elektronen nicht kollektiv, sondern statistisch verteilt bewegen. Daher werden die kollektiven Oszillationen der Moden, die als Resonanzen im Frequenzspektrum auftreten, durch Stöße zwischen den Teilchen zerstört. Dies tritt schließlich als Dämpfung der Oszillation in Erscheinung.

Für stark gekoppelte Bulk-Plasmen wurden Untersuchungen [29, 61] der Stoßfrequenz unter Verwendung von MD-Simulation durchgeführt. In Abb. 9.1 ist das Ergebnis einer dynamischen Stoßfrequenz $\nu(\omega)$ aus [61], berechnet nach Gl. (5.33), für $\Gamma = 1,27$ bei einer Temperatur von $T_e = 3$ eV zu sehen. Im statischen Grenzfall ($\omega \rightarrow 0$) liegt die Stoßfrequenz bei $\nu_0 = 0,2\omega_{pl}$. Sie hat bei $\omega = 2\omega_{pl}$ ein Maximum und fällt danach stark ab. Die maximale Stoßfrequenz liegt mit $0,8\omega_{pl}$ in der Größenordnung der Plasmafrequenz.

Die Resonanzbreiten, die sowohl für eindimensionale Ketten in Abb. 6.8 als auch für Cluster in Abb. 7.7 zu finden sind, können auf Stoßprozesse zwischen den Elektronen und zwischen Elektronen und Ionen zurück geführt werden. Die Resonanzbreiten der Moden können daher als Stoßfrequenz ν interpretiert werden. In Tab. 6.1 wurden die Stoßfrequenzen ν_m eindimensionaler Ketten bereits durch Anpassung eines Lorentz-Profiles Gl. (6.10) an die Moden-Spektren ermittelt. Im eindimensio-

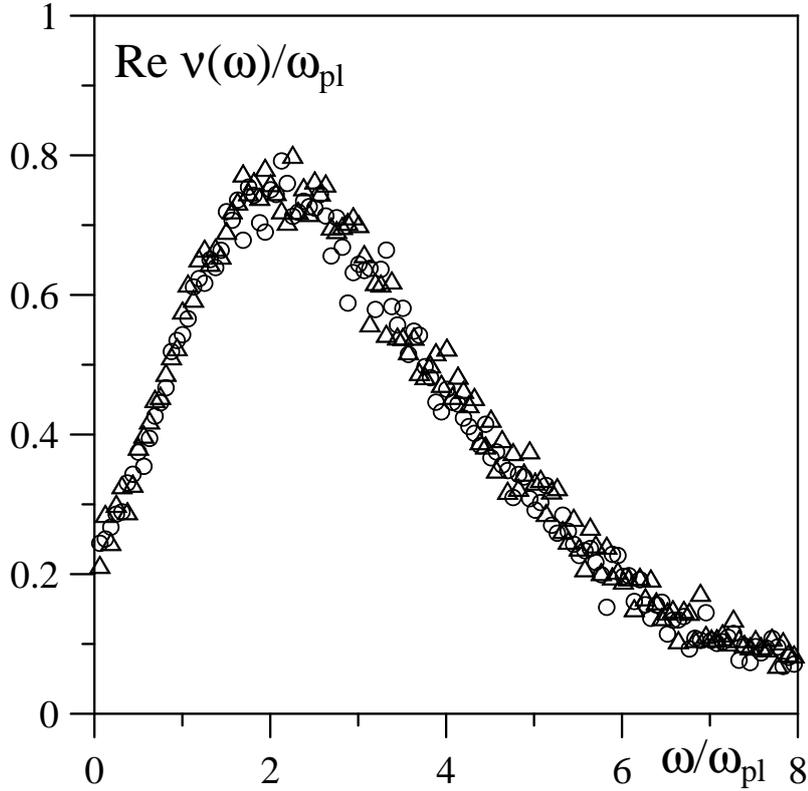


Abb. 9.1: Dynamische Stoßfrequenz $\nu(\omega)$ eines Bulk-Plasmas [61] mit $\Gamma = 1,27$ und einer Temperatur von $T_e = 3$ eV.

nalen Plasma ist das Konzept des Stoßes zwischen zwei Teilchen allerdings stark beschränkt auf eine Reflexion oder Transmission der Teilchen. Daher ist die Stoßfrequenz in Abb. 9.2 eindimensionaler Plasmen auch stark unterdrückt. Im Rahmen statistischer Schwankungen können in diesem Fall keine Aussagen über die Stoßfrequenz getroffen werden.

Gleichermaßen wurden auch die Resonanzbreiten, aufgelistet in Tab. 8.1, für Cluster gefunden. Zunächst wird die Stoßfrequenz verschiedener Moden bei festgelegter Clustergröße gezeigt. Als Beispiel wird der Na_{309} -Cluster aus Tab. 8.1 (2. Spalte) betrachtet. Dieser Cluster hat eine Ionendichte von $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Die Elektronentemperatur beträgt $T_e = 1$ eV und es bewegen sich nach äußeren Ionisationsprozessen noch $N_e = 293$ Elektronen frei im Cluster.

