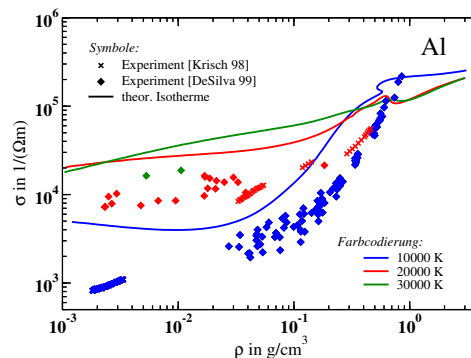




UNIVERSITÄT ROSTOCK

Transporteigenschaften dichter Plasmen

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



vorgelegt von:

Sandra Kuhlbrodt, Universität Rostock, FB Physik

Rostock, 30. April 2003

Verteidigung:

Rostock, 12. Juni 2003

Gutachter:

Prof. R. Redmer (Universität Rostock)

Prof. H. J. Kunze (Universität Bochum)

Prof. W. Ebeling (Universität Berlin)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	6
2.1	Plasmaparameter	6
2.2	Wechselwirkungen zwischen Plasmapartikeln	7
2.3	Transportphänomene	10
2.4	Nichtmetall-Metall-Übergänge	13
2.5	Zwischenbilanz	15
3	Transporteigenschaften im Experiment	16
3.1	Schockwellenexperimente	17
3.2	Schnelle Drahtverdampfung	19
3.3	Zwischenbilanz	21
4	Lineare Response Theorie	23
4.1	Ansätze der kinetischen Theorie	23
4.2	Die Konstruktion eines NESO	25
4.3	Die verallgemeinerte, linearisierte Boltzmann-Gleichung	27
4.4	Transporteigenschaften in LRT	29
4.4.1	Die Elektrische Leitfähigkeit	29
4.4.2	Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft	31
4.5	Auswertung der Korrelationsfunktionen	32
4.6	Transportquerschnitte	36
4.7	Modellrechnungen und Grenzfälle	39
4.8	Zwischenbilanz	42
5	Die Zusammensetzung des Plasmas	43
5.1	Das chemische Bild	44
5.2	Die Zusammensetzung von Beryllium	45
5.2.1	Gekoppelte Massenwirkungsgesetze	45

5.2.2	Wechselwirkungsanteile der freien Energiedichte	47
5.2.3	Ergebnisse für Beryllium	49
5.3	Druckionisation und Plasmaphasenübergang	51
5.4	Vergleich mit experimentellen Daten	52
5.5	Zwischenbilanz	53
6	Transporteigenschaften konkreter Systeme	55
6.1	Edelgase	55
6.1.1	Zusammensetzung	56
6.1.2	Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit	58
6.1.3	Ergebnisse für die Reflektivität	61
6.2	Metallplasmen	63
6.2.1	Zusammensetzung	64
6.2.2	Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit	65
6.2.3	Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit	68
6.2.4	Ergebnisse für die Thermokraft	69
6.3	Zwischenbilanz	71
7	Warm Dense Matter: Aluminium	74
7.1	Die Zusammensetzung im QEOS-Modell	75
7.2	Die Einbeziehung eines Strukturfaktors	77
7.3	Die Verwendung effektiver Potentiale	79
7.3.1	Eine veränderte Abschirmung	79
7.3.2	Pseudopotentiale	81
7.4	Zwischenbilanz	85
8	Wasserstoff	87
8.1	Zusammensetzung	87
8.2	Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit	90
8.3	Hopping	91
8.4	Zwischenbilanz	95
9	Zusammenfassung und Ausblick	97
9.1	Resultate dieser Arbeit	97
9.2	Weitere Schritte	99
A	Materialparameter	100
B	Die Galerie	101
B.1	Streuphasen	102
B.2	Transportquerschnitte	103

B.3	Transportkoeffizienten von Metallen	104
B.3.1	Mittlerer Ionisationsgrad	104
B.3.2	Elektrische Leitfähigkeit	105
B.3.3	Wärmeleitfähigkeit	106
B.3.4	Thermokraft	107
B.4	Elektrische Leitfähigkeit von Edelgasen	108
C	Rechnungen zu Korrelationsfunktionen	109
C.1	Die Ausgangsposition	109
C.2	Berechnung von N_{nm} und $Q_{nm} = N_{nm}$	110
C.3	Berechnung der D_{nm}	112
C.3.1	$\langle \mathbf{F}_n^{\text{ee}} \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle$	113
C.3.2	$\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle$	113
D	Transportquerschnitte: Grundlagen	117
D.1	Potentialstreuung und Transportquerschnitte	117
D.2	Bemerkungen zur Numerik	120
E	Die Konstruktion eines Pseudopotentials	122

Kapitel 1

Einleitung

“Ein Gas, das aus ungefähr der gleichen Anzahl positiver und negativer freier Ladungen besteht (positive Ionen und Elektronen) wird nach der ursprünglichen Definition von I. Langmuir ein Plasma genannt.“ (McGraw-Hill Encyclopedia of Physics)

Der Begriff *Plasma* bedeutet im Griechischen soviel wie “formbare Substanz“ oder “Gelee“. Irving Langmuir hat sich bei der Namensgebung vermutlich von seiner Arbeit mit Quecksilberdampflampen inspirieren lassen: Das leuchtende ionisierte Gas tendiert dazu, mit dem Lichtbogen den gesamten Raum in einer Lampe auszufüllen [Goldston 98].

Leuchtstofflampen sind aber nur ein Beispiel für das Auftreten von Systemen mit freien Ladungen. In Abbildung 1.1 finden sich weitere Beispiele für das Vorkommen nichtrelativistischer Plasmen.¹ Sie sind eingeordnet nach ihrer Teilchendichte und ihrer Temperatur – zwei der Größen, die häufig in Verbindung mit dem Druck den Zustand eines Plasmas beschreiben. Auffällig ist der große Anteil astronomischer Objekte in dieser Abbildung. Tatsächlich befindet sich fast die gesamte baryonische Materie unseres Universums im Zustand eines Plasmas. Nur jedes zehntausendste Teilchen ist neutral, und diese Partikel sind dann auch noch räumlich z. B. in Planeten konzentriert. Die Untersuchung der Eigenschaften von Plasmen ist deshalb notwendiger Bestandteil, wenn solche Fragen wie Sternentstehung oder Aufbau von Planeten beantwortet werden sollen. Aber auch für hiesige Anwendungen, wie z. B. Beleuchtungssysteme, die Sterilisation von medizinischen Apparaten oder das in der Halbleitertechnologie so wichtige Ätzen von Oberflächen, ist das Wissen

¹Fotos und Bildausschnitte aus

<http://www.sternenphoto.de> (Sonnenkorona), <http://sohowww.nascom.nasa.gov> (Sonnenkern), <http://www.lib.utexas.edu/pma> (Jupiter), <http://www.duaneloose.com> (Brauner Zwerg), <http://www.ast.cam.ac.uk/HST/press/> (Weisser Zwerg), <http://www-glast.sonoma.edu> (AGN), spaceflightnow.com (interstellares Gas), <http://www.hd.org> (Feuer), <http://www.desy.de> (Tesla), <http://www.physik.tu-muenchen.de/studium/allgemeines/motivation/> (Tokamak), <http://www.ciw.edu/lrn/monkey.html> (Stellarator), [Benage 99] (Metalldrahtverdampfung), [Nellis 99] (Experiment Weir *et al.*) eingeordnet in Anlehnung an [Redmer 97].

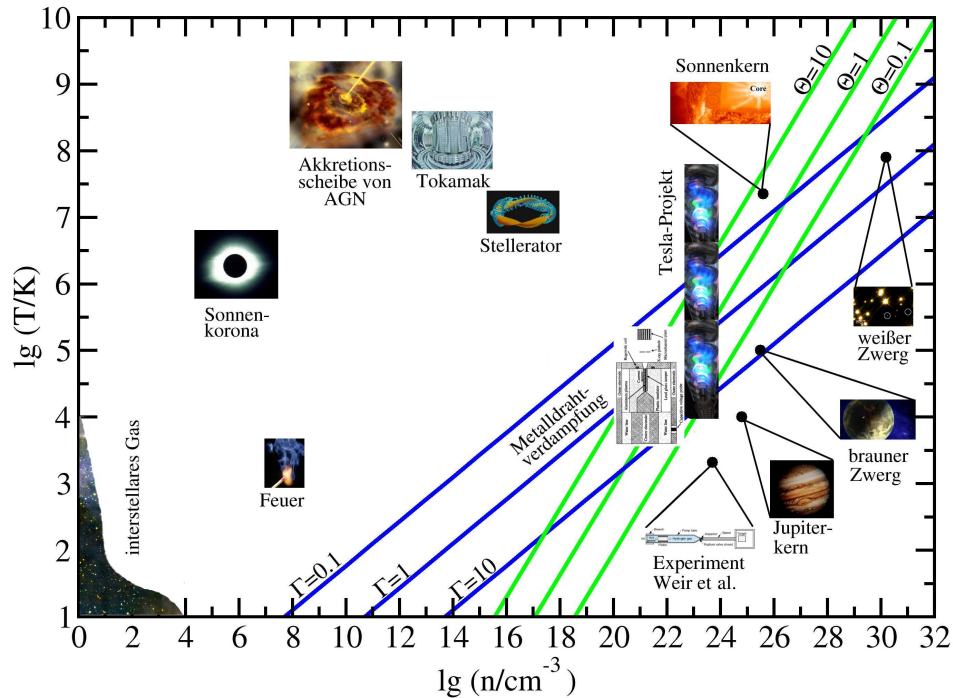


Abbildung 1.1: Verschiedene natürliche und künstlich erzeugte Plasmen in der Temperatur-Dichte-Ebene.

um Eigenschaften von Plasmen wichtig.

Eine der für die Zukunft vermutlich wichtigsten Anwendungen, die schon seit langer Zeit die Forschung an Plasmen vorantreibt, wird die Fusion von Wasserstoff zur Energiegewinnung sein. Der Zustand eines einzelnen Atoms dieses Elements ist exakt berechenbar. Über das Verhalten von Wasserstoff als Vielteilchensystem weiß man hingegen sehr wenig. Das gilt insbesondere für den Bereich hoher Dichten, in denen aufgrund der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung Korrelationen zwischen Teilchen sehr groß werden können. Das erschwert die Simulation sehr teurer Experimente, die auf die Fusion von Wasserstoff zielen² ebenso wie die Modellierung astronomischer Objekte, deren Hauptbestandteil ebenfalls Wasserstoff ist.

²Beispiele sind die in Abbildung 1.1 eingetragenen Tokamak- und Stellaratorexperimente

Entsprechend groß sind die Anstrengungen, Wasserstoff als Vielteilchensystem zu verstehen. Von theoretischer Seite gibt es dazu eine Vielzahl von Zugängen, da Wasserstoff wegen seines einfachen Aufbaus – ein Proton, ein Elektron – gerne als Modellsystem untersucht wird. Allein zur Bestimmung der Zustandsgleichung können hier nur einige wichtige Beispiele aufgeführt werden: Die Fugazitäts- bzw. Aktivitätsentwicklung [Rogers 70, De Witt 73] zur Bestimmung der freien Energie und daraus abgeleiteter Größen, die *fluid variational theory* (FVT) [Ross 83, Juranek 00], die ebenfalls auf die Bestimmung der freien Energie abzielt, Integralgleichungsmethoden [Ichimaru 85], die Entwicklung und Erweiterung der Thomas-Fermi-Theorie [More 88], Green-Funktionsmethoden [Kraeft 86] und nicht zuletzt Simulationsmethoden wie *path integral Monte Carlo* (PIMC) oder *molecular dynamic simulations* (MD), die auf Wasserstoffsysteme angewandt wurden [Magro 96, Knaup 99, Militzer 01, Filinov 01]. Auf experimenteller Seite seien zur Bestimmung der Zustandsgleichung die Experimente genannt, die in [Nellis 83, Da Silva 97, Cauble 97, Knudson 01] dargestellt werden.

Die Zustandsgleichung allein reicht aber nicht immer aus, um Phänomene in Plasmen zu erklären. So hat z. B. Jupiter als größter Planet unseres Sonnensystems ein sehr großes Magnetfeld, welches nur mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit des inneren Plasmas erklärt werden kann. Außerdem sind direkte Messungen der Zustandsgleichung schwierig. Deshalb werden auch Eigenschaften untersucht, die eng mit dem Zustand eines Plasmas verbunden sind: Transporteigenschaften.

Plasmen haben sehr charakteristische Transporteigenschaften. Der Grund liegt in der Zusammensetzung: Durch die freien Ladungen reagieren diese Systeme z. B. auf äußere elektrische Felder oder Magnetfelder. Durch die große Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung reichen aber auch schon kleine Ladungsverschiebungen innerhalb des Systems, um die Bewegung von Teilchen weit über die Entfernung der nächsten Nachbarn hinweg zu beeinflussen. Die Untersuchung von Transporteigenschaften wie z. B. der elektrischen Leitfähigkeit ist deshalb ebenfalls einer der wesentlichen Schritte auf dem Weg zum Verständnis von Plasmen.

So gibt es z. B. Experimente zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit [Weir 96, Ternovoi 99, Fortov 99] und der Reflektivität [Celliers 00, Cauble 01] von Wasserstoff. In diesen Experimenten ist ein sehr interessantes Verhalten dieses Elements festgestellt worden: Wasserstoff, ein Isolator, kann unter bestimmten Bedingungen Eigenschaften aufweisen, die denen einfacher Metalle ähnlich sind. Das erklärt z. B. das Magnetfeld Jupiters. Die Ursache für diesen Nichtmetall-Metall-Übergang ist ungeklärt, obwohl es eine Reihe von Ideen gibt. Auch in dieser Arbeit werden mögliche Ursachen – Druckionisation und Hopping – anhand der elektrischen Leitfähigkeit von Wasserstoff untersucht.

Anlass dieser Arbeit waren aber andere Experimente: Seit 1994 wurden in Drahtverdampfungsexperimenten systematisch Metallplasmen auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht [DeSilva 94, Kloss 96, DeSilva 98, DeSilva 99, Krisch 98, Benage 99, Haun 01b, Saleem 01]. Gleichzeitig liegen mittlerweile zu fast allen Edelgasen Daten

für die elektrische Leitfähigkeit vor, die in Schockwellenexperimenten gewonnen wurden [Ivanov 76, Mintsev 79, Mintsev 80, Gatilov 85, Popovich 90, Urlin 92, Dolotenko 97, Glukhodedov 99, Mintsev 00, Shilkin 02]. Der Dichte- und Temperaturbereich, in dem diese Experimente stattfanden, ist relativ groß, siehe als Beispiel die Drahtverdampfungsexperimente in Abbildung 1.1. Viel interessanter werden sie jedoch dadurch, dass sie genau im Übergangsbereich zwischen idealen und nichtidealen Plasmen liegen, der in Abbildung 1.1 durch die grünen und blauen Linien gekennzeichnet ist:³ Diese Daten eignen sich als Maßstab, wenn eine Theorie auf ihre Gültigkeit in diesem Übergangsbereich getestet werden soll.

Solch ein theoretischer Zugang zu Transporteigenschaften ist die *Lineare Response Theorie* (LRT) in der Formulierung von Zubarev [Zubarev 74, Zubarev 96]. Sie reiht sich in eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen der Transporteigenschaften von Plasmen ein, die mit den Arbeiten von Lorentz [Lorentz 09], Debye [Debye 23] und Chapman/Enskog [Chapman 39] begannen und in der Arbeit von Spitzer und Härm zu vollständig ionisierten Gasen [Spitzer 53] vor ziemlich genau 50 Jahren einen Meilenstein fanden. Weitere wichtige Zugänge, die seitdem entwickelt wurden, sind die Ziman-Theorie [Ziman 61] mit Erweiterungen, die sich beispielsweise in [Rinker 85], [Ichimaru 85] oder [Perrot 87] finden, Zugänge innerhalb der kinetischen Theorie [Kremp 83, Schlanges 84, Kosse 02, Lee 84, Desjarlais 01] oder Zugänge über Strom-Strom-Korrelationsfunktionen [Kubo 57], die inzwischen sehr erfolgreich bei MD-Simulationen von Aluminiumplasmen angewandt worden sind [Desjarlais 02, Recoules 02].

Die LRT wurde hier in Rostock mit entwickelt. Sie ist bereits erfolgreich verwendet worden, um dynamische Eigenschaften von Plasmen zu beschreiben, siehe z. B. [Röpke 98a, Röpke 98b], [Reinholz 00] oder [Selchow 01]. Auch Transporteigenschaften im statischen Fall, wie die elektrische (Gleichstrom-)Leitfähigkeit, standen bereits im Mittelpunkt des Interesses, siehe z. B. [Meister 82], [Höhne 84], [Reinholz 95] oder [Redmer 99]. Diese Arbeit ergänzt mit einer systematischen Untersuchung der Transporteigenschaften von Edelgasen und Metallplasmen die bisher erfolgten Anwendungen der LRT. Ziel ist es, anhand von Vergleichen mit experimentellen Daten zu zeigen, dass innerhalb der Linearen Response Theorie in Kombination mit dem Modell des partiell ionisierten Plasmas (PIP) Transporteigenschaften insbesondere von nichtidealen Plasmen gut berechnet werden können.

Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst grundlegende Begriffe geklärt, in im Verlauf dieser Arbeit immer wieder benötigt werden. Es folgt in Kapitel 3 die Erläuterung der beiden wichtigen Methoden der schnellen Drahtverdampfung und der Schockwellenexperimente mit denen Transporteigenschaften von Plasmen gemessen wurden.

³Die genaue Bedeutung dieser Linien wird in Kapitel 2.1 geklärt.

In Kapitel 4 wird die Lineare Response Theorie in der Formulierung von Zubarev und ihre Anwendung auf die Berechnung von Transporteigenschaften dargestellt. Wie die dafür notwendige Zusammensetzung im Modell des partiell ionisierten Plasmas festgelegt wird, wird am Beispiel von Beryllium in Kapitel 5 erläutert. Hier wird auch der erste Vergleich mit Experimenten durchgeführt: Die Ergebnisse des PIP-Modells werden mit experimentellen Daten zum mittleren Ionisationsgrad von Beryllium nach [Glenzer 03] sowie mit Ergebnissen anderer Zustandsgleichungen verglichen.

In Kapitel 6 wird die Kombination aus LRT und PIP-Modell auf Edelgase und Metalle angewandt. Vergleiche mit den bereits genannten Experimenten werden durchgeführt und Ergebnisse für Eigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit, Thermokraft und Reflektivität angegeben. Kapitel 7 dient der Vorstellung von Verbesserungsmöglichkeiten der in dieser Arbeit benutzten Theorie. Und in Kapitel 8 wird schließlich Wasserstoff betrachtet. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Erklärung des experimentell gefundenen Nichtmetall-Metall-Übergangs.

Da diese Arbeit vielleicht auch helfen soll, sich in die LRT einzuarbeiten, sind in Anhang C einige Rechnungen ausführlich dargestellt, wie die entstehenden Korrelationsfunktionen ausgewertet werden. Ein ähnliches Argument gilt für Kapitel D, in dem einige Grundlagen zur Berechnung von Transportquerschnitten dargestellt werden. Auch Kapitel E dient einer vertieften Darstellung. In diesem Fall wird erläutert, wie Pseudopotentiale berechnet werden. Die anderen Kapitel des Anhangs beinhalten Tabellen zu Materialparametern bzw. eine ganze Reihe von Bildern, die der Dokumentation der Ergebnisse dienen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Plasmaparameter

Zusätzlich zu den Zustandsgrößen Temperatur und Dichte sind in Abbildung 1.1 zwei weitere dimensionslose Parameter eingefügt, die ein Plasma beschreiben. Der Kopplungsparameter Γ (blaue Linien) ist gegeben durch das Verhältnis potentieller zu kinetischer Energie der vorhandenen Ionen

$$\Gamma = \frac{E_{\text{pot}}}{E_{\text{kin}}} = \frac{(Z_i e)^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \frac{1}{k_B T}, \quad (2.1)$$

die im Fall der Abbildung 1.1 ausschließlich mit der Ladung $Z_i = 1$ angenommen worden sind. Der mittlere Abstand r_i der Ionen ist durch den Wigner-Seitz-Radius

$$r_i = \left(\frac{4\pi n_i}{3} \right)^{-1/3} \quad (2.2)$$

gegeben. In einem idealen Plasma wie der intergalaktischen Materie sind die Abstände der Teilchen sehr groß. Hinzu kommt eine hohe Temperatur, sodass die Bewegung der Plasmapartikel, und hier insbesondere der Ionen, wenig von den Nachbarn beeinflusst wird. Für solche *schwach gekoppelten Plasmen* ist die potentielle Energie klein gegenüber der kinetischen Energie und damit $\Gamma \ll 1$. Für große Dichten und/oder kleine Temperaturen ist $\Gamma > 1$. In diesem Fall dominiert die potentielle Energie und das Verhalten der Ionen wird im Wesentlichen durch ihre Wechselwirkung untereinander bestimmt. Man spricht von *stark gekoppelten Plasmen*. Typische Beispiele derartiger Plasmen finden sich in massiven kosmologischen Objekten wie dem Inneren von Jupiter.

Der Parameter Θ (grüne Linien in Abbildung 1.1) ist gegeben als das Verhältnis von kinetischer Energie der Elektronen zur Fermienergie

$$\Theta = \frac{k_B T}{E_F} = k_B T \frac{2m_e}{\hbar^2} (3\pi^2 n_e)^{-2/3}. \quad (2.3)$$

Er ist damit ein Maß für den Entartungsgrad des Elektronensystems: Für kleine Elektrodichten und/oder hohe Temperaturen ist die Fermienergie viel kleiner als die kinetische Energie ($\Theta \gg 1$). Die Elektronen beeinflussen sich wenig über ihre Wellenfunktion, das Elektronensystem ist nicht entartet. Anders bei hohen Dichten und/oder kleinen Temperaturen: Hier kann die kinetische Energie auch kleiner werden als die Fermienergie ($\Theta < 1$). Das führt dazu, dass nur Zustände bis zur Fermienergie besetzt werden. In diesem Fall ist das Elektronensystem entartet.

Für die Entscheidung der Frage, ob Teilchen noch als klassisch betrachtet werden können - also z. B. der Boltzmann-Statistik folgen - wird als einfache Näherung häufig auch der Vergleich zwischen mittlerem Teilchenabstand $n^{-1/3}$ als typisch klassischer Länge zur thermischen de Broglie-Wellenlänge

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{k_B T m} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

herangezogen. Befindet sich in einer Box Λ^3 weniger als ein (klassisches) Teilchen ($n\Lambda^3 < 1$), ist die thermische Wellenlänge als charakteristische quantenmechanische Größe kleiner als der Teilchenabstand. In diesem Fall kann man von klassisch betrachtbaren Teilchen ausgehen. Das ist insbesondere bei Partikeln mit großen Massen m der Fall, während Elektronen in der Regel quantenmechanisch betrachtet werden müssen.

2.2 Wechselwirkungen zwischen Plasmapartikeln

Die Grundlage jeder Wechselwirkung zwischen zwei geladenen Teilchen 1 und 2 eines Plasmas ist das Coulomb-Potential¹

$$V_{1,2}^C(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (2.5)$$

mit seiner Fourier-Transformierten

$$V_{1,2}^C(q) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{q^2}. \quad (2.6)$$

Z_1 und Z_2 sind dabei jeweils die Ladungen der Teilchen 1 und 2 in Einheiten der Elektronenladung e , r ist der Abstand beider Teilchen und ϵ_0 ist die dielektrische Konstante.

Ein erster Effekt, der diese pure 2-Teilchen-Wechselwirkung modifiziert, ist die Abschirmung von Ladungen: Im Plasma bilden sich um positiv geladene Ionen Elektronenwolken, die die unendliche Reichweite des Coulomb-Potentials abschwächen und effektiv

¹Der Begriff *Coulomb-Potential* wird in dieser Arbeit im Sinne der potentiellen Energie eines geladenen Teilchens im Feld einer anderen Ladung benutzt. Entsprechendes gilt auch für andere Wechselwirkungen, die als *Potential* bezeichnet werden.

endlich werden lassen. Das Potential $V(r)$ ergibt sich als Lösung der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 V(r) = -\frac{n(r)}{\epsilon_0} \quad (2.7)$$

mit der Ladungsverteilung $n(r)$. Ausgehend von einer kugelsymmetrischen Boltzmann-Verteilung der Elektronen $n(r) = n_e \exp[-\beta V(r)] \approx n_e [1 - \beta V(r)]$ ($\beta = (k_B T)^{-1}$) ergibt sich zum Beispiel das bekannte Debye-Potential [Debye 23]

$$V_{1,2}^D(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} e^{-\kappa r} \quad (2.8)$$

mit der klassischen inversen Debye-Abschirmlänge κ

$$\kappa = \kappa_D^{\text{klass}} = r_D^{-1} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 k_B T}}. \quad (2.9)$$

Die entsprechende Fourier-Transformierte ist

$$V_{1,2}^D(q) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon_0} \frac{1}{q^2 + \kappa^2}. \quad (2.10)$$

Abschirmungseffekte in einem Plasma haben in der Regel dynamischen Charakter. Das heißt, dass sie nicht nur vom Abstand der betrachteten Ladung (bzw. in der Fourier-Transformation vom Impuls), sondern auch von der zeitlichen Änderung der Ladungsverteilung (Frequenz ω) abhängen. Die Poisson-Gleichung (2.7) müsste entsprechend zeitabhängig gelöst werden.

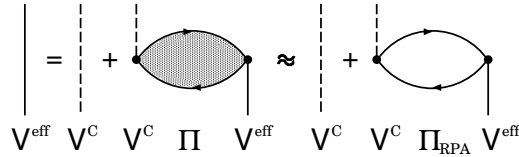


Abbildung 2.1: Graphische Darstellung der Definition der abgeschirmten Wechselwirkung zweier Teilchen in Anlehnung an [Wierling 97] sowie die erste Näherung für die Polarisationsfunktion Π .

Abschirmungseffekte in einem Plasma können aber auch mit Hilfe der dielektrischen Funktion $\epsilon(q, \omega)$ beschrieben werden.² Das abgeschirmte Potential ergibt sich in diesem Fall durch

$$V_{1,2}^{\text{eff}}(q) = \frac{1}{\epsilon(q, \omega)} V_{1,2}^C(q). \quad (2.11)$$

²siehe dazu z. B. [Ichimaru 86, Kraeft 86, Wierling 97]

Abbildung 2.1 zeigt in einer graphischen Darstellung, welche Gleichung die dielektrische Funktion bestimmt. Die ausgefüllte Ellipse steht für die Polarisationsfunktion Π . Sie zeigt die Propagation eines Elektrons bzw. eines Loches unter Einfluss des Potentials. In erster Näherung können die Wechselwirkungen von Elektron und Loch während der Propagation vernachlässigt werden. Diese *random phase approximation* (RPA) führt auf eine dielektrische Funktion $\epsilon(q, \omega) = 1 - V^C(q)\Pi(q, \omega)$, die im hier interessierenden statischen Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ zu

$$\epsilon_{\text{RPA}}(q, \omega \rightarrow 0) = 1 + \frac{\kappa^2}{q^2} \quad (2.12)$$

wird. Das abgeschirmte Potential, das sich mit ϵ_{RPA} nach Gleichung (2.11) ergibt, entspricht dem Debye-Potential (2.10) mit einer modifizierten inversen Abschirmlänge

$$\kappa^2 = \frac{\beta e^2}{\epsilon_0} \frac{2}{\Lambda^3} F_{-1/2}(\beta \mu_e^{\text{id}}), \quad \beta = (k_B T)^{-1}. \quad (2.13)$$

Die Abschirmlänge ergibt sich über die Fermifunktion $F_{-1/2}$ (C.6) unter anderem aus dem idealen chemischen Potential der Elektronen μ_e^{id} [Arista 84]. Sie besitzt die Eigenschaften, sowohl die klassische Debye-Abschirmlänge (2.9) im Niederdichtegrenzfall zu reproduzieren, als auch den Fall vollständiger Entartung mit der entsprechenden Thomas-Fermi-Abschirmlänge. Die RPA führt demnach auf eine Verbesserung der klassischen Debye-Näherung für die Abschirmung von Ladungen in einem Plasma, weil sie für beliebige Entartung des Elektronensystems gültig ist. Im Folgenden sei deshalb vorausgesetzt, dass sich der inverse Abschirmradius stets nach (2.13) berechnet.

Wechselwirkungen von geladenen mit neutralen Teilchen, wie sie in einem partiell ionisierten Plasma zum Beispiel in Form von Atomen auftreten können, können im Wesentlichen analog zu der Interaktion zweier Ladungen betrachtet werden. Auch hier gibt es ein reines 2-Teilchen-Potential, das in diesem Fall von der Dipolpolarisierbarkeit α_P des Neutralteilchens abhängt. Im Medium kommt es wieder zu Abschirmungseffekten, was zu abgeschirmten Polarisationspotentialen führt. Beispiel sei hier die für die Transporteigenschaften im Plasma wichtige Wechselwirkung zwischen Elektronen und Neutralteilchen [Redmer 87]

$$V_{\text{ea}}^{\text{PP}}(r) = -\frac{e^2 \alpha_P}{2(4\pi\epsilon_0)^2 (r^2 + r_c^2)^2} \exp(-2\kappa r) (1 + \kappa r)^2. \quad (2.14)$$

Die inverse Abschirmlänge κ in Gleichung (2.14) berechnet sich wieder nach Gleichung (2.13). Der cutoff-Radius r_c ist ein effektiver atomarer Radius für die Streuung von Ladungen an neutralen Teilchen. Für das Wasserstoffatom ist dieser Wert berechenbar: $r_c = 1.45 a_B$. Für alle anderen Atome sind Approximationen nötig. Eine erste Näherung ist der Radius des freien Neutralteilchens. Eine andere Näherung, die für die Streuung einer klassisch zu betrachtenden Ladung an einem Neutralteilchen entwickelt wurde, ist nach [Mittleman 59] gegeben durch

$$r_c = \left(\frac{\alpha_P}{2Z^{1/3}} \right)^{1/4} \quad (2.15)$$

mit der Kernladungszahl Z der Neutralteilchen und ihrer Dipolpolarisierbarkeit α_P . Der cutoff-Radius ergibt sich in dieser Näherung in Einheiten der Bohr'schen Radien a_B . Entsprechend muss α_P in atomaren Einheiten (a_B^3) angegeben werden.

Die bisher beschriebenen Wechselwirkungen gelten im Grunde für zwei Teilchen, die sich stets am gleichen Ort befinden. Allgemein gilt dies natürlich nicht. Die beiden Teilchen 1 und 2 propagieren im Raum, beeinflussen sich dabei gegenseitig und enden in den Zuständen $1'$ und $2'$, siehe Abbildung 2.2. Die effektive Wechselwirkung, die einen sol-

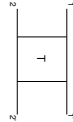


Abbildung 2.2: Allgemeine Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen

chen Streuprozess beschreibt, muss über eine *Transfer-Matrix* (T-Matrix) T entsprechend $\langle 12|T|1'2' \rangle$ beschrieben werden. Die Green-Funktionstechnik ermöglicht einen systematischen Zugang zu Näherungen für die T-Matrix, siehe z. B. [Ebeling 76, Kraeft 86]. Eine mögliche Approximation ist die Summation über einfache Wechselwirkungen entsprechend Abbildung 2.3. Diese *Leiternäherung* entspricht einer geometrischen Reihe und führt auf



Abbildung 2.3: Graph. Darstellung der 2-Teilchen-T-Matrix in Leiternäherung

$$T(\omega) = V_{1,2} + V_{1,2} \frac{1}{\omega - H_{1,2}^0 + i\epsilon} T(\omega) \quad (2.16)$$

mit dem Hamilton-Operator $H_{1,2}^0$ der beiden *freien* Teilchen 1 und 2 und dem abgeschirmten Potential $V_{1,2}$ zwischen diesen beiden Teilchen zu einem festen Zeitpunkt t_0 . Die erste (Born'sche) Näherung dieser 2-Teilchen-T-Matrix in Leiternäherung ist das einfache abgeschirmte Potential, das zum Beispiel durch das Debye-Potential (2.10) gegeben ist.

2.3 Transportphänomene

In einem sich selbst überlassenes System steigt die Entropie, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Vorhandene räumliche Inhomogenitäten innerhalb des Systems, wie zum Beispiel Temperatur- oder Dichtegradienten, werden durch diesen Prozess ausgeglichen. Je nach Art der Inhomogenität kommt es zum Transport von zum Beispiel Wärme oder Teilchen. Transportphänomene können auch durch äußere Störungen auf ein

System ausgelöst werden – Beispiel sind solche Reaktionen wie Ladungstransport bei äußeren elektrischen Feldern oder Ringströme bei der Einwirkung von Magnetfeldern. In Systemen, in denen äußere Grenzen keine Rolle spielen, weil sie zum Beispiel an ein Reservoir gekoppelt sind, dass transportierte Teilchen ersetzt bzw. absorbiert, sind zeitlich konstante (oder zumindest periodische) Störungen Ursache für die Ausbildung quasi-stationärer Ausgleichsprozesse wie konstanter elektrischer Ströme.

Transportkoeffizienten beschreiben quantitativ die Eigenschaften eines Systems hinsichtlich verschiedener Transportprozesse. So kann die direkte Reaktion (*Response*) des Systems auf eine äußere Störung beschrieben werden. Transportkoeffizienten geben aber auch an, wie sich Transportprozesse innerhalb des Systems gegenseitig beeinflussen.

Unter der Voraussetzung, dass eine Störungen nur eine kleine Auslenkung aus dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts bewirkt, kann eine lineare Response des Systems angenommen werden. Das heißt, dass der resultierende Strom \mathbf{j}_i die Summe von Einzelströmen ist, die jeweils proportional zu entsprechende Störungen \mathbf{X}_j sind:

$$\mathbf{j}_i = \sum_j c_{ij} \mathbf{X}_j. \quad (2.17)$$

Als Beispiel sei hier ein Plasma betrachtet, in dem ein konstanter Temperaturgradient ∇T vorliegt und auf das ein konstantes elektrisches Feld \mathbf{E} wirkt. Zunächst einmal verursachen das elektrische Feld einen elektrischen Strom $\mathbf{j}_{el} = \mathbf{j}_1 = c_{11} \mathbf{E}$ und der Temperaturgradient einen Wärmestrom $\mathbf{j}_q = \mathbf{j}_2 = c_{22} \nabla T$. Gleichzeitig gibt es aber auch Kreuzeffekte: Mit den Ladungen, die sich aufgrund des elektrischen Feldes bewegen, wird gleichzeitig Wärme transportiert. Analog findet der Wärmetransport mit einem Bewegen von Ladungen, also einem elektrischen Strom, statt. Dementsprechend gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{el} &= c_{11} \mathbf{E} + c_{12} \nabla T, \\ \mathbf{j}_q &= c_{21} \mathbf{E} + c_{22} \nabla T. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Die aus phänomenologischen Betrachtungen gewonnenen Onsager-Relationen [Onsager 31] verlangen bei Abwesenheit von Coriolis- und Lorentz-Kräften symmetrische Koeffizienten $c_{ij} = c_{ji}$. Für die Wahl $\{\mathbf{E}, \nabla T\}$ als Ausdrücke der Störungen \mathbf{X}_1 und \mathbf{X}_2 gelten diese Beziehungen nicht. In Anlehnung an [de Groot 62] seien deshalb die Beziehungen (2.18) verändert zu

$$\mathbf{j}_{el} = e^2 L_{11} \mathbf{E} - e L_{12} \frac{\nabla T}{T}, \quad \mathbf{j}_q = e L_{21} \mathbf{E} - L_{22} \frac{\nabla T}{T}. \quad (2.19)$$

Transportkoeffizienten, die letztlich gemessen werden, sind bei dem hier betrachteten System die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit λ . In Anlehnung an das Ohm'sche Gesetz $\mathbf{j}_{el} = \sigma \mathbf{E}$ wird σ in Systemen ohne Temperaturgradienten gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit λ wird in der Regel bestimmt, wenn bei angelegtem Temperaturgradienten in einem System kein elektrischer Strom mehr fließt ($\mathbf{j}_{el} = 0$). Für letzteren Zustand

kann als Transportkoeffizient auch die Thermokraft κ als Proportionalitätsfaktor zwischen \mathbf{E} und ∇T definiert werden. Mit Gleichung (2.19) lassen sich die elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft mit Hilfe der Onsager'schen Transportkoeffizienten L_{ij} ausdrücken:

$$\sigma = e^2 L_{11}, \quad \lambda = \frac{1}{T} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right), \quad \kappa = \frac{1}{eT} \frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (2.20)$$

Zusätzlich zu diesen Transportkoeffizienten lassen sich innerhalb des Drude-Modells aus der Gleichstromleitfähigkeit $\sigma = \sigma(0)$ Rückschlüsse auf das Reflexionsverhalten ziehen und umgekehrt, siehe z. B. [Jackson 75, Born 85]. Der Reflexionskoeffizient R eines Plasmas hängt im Wesentlichen von den Eigenschaften des Elektronen-Systems, und dabei insbesondere von der Plasma-Frequenz

$$\omega_{\text{pl}}^2 = \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (2.21)$$

ab. Die Fresnel-Formel

$$R(\omega) = \left| \frac{1 - Z(\omega)}{1 + Z(\omega)} \right|^2 \quad (2.22)$$

verbindet die Reflektivität mit der Impedanz Z des Systems in Abhängigkeit von der einstrahlten Frequenz ω . In der langwelligen Grenze ergibt sich

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (2.23)$$

mit der komplexen, von der Stoßfrequenz ν abhängigen dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega[\omega + i\nu(\omega)]} = 1 + \frac{i}{\epsilon_0 \omega} \sigma(\omega). \quad (2.24)$$

Diese dielektrische Funktion ist die Grenze von ϵ_{RPA} (2.12) für $q \rightarrow 0$. Hergeleitet aus der Lösung der Schwingungsgleichung für die Elektronen, die als gedämpfter harmonischer Oszillator betrachtet werden [Drude 1890], verbindet die *Drude-Formel* die dynamische (*optische*) Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ mit der Gleichstromleitfähigkeit $\sigma(0)$

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[1 - i \frac{\omega}{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}^2} \sigma(0) \right]^{-1}. \quad (2.25)$$

Die Stoßfrequenz wird entsprechend im statischen Grenzfall $\nu = \nu(0)$ benutzt. Die Gleichungen (2.23) und (2.25) ergeben eine erste Näherung für die Reflektivität.