In diesem Fall wurden vier verschiedene dominante Moden gefunden, die die Resonanzstruktur der kollektiven Bewegung der Elektronen beschreiben. Jede dieser Moden weist mehrere Resonanzen bei verschiedenen Frequenzen auf. In Abb. 9.3 ist die Dämpfung der Resonanz in Abhängigkeit von der Resonanzfrequenz für alle vier Moden des Na_{309} -Cluster zu sehen. Man gewinnt dadurch einen ersten Eindruck von der Frequenzabhängigkeit der Stoßfrequenz $\nu(\omega)$. Für alle Moden ist einheitlich

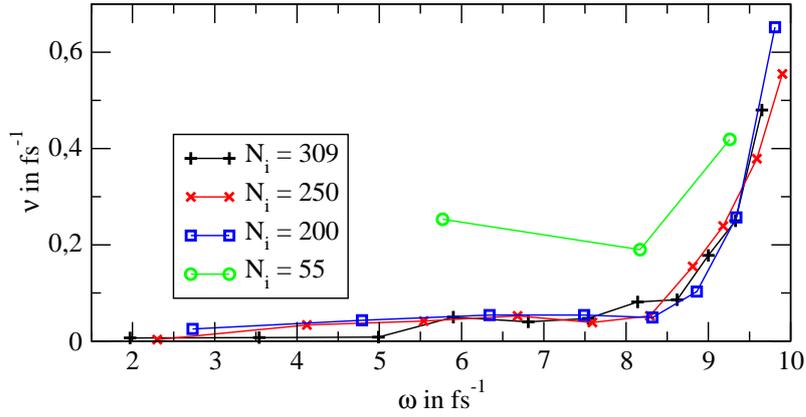


Abb. 9.2: Dämpfung der Moden in linearen Ketten, Tab. 6.1, verschiedener Länge mit einer Ionendichte von $n_i = 35 \text{ nm}^{-1}$ und einer Elektronentemperatur von $T_e = 2 \text{ eV}$.

zu erkennen, dass es einen Anstieg der Stoßfrequenz im Bereich von $\omega = 4,5 \text{ fs}^{-1}$ zu $\omega = 6,5 \text{ fs}^{-1}$ gibt, der allerdings unterschiedlich stark ausfällt. So steigt die Stoßfrequenz der Mode $Y_{0,0}, Y_{2,0}$ von $\nu = 0,66 \text{ fs}^{-1}$ auf über das Doppelte, nämlich $\nu = 1,4 \text{ fs}^{-1}$. Die Stoßfrequenz der Mode $Y_{2,1}$ hingegen steigt in diesem Bereich nur leicht von $\nu = 2,0 \text{ fs}^{-1}$ auf $\nu = 2,4 \text{ fs}^{-1}$ an.

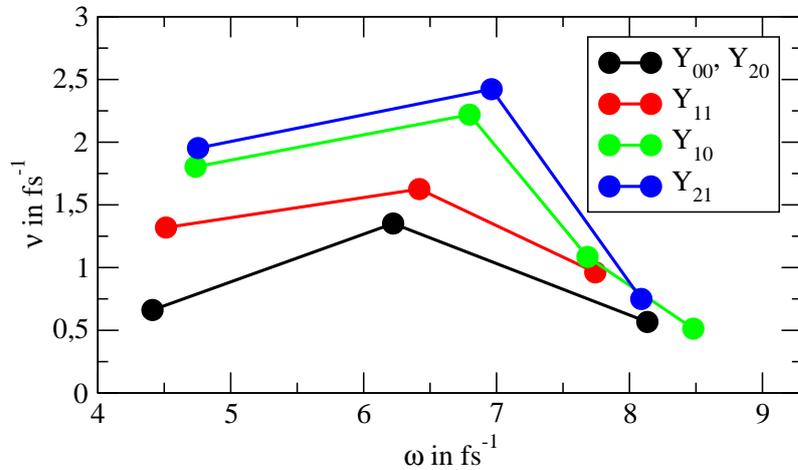


Abb. 9.3: Dämpfung der Resonanzen untersuchter Moden des Na_{309} -Cluster, Tab. 8.1. Die Ionendichte betrug $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und die Elektronentemperatur $T_e = 1 \text{ eV}$.

Die Moden unterscheiden sich durch die Winkelabhängigkeit der Amplitudenstruktur voneinander. Die Bezeichnung der Moden geht auf die dominierende Kugelflächenfunktion $Y_{l,m}(\phi, \theta)$ zurück. Die Ordnungszahlen l und m geben an, wie viele Knoten die Mode in Polar- bzw. Azimutrichtung aufweist. Die Anzahl der Knoten sind ein Maß für die Wellenzahl \vec{k} der Mode im Cluster. Um die Wellenzahl \vec{k} der

Moden festzulegen, benötigt man zusätzlich die Anzahl der radialen Knoten. Eine exakte Bestimmung der Wellenzahl \vec{k} ist für die vorliegenden Moden nicht möglich, da sie stets gemischt auftreten. Allerdings bleiben die Ordnungszahlen der dominierenden Kugelflächenfunktion ein Maß für die Wellenzahl \vec{k} . So ist die Wellenzahl \vec{k} um so größer, je höher die Ordnungszahlen l und m sind.

Vergleicht man unter diesem Aspekt die Stoßfrequenz der Moden in Abb. 9.3 untereinander, treten nur bedingt Unterschiede zwischen den Moden auf. Es gibt deutliche Unterschiede im Bereich von $\omega = 4,5 \text{ fs}^{-1}$. Es ist allerdings keine Systematik nach Größe der Wellenzahl zu erkennen. So ist insgesamt die Tendenz zu erkennen, dass die Stoßfrequenz ν mit der Wellenzahl \vec{k} zunimmt, denn die Stoßfrequenz der Mode $Y_{0,0}, Y_{2,0}$ ist bei dieser Frequenz deutlich niedriger als für die Mode $Y_{2,1}$. Die Stoßfrequenz ν scheint demnach mit der Wellenzahl \vec{k} zu wachsen. Allerdings steht dieser Tendenz entgegen, dass die Stoßfrequenz der Mode $Y_{1,0}$ größer ist als die Stoßfrequenz der Mode $Y_{1,1}$. Mit zunehmender Frequenz ω ist diese Tendenz immer weniger deutlich ausgeprägt. Die Stoßfrequenzen der Moden liegen dichter bei einander.