2.4 Nichtmetall-Metall-Übergänge

Eines der interessantesten Phänomene, die in Bezug auf Transporteigenschaften diskutiert werden, ist der *Nichtmetall-Metall-Übergang* (NMÜ). Er beschreibt einen Prozess, in dem ein System nichtmetallische Eigenschaften verliert und stattdessen Merkmale aufweist, die typisch sind für Metalle. Das heißt nicht, dass diese Systeme nach einem NMÜ wirklich Metalle sind. Eine solche Festlegung ist nur bei $T = 0$ möglich: Im Gegensatz zu Nichtmetallen leitet ein Metall bei $T = 0$ elektrischen Strom. In Anlehnung an diese Definition eines Metalls wird der NMÜ in der Regel auch in Systemen mit $T > 0$ einem Isolator-Metall-Übergang gleichgesetzt. Das bedeutet eine Definition über die elektrische Leitfähigkeit. Es ist aber auch möglich, andere metallische Eigenschaften wie hohes Reflexionsvermögen für den Nachweis eines NMÜ heranzuziehen.

Experimentell sind Nichtmetall-Metall-Übergänge und (teilweise) ihre Ursachen bereits in verschiedenen Systemen bei $T \approx 0$ nachgewiesen. Erwähnt seien hier z. B. NMÜe in verschiedenen Metall-Oxiden: bei NiO erfolgt der NMÜ bei Erhöhung des Drucks, bei Fe_3O_4 ist eine Umverteilung von Ladungen zu beobachten, in EuO verschwindet die wegen Spin-Polarisation auftretende Bandaufspaltung bei der ferromagnetischen Curie-Temperatur. Teilweise können Nichtmetall-Metall-Übergänge auch durch eine Veränderung der Moleküle selber induziert werden, wie z. B. bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}$ [Rao 89, Edwards 95]. Für Wasserstoff konnte der vorausgesagte Übergang vom isolierenden molekularen Kristall zum metallischen monoatomaren Kristall bei $T \rightarrow 0$ [Wigner 35] bisher nicht bestätigt werden: Experimente im Diamantstempelverfahren zeigen, dass für Drücke bis zu $350 \text{ GPa} = 3.5 \text{ Mbar}$ kein Nichtmetall-Metall-Übergang in Wasserstoff bei $T \approx 0$ stattfindet [Mao 94]. Dennoch gibt es Evidenz für metallischen Wasserstoff: Mit dem bereits in der Einleitung erwähnten Experiment von Weir *et al* [Weir 96] wurde nachgewiesen, dass Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen von etwa 2500 K und Drücken um die 140 GPa – das entspricht einer Dichte von etwa 0.65 g/cm^3 – elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, die denen einfacher Metalle entsprechen. Wasserstoff (bzw. Deuterium) ist bei diesen Temperaturen weder Kristall, noch kann eine eindeutige Zuordnung zu Metall oder Isolator stattfinden. Dennoch sind diese Messungen Nachweis eines NMÜ im Sinne eines Isolator-Metall-Übergangs bei $T > 0$.

Die theoretische Diskussion um Nichtmetall-Metall-Übergänge und ihre Ursachen ist im Vergleich zu den experimentellen Nachweisen schon sehr alt.³ Bereits die Arbeiten von Goldhamer [Goldhamer 11] und Herzfeld [Herzfeld 27] lieferten, ausgehend von Clausius-Mosotti'schen Zusammenhang zwischen atomarer Polarisierbarkeit und dielektrischer Funktion, erste Hinweise und Kriterien für Nichtmetall-Metall-Übergänge in Dielektrika: Mit steigender Teilchendichte n bewirken die Vielteilchenwechselwirkungen eine Änderung der atomaren Polarisierbarkeit α_0 um einen Faktor $[1 - (4\pi/3)n\alpha_0]^{-1}$. Bei einer

³Siehe dazu z. B. die Reviews [Mott 90] oder [Edwards 95].

gewissen Grenzdichte, gegeben durch das Herzfeld-Kriterium

$$\frac{4\pi}{3}n\alpha_0 = 1, \quad (2.26)$$

divergiert formal die resultierende Polarisierbarkeit.⁴ Dies wird mit dem Freisetzen der gebundenen Valenzelektronen erklärt.

Die steigende Teilchendichte und damit ein verkleinertes Volumen pro Teilchen ist auch bei Mott [Mott 49, Mott 90] die Ursache für einen NMÜ bei $T = 0$: Der (nicht)metallische Zustand eines Kristalls aus wasserstoffähnlichen Atomen mit Radius a_H hängt in diesem Modell vom Gitterabstand ab. Die Elektronen sind im isolierenden Zustand durch das abgeschirmte Coulomb-Potential (2.8) mit Thomas-Fermi-Abschirmradius an das einfach geladene Ion gebunden. Das Verkleinern des Gitterabstands und das damit verbundene Erhöhen der Elektronendichte n_e führt zu einem Absenken des Abschirmradius. Ab einer bestimmten Dichte $n_e = n$ kann das Potential der Ionen die Elektronen nicht mehr an einen bestimmten Gitterplatz binden: Es entsteht ein System frei beweglicher Elektronen, die typisch sind für Metalle. Der *Mott-Übergang* vom nichtleitenden zum leitenden Zustand des Kristalls, gekennzeichnet durch das Aufbrechen der Bindungszustände der Elektronen, ist diskontinuierlich. Die Grenzdichte ergibt sich nach [Mott 90] aus

$$n^{1/3}a_H = 0.2. \quad (2.27)$$

Weitere Standardmodelle, die die Lokalisierung von Elektronen, und damit den Übergang eines Systems vom Metall zum Isolator erklären, sind:

- die Wignerkristallisation [Wigner 38]: bei $T = 0$ wird die Dichte eines metallischen Kristalls verkleinert. Die Elektronen bilden aufgrund der herrschenden Coulomb-Felder feste Strukturen.
- das Anderson-Modell [Anderson 58]: Durch Unordnungseffekte im Kristall bei $T \gtrsim 0$ wird die Bandstruktur der gebundenen Zustände modifiziert. Festzulegende Mobilitätskanten unterscheiden zwischen lokalisierten und freien Elektronen.
- der Mott-Hubbard-Übergang [Hubbard 64, Mott 90]: Bei $T = 0$ führt die Wechselwirkung zweier Elektronen an *einem* Gitterplatz zur Bandaufspaltung. Der dichteabhängige energetische Abstand beider Bänder (*Gap*) führt auf dichteabhängige isolierende, halbleitende oder metallische Zustände.

Alle diese Modelle gelten, wenn nicht bei $T = 0$, so doch zumindest bei $T \approx 0$. Sie sind deshalb nicht ohne weiteres auf Wasserstoff bei $T \approx 2500$ K übertragbar. Dennoch bauen Modelle, die den experimentell gefundenen NMÜ in Wasserstoff erklären, teilweise auf diese Überlegungen zu Nichtmetall-Metall-Übergängen auf. So kann der oben beschriebene Mott-Übergang auch so interpretiert werden: Der energetische Abstand E_{gap} zwischen

⁴Dieser Prozess wird auch *Polarisationskatastrophe* genannt

Valenz- und Leitungsband – das entspricht der Bindungsenergie der Elektronen – wird in einem Kristall bei $T = 0$ mit zunehmender Dichte kleiner. Bei $E_{\text{gap}} = 0$ wird das Leitungsband besetzt und damit der typische Zustand eines Metalls erreicht. Dieses Konzept des *band gap closure* ist aus der Festkörpertheorie gut bekannt und gilt dort auch für Temperaturen $T \neq 0$.

Der Mott-Übergang kann aber auch auf ungeordnete Systeme übertragen werden: Dazu muss der konstante Abstand der Teilchen durch einen mittleren Abstand ersetzt werden, der z. B. durch den Wigner-Seitz-Radius (2.2) gegeben ist. Auch die Abschirmlänge ist nicht mehr die Thomas-Fermi-Abschirmlänge, sondern muss z. B. mit (2.13) berechnet werden. Der Mott-Übergang ist in diesem Fall so zu verstehen, dass mit zunehmender Dichte die Bindungsenergie der Elektronen gegen null tendiert und dadurch eine erhöhte Ionisation auftritt (*Druckionisation*).

Auch die Erklärung des NMÜ in Wasserstoff innerhalb der *Perkolationstheorie* [Likalter 98] baut auf den oben beschriebenen Mott-Übergang auf. Der Unterschied ist, dass das Konzept des Aufhebens der Coulomb-Anziehung nicht mehr räumlich homogen betrachtet wird, sondern die Wasserstoffatome und -moleküle Ketten bilden, entlang derer die Elektronen frei beweglich sind.

In dieser Arbeit wird die Druckionisation als Erklärung des Nichtmetall-Metall-Übergangs in Wasserstoff näher betrachtet (Kapitel 8.2). Neben dem Aufbrechen von Bindungszuständen der Elektronen haben Quanten-Molekulardynamik-Simulationen aber auch gezeigt, dass in Wasserstoff, wie er in den Experimenten von Weir *et al.* erzeugt wurde, starke Ladungsfluktuationen auftreten können. So suchen sich z. B. die Atome der Moleküle innerhalb weniger Schwingungsperioden neue Bindungspartner [Lenosky 97]. Elektronen, die auf kurzen Zeitskalen Zustände in der Nähe der Fermienergie besetzen, können unter Bildung von H^- -Ionen von einem Atom zum nächsten hüpfen. Bei einem vorhandenen äußeren elektrischen Feld kann dieses *hopping* gerichtet sein und damit einen zusätzlichen Stromfluss erzeugen. Auch für diesen Anteil zur elektrischen Leitfähigkeit wird in dieser Arbeit eine quantitative Abschätzung angegeben.

2.5 Zwischenbilanz

In diesem Kapitel sind grundlegende Begriffe geklärt worden, die Plasmeeigenschaften, den Transport und die Wechselwirkungen in einem Plasma sowie das Phänomen des Nichtmetall-Metall-Übergangs betreffen. Diese Begriffe werden im weiteren Verlauf der Arbeit immer wieder aufgegriffen und sind deshalb zum weiteren Verständnis wichtig.

Zum Verständnis dieser Arbeit gehört aber auch ein Einblick in die experimentellen Methoden, mit denen Transporteigenschaften in Plasmen untersucht werden. Dazu dient das nächste Kapitel.

Kapitel 3

Transporteigenschaften im Experiment

Sollen Transporteigenschaften eines Plasmas experimentell untersucht werden, fällt die Wahl relativ schnell auf die elektrische Leitfähigkeit, da Strom- und Spannungsmessung experimentelle Standardtechniken sind. So verwundert es nicht, dass in einem der ersten Experimente [Ivanov 76], in denen der Einfluss der Nichtidealität eines Plasmas auf dessen Transporteigenschaften untersucht wurde, die elektrische Leitfähigkeit die gemessene Größe war.

Edelgase galten bereits damals als gute Kandidaten, um nichtideale Plasmen zu erzeugen: Sie bilden keine Moleküle, die die Auswertung des Experiments hinsichtlich des Einflusses der Nichtidealität im Vergleich zur Spitzer-Theorie [Spitzer 53] erschweren können. Insbesondere für Xenon war außerdem zu erwarten, dass wegen der relativ niedrigen Ionisationsenergie eine hohe Elektronendichte während des Experiments erzeugt werden konnte.

Zur Erzeugung nichtidealer Plasmen durch Ionisation ist es notwendig, ausreichend Energie bereitzustellen. Ivanov *et al.* nutzten dazu eine dynamische Methode, die heute zum Standard bei der Untersuchung von Zustandsgrößen und Transporteigenschaften nichtidealer Plasmen geworden ist: Die Erzeugung von Schockwellen im untersuchten Material. Diese Technik ist z. B. in den letzten Jahren benutzt worden, um, mit Ausnahme des radioaktiven Radon, die elektrischen Leitfähigkeit aller Edelgase zu messen: [Mintsev 79, Mintsev 80, Urlin 92, Mintsev 00, Shilkin 02] haben Xenon untersucht, [Gatilov 85, Popovich 90, Shilkin 02] Argon, [Glukhodedov 99] Krypton, und zu Helium gibt es Experimente von Mintsev, Ternovoi und Shilkin [Mintsev 97, Ternovoi 02, Shilkin 02, Mintsev 03]. Auch das Experiment zur elektrischen Leitfähigkeit von Wasserstoff und Deuterium [Weir 96] ist ein Schockwellenexperiment.

Eine Alternative, nichtideale Plasmen zu erzeugen, ist die Technik der schnellen Drahtverdampfung. Seit 1994 sind mit dieser Methode in erster Linie verschiedene Metallplasmen auf ihre elektrische Leitfähigkeit hin untersucht worden [DeSilva 94, Krisch 98,

DeSilva 99, Benage 99, Haun 01b, Saleem 01], aber auch Kohlenstoff [Haun 01b].

Diese beiden Techniken sind die derzeit wichtigsten Methoden, Plasmen im Nicht-idealitätsbereich zu erzeugen. Deshalb sollen sie in den beiden folgenden Kapiteln einschließlich der durchgeführten Untersuchungen zu Transporteigenschaften dichter Plasmen näher beleuchtet werden. Weitere Möglichkeiten, dichte Plasmen zu erzeugen, sind z. B. die magnetische Kompression [Dolotenko 97] oder das isochore Heizen von Material [Renaudin 02]. Diese Techniken spielen eine vergleichsweise untergeordnete Rolle bei dem in dieser Arbeit angestrebten Vergleich zwischen experimentellen Daten und der Kombination aus LRT und PIP-Modell. Sie werden deshalb hier nicht im Detail dargestellt.

3.1 Schockwellenexperimente

Bei Schockwellenexperimenten wird die zur Plasmaerzeugung benötigte Energie rein mechanisch in der Probe deponiert. Abbildung 3.1, eine schematische Darstellung des Schockwellenexperiments von Nellis *et al.* [Nellis 99], das auch dem in [Weir 96] dargestellten Experiment entspricht, verdeutlicht das Prinzip:

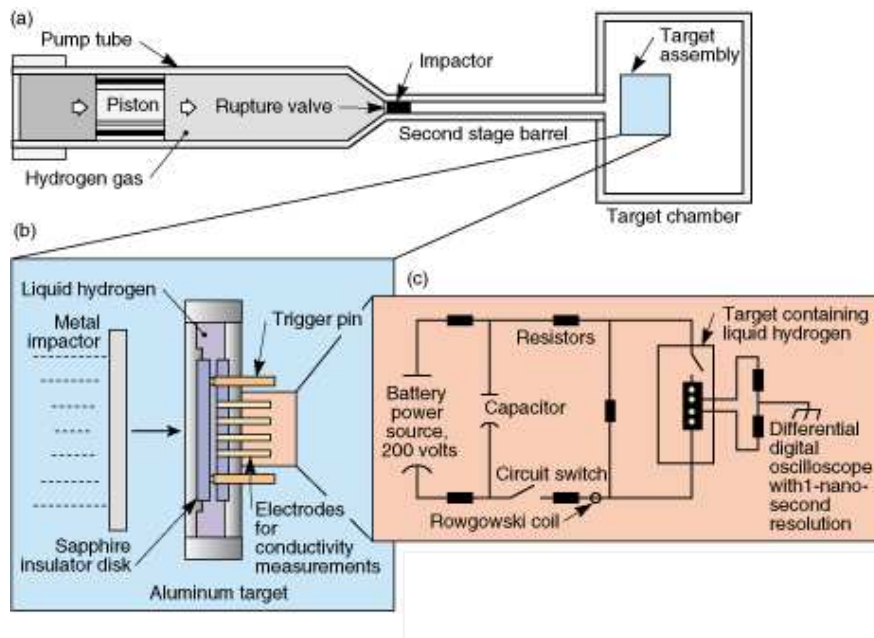


Abbildung 3.1: Aufbau des Schockwellenexperiments nach [Nellis 99]

Teilbild (a): Ein Kolben (*piston*) wird beschleunigt. Dieser beschleunigt seinerseits, hier mittels der Kompression von Wasserstoffgas, einen weiteren Kolben (*impactor*) auf etwa

8 km/s. Beim Auftreffen des Impactors auf dem Target (b), einer 0.5 mm dicke Probe flüssigen Wasserstoffs, wird in letzterem eine Schockwelle erzeugt. Die Triggerpins in (c) lösen die Messung aus, sobald die Schockwelle sie erreicht. Dadurch kann die Geschwindigkeit der Schockfront ermittelt werden. Gleichzeitig werden der Spannungsverlauf und mit der Rowgowski-Spule der Stromverlauf während des Experiments gemessen. Aus beiden Größen wird die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Eine gleichzeitige, zeitaufgelöste Messung der Intensität eines reflektierten Laserstrahls kann zur Bestimmung der Reflektivität des dichten Plasmas benutzt werden [Celliers 00].

Für die Bestimmung der Zustandsgrößen (Druck, Dichte, Temperatur etc.) wird bei allen Schockwellenexperimenten die Geschwindigkeit der Schockfront als zentrale gemessene Größe benutzt. Dazu wird ausgenutzt, dass in *single-shock*-Experimenten mit bekanntem Ausgangszustand die Zustandsgrößen der Hugoniot-Kurve folgen, die bestimmt ist durch die Gleichung

$$U - U_0 = \frac{1}{2}(p + p_0)(V_0 - V). \quad (3.1)$$

Diese Gleichung mit den Größen innere Energie U , Druck p und Volumen V – der Index 0 kennzeichnet jeweils den Ausgangszustand – spiegelt die Erhaltungssätze für Energie, Impuls und Masse während eines solchen Experiments wieder. Die Hugoniot-Kurve zeigt deshalb alle möglichen Endzustände eines *single-shock*-Experiments mit festgelegtem Anfangszustand. Eine gemessene Geschwindigkeit der Schockfront gehört zu einem Punkt auf der Hugoniot. Mit Hilfe einer theoretischen Zustandsgleichung lässt sich deshalb z. B. die Dichte bestimmen, die zu einer bestimmten elektrischen Leitfähigkeit an einem Zeitpunkt t gehört.

Die Methode, die Geschwindigkeit der Schockfront über elektrische Kontakte zu bestimmen, ist schon in [Ivanov 76] benutzt worden. Sie kann aber auch, wie in [Da Silva 97], optisch ermittelt werden. In jedem Fall ist ihre Bestimmung auf weniger als 1.5% [Ivanov 76] möglich. Der kritische Punkt bei der Bestimmung der Dichte in diesen Experimenten ist die benutzte Zustandsgleichung. Das gilt ebenso für die Temperatur, wenn sie denn, wie in [Ivanov 76], ebenfalls über die Zustandsgleichung bestimmt wird. Bei den Schockwellenexperimenten wird aber in der Regel aus einem aufgenommenen optischen Spektrum über einen Fit an das Planck'sche Strahlungsgesetz (Planck-Fit) die Temperatur bestimmt. Diese Technik bestimmt die Temperatur im Inneren des Plasmas, solange das untersuchte Medium optisch dünn ist. Im hochkomprimierten Material, und insbesondere, wenn die Verdichtung des Plasmas durch die Reflexion der Schockwelle an geeigneten Fenstern noch intensiviert wird, ist dies nicht mehr der Fall. Dann muss davon ausgegangen werden, dass das Plasma eine homogene Temperaturverteilung aufweist, um von den Spektralaufnahmen auf die innere Temperatur zu schließen.

Konsequenzen für den Vergleich mit theoretischen Daten

Die Dichte wird in den Schockwellenexperimenten über das Ansetzen von Zustandsgleichungen aus der Geschwindigkeit der Schockfront bestimmt. Diese Methode liefert gute Ergebnisse für nahezu ideale Plasmen, da alle Zustandsgleichungen in diesem Fall die anerkannte Debye-Hückel-Theorie reproduzieren. Mit zunehmender Nichtidealität liefern verschiedene Zustandsgleichungen verschiedene Ergebnisse für die Dichte des untersuchten Plasmas. Es wäre deshalb sinnvoll, für einen Vergleich von Theorie und Experiment auf die direkt gemessenen Daten zurückzugreifen – in diesem Fall also auf die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Geschwindigkeit der Schockfront. Die dazu nötigen Hugoniot-Rechnungen stehen noch aus, da sich in dieser Arbeit auf die Berechnung der Zusammensetzung eines Plasmas und weniger auf die Zustandsgrößen konzentriert wurde. Der Vergleich, der hier zwischen Experiment und Theorie angestrebt wird (Kapitel 6.1.2), wird sich deshalb auf die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Dichte beziehen. Aufgrund der angestellten Betrachtungen über die Dichtebestimmung sollten die Daten der Schockwellenexperimente bei kleinen Dichte sehr gut reproduzierbar sein. Im Fall stark nichtidealer Plasmen ist eine genaue Übereinstimmung mit den gemessenen Daten nicht zu erwarten. Trends, die die Experimente für die elektrische Leitfähigkeit bei diesen Dichte aufzeigen, sollten hingegen weitgehend unabhängig von der benutzten Zustandsgleichung sein. Der Verlauf der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Dichte sollte deshalb reproduziert werden.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung spielt bei großen Dichten eine untergeordnete Rolle, da die elektrische Leitfähigkeit im Hochdichtegrenzfall temperaturunabhängig wird. Das gilt nicht für nahezu ideale Plasmen. Die hier benutzten Methoden der Temperaturmessung sind nicht gut genug, um weiterhin die Forderung nach sehr guter Reproduktion der experimentellen Daten aufrecht erhalten zu können. Es gilt deshalb für den gesamten Dichtebereich, dass von den Experimenten vorgegebene Trends im Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von der in dieser Arbeit dargestellten Theorie reproduziert werden. Eine genaue Übereinstimmung ist dagegen nicht zu erwarten.

3.2 Schnelle Drahtverdampfung

Eine Methode, die sich als besonders erfolgreich bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit dichter Metallplasmen herausgestellt hat, ist die der “schnellen Drahtverdampfung“. Dabei wird über einen zwischen zwei Elektroden gespannten Metalldraht von etwa 200 μm Durchmesser eine Kapazität entladen. Die Ströme erreichen Werte von einigen 10 kA bis zu 200 kA kommt. Das genügt, um diesen Draht innerhalb von einigen hundert Nanosekunden unter Bildung eines Plasmas verdampfen zu lassen - daher der Name. Um die Expansion aufzuhalten und ein möglichst homogenes Plasma zu erzeugen, befindet sich um den Draht eine Ummantelung. Diese besteht z. B. bei Benage *et al.* [Benage 99], des-

sen experimenteller Aufbau im Bild 3.2 dargestellt ist, aus Bleiglas und Kunststoff. Andere Gruppen benutzen Glas (Krisch und Kunze [Krisch 98], Haun *et al.* [Haun 01b, Haun 01a], Saleem *et al.* [Saleem 01]) oder Wasser (DeSilva und Katsouros [DeSilva 98, DeSilva 99]).

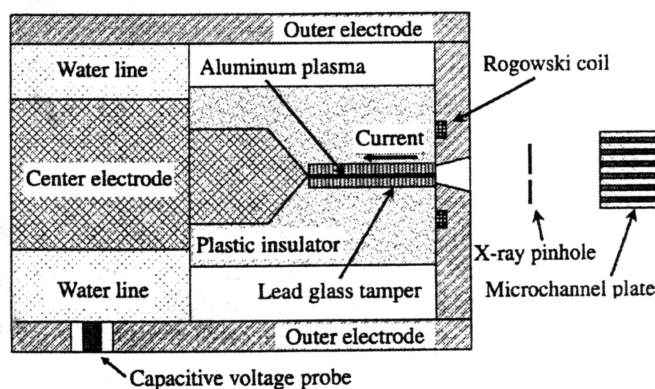


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau des Drahtverdampfungsversuchs von Benage *et al.* [Benage 99]

Die elektrische Leitfähigkeit wird aus der Messung von Strom und Spannung während der Entladung bestimmt. Für Aussagen zu ihrer Abhängigkeit vom erzeugten Plasma müssen zusätzlich noch dessen Zustandsgrößen ermittelt werden - also Dichte, Temperatur, Druck etc. Hier zeigen sich die Vor- und Nachteile der verschiedenen Materialien, die für die Ummantelung benutzt wurden: Die Verwendung durchsichtiger Materialien wie Wasser oder Glas gestattet die Ermittlung der Dichte des Plasmas auf etwa 1% genau [Haun 01a], weil der Radius der Plasmasäule direkt über fotografische Aufnahmen gemessen werden kann. Dafür sind diese Experimente auf Temperaturen bis zu 30000 K beschränkt. Benage erreicht durch die Kunststoff-Ummantelung Temperaturen bis zu knapp 300000 K, misst dafür aber den Radius der Plasmasäule über die Emission von Röntgenstrahlung am Rand, was zu Fehlern bis zu 10% in der Dichtebestimmung führen kann [Benage 00].

Der Druck kann mit ähnlichen Genauigkeiten abgeschätzt werden, spielt aber für den in dieser Arbeit angestrebten Vergleich keine Rolle – im Gegensatz zur Temperatur, deren Bestimmung eine der größten Herausforderungen dieser Experimente ist. Bei den durchsichtigen Ummantelungen gibt es die Möglichkeit, aus Spektraaufnahmen die Temperatur zu bestimmen. Diese Methode wurde von Krisch und Kunze [Krisch 98] sowie Haun *et al.* [Haun 01b, Haun 01a] verfolgt. Ähnlich wie bei den im vorherigen Kapitel betrachteten Gasen handelt es sich bei dem Metallplasma in den Kapillaren um ein optisch dickes Plasma. Das aufgenommene Spektrum gibt deshalb das spektrale Profil der Oberfläche wieder. Die daraus über Fits an eine entsprechende Planck-Kurve gewonnene Temperatur ist nur bei Homogenität die Temperatur im Inneren der Plasmasäule. Aus diesem Grund bestimm-

ten DeSilva und Katsouros [DeSilva 99] sowie Benage *et al.* [Benage 99] die Temperatur über festgelegte Zustandsgleichungen wie SESAME [Kerley 83], in die die vorher gemessenen bzw. abgeschätzten Größen Dichte, Druck und Energieeintrag durch die elektrische Entladung¹ eingehen. Bei beiden Methoden ist es schwierig, Fehlergrenzen für die Temperatur anzugeben: Bei der einen stellt sich die Frage nach der Temperaturverteilung innerhalb der Plasmasäule, bei der anderen ist wiederum die benutzte Zustandsgleichung der kritische Punkt. Insgesamt ist die Temperatur auf höchstens (25-30)% genau bestimmbar [Haun 00, Benage 00], was sehr viel mehr ist als der Fehler in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit von (10-15)%.

Konsequenzen für den Vergleich

Die Dichte ist bei der Plasmaerzeugung durch schnelle Drahtverdampfung sehr gut bestimmbar. Dagegen treten bei den Temperaturen große Fehler auf. Da die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Dichte immer weniger von der Temperatur abhängt, sollten Daten in der Nähe der Festkörperdichte theoretisch gut reproduzierbar sein. Für den Bereich kleiner Dichten, in dem die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Plasmen deutlich hervortritt, sollten zumindest die Trends, die die experimentellen Daten vorgeben, reproduziert werden können.

3.3 Zwischenbilanz

Um einen Einblick in die Zuverlässigkeit experimenteller Daten zu Transporteigenschaften von Plasmen zu erhalten, sind in diesem Kapitel die zwei wichtigsten experimentellen Techniken vorgestellt worden: Die Methode der Schockwellenexperimente, mit deren Hilfe Edelgase und Wasserstoff untersucht wurden, und die Methode der schnellen Drahtverdampfung, die für verschiedene Metalle Daten für die elektrische Leitfähigkeit lieferte.

Beide Techniken liefern Daten hoher Genauigkeit für die elektrische Leitfähigkeit. Außerdem wird bei beiden Methoden wenigstens eine Größe direkt gemessen, die mit dem Zustand des betrachteten Systems direkt verbunden ist. Alle anderen Zustandsgrößen werden über Zustandsgleichungen bestimmt.

In dieser Arbeit wurde sich weniger auf die Zustandsgleichung, die das PIP-Modell liefert, als vielmehr auf die sich daraus ergebene Zusammensetzung konzentriert (siehe im Folgenden Kapitel 5). Die Methode der schnellen Drahtverdampfung hat deshalb einen weiteren Vorteil: Eine sehr genaue Dichtebestimmung.

Die in diesem Kapitel gezogenen Konsequenzen sind, dass die Kombination aus PIP-Modell und LRT prinzipiell den Verlauf reproduzieren sollte, den die experimentellen Daten für die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dichte zeigen. Für sehr kleine Dichten sollte eine gute Reproduktion der Daten aus den Schockwellenexperimenten

¹Spannung mal Stromstärke minus abgeschätzter Verluste

möglich sein, ebenso wie die Daten der Drahtverdampfungsexperimente Standard sind für die berechnete elektrische Leitfähigkeit bei hohen Dichten.

Bevor die entsprechenden Vergleiche durchgeführt werden, werden in den folgenden Kapiteln sowohl die Lineare Response Theorie als auch das Modell des partiell ionisierten Plasmas vorgestellt.

Kapitel 4

Lineare Response Theorie

Um Transporteigenschaften eines makroskopischen Systems zu bestimmen, ist es schlecht möglich, jedes einzelne Teilchen dieses Systems unter dem Einfluss einer Störung zu beobachten – es handelt sich immerhin um eine Anzahl in der Größenordnung 10^{23} . Einen theoretischen Zugang zu Größen wie elektrischer Leitfähigkeit oder Wärmeleitfähigkeit erhält man deshalb nur durch statistische Überlegungen. Ergebnis sind Verteilungsfunktionen, die angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine zu beobachtende Größe theoretisch gemessen wird.¹

4.1 Ansätze der kinetischen Theorie

Die interessierenden Größen eines Systems hängen tatsächlich nur von den Zuständen der einzelnen Teilchen ab. Definiert man, wie in der kinetischen Theorie, eine Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, die beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein Teilchen zu einem Zeitpunkt t an einem Ort \mathbf{r} mit dem Impuls \mathbf{p} befindet, so muss das Integral über diese Verteilung zunächst die Anzahl der vorhandenen Teilchen $N(t)$ ergeben

$$N(t) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (4.1)$$

Die Mittelwerte weiterer interessierender Observablen sind gegeben durch

$$\overline{A(t)} = \frac{1}{N(t)} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (4.2)$$

bzw. in lokaler Schreibweise

$$\overline{A(\mathbf{r}, t)} = \frac{1}{n(t)} \int d\mathbf{p} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad (4.3)$$

¹Zur statistischen Physik siehe z. B. [Nolting 98].

mit der lokalen Dichte

$$n(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t). \quad (4.4)$$

Durch die Zusammenhänge (4.2) bzw. (4.3) genügt es, sich mit der Änderung der Verteilungsfunktion $\frac{df}{dt}$ unter dem Einfluss einer Störung zu beschäftigen, um die Reaktion des Systems auf diese Störung zu ermitteln. Das führt letztlich auf die Boltzmann-Gleichung, die ein Gleichgewicht zwischen der Drift der Teilchen in Folge der Störung und den (so vorhandenen) nachfolgenden Stoßprozessen beschreibt:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = I_{\text{coll}}. \quad (4.5)$$

\mathbf{F} ist dabei die auf die Teilchen der Masse m wirkende Kraft infolge der Störung. Der Ansatz für den Stoßterm I_{coll} , bei dem gewöhnlich nur binäre Stöße betrachtet werden, führt auf verschiedene Zugänge zu den Transporteigenschaften. Beispiele sind die Vlassov-Gleichung mit $I_{\text{coll}} = 0$, bei der ein stoßfreies System betrachtet wird, oder der Relaxationszeitansatz $I_{\text{coll}} = -\frac{f-f_0}{\tau}$, siehe z. B. [Lee 84].

Das Analogon zu der Verteilungsfunktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ aus der klassischen Statistik ist in der Quantenstatistik die Wigner-Funktion. Sie ergibt sich aus der Einführung eines statistischen Operators $\rho(t)$. Er enthält, wie schon die Verteilungsfunktion f , alle wesentlichen Informationen über die mit einer Wahrscheinlichkeit ω_i auftretende Mikrozustände $|\Psi_i\rangle$

$$\rho = \sum_i \omega_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|, \quad \text{Tr}\{\rho\} = 1. \quad (4.6)$$

Der Mittelwert einer Observablen A ergibt sich in diesem Fall aus der Spurbildung über den statistischen Operator $\rho(t)$

$$\langle A \rangle^t = \text{Tr}\{\rho(t)A\}. \quad (4.7)$$

Soll dieser allgemeine Ansatz benutzt werden, um Transporteigenschaften eines Systems zu ermitteln, muss $\rho(t)$ für ein System im Nichtgleichgewicht gelten. Die Konstruktion eines solchen *nonequilibrium statistical operator* (NESO) ist über störungstheoretische Ansätze möglich. Dabei ist insbesondere die *Lineare Response Theorie* (LRT) recht erfolgreich angewendet worden, wie zum Beispiel in [Kubo 57, Zubarev 74, Höhne 84, Röpke 88, Reinholz 95, Redmer 97] gezeigt wird. Schon anhand der Namensliste ist erkennbar, dass die Anwendung und Entwicklung der Linearen Response Theorie in der Formulierung von Zubarev in Rostock eine sehr lange Tradition hat, die in dieser Arbeit fortgesetzt wird. Die folgenden Kapitel beschreiben deshalb grundlegende Schritte zur Gewinnung von Transporteigenschaften innerhalb der LRT und wie sich diese Ergebnisse im Vergleich zu anderen Theorien verhalten. Eine sehr ausführliche Beschreibung der LRT in der Formulierung nach Zubarev mit diversen Anwendungen findet sich in [Zubarev 96].

4.2 Die Konstruktion eines NESO

Ist ein System im Gleichgewicht, ist der statistische Operator ρ gegeben durch

$$\rho = \rho_0 = \frac{1}{Z_0} \exp \left\{ -\beta (H_S - \sum_k \mu_k N_k) \right\} \quad (4.8)$$

mit dem Hamilton-Operator des Systems H_S und der Zustandssumme $Z_0 = \text{Tr}\{\exp[-\beta(H_S - \sum_k \mu_k N_k)]\}$. Der statistische Operator des Gleichgewichts (*equilibrium statistical operator*, ESO) ρ_0 erfüllt die Liouville-von Neumann-Gleichung, die Bewegungsgleichung für den statistischen Operator

$$\frac{d}{dt} \rho_0 = \frac{\partial}{\partial t} \rho_0 + \frac{i}{\hbar} [H_S, \rho_0] = 0 \quad (4.9)$$

bzw.

$$\frac{d}{dt} \rho_0 = \frac{\partial}{\partial t} \rho_0 + iL\rho_0 = 0 \quad (L: \text{Liouville-Operator}). \quad (4.10)$$

Die formale Lösung dieser Gleichung ist $\rho_0(t) = \exp[iL(t - t_0)]\rho_0(t_0)$.

Für den NESO gilt die reversible Form der Liouville-von Neumann-Gleichung (4.10) nicht, da der Prozess, der das System aus dem Gleichgewicht gebracht hat, irreversibel ist. Um dennoch eine analoge Bewegungsgleichung für den statistischen Operator zu erhalten, nutzt man eine generalisierte Form der Bogolyubov'schen *Bedingung der Abschwächung der Anfangskorrelationen*

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} e^{it_0 L} [\rho_{\text{rel}}(t) - \rho(t)] = 0 \quad (4.11)$$

Sie sagt aus, dass der NESO $\rho(t)$ zur weit zurückliegenden Anfangszeit t_0 gegen einen relevanten Anteil $\rho_{\text{rel}}(t_0)$ tendiert.² Die Brechung der Zeitspiegelungssymmetrie, die für die Irreversibilität des Nichtgleichgewichtszustandes steht, wird in der Liouville-von Neumann-Gleichung dann durch einen Quellterm beschrieben [Zubarev 74]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + \frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] &= - \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon [\rho(t) - \rho_{\text{rel}}(t)] \\ \lim_{t_0 \rightarrow -\infty} U(t, t_0) \{ \rho(t_0) - \rho_{\text{rel}}(t_0) \} U^\dagger(t, t_0) &= 0. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die auftretenden Größen in Gleichung (4.12) sind neben dem NESO ein nun verändertes Hamiltonian $H = H_S + H_F$, bestehend aus System- und Feldanteil, und der Zeitentwicklungsoperator $U(t, t')$.

Mit Hilfe des Abel'schen Theorems

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^0 dt f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} f(t') \quad (4.13)$$

²Dieser Ansatz findet sich in ähnlicher Form bereits in [Kubo 57]. Dort wurde, ausgehend von der linearen Response des Systems auf ein kleines äußeres elektrisches Feld, als Ansatz für den NESO $\rho(t) = \rho_0(t) + \Delta\rho_0(t)$ mit $\Delta\rho_0(-\infty) = 0$ gewählt.

findet sich eine formale Lösung der Bewegungsgleichung (4.12):

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \rho_{\text{rel}}(t) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} U(t, t') \left\{ \frac{i}{\hbar} [H, \rho_{\text{rel}}(t')] + \frac{\partial}{\partial t'} \rho_{\text{rel}}(t') \right\} U^\dagger(t, t') \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t') &= H(t) U(t, t') ; \quad U(t, t) = 1. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Der NESO $\rho(t)$ ist damit auf den relevanten Anteil ρ_{rel} zurückgeführt, den es in einem nächsten Schritt zu spezifizieren gilt. Insbesondere hängt er aber auch von allen vorhergehenden Zeiten t' ab, was im Allgemeinen als Memory-Effekt interpretiert wird.

Ein möglicher Ansatz für den relevanten Anteil des NESO ist die Projektionsoperatortechnik nach [Zwanzig 60, Mori 65]

$$\begin{aligned} \rho_{\text{rel}}(t) &= \mathcal{P}\rho(t) \quad , \quad \rho_{\text{irrel}}(t) = (1 - \mathcal{P})\rho(t) \\ \Rightarrow \rho(t) &= \rho_{\text{rel}}(t) + \rho_{\text{irrel}}(t) \end{aligned} \quad (4.15)$$

mit einem zeitunabhängigen, linearen Projektionsoperator \mathcal{P} . Ein weiterer Ansatz, in dem ein verallgemeinertes Gibbs-Ensemble analog zum Gleichgewichtsfall benutzt wird [Robertson 66], führt auf

$$\begin{aligned} \rho_{\text{rel}}(t) &= \frac{1}{Z_{\text{rel}}(t)} \exp \left[- \sum_{\nu} \lambda_{\nu}(t) B_{\nu} \right] , \\ Z_{\text{rel}}(t) &= \text{Tr} \left\{ \exp \left[- \sum_{\nu} \lambda_{\nu}(t) B_{\nu} \right] \right\} . \end{aligned} \quad (4.16)$$

Die Lagrange-Parameter λ_{ν} sind durch Mittelwerte der relevanten Observablen $\langle B_{\nu} \rangle$ fixiert. Letztere beschreiben den Nichtgleichgewichtszustand des Systems. Aus Selbstkonsistenzgründen müssen sie aus dem relevanten Anteil des NESO berechenbar sein:

$$\langle B_{\nu} \rangle^t = \text{Tr} \{ \rho(t) B_{\nu} \} \equiv \text{Tr} \{ \rho_{\text{rel}}^t B_{\nu} \} = \langle B_{\nu} \rangle_{\text{rel}}^t . \quad (4.17)$$

Für die Zeitableitungen der relevanten Observablen, die Ausgangspunkt für die Ableitung quantenkinetischer Bilanzgleichungen sind, erhält man allgemein

$$\frac{d}{dt} \langle B_{\nu} \rangle^t = \text{Tr} \left\{ \rho(t) \frac{i}{\hbar} [H(t), B_{\nu}] \right\} \equiv \langle \dot{B}_{\nu} \rangle^t . \quad (4.18)$$

Die relevanten Observablen fungieren in der Berechnung des NESO als freie Parameter. Ihre Auswahl hängt von der Art des zu beschreibenden Nichtgleichgewichtszustandes ab.

”Es ist notwendig, unsere Intuition und Erfahrung zu gebrauchen, um die (relevanten) thermodynamischen Koordinaten auszuwählen, die das System adäquat beschreiben und die experimentellen Resultate reproduzieren. Diese thermodynamischen Koordinaten sind nicht nur durch den Hamiltonian bestimmt, sondern auch durch die Observablen, die durch das

4.3. DIE VERALLGEMEINERTE, LINEARISIERTE BOLTZMANN-GLEICHUNG 27

Experiment kontrolliert oder gemessen werden sollen. ... Im allgemeinen wird die Anzahl dieser Observablen sehr klein sein gegenüber der immensen Anzahl der mikroskopischen Koordinaten ($6N$) im System." [Robertson 66]

Zunächst lässt sich der Spezialfall des thermodynamischen Gleichgewichts mit $B_v = \{H_S, N\}$; $\lambda_v = \{\beta, \beta\mu\}$ (Gleichung (4.8)) reproduzieren. Die Kubo-Theorie [Kubo 57] ist deshalb in der LRT nach Zubarev enthalten. Die Wahl von $\{B_v\} = \{H_S, N, n_k\}$ mit $n_k = a_k^\dagger a_k$ führt den sehr allgemeinen Ansatz auf die kinetische Theorie zurück, womit eine Äquivalenz zwischen beiden Zugängen hergestellt werden kann. Der Satz $\{B_v\} = \{H_S, N, \mathbf{P}_n\}$ mit $\mathbf{P}_n = \sum_k \hbar \mathbf{k} (\beta E_k)^n a_k^\dagger a_k$ entspricht einer Entwicklung der Verteilungsfunktion der freien Elektronen nach Momenten des Energietransports und führt auf Kraft-Kraft-Korrelationsfunktionen. Und mit $\{B_v\} = \{h, n, \langle \mathbf{v}(r) \rangle\}$, $h = H/V$, $n = N/V$ kann man schließlich eine hydrodynamische Beschreibung eines Systems erreichen, in dem neben Energie- und Teilchendichte auch die lokale Geschwindigkeitsverteilung makroskopisch gesehen konstant ist.

4.3 Die verallgemeinerte, linearisierte Boltzmann-Gleichung

[Kubo 57] folgend, lassen sich Zeitentwicklungsoperator und NESO (4.16) nach

$$\begin{aligned} e^{(A+B)t} &= e^{At} \left(1 + \int_0^t d\tau e^{-A\tau} B e^{(A+B)\tau} \right) \\ &= e^{At} \left[1 + \int_0^t d\tau e^{-A\tau} B e^{A\tau} \left(1 + \int_0^\tau d\tau' e^{-A\tau'} B e^{(A+B)\tau'} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.19)$$

entwickeln. Bei kleinen Störungen B können alle nichtlinearen Terme vernachlässigt werden, also

$$e^{(A+B)t} = e^{At} \left(1 + \int_0^t d\tau e^{-A\tau} B e^{A\tau} \right). \quad (4.20)$$

Wählt man $\{\lambda_v B_v\} = \{-\beta H_S, \sum_c \beta \mu_c N_c, \lambda_n B_n\}$, wird aus Gleichung (4.16)

$$\begin{aligned} \rho_{\text{rel}}(t) &= \frac{1}{Z_{\text{rel}}(t)} \exp \left\{ -\beta H_S + \beta \sum_c \mu_c N_c + \sum_n \lambda_n B_n \right\} \\ &= \frac{1}{Z_{\text{rel}}(t)} \exp \left\{ -\beta (H - H_F) + \beta \sum_c \mu_c N_c + \sum_n \lambda_n B_n \right\}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} A &= -H + \sum_c \mu_c N_c \\ B &= H_F + \sum_n \lambda_n^* B_n; \quad \lambda_n^* = \lambda_n / \beta \end{aligned} \quad (4.22)$$

lässt sich ρ_{rel} nach (4.20) entwickeln. Unter der Bedingung zeitlich konstanter Störungen, die entsprechend konstante Mittelwerte der relevanten Observablen zur Folge haben,

$$\frac{d}{dt}\langle B_n \rangle^t = \langle \dot{B}_n \rangle^t = \text{Tr} \left\{ \rho(t) \frac{i}{\hbar} [H(t), B_n] \right\} = 0, \quad (4.23)$$

kann mit Hilfe des Heisenberg-Bildes und der imaginären Zeittechnik

$$\begin{aligned} A(t) &= \exp \{ iHt/\hbar \} A(0) \exp \{ -iHt/\hbar \}, \\ A(-i\hbar\tau) &= \exp \{ H\tau \} A \exp \{ -H\tau \} \end{aligned} \quad (4.24)$$

aus (4.23) die Gleichung

$$(B | \dot{B}_n) - \langle \dot{B}(\varepsilon) | \dot{B}_n \rangle = 0 \quad (4.25)$$

hergeleitet werden. Diese wird als eine verallgemeinerte, linearisierte Boltzmann-Gleichung interpretiert [Röpke 83, Höhne 84]. Sie korrespondiert mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem.³ Außerdem erkennt man in weniger kompakter Schreibweise ein inhomogenes Gleichungssystem für die Lagrange-Parameter λ_n . Die Korrelationsfunktionen in Gleichung (4.25) sind definiert sind über

$$\begin{aligned} (A|B) &= \int_0^\beta d\tau \text{Tr} \{ \rho_0 A(-i\hbar\tau) B \} \\ \langle A(\varepsilon) | B \rangle &= \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} (A(t) | B). \end{aligned} \quad (4.26)$$

Sie haben verschiedene Eigenschaften. Insbesondere gilt

$$\begin{aligned} (A|B) &= (B|A) \\ (A|\dot{B}) &= -(\dot{A}|B) \end{aligned} \quad (4.27)$$

Die Korrelationsfunktionen (4.26) sind Korrelationsfunktionen im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Konstruktion von ρ_{rel} und entsprechend die Angabe des NESO ist damit auf die Kenntnis des ESO, Gleichung (4.8) und die Angabe eines Satzes von relevanten Observablen zurückgeführt. Es lassen sich somit alle Nichtgleichgewichtseigenschaften bestimmen. Das soll im nächsten Kapitel am relativ einfachen Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt werden.

³Das Fluktuations-Dissipations-Theorem besagt, dass die (lineare) Reaktion eines Systems auf eine äußere Störung, die an die physikalische Größe A koppelt und damit dissipative Prozesse bezüglich einer Größe B hervorruft, mit Hilfe der Korrelationsfunktion der beiden fluktuierenden Größen A und B (bzw. deren Fouriertransformation) beschrieben werden kann.

4.4 Transporteigenschaften in LRT

4.4.1 Die Elektrische Leitfähigkeit

Das Szenario sei ähnlich wie in Kapitel 2.3: An ein System wird ein konstantes elektrisches Feld $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ angelegt, das einen gerichteten Strom elektrischer Ladung in z -Richtung bewirkt. Die elektrische Stromdichte \mathbf{j}_{el} folgt dem Ohm'schen Gesetz

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{j}_{\text{el}} \rangle &\equiv \boldsymbol{\sigma} \mathbf{E} \\ \langle j_{\text{el}} \rangle &\equiv \sigma E,\end{aligned}\tag{4.28}$$

wobei die Mittelung gemäß Gleichung (4.29) auszuführen ist

$$\langle \mathbf{j}_{\text{el}} \rangle = \text{Tr}\{\rho_{\text{rel}} \mathbf{j}_{\text{el}}\}.\tag{4.29}$$

Das hier betrachtete System sei ein nach außen elektrisch neutrales Plasma aus einer festen Anzahl freier Elektronen und schwerer Teilchen wie Ionen oder Atomen.⁴ Aufgrund der sehr viel höheren Masse der Ionen gegenüber den Elektronen werden im Wesentlichen letztere beschleunigt. Die Ionen können deshalb, ebenso wie die Neutralteilchen, als fest positioniert angenommen werden (adiabatische Näherung). Unter diesen Voraussetzungen tragen nur die Elektronen mit der Ladung e und den entsprechenden Positionen \mathbf{r}_i zum Feldanteil des Hamilton-Operators bei: $H_F = -\mathbf{E} \sum_i e \mathbf{r}_i = -e \mathbf{E} \mathbf{R}$. Die Größe \mathbf{R} ist der Schwerpunkt des Elektronensystems. Da die Dichte der freien Elektronen konstant sein soll, bestimmt die Dynamik des Schwerpunkts $\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \dot{\mathbf{R}} = \frac{1}{m_e} \mathbf{P}$ unter Einfluss des elektrischen Feldes die elektrische Stromdichte

$$\langle \mathbf{j}_{\text{el}} \rangle = \langle en_e \dot{\mathbf{R}} \rangle = \frac{e}{\Omega_0 m_e} \text{Tr}\{\rho_{\text{rel}} \mathbf{P}\}.\tag{4.30}$$

Das Einsetzen des relevanten Teils des statistischen Operators (4.21) in Gleichung (4.30) und erneutes Linearisieren nach (4.20) führt mit der Einteilung $A = -H_S + \sum_c \mu_c N_c$ und $B = k_B T \sum_n \lambda_n B_n = \sum_n \lambda_n^* B_n$ auf

$$\langle \mathbf{j}_{\text{el}} \rangle = \frac{e}{\Omega_0 m_e} \sum_n \lambda_n^* \langle B_n | \mathbf{P} \rangle.\tag{4.31}$$

Unbekannte Größen sind nun noch die modifizierten Lagrange-Parameter λ_n^* . Sie können aus der verallgemeinerten linearisierten Boltzmann-Gleichung (4.25) extrahiert werden: Durch Einsetzen von $B = H_F + \sum_n \lambda_n^* B_n$ mit $H_F = -e \mathbf{E} \mathbf{R} = -e E R_z$ erhält man unter Ausnutzung der Eigenschaften der Korrelationsfunktionen (4.27)

$$eE \{ \langle \dot{R}_z | B_m \rangle + \langle \dot{R}_z(\varepsilon) | \dot{B}_m \rangle \} = \sum_n \lambda_n^* \{ \langle B_n | \dot{B}_m \rangle + \langle \dot{B}_n(\varepsilon) | \dot{B}_m \rangle \}.\tag{4.32}$$

⁴In diesem Modell wird bereits davon ausgegangen, dass Atome, Ionen etc. als verschiedene Bindungszustände eindeutig definiert werden können. Inwiefern dieses *chemische Bild* gerechtfertigt ist, wird sich später zeigen.

Da der Schwerpunktimпуль $\mathbf{P} = \dot{\mathbf{P}}_0 = \dot{\mathbf{R}}$ parallel zum elektrischen Feld ist, gilt $P = P_0 = \frac{1}{m_e} \dot{R}_z$. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} N_{0m} &= \frac{1}{m_e} (P_0|B_m) = (B_m|P_0) = N_{m0}, \\ Q_{0m} &= N_{0m} + \frac{1}{m_e} \langle P_0(\epsilon)|\dot{B}_m \rangle, \\ D_{nm} &= (B_n|\dot{B}_m) + \langle \dot{B}_n(\epsilon)|\dot{B}_m \rangle \end{aligned} \quad (4.33)$$

wird das Gleichungssystem für die Lagrange-Parameter λ_n^* (4.32) zu

$$\begin{aligned} eEQ_{00} &= \lambda_0^* D_{00} + \lambda_1^* D_{10} + \dots + \lambda_L^* D_{L0} \\ eEQ_{01} &= \lambda_0^* D_{01} + \lambda_1^* D_{11} + \dots + \lambda_L^* D_{L1} \\ &\vdots \\ eEQ_{0L} &= \lambda_0^* D_{0L} + \lambda_1^* D_{1L} + \dots + \lambda_L^* D_{LL}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Cramer-Regel lässt sich dieses Gleichungssystem für einen finiten Satz von $\{B_n\}$ ($0 \leq n \leq L$) lösen. Beispiel:

$$\lambda_0^* = \frac{eE}{|D|} \begin{vmatrix} Q_{00} & D_{10} & \dots & D_{L0} \\ Q_{01} & D_{11} & \dots & D_{L1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ Q_{0L} & D_{1L} & \dots & D_{LL} \end{vmatrix}. \quad (4.34)$$

Der Ausdruck (4.31) für die elektrische Stromdichte bzw. der entsprechende Ausdruck

$$\langle j_{el} \rangle = \frac{e}{\Omega_0 m_e} \sum_n \lambda_n^* (B_n|P_0). \quad (4.35)$$

lässt sich interpretieren als Entwicklungssatz einer Determinante bzgl. der ersten Zeile. Außerdem gilt das Ohm'schen Gesetz (4.28):

$$\langle j_{el} \rangle = -\frac{e^2 E}{\Omega_0 m_e} \begin{vmatrix} 0 & N_{00} & N_{10} & \dots & N_{L0} \\ Q_{00} & D_{00} & D_{10} & \dots & D_{L0} \\ Q_{01} & D_{01} & D_{11} & \dots & D_{L1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ Q_{0L} & D_{0L} & D_{1L} & \dots & D_{LL} \end{vmatrix} |D|^{-1} \equiv \sigma E. \quad (4.36)$$

Die elektrische Leitfähigkeit und der mit ihr zusammenhängende Onsager'sche Transportkoeffizient L_{11} (2.20) sind damit durch Determinanten gegeben, deren Elemente noch auszuwertende Korrelationsfunktionen sind:

$$\sigma = e^2 L_{11} = -\frac{e^2}{\Omega_0 m_e} \begin{vmatrix} 0 & N_0 \\ Q_0 & D \end{vmatrix} |D|^{-1}. \quad (4.37)$$

4.4.2 Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft

Ähnlich, aber etwas aufwendiger als die elektrische Leitfähigkeit können auch die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft eines Plasmas in LRT berechnet werden. Dazu sei entsprechend dem Messverfahren der Wärmeleitfähigkeit, siehe Kapitel 2.3, neben dem elektrischen Feld ein im System vorhandener Temperaturgradient berücksichtigt. Er habe die gleiche Richtung wie das elektrische Feld. In den entscheidenden relevanten Teil des statistischen Operators (4.21) geht dieser ein via

$$\beta \left(H_s + \sum_c \mu_c N_c \right) = \int d\mathbf{r} \beta(\mathbf{r}) \left(h_s(\mathbf{r}) + \sum_c \mu_c n_c \right) \quad (4.38)$$

mit der lokalen Energiedichte $h_s(\mathbf{r})$, vgl. [Höhne 84]. Der effektive Wärmestrom pro Teilchen sei gegeben durch die transportierte Energie $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, vermindert um die Enthalpie pro Elektron h . Für den totalen Wärmestrom ergibt sich demnach

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j}_q \rangle &= \langle (E_k - h) n_e \mathbf{v} \rangle \\ &= \frac{1}{\Omega_0 m_e} \text{Tr} \{ k_B T \mathbf{P}_1 - h \mathbf{P}_0 \} \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\langle j_q \rangle = \frac{1}{\Omega_0 m_e} \text{Tr} \{ k_B T P_1 - h P_0 \} \quad (4.40)$$

Das Einsetzen des relevanten Operators (4.21) in Gleichung (4.40) und Linearisieren führt auf die Gleichung

$$\langle j_q \rangle = \frac{1}{\Omega_0 m_e} \sum_n \lambda_n^* (k_B T N_{1n} - h N_{0n}). \quad (4.41)$$

Entsprechend verändert sich das Gleichungssystem für die Festlegung der Lagrange-Parameter λ_n^* , welches sich aus der verallgemeinerte linearisierte Boltzmann-Gleichung (4.25) ergibt:

$$eE Q_{0m} - \frac{\nabla T}{T} (k_B T Q_{1m} - h Q_{0m}) = \sum_m \lambda_n^* D_{nm}. \quad (4.42)$$

Die Korrelationsfunktionen N_{1m} und Q_{1m} werden analog zu N_{0m} und Q_{0m} aus Gleichung (4.33) definiert:⁵

$$\begin{aligned} N_{1m} &= \frac{1}{m_e} (P_1 | B_m) = (B_m | P_1) = N_{m1} \\ Q_{1m} &= N_{1m} + \frac{1}{m_e} (P_1(\epsilon) | \dot{B}_m) \end{aligned} \quad (4.43)$$

⁵Man kann die Definitionen (4.33) und (4.43) sogar noch weiter verallgemeinern, wenn man günstige relevante Observablen benutzt, siehe Anhang C.1. Für die Berechnung der hier betrachteten Transporteigenschaften spielen diese Verallgemeinerungen aber keine Rolle.

Gleichung (4.41) lässt sich, analog zu Gleichung (4.31), als Entwicklung einer Determinante auffassen. Durch Vergleich mit der Beziehung der Wärmeleitfähigkeit zu den Onsager'schen Transportkoeffizienten (2.20)

$$\lambda = \frac{1}{T} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right), \quad (4.44)$$

siehe Gleichung (2.20), erhält man für letztere eine verallgemeinerte Determinantenschreibweise

$$L_{ik} = -\frac{1}{m_e \Omega_0} \frac{\hbar^{i+k-2}}{|D|} \begin{vmatrix} 0 & \frac{k-1}{\beta \hbar} N_1 - N_0 \\ \frac{i-1}{\beta \hbar} Q_1 - Q_0 & D \end{vmatrix}, \quad (4.45)$$

aus der sich nun neben der Wärmeleitfähigkeit λ gleichzeitig die Thermokraft κ entsprechend Gleichung (2.20) bestimmen lässt.

4.5 Auswertung der Korrelationsfunktionen

Zur Berechnung der Onsager'schen Transportkoeffizienten (4.45) ist es notwendig, die Korrelationsfunktionen N_{nm} , Q_{nm} und D_{nm} auszuwerten. Dazu müssen die relevanten Observablen festgelegt werden: Wählt man als Satz $\{B_n\}$ etwa Sonine-Polynome, führt Gleichung (4.37) zum bekannten Chapman-Enskog-Verfahren zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit [Chapman 39]; Hermite'sche Polynome ergeben die Grad-Methode [Grad 58]. Auch hier findet sich also wieder der Schluss zur kinetischen Theorie. Gleichzeitig verbunden mit der Wahl der $\{B_n\}$ ist auch die Konvergenz des Verfahrens, da die Matrizen in Gleichung (4.37) nicht für alle – unendlich viele – Korrelationsfunktionen ausgewertet werden können.

Eine weitere Variante zur Festlegung der relevanten Observablen ist eine Erweiterung der bereits eingeführten Impulse \mathbf{P}_0 und \mathbf{P}_1 auf *verallgemeinerte Impulse* \mathbf{P}_n

$$\{B_n\} \equiv \{\mathbf{P}_n\} = \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^n a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right\}. \quad (4.46)$$

Die Größen $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ und $a_{\mathbf{k}}$ sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen mit dem Impuls \mathbf{k} ($|\mathbf{k}| = k$) und der kinetischen Energie $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / (2m_e)$. Außerdem gilt weiterhin $\beta = (k_B T)^{-1}$. Diese Festlegung der relevanten Observablen entspricht einer Entwicklung der Verteilungsfunktion der Elektronen nach Momenten des Energietransports. Sie ist in diesem Fall besonders sinnvoll, weil die ersten beiden der verallgemeinerten Impulse \mathbf{P}_0 und \mathbf{P}_1 bereits mit dem elektrischen Strom bzw. dem idealen Wärmestrom zusammenhängen, siehe Gleichungen (4.30) und (4.39). Die zeitlichen Ableitungen der verallgemeinerten Impulse führen auf verallgemeinerte Kräfte $\mathbf{F}_n = \dot{\mathbf{P}}_n = \frac{i}{\hbar} [H_S, \mathbf{P}_n]$.

Der System-Hamiltonien ist gegeben durch

$$H_S = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{k}\mathbf{q}} V(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}}, \quad (4.47)$$

wobei die Zustände $|\mathbf{p}\rangle$ und $|\mathbf{k}\rangle$ Impuls, Spin und Teilchensorte enthalten. $V(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \mathbf{q})$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen den beteiligten Teilchen, zum Beispiel über das Coulomb-Potential bei Elektronen und Ionen. In der adiabatischen Näherung werden nur die Anteile der Elektronen berücksichtigt, so dass Gleichung (4.47) zu

$$\begin{aligned} H_S &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \sum_{c \neq e} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{k}\mathbf{q}} V_{ec}(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{k}\mathbf{q}} V_{ee}(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}} \end{aligned} \quad (4.48)$$

$$H_S = H^0 + \sum_{\mathbf{d}} H^{\text{ed}} \quad (4.49)$$

wird. Der Index c steht für die von den Elektronen verschiedenen Teilchen, die hier sehr viel schwerer als die Elektronen sind. Der Index d steht für die überhaupt vorhandenen Partikel. Die Zustände $|\mathbf{p}\rangle$ und $|\mathbf{k}\rangle$ enthalten in Gleichung (4.48) nicht mehr die Teilchensorte.

Die Aufteilung des Hamilton-Operators entsprechend (4.48) ergibt wegen $\hat{\mathbf{P}}_m = \frac{i}{\hbar} [H_S, \mathbf{P}_m]$ eine ähnliche Aufteilung der verallgemeinerten Kräfte

$$\mathbf{F}_n = \mathbf{F}_n^{\text{kin}} + \sum_{c \neq e} \mathbf{F}_n^{\text{ec}} + \mathbf{F}_n^{\text{ee}}, \quad (4.50)$$

wobei für den Anteil der kinetischen Energie der Elektronen $\mathbf{F}^{\text{kin}} = 0$ gilt (siehe Rechnung (C.12)). Die verbleibenden Anteile der verallgemeinerten Kräfte berechnen sich nach

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_n^{\text{ec}} &= i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} V_{ec}(q) \mathbf{p} (\beta E_{\mathbf{p}})^n (a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} - a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}) \\ &= i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{ec}(q) \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_n^{\text{ee}} &= i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{p}, \mathbf{q}} V_{ee}(q) \mathbf{p} (\beta E_{\mathbf{p}})^{\frac{n}{2}} (a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} - a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}) \\ &= i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{ee}(q) [\mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + \mathbf{K}_n(\mathbf{k}', -\mathbf{q})] a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$\text{mit } \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^n - (\mathbf{k} + \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^n. \quad (4.53)$$

Unter diesen Voraussetzungen können nun die Korrelationsfunktionen N_{nm} , Q_{nm} und D_{nm} aus Gleichung (4.33) berechnet werden. Für $N_{nm} = \frac{1}{m_e} \langle \mathbf{P}_n | \mathbf{P}_m \rangle$ ergibt sich mit Hilfe des

Wick'schen Theorems für die Auswertung der Spur

$$\begin{aligned}
N_{nm} &= \frac{1}{m_e} \int_0^\beta d\tau \text{Tr}\{\rho_0 \mathbf{P}_n(-i\hbar\tau) \mathbf{P}_m\} \\
&= \frac{1}{m_e} \beta \hbar^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 (\beta E_{\mathbf{k}_1})^n (\beta E_{\mathbf{k}_2})^m \text{Tr}\{\rho_0 a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2}\} \\
&= \frac{1}{m_e} \beta \hbar^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 (\beta E_{\mathbf{k}_1})^n (\beta E_{\mathbf{k}_2})^m f_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_2} + f_{\mathbf{k}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_2}) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}.
\end{aligned} \tag{4.54}$$

Mit dem Übergang zum Integral $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \int d^3k$ und der Auswertung der Verteilungsfunktionen erhält man schließlich

$$N_{nm} = N_e \frac{\Gamma(n+m+5/2)}{\Gamma(5/2)} \frac{F_{n+m+3/2}(\beta\mu)}{F_{1/2}(\beta\mu)} \tag{4.55}$$

mit der Elektronenteilchenzahl N_e , und Fermi-Integralen $F_x(y)$, siehe Rechnung (C.5). Diese Gleichung gilt für beliebige Entartung des Elektronensystems.

Der zweite Term der Korrelationsfunktionen $Q_{nm} = N_{nm} + \frac{1}{m_e} \langle \mathbf{P}_n(\boldsymbol{\varepsilon}) | \dot{\mathbf{P}}_m \rangle$ ist verbunden mit dem Debye-Onsager-Relaxationseffekt, der die Verringerung der Wirkung eines elektrischen Feldes auf Ladungen durch die Bildung asymmetrischer Elektronenwolken beschreibt [Onsager 27]. Dieser Effekt ist klein, in erster Born'scher Näherung verschwindet er sogar [Röpke 88, Esser 98], und wird deshalb vernachlässigt. Damit gilt $Q_{nm} = N_{nm}$, und somit auch für diese Korrelationsfunktion die Gleichung (4.55).

Mit Hilfe der gleichen Argumente wird auch der Relaxationsterm $(\mathbf{P}_n | \dot{\mathbf{P}}_m)$ bei der Berechnung der Korrelationsfunktionen D_{nm} vernachlässigt, sodass diese Matrizelemente nur noch durch die entsprechenden Kraft-Kraft-Korrelationsfunktion festgelegt werden: $D_{nm} = \langle \dot{\mathbf{P}}_n(\boldsymbol{\varepsilon}) | \dot{\mathbf{P}}_m \rangle = \langle \mathbf{F}_n(\boldsymbol{\varepsilon}) | \mathbf{F}_m \rangle$. Mit den allgemeinen Definitionen (4.26) ergibt sich so

$$D_{nm} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^\beta d\tau \text{Tr}\{\rho_0 \mathbf{F}_n(t - i\hbar\tau) \mathbf{F}_m\}. \tag{4.56}$$

Das Einsetzen der verallgemeinerten Kräfte $\mathbf{F}_n = \sum_c \mathbf{F}_n^{ec} + \mathbf{F}_n^{ee}$ führt aufgrund der Additivität zu Termen $\langle \mathbf{F}_n^{ec} | \mathbf{F}_m^{e'c'} \rangle$, $\langle \mathbf{F}_n^{e_1 e_2} | \mathbf{F}_m^{e_3 e_4} \rangle$ und $\langle \mathbf{F}_n^{e_1 c} | \mathbf{F}_m^{e_2 e_3} \rangle$. Auch die Kraft-Kraft-Korrelationen können also in entsprechende Anteile separiert werden. Angenehmerweise gilt für die gemischten Terme $\langle \mathbf{F}_n^{e_1 c} | \mathbf{F}_m^{e_2 e_3} \rangle = 0$ (siehe Rechnung (C.14)), sodass sich die Kraft-Kraft-Korrelationen zu

$$D_{nm} = \sum_c D_{nm}^{ec} + D_{nm}^{ee} + 2 \sum_{c \neq c'} D_{nm}^{ecc'} \tag{4.57}$$

$$\begin{aligned}
\text{mit } D_{nm}^{ec} &= \langle \mathbf{F}_n^{ec} | \mathbf{F}_m^{e'c} \rangle \\
D_{nm}^{ee} &= \langle \mathbf{F}_n^{e_1 e_2} | \mathbf{F}_m^{e_3 e_4} \rangle \\
D_{nm}^{ecc'} &= \langle \mathbf{F}_n^{ec} | \mathbf{F}_m^{e'c'} \rangle
\end{aligned}$$

ergeben.

Nach längerer Rechnung, siehe als Beispiel Kapitel C.3.2 für D_{nm}^{ec} , erhält man zunächst für die Kraft-Kraft-Korrelationen mit jeweils gleichen Teilchen

$$D_{nm}^{ec} = \pi\beta\hbar \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} q^2 |V_{\mathbf{q}}|^2 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) \quad (4.58)$$

$$\begin{aligned} \text{und } D_{nm}^{ec} &= \pi\beta\hbar \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{q}} |V_{\mathbf{q}}|^2 - \frac{1}{2} |V_{\mathbf{q}} V_{-\mathbf{q}}| \\ &\times \{ \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^n + \mathbf{p} (\beta E_{\mathbf{p}})^n - (\mathbf{p} - \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})^n - (\mathbf{k} + \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^n \} \\ &\times \{ \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^m + \mathbf{p} (\beta E_{\mathbf{p}})^m - (\mathbf{p} - \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})^m - (\mathbf{k} + \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^m \} \\ &\times f_{\mathbf{p}} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (1 - f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + E_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{p}}). \end{aligned} \quad (4.59)$$

Eine endgültige Auswertung der Gleichungen (4.58) und (4.59) ergibt sich mit der Einführung von Transportquerschnitten Q_T , die später noch näher betrachtet werden. Sie beschreiben die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron in Folge der Wechselwirkung $V_{\mathbf{q}}$ mit einem anderen Teilchen aus seiner durch das elektrische Feld vorgegebenen Bewegungsrichtung herausgelenkt wird. $V_{\mathbf{q}}$ entspricht der T-Matrix T_{ec} und ist in erster Born'scher Näherung das abgeschirmte Elektron-Teilchen-Potential V_{ec} , siehe Kapitel 2.2. Als Beispiel für eine entsprechende Auswertung der Korrelationsfunktionen sei hier die zu (C.16) führende Rechnung erwähnt. Letztlich verändern sich die Gleichungen (4.58) und (4.59) zu

$$\begin{aligned} D_{nm}^{ec} &= \frac{2\hbar}{3\pi^2} N_c \int_0^\infty dk k^3 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m+1} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) Q_T^{ec}(k) \\ D_{nm}^{ec} &= \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m_e}{\pi\beta}} n_e N_e \int_0^\infty dx x^3 R_{nm}(x) e^{-x} Q_T^{ec}(x) \end{aligned} \quad (4.60)$$

mit der Größe $x = \beta\hbar^2 k^2 / m_e$. Die $R_{nm}(x)$ sind Polynome, die sich zum Beispiel in [Reinholz 89] finden, und $f_{\mathbf{k}} = f_e(k)$ steht für die Verteilungsfunktion der Elektronen bei beliebiger Entartung – die Fermi-Verteilung.

Damit ist ein System, dass aus Elektronen und nur einer Sorte Ionen besteht, beschreibbar. Für den Fall, dass mehrere Ionensorten mit den Ladungen $1 \leq Z \leq Z_{\max}$ im Plasma vorkommen, können die Terme $D_{nm}^{ecc'}$ in eine Korrelationsfunktion D_{nm}^{ei} via $D_{nm}^{ei} = \sum_c D_{nm}^{ec} + 2 \sum_{c \neq c'} D_{nm}^{ecc'}$ integriert werden. D_{nm}^{ei} ergibt sich dann als eine gewichtete Mittelung der einzelnen Korrelationsfunktionen:

$$D_{nm}^{ei} = \left(\sum_{Z=1}^{Z_{\max}} \alpha_Z \sqrt{D_{nm}^{eZ}} \right)^2, \quad (4.61)$$

Die Wichtungsfaktoren α_Z sind die jeweiligen Anteile der einzelnen Ionensorten an der Gesamtzahl der schweren Teilchen: $\alpha_Z = N_Z / \sum_Z N_Z$.

4.6 Transportquerschnitte

Wird ein freies Elektron an einem anderen Teilchen gestreut, ändert es in der Regel seinen Impuls $\hbar\mathbf{k}$ mit $|\mathbf{k}| = k$. Insbesondere verändert sich die ursprüngliche Bewegungsrichtung um einen Winkel θ . Das hat zur Folge, dass der Transport, den dieses Teilchen verursacht, gestört wird. Transportquerschnitte sind also, neben der Anzahl der freien Elektronen, die entscheidende Größe, wenn es um die Festlegung von Transporteigenschaften geht.

Die Stärke der Streuung hängt mit der Wahrscheinlichkeit zusammen, mit der ein Teilchen in ein Raumelement $r^2 d\Omega$ gestreut wird.⁶ Aus diesem *differentiellen Streuquerschnitt* $\frac{d\zeta}{d\Omega}$ lässt sich der *Transportquerschnitt* Q_T berechnen:

$$Q_T(k) = \int d\Omega (1 - \cos^t \theta) \frac{d\zeta}{d\Omega}(k, \Omega). \quad (4.62)$$

Die differentiellen Streuquerschnitte werden dazu nach ihrer Wirkung auf den Transport gewichtet. Stöße, bei denen die Elektronen quasi ungestört weiterfliegen ($\theta = 0$), gehen in die Transportquerschnitte nicht ein. Die maximale Wirkung hat eine zur ursprünglichen Bewegungsrichtung senkrechte Streuung ($\theta = 90^\circ$). Für die Elektron-Elektron-Streuung ist wegen der gleichen Massen $t = 2$, für die Stöße der Elektronen an sehr viel schwereren Teilchen gilt $t = 1$.

Nach Berechnung der differentiellen Streuquerschnitte für eine Potentialstreuung mit radialsymmetrischem Potential ergeben sich letztlich für die Transportquerschnitte Q_T^{ec} (Streuung von Elektronen an schweren Teilchen) und Q_T^{ee} (Streuung zweier Elektronen) die Formeln

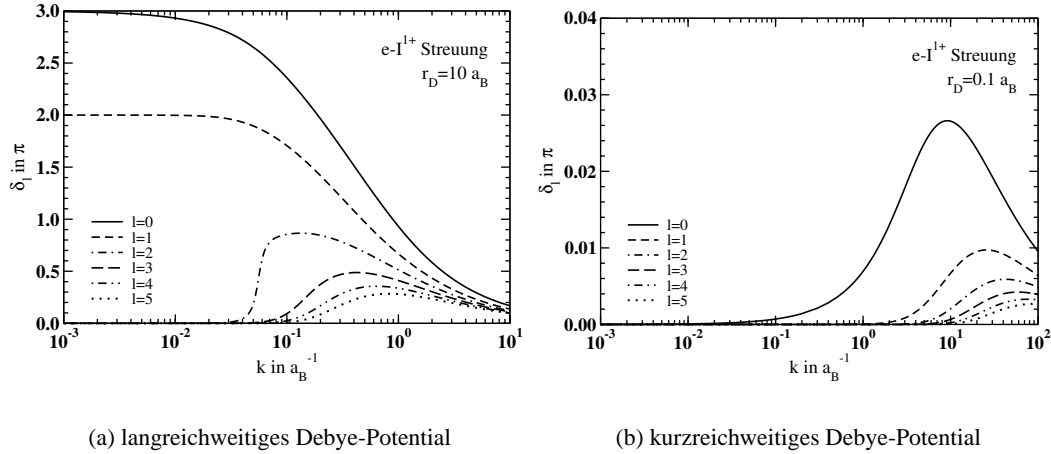
$$Q_T^{\text{ec}}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \sin^2(\delta_l^{\text{ec}} - \delta_{l+1}^{\text{ec}}), \quad (4.63)$$

$$Q_T^{\text{ee}}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(l+2)}{2l+3} \left(1 - \frac{(-1)^l}{2}\right) \sin^2(\delta_l^{\text{ee}} - \delta_{l+2}^{\text{ee}}). \quad (4.64)$$

Die Streuphasen δ_l , die die Phasenverschiebung der auslaufenden Welle gegenüber einer sich frei bewegenden Kugelwelle angeben, werden aus der Lösung der radialsymmetrischen Schrödinger-Gleichung ermittelt, siehe Ausführungen in Anhang D. Sie sind abhängig von der Nebenquantenzahl l .

Die in Abbildung 4.1 gezeigten Streuphasen sind das Ergebnis der T-Matrix-Rechnung bezüglich eines stark abgeschirmten Debye-Potentials ($r_D = 0.1 a_B$), bzw. eines relativ schwach abgeschirmten Debye-Potentials ($r_D = 10 a_B$) für die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem einfach geladenen Ion. In beiden Bildern zeigen die Streuphasen einen sehr systematischen Verlauf. Zunächst einmal sind sie alle positiv. Die Wellenfunktionen der gestreuten Elektronen laufen also einer freien Kugelwelle hinterher, was als zeitliche Verzögerung (Retardierung) durch die Streuung interpretiert werden kann. Die Phasenverschiebung

⁶Zu Streutheorie siehe z. B. [Joachain 79, Kopaleishvili 95].