Um die Abhängigkeit der Stoßfrequenz von der Clustergröße zu untersuchen, wurde die Stoßfrequenz der Resonanzen für Cluster mit unterschiedlicher Ionenanzahl N_i verglichen, indem als Beispiel die Grundmode $Y_{0,0}, Y_{2,0}$ ausgewählt wurde. Zum einen dominiert die Grundmode das kollektive Verhalten der Elektronenbewegung. Zum anderen ist die Resonanzstruktur der Grundmode für alle Clustergrößen am deutlichsten ausgeprägt. Die Cluster weisen die gleiche Ionendichte und Elektronentemperatur auf, wie der Na_{309} -Cluster. Weitere wichtige Details wie die Anzahl der Elektronen sind in Tab. 8.1 zu finden.

Die Stoßfrequenz ist für alle Clustergrößen sehr stark um den Wert $\nu = 1,5 \text{ fs}^{-1}$ gestreut. Die Tendenz, dass die Stoßfrequenz im Bereich $\omega = 6,5 \text{ fs}^{-1}$ am größten ist, wird auch beim Vergleich von Clustern verschiedener Größen bestätigt. Zwischen den Ketten und den Clustern besteht somit die Gemeinsamkeit, dass sich in beiden Fällen ein Anstieg der Resonanzfrequenz mit der Frequenz ω vermuten lässt. Es ist allerdings keine eindeutige Abhängigkeit der Stoßfrequenz von der Clustergröße zu erkennen. Während die Stoßfrequenzen kleiner Cluster mit $N_i = 55$ bzw. $N_i = 147$ Ionen mit $\nu \geq 1,5 \text{ fs}^{-1}$ bereits vergleichsweise hohe Werte haben, sinken die Stoßfrequenzen für den Na_{309} -Cluster deutlich unter $\nu = 1,5 \text{ fs}^{-1}$. Doch die Stoßfrequenzen des großen Clusters mit 1000 Ionen sind abhängig von der Frequenz stark um $\nu = 1,5 \text{ fs}^{-1}$ verteilt und liegen im Vergleich zur Stoßfrequenz des Na_{309} -Cluster höher.

Insgesamt kann man festhalten, dass schon kleine Cluster mit 55 Ionen eine relativ hohe Stoßfrequenz haben, während Stöße in eindimensionalen Ketten für kleine Ketten stark reduziert sind. Die Stoßfrequenz von Clustern liegt mit $\nu \approx 0,2 \omega_{\text{pl}}$ im Bereich der statischen Stoßfrequenz von Bulk-Plasmen mit vergleichbaren Plasmaeigenschaften.

Diese Ergebnisse sind allerdings mit äußerster Vorsicht zur Kenntnis zu nehmen. Es gibt eine Reihe von Faktoren, durch die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Resonanzbreiten auftreten. Die Moden, deren Stoßfrequenz hier diskutiert wur-

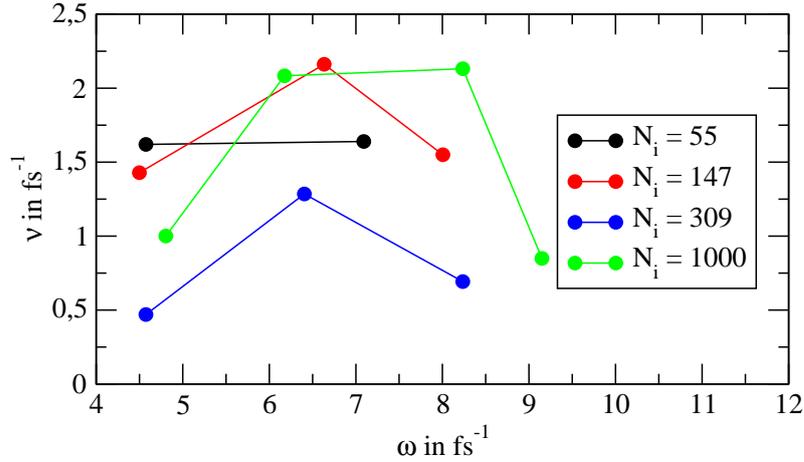


Abb. 9.4: Dämpfung der Grundmode $Y_{0,0}, Y_{2,0}$, Tab. 8.1, für verschiedene Clustergrößen bei $n_i = 28 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ und $T_e = 1 \text{ eV}$.

de, sind Lösungen des Eigenwertproblems Gl. (7.8) der Stromdichte-KKF-Matrix $\langle j_e^{(z)}(\vec{r}_a); j_e^{(z)}(\vec{r}_{a'}) \rangle_\omega$. Diese Matrix weist statistische Schwankungen auf, die im Bereich von 5% liegen. Dies beeinflusst sowohl die Gestalt der Amplituden-Struktur $\Psi_\mu(\vec{r}_a, \omega)$ als auch die Anregungsstärke $K_\mu(\omega)$. Durch die Anregungsstärke $K_\mu(\omega)$ wird das Frequenzspektrum der Moden gebildet, deren statistische Schwankung bereits größer als 5% ist. Das Frequenzspektrum der Moden folgt schon durch diese Schwankungen nicht dem idealen Verhalten eines Lorentz-Profiles. Da nun die Stoßfrequenzen ermittelt wurden, indem ein Lorentz-Profil an das Frequenzspektrum der Moden angepasst wurde, kommen durch Abweichungen weitere Unsicherheiten ins Spiel. Daher ist im Falle der Stoßfrequenzen von einem relativ großen Fehler von 10% bis 15% auszugehen.