(a) langreichweitiges Debye-Potential

(b) kurzreichweitiges Debye-Potential

Abbildung 4.1: Streuphasen für $e-I^+$ Streuung aus T-Matrix-Rechnung für verschiedene Reichweiten des Debye-Potentials.

nimmt zu großen Energien hin ab, ebenso wie δ_l mit zunehmendem l kleiner wird. Aus der Interpretation der Größe $\delta_l(k)/\pi$ als Anzahl zusätzlicher Zustände der Wellenfunktion des gestreuten Teilchens mit einem Impuls kleiner als k (siehe Anhang D) ergibt sich damit auch, dass das Energiespektrum der Wellenfunktion sich für große Energien und/oder hohe Nebenquantenzahlen nur wenig ändert.

Die normalerweise ohne große Änderungen verlaufenden Streuphasen können für $l > 0$ einen Sprung um ungerade Vielfache von π aufweisen, siehe Abbildung 4.1(a). Dieser findet innerhalb eines sehr engen Energiebereichs statt. Die Zustandsdichte weist entsprechend gegenüber der des freien Teilchens in diesem Energiebereich eine Spitze auf. Für das schwach abgeschirmte Potential mit $r_D = 10 a_B$ zeigt sich eine solche *Resonanz* bei der d- ($l = 2$)-Welle. Sie ist die Ursache für eine entsprechende Struktur im Transportquerschnitt, siehe Abbildung 4.2(a). Die Phasenverschiebungen bei $E = k = 0$ geben nach dem Levinson-Theorem die Anzahl möglicher Bindungszustände in Einheiten von π an. Im Fall der Wechselwirkung eines einfach geladenen Ions mit einem Elektron über ein Debye-Potential mit der Abschirmlänge $r_D = 10 a_B$ sind demnach $3s$ und $2p$ Zustände möglich, alle anderen werden nicht gebildet. Beim stark abgeschirmten Potential sind dagegen noch nicht einmal für den Grundzustand $l = 0$ Bindungszustände vorhanden. Das System muss sich entsprechend jenseits des Mott-Übergangs befinden.

Anstelle der vollständigen T-Matrix kann in erster Näherung für die Wechselwirkung das abgeschirmte Potential V_{ed} zwischen den betrachteten Teilchen verwendet werden

(Born'sche Näherung). Der differentielle Streuquerschnitt ist in diesem Fall

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}\right)^2 |V_{ed}(q)|^2 \quad (m^*: \text{reduzierte Masse}). \quad (4.65)$$

Für die Streuung der Elektronen an einem schweren Teilchen ergibt sich so in Born'scher Näherung ein Transportquerschnitt

$$Q_T^{ec} = \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{\pi}{k^4} \int_0^{2k} dq q^3 |V_{ec}(q)|^2. \quad (4.66)$$

Für den Fall des Debye-Potentials zwischen einem Elektron und einem Ion der Ladung Z kann Gleichung (4.66) vereinfacht werden:

$$Q_T^{eZ,BA}(k) = \left(\frac{Ze^2}{\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{\pi}{2k^4} \left[\ln(b+1) - \frac{b}{b+1} \right] \quad (4.67)$$

mit $b = \frac{4k^2}{\kappa^2} = 4k^2 r_D^2$.

Analog ergibt sich für die Elektron-Elektron-Streuung

$$Q_T^{ee,BA}(k) = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{\pi}{4k^4} \left[\left(1 + \frac{3}{b} - \frac{b+2}{b}\right) \ln(b+1) - 2.5 \right] \quad (4.68)$$

Diese Näherung gilt insbesondere bei hohen Energien der freien Elektronen, da dann das Potential als kleine Störung der Gesamtenergie angesehen werden kann. Entsprechend gilt es auch für den Fall schwacher, also zum Beispiel stark abgeschirmter Potentiale. Für die Beschreibung starker Stöße ist diese Näherung nicht geeignet.

Die Transportquerschnitte für die Wechselwirkung von Elektronen mit anderen Teilchen über ein abgeschirmtes Coulomb-Potential werden auf den ersten Blick von drei Größen beeinflusst: Ladung des wechselwirkenden Teilchens, Reichweite des Potentials und Energie des streuenden Elektrons. Je größer die Anziehung/Abstoßung aufgrund der Ladung ist, um so größer ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Auslenkung aus der ursprünglichen Elektronenbahn, und desto größer ist auch der Transportquerschnitt Q_T . Das Gleiche gilt für die Reichweite des Potentials: Ein Elektron, das an einem stark abgeschirmten Ion vorbeifliegt, wird weniger in seiner Flugbahn beeinflusst, als wenn das gleiche Ion weniger abgeschirmt wäre. Q_T steigt also mit der Reichweite des Potentials an. Und schließlich ist es für ein energiereiches Elektron unerheblich, ob sich in seiner Nähe eine andere Ladung befindet oder nicht. Der Transportquerschnitt wird also mit $k \rightarrow \infty$ gegen 0 gehen.

Durch die Berücksichtigung der Resonanzen, wie sie in der T-Matrix-Rechnung für die Streuphasen auftreten, treten Strukturen auf, die diesen prinzipiellen Verlauf entgegenstellen, siehe Abbildung 4.2(a). Für den Grenzfall, dass das Potential eine kleine Störung

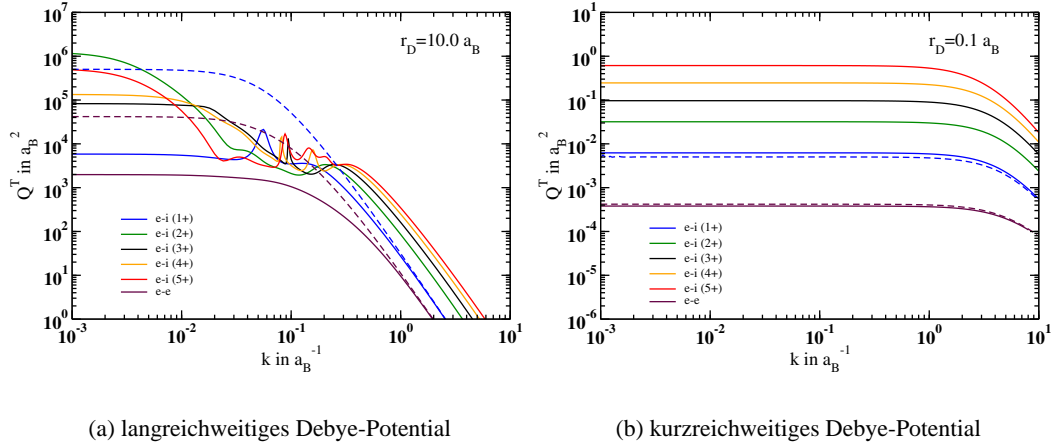


Abbildung 4.2: Transportquerschnitte Q_T für Streuung von Elektronen an verschiedenen geladenen Teilchen in T-Matrix-Näherung (—) und in Born'scher Approximation (---) für verschiedene Reichweiten des Debye-Potentials.

im Vergleich zur kinetischen Energie des Elektrons darstellt, also im Fall kurzreichweitiger Potentiale und/oder großer Wellenzahlen, geht die T-Matrix-Rechnung wieder in die Born'sche Näherung über, siehe Abbildung 4.2. Die Transportquerschnitte zeigen in diesen Grenzfällen das oben beschriebene, sehr systematische Verhalten.

4.7 Modellrechnungen und Grenzfälle

In den letzten Kapiteln wurde der Zugang zu Transporteigenschaften innerhalb der Linearen Response Theorie in der Formulierung von Zubarev vorgestellt. Es ist jedoch noch nichts zur Handhabbarkeit gesagt worden. Dies soll nun anhand von Modellrechnungen nachgeholt werden.

Zur Erinnerung: die Onsager'schen Transportkoeffizienten L_{ik} berechnen sich nach Gleichung (4.45) aus Determinanten. L_{11} ist so gegeben durch

$$L_{11} = -\frac{1}{\Omega_0 m_e |D|} \begin{vmatrix} 0 & N_{00} & N_{01} & \dots & N_{0L} \\ Q_{00} & D_{00} & D_{10} & \dots & D_{L0} \\ Q_{01} & D_{01} & D_{11} & \dots & D_{L1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ Q_{0L} & D_{0L} & D_{1L} & \dots & D_{LL} \end{vmatrix} \quad (4.69)$$

mit den Korrelationsfunktionen $N_{nm} = Q_{nm} = \frac{1}{m_e} \langle \mathbf{P}_n | \mathbf{P}_m \rangle$ und $D_{nm} = \langle \dot{\mathbf{P}}_n(\epsilon) | \dot{\mathbf{P}}_n \rangle$, siehe

Gleichung (4.33). Die verallgemeinerten Impulse \mathbf{P}_n (4.46) werden als relevante Observablen benutzt. Die Determinanten, die die Onsager'schen Transportkoeffizienten festlegen, können nicht für $L \rightarrow \infty$ berechnet werden. Deshalb muss festgestellt werden, wieviele – möglichst wenige – Momente \mathbf{P}_n für eine ausreichende Genauigkeit tatsächlich herangezogen werden müssen [Reinholz 89]. Eine zweite, sehr viel entscheidendere Frage ist, ob die LRT in der Lage ist, bekannte Grenzfälle für die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft zu reproduzieren [Meister 82].

Als Modellsystem ist wegen seiner Einfachheit ein voll ionisiertes Wasserstoffplasma geeignet. Eine Temperatur von z. B. $T = 10000$ K stellt sicher, dass dieses System sowohl Bereiche schwacher Kopplung und Nichtentartung des Elektronensystems abdeckt, als auch Bereiche mit $\Gamma > 1$ und $\theta < 1$. Abbildung 4.3 zeigt das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Teilchendichte in diesem Modellsystem.

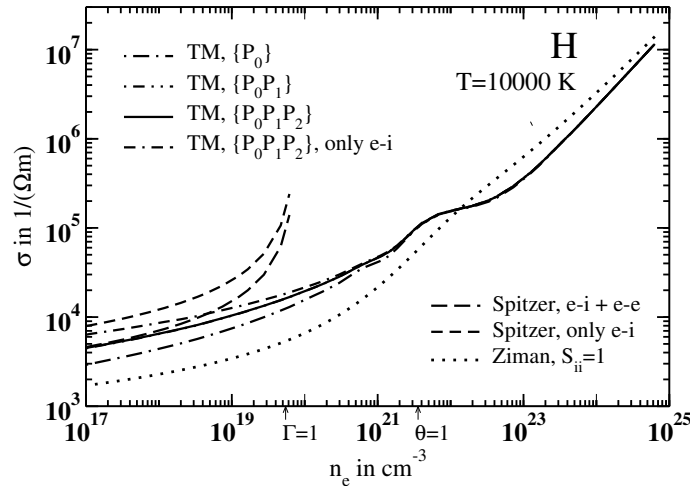


Abbildung 4.3: Modellrechnung für die elektrische Leitfähigkeit in LRT. Modellsystem ist voll ionisierter Wasserstoff bei 10000 K. Gezeigt werden Konvergenz, Grenzverhalten und Einfluss der Elektron-Elektron-Streuung.

Zunächst werden die Ergebnisse der T-Matrix-(TM)-Rechnung gezeigt, wenn

- nur ein Moment, $\{\mathbf{P}_0\}$, zur Berechnung der Determinante in (4.69) herangezogen wird ($L = 0$),
- zwei Momente $\{\mathbf{P}_0\mathbf{P}_1\}$ benutzt werden oder aber
- drei Momente $\{\mathbf{P}_0\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2\}$ in die Berechnung von σ mit eingehen.

Es zeigt sich, dass bei der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Modellsystem bereits drei Momente ausreichen, um das Ergebnis der 2-Momenten-Näherung völlig abzudecken. In Zahlen heißt das, dass bereits mit der Berechnung der 3x3-Matrix D die elektrische Leitfähigkeit auf 1 % genau angegeben werden kann.

Diese Genauigkeit wird auch hinsichtlich eines Vergleichs mit der Theorie zur elektrischen Leitfähigkeit vollionisierter Plasmen nach Spitzer und Härm [Spitzer 53] erreicht. Diese Theorie gilt für ideale Plasmen, sie ist also der Grenzfall für kleine Dichten. Stöße können in diesem Fall als Potentialstreuung klassischer Teilchen angesehen werden. Sie gehen in die Spitzer-Formel für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{Sp}} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 (k_B T)^{3/2}}{m_e^{1/2} e^2} \frac{c}{\ln(\Gamma^{3/2})} \quad (4.70)$$

über den Coulomb-Logarithmus $\ln(\Gamma^{3/2})$ ein. Der Kopplungsparameter Γ (2.1) steht, da der Abstand der wechselwirkenden Partikel sehr groß ist, für das Verhältnis der klassischen Stoßparameter minimal möglicher Abstand (Landau-Länge $l_L = (4\pi\epsilon_0 k_B T)^{-1}$) und maximale Wechselwirkungslänge (Abschirmlänge, klassischer Debye-Radius (2.9)). Die Konstante c wird je nach Einbeziehung vorhandener Streuprozesse festgelegt. Im Fall von Wasserstoff ist $c = 0.5908$, wenn sowohl Elektron-Ion, als auch Elektron-Elektron-Streuung berücksichtigt wird. Bei Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Streuung ist $c = 1.0159$. Beide Werte können von der LRT mit Transportquerschnitten in T-Matrix-Rechnung reproduziert werden [Reinholz 89]. Die 3-Momenten-Näherung, die in Bild 4.3 gezeigt ist, liefert als Werte $c = 0.5834$ bzw. $c = 1.0145$ im Grenzfall kleiner Dichten. In der Abbildung selbst ist ein Annähern bzw. Erreichen der Spitzer-Kurven zu erkennen.

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit und der Thermokraft ist die Mitnahme von vier bis fünf Momenten nötig, um eine Konvergenz auf gleichem Niveau zu erreichen wie für die elektrische Leitfähigkeit, siehe [Reinholz 89]. Die 3-Momenten-Näherung liefert im Grenzfall kleiner Dichten Abweichungen von den Werten der Spitzer/Härm-Theorie im Bereich von 1.5 % (Thermokraft) bzw. 4 % (Wärmeleitfähigkeit). Auch dies sind bereits sehr verlässliche Werte. Mit zunehmender Dichte wird die Mitnahme höherer Momente immer unwichtiger, siehe Abbildung 4.3. Die Berechnung der hier betrachteten Transporteigenschaften in LRT mit den verallgemeinerten Impulsen (4.46) als relevante Observablen ist also ein schnell konvergierendes Verfahren, dass den Grenzfall kleiner Dichten reproduziert.

In einem Plasma verhindern verschiedene Streuprozesse den Transport von Teilchen. Vernachlässigt man z. B. die Elektron-Elektron-Streuung, so zeigt Abbildung 4.3, dass die elektrische Leitfähigkeit in der Regel überschätzt wird – das gilt auch für die Wärmeleitfähigkeit. Mit zunehmender Dichte wird der Einfluss der Elektron-Elektron-Streuung aufgrund des Pauli-Blockings geringer, bis sie tatsächlich vernachlässigt werden kann. Den Grenzfall der elektrischen Leitfähigkeit für sehr große Dichten liefert die Ziman-Theorie [Ziman 61]. Im Original für flüssige Metalle bei $T = 0$ hergeleitet, führen Modifizierungen und Generalisierungen zu einem erweiterten Gültigkeitsbereich. Die Gleichung

$$\sigma_{\text{Zi}} = \frac{12\pi^2 \hbar^3 e^2 n_e^2}{m_e^2 n_i} \left[\int_0^\infty dq q^3 f(q/2) S_{ii}(q) \left| \frac{V_{ei}(q)}{\epsilon(q)} \right|^2 \right]^{-1}, \quad (4.71)$$

nach [Ichimaru 85] stellt eine solche Generalisierung für den Bereich $T > 0$ dar und kann aus der LRT hergeleitet werden (siehe auch Kapitel C.3.2): Gleichung (4.71) mit einem Ion-Ion-Strukturfaktor $S_{ii} = 1$ ergibt sich, wenn nur \mathbf{P}_0 benutzt wird, man die Elektron-Elektron-Streuung vernachlässigt und die Elektron-Ion-Streuung in Born'scher Näherung ausgewertet wird. Die T-Matrix-Rechnung für das in Bild 4.3 betrachtete Modellsystem nähert sich der so berechneten Ziman-Kurve an und geht schließlich in diese über.

4.8 Zwischenbilanz

In diesem Kapitel wurden Wege zur Berechnung von Transportgrößen in Plasmen aufgezeigt. Besonders ausführlich wurde dabei auf die Lineare Response Theorie in der Formulierung nach Zubarev als wichtige Methode der Nichtgleichgewichtsphysik eingegangen.

Der Kern dieser Theorie besteht in der Konstruktion eines statistischen Operators des Nichtgleichgewichts aus einer verallgemeinerten Gibbs-Gesamtheit, die Gleichgewichts- und die relevanten Größen des Nichtgleichgewichts enthält. Das hier gezeigte Verfahren liefert einen relevanten Teil des NESO, mit dessen Hilfe sich alle interessierenden Größen berechnen lassen. Angegeben wurden in diesem Kapitel Formeln für die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft. Mit Hilfe des Drude-Modells ist es außerdem möglich, aus der Gleichstromleitfähigkeit die Reflektivität eines Plasmas zu berechnen, siehe Gleichung (2.25).

Zur Berechnung dieser Transportgrößen ist es notwendig, Korrelationsfunktionen auszuwerten. Dabei zeigt sich auch formal, dass insbesondere die Zusammensetzung des Plasmas und die Stärke der Streuung der freien Elektronen an anderen Partikeln das Transportverhalten eines Plasmas bestimmen. Es wurde gezeigt, wie die Transportquerschnitte in Born'scher Näherung und in T-Matrix-Näherung berechnet werden. Die Born'sche Näherung ist für kurzreichweitige Potentiale eine gute Näherung, während bei langreichweitigen Potentialen, bei denen auch starke Streuung auftreten kann, die Streuphasen in T-Matrix-Approximation berechnet werden müssen.

Anhand von Modellrechnungen für ein vollionisiertes Wasserstoffplasma bei $T = 10000$ K wurde schließlich gezeigt, dass die LRT geeignet ist, zwischen den bekannten Theorien für den Hoch- und Niedrigdichtegrenzfall (Ziman-Theorie bzw. Spitzer/Härm-Theorie) zu interpolieren. Damit liefert die LRT eine Transporttheorie, die für dieses Modellsystem in einem großen Temperatur- und Dichtebereich gültig ist. Die Anwendung auf Plasmen, wie sie in den Schockwellen- und Drahtverdampfungsexperimenten untersucht wurden, steht noch aus. Der erste Schritt dazu ist die Festlegung der Zusammensetzung dieser konkreten Systeme.

Kapitel 5

Die Zusammensetzung des Plasmas

Vollständig ionisierte Plasmen sind ein Spezialfall, der beträchtliche Temperaturen erfordert oder auftritt, wenn sich das System jenseits der Mott-Dichte befindet, bei der auch der letzte Bindungszustand verschwindet. Bei den Systemen, die in dieser Arbeit betrachtet werden, wird beides nicht erreicht. Deshalb muss von einem partiell ionisierten Plasma ausgegangen werden, in dem es sowohl freie Elektronen als auch gebundene elektronische Zustände gibt.

Die experimentelle Bestimmung des Anteiles freier Elektronen in einem Plasma erfolgt in der Regel mit Hilfe optischer Methoden, mit denen auch ihre Temperatur ermittelt werden kann. Eine der genauesten Methoden ist dabei die Auswertung der Thomson-Streuung eines Laserpulses am zu untersuchenden Plasma, siehe z. B. [Meulenbroeks 94]. Bei solchen Experimenten wird das Laserlicht elastisch an fest gebundenen Elektronen (Rayleigh-Streuung) oder inelastisch an freien bzw. schwach gebundenen Elektronen (Thomson- bzw. Compton-Streuung) gestreut. Das Verhältnis der freien bzw. nur schwach gebundenen Elektronen zu den gebundenen kann aus dem Verhältnis der jeweiligen Intensitäten des gestreuten Lichts berechnet werden. Zusammen mit einer während des Experiments bekannten Dichte kann daraus der mittlere Ionisationsgrad bestimmt werden. Aufschluss über die Temperatur des Plasmas geben die aufgrund der thermischen Bewegung der Elektronen aufgeweiteten Spektrallinien.

In der Regel werden Thomson-Streuexperimenten mit optischen Lasern betrieben. Diese propagieren allerdings nur in dünnen Medien mit Elektronendichten $n_e < 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, da der mittlere Abstand der Teilchen größer als die benutzte Wellenlänge sein muss. Plasmen mit sehr viel höheren Elektronendichten sind für Wellenlängen im sichtbaren Bereich optisch dicht, was auch bereits bei der Temperaturbestimmung des Plasmas in den Schockwellen- und Drahtverdampfungsexperimenten Probleme bereitet, siehe Kapitel 3.

Um dennoch Plasmen auch bei hohen Dichten auf ihre Zusammensetzung untersuchen zu können, sind zur Durchführung der Thomson-Streuexperimente hochintensive X-ray-Laser erforderlich. Ein solcher Versuch ist erstmals in [Glenzer 03] vorgestellt worden: In

einem *pump and probe* Experiment¹ wurde der mittlere Ionisationsgrad von Beryllium bei Festkörperdichte $\rho_0^{\text{Be}} = 1.84 \text{ g/cm}^3$ untersucht. Für die Bestimmung der Temperatur des Plasmas, die in [Glenzer 03] mit $20000 \text{ K} < T < 600000 \text{ K}$ angegeben ist, wird der beste RPA-Fit an die im Vergleich zur Thomson-Linie niedriger liegende aufgeweitete Compton-Linie benutzt.

Dieses Experiment stellt einen Durchbruch bei der Untersuchung von Plasmen bis in den Bereich des *warm dense matter* dar. In diesem Kapitel wird deshalb eine Methode zur Berechnung der Zusammensetzung eines Berylliumplasmas vorgestellt – das *partially ionized plasma* (PIP) Modell. Die Grundlage dieses Modells ist das *chemische Bild*, das ursprünglich für kleine Dichten entwickelt wurde [Ebeling 69a]. Entsprechend ist die hier vorgestellte Methode zur Berechnung der Plasmazusammensetzung sehr gut für ideale Plasmen anwendbar. Der Vergleich mit den experimentellen Daten für Beryllium wird aber zeigen, dass das PIP-Modell auch gute Ergebnisse für stark nichtideale Plasmen liefern kann.

5.1 Das chemische Bild

Plasmen bestehen aus positiv geladenen Atomkernen und negativ geladenen Elektronen, die frei sein können oder gebundene Zustände verschiedener Anregungsstufen bilden. Durch Lösung der Schrödinger-Gleichung für dieses Vielteilchensystem ist es theoretisch möglich, das gesamte Spektrum von elektronischen (Bindungs-) Zuständen mit entsprechenden dichtabhängigen Eigenwerten darzustellen. Dieses anerkannte *physikalische Bild* der Materie hat tatsächlich nur zwei exakt lösbare Fälle: ein System mit einem Elektron und einem Atomkern, wobei die Lösung analog zum Wasserstoffatom berechnet werden kann, und ein neutrales System bei $T = 0$ mit einem Kern der Ladung $Z+$ und entsprechend vielen Elektronen Z , wobei $Z \rightarrow \infty$ geht. [Kraeft 86].

Die letztere Lösung geht auf das Thomas-Fermi-Modell [Thomas 27, Fermi 28] zurück, das Grundlage vieler Berechnungen thermodynamischer Größen ist, siehe z. B. [Scott 52, Kirshnitz 76, More 88]. Der Gültigkeitsbereich des Thomas-Fermi-Modells ist mit diesen Arbeiten systematisch erweitert worden. Insbesondere wurde gezeigt, dass das verbesserte Thomas-Fermi-Modell auch für hohe Temperaturen gute Ergebnisse liefert [Kirshnitz 76]. Dennoch gelten diese Zustandsgleichungen in erster Linie bei hoher Entartung des Elektronensystems und deshalb vornehmlich bei hohen Dichten.

Im *chemischen Bild* werden verschiedene gebundene elektronische Zustände in Gruppen zusammengefasst und neben den Atomkernen und freien Elektronen als neue Teilchensorte behandelt [Ebeling 69a, Ebeling 76]. Mögliche Kriterien für die Einteilung in eine jeweilige Teilchengruppe sind z. B. die Gesamtladung, die Masse oder der Radius. So kann es in einem Wasserstoffplasma neben Protonen und Elektronen z. B. auch Atome, Moleküle

¹*pump and probe* Experiment: Der zu untersuchende Zustand wird mit einem ersten Laser erzeugt (pump) und dann mit einem zweiten Laser untersucht (probe).

oder H^- -Ionen geben. Selbst eine Einteilung nach verschiedenen Anregungszuständen ist möglich [Ebeling 90], auch wenn das betrachtete System dadurch mitunter sehr komplex ist. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird mit Hilfe effektiver Paarpotentiale beschrieben.

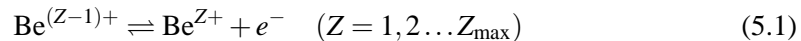
Beide Bilder liefern gute Resultate für den Hochtemperaturfall. Modelle, die auf Grundlage des chemischen Bildes entwickelt wurden, gelten aber eher im Fall niedriger Dichten: Die Einteilung der elektronischen Zustände fällt leichter und das Konzept der Paarpotentiale stellt eine gute Näherung dar. Das Thomas-Fermi-Modell ist dagegen für vollständige Entartung entwickelt worden. Um Transporteigenschaften eines Plasmas bei hohen Dichten zu untersuchen, erscheint deshalb die Berechnung einer Zusammensetzung mit dem Thomas-Fermi-Modell als Grundlage ratsam. Aber: Wie bereits angekündigt, gibt es Evidenzen dafür, dass auch das chemische Bild bei hohen Dichten gute Ergebnisse für die Zusammensetzung eines Plasmas liefert. Transporteigenschaften können deshalb mit dieser Zusammensetzung über einen Dichtebereich untersucht werden, der von idealen Plasmen hin zu nichtidealen Plasmen reicht. Das folgende Kapitel wird deshalb zeigen, wie die Zusammensetzung von Beryllium berechnet wird, um danach mit den experimentellen Ergebnissen von Glenzer *et al.* zu vergleichen.

5.2 Die Zusammensetzung von Beryllium

5.2.1 Gekoppelte Massenwirkungsgesetze

Um das Modell des Berylliumplasmas möglichst einfach zu halten, seien im Folgenden lediglich Ionen Be^{Z+} verschiedener Ladungen Z und Atome $Be^{(0+)}$ als Komponenten zugelassen. Die maximale Ladung der Berylliumionen ist beschränkt auf die Anzahl der im Kern vorhandenen Protonen: $Z_{\max} = 4$. Angeregte Zustände seien hier nicht betrachtet.

Die einzelnen Bestandteile, die über Ionisationsreaktionen



auseinander entstehen können, haben Partialdichten n_Z , die sich zur Gesamtdichte der schweren Teilchen aufaddieren

$$n_{\text{schwer}} = \sum_{Z=0}^{Z_{\max}} n_Z. \quad (5.2)$$

Die Anteile der einzelnen Ionensorten an der Gesamtdichte seien definiert über

$$\alpha_Z = \frac{n_Z}{n_{\text{schwer}}}. \quad (5.3)$$

Zusätzlich soll das Berylliumplasma nach außen neutral sein, so dass gilt:

$$n_e = \sum_{Z=1}^{Z_{\max}} Z n_Z. \quad (5.4)$$

Der mittlere Ionisationsgrad, der im physikalischen Bild eine effektive Ladung der Ionen wäre, ist gegeben durch die Anzahl freier Elektronen pro schwerem Teilchen:

$$\alpha_e = \frac{n_e}{n_{\text{schwer}}}. \quad (5.5)$$

Eine weitere Annahme ist, dass sich das Plasma im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und deshalb die freie Energie F bzw. ihre Dichte $f = F/V$ minimal ist. Aus dieser Bedingung ergeben sich für die chemischen (Gleichgewichts-)Reaktionen (5.1) Anforderungen an die chemischen Potentiale $\mu_Z = \left. \frac{\partial f}{\partial n_Z} \right|_{T=\text{konst.}}$:

$$\mu_{Z-1} + E_Z^{\text{ion}} = \mu_Z + \mu_e \quad (Z = 1, 2 \dots Z_{\text{max}}). \quad (5.6)$$

Eingehende Größen sind die Ionisationsenergien E_Z^{ion} , siehe Tabelle A.1.²

Für ein ideales System ohne Wechselwirkungen enthält die freie Energiedichte ausschließlich ideale Anteile der einzelnen Subsysteme

$$f^{\text{id}} = f_e^{\text{id}} + \sum_{Z=0}^{Z_{\text{max}}} f_Z^{\text{id}}. \quad (5.7)$$

Hinzu kommen für reale Plasmen Wechselwirkungsanteile, die in f^{int} zusammengefasst seien. Für die freie Energiedichte und für die entsprechenden chemischen Potentiale erhält man so den Ansatz

$$\begin{aligned} f &= f^{\text{id}} + f^{\text{int}}, \\ \mu_Z &= \mu_Z^{\text{id}} + \mu_Z^{\text{int}}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Die schweren Teilchen Be^{Z+} können klassisch behandelt werden ($n\Lambda_Z^3 \approx 10^{-5}$). Daher gilt für ihre chemischen Potentiale

$$\mu_Z^{\text{id}} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{n_Z \Lambda_Z^3}{g_Z} \quad (Z = 0 \dots 4), \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.9)$$

mit den bereits erwähnten Partialdichten n_Z , der dazugehörigen thermischen Wellenlänge Λ_Z (Gleichung (2.4)) und statistischen Gewichten g_Z , die sich aus der Summe interner Freiheitsgrade ergeben. Letztere geben hier ausschließlich die Anzahl möglicher Spinverteilungen der Elektronen am Ion an: Für eine gerade Anzahl von Elektronen ist $g_Z = 1$, und $g_Z = 2$ gilt, wenn die Anzahl der Elektronen ungerade ist. Setzt man (5.9) in die Bedingungen für

²Häufig sind die Bedingungen (5.6) auch ohne die Energien gegeben. Die chemischen Potentiale enthalten dann einen zusätzlichen Energieterm, deren Differenz die für die Reaktion notwendige Energie ergibt. Beispiel: $\mu_1 \rightarrow \mu_1 + E_1^0$, $\mu_2 \rightarrow \mu_2 + E_2^0$, $E_2^{\text{ion}} = E_1^0 - E_2^0$.

das chemische Potential (5.6) ein, erhält man ein System aus gekoppelten Massenwirkungsgesetzen, die auch als *Saha-Gleichungen* bekannt sind:

$$\begin{aligned} n_Z &= n_{Z+1} \frac{g_Z}{g_{Z+1}} \exp \left[\beta \left(E_Z^{\text{ion}} + \mu_e^{\text{id}} + \mu_e^{\text{int}} + \mu_{Z+1}^{\text{int}} - \mu_Z^{\text{int}} \right) \right] \\ &= n_{Z+1} \frac{g_Z}{g_{Z+1}} \exp \left[\beta \left(\mu_e^{\text{id}} + E_Z^{\text{ion}} + \Delta_Z \right) \right]. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Die Größe $\Delta_Z = \mu_e^{\text{int}} + \mu_{Z+1}^{\text{int}} - \mu_Z^{\text{int}}$ lässt sich als Shift der Ionisationsenergien interpretieren. Seine Wirksamkeit nimmt mit der Dichte des betrachteten Systems zu.

Da die Elektronen, im Gegensatz zu Atomen und Ionen, quantenmechanisch betrachtet werden müssen, erfolgt die Berechnung von μ_e^{id} mit Hilfe der Fermifunktion $F_{1/2}$ (Definition (C.6))³

$$F_{1/2}(\beta\mu_e^{\text{id}}) = \frac{n_e \Lambda_e^3}{g_e}. \quad (5.11)$$

Mit Festlegung der Wechselwirkungsanteile der freien Energiedichte, und damit des chemischen Potentials, lässt sich das Gleichungssystem aus (5.10) und (5.4) bezüglich der Partikeldichten n_Z lösen – man erhält die Zusammensetzung des Berylliumplasmas im *partially ionized plasma* (PIP) Modell.

5.2.2 Wechselwirkungsanteile der freien Energiedichte

In erster Linie ist ein Plasma ein System aus geladenen Teilchen, die über das abgeschirmte Coulomb-Potential wechselwirken. Für den Grenzfall kleiner Kopplung und kleiner Entartung ist dieser Beitrag zur freien Energie durch die um Quantenkorrekturen erweiterte Debye-Hückel-Theorie gegeben [Debye 23, Ebeling 89, Förster 91b]. Weitere Untersuchungen eines voll ionisierten Plasmas lieferten Erkenntnisse über die Wechselwirkung geladener Teilchen und ihren Beitrag zur freien Energie in anderen Parameterbereichen. So gibt es zum Beispiel für die Korrelationsbeiträge eines Elektronengases bei $T = 0$ analytische Ausdrücke im Niederdichte- [Wigner 34] und im Hochdichtegrenzfall [Gell-Mann 57]. Sie werden ergänzt durch MC-Simulationen im Zwischenbereich [Ceperley 80].

Um die Coulomb-Beiträge zur freien Energiedichte f^C in einem großen Dichte- und Temperaturbereich zu bestimmen, bietet es sich an, zwischen den bekannten Grenzfällen zu interpolieren. Eine Variante sind Padé-Approximationen, bei denen in der einfachsten Form mit Hilfe einer gebrochen rationalen Funktion zwischen zwei funktionalen Zusammenhängen interpoliert wird. Durch Einführung zusätzlicher freier Parameter ist eine Anpassung an weitere bekannte Verhaltensweisen einer Funktion möglich. Diese Variante ist insbesondere für Wasserstoff sehr erfolgreich angewendet worden [Ebeling 85,

³Gute Approximationen für die hier zu verwendenden Fermifunktionen und ihre Inversen finden sich in [Zimmermann 88]

Stolzmann 00]. Es gibt aber auch für Plasmen mit mehreren Ionensorten und freien Elektronen Padé-Formeln, die die Beträge der Elektron-Elektron-, Elektron-Ion- und Ion-Ion-Wechselwirkungen zur freien Energiedichte beschreiben [Förster 91a].

Dazu ist f^C aufgeteilt worden in $f^C = f_{ii} + f_{ei} + f_{ee}$. Der Term der Elektron-Elektron-Wechselwirkung f_{ee} enthält neben dem bekannten Hartree-Fock-Austauschbeitrag für $T = 0$ eine Padé-Approximation, die zwischen den bereits erwähnten Grenzfällen der Wigner-Kristallisation [Wigner 34] und dem Ergebnis von Gell-Mann und Brueckner [Gell-Mann 57] interpoliert. Im Übergangsbereich ist diese Funktion an verfügbare MC-Daten [Ceperley 80] angepasst worden. Die anderen beiden Terme sind Padé-Interpolationen zwischen dem durch Quantenkorrekturen modifizierten Debye-Hückel-Verhalten und Ergebnissen aus dem *one fluid model* (OFM) [Rosenfeld 80]. Anstelle des OFM ist eigentlich das Linear Mixing der verschiedenen Ionensorten [Hansen 77, Rosenfeld 82] zu favorisieren. Dieses Modell ist für die Konstruktion der Padé-Formeln aber weniger geeigneter. Für Details siehe [Förster 91a].

Neben den geladenen Teilchen gibt es in dem hier benutzten Plasmamodell auch Neutralteilchen, die sowohl untereinander, als auch mit den Elektronen und Ionen wechselwirken können. Die am Ort eines Atoms gegebene Feldstärke für die Wechselwirkung mit einem Ion ist durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung des elektrischen Mikrofeldes gegeben, dass durch die Überlagerung der Potentiale der umgebenen Ionen entsteht. Dieses Mikrofeld ist bereits in einfacher Näherung mit unabhängigen Ionen mit hoher Wahrscheinlichkeit viel kleiner als die Wechselwirkung eines einzelnen Ions mit einem Atom [Holtsmark 19a]. Der Grund dafür sind die sich gegenseitig aufhebenden Potentiale der Ionen. Der Einfluss von Abschirmung und Paarkorrelationen zwischen den Ionen verschiebt das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung sogar zu noch kleineren Mikrofeldstärken [Baranger 59, Hooper 66]. Die möglichen Feldstärken zwischen Atom und Elektron sind dagegen schon wegen der möglichen kleineren Abstände zwischen diesen Teilchen größer als die der Atom-Ion-Wechselwirkung. Letztere sei deshalb, ebenso wie die Atom-Atom-Wechselwirkung, die eine noch kürzere Reichweite hat, vernachlässigt. Einzig die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen über das abgeschirmte Polarisationspotential (2.14) mit einem Abschneideradius r_c nach (2.15) sei berücksichtigt. Dieser Anteil an der freien Energiedichte, f^{PP} , kann mit Hilfe des zweiten (linearen) Virialkoeffizienten B^{PP} genähert werden:

$$f^{PP} = n_0 n_e B^{PP}, \quad B^{PP} = \int d^3 r V^{PP}. \quad (5.12)$$

Setzt man $f^{\text{int}} = f^C + f^{PP}$, hat man bereits einen Großteil der Wechselwirkungen in einem Plasma beschrieben. Insbesondere für hohe Dichten reicht dieser Teil jedoch nicht aus: Es ist bisher nicht in Betracht gezogen worden, dass Atome und Ionen keine punktförmigen Teilchen sind und daher einen möglicherweise nicht zu vernachlässigenden Anteil des vorhandenen Volumens verbrauchen. Eine sehr gute Näherung für die freie Energie eines System mit gleich großen Teilchen ist die bekannte Carnahan-Starling-Formel für Harte-

Kugel-Systeme [Carnahan 69]. Diese beruht auf dem gewichteten Mittel zweier Lösungen der Ornstein-Zernicke-Gleichung in Percus-Yevick-Näherung, die in [Lebowitz 64] für die Mischung verschieden großer harter Kugeln hergeleitet wurde. Die gleiche Wichtung ist in [Mansoori 71] benutzt worden, um den Anteil der Harte-Kugel-Wechselwirkungen in der freien Energiedichte, f^{HS} , anzugeben.