Somit kann anhand der vorliegenden Daten keine Aussage über die Abhängigkeit der Stoßfrequenz von der Clustergröße getroffen werden. Auch die Unterschiede der Stoßfrequenz zwischen den Moden ist nicht signifikant. Es scheint allerdings auch vor dem Hintergrund dieser großen Unsicherheit einen Anstieg der Stoßfrequenz mit der Anregungsfrequenz ω zu geben.

Der Abfall der Stoßfrequenz im Bereich von $\omega > 8,0 \text{ fs}^{-1}$ könnte hingegen mit dem Hochfrequenzverhalten zusammenhängen, das in Korrelationsfunktionen in Abhängigkeit von der Wahl des Wechselwirkungspotenzials auftritt. Die Modenspektren des Na_{309} -Cluster in Abb. 7.7 fallen jenseits von $\omega = 8,5 \text{ fs}^{-1}$ stark ab und weisen keine kollektiven Resonanzen auf. Ein solches Verhalten wurde für alle Clustergrößen in diesem Frequenzbereich gefunden - unabhängig von der Modenstruktur. Die Abnahme der Stoßfrequenz für große Frequenzen hängt also eventuell mit dem Wegfall kollektiver Resonanzen im Hochfrequenzbereich zusammen.

Die in dieser Arbeit diskutierten Stoßfrequenzen von Clustern sind somit etwas

niedriger als die dynamische Stoßfrequenz, [61], im Bulk-Plasma. Dies bestätigt auf qualitativer Ebene Rechnungen für große Cluster [49], die Stoßfrequenzen in gleicher Größenordnung berechneten. Die quantitative Beschreibung des Übergangs der Stoßfrequenz von Clustern zu Bulk-Plasmen bedarf allerdings weiterführender Untersuchungen.

10. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Während der dynamische Strukturfaktor für homogene dichte Plasmen (Bulk-Plasmen) und die damit zusammenhängenden Eigenschaften gut untersucht sind, ergeben sich neue Fragestellungen bei finiten Systemen, etwa Nanoplasmen in stark angeregten Clustern, die Gegenstand dieser Arbeit sind. Es wurde untersucht, in welcher Weise Größen, die von Bulk-Plasmen gut bekannt sind und speziell die optischen Eigenschaften beschreiben, auf finite Systeme verallgemeinert werden können.

In dieser Arbeit wurde als Beispiel die Anregung von Clustern durch einen Ultrakurzpuls-Laser diskutiert. Während der Dauer des Laserpulses von einigen Femtosekunden werden insbesondere die Elektronen geheizt und erhalten eine hohe kinetische Energie. Einige Elektronen können entweichen und der Cluster wird geladen. In der anschließenden Expansionsphase des aufgeladenen Clusters (Coulomb-Explosion) bildet sich durch die im Cluster verbleibenden Elektronen ein Nanoplasma. Die Eigenschaften dieser Nanoplasma-Phase wurden in der vorliegenden Arbeit näher diskutiert.

Es wurde das Verhalten von Clustern mit Hilfe des Verfahrens der klassischen MD-Simulation untersucht. Ein Elektron ist über das Fehlerfunktions-Potenzial als Pseudopotenzial an ein Ion gebunden und wird durch den Laser angeregt. Diese Prozesse werden nicht analysiert, sondern nur modellhaft beschrieben. Es wurde in dieser Arbeit das dynamische Verhalten des bereits angeregten Systems via MD-Simulation untersucht.

Die Verwendung von klassischen MD-Simulationen ist möglich, sobald das beschriebene Plasma nicht entartet ist ($\Theta > 1$). Im Falle des angeregten Clusters ist diese Bedingung erfüllt. Das auf Suraud basierende Modell kann einerseits dadurch verbessert werden, dass Quanteneffekte z.B. durch DFT-Rechnungen, [48], oder Wavepacket-MD einbezogen werden, um auch unterhalb der Entartungstemperatur Simulationen durchzuführen. Andererseits kann der Aufheiz- und Ionisationsvorgang besser beschrieben werden, indem man quantenmechanische Ansätze benutzt.

Es stellt sich heraus, dass die Elektronendynamik auf Zeitskalen weniger Femtosekunden ($\tau_e \approx 10^{-15}$ s) stattfindet, während die Zeitskala der Ionendynamik mit einigen Picosekunden ($\tau_i \approx 10^{-12}$ s) deutlich größer ist. Da in dieser Arbeit die dynamischen Eigenschaften der Cluster im optischen Bereich, d.h. für externe Anregungen im Frequenzbereich von 10^{15} Hz untersucht werden, trägt fast ausschließlich die Elektronendynamik auf Zeitskalen weniger Femtosekunden zum dynamische

Strukturfaktor bei.

Im Unterschied zu neutralen Bulk-Plasmen sind die angeregten Cluster geladen. Durch die Kombination aus totaler Energie der Elektronen und der Überschreitung des Clusterradius r_{cl} , Gl. (3.27), wurde ein Kriterium gefunden, das eine brauchbare Beschreibung des äußeren Ionisationsprozesses liefert.

Die Ionen hingegen, deren Dynamik aufgrund ihrer großen Zeitskala vernachlässigt werden kann, bilden ein externes Potenzial für die Elektronen, das sich im Vergleich zur Elektronendynamik nur langsam mit der Zeit ändert. Mit Hilfe der MD-Simulation wurde herausgefunden, dass sich bereits wenige Femtosekunden nach Beendigung des Aufheizprozesses bei den Elektronen ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTE) einstellt. Dieses LTE wird durch die Verteilung der Ionen (Ionendichte und Clusterradius), die Temperatur der Elektronen und den Ionisationsgrad bestimmt. Sowohl die Impulsverteilung als auch das Dichteprofil der Elektronen im LTE wurden via MD-Simulation reproduziert.

Die *eingeschränkte MD-Simulation* wurde verwendet, um die Elektronendynamik im LTE von der Ionendynamik zu trennen. Dafür werden die Ionen zu einem Zeitpunkt t_{fr} festgehalten und die Parameter des LTE fixiert. Schließlich wird nur noch die Elektronendynamik im externen Potenzial der Ionen durch die MD-Simulation berechnet. Die Verteilungsfunktionen der Elektronen müssen nicht länger durch den Mittelwert über ein Teilchenensemble berechnet werden, sondern es wird der Mittelwert über die Zeit bei fixierten Parametern des LTE bestimmt.

Anschließend wurde der dynamische Strukturfaktor des angeregten Clusters diskutiert, der als zwei-zeitige Verteilungsfunktion im LTE aufzufassen ist. Nach Laplace-Transformation ist der dynamische Strukturfaktor daher durch ein Frequenzspektrum charakterisiert. Im Gegensatz zu Bulk-Plasmen ist es aufgrund der fehlenden Homogenität in Nanoplasmen notwendig, die orts aufgelöste Kreuzkorrelationsfunktion (KKF) zur Erfassung des dynamischen Strukturfaktors zu berechnen. Die orts aufgelöste Stromdichte des angeregten Clusters sowie die Stromdichte-KKF wurden aus den Trajektorien der Elektronen berechnet, indem die *eingeschränkte MD-Simulation* verwendet wurde. Es wurden eine Reihe komplexer Resonanzstrukturen in der orts aufgelösten Stromdichte-KKF gefunden.

Zur Veranschaulichung der komplexen Strukturen wurde die Stromdichte-KKF eindimensionaler Plasmen berechnet, die durch eine lineare Kette von Ionen gebildet wurden. Die Analyse der orts aufgelösten Stromdichte-KKF der linearen Kette verdeutlicht, dass mehrere Resonanzen vollkommen unterschiedlich stark an verschiedenen Orten in der Kette angeregt werden. Durch Lösung des Eigenwertproblems war es möglich, die Stromdichte-KKF in mehrere Moden zu zerlegen.

Es wurde eine Mode gefunden, die annähernd die starre Bewegung der Elektronen in der Kette beschreibt. Eine andere Mode gibt in etwa das Bild einer Atmungsbeziehung wieder, bei der die Elektronen zu beiden Seiten der Kette entgegengesetzt oszillieren. Die räumliche Struktur der Moden konnte mit der Wellenzahl k charakterisiert werden. Durch die Anregungsstärke der Mode wurde das individuelle Frequenzspektrum bestimmt. Jede Mode ist durch eine individuelle Resonanzfrequenz

gekennzeichnet.

Weiterhin wurde die Analyse der orts aufgelösten Stromdichte-Korrelationsfunktion in Moden für dreidimensionale Cluster durch Lösung des Eigenwertproblems durchgeführt. Es wurden ebenfalls Resonanzstrukturen unterschiedlicher Moden herausgearbeitet - genau wie in der eindimensionalen Kette. Die Moden konnten durch die jeweils dominanten Kugelflächenfunktionen charakterisiert und unterschieden werden. Es wurde eine Grundmode der Stromdichte-Korrelationsfunktion gefunden, die am stärksten ausgeprägt ist. Die räumliche Strukturen der Grundmode bei den Resonanzfrequenzen waren denen der linearen Kette sehr ähnlich.

Schließlich ist es gelungen, die Resonanzfrequenz für die annähernd starre Bewegung der Elektronen gleichermaßen für den Cluster und die eindimensionale Kette analytisch für unterschiedliche Clustergrößen bzw. Kettenlängen sowie für verschiedene Plasmaparameter zu berechnen. Im Falle der Cluster konnte gezeigt werden, dass die Resonanzfrequenz der starren Elektronenbewegung auf die Mie-Frequenz ω_{Mie} zurückzuführen ist. Abweichungen von der Mie-Frequenz sind auf die Wahl des Wechselwirkungspotenzials, auf die Clustergröße, auf die Elektronentemperatur und auf das Dichteprofil der Elektronen zurückzuführen.

Des Weiteren wurde ein analytischer Ausdruck für die Resonanzfrequenz der ebenen Welle gefunden, die im Cluster bzw. in der Kette eingeschlossen ist. Aufgrund der Wellenzahl k der eingeschlossenen ebenen Welle konnte sowohl für Cluster als auch für lineare Ketten eine Dispersionsrelation angegeben werden, mit der die Resonanzfrequenz in beiden Fällen in Abhängigkeit von Systemgröße und Eigenschaften des LTE bestimmt werden konnten. Im Falle der Cluster skaliert die Dispersionsrelation mit der Plasmafrequenz ω_{pl} .