Durch die Einbeziehung der Harte-Kugel-Anteile in die freie Energiedichte über $f^{\text{int}} = f^{\text{C}} + f^{\text{PP}} + f^{\text{HS}}$ gehen durch die nötige Festlegung effektiver Radien der Ionen und Atome neue unbekannte Parameter in die Rechnungen ein. Eine häufig benutzte Näherung ergibt sich aus der Slater-Regel [Slater 30], die die Elektronenkonfiguration mit dem Radius eines Atoms bzw. Ions verbindet.⁴ Es zeigt sich aber, dass die so ermittelten Werte insbesondere für Ionen teilweise stark von gemessenen Werten abweichen. So ergibt sich nach [Slater 30] für das Berylliumatom ein Radius von $r_0 = 0.109$ nm, der mit einem gemessenen Wert von $r_0 = 0.106$ nm [Kittel 89] noch gut übereinstimmt. Für das zweifach geladene Ion Be^{2+} erhält man aber mit $r_2 = 0.057$ nm einen fast doppelt so großen Radius wie den gemessenen von $r_2 = 0.03$ nm. Die hier benutzte Näherung ist deshalb, Teilchen mit gleicher Anzahl besetzter Schalen gleiche Radien zuzuordnen. Damit ergibt sich für Beryllium $r_1 \approx r_0 = 0.106$ nm und $r_3 \approx r_2 = 0.03$ nm mit gemessenen Daten für das Atom (r_0) und das zweifach geladene Ion Be^{2+} (r_2) [Kittel 89]. Die Anzahl der zusätzlichen Parameter, die durch die Einbeziehung des Teilchenvolumens in die Berechnung der Wechselwirkungsanteile der freien Energiedichte eingehen, reduziert sich so auf zwei.

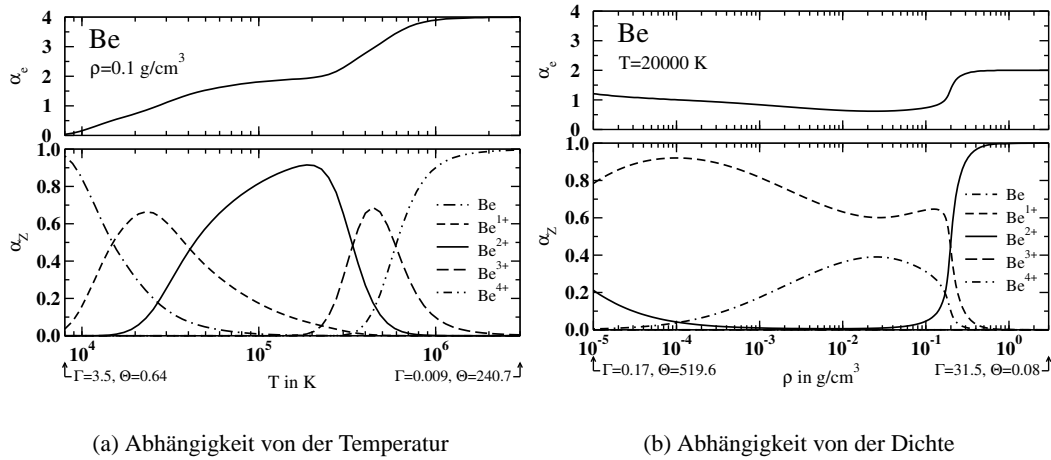
5.2.3 Ergebnisse für Beryllium

Die Lösung des Gleichungssystems aus (5.10) und (5.4) führt mit den in Kapitel 5.2.2 angegebenen Näherungen für die Korrekturen zum idealen chemischen Potential zu einer Zusammensetzung, die über die partiellen Anteile α_Z der einzelnen schweren Teilchen an der Gesamtdichte (5.3) und über einen sich ergebenden mittleren Ionisationsgrad $\alpha_e = Z_{\text{eff}}$ (5.5) charakterisiert werden kann.

Abbildung 5.1 zeigt typische Beispiele für die Zusammensetzung eines Berylliumplasmas im PIP-Modell, wobei darauf geachtet wurde, dass sowohl nahezu ideale Plasmen, also auch der Fall nichtidealer Plasmen auftreten.⁵ In Abbildung 5.1(a) erkennt man zunächst, dass der mit zunehmender Temperatur bei fester Dichte schrittweise immer höher geladene Ionen auftreten, bis die höchste Ionisationsstufe und damit ein vollständig ionisiertes Plasma erreicht ist. Der mittlere Ionisationsgrad α_e steigt dementsprechend kontinuierlich mit steigender Temperatur an. Der vergleichsweise breite Temperaturbereich, in dem die zweifach

⁴Der Radius eines Ions oder Atoms ist in diesem Modell durch den Abstand des Maximums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des äußersten Elektrons gegeben (*Slater-Orbital*). Die Slater-Regel gibt einfache Anleitungen zur Berechnung dieses Maximums.

⁵Die in Abbildung 5.1 angegebenen Werte für den Kopplungsparameter Γ bzw. den Entartungsparameter Θ sind für die dort gezeigte Zusammensetzung berechnet. Insbesondere wurde für die Berechnung von Γ nach (2.1) $Z = \alpha_e$ als mittlere Ladung der Ionen angenommen.



(a) Abhängigkeit von der Temperatur

(b) Abhängigkeit von der Dichte

Abbildung 5.1: Zusammensetzung eines Berylliumplasmas im PIP-Modell

geladenen Ionen dominieren, ist im Wesentlichen dadurch zu erklären, dass Be^{2+} ein Ion mit vollbesetzter Schale ist. Das heißt, es gibt einen vergleichsweise großen Abstand zwischen den Ionisationsenergien E_2^{ion} und E_3^{ion} , siehe Tabelle A.1. Die Harte-Kugel-Anteile in der freien Energie spielen bei der in 5.1(a) konstant gehaltenen Dichte von $\rho = 0.1 \text{ g/cm}^3$ keine wesentliche Rolle. Anders in Abbildung 5.1(b). Dort ist das Verhalten des mittleren Ionisationsgrades in Abhängigkeit von der Dichte bei einer festen Temperatur von $T = 20000 \text{ K}$ dargestellt. Für kleine Dichten verhält sich das Plasma entsprechend den idealen Saha-Gleichungen: Der mittlere Ionisationsgrad nimmt durch Relokalisierung der vorhandenen freien Elektronen ab, was dem Auftreten niedriger geladener Ionen entspricht. Bei einer Dichte von $\rho \approx 0.02 \text{ g/cm}^3$ ($\Gamma \approx 0.5$, $\Theta \approx 7.8$) ändert sich dieses Verhalten: Der mittlere Ionisationsgrad steigt wieder an. Die Ursache dafür sind die Wechselwirkungsanteile im chemischen Potential, die bei diesen Dichten effektiv die Ionisationsenergie der vorhandenen Ionen absenken. Abbildung 5.2 zeigt dies sehr deutlich: Während sich E_3^{ion} und E_4^{ion} relativ gesehen kaum verändern – Be^{3+} und Be^{4+} spielen in der in Bild 5.1(b) gezeigten Zusammensetzung mit einem relativen Anteil $\alpha_Z < 10^{-10}$ keine Rolle – tritt für die erste und zweite Ionisationsstufe eine deutliche Absenkung der effektiven Ionisationsenergie $E_Z^{\text{ion}} + \Delta_Z$ (siehe Gleichung (5.10)) auf. Die Folge ist ein vermehrtes Auftreten höher geladener Ionen, was insbesondere in dem steilen Anstieg von α_2 innerhalb eines sehr kleinen Dichtebereichs seinen Ausdruck findet. Dieser Prozess des Übergangs eines Plasmas von einer niedrigen auf eine höher geladene Ionisationsstufe innerhalb eines kleinen Dichtebereichs wird *Druckionisation* genannt. Er ist ein Mott-Übergang in ungeordneten Systemen.

Im Hinblick auf die Transporteigenschaften sei bereits hier angemerkt, dass die Druckionisation natürlich auch Einfluss auf solche Größen wie elektrische Leitfähigkeit

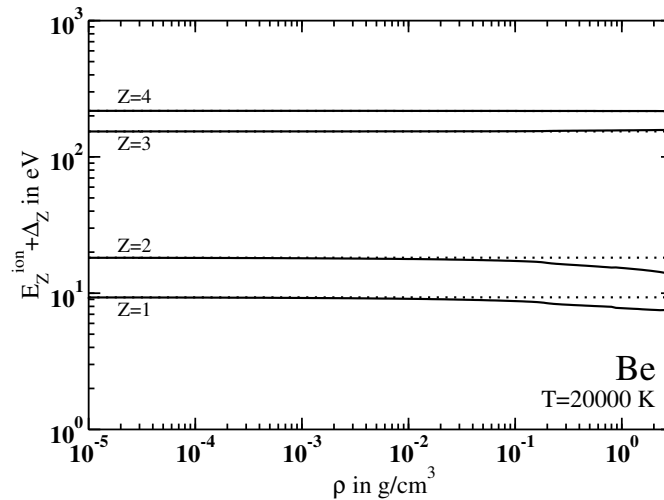


Abbildung 5.2: Effektive Ionisationsenergien eines Berylliumplasmas bei $T = 20000$ K in Abhängigkeit von der Dichte. Gestrichelte Linien geben die unveränderte Ionisationsenergie an und dienen der Orientierung.

oder Thermokraft hat. Insbesondere wird die erhöhte Zahl freier Elektronen in der hochionisierten Phase zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit führen.

5.3 Druckionisation und Plasmaphasenübergang

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Festlegung der Zusammensetzung eines Plasmas in einem großen Dichte- und Temperaturbereich und weniger mit der zugrundeliegenden Zustandsgleichung. Dennoch verlangt der Prozess der Druckionisation eine nähere Betrachtung im Hinblick auf mögliche Phasenübergänge. Der Übergang, der sich in Abbildung 5.1(b) noch harmlos zeigt, sieht für Temperaturen $T < 16000$ K doch etwas anders aus: Es tritt die Situation ein, dass ein System bei konstanter Dichte offenbar verschiedene mittlere Ionisationszustände annehmen kann, siehe Abbildung 5.3.

Ein ähnliches Verhalten findet Förster für Wasserstoff [Förster 91a]. Ausgehend von Reaktion-Diffusionsgleichungen kommt er zu dem Schluss, dass es sich in diesem Fall um ein System mit zwei stabilen Zuständen handeln muss – für Beryllium analog gezeigt in Abb. 5.3(b). Für die freie Energie heißt das, dass es zwei lokale Minima geben muss, die das Plasma bei einer Dichte um 0.02 g/cm^3 annehmen kann.

Eine Untersuchung der freien Energie – hier bei fester Dichte im vierdimensionalen Raum – steht noch aus und wird, wegen des relativ kleinen Dichte- und Temperaturbereichs, in dem die Instabilität auftritt, auch von dieser Arbeit nicht geleistet. Es ist aber sicher interessant, die Druckionisation als Phasenübergang und damit zusammenhängende Fragen

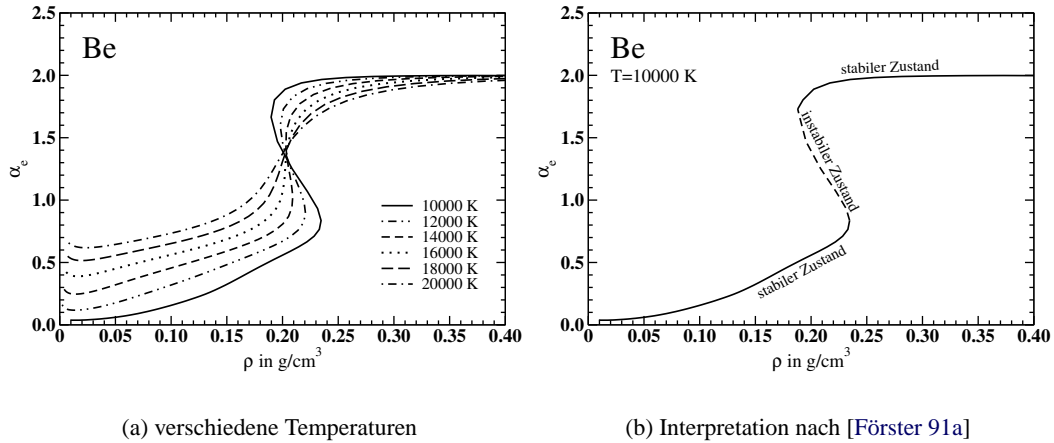


Abbildung 5.3: Mittlerer Ionisationsgrad eines Berylliumplasmas in Abhängigkeit von der Dichte für verschiedene Temperaturen und Interpretation als System mit verschiedenen stabilen Zuständen nach [Förster 91a].

wie Festlegung des kritischen Punktes (hier wohl bei $T_c \approx 16000\text{ K}$ und $\rho_c \approx 0.2\text{ g/cm}^3$) oder Art des Übergangs zu untersuchen.

5.4 Vergleich mit experimentellen Daten

Bisher ist dargelegt worden, wie man innerhalb des PIP-Modells die Zusammensetzung eines Plasmas festlegt. Auch Ergebnisse sind bereits gezeigt worden. Dieses Kapitel soll nun endlich zeigen, dass das Modell des partiell ionisierten Plasmas zumindest für Beryllium auch im Grenzfall hoher Dichte gute Ergebnisse liefert. Mittel dazu ist der Vergleich mit den experimentellen Daten von Glenzer *et al.* [Glenzer 03, Kuhlbrodt 03].

Abbildung 5.4 zeigt die experimentellen Daten im Vergleich mit Ergebnissen verschiedener Zustandsgleichungen. ACTEX (*activity expansion*, [Rogers 00]) ist, ebenso wie PIP, ein Modell, das von verschiedenen Teilchensorten ausgeht. Die anderen beiden Zustandsgleichungen sind erweiterte Thomas-Fermi-Modelle: LASNEX [Desjarlais 01, Desjarlais 02] ist ein hydrodynamischer Code, der eine Interpolation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit bei $T = 0$ und der Hochtemperaturleitfähigkeit als Kalibration benutzt. QEOS [More 88], in seiner numerischen Umsetzung MPQeos [Kemp 98], korrigiert das ursprüngliche Thomas-Fermi-Modell um phänomenologische Bindungskorrekturen zur freien Energie der Elektronen und passt die Ionen-Bewegung an bekannte Grenzfälle an.⁶

⁶Mehr zu MPQeos in Kapitel 7.1.

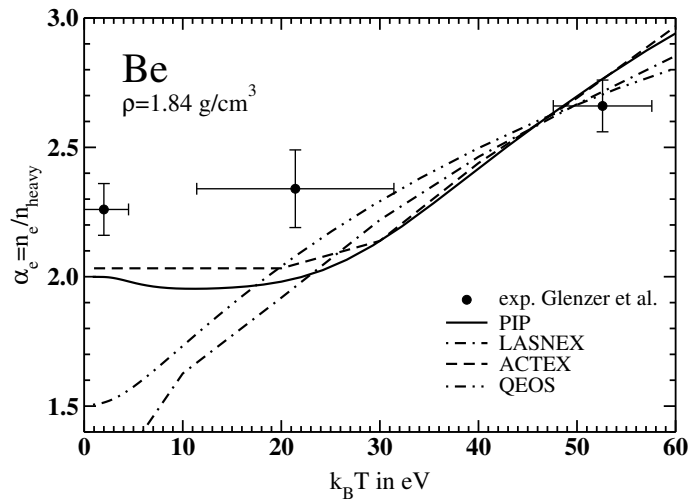


Abbildung 5.4: Ergebnisse verschiedener Zustandsgleichungen zur Zusammensetzung von Beryllium im Vergleich mit experimentellen Daten [Glenzer 03]

Bei hohen Temperaturen, also für den Fall des nahezu idealen Plasmas, liefern alle vier Theorien Ergebnisse, die mit den Messwerten übereinstimmen. Differenzieren lassen sich die Modelle erst bei Temperaturen $T < 200000$ K: Während die Modelle, die dem physikalischen Bild entspringen, ein lineares Abfallen des mittleren Ionisationsgrades mit sinkender Temperatur vorhersagen, saturiert α_e in den chemischen Modellen. Damit bestätigen sie den experimentell gefundenen Trend im Verhalten des Ionisationsgrades eines Plasmas bei Festkörperdichte.⁷

5.5 Zwischenbilanz

Da die Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Vielteilchensystem unmöglich ist, muss die Zusammensetzung eines Plasmas mit Hilfe von Näherungen ermittelt werden. Einer der Ansätze ist das chemische Bild, das verschiedene elektronische Bindungszustände als eigenständige Teilchen neben freien Elektronen und Atomkernen definiert. In diesem Kapitel ist am Beispiel von Beryllium gezeigt worden, wie innerhalb dieses Bildes die Zusammensetzung eines Plasmas berechnet werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer bestimmten Dichte und Temperatur in der Regel jeweils eine Ionensorte dominiert. Bei Nichtentartung bzw. ungekoppeltem Ionensys-

⁷Tatsächlich hat die qualitativ gute Übereinstimmung der Ergebnisse des PIP-Modells mit den gemessenen Berylliumdaten und bisher unveröffentlichten Kohlenstoffdaten dazu geführt, dass das PIP-Modell mit seinen effektiven Ionisationsenergien zur endgültigen Auswertung und Verifizierung der Messungen zu Kohlenstoff herangezogen wird. Eine entsprechende Veröffentlichung ist angedacht.

tem (kleine Dichten) verhält sich die Zusammensetzung des Plasmas gemäß den idealen Saha-Gleichungen: Es kommt mit zunehmender Dichte zur Rekombination und damit zu einem abnehmenden mittleren Ionisationsgrad. Bei höheren Dichten senken die Wechselwirkungsbeiträge im chemischen Potential effektiv die Ionisationsenergie. Als Folge steigt der Ionisationsgrad wieder an. Dieser Prozess der Druckionisation findet in einem kleinen Dichtebereich statt. Für einige Temperaturen ist er im Rahmen des PIP-Modells verbunden mit einer Instabilität. In Anlehnung an [Förster 91a] könnte diese mit einem Phasenübergang innerhalb des Plasmas zusammenhängen.

Der Vergleich mit den gemessenen Werten des mittleren Ionisationsgrades von Beryllium [Glenzer 03, Kuhlbrodt 03] zeigt eine qualitativ, bei hohen Temperaturen auch quantitativ gute Übereinstimmung. Das gibt Grund zu der Annahme, dass das PIP-Modell auch im Fall hoher Dichten, wo Bindungszustände nicht mehr sauber definiert werden können, gute Ergebnisse für die Zusammensetzung eines Plasmas – oder zumindest für den mittleren Ionisationsgrad – liefert. Zusammen mit einer guten Transporttheorie kann dieses Modell also nicht nur zuverlässige Ergebnisse für Transporteigenschaften nahezu idealer Plasmen liefern, sondern einen Dichtebereich bis in die Nähe der Festkörperdichte abdecken. Ob dies tatsächlich gelingt, wird im nächsten Kapitel gezeigt werden.

Kapitel 6

Transporteigenschaften konkreter Systeme

Die Lineare Response Theorie in der Formulierung von Zubarev kann für ein vollständig ionisiertes Wasserstoffplasma die bekannten Grenzwerte der Spitzer- und der Ziman-Theorie reproduzieren. Deshalb ist diese Theorie sehr gut geeignet, Transportkoeffizienten eines solchen Modellsystems zu beschreiben, siehe Kapitel 4.7. Ziel dieser Arbeit ist aber die Berechnung von Transportkoeffizienten in Systemen, wie sie in den Schockwellen- und in den Drahtverdampfungsexperimenten erzeugt und diagnostiziert wurden.

Die Ergebnisse des PIP-Modells für Beryllium geben Grund zu der Annahme, dass Systeme, in denen ebenfalls ausschliesslich Atome und verschieden geladene Ionen auftreten, mit diesem Modell gut beschrieben werden können. In diesem Kapitel soll deshalb die LRT systematisch auf Edelgas- und Metallplasmen angewendet werden, deren Zusammensetzung innerhalb des PIP-Modells festgelegt wird. Der Schwerpunkt der Darstellung der Ergebnisse liegt dabei wegen der gegebenen Vergleichsmöglichkeiten mit experimentellen Daten auf der elektrischen Leitfähigkeit.

6.1 Edelgase

Die Erzeugung von Schockwellen in Plasmen mittels Sprengstoff hat zu einer Serie von Experimenten geführt, durch die für alle Edelgase bis auf das radioaktive Radon Daten für die elektrische Leitfähigkeit vorliegen, siehe Kapitel 3.1. Diese Experimente sind - mit Ausnahme der Experimente zur elektrischen Leitfähigkeit von Xenon - entweder bei kleinen Dichte bis zu $\rho \leq 0.1 \text{ g/cm}^3$ oder aber bei sehr großen Dichten bis zu $\rho = 10 \text{ g/cm}^3$ durchgeführt worden. Die Temperaturen decken einen Bereich $5000 \text{ K} \leq T \leq 25000 \text{ K}$ ab, bei Krypton gehen sie bis 15000 K . Neon ist nur für $T \approx 20000 \text{ K}$ bei zwei Dichten ver-

messen worden.¹ Bei Xenon ist, aufgrund der Fülle der Experimente, der gesamte Dichtebereich $0.001 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 10 \text{ g/cm}^3$ abgedeckt. Auch der Temperaturbereich ist mit $5000 \text{ K} < T < 100000 \text{ K}$ ausgedehnter, als bei den anderen Edelgasen. Hinzu kommt, dass für Xenon auch Reflektivitäten gemessen wurden [Mintsev 89, Reinholz 03], die Hinweise auf einen Metall-Nichtmetall-Übergang liefern. Aus diesem Grunde wird der Vergleich mit den experimentellen Daten für Xenon den Schwerpunkt dieses Kapitels bilden. Alle anderen Vergleiche finden sich in Anhang B.4.

6.1.1 Zusammensetzung

Wie bei Beryllium in Kapitel 5.2, soll das Edelgasplasma aus Atomen, Ionen verschiedener Ladungen und einer der Neutralitätsbedingung (5.4) genügenden Anzahl freier Elektronen bestehen. Die Anzahl verschiedener Ionen im Grundzustand ist auf natürliche Weise begrenzt durch die Anzahl von Protonen im Atomkern.

Die Zusammensetzung der Edelgase berechnet sich wieder aus dem Gleichungssystem (5.10)+(5.4). Für Xenon mit $Z_{\max} = 54$ wäre die Lösung für 55 gekoppelte Gleichungen zu finden. Die tatsächlich maximal zu betrachtende Ladung, und damit der Umfang des Gleichungssystems, lässt sich aber begrenzen: Der Anteil einiger Ionensorten kann für eine bestimmte Dichte und eine bestimmte Temperatur sehr klein sein, siehe Abbildung 5.1(a). Diese Ionensorten können bei der Berechnung der Zusammensetzung eines Plasmas vernachlässigt werden. Würde man sich z. B. bei dem in Abbildung 5.1(a) gezeigten Beryllium von $\rho = 0.1 \text{ g/cm}^3$ nur für den Temperaturbereich einiger 10000 K interessieren, könnte $Z_{\max} = 2$ für die Lösung des Gleichungssystems (5.10)+(5.4) gesetzt werden. Im Fall der hier betrachteten Edelgase – außer bei Xenon und natürlich Helium – reichen drei Ionisationsstufen. Bei Xenon ist die maximale Anzahl betrachtbarer Ionensorten noch durch eine weitere Tatsache begrenzt: Als Eingabedaten benötigt man für jede Ionisationsstufe die Ionisationsenergien. Bei Xenon waren nur die ersten drei als gemessene Werte auffindbar.²

Neben den Ionisationsenergien sind die Radien der Atome und Ionen Parameter der Berechnung der Zusammensetzung. Die Slater-Regel [Slater 30] ist eine Möglichkeit, Radien der Atome und Ionen zu berechnen. Der Effekt, den das besetzte Teilchenvolumen in diesem Fall auf die Zusammensetzung der Edelgasplasma hat, ist vernachlässigbar, wie in Abbildung 6.1 am Beispiel von Xenon bei $T = 20000 \text{ K}$ gezeigt wird. Die Slater-Radien erweisen sich aber, verglichen mit den gemessenen Werten der Atome [Kittel 89], als zu klein. Abbildung 6.1 zeigt deshalb auch eine hypothetische Rechnung, bei der die Radien der Xenonatome und -ionen via

$$r_Z = \frac{r_0}{r_0^{\text{Slater}}} r_Z^{\text{Slater}} \quad (Z = 0 \dots 3) \quad (6.1)$$

¹Die hier angegebenen Dichtebereiche sind teilweise Angaben nach [Fortov 01].

²Ionisationsenergien können auch mit der Slater-Regel [Slater 30] berechnet werden. Die so gefundenen Werte sind aber im Vergleich zu experimentellen Daten zu groß. Deshalb wurde auf den Einsatz dieser berechneten Werte verzichtet.

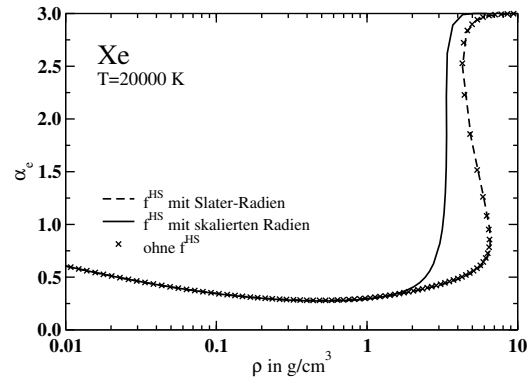


Abbildung 6.1: Effekt verschiedener Radien der Atome und Ionen auf den Ionisationsgrad von Xenon. f^{HS} steht für den Harte-Kugel-Anteil in der freien Energiedichte.

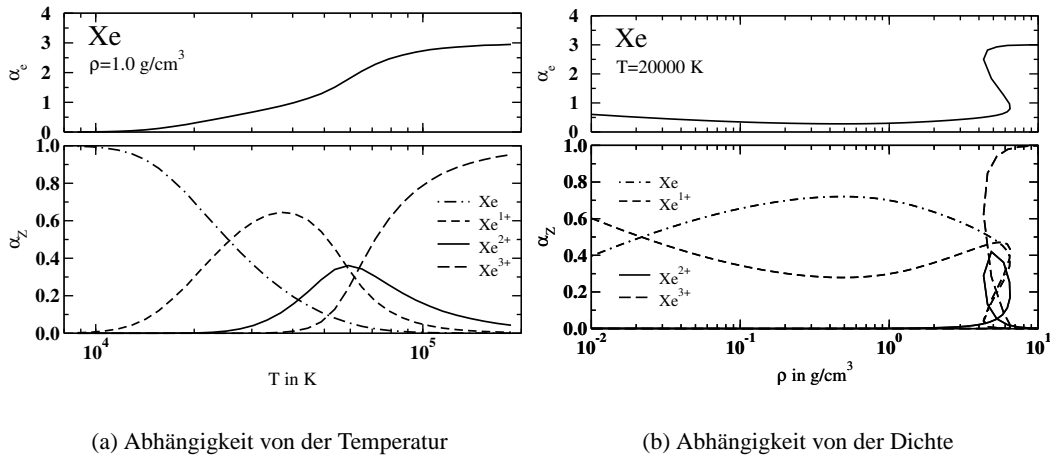
so skaliert wurden, dass sich für das Atom der gemessene Radius r_0 ergibt. Einen Effekt zeigt diese Rechnung ausschließlich auf die Grenzdichte, bei der die Druckionisation auftritt: Sie erfolgt statt bei $\rho \approx 4.5 \text{ g/cm}^3$ bei $\rho \approx 3 \text{ g/cm}^3$.

Die Rechnung mit den Radien, die durch die Skalierung (6.1) festgelegt wurden, soll nur den Effekt zeigen, den der Einfluss des Teilchenvolumens auf die Zusammensetzung eines Plasmas haben kann. Die Zusammensetzung der Edelgasplasmen ist letztlich ohne den Einfluss der Teilchengröße berechnet worden. Die Zahl der unbekannt Parameter des PIP-Modells ist dadurch verringert.

Eine weitere Bemerkung gilt der Festlegung des cutoff-Radius r_c im Polarisationspotential (2.14): Es ist festgestellt worden, dass im Fall von Xenon die Benutzung der Formel (2.15) zu einem Wechselwirkungspotential zwischen Elektronen und Atomen führt, dass für Abstände $r \approx 1 \text{ a}_B$ stärker als das Coulomb-Potential zwischen Elektron und Ion ist [Reinholz 03]. Die als Alternative angegebene Benutzung des atomaren Radius hat allerdings nur wenig Einfluss auf die Ergebnisse. Ähnlich wie für die Einbeziehung der Größe der Partikel gilt, dass sich Unterschiede im Wesentlichen auf die Dichte auswirken, bei der die Druckionisation stattfindet: Je größer der Radius, je eher der Übergang zur hochionisierten Phase. Der Effekt ist aber kleiner als der in Bild 6.1 gezeigte, so dass auch er in den Rechnungen vernachlässigt wird.

Die Abbildung 6.2 zeigt nun, analog zur Darstellung der Ergebnisse für Beryllium in Abbildung 5.1, die Zusammensetzung von Xenon. Ausgehend von Bild 6.2(a) lässt sich feststellen, dass für die hier betrachtete Dichte von $\rho = 1.0 \text{ g/cm}^3$ die Begrenzung auf dreifach geladene Ionen bis zu einer Temperatur von $T \approx 70000 \text{ K}$ keine Beeinträchtigung der Ergebnisse zeigt.³ Tatsächlich ist der Dichtebereich, in dem zuverlässige Daten für die Zu-

³Kriterium ist ein Anteil $\alpha_3 < 40 \%$. Es entstammt der Betrachtung der Ergebnisse zu Beryllium und auch zu den Metallen, siehe Abbildung 6.7(a): Sobald eine Ionensorte einen Anteil an der Gesamtdichte von 40 %



(a) Abhängigkeit von der Temperatur

(b) Abhängigkeit von der Dichte

Abbildung 6.2: Zusammensetzung eines Xenon-Plasmas im PIP-Modell

sammensetzung von Xenon ermittelt werden können, von der jeweils betrachteten Temperatur abhängig. Abbildung 6.3 zeigt deshalb eine Temperatur-Dichte-Ebene mit dem Bereich, in dem die Berechnung der Zusammensetzung des Xenonplasmas unbeeinflusst von der Begrenzung auf $Z_{\max} = 3$ durchgeführt werden kann.

Abbildung 6.2(b) zeigt für 20000 K, dass bei einer Dichte von $\rho \approx 4.5 \text{ g/cm}^3$ ein Anteil dreifach geladener Ionen im Xenon vorhanden ist, der auf die Existenz eines nicht mehr zu vernachlässigenden Anteils von Xe^{4+} schließen lässt, siehe auch Abbildung 6.3. Bei etwa dieser Dichte findet die Druckionisation statt. Sie ist für $T < 33000 \text{ K}$ mit einer Instabilität verbunden, die bereits für Beryllium zu konstatieren war, siehe Kapitel 5.3. Der Loop, den z. B. der Anteil der Xe^{2+} -Ionen an der Zusammensetzung zeigt, ist ein Artefakt dieser Instabilität.

In der elektrischen Leitfähigkeit wird sich das Verhalten des mittleren Ionisationsgrades α_e widerspiegeln, da das Vermögen, Ladung zu transportieren, wesentlich von der Anzahl freier Ladungsträger abhängt. Es ist also zu vermuten, dass die elektrische Leitfähigkeit bei $T = 20000 \text{ K}$ ein Minimumverhalten aufweist, wie es auch α_e in Abbildung 6.2(b) zeigt.

6.1.2 Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 6.4 zeigt die in LRT berechneten elektrischen Leitfähigkeiten von Xenon bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu den bestehenden experimentellen Daten.⁴

erreicht, treten unter Umständen auch höher geladene Ionensorten mit Anteilen $\alpha_Z \sim 1 \%$ auf.

⁴Bemerkung: Die hier und auch im Kapitel 6.2 gezeigten Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit von Plasmen unterscheiden sich leicht von den in [Kuhlbrodt 00] und [Kuhlbrodt 01] gezeigten. Ursache dafür sind

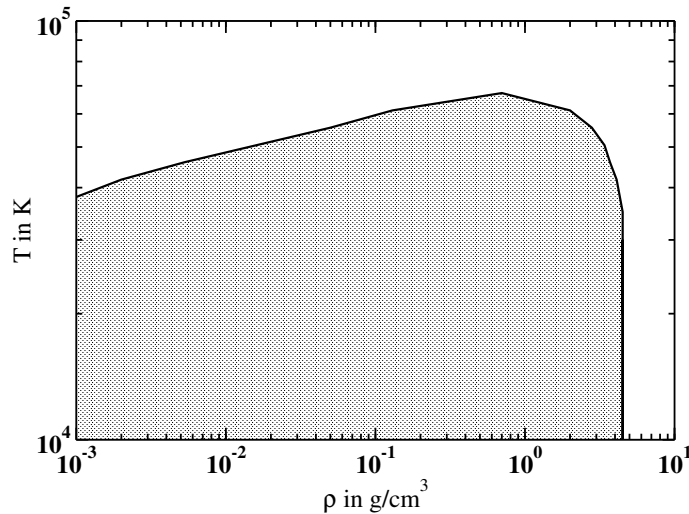


Abbildung 6.3: Bereich, in dem die Zusammensetzung eines Xenonplasmas nicht von der Begrenzung auf maximal drei Ionisationsstufen beeinflusst wird (grau).

Da letztere in Schockwellenexperimenten gewonnen wurden, folgen sie in ihrem Verlauf Hugoniot-Kurven (Einzelschockexperimente) bzw. Isentropen (Mehrfachschockexperimenten). Deshalb sind in Klammern die Temperaturintervalle angegeben, die für einen entsprechenden Satz von Daten gelten. Generell gilt: Mit steigender Dichte steigt auch die Temperatur an.

Für die theoretisch berechneten Isothermen mit $T \leq 30000$ K lässt sich ein sehr systematisches Verhalten feststellen: Mit zunehmender Temperatur steigt die elektrische Leitfähigkeit. Der Abstand zwischen zwei Isothermen in der hier gewählten doppeltlogarithmischen Einteilung wird dabei geringer. Bei Temperaturen $T \leq 25000$ K weist die elektrische Leitfähigkeit ein Minimum auf, das in seinem Verlauf dem des mittleren Ionisationsgrades α_e ähnelt, vgl. Abbildung 6.2(b). Dieses Minimum ist insbesondere für die niedrigen Temperaturen $T = 10000$ K und $T = 15000$ K ausgeprägt. Es ist eine Folge der Relokalisierung freier Elektronen bei zunehmender Dichte und der später einsetzenden Druckionisation.

Für alle Temperaturen $T \leq 30000$ K ist die Druckionisation verbunden mit einer Instabilität.⁵ Für Dichten $4 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 8 \text{ g/cm}^3$ lassen sich deshalb zuverlässige Daten für die elektrische Leitfähigkeit erst angeben, wenn die Ursachen der Instabilität genauer untersucht sind. Bei Xenon gilt aber ohnehin, dass die berechneten Daten für $\rho > 4.5 \text{ g/cm}^3$ wegen der Beschränkung auf dreifach geladenen Ionen wenig verlässlich sind, siehe Abbildung 6.3.

numerische Verbesserungen bei der Berechnung der Zusammensetzung.

⁵Die S-Form in der 15000 K-Isotherme und auch das geplättete S bei Temperaturen $20000 \text{ K} \leq T \leq 30000 \text{ K}$ sind Artefakte dieser Instabilität im mittleren Ionisationsgrad.

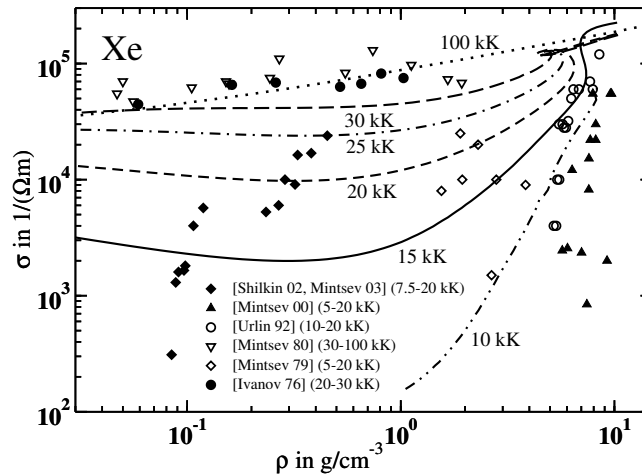


Abbildung 6.4: Elektrische Leitfähigkeit von Xenon als Funktion der Dichte im Vergleich mit experimentellen Daten.

Der starke Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, der sich insbesondere für $T = 10000$ K theoretisch findet, ist auch experimentell festgestellt worden, siehe Daten von Urlin und Ternovoi in Abbildung 6.4. Die Daten nach [Urlin 92] können dabei sehr gut reproduziert werden. Die Daten von Ternovoi zeigen dagegen einen Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit, der, verglichen mit den theoretischen Daten, bei größeren Dichten liegt. Wie aber bereits in Kapitel 3.1 festgestellt, kann es bei dem im Bild 6.4 dargestellten Vergleich ohnehin nicht darum gehen, genau die experimentellen Daten zu reproduzieren. Wichtig ist, insbesondere bei hohen Dichten, die Trends der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte in den theoretischen Berechnungen wiederzufinden. Dies ist, im Hinblick auf die Anstiege der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Dichten, der Fall.