Ergänzende Rechnungen für andere Moden, wie z.B. der Atmungsmode, wären vorstellbar. Die in dieser Arbeit eingeführte *ingeschränkte MD-Simulation* kann in weiterführenden Arbeiten dazu verwendet werden, die orts aufgelöste Stromdichte-KKF zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung des Clusters zu bestimmen und so ein geschlossenes Bild vom expandierenden System zu geben. Die Frage der resonanten Anregung bei Pump-Probe-Experimenten kann so sehr präzise beantwortet werden. Beispielsweise wirft diese Arbeit die Frage auf, ob auch andere Moden, die in der Stromdichte-KKF gefunden wurden, durch Pump-Probe-Experimente angeregt werden können. Die Berechnung größerer Cluster würde schließlich die Lücke der Beschreibung zwischen Bulk-Plasma und Nanoplasma schließen.

Die Untersuchungen des Strukturfaktors von Clustern wurde durch die Diskussion der Stoßfrequenz abgeschlossen. Stöße der Elektronen treten in Form der Dämpfung von Resonanz-Moden auf und werden durch die Stoßfrequenz beschrieben. Es wurden in dieser Arbeit erste Ergebnisse dargestellt, die darauf hinweisen, dass die Stoßfrequenz von Clustern mit der Resonanzfrequenz variiert. Allerdings wurde für Cluster bisher keine signifikante Abhängigkeit der Dämpfung von der räumlichen Struktur der Mode gefunden. Für eingehendere Untersuchungen der Stoßfrequenz wäre es von Vorteil, statistische Schwankungen weiter zu senken. Vorstellbar wäre

die Beschreibung einer dynamischen Stoßfrequenz, die je nach der Modenstruktur von diskreten Wellenzahlen abhängt. Diese wäre dann mit der dynamischen Stoßfrequenz bei finiten Wellenlängen in Bulk-Plasmen vergleichbar.

Mit den Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein erster Beitrag zur Bestimmung von dynamischen Eigenschaften von Nanoplasmen geleistet und im Vergleich zu Bulk-Plasmen diskutiert. Die komplexe Resonanzstruktur der hoch angeregten Cluster legt weiterführende Untersuchungen nahe.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Ditmire, T. Donnelly, R. W. Falcone, and M. D. Peny; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3122 (1995).
- [2] Y. L. Shao, T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, J. P. Marangos, and M. H. R. Hutchinson; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3343 (1996).
- [3] T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, M. B. Mason, N. Hay, R. A. Smith, J. Marangos, and M. H. R. Hutchinson; *Nature* **386**, 54 (1997).
- [4] T. Ditmire, E. Springate, J. W. G. Tisch, Y. L. Shao, M. B. Mason, N. Hay, J. P. Marangos, and M. H. R. Hutchinson; *Phys. Rev. A* **57**, 369 (1998).
- [5] T. Ditmire, R. A. Smith, T. W. G. Tisch, and M. H. R. Hutchinson; *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3121 (1997).
- [6] M. Lezius, S. Dobosz, D. Normand, and M. Schmidt; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 261 (1998).
- [7] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer; *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3783 (1999).
- [8] T. Fennel, T. Döppner, J. Passig, C. Schaal, J. Tiggesbäumker, and K.-H. Meiwes-Broer; *Phys. Rev. Lett.* **98**, 143401 (2007).
- [9] A. McPherson, B. D. Thompson, A. B. Borisov, K. Boyer, C. K. Rhodes; *Nature* **370**, 631 (1994).
- [10] S. Dobosz, M. Lezius, M. Schmidt, P. Meynadier, M. Perdrix, D. Normand, J.-P. Rozet, and D. Vernhet; *Phys. Rev. A* **56**, R2526 (1997).
- [11] C. Deiss, N. Rohringer, and J. Burgdörfer; *Phys. Rev. Lett.* **96**, 013203 (2006).
- [12] S. Micheau, C. Bonte, F. Dorchies, C. Fourment, M. Harmand, H. Jouin, O. Peyrusse, B. Pons, and J. J. Santos; *H. En . Dens. Phys.* **3**, 191 (2007).
- [13] R. Schlipper, R. Kusche, B. v. Issendorff, and H. Haberland; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1194 (1998).
- [14] T. Döppner, T. Diederich, A. Przystawik, N. X. Truong, T. Fennel, J. Tiggesbäumker, and K. - H. Meiwes-Broer; *Phys. Chem.* **9**, 4639 (2007).

-
- [15] T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, and E. Suraud; submitted (2010).
- [16] J. Tiggesbäumker, L. Köller, K.-H. Meiwes-Broer, and A. Liebsch; *Phys. Rev. A* **48**, R1749 (1993).
- [17] T. Ditmire, J. Zweiback, V. P. Yanovsky, T. E. Cowan, G. Hays, and K. B. Wharton; *Nature* **398**, 489 (1999).
- [18] G. Grillon, P. Balcou, J.-P. Chambaret, D. Hulin, J. Martino, S. Moustazis, L. Notebaert, M. Pittman, Th. Pussieux, A. Rousse, J- Ph. Rousseau, S. Sebban, O. Sublemontier, and M. Schmidt; *Phys. Rev. Lett.* **89**, 065005 (2002).
- [19] K. W. Madison, P. K. Patel, M. Allen, D. Price, R. Fitzpatrick, and T. Ditmire; *Phys. Rev. A* **70** (2004).
- [20] P.-G. Reinhard, Lu Guo, and J. A. Maruhn; *Eur. Phys. J. A* **32**, 19 (2007).
- [21] W.-D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, and G. Röpke; *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*, Akademie-Verlag, Berlin (1986).
- [22] D. Kremp, M. Schlanges, and W.-D. Kraeft; *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas*, Springer Berlin (2005).
- [23] H. Reinholz; *Ann. Phys. Fr.* **30**, N° 4 - 5 (2006).
- [24] D. N. Zubarev; *Statistische Thermodynamik des Nichtgleichgewichts*; Akademie-Verlag, Berlin, (1976).
- [25] P. Debye, and E. Hückel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- [26] H. Reinholz, R. Redmer, G. Röpke, and A. Wierling; *Phys. Rev. E* **62**, 5648 (2000).
- [27] D. Bohm and E. P. Gross; *Phys. Rev.* **75**, 1864 (1949).
- [28] R. Thiele, T. Bornath, C. Fortmann, A. Höll, R. Redmer, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, S. H. Glenzer, and G. Gregori; *Phys. Rev. E* **78**, 026411 (2008).
- [29] H. Reinholz, I. Morozov, G. Röpke, and T. Millat; *Phys. Rev. E* **69**, 066412 (2004).
- [30] C. Fortmann; *Phys. Rev. E* **79**, 016404 (2009).
- [31] V. P. Krainov and M. B. Smirnov; *Physics Uspekhi* **43**, 901 (2000).
- [32] P.-G. Reinhard and E. Suraud; *Introduction to Cluster Dynamics*, Wiley, New York, 2003.