Auch andere Trends, die die experimentellen Daten zeigen, lassen sich in den theoretischen Isothermen wiederfinden. So zeigen die Daten von Ivanov einen relativ konstanten Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Dichte, der fast parallel von der 25000 K-Isotherme zur 30000 K-Isotherme nachgezeichnet werden kann. Die Daten nach [Ivanov 76] sind auch im Hinblick auf die geforderte gute Übereinstimmung mit dem Experiment bei fast idealen Plasmen interessant: Der äußerste Datenpunkt ($\rho = 8 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $T = 30000 \text{ K}$, das entspricht in einen einfach ionisierten Plasma einem Kopplungsparameter $\Gamma = 0.564$ und einem Entartungsparameter $\Theta = 17.9$), wird von der 30000 K-Isotherme reproduziert.

Prinzipiell lässt sich allerdings feststellen, dass die berechneten Isothermen im Vergleich mit den experimentellen Daten in der Regel zu niedrig liegen. Das kann an der Temperaturmessung mittels Planck-Fit liegen, siehe Kapitel 3.1: Wenn die Temperatur in einem optisch dichten Plasma von der Oberfläche gemessen wird, so ist diese möglicherweise klei-

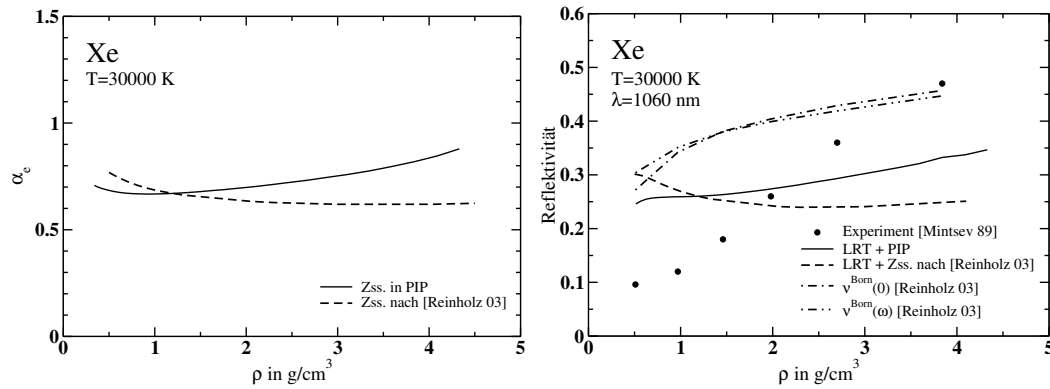
ner als im Inneren des Plasmas. Es ist aber auch denkbar, dass die Elektron-Atom-Streuung mit der Born'schen Näherung bezüglich des Polarisationspotentials (2.14) überschätzt wird: Wegen ihrer abgeschlossenen Schalen können speziell bei Edelgasen niederenergetische Elektronen so um das Atom gebeugt werden, als ob keinerlei Störung ihrer Bewegung vorliegen würde (Ramsauer-Townsend Effekt). In den Transportquerschnitten findet sich bei diesen Energien ein Minimum anstelle des glatten Verlaufs der Born'schen Näherung. Um das Ramsauer-Townsend-Minimum auch theoretisch zu beschreiben, müssen bei der Festlegung des Potentials der Elektron-Atom-Wechselwirkung auch relativistische, Austausch- und Korrelations- sowie Verformungseffekte berücksichtigt werden, siehe z. B. [Yuan 91]. Hat das Ramsauer-Townsend-Minimum Einfluss auf die Berechnung der Korrelationsfunktion D_{mm} (4.60), dann ist die berechnete elektrische Leitfähigkeit für alle Temperatur- und Dichtebereiche, in denen Atome eine wesentliche Rolle spielen, zu niedrig. In Abbildung 6.4 trifft dies für alle Temperaturen $T \leq 30000$ K zu. Deshalb ist dieser Punkt Gegenstand künftiger Arbeit.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Lineare Response Theorie in Kombination mit dem PIP-Modell Daten für die elektrische Leitfähigkeit von Xenon für Temperaturen $10000 \text{ K} \leq T \leq 30000 \text{ K}$ in einem Dichtebereich von $0.001 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 4 \text{ g/cm}^3$ liefern kann. Experimentelle Daten werden, im Sinne des Nachzeichnen von Trends, reproduziert. Insbesondere können die Daten, die für nahezu ideale Plasmen gemessen wurden, sehr gut wiedergegeben werden. Der Vergleich mit den Daten der Schockwellenexperimente liefert also in dem in Kapitel 3.1 aufgezeigten Rahmen eine Bestätigung, dass die LRT in Kombination mit dem PIP-Modell trotz möglicher Verbesserungen geeignet ist, Transporteigenschaften von Plasmen in einem großen Dichtebereich vorherzusagen.

6.1.3 Ergebnisse für die Reflektivität

Messungen des Reflektionsvermögens von komprimierten Xenon in Diamantstempelzellen scheinen auf einen Nichtmetall-Metall-Übergang in diesem System bei Drücken von 132 GPa hinzudeuten [Goettel 89]. Auch im hier betrachtbaren Plasmabereich gibt es Messungen, bei denen in Xenon von $T \approx 30000$ K Reflektivitäten von etwa 50% gemessen wurden [Mintsev 89, Reinholz 03]. Abbildung 6.5(b) zeigt diese Daten. Im Vergleich dazu sind Ergebnisse dargestellt, die sich aus der elektrischen Leitfähigkeit in LRT mit PIP-Modell bzw. mit der in [Reinholz 03] angegebenen Zusammensetzung (Zss.) aus dem Drude-Modell (Gleichung (2.25)) ergeben. Beide Zusammensetzungen beruhen auf dem chemischen Bild, verwenden aber verschiedene Näherungen für den Einfluss der Teilchengröße sowie die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln [Reinholz 03, Gryaznov 03]. Der Unterschied, der sich in der Zusammensetzung ergibt, ist in Abbildung 6.5(a) anhand des mittleren Ionisationsgrades dargestellt. Die weiteren in Bild 6.5(b) angegebenen Theorien nutzen die Zusammensetzung nach [Reinholz 03] und ebenfalls das Drude-Modell. Sie beruhen auf der Auswertung der Stoßfrequenz ν in Born'scher Näherung für den dynami-

schen und den statischen Fall. Für Details hierzu siehe [Reinholz 03].



(a) Mittlerer Ionisationsgrad aus PIP-Modell im Vergleich mit Daten aus [Reinholz 03]

(b) Reflektivität: Experimente [Mintsev 89] im Vergleich mit verschiedenen Theorien.

Abbildung 6.5: Mittlerer Ionisationsgrad und Reflektivität eines Xenonplasmas bei 30000 K. Die Instabilität, die sich im Rahmen des PIP-Modells ergibt, ist außerhalb des gezeigten Bereichs.

Die gemessenen Reflektivitäten, die in Bild 6.5(b) gezeigt werden, steigen nahezu linear mit der Dichte an. Dieser Anstieg kann von keinem der gezeigten Modelle wiedergegeben werden. Zwar zeigt die Reflektivität des Xenonplasmas im PIP-Modell ebenfalls einen Anstieg der Reflektivität im experimentell betrachteten Dichtebereich, dieser ist aber weniger steil. Auch die Nutzung der in [Reinholz 03] angegebenen Zusammensetzung in Verbindung mit der LRT ändert daran nichts: Im Gegensatz zu allen anderen Modellen fällt hier die Reflektivität sogar ab.

Die Ursache, dass weder mit der Zusammensetzung nach PIP noch nach [Reinholz 03] der gemessene Anstieg der Reflektivität mit der Dichte reproduziert werden kann, kann natürlich in der verwendeten Zustandsgleichung liegen. So sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass die Berücksichtigung des Teilchenvolumens innerhalb des PIP-Modells in dem hier gezeigten Dichtebereich möglicherweise zu einem deutlich erhöhten Ionisationsgrad führen könnte. Die Reflektivitätsdaten, die aus der elektrischen Leitfähigkeit gewonnen wurden, basieren aber auch auf einer ganzen Reihe weiterer Näherungen. Neben der Berechnung der Zusammensetzung haben vor allem die Näherung der Transportquerschnitte und das Drude-Modell selber Einfluss auf die Berechnung der Reflektivität eines Plasmas. Reinholz *et al.* [Reinholz 03] haben in letzterem einen Ansatzpunkt gefunden: Für den Fall, dass ein Laser in die Oberfläche des untersuchten Plasmas eindringen kann, ist das Dichteprofil des Systems senkrecht zur Oberfläche nicht mehr als stufenförmig anzusehen. In

diesem Fall ist das Drude-Modell nur noch bedingt anwendbar.

6.2 Metallplasmen

In Kapitel 3.1 ist gezeigt worden, dass der Vergleich mit experimentellen Daten aus Schockwellenexperimenten insbesondere bei hohen Dichten kritisch zu betrachten ist. Während deshalb die qualitative und teilweise auch quantitativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für Xenon bei kleinen Dichten gezeigt hat, dass die Kombination aus PIP-Modell und LRT die Transporteigenschaften schwach nichtidealer Plasmen gut beschreiben kann, ist eine solche Aussage für den Bereich hoher Dichten bzw. stark nichtidealer Plasmen bisher nur unzureichend möglich.

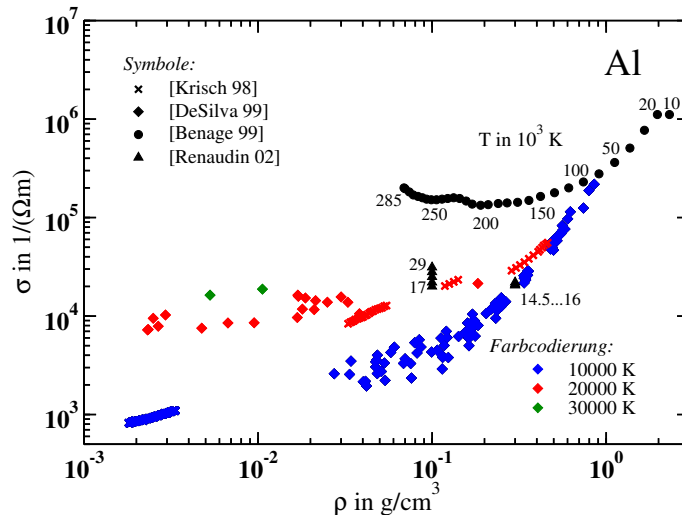


Abbildung 6.6: Ergebnisse der Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit von Aluminium. Gezeigt werden neben den Resultaten der Drahtverdampfungsexperimente ([Krisch 98], [DeSilva 99], [Benage 99]) auch die Ergebnisse der isochoren Messungen nach [Renaudin 02]. Bei schwarzen Symbolen sind einige Temperaturen in 10^3 K angegeben.

Die Drahtverdampfungsexperimente bieten in diesem Bereich eine gute Alternative zu den Schockwellenexperimenten, siehe Kapitel 3.2. Insbesondere für Aluminium sind Werte für die elektrische Leitfähigkeit bei einer Dichte gemessen worden, die 62 % der Festkörperdichte $\rho_0 = 2.7 \text{ g/cm}^3$ ausmacht. In diesem Bereich, in dem das Aluminium nicht mehr Plasma ist, ist die elektrische Leitfähigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur, siehe Abbildung 6.6. Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung spielen deshalb nur ei-

ne untergeordnete Rolle. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, ob die Kombination aus PIP-Modell und LRT in der Lage ist, den Anstieg und auch die Werte, die für die elektrische Leitfähigkeit der Metallplasmen gemessen wurden, zu reproduzieren. Ist dies möglich, können mit dieser Methode auch Vorhersagen für andere Transporteigenschaften getroffen werden.

Abbildung 6.6 zeigt alle Resultate für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Aluminiumplasmen. Neben den Ergebnissen der Drahtverdampfungsexperimente [DeSilva 99, Krisch 98, Benage 99] finden sich so auch einige Werte, die bei isochorem Erhitzen von Aluminium gemessen wurden [Renaudin 02]. Die Ergebnisse beider experimenteller Methoden stimmen im Wesentlichen überein. Der untersuchte Dichte- und Temperaturbereich der Drahtverdampfungsexperimente ist dagegen wesentlich größer. Hinzu kommt, dass die Experimente nach [Renaudin 02] die gleichen Charakteristika – sehr gute Dichtebestimmung, weniger gute Temperaturbestimmung – aufweisen, wie die Drahtverdampfungsexperimente. Im Folgenden werden diese Experimente deshalb vernachlässigt.

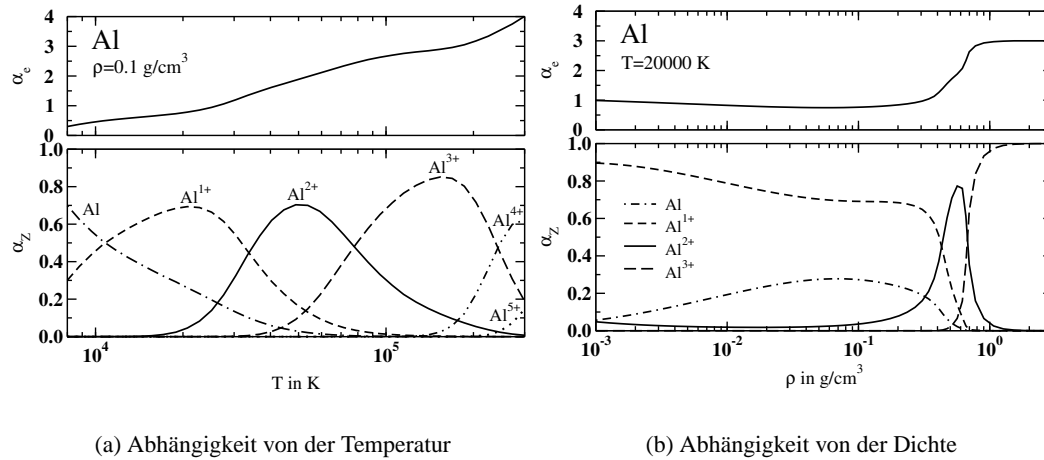
6.2.1 Zusammensetzung

Auch für Metalle ist das PIP-Modell, wie es in Kapitel 5 vorgestellt wurde, anwendbar. Es muss also wieder das Gleichungssystem aus Massenwirkungsgesetzen (5.10) und Neutralitätsbedingung (5.4) für ein System aus Atomen, freien Elektronen und verschiedenen geladenen Ionen gelöst werden. Der Effekt, den das Teilchenvolumen auf die Zusammensetzung hat, wird wieder vernachlässigt. Zum einen gilt, wie auch schon für Xenon, dass die Slater-Regel teilweise stark abweichende Ergebnisse von experimentellen Daten für die Radien einzelner Atome liefert. Auf der anderen Seite lässt sich feststellen, dass der Einfluss des besetzten Volumens auf die Zusammensetzung zumindest bei Eisen, wo für viele Ionen Messdaten der Radien vorliegen, sehr gering ist, siehe Abbildung B.3.

Die Abbildung 6.7 zeigt derart ermittelte Ergebnisse am Beispiel von Aluminium.⁶ Wie bereits für Beryllium und Xenon zeigt Bild 6.7(a) die Abhängigkeit der partiellen Anteile einzelner Ionensorten an der Gesamtdichte der schweren Teilchen sowie den mittleren Ionisationsgrad α_e als Funktion der Temperatur bei einer festen Dichte. Die gewählte Dichte $\rho = 0.1 \text{ g/cm}^3$ ist etwa die kleinste Dichte im Experiment von Benage *et al.* [Benage 99], die mit der höchsten erreichten Temperatur zusammenhängt. Es zeigt sich deutlich, dass die Berücksichtigung von fünf verschiedenen Ionensorten ausreicht, um die Zusammensetzung des Plasmas im betrachteten Temperatur- und Dichtebereich zuverlässig zu ermitteln.⁷ Die Dominanz der dreifach geladenen Ionen im Temperaturbereich $80000 \text{ K} < T < 220000 \text{ K}$ ist darauf zurückzuführen, dass Aluminium drei Valenzelektronen besitzt und deshalb der Sprung der Ionisationsenergien E_3^{ion} und E_4^{ion} sehr groß ist, siehe Tabelle A.1.

⁶Die Ergebnisse aller anderen betrachteten Metalle werden anhand des mittleren Ionisationsgrades in Abbildung B.3 gezeigt.

⁷Das gilt auch für alle anderen Metalle, siehe Abbildung B.3.



(a) Abhängigkeit von der Temperatur

(b) Abhängigkeit von der Dichte

Abbildung 6.7: Zusammensetzung eines Aluminiumplasmas im PIP-Modell

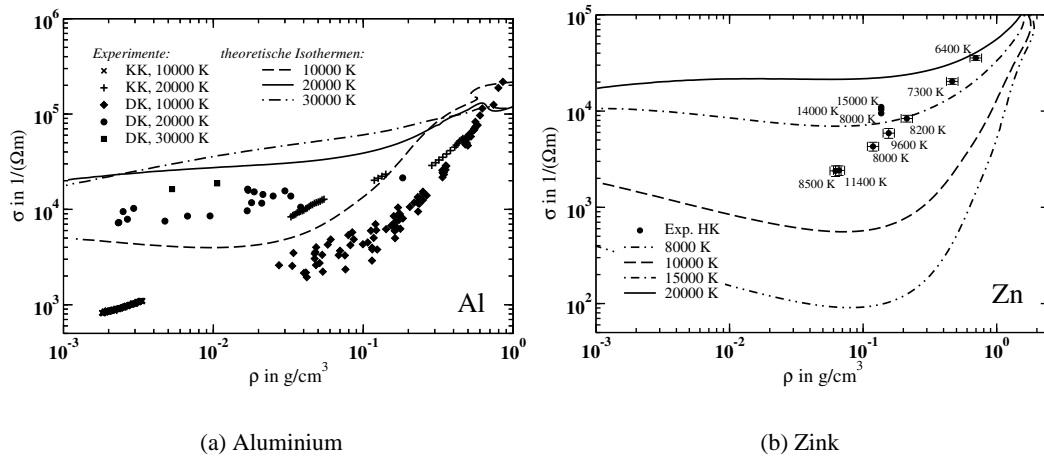
Die Tatsache, dass Aluminium drei Valenzelektronen besitzt, führt auch zu einem entsprechenden Ionisationsgrad $\alpha_e = 3$ im Fall hoher Dichten bei moderaten Temperaturen wie $T = 20000$ K, siehe Abbildung 6.7(b). Dieser Ionisationsgrad wird wieder durch Druckionisation erreicht. Der steile Anstieg des mittleren Ionisationsgrades findet in diesem Fall bei einer Dichte von $\rho \approx 0.5$ g/cm³ statt. Im Fall von Temperaturen $T < 15000$ K ist die Druckionisation verbunden mit einer Instabilität, die wieder in Anlehnung an [Förster 91a] als das Vorhandensein zweier stabiler Zustände interpretiert werden kann.

Analog zum Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit von Xenon, siehe Kapitel 6.1.2, können auch in diesem Fall Vorhersagen über das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit anhand des mittleren Ionisationsgrades getroffen werden: Da α_e für Temperaturen $T < 20000$ K ein Minimum aufweist, siehe Abbildung B.3, ist zu erwarten, dass die elektrische Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen und kleinen Dichten vergleichsweise hohe Werte erreicht. Mit zunehmender Dichte wird sie aufgrund vermehrter Lokalisierung freier Elektronen zunächst abnehmen. Dieser Trend wird gestoppt durch die einsetzende Druckionisation, die, ähnlich wie bei Xenon, zu einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führen wird.

6.2.2 Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 6.8 zeigt an den Beispielen von Aluminium und Zink das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Dichte für Temperaturen zwischen 8000 K und

30000 K.⁸ Gleichzeitig erfolgt ein Vergleich mit den Drahtverdampfungsexperimenten, die auf diesen Temperaturbereich beschränkt sind. Das sind bei Aluminium die Experimente von Krisch und Kunze (KK) [Krisch 98] und von DeSilva und Katsouros (DK). Bei Zink sind es die Experimente von Haun und Kunze (HK) [Haun 01a, Haun 01b].



(a) Aluminium

(b) Zink

Abbildung 6.8: Elektrische Leitfähigkeit von Aluminium und Zink als Funktion der Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Symbole stehen in Abb. 6.8(a) für experimentelle Daten von Krisch/Kunze (KK) [Krisch 98] und von DeSilva/Katsouros (DK) [DeSilva 99]. Punkte mit angeschriebenen Temperaturen stehen in Abb. 6.8(b) für experimentelle Daten von Haun/Kunze (HK) [Haun 01a, Haun 01b]. Für Punkte ohne Fehlerbalken wurde keine entsprechende Analyse durchgeführt. Linien zeigen berechnete Isothermen, vgl. [Redmer 99, Kuhlbrodt 00].

Beide Bilder zeigen einen systematischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur, der auch schon für Xenon gefunden wurde, vgl. Abbildung 6.4. Hinzu kommt, betrachtet man den Verlauf der Isothermen mit zunehmender Dichte, das vorhergesagte Minimumverhalten der elektrischen Leitfähigkeit für Temperaturen $T < 20000$ K. Dieses folgt im Wesentlichen dem Verhalten des mittleren Ionisationsgrades, vgl. Bild 6.7(b). Das Minimum ist für $T = 8000$ K sehr ausgeprägt, wird mit zunehmender Temperatur kleiner und ist bei $T = 20000$ K kaum noch auszumachen.

⁸Die Ergebnisse für die anderen Metalle (Eisen, Nickel, Kupfer und Wolfram), die im selben Temperatur- und Dichtebereich untersucht wurden, finden sich in gleicher Form dargestellt in Abbildung B.4. Die dort dargestellten Werte für die elektrische Leitfähigkeit unterscheiden sich leicht von den in [Kuhlbrodt 00] gezeigten. Ursache sind numerische Verbesserungen bei der Berechnung der Zusammensetzung. Das gilt auch für alle anderen Bilder, die im Anhang B für Metalle gezeigt werden.

Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im hier gezeigten Dichtebereich kommt es bei einem Vergleich mit den Drahtverdampfungs-experimenten in erster Linie darauf an, Trends zu reproduzieren. Dazu zählen das in Ansätzen auch in den Experimenten gefundene Minimumverhalten und vor allem wieder der Nichtmetall-Metall-Übergang, der sich in einem steilen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von halbleiter- hin zu metalltypischen Werten zeigt. Bei Aluminium (Abbildung 6.8(a)) verläuft der theoretisch gefundene Anstieg für eine Temperatur von 10000 K nahezu parallel zu den experimentellen Daten. Auch die 20000 K-Isotherme verläuft nahezu parallel zu den gemessenen Werten für die elektrische Leitfähigkeit.

Der relativ große Unterschied, der sich beim Vergleich mit den Daten für $T = 10000$ K nach [Krisch 98] zeigt, könnte im Messverfahren zur Temperaturbestimmung – Aufnahme des optischen Spektrums der Oberfläche, siehe Kapitel 3.2 – begründet sein. Das gleiche gilt möglicherweise für Zink. Dies ist im hier betrachteten Dichte- und Temperaturbereich das einzige der untersuchten Metalle, bei dem die Unterschiede zwischen den berechneten Isothermen und den experimentellen Daten teilweise Größenordnungen betragen, siehe Abbildung 6.8(b). Da die experimentellen Punkte aber grundsätzlich höher liegen als die theoretischen Werte, lässt sich möglicherweise rückschließen, dass bei diesen Experimenten die Temperatur systematisch unterschätzt wurde.

Die großen Unterschiede, die sich beim Vergleich der berechneten elektrischen Leitfähigkeit mit den gemessenen Daten für Zink zeigen, sind eine Ausnahme. Für alle anderen Experimente, einschließlich weiterer Drahtverdampfungsexperimente zu Wolfram [Saleem 01] und der in [Renaudin 02] vorgestellten Experimente, kann eine qualitativ gute, teilweise auch quantitativ sehr gute Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Daten festgestellt werden, siehe Abbildung B.4. Die entsprechende Folgerung ist, dass die Lineare Response Theorie in Kombination mit dem PIP-Modell gut geeignet ist, die elektrische Leitfähigkeit von Metallen für $8000 \text{ K} < T < 30000 \text{ K}$ vorherzusagen. Der experimentell gefundenen Nichtmetall-Metall-Übergang ist im Rahmen des PIP-Modells eine Folge der Druckionisation.

In Abbildung 6.9 werden nun die Ergebnisse einiger wichtiger theoretischer Ansätze für die elektrische Leitfähigkeit am Beispiel von Aluminium bei 20000 K gezeigt. Zur Orientierung sind zusätzlich die experimentellen Ergebnisse von Krisch/Kunze (KK) und DeSilva/Katsouros (DK) eingetragen, vgl. Bild 6.8(a). Resultate aus MD-Simulationen [Desjarlais 02, Recoules 02] sind der Übersicht halber in dieser Abbildung vernachlässigt. Erwähnt sei aber, dass insbesondere die Ergebnisse von [Desjarlais 02] die experimentellen Daten sehr gut reproduzieren.

Der Ansatz von Lee und More [Lee 84] beruht auf der Berechnung der Relaxationszeit der Elektronen. Sie ist gültig für beliebig entartete Systeme, vernachlässigt aber Elektron-Elektron-Stöße. Die so berechnete elektrische Leitfähigkeit kann deshalb als obere Abschätzung angesehen werden. Verbessert wurde dieser Ansatz von Desjarlais [Desjarlais 01], der eine Anpassung der im Lee/More-Modell auftretenden Parameter an die

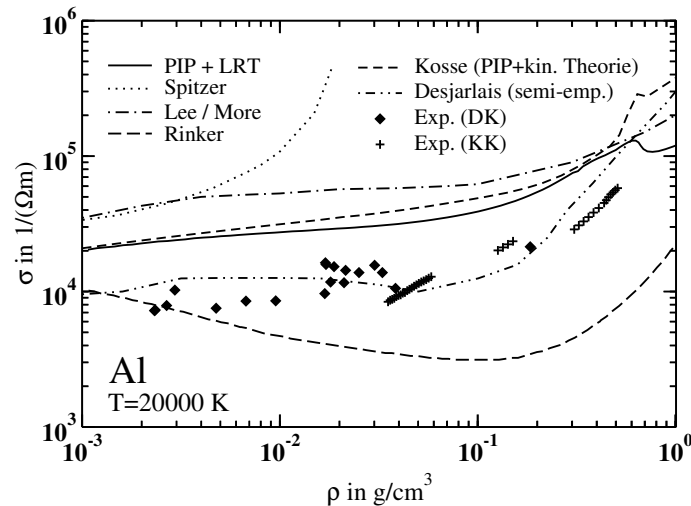


Abbildung 6.9: Elektrische Leitfähigkeit von Aluminium als Funktion der Dichte bei 20000 K – Vergleich verschiedener Theorien.

bekanntes experimentelles Wert vornehm. Rinkers Berechnungen [Rinker 85] haben hingegen die Ziman-Theorie als Grundlage, die in erster Linie für Systeme mit vollständiger Entartung gilt. Dafür berücksichtigt Rinker sowohl Elektron-Elektron als auch Elektron-Ion-Stöße sowie den Einfluss der jeweiligen Strukturparameter. Diese elektrischen Leitfähigkeiten bilden vergleichsweise eine untere Grenze. Am ehesten mit dem Ergebnis aus LRT und PIP-Modell vergleichbar ist die Kurve von Kosse [Kosse 01, Kosse 02]. Dort wurde innerhalb der kinetischen Theorie im Chapman-Enskog-Verfahren die elektrische Leitfähigkeit für ein Aluminiumplasma berechnet, dessen Zusammensetzung ebenfalls im PIP-Modell festgelegt wurde.

Abgesehen vom semi-empirischen Verfahren von Desjarlais, das extra zu diesem Zweck entwickelt wurde, ist die Kombination von LRT und PIP-Modell noch am ehesten in der Lage, die experimentellen Punkte zu beschreiben. Insbesondere verläuft die Isotherme, die die hier vorgestellte Theorie liefert, nahezu parallel zu den experimentellen Werten. Dies wiederum bestätigt, dass der Trend, der in den Experimenten zur elektrischen Leitfähigkeit gefunden wurde, mit der in dieser Arbeit vorgestellten Theorie reproduziert werden kann.

6.2.3 Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit

Ein sehr ähnliches Verhalten wie für die elektrische Leitfähigkeit findet sich auch für die Wärmeleitfähigkeit, siehe Abbildung 6.10(a). In diesem Bild wird die in LRT berechnete Wärmeleitfähigkeit des auch schon vorher betrachteten Aluminiumplasmas als Funktion

der Dichte für verschiedene Temperaturen gezeigt. Auch für die Wärmeleitfähigkeit findet sich, in diesem Fall für Temperaturen $T < 16000$ K, ein Minimum, das im Wesentlichen dem mittleren Ionisationsgrad folgt und mit zunehmender Temperatur schwächer wird.

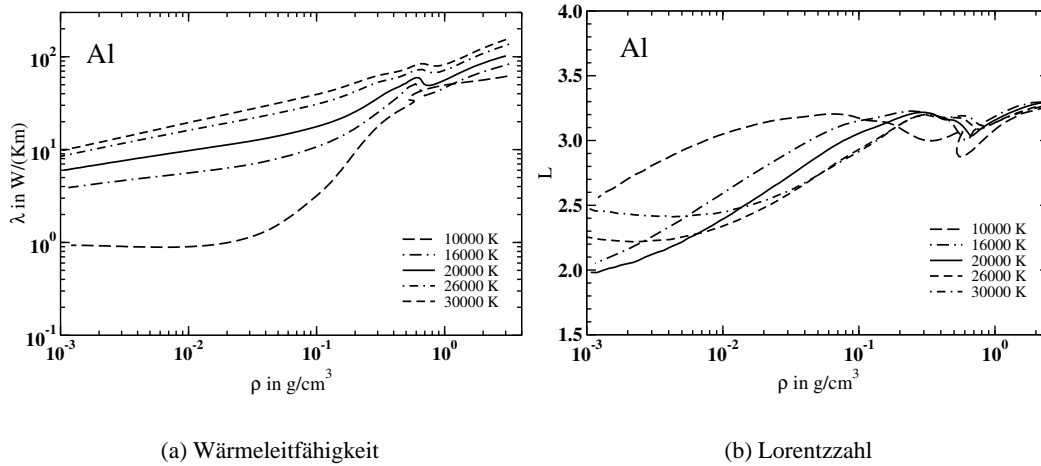


Abbildung 6.10: Wärmeleitfähigkeit und Lorentz-Zahl von Aluminium als Funktion der Dichte bei verschiedenen Temperaturen.

Berechnet man die Lorentz-Zahl nach

$$L = \frac{1}{T} \left(\frac{e}{k_B} \right)^2 \frac{\lambda}{\sigma}, \quad (6.2)$$

so bewegt sie sich für Aluminium wie auch für alle anderen untersuchten Metalle unabhängig von der Temperatur zwischen 1.75 und 3.75, vgl. Bild 6.10(b). Das Wiedemann-Franz-Gesetz, das in der Physik seit etwa 150 Jahren gilt, stellt einen ähnlichen Zusammenhang für Metallkristalle nahe $T = 0$ auf: Es besagt, dass das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit proportional zur Temperatur ist. Mit anderen Worten: In Metallen mit Festkörperdichte ist die Lorentz-Zahl bei $T \approx 0$ konstant. In Bezug auf die hier betrachteten Metallplasmen lässt sich ein auf beliebige Dichten und Temperaturen verallgemeinertes Wiedemann-Franz-Gesetz finden: Die Lorentz-Zahl ist für Metalle nur schwach variabel.

6.2.4 Ergebnisse für die Thermokraft

Die Elektronen, die den Transport in den hier betrachteten Plasmen bestimmen, bewegen sich bei einem angelegten Temperaturgradienten in die Richtung niedriger Temperatur, bis

die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, das durch den entstehenden Dichtegradienten erzeugt wird, eine weitere Bewegung der Elektronen makroskopisch gesehen verhindert. Der Dichtegradient der Elektronen und damit das elektrische Feld sind entgegengesetzt zum Temperaturgradienten gerichtet. Entsprechend ist die Thermokraft im Allgemeinen negativ, siehe Definition (2.20). Das gilt auch für die in Abbildung 6.11 gezeigten Thermokräfte eines Aluminiumplasmas. Für die kleinsten dort gezeigten Dichten variieren die Thermokräfte um den Wert $\kappa = 0.6 \text{ mV/K}$, der sich aus der Spitzer/Härm-Theorie [Spitzer 53] ergibt. Für noch kleinere Dichten tendieren sie gegen diesen Wert. Auch hier wird demnach der Niederdichte-Grenzfall der Transporttheorie reproduziert.

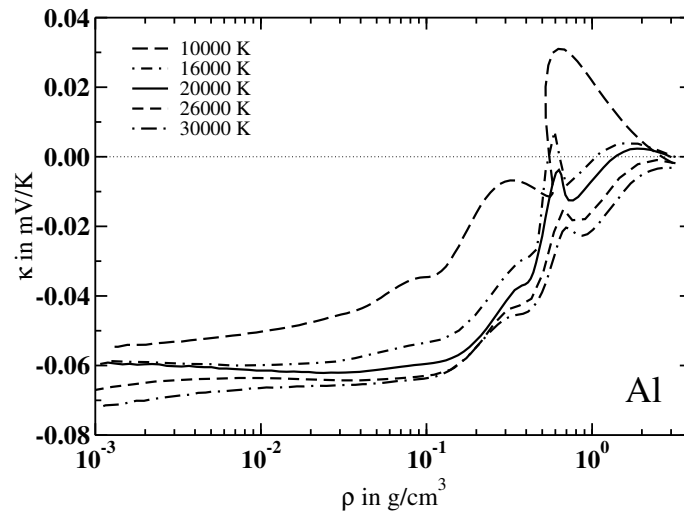


Abbildung 6.11: Thermokraft von Aluminium als Funktion der Dichte für verschiedene Temperaturen.

Viel interessanter ist jedoch, dass die Thermokraft auch positive Werte annimmt. Das kann unter der Bedingung, dass hauptsächlich die Elektronen für den Transport in Plasmen verantwortlich sind, nur durch Fluktuationen der Elektronendichte erklärt werden, wie sie in Phasenübergängen auftreten. Tatsächlich treten die positiven Werte der Thermokraft gerade mit Beginn des Instabilitätsgebietes auf, wo der Übergang des Systems von einem niedrig- zu einem hochionisierten Zustand möglicherweise mit einem Phasenübergang verbunden ist, siehe Kapitel 5.3.

Genauere Aussagen zu diesem möglichen Phasenübergang sind erst mit einer weiteren Untersuchung und Verbesserung der Zustandsgleichungen möglich. Es findet sich jedoch ein weiteres Indiz, dass eine positive Thermokraft mit einem Phasenübergang zusammenhängen könnte: In experimentellen Arbeiten [Götzlaff 88, Hensel 99] ist gezeigt worden, dass der Phasenübergang von flüssigem zu gasförmigem Quecksilber genau mit dem

Nichtmetall-Metall-Übergang zusammenfällt und die Thermokraft auch genau bei der kritischen Dichte positiv wird. Als Ursache für das überraschende Verhalten der Thermokraft werden auch in [Götzlaff 88, Hensel 99] die auftretenden Fluktuationen in der Elektronendichte angesehen.

6.3 Zwischenbilanz

In diesem Kapitel ist die Lineare Response Theorie auf die Plasmen angewendet worden, die systematisch experimentell untersucht wurden: Edelgase und Metallplasmen. Die Zusammensetzung wurde innerhalb des PIP-Modells festgelegt. Der Einfluss der Teilchenvolumina ist dabei vernachlässigt worden. Zumindest für Eisen wurde gezeigt, dass die so erreichte Verminderung freier Parameter nur geringfügig Einfluss auf die Zusammensetzung des Plasmas hat.

Anhand der *Edelgase*, und insbesondere Xenon, konnte gezeigt werden, dass die LRT in Kombination mit dem PIP-Modell den Anschluss an die experimentellen Daten nahezu idealer Plasmen gewährleistet. Im Fall nichtidealer Plasmen werden zumindest Trends reproduziert, die auch experimentell für die elektrische Leitfähigkeit gefunden werden. Das gilt insbesondere für den starken Anstieg der Leitfähigkeit bei hohen Dichten. Generell liegen die berechneten Daten unter den experimentellen Werten der elektrischen Leitfähigkeit. Ursache könnte der Ramsauer-Townsend-Effekt sein, der durch die hier benutzten Näherungen für das Elektron-Atom-Potential und die Transportquerschnitte nicht berücksichtigt wird.

Im Fall gemessener Reflektivitäten war eine Reproduktion des Verlaufs experimenteller Daten nicht möglich. Eine Ursache dafür kann im Drude-Modell liegen. Die experimentellen Daten für die Reflektivität liegen aber auch gerade in dem Dichtebereich, in dem aufgrund des Einflusses der Teilchenvolumina die Druckionisation auftreten kann. Deshalb ist eine weitere Ursache in der Berechnung der Zusammensetzung zu suchen.

Für alle untersuchten *Metallplasmen* konnten bisher eine ganze Reihe erfreulicher und interessanter Eigenschaften der hier betrachteten Transportgrößen festgestellt werden: Die experimentellen Werte der elektrischen Leitfähigkeit können mit der Kombination aus LRT und PIP-Modell qualitativ, teilweise sogar quantitativ sehr gut reproduziert werden. Für die Wärmeleitfähigkeit findet sich die Gültigkeit eines verallgemeinerten Wiedemann-Franz-Gesetzes. Und anhand der Thermokraft konnte gezeigt werden, dass auch für Metallplasmen die Spitzer/Härm-Theorie im Grenzfall kleiner Dichten reproduziert werden kann. Die Änderung des Vorzeichens der Thermokraft, die im Bereich der Druckionisation stattfindet, könnte mit einem Phasenübergang in Zusammenhang. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Experiment von Benage *et al* steht jedoch noch aus und soll nun nachgeholt werden.