- [33] P. Hilse, M. Schlanges, T. Bornath, and D. Kremp; *Phys. Rev. E* **71**, 56408 (2005).
- [34] J. Köhn, R. Redmer, K. - H. Meiwes-Broer, and T. Fennel; *Phys. Rev. A* **77**, 033202 (2008).
- [35] M. Belkacem, F. Megi, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and G. Zwicknagel; *Eur. Phys. J. D* **40**, 247 (2006).
- [36] U. Saalman, Ch. Siedschlag, and J. M. Rost; *J. Phys. B* **39**, R39 (2006).
- [37] U. Saalman, I. Georgescu, and J. M. Rost; *New J. Phys.* **10**, 25014 (2008).
- [38] I. Last, and J. Jortner; *Phys. Rev. A* **75**, 42507 (2007).
- [39] T. Fennel, L. Ramunno, and T. Brabec; *Phys. Rev. Lett.* **99**, 233401 (2007).
- [40] F. Greschik; *PhD Thesis*, Aachen (2003).
- [41] L. Arndt; *PhD Thesis*, Aachen (2006).
- [42] W. Ekardt; *Phys. Rev. B* **29**, 1558 (1984).
- [43] W. Ekardt; *Phys. Rev. B* **31**, 6360 (1985).
- [44] A. Liebsch; *Phys. Rev. B* **48**, 11317 (1993).
- [45] M. Madjet, C. Guet, and W. R. Johnson; *Phys. Rev. A* **51**, 7602 (1995).
- [46] F. Calvayrac, A. Doms, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and C. A. Ullrich; *Eur. Phys. J.* **4**, 207 (1998).
- [47] S. Kümmel, M. Brack, and P.-G. Reinhard; *Phys. Rev. B* **62**, 7602 (2000).
- [48] S. A. Chin, and E. Krotscheck; *Phys. Rev. E* **72**, 036705, (2005).
- [49] L. Ramunno, C. Jungreuthmayer, H. Reinholz, and Thomas Brabec; *J. Phys. B*, **39**, 4923 (2006).
- [50] H. Reinholz, T. Raitza, and G. Röpke; *Int. J. Mod. Phys. B* **21**, 2460 (2007).
- [51] H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke, and I. Morozov; *Int. J. Mod. Phys. B* **22**, 4627 (2008).
- [52] T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, and I. Morozov; *J. Phys. A* **42**, 214048 (2009).
- [53] T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, I. Morozov, and E. Suraud; *Contrib. Plasma Phys.* **49**, 498 (2009).
- [54] L. Verlet; *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).

- [55] G. Kelbg; *Ann. Phys., Lpz.* **12**, 219 (1963).
- [56] C. Deutsch; *Phys. Lett. A* **60**, 317 (1977).
- [57] W. Miehe, O. Echt, O. Kandler, T. Leisner, E. Recknagel; *J. Chem. Phys.* **91**, 5940 (1989).
- [58] H. Totsuji, T. Ogawa, C. Totsuji, and K. Tsuruta; *Phys. Rev. E* **72**, 036406 (2005).
- [59] M. Bonitz, P. Ludwig, H. Baumgartner, C. Henning, A. Filinov, D. Block, O. Arp, A. Piel, S. Käding, Y. Ivanov, A. Melzer, H. Fehske, and V. Filinov; *Phys. Plas.* **15**, 055704 (2008).
- [60] I. Bartos, M. Kolar, and G. Paasch; *Phys. Stat. Sol. B* **115**, 437 (1983).
- [61] I. Morozov, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, and G. Zwicknagel; *Phys. Rev. E* **71**, 066408 (2005).
- [62] T. Raitza, H. Reinholz, and G. Röpke; *Int. J. Mod. Phys. B*, akzeptiert (2010).

DANKSAGUNG

Ich danke zunächst allen, die in der einen oder anderen Weise dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit entstehen konnte.

Ganz besonders möchte ich Frau Prof. Dr. Heidi Reinholz und Herrn Prof. Dr. Gerd Röpke danken, dass sie mir die Möglichkeit eingeräumt haben, an diesem Thema zu arbeiten. Bei beiden fand ich stets Unterstützung, Betreuung und einen guten Rat. Ich möchte mich bei beiden aber auch dafür bedanken, dass sie mich immer wieder gefordert haben.