Die experimentell bestimmten elektrischen Leitfähigkeiten gelten nach [Benage 99] bei Temperaturen zwischen 10000 K und 285000 K in einem Dichtebereich von $0.07 \text{ g/cm}^3 <$

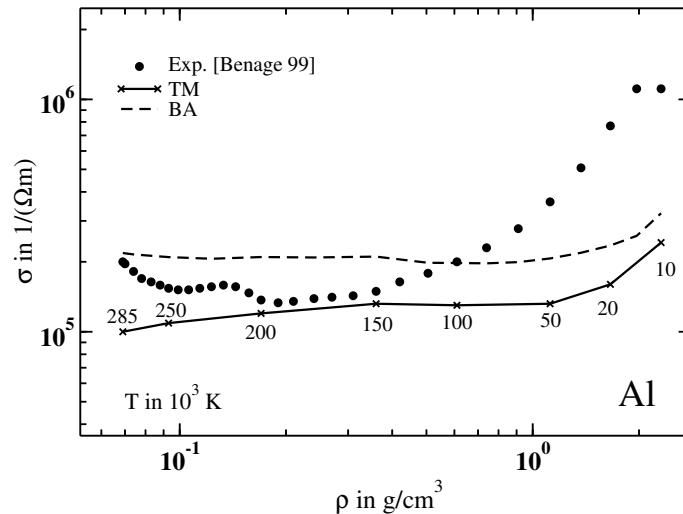


Abbildung 6.12: Elektrische Leitfähigkeit von Aluminium als Funktion der Dichte. Symbole stehen für experimentelle Daten. Linien zeigen berechnete Werte der elektrischen Leitfähigkeit entsprechend den angegebenen experimentellen Dichte- und Temperaturwerten. Transportquerschnitte für die Streuung von Elektronen an Ladungen wurden in T-Matrix- (TM) und in Born'scher Näherung (BA) berechnet.

$\rho < 2.3 \text{ g/cm}^3$, siehe Abbildung 6.12. Die höchste Dichte entspricht 62 % der Festkörperdichte von Aluminium. Die in diesem Experiment ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten gelten also nicht nur im Plasmabereich, sondern beschreiben auch Transporteigenschaften im Bereich warmer dichter Materie (*warm dense matter*).

Die im Bild 6.12 eingezeichneten theoretischen Kurven empfinden das Experiment von Benage *et al* nach, indem die elektrische Leitfähigkeit für die in [Benage 99] angegebenen Dichte- und Temperaturwerte berechnet wurde. Für Dichten $\rho < 0.7 \text{ g/cm}^3$ lassen sich trotz erheblich höherer Temperaturen eine ähnlich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten feststellen, wie bei den bisher angestellten Vergleichen in Abbildung 6.8. Für höhere Dichten zeigen sich hingegen erhebliche Abweichungen der berechneten elektrischen Leitfähigkeit von den experimentellen Daten nach [Benage 99]. Insbesondere der steile Anstieg über eine Größenordnung kann nicht reproduziert werden. Das gilt auch dann, wenn anstelle der T-Matrix-Näherung für die Streuung der Elektronen an den geladenen Teilchen die Born'sche Näherung verwendet wird.

Die Abweichungen der theoretischen Werte von den experimentellen Daten sind im Bereich des *warm dense matter* nicht mehr durch Fehler in der experimentellen Temperaturbestimmung erklärbar. Im folgenden Kapitel werden deshalb mögliche Ursachen dieser Unterschiede in der angewandten Theorie benannt und ihr Einfluss auf den Verlauf der elek-

trischen Leitfähigkeit am Beispiel von Aluminium untersucht.

Kapitel 7

Die elektrische Leitfähigkeit warmer, dichter Materie: Aluminium

Die elektrische Leitfähigkeit ist wesentlich bestimmt durch die Anzahl der frei beweglichen Ladungen, die im elektrischen Feld beschleunigt werden, und die Stärke der Stöße, die diese Ladungen wieder abbremsen. Diese Feststellung, die sich in der LRT formal in den den Korrelationsfunktionen N_{nm} (4.55) und D_{nm} (4.60) zeigt, gilt auch im Bereich des warm dense matter (WDM). Wenn eine theoretische Beschreibung der Transporteigenschaften eines solchen Systems experimentelle Daten nicht reproduzieren kann, so finden sich die Ursachen entsprechend mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Zusammensetzung des Plasmas oder in der Näherung, die für die Transportquerschnitte angesetzt wurden.

In diesem Kapitel werden als Referenzdaten für die elektrische Leitfähigkeit im WDM-Bereich die experimentellen Werte für Aluminium nach [Benage 99] benutzt. In der Zusammensetzung, die sich aus dem PIP-Modell für die experimentellen Bedingungen ergibt, spielen Atome eine unbedeutende Rolle. Die Streuung der Elektronen an Neutralteilchen ist deshalb vernachlässigbar. Auch der Einfluss der Elektron-Elektron-Streuung ist wegen der hohen Entartung des WDM gering. Elektron-Ion-Stöße können aufgrund der vorhandenen starken Abschirmung in Born'scher Näherung (4.66) ausgewertet werden. Im Medium ergibt sich (C.16):

$$Q_T^{\text{ei}}(k) = \Omega_0 \left(\frac{m_e}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{\pi}{k^4} \int_0^{2k} dq q^3 |v_{\text{ei}}(q)|^2 S_{\text{ii}}(q). \quad (7.1)$$

Aus Gleichung (7.1) geht hervor, dass die Stärke der Streuung im Wesentlichen von der Wechselwirkung v_{ei} zwischen einem Ion und einem Elektron abhängt und vom statischen Strukturfaktor $S_{\text{ii}}(q)$, mit dem Korrelationen im Ionensystem berücksichtigt werden. Damit ergeben sich drei Ansatzpunkte für die Suche nach Ursachen der Abweichungen, die die bisherigen theoretischen Daten aus LRT und PIP von den experimentell gefundenen zeigen:

- die Zusammensetzung

- der Strukturfaktor
- die Elektron-Ion-Wechselwirkung

Zu allen drei Punkten werden in den folgenden Kapiteln Untersuchungen angestellt, die den jeweiligen Einfluss auf den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit zeigen.

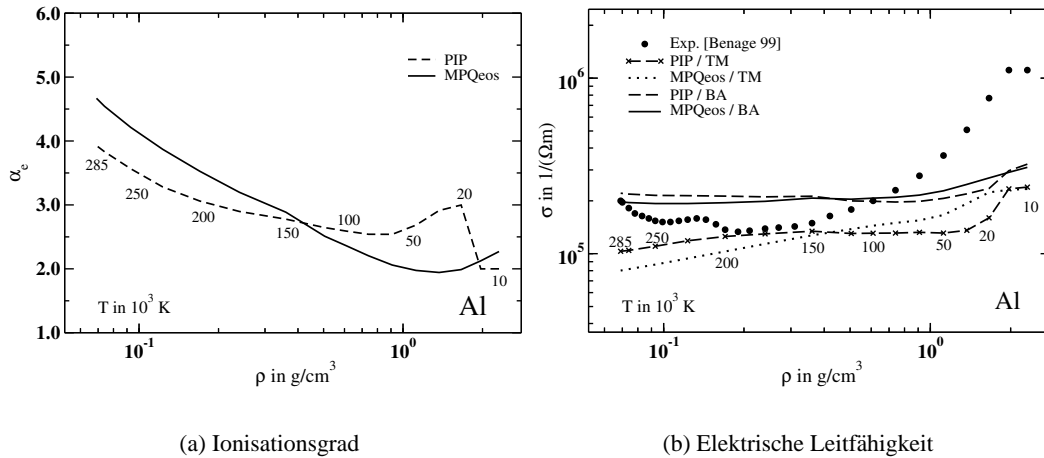
7.1 Die Zusammensetzung im QEOS-Modell

Elektronische Bindungszustände können im Bereich des WDM nicht mehr eindeutig definiert werden. Die Einteilung in Gruppen, die verschiedene Teilchensorten kennzeichnen, ist deshalb schwierig. Obwohl in Kapitel 5.4 gezeigt wurde, dass das PIP-Modell auch bei Festkörperdichte mit anderen Zustandsgleichungen konkurrieren kann, ist es trotzdem schwierig, mit Begriffen wie “Atom“ oder “zweifach geladenes Ion“ zu operieren. Das physikalische Bild, bei dem Atomkerne (Ionen mit mittlerer Ladung Z_{eff}) in einen Elektronensee eingebettet sind, ist sicher eine besserer Beschreibung des WDM. Beim Vergleich mit den experimentell bestimmten mittleren Ionisationsgraden von Beryllium, siehe Abbildung 5.4, lieferte das Zustandsgleichungsmodell QEOS [More 88] in der zugänglichen Version des MPQeos [Kemp 98] unter den auf dem physikalischen Bild basierenden Zustandsgleichungen die besten Ergebnisse. Deshalb wird sie hier als Beispiel für eine vom PIP-Modell sehr verschiedene Zustandsgleichung benutzt, um die Zusammensetzung von Aluminium zu bestimmen.

Das QEOS-Modell baut auf dem Thomas-Fermi-Modell auf, das 1927/28 unabhängig von Thomas und Fermi vorgeschlagen wurde [Thomas 27, Fermi 28]. Es ist ein statistisches Modell, mit dessen Hilfe Bindungsenergien schwerer Atome bestimmt werden sollten. Die Elektronen werden in diesem ursprünglichen Modell als entartetes Fermi-Gas beschrieben, das sich im elektrostatischen Feld des Atomkerns befindet. Ihre (radialsymmetrische) Verteilung im Atom wird durch Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung bestimmt.

Um thermodynamische Funktionen komprimierter Materie zu bestimmen, wird das betrachtete System in kugelförmige Wigner-Seitz-Zellen aufgeteilt, deren Größe mit der Kernmasse A skaliert. Die thermodynamischen Funktionen werden mit Hilfe der Thomas-Fermi-Gleichung für endliche Temperaturen [Feynman 49] für jede dieser Zellen einzeln berechnet. Durch die Bedingung der Ladungsneutralität in der Zelle ist die Kernladungszahl Z ein weiterer Parameter. In diesem einfachen Modell skalieren also die thermodynamischen Funktionen der Zustandsgleichung der Elektronen mit Z und A und müssen deshalb nur einmal tabelliert werden.

Das QEOS-Modell versieht dieses Thomas-Fermi-Modell zusätzlich mit phänomenologischen Bindungskorrekturen für die freie Energie der Elektronen. Die Zustandsgleichung der Ionen, die in der Nähe der Festkörperdichte und bei Temperaturen $T < 10^5$ K signifikante Beiträge liefert, kombiniert analytische Ausdrücke für feste und flüssige Phase mit Grenzfällen wie dem idealen Gas, dem Lindemann-Schmelzgesetz und der Debye-Theorie für Festkörper. Für Details siehe [Kemp 98].



(a) Ionisationsgrad

(b) Elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 7.1: Ionisationsgrad und elektrische Leitfähigkeit von Aluminium für die Bedingungen des Experiments von Benage *et al.*, berechnet mit MPQeos [Kemp 98] und PIP-Modell.

Bild 7.1(a) zeigt, wie sich der Ionisationsgrad aus MPQeos zum mittleren Ionisationsgrad aus dem PIP-Modell für die experimentellen Bedingungen nach [Benage 99] verhält. Abbildung 7.1(b) zeigt die daraus berechneten elektrischen Leitfähigkeiten für T-Matrix-(TM)-Näherung bzw. Born'sche Näherung (BA) der Transportquerschnitte.

Ein Vergleich dieser Kurven zeigt zunächst, dass sich das Verhältnis von Ionisationsgrad und elektrischer Leitfähigkeit umdreht: Wenn für eine feste Dichte der Ionisationsgrad von MPQeos höher ist als der aus dem PIP-Modell, ist die entsprechende Leitfähigkeit kleiner und umgekehrt. Eine steigende Anzahl freier Elektronen heißt also noch nicht unbedingt, dass die elektrische Leitfähigkeit auch zunimmt. Der Grund dafür ist bei den Stößen zu suchen: Mehr freie Elektronen heißt bei gleicher Dichte, dass es höher geladene Ionen gibt. Die Streuung der Elektronen an diesen Ionen ist stärker als im niedriger ionisierten System. Unter den hier gezeigten Bedingungen heben die Stöße den potentiell höheren Transport freier Elektronen aufgrund ihrer vermehrten Anzahl wieder auf.

Hauptaugenmerk liegt aber natürlich beim Vergleich mit den Daten aus dem Experiment von Benage *et al.* [Benage 99]. Es zeigt sich, dass im WDM-Bereich die Werte der elektrischen Leitfähigkeit von Aluminium höher sind, wenn die Zusammensetzung nach MPQeos für ihre Berechnung verwendet wird. Der generelle Verlauf ändert sich aber nicht. Insbesondere kann der Anstieg der Leitfähigkeitswerte zu hohen Dichten hin nicht reproduziert werden.

Das gleiche gilt auch, wenn man statt der hier verwendeten Ionisationsgrade für die

höchste Dichte $\rho = 2.3 \text{ g/cm}^3$ ein vollständiges Freiwerden aller drei Valenzelektronen annimmt, wie es MD-Simulationen finden. Die Leitfähigkeit nimmt in diesem Fall sogar noch etwas ab und erreicht Werte von $\sigma^{\text{TM}} = 1.87 \cdot 10^5 (\Omega\text{m})^{-1}$ bzw. $\sigma^{\text{BA}} = 2.84 \cdot 10^5 (\Omega\text{m})^{-1}$. Die Berechnung der Zusammensetzung ist also nicht die wesentliche Ursache, warum im WDM-Bereich die berechneten Daten für die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium von den experimentellen abweichen.

7.2 Die Einbeziehung eines Strukturfaktors

Für ein Plasma mit ausreichend kleiner Dichte ist die Verteilung der Ionen homogen. Das heißt, dass die Wahrscheinlichkeit, in einem gewissen Abstand \mathbf{r} von einem Ion ein zweites zu finden, für alle \mathbf{r} gleich groß ist. Die entsprechende Paarverteilungsfunktion ist konstant, es gilt $g(\mathbf{r}) = 1$. Mit größer werdender Dichte bilden sich Korrelationen in der Ionenverteilung aus: Gewisse Abstände der Ionen voneinander werden präferiert. In der Paarverteilungsfunktion äußert sich dies in Form von Spitzen bei den bevorzugten Radien. Entsprechend ändert sich auch der statische Ion-Ion-Strukturfaktor als Fourier-Transformierte von $[g(\mathbf{r}) - 1]$:

$$S_{ii}(\mathbf{q}) = 1 + n_i \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) [g(\mathbf{r}) - 1]. \quad (7.2)$$

Im WDM kann sicher davon ausgegangen werden, dass aufgrund der hohen Dichte die Korrelationen im Ionensystem nicht mehr, wie bisher, vernachlässigt werden können. Zur Berechnung der Paarverteilungsfunktion bzw. des Strukturfaktors in flüssigen Metallen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Beispiele sind *hypernetted chain*(HNC)-Rechnungen oder die Percus-Yevick(PY)-Näherung zur Lösung der Ornstein-Zernike-Relation [Ornstein 14]

$$g(\mathbf{r}_{12}) + 1 = c(\mathbf{r}_{12}) + n \int d\mathbf{r}_{13} c(\mathbf{r}_{13}) [g(\mathbf{r}_{32}) + 1]. \quad (7.3)$$

Die Korrelationen zwischen zwei Ionen 1 und 2 ergeben sich nach (7.3) aus der direkten Korrelation dieser Ionen $c(\mathbf{r}_{12})$ und der Wechselwirkung des Paares mit allen weiteren Ionen 3. Die beiden Näherungen HNC und PY unterscheiden sich in den Ansätzen zur direkten Korrelation.¹ Die einfachste dieser Rechnungen ist die PY-Näherung für ein Harte-Kugel-System mit identischen Teilchen, bei dem die Wechselwirkung $u(\mathbf{r})$ von einem festen Kugelradius r_{Kugel} abhängt:

$$\begin{aligned} u(\mathbf{r}) &= +\infty \quad \text{für } |\mathbf{r}| = r < r_{\text{Kugel}} \\ &= 0 \quad \text{für } r > r_{\text{Kugel}} \end{aligned} \quad (7.4)$$

¹Für Details siehe z. B. [Shimoji 77]

Diese Rechnung reproduziert die Strukturfaktoren von Alkalimetallen recht gut [Ashcroft 66] und ist deshalb als erste Näherung für den Strukturfaktor von fluidem Aluminium anwendbar.

$S_{ii}(q)$ ergibt sich nach [Shimoji 77] aus

$$\begin{aligned}
 S_{ii}(q) &= [1 - nc(q)]^{-1}, \\
 nc(q) &= -\frac{24\eta}{(1-\eta)^4 x^6} \left\{ (1+2\eta)^2 x^3 (\sin x - x \cos x) \right. \\
 &\quad - 6\eta(1+0.5\eta)^2 x^2 [2x \sin x - (x-2) \cos x - 2] \\
 &\quad \left. + 0.5\eta(1+2\eta)^2 [(4x^3 - 24x) \sin x - (x^4 - 12x^2 + 24) \cos x + 24] \right\}
 \end{aligned} \tag{7.5}$$

mit der Packungsdichte $\eta = \frac{4}{3}\pi r_{\text{Kugel}}^3 n_i$ und der Abkürzung $x = qr_{\text{Kugel}}$. Dieser Strukturfaktor ist unabhängig von der Temperatur, wenn für r_{Kugel} feste Werte angesetzt werden.

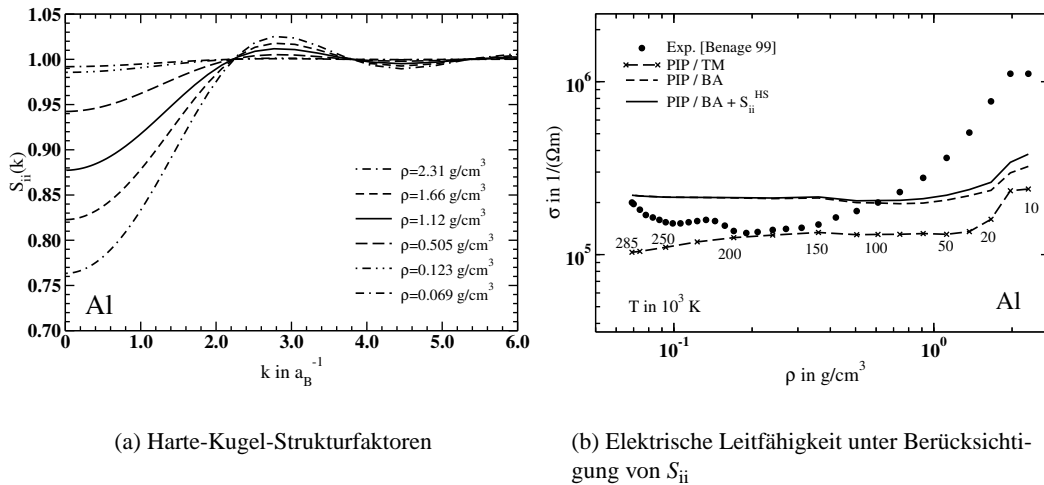


Abbildung 7.2: Harte-Kugel-Strukturfaktoren von Aluminium für einige der Bedingungen aus dem Experiment von Benage *et al.* und ihr Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit.

Bild 7.2(a) zeigt die sich ergebenden Strukturfaktoren für einige der Dichten des Experiments von Benage *et al.* Als Kugelradius ist $r_{\text{Kugel}} = 0.054$ nm angesetzt.² Wie bereits angenommen, zeigt sich eine Zunahme der Korrelationen mit zunehmender (Packungs-)Dichte, was sich bei den elektrischen Leitfähigkeiten, Bild 7.2(b), durch eine geringe Erhöhung der berechneten Werte bemerkbar macht.

² Auch hier ist ein Problem, den Radius der Ionen festzulegen. Der hier gewählte Radius entspricht dem von Al^{3+} -Ionen in einem Kristall mit sechs nächsten Nachbarn [Lide 95].

Der Effekt, den die Ionenkorrelationen auf die Leitfähigkeit von Aluminium im WDM-Bereich haben, ist nicht sehr groß. Selbst Verbesserungen bei der Berechnung des Ion-Ion-Strukturfaktors werden vermutlich an diesem Ergebnis nicht viel ändern. So kann z. B. der Harte-Kugel-Strukturfaktor durch variable Radien r_{Kugel} zu einer temperaturabhängigen Größe gemacht werden. Durch die schnellere Bewegung der Teilchen nimmt der anzusetzende Radius etwa linear mit der Temperatur ab [Juraneck 02a]. Die damit verbundene Packungsdichte wird entsprechend ebenfalls kleiner. Das aber heißt nichts anderes, als dass die Korrelationen abnehmen und $S_{ij} \rightarrow 1$ gilt. Für die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums im WDM-Bereich hieße deshalb eine Temperaturabhängigkeit des Strukturfaktors nur einen noch geringeren Einfluss desselben.

7.3 Die Verwendung effektiver Potentiale

In den bisherigen Rechnungen zu Transporteigenschaften wurde für die Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen das Debye-Potential (2.10) benutzt. Dieses Potential ist gegeben als $V^D = V^C/\epsilon_{\text{RPA}}$, siehe Kapitel 2.2. Die Abschirmung des Coulomb-Potentials V^C wird entsprechend über die dielektrische Funktion in RPA-Näherung realisiert, die für ein freies Elektronengas hergeleitet wird. Korrelationen, die aufgrund der Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen insbesondere auf kurzen Distanzen entstehen, bleiben unberücksichtigt.

Daneben ist das bisher benutzte Potential nur dann eine gute Näherung, wenn die wechselwirkenden Ladungen als punktförmig angesehen werden können. Der Grund dafür ist, dass als Folge der Korrelationen zwischen freien Elektronen und den gebundenen Elektronen eines Ions die starke Anziehung, die das Debye-Potential für kleine Radien vorhersagt, nicht realisiert wird. Das tatsächliche Potential, das sich aus der Wechselwirkung eines freien Elektrons mit allen ein Ion bildenden Protonen und Elektronen ergibt, kann durch ein schwaches Pseudopotential ersetzt werden. Diese aus der Festkörpertheorie bekannte Methode ist neben einer verbesserten Näherung für die dielektrische Funktion eine Möglichkeit, die Elektron-Ion-Wechselwirkung im WDM angemessener zu beschreiben, als dies mit dem Debye-Potential möglich ist.

7.3.1 Eine veränderte Abschirmung

Die stoßfreie RPA aus Abbildung 2.1 weist einige Defizite auf. So führt diese Näherung beispielsweise auf negative Werte in der Paarverteilungsfunktion der abschirmenden Elektronen bei kleinen Abständen. Eine verbesserte diagrammatische Auswertung der Polarisationsfunktion – die Einbeziehung der in Abbildung 7.3 dargestellten Wechselwirkung – führte auf die Einführung der Lokalfeldkorrektur (*local field correction*, LFC) [Hubbard 58].

Allgemein gibt die Lokalfeldkorrektur $G(q, \omega)$ den Unterschied des tatsächlichen Po-

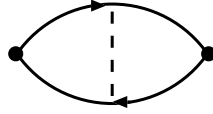


Abbildung 7.3: Erste Näherung für die Polarisationsfunktion, bei der Wechselwirkungen zwischen propagierendem Elektron und Loch berücksichtigt sind.

tentials zwischen den abschirmenden Elektronen zum Coulomb-Potential an:

$$V(q, \omega) = V^C(q) [1 - G(q, \omega)]. \quad (7.6)$$

Entsprechend ist die LFC ein Maß für den Effekt der Korrelationen auf die Abschirmung in einem System. Im Hinblick auf die Polarisationsfunktion Π gilt so z. B.

$$G(q, \omega) = \frac{1}{V^C(q)} \left[\frac{1}{\Pi(q, \omega)} - \frac{1}{\Pi_{\text{RPA}}(q, \omega)} \right]. \quad (7.7)$$

Die dielektrische Funktion, gegeben durch die Relation

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - V^C(q)\Pi(q, \omega), \quad (7.8)$$

ergibt sich entsprechend:

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \frac{V^C(q)\Pi_{\text{RPA}}(q, \omega)}{1 + V^C(q)G(q, \omega)\Pi_{\text{RPA}}(q, \omega)}. \quad (7.9)$$

Lokalfeldkorrekturen sind, ebenso wie alle die Abschirmung beschreibenden Größen, abhängig vom Impuls q und der Frequenz ω des äußeren Feldes. Häufig wird $G(q, \omega)$ aber auch ersetzt durch den statischen Granzfall $G(q)$, um Lokalfeldkorrekturen nutzen zu können, die auf den den Arbeiten von Singwi, Tosi, Land und Sjölander (STLS, [Singwi 68]) aufbauen. Dort wird die LFC durch eine Funktion genähert, die mit dem dynamischen Strukturfaktor verbunden ist. Letzterer ist wiederum abhängig von der dielektrischen Funktion. Dadurch entsteht ein selbstkonsistentes Schema zur Berechnung von $G(q)$. Techniken, die diesen Ansatz verbessern, basieren in erster Linie auf der Anpassung von Parametern, so dass möglichst viele Summenregeln erfüllt sind. Beispiele seien hier [Utsumi 80, Iwamoto 84].

Solche Näherungen sind nicht immer ausreichend. So wurden z. B. in [Golden 79, Kalman 90] auch für dynamische LFC Näherungen angegeben. In [Röpke 98a, Röpke 98b] ist sogar die hier verwendete LRT benutzt worden, um die dielektrische Funktion $\varepsilon(q, \omega)$ zu berechnen. In dieser Arbeit interessiert aber tatsächlich nur der statische Grenzfalle. Um den numerischen Aufwand möglichst gering zu halten, wurde ein relativ einfacher analytischer Ausdruck nach [Ichimaru 81] benutzt. Für die Festlegung der freien Parameter dieser

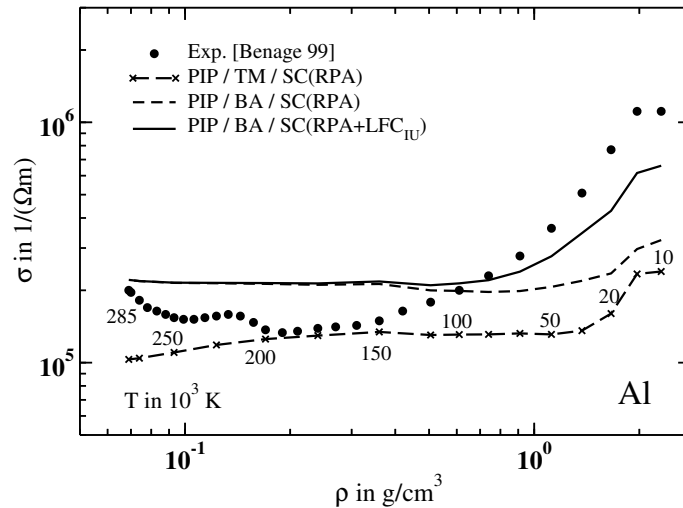


Abbildung 7.4: Elektrische Leitfähigkeit von Aluminium unter Einbeziehung von Lokalfeldkorrekturen in der dielektrischen Funktion ϵ nach [Ichimaru 81] im Vergleich zum Benage-Experiment und vorherigen Rechnungen.

Formel wurden neben einer Reihe von Selbstkonsistenzbedingungen – den Summenregeln – auch Ergebnisse aus Monte-Carlo-Simulationen [Ceperley 80] und eigenen mikroskopischen Rechnungen [Utsumi 80, Utsumi 81] berücksichtigt.

Abbildung 7.4 zeigt sehr deutlich, dass der Effekt, den die Berücksichtigung der LFC auf die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit hat, enorm ist: Für kleine Dichten spielen die Elektronenkorrelationen keine Rolle. Deshalb stimmen die beiden Kurven, bei denen mit Transportquerschnitten in Born'scher Näherung gerechnet wurde, überein. Bei großen Dichten hingegen bewirkt die zusätzliche Abschirmung einen starken Anstieg in der Leitfähigkeit. Die Abweichungen zu den experimentellen Werten betragen dadurch nicht mehr einen Faktor 3, sondern eher einen Faktor, der kleiner ist als 2. Angesichts der vorhandenen experimentellen Genauigkeiten kann dies als gute Übereinstimmung gewertet werden.

7.3.2 Pseudopotentiale

Die Konstruktion von Pseudopotentialen hat in der Festkörpertheorie das Ziel, das atomare all-electron-Potential, in dem alle vorhandenen Elektronen mit ihren Wellenfunktionen berücksichtigt werden, durch ein Potential zu ersetzen, in dem die Kernzustände eliminiert sind. Die Valenzelektronen werden durch knotenfreie Wellenfunktionen dargestellt.

Dazu nötige Rechnungen werden für ein Atom durchgeführt und dann auf die interessie-

rende Umgebung, also z. B. Festkörper oder Cluster, übertragen. Eine der Forderungen ist deshalb, dass diese Pseudopotentiale entweder genau für den Zweck, für den sie gebraucht werden, konstruiert sind, oder aber eine volle Übertragbarkeit für verschiedene chemische Umgebungen gewährleisten. Ein Pseudopotential kann so konstruiert werden, dass es außerhalb eines gewissen cutoff-Radius r_c

1. für einen bestimmten Energiebereich die gleichen Streueigenschaften hat wie das all-electron-Potential
2. die tatsächlichen (nichtlinearen) Dichteprofile der Valenz- und all-electron-Eigenzustände übereinstimmen
3. auch die Phasenverschiebungen für bestimmte Energie- und Drehimpulswerte richtig reproduziert werden
4. alles drei gleichzeitig gewährleistet ist.

Das sicherste Potential ist das letzte, weil es tatsächlich für die verschiedensten chemischen Umgebungen anwendbar ist. Für die Berechnung solcher übertragbaren, auch *normkonservierend* genannten Pseudopotentiale stehen eine ganze Reihe von Programmen wie z. B. fhi98PP [Fuchs 99] oder VASP (Vienna *ab initio* simulation program) [Kresse 99] zur Verfügung. VASP ist ein zur Zeit sehr häufig benutzter Code, siehe z. B. [Desjarlais 02, Recoules 02]. In dieser Arbeit ist der in Rostock verfügbare Code fhi98PP [Fuchs 99] benutzt worden.

Für die Konstruktion eines Pseudopotentials wird im Wesentlichen der Grundzustand des untersuchten einzelnen Atoms gesucht. Dazu wird die totale Energie (E.1) der vorhandenen Elektronen als Funktional der Elektronendichte minimiert, indem die Kohn-Sham-Gleichungen mit einem effektiven Potential – dem Pseudopotential – selbstkonsistent gelöst werden. Das Ergebnis für radialsymmetrische Systeme sind von der Nebenquantenzahl l abhängige Pseudowellenfunktionen und Pseudopotentiale, die ab einem bestimmten Radius r_c mit der tatsächlichen Wellenfunktion übereinstimmen (Troullier/Martins, [Troullier 91]) bzw. sich exponentiell annähern (Hamann, [Hamann 89]).³

Während kinetische Energie und Coulomb-Anteil als Bestandteile der totalen Energie bekannt sind, müssen für den Austausch- und Korrelationsanteil Näherungen benutzt werden. Die bekanntesten sind die *local density approximation* (LDA), hier in der Version von [Perdew 96], und die *generalized gradient approximation* (GGA) [Lee 88]. Daneben gibt es auch noch die *exact exchange* (EXX) Austauschfunktionale [Städele 97], die bei der Berechnung der Grundzustandsenergie eines Atoms wesentlich bessere Ergebnisse liefern als die anderen beiden Näherungen.

Für die Pseudopotentiale, die standardmäßig für die Berechnung von Bandstrukturen verwendet werden, wird der cutoff-Radius so gewählt, dass die Pseudowellenfunktionen ein guter Kompromiss zwischen der tatsächlichen Wellenfunktion (kleines r_c) und der für

³Für mehr Details siehe Anhang E. Einen noch tieferen Einblick gewährt z. B. [Eschrig 96].

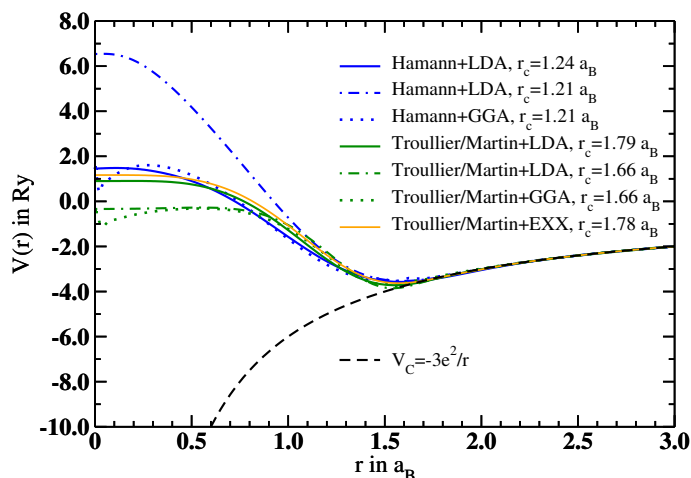


Abbildung 7.5: Im Hamann-Schema [Hamann 89] bzw. im Troullier/Martins-Schema [Troullier 91] berechnete Pseudopotentiale mit LDA- [Perdew 96, Fuchs 99], GGA- [Lee 88, Fuchs 99] und EXX- [Städele 97, Städele 02] Näherung für die Austausch- und Korrelationsfunktionale. Durchgezogene Linien stehen für Pseudopotentiale, die standardmäßig bei Bandstrukturrechnungen verwendet werden. Für die anderen ist der cutoff-Radius r_c herabgesetzt. Als Vergleich ist außerdem das Coulomb-Potential für die drei Valenzelektronen eingezeichnet.

vertretbaren numerischen Aufwand geforderten Weichheit des Potentials (großes r_c) sind. Der Verlauf dieser Pseudopotentiale ist für verschiedene Näherungen ähnlich, siehe Abbildung 7.5.⁴ Die Weichheit des Pseudopotentials wird aber tatsächlich nur benötigt, um den Rechenaufwand der Bandstrukturbestimmung möglichst gering zu halten. In der hier betrachteten Anwendung kann deshalb der Radius unter gewissen Bedingungen verändert werden: Die geforderten Knotenfreiheit setzt r_c eine untere Grenze und die Übertragbarkeit⁵ der Pseudopotentiale muss gewährleistet bleiben. gewährleistet. Abbildung 7.5 zeigt Pseudopotentiale mit möglichst klein gehaltenen cutoff-Radien r_c , wenn die oben genannten Bedingungen erfüllt sind.

Es ist un schwer zu erkennen, dass die starke Anziehung, die zwischen dreifach geladenem Aluminiumion und einem Valenzelektron bei geltender Coulomb-Wechselwirkung herrschen würde, durch das Pseudopotential abgeschwächt ist. Unter Umständen sind die am Atomkern vorhandenen gebundenen Elektronen sogar Ursache für eine effektive Abstoßung. Die Streuung, die ein Elektron im Pseudopotential eines Ions erfahren würde, ist

⁴Gezeigt und benutzt werden im Folgenden Pseudopotentiale für die Valenzelektronen im Grundzustand, da angeregte Zustände auch bisher keine Berücksichtigung fanden.

⁵Für Kriterien siehe [Fuchs 99] und Kapitel E.

kleiner, als es bei einem Coulomb-Potential der Fall wäre. Die elektrische Leitfähigkeit wird deshalb steigen.

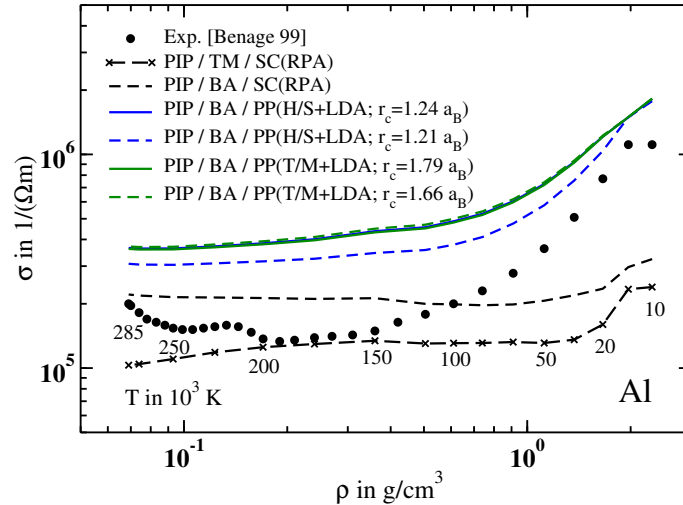


Abbildung 7.6: Elektrische Leitfähigkeit von Aluminium bei Verwendung verschiedener Pseudopotentiale im Vergleich zu experimentellen Daten und Rechnungen mit Debye-Potential.

Die Unterschiede zwischen den Pseudopotentialen selber sind, vielleicht einmal abgesehen von dem Hamann-Potential mit LDA-Näherung und cutoff-Radius $r_c = 1.21 a_B$, nicht groß. Abbildung 7.6 zeigt deshalb nur eine Auswahl der Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium, wenn die in Bild 7.5 gezeigten Potentiale in die Berechnung der Transportquerschnitte (7.1) eingehen. Um möglichst viele der bisherigen Plasmaeigenschaften für diesen Test konstant zu halten, ist die verwendete Zusammensetzung die aus dem PIP-Modell. Die Kernladung $Z = 3$, die für alle Pseudopotentiale aus Abbildung 7.5 gilt, ist für die Berechnung der Transportquerschnitte via $V_{\text{neu}}^{\text{ps}} = \frac{Z}{3} V_{\text{alt}}^{\text{ps}}$ je nach Ladung Z der gerade betrachteten Ionensorte umnormiert worden. Diese Vorgehensweise ist nicht selbstkonsistent, aber geeignet, um die Größenordnung festzustellen, die die Benutzung von Pseudopotentialen auf die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit hat.