Ich bedanke mich bei Dr. Igor Morozov und bei Prof. Dr. Eric Suraud für interessante Diskussionen und eine fruchtbare Zusammenarbeit. Ihre Erfahrungen und Anregungen waren mir beim Vorankommen in meiner Arbeit eine große Hilfe.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei meiner Arbeitsgruppe, in der stets ein freundliches und kollegiales Klima herrschte. Ich möchte an dieser Stelle vor allem Frau Marina Hertzfeldt für die tägliche Unterstützung bei Kleinigkeiten danken, die eben nicht unwichtig sind. Hervorheben möchte ich auch, dass ich mein Büro stets mit sehr angenehmen Kollegen geteilt habe, denen mein besonderer Dank gelten soll.

Ein herzlicher und lieber Dank geht an meine Familie. Sie war mir in der teils schweren Zeit immer ein Ort des Rückzugs und des Halts. Ich möchte aber auch nicht vergessen, meinem großen Freundeskreis zu danken. Bei euch fand ich immer Respekt und Zuneigung. Ich bin den Jusos für viele anregende Erfahrungen eng verbunden, die mir durch die Zeit geholfen haben. Nicht zuletzt danke ich meiner Mittags-Crew für die heiteren Momente.

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine weitere als die angegebene Literatur verwendet habe.

29. Oktober 2010

Thomas Raitza

LISTE WISSENSCHAFTLICHER VERÖFFENTLICHUNGEN

1. Y. Zaporoghets, V. Mintsev, V. Gryaznov, V. Fortov, H. Reinholz, T. Raitza, and G. Röpke; *Reflectivity of nonideal plasmas*, Journal of Physics A **39**, 4329 (2006).
2. T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, V. Mintsev, and A. Wierling; *Reflectivity in shock wave fronts of xenon*, Journal of Physics A **39**, 4393 (2006).
3. H. Reinholz, T. Raitza, and G. Röpke; *Correlation, collision frequency and optical properties in laser excited clusters*, International Journal of Modern Physics B **21**, 2460 (2007).
4. H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke, and I. Morozov; *Optical and transport properties in laser excited plasmas - collision frequency from bulk to cluster*, International Journal of Modern Physics B **22**, 4627 (2008).
5. T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, and I. Morozov; *Collision frequency of electrons in laser excited small clusters*, Journal of Physics A **42**, 214048 (2009).
6. H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke, I. Morozov, and E. Suraud; *Laser excited expanding small clusters: single time distribution functions*, Contributions to Plasma Physics **49**, 498 (2009).
7. T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke; *Dynamical spatially resolved response function of finite 1-D nano plasmas*, International Journal of Modern Physics B, akzeptiert (2010).

FACHVORTRÄGE

1. **MD Simulations of Laser Excited Clusters**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke; 27th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter, Hirschegg (02.02.2007).
2. **MD Simulations of Laser Excited Clusters**; T. Raitza, H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke; SFB 652 Karnevalsworkshop, Rostock (19.02.2007).
3. **MD Simulations of Laser Excited Clusters**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke; DPG Frühjahrstagung, Düsseldorf (19.03.2007).
4. **MD Simulations of Laser Excited Clusters**; T. Raitza; AG-Seminar, Rostock (09.05.2007).
5. **Optical Properties of Clusters - MD Simulation and Absorption Spectra**; T. Raitza; Graduiertenseminar, Rostock (29.11.2007).
6. **Optical Properties of Clusters - MD Simulation and Absorption Spectra**; T. Raitza; AG-Seminar, Rostock (14.05.2008).
7. **Collision Frequency of Electrons in Laser Excited Expanding Small Clusters**; Thomas Raitza, Heidi Reinholz, Gerd Röpke; DPG Frühjahrstagung, Hamburg (06.03.2009).
8. **Dynamical Properties of Clusters - Analysis of Collective Electron Modes**; T. Raitza; AG-Seminar, Rostock (17.11.2009).
9. **Dynamical Properties of Clusters - Analysis of Collective Electron Modes**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke; Rostock-Linz-Seminar, Linz (27.01.2010).
10. **Collective Modes of Laser Excited Electrons in Clusters**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke; DPG Frühjahrstagung, Hannover (12.03.2010).
11. **Collective Modes of Laser Excited Electrons in Clusters**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke; AG-Seminar, Rostock (06.07.2010).

POSTERBEITRÄGE

1. **Reflectivity in dense Xe plasma**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling; DPG Frühjahrstagung, Augsburg (29.03.2006).
2. **Reflectivity in dense Xe plasma**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling; 30th International Workshop on Condensed Matter Theories, Dresden (06.06.2006).
3. **Reflectivity in dense Xe plasma**; T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling; 12th Conference on Physics of Non-Ideal Plasmas, Darmstadt (06.09.2006).
4. **Collisions In Laser Excited Clusters**; T. Raitza, I. Morozov, H. Reinholz, G. Röpke; 28th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter, Hirschegg (20.01.2008).
5. **Collisions In Laser Excited Clusters**; T. Raitza, I. Morozov, H. Reinholz, G. Röpke; DPG Frühjahrstagung, Darmstadt (11.03.2008).
6. **Nano Plasma Properties Of Laser Excited Clusters**; T. Raitza, I. Morozov, H. Reinholz, G. Röpke; International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Camerino (30.07.2008).
7. **Optical Properties Of Laser Excited Clusters**; T. Raitza, I. Morozov, H. Reinholz, G. Röpke; 30th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter, Hirschegg (04.02.2010).
8. **Collective modes of laser excited electrons in clusters**; H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke, I. Morozov; 31st European Conference on Laser Interaction with Matter, Budapest (06.-10.09.2010).