Wie erwartet, unterscheiden sich die berechneten Werte der elektrischen Leitfähigkeit deutlich von den bisherigen Ergebnissen. Entscheidend hier ist, dass mit der Nutzung von Pseudopotentialen als Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen die experimentellen Daten in der Nähe der Festkörperdichte sehr gut reproduziert werden. Für kleinere Dichten kann eine solch gute Übereinstimmung selbstverständlich nicht mehr erreicht werden, da die Pseudopotentiale, wie sie hier konstruiert sind, für Festkörper gelten. Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Elektronen muss, wenn die Dichte fällt, wieder in das abgeschirmte

Coulomb-Potential übergehen. Es ist also letztlich ein dichteabhängiges Potential zu benutzen.

7.4 Zwischenbilanz

Der Schwerpunkt dieses Kapitels lag auf der Verbesserung der in Kapitel 6 angewandten Kombination von PIP-Modell und Linearer Response Theorie hinsichtlich der Gültigkeit im Bereich des warm dense matter. Dazu wurden verschiedene Möglichkeiten getestet: eine Alternative zum PIP-Modell, die Berücksichtigung von Ionenkorrelationen und die Verwendung effektiver Elektron-Ion-Wechselwirkungspotentiale. Als Referenzdaten dienen die experimentellen Ergebnisse von Benage *et al.* [Benage 99].

Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung des PIP-Modells trotz der vorhandenen interpretativen Schwierigkeiten bei hohen Dichten nicht der entscheidende Grund ist, warum der experimentell gefundene Trend der elektrischen Leitfähigkeiten in diesem Dichtebereich nicht reproduziert werden kann. Auch die Einbeziehung der Ionen-Korrelationen in Form eines Ion-Ion-Strukturfaktors hatte keinen wesentlichen Effekt auf die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit. Eine tatsächliche Verbesserung hinsichtlich der Übereinstimmung mit den gemessenen Werten brachte dagegen die Beachtung der Korrelationen der Elektronen innerhalb der verwendeten Elektron-Ion-Wechselwirkung.

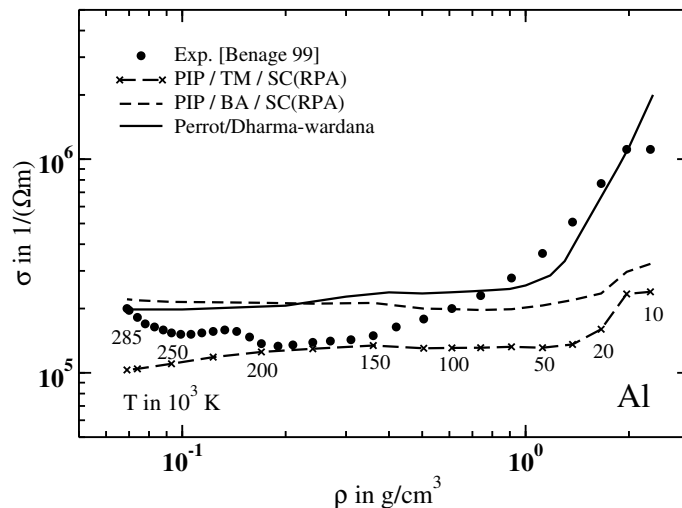


Abbildung 7.7: Rechnungen nach Perrot/Dharma-wardana [Benage 99, Perrot 02] im Vergleich mit den experimentellen Daten nach [Benage 99].

Die LRT ist in Kombination mit dem PIP-Modell also grundsätzlich in der Lage ist, auch Transporteigenschaften im WDM-Bereich zu beschreiben. Der nächste nötige

Schritt dazu ist, die einzelnen möglichen Verbesserungen in einer selbstkonsistenten Rechnung zu verbinden. Wie ein solches Ergebnis aussehen könnte, zeigt Abbildung 7.7. Die dort gezeigte Kurve ist das Ergebnis einer Rechnung von Perrot und Dharma-wardana [Benage 99, Perrot 02]⁶, die auf der Ziman-Theorie beruht [Perrot 95]. In diesem Zugang werden Pseudopotentiale konstruiert, die sowohl für die Berechnung der Zusammensetzung im *neutral-pseudo-atom*(NPA)-Modell verwendet werden, als auch bei der Festlegung des Strukturfaktors in HNC-Näherung. Die Pseudopotentiale, die für den Zweck der Verwendung im NPA-Modells konstruiert sind, sind temperatur- und dichteabhängig und werden für Dichten $\rho < 1 \text{ g/cm}^3$ zum abgeschirmten Coulomb-Potential.

⁶Die Kurve selbst ist angegeben in [Benage 99]. Leider sind die genauen Parameter, die in diese Rechnung eingegangen sind, nicht mehr bekannt [Dharma-wardana 01], die Rechnungen nach [Perrot 02] bringen jedoch sehr ähnliche Ergebnisse.

Kapitel 8

Wasserstoff

Bisher ist die Lineare Response Theorie in Kombination mit dem PIP-Modell systematisch auf Edelgase und Metalle angewendet worden. In diesem Kapitel soll nun diese recht erfolgreiche Theorie auf Wasserstoff angewendet werden.

Die Modellrechnungen in Kapitel 4.7 haben gezeigt, dass zumindest für vollständig ionisierten Wasserstoff die LRT in der Lage ist, zwischen den bekannten Grenzfällen der Spitzer/Härm-Theorie (kleine Dichten) und der Ziman-Theorie (große Dichten) zu interpolieren. Das dort benutzte Modell ist aber nicht geeignet, um ein Wasserstoffplasma bei 2500 K zu beschreiben, wie es in den Schockwellenexperimenten von Weir *et al.* [Weir 96] auf die elektrische Leitfähigkeit hin untersucht wurde. Auch das bisher benutzte PIP-Modell ist dazu nicht geeignet, da bei diesen Temperaturen nicht nur Atome im Wasserstoff auftreten können, sondern auch Moleküle. Darum wird zunächst skizziert, wie die Zusammensetzung von Wasserstoff in einem zu Kapitel 5 leicht modifizierten PIP-Modell berechnet werden kann. Danach wird gezeigt werden, ob mit der zugrundeliegenden Zustandsgleichung tatsächlich der in den Experimenten von Weir *et al.* [Weir 96] gefundene Nichtmetall-Metall-Übergang in Wasserstoff und Deuterium reproduziert wird.

8.1 Zusammensetzung

Das hier betrachtete Wasserstoffplasma bestehe aus freien Elektronen e , freien Protonen p , Atomen H und, im Gegensatz zu den bisher betrachteten Plasmen, aus Molekülen H_2 . Diese Teilchen verbinden Dissoziation und Ionisation



Analog zu den Betrachtungen, die in Kapitel 5.2.1 auf das gekoppelte Gleichungssystem aus (5.10) und (5.4) führten, kommt man auch hier über die Bedingungen für die chemischen

Potentiale bei Reaktionen im Gleichgewicht

$$\begin{aligned}\mu_{H_2} - E_{\text{diss}} &= 2\mu_H, \\ \mu_H - E_{\text{ion}} &= \mu_p + \mu_e,\end{aligned}\tag{8.2}$$

zu einem System gekoppelter Saha-Gleichungen

$$n_{H_2} = n_H^2 \frac{g_{H_2} \Lambda_H^3}{\sqrt{2}} \exp[\beta(E_{\text{diss}} + 2\mu_H^{\text{int}} - \mu_{H_2}^{\text{int}})],\tag{8.3}$$

$$n_H = 2n_p \exp[\beta(E_{\text{ion}} + \mu_e^{\text{id}} + \mu_e^{\text{int}} + \mu_p^{\text{int}} - \mu_H^{\text{int}})].\tag{8.4}$$

Eingehenden Größen sind die Dissoziationsenergie $E_{\text{diss}} = 4.735$ eV und die Ionisationsenergie $E_{\text{ion}} = 13.59$ eV.

Um die Wechselwirkungsanteile der chemischen Potentiale zu berechnen, hilft wieder der Ansatz $f^{\text{int}} = \sum_{c,d} f_{cd}$ mit in diesem Fall ($c, d = e, p, H, H_2$). Die Coulomb-Anteile f^{C} in der freien Energiedichte und auch die Wechselwirkungsanteile der Elektronen mit den Atomen f^{PP} lassen sich wie gehabt mit Padé-Approximationen [Ebeling 82, Stolzmann 00] bzw. mit Hilfe des zweiten Virialkoeffizienten entsprechend (5.12) berechnen. Die starke neutrale Komponente im Wasserstoffplasma zwingt aber auch zum Einbeziehen der Wechselwirkungen der Neutralteilchen untereinander sowie zum Beachten der Elektron-Molekül-Wechselwirkung.

In der *Fluid Variational Theory* (FVT) [Ross 83] ist die freie Energie eines neutralen Einkomponentensystems über ein Minimierungsverfahren aus der Gibbs-Bogolyobov-Ungleichung

$$F \leq F_0 + \langle \phi - \phi_0 \rangle_0,\tag{8.5}$$

bestimmbar: Die freie Energie F ist immer kleiner als die freie Energie in einem Referenzsystem (Index 0) plus einer Mittelung der Abweichungen der effektiven Paarpotentiale ϕ über das Referenzsystem. Maximal gilt das Gleichheitszeichen. In der so ermittelten freien Energie sind neben den idealen Anteilen auch alle betrachteten Wechselwirkungsanteile enthalten.

Die FVT ist auch auf Plasmen mit zwei Komponenten anwendbar. Die Zusammensetzung eines solchen Plasmas wird dann so lange variiert, bis in den Gibbs-Bogolyobov-Ungleichungen (8.5) der jeweiligen Untersysteme das Gleichheitszeichen gilt, die freie Energie mithin minimal ist. Aufbauend auf dem *Dissoziationsmodell* [Bunker 97, Beule 99] ist daraus eine Methode entwickelt worden, um Wasserstoffplasmen aus Atomen und Molekülen mit einer chemischen Reaktion (der Dissoziation) zu beschreiben [Juraneck 00].

Erfolgreich war die Anwendung dieser Variante der FVT vor allem bei der Berechnung von Hugoniot-Daten, siehe [Juraneck 00, Juraneck 02b]. Hier sind aber vor allem die Wechselwirkungsbeiträge der Neutralteilchen zum chemischen Potential von Belang: Mit ihrer Festlegung lässt sich im Prinzip das Gleichungssystem aus (8.3), (8.4) und Neutralitätsbedingung $n_e = n_p$ selbstkonsistent lösen. Um aber ein durchgängiges Konzept für

die nächsten beiden Kapitel bieten zu können, sei hier das Szenario angesetzt, das auch in [Redmer 01a] benutzt wurde: Zunächst wird das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation (8.3) selbstkonsistent gelöst. Für kleine Dichten wird dabei die FVT, für große Dichten das Dissoziationsmodell benutzt, um die Wechselwirkungsanteile in der freien Energiedichte festzulegen. Im Instabilitätsgebiet, welches sich bei beiden Theorien ergibt, wird mit Hilfe der Hebelregel¹ interpoliert. Man erhält die Teilchendichten der Wasserstoffatome und Moleküle in einem festen Verhältnis. Nun wird angenommen, dass entsprechend dem Massenwirkungsgesetz der Ionisation (8.4) für die bereits festgelegte Dichte n_H auch Ionen und freie Elektronen vorliegen. Die Rückwirkung der Ionisation auf die Dissoziation, etwa durch Elektron-Molekül-Wechselwirkung, wird vernachlässigt.²

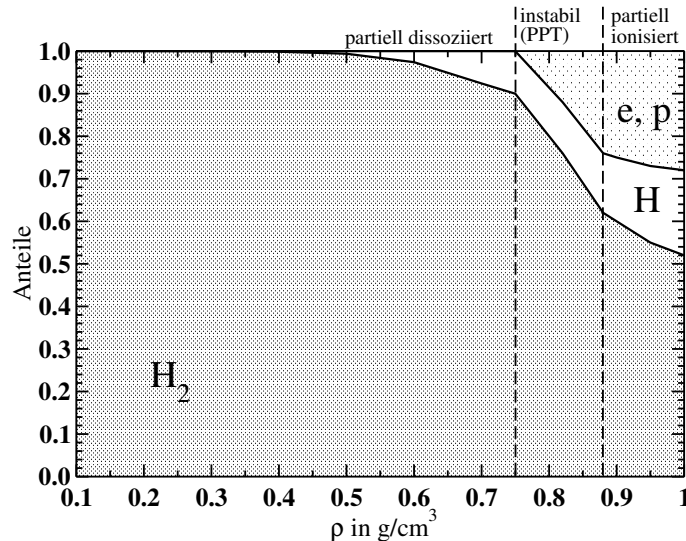


Abbildung 8.1: Zusammensetzung von Wasserstoff als Funktion der Dichte bei einer Temperatur von 2500 K, vgl. Angaben in [Redmer 01a].

Bild 8.1 zeigt die so erhaltene Zusammensetzung als Funktion der Dichte bei einer Temperatur von 2500 K. Das entspricht in etwa den Temperaturbedingungen des Schockwellenexperiments von Weir *et al.* [Weir 96]. Es sind drei Bereiche unterscheidbar: Bis zu einer Dichte von $\rho = 0.75 \text{ g/cm}^3$ besteht das Wasserstoffplasma im Wesentlichen aus Neuterteilchen. Der Anteil der Atome nimmt mit zunehmender Dichte bis auf etwa 10 % zu. Es handelt sich also um ein *partiell dissoziiertes* Plasma. Der Anteil der freien Elektronen,

¹Hebelregel: Gegeben seien die Punkte (x_1, y_1) und (x_2, y_2) der Funktion $y(x)$. Für $\alpha = \frac{x-x_1}{x_2-x_1}$ gilt $y(x) = (1-\alpha)y_1 + \alpha y_2$.

²Diese Rückwirkung ist vermutlich relativ gering, da in der Regel entweder viele Moleküle oder viele freie Elektronen auftreten.

gleichzusetzen mit dem Anteil der freien Protonen, ist gering. Im Rahmen des hier verwendeten Modells beträgt er nur maximal einige Promille. Die elektrische Leitfähigkeit wird in diesem Dichtebereich sehr klein sein. Übersteigt die Dichte 0.75 g/cm^3 , kommt man in ein *Instabilitätsgebiet*, in dem der Anteil der Atome und der freien Elektronen rapide zunimmt. Die Druckionisation tritt in diesem Fall tatsächlich gleichzeitig mit einem Phasenübergang (*plasma phase transition*, PPT) auf. Schließlich erreicht man einen Dichtebereich, der *partiell ionisiert* überschrieben werden kann. Hier sollte der Anteil der Neutralteilchen immer weiter zugunsten der Ionen zurückgehen, bis letztlich vollständige Ionisation erreicht ist. Für die hier betrachtete maximale Dichte erreicht der Ionisationsgrad etwa 30 %, auch für Temperaturen bis 10000 K.

8.2 Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit

Abbildung 8.2 zeigt nun, wie sich die elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Dichte verhält, wenn eine solche Zusammensetzung in die Lineare Response Theorie nach Zubarev eingeht. Die Transportquerschnitte wurden in T-Matrix-Näherung berechnet.³

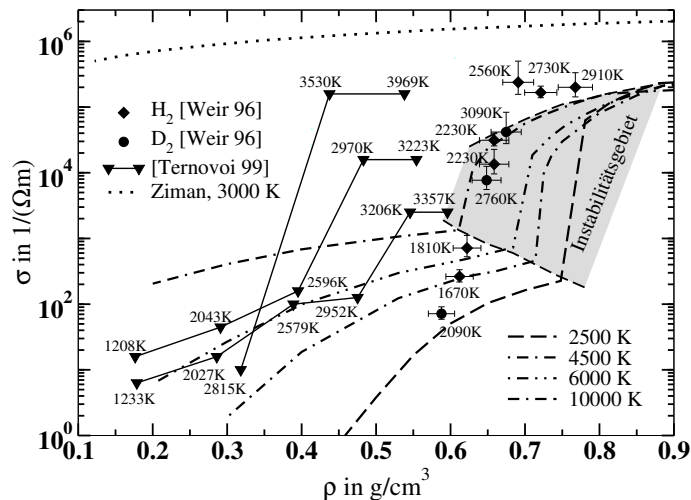


Abbildung 8.2: Berechnete elektrische Leitfähigkeit von Wasserstoff als Funktion der Dichte bei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten nach [Weir 96] und [Ternovoi 99] angegeben.

³Für die Elektron-Atom-Streuung sind Approximationen für T-Matrix-Transportquerschnitte verwendet worden, die für Wasserstoff entwickelt wurden [Meyer 81].

Alle vier Isothermen aus Bild 8.2 zeigen im Wesentlichen das gleiche Verhalten: Bis zum Beginn des Instabilitätsgebiets steigt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Dichte langsam an. Wasserstoff hat in diesem Dichtebereich aber maximal halbleitendes Verhalten. Im Instabilitätsgebiet, in dem der Anteil der freien Elektronen aufgrund der Druckionisation rapide zunimmt, steigt die Leitfähigkeit stark an. Sie erreicht Werte, die typisch sind für einfache Metalle wie Cesium. Zu hohen Dichten hin zeigt σ schließlich ein Sättigungsverhalten. Die elektrische Leitfähigkeit wird temperaturunabhängig. Der Grenzfall hoher Dichten, repräsentiert durch die nach der Ziman-Formel (4.71) berechnete Kurve für 3000 K, wird nicht erreicht. Der Grund hierfür liegt in der noch nicht vollständigen Ionisation des Wasserstoffs.

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt wieder ein Verhalten, das auch der Ionisationsgrad $\alpha_e = n_e / (n_p + n_H + 2n_{H_2})$ mit zunehmender Dichte aufweist, vgl. Bild 8.1. Außerdem kann die Druckionisation wieder als Erklärungsmöglichkeit für den Nichtmetall-Metall-Übergang dienen, der diesmal in Wasserstoff gefunden wird. Der NMÜ ist mit einem Phasenübergang verbunden.

Auch die experimentellen Daten, die in Schockwellenexperimenten gewonnen wurden [Weir 96, Ternovoi 99], zeigen einen Übergang von nichtleitertypischen Werten der elektrischen Leitfähigkeit zu metallähnlichen Werten, siehe Abbildung 8.2. Die relativ niedrigen Temperaturen werden dadurch erreicht, dass die Schockwelle mehrfach hin und her reflektiert wird und der Zustand der Probe sich entsprechend nahezu isentrop ändert. Ein Vergleich der berechneten Werte mit diesen Daten kann jedoch nicht befriedigen: Im Experiment von Weir *et al.*, in dem erstmals das Phänomen metallähnlicher elektrischer Leitfähigkeiten in Wasserstoff und Deuterium gefunden wurde, findet der Nichtmetall-Metall-Übergang z. B. in einem Dichtebereich von (0.55-0.7) g/cm³ statt. Die Temperaturen bewegen sich dabei um die 2500 K, der Druck beträgt etwa 140 GPa. Die berechnete Isotherme für 2500 K, die diesen Bedingungen entspricht, zeigt den Beginn des NMÜ erst bei einer viel größeren Dichte von etwa 0.75 g/cm³. Erst die Isotherme für 10000 K befindet sich im richtigen Dichtebereich.

8.3 Hopping

Im Kapitel 2.4 sind eine Reihe von Möglichkeiten angegeben worden, mit denen der experimentell gefundene NMÜ in Wasserstoff und Deuterium begründet werden kann. Einige der dort vorgestellten Prozesse wie Kettenbildung der Atome und Hopping können gleichzeitig mit der Druckionisation in Wasserstoff auftreten. Die elektrische Leitfähigkeit, die durch Hopping hervorgerufen wird, kann dabei auf die gleiche Art und Weise berechnet werden, wie auch Transporteigenschaften, die durch freie Elektronen entstehen [Röpke 81, Röpke 82, Redmer 01a, Redmer 01b]. In diesem Kapitel wird deshalb eine quantitative Abschätzung gegeben, ob Hoppingprozesse zusätzlich zur Druckionisation den Nichtmetall-Metall-Übergang erklären können.

Dazu wird zunächst der Hamiltonoperator des Systems aus Gleichung 4.47 um die Anteile der gebundenen Elektronen erweitert [Redmer 01a]:

$$\begin{aligned}
H_S &= \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \\
&+ \sum_{m\sigma, \mathbf{k}\mathbf{q}} (V_{\mathbf{q}} + M_{\mathbf{q},m} a_{m,\sigma}^{\dagger} a_{m,\sigma}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}_m) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \\
&+ \sum_{m\sigma} E_m a_{m,\sigma}^{\dagger} a_{m,\sigma} + \sum_{mm'\sigma} t_{mm'} a_{m',\sigma}^{\dagger} a_{m,\sigma} \\
&+ \frac{U}{2} \sum_{m\sigma} a_{m,\sigma}^{\dagger} a_{m,\sigma} a_{m,-\sigma}^{\dagger} a_{m,-\sigma}. \tag{8.6}
\end{aligned}$$

Die ersten beiden Terme beschreiben, wie auch schon in (4.47), die kinetischen Energie der freien Elektronen $E_{\mathbf{k}}$ und die elastische Streuung dieser Elektronen an anderen geladenen Teilchen über das Coulomb-Potential $V_{\mathbf{q}}$. Der dritte Term beschreibt die Streuung an Atomen als Streuung an lokalisierten Elektronen mit der Wellenfunktion $\psi_m(\mathbf{p})$ am Platz \mathbf{R}_m . Auch diese Wechselwirkung erfolgt über das Coulomb-Potential, das aber durch den atomaren Formfaktor

$$M_{\mathbf{q},m} = V_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{p}} \psi_m^*(\mathbf{p}) [\psi_m(\mathbf{p}) - \psi_m(\mathbf{p} - \mathbf{q})] \tag{8.7}$$

modifiziert ist.⁴ Die kinetische Energie der lokalisierten Elektronen am Platz m sei E_m . Den Übergang eines solchen Elektrons von Platz m nach m' beschreibt das Hoppingmatrixelement $t_{mm'} = t(\mathbf{R}_{m'} - \mathbf{R}_m)$. Die Größe U entspricht der Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen mit unterschiedlichem Spin σ am gleichen Platz. Sie kann über die Differenz der Bindungsenergien der beiden an ein einzelnes Proton gebundenen Elektronen abgeschätzt werden: $U = (13.6 - 0.75) \text{ eV}$.⁵ Die Möglichkeit, dass durch Ionisation bzw. Rekombination gebundene und freie Elektronen neu entstehen, spielt zwar in der Berechnung der Zusammensetzung eine Rolle, für das dann betrachtete System mit fester Zusammensetzung wird sie aber vernachlässigt.

Der Stromfluss (4.30) ist im Wesentlichen bestimmt durch die Zeitableitung des Ortsoperators der freien und in diesem Fall auch der lokalisierten Elektronen

$$\begin{aligned}
\mathbf{R} &= \sum_{m\sigma} \mathbf{R}_m a_{m,\sigma}^{\dagger} a_{m,\sigma} - \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}, \\
\dot{\mathbf{R}} &= \mathbf{P} = \frac{i}{\hbar} [H_S, \mathbf{R}] = \dot{\mathbf{R}}_{\text{frei}} + \dot{\mathbf{R}}_{\text{hopp}}. \tag{8.8}
\end{aligned}$$

⁴ Das ist die eigentlich richtige Betrachtung der Streuung von Elektronen an Atomen. Im Kapitel 4.4.1 ist sie etwas vereinfacht dargestellt.

⁵Die Bindungsenergie von H^- beträgt 0.75 eV.

Die Mittelwerte der Ströme sind additiv. Es gilt also $\langle \mathbf{j} \rangle = \langle \mathbf{j}_{\text{frei}} \rangle + \langle \mathbf{j}_{\text{hopp}} \rangle$. Anschaulich überlagern sich der Strom der freien und der Hoppingstrom der gebundenen Elektronen als voneinander unbeeinflusste Systeme. Die elektrische Leitfähigkeit ist unter diesen Bedingungen ebenfalls additiv: $\sigma = \sigma_{\text{frei}} + \sigma_{\text{hopp}}$.

Die Berechnung von σ_{frei} ist bereits in Kapitel 4.4.1 dargestellt worden. Mit Hilfe von (8.8) lässt sich der Hoppingstrom aus

$$\sigma_{\text{hopp}} = \frac{\pi \beta e^2}{3 \hbar \Omega_0} \frac{1}{N^2} \sum_{mm'} \sum_{E_m E_{m'}} |t_{mm'}|^2 (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})^2 f_{E_m} (1 - f_{E_{m'}}) \delta(E_m - E_{m'}) \quad (8.9)$$

berechnen [Röpke 81, Röpke 82]. Er ist damit, wie auch anschaulich klar ist, abhängig vom Abstand benachbarter lokalisierter Zustände $(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})$, deren Verteilungsfunktion f_{E_m} bzw. $f_{E_{m'}}$ ($f_E = [1 + e^{\beta(E-\mu)}]^{-1}$), sowie von der Wahrscheinlichkeit, dass dort ein Hoppingprozess stattfindet ($|t_{mm'}|^2$). Der Faktor N^{-2} ist eine Normierung: Die Summation $\sum_{E_m E_{m'}}$ wird über alle Energiezustände unabhängig vom Ort ausgeführt. Pro Ort kann aber nur jeweils ein Energiezustand angenommen werden. Führt man die Zustandsdichte $D(E) = N^{-1} \sum_{E_m} \delta(E - E_m)$ ein und beachtet, dass

$$\delta(E_m - E_{m'}) = \int dE \delta(E - E_m) \int dE' \delta(E' - E_{m'}) \delta(E - E') \quad (8.10)$$

sowie $f_E(1 - f_E) = -\beta^{-1} \frac{df_E}{dE}$ gilt, ergibt sich aus Gleichung (8.9)

$$\sigma_{\text{hopp}} = -\frac{\pi e^2}{3 \hbar \Omega_0} \sum_{mm'} |t_{mm'}|^2 (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})^2 \int dE [D(E)]^2 \frac{d}{dE} f(E). \quad (8.11)$$

Abbildung 8.3 zeigt eine Zustandsdichte, die aus einer Mittelung der Konfigurations-Green-Funktion \bar{G} via $D(E) = -\pi^{-1} \text{Im} \bar{G}(E + i0)$ in Hubbard III Approximation gewonnen wurde [Hubbard 64, Redmer 01a]. Die aufgeweiteten Dichten der einzelnen Zustände werden als halbelliptisches Band angenommen. Die Coulomb-Abstoßung U zweier Elektronen am gleichen Platz führt zur Aufspaltung in zwei symmetrische Bänder, deren Zentrum E_0 bei etwa $0.5 \text{ Ry} = 6.8 \text{ eV}$ liegt [Redmer 01a, Neißner 02]. Das Überlappen dieser Bänder und die damit verbundene Besetzung von Zuständen in der Nähe der Fermi-Energie ist offensichtlich stark dichteabhängig.

Hopping von einem Atom zum nächsten ist nur den Elektronen in den am höchsten besetzten Energiezuständen möglich. Entsprechend können ausschließlich Elektronen an der Fermi-Kante zum Hoppingstrom beitragen. Die starke Dichteabhängigkeit der Besetzung solcher Zustände führt auf einen entsprechend steilen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit σ_{hopp} , siehe Abbildung 8.4. Dieses Bild zeigt die beiden Beiträge – Hoppingstrom und Strom freier Elektronen – zur elektrischen Leitfähigkeit sowie ihre Summe als Funktion der Dichte. Zum Vergleich werden außerdem die experimentellen Daten von Weir *et al* [Weir 96] gezeigt. Bei der deshalb hier betrachteten Temperatur von 2500 K ergibt sich, dass

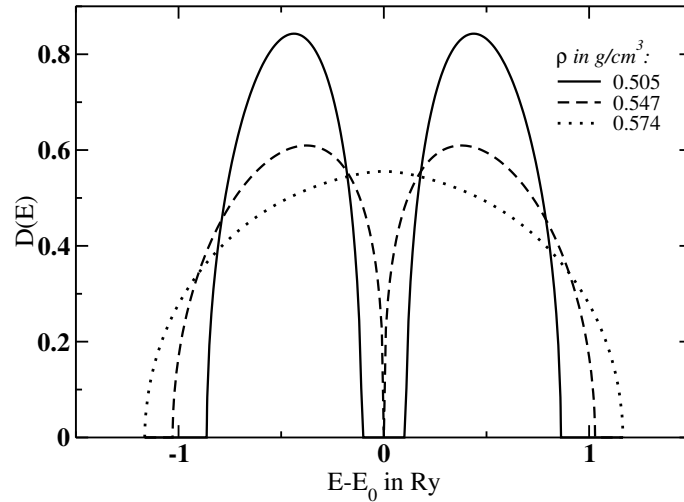


Abbildung 8.3: Zustandsdichte von Wasserstoff für verschiedene Dichten nach dem Hubbard III Modell, vgl. [Redmer 01a].

der Beitrag der Hoppingprozesse die elektrische Leitfähigkeit im interessanten Bereich des Nichtmetall-Metall-Übergangs dominiert. Die Werte von σ_{hopp} sind bis zu zwei Größenordnungen größer als σ_{frei} . Außerdem zeigt sich gerade im Dichtebereich von $0,55 \text{ g/cm}^3$ bis $0,7 \text{ g/cm}^3$, in dem auch der NMÜ gemessen wurde, der starke Anstieg der Hoppingleitfähigkeit, der durch das Schließen der Hubbard-Bänder bedingt ist. Offensichtlich ist hier die Dichte der Atome hoch genug, um Hopping zu einem effektiven Prozess des Elektronentransports unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes werden zu lassen.

Aus Abbildung 8.1 geht hervor, dass in der hier benutzten Zusammensetzung der Anteil der Atome mit zunehmender Dichte weiter steigt. Entsprechend steigt auch σ_{hopp} mit der Dichte weiter an, siehe Abbildungen 8.4. Aufgrund der Druckionisation werden aber zunehmend freie Elektronen generiert, die sich wesentlich leichter unter Einfluss des elektrischen Feldes bewegen können als gebundene Elektronen. In Systemen mit hohem Ionisationsgrad (wie z. B. Metallen) spielen deshalb Hoppingprozesse als Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit nur eine untergeordnete Rolle.

Aufgrund der vielen benutzten Näherungen zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit als Folge von Hopping können die in diesem Kapitel gezeigten Rechnungen nicht als Beweis dienen, dass dies der entscheidende Prozess ist, der den experimentell gefundenen Nichtmetall-Metall-Übergang in Wasserstoff erklärt. Es ist aber deutlich geworden, dass dieser Prozess nicht vernachlässigt werden kann, wenn Transporteigenschaften in schwach ionisiertem Wasserstoff betrachtet werden sollen.

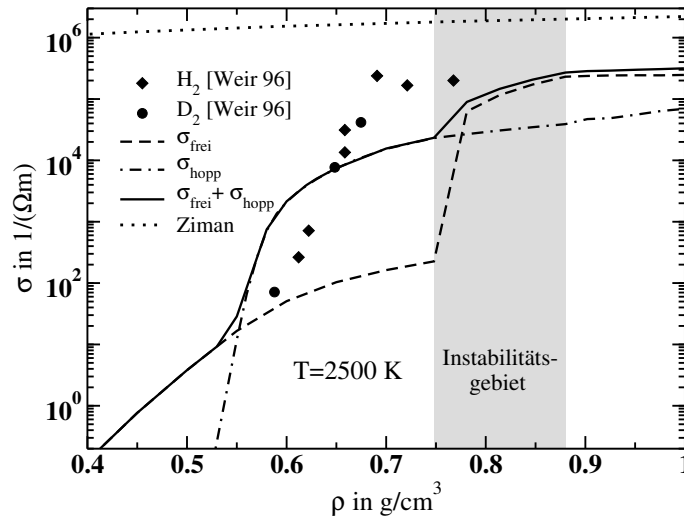


Abbildung 8.4: Elektrische Leitfähigkeit von Wasserstoff sowie ihre Anteile infolge von Hoppingprozessen und der Bewegung freier Elektronen als Funktion der Dichte bei 2500 K. Zum Vergleich: Experimente von Weir *et al.*.

8.4 Zwischenbilanz

In diesem Kapitel wurde die elektrische Leitfähigkeit von Wasserstoff untersucht. Insbesondere wurde dabei auf den experimentell gefundenen Nichtmetall-Metall-Übergang eingegangen.

Die für die Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit nötige Zusammensetzung des Wasserstoffplasmas wurde innerhalb des PIP-Modells festgelegt. Neben Elektronen und Protonen wurden dabei auch Atome und Moleküle als gebundene Zustände berücksichtigt. Die notwendigen Veränderungen bei der Berechnung der Zusammensetzung wurden vorgestellt und eine erste Näherung dafür benutzt.

Auch in Wasserstoff ist die Druckionisation Ursache für einen Übergang von einem niedrig ionisierten System zu einem System mit vielen freien Ladungsträgern. Sie fällt mit einem Instabilitätsgebiet zusammen, was auf einen Phasenübergang schließen lässt. Die elektrische Leitfähigkeit, die sich aufgrund des Transports freier Elektronen ergibt, zeigt einen Übergang der elektrischen Leitfähigkeit von typischen Nichtleiterwerten zu metalltypischen Werten, wie sie auch in [Weir 96] gefunden wurden. Der Dichtebereich, in dem der NMÜ stattfindet, ist aber nicht in Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten.

Daraufhin wurde Hopping gebundener Elektronen als weiterer Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit untersucht [Redmer 01a, Redmer 01b]. Es ist gezeigt worden, dass dieser Prozess im schwach ionisierten Wasserstoff den Transport elektrischer Ladung dominiert. Ins-

besondere in dem Bereich, in dem der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu metalltypischen Werten experimentell gefunden wurde, ist ein steiler Anstieg der Leitfähigkeit zu konstatieren, die auf diesem Prozess beruht. Hopping kann deshalb eine Erklärung für den experimentell gefundenen NMÜ sein.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Resultate dieser Arbeit

Die Experimente, in denen systematisch die elektrische Leitfähigkeit von Edelgasen und Metallen in einem großen Dichte- und (teilweise) Temperaturbereich untersucht wurde, dienten als Anlass, Transporteigenschaften eben dieser Systeme auch theoretisch zu betrachten. Der Schwerpunkt lag dabei während der gesamten Arbeit auf der elektrischen Leitfähigkeit. Es wurden aber auch Ergebnisse zur Wärmeleitfähigkeit, Thermokraft und Reflektivität diskutiert.

Grundlage aller Berechnungen ist die Lineare Response Theorie in der Formulierung von Zubarev. Diese Theorie, die in Kapitel 4 vorgestellt wurde, ist hier in Rostock mit entwickelt und bereits vielfältig angewandt worden. Insofern ist diese Arbeit als eine Weiterführung von Arbeiten wie z. B. [Meister 82], [Höhne 84], [Reinholz 95] oder [Redmer 99] zu sehen.

Ein wesentlicher Teil, auf dem die Berechnungen der Transporteigenschaften in LRT beruhen, liegt in der Auswertung von Korrelationsfunktionen. Hier zeigt sich, inwiefern Transporteigenschaften von der Zusammensetzung eines Plasmas und von Streumechanismen zwischen Teilchen bestimmt werden. Diese beiden Parameter sind auch diejenigen, die am ehesten verändert werden können.

Zur Festlegung der Zusammensetzung wurde in dieser Arbeit das Modell des partiell ionisierten Plasmas gewählt. Dieses Modell, in dem gebundene Zustände neben den elementaren Elektronen und Atomkernen als eigenständige Teilchen betrachtet werden, ist für Plasmen niedriger Dichte entwickelt worden. Am Beispiel von Beryllium wurde in dieser Arbeit aber gezeigt, dass es auch bei Festkörperdichte Ergebnisse liefert, die mit Zusammensetzungen anderer Zustandsgleichungen konkurrieren können, siehe Kapitel 5.4. Da die LRT für ein Modellplasma aus Protonen und Elektronen in der Lage ist, zwischen den anerkannten Grenzwerten der Spitzer-Theorie und der Ziman-Theorie zu interpolieren, bestand daher Grund zu der Annahme, dass mit der Zusammensetzung im PIP-Modell Transport-

eigenschaften von Plasmen bei kleinen Dichten bis in den Bereich des warm dense matter hinein bestimmt werden können.

Ein Vergleich mit den experimentellen Daten zur elektrischen Leitfähigkeit der Edelgase und Metallplasmen hat gezeigt, dass im Rahmen der experimentellen Genauigkeiten Transporteigenschaften für nahezu ideale Plasmen sicher berechnet werden können.¹ Auch bei hohen Dichten ist es bis zu gewissen Grenzen möglich, experimentell gefundene Trends in der elektrischen Leitfähigkeit zu reproduzieren.

Bleibt man in diesem Dichtebereich, finden sich neben den qualitativ guten bis teilweise quantitativ sehr guten Resultaten für die elektrische Leitfähigkeit von Edelgasen und Metallplasmen weitere Ergebnisse. So kann ein verallgemeinertes Wiedemann-Franz-Gesetz für ein analoges Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit abgeleitet werden, siehe Kapitel 6.2.3. Daneben werden die anerkannten Grenzwerte der Spitzer-Theorie zumindest auch für die untersuchten Metallplasmen reproduziert, siehe Kapitel 6.2.2 und 6.2.4.

Im Bereich des WDM versagt die Kombination aus LRT und PIP-Modell bei der Reproduktion der experimentellen Daten für Aluminium. Bei diesen Dichten, wo Temperaturen für den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit nur noch eine untergeordnete Rolle spielen, kann der Anstieg der experimentellen Daten in den theoretischen Kurven nicht gefunden werden. Die Ursache dafür liegt weniger beim PIP-Modell, sondern vielmehr in den verwendeten Näherungen für die Transportquerschnitte, siehe Kapitel 7. Insbesondere die Verwendung effektiver Potentiale anstelle des Debye-Potentials für die Elektron-Ion-Wechselwirkung führt auf deutlich verbesserte Ergebnisse für die elektrische Leitfähigkeit im Bereich hoher Dichten.

Eine besondere Rolle hat in dieser Arbeit der Nichtmetall-Metall-Übergang gespielt, der hier als ein Übergang der elektrischen Leitfähigkeit von metalluntypischen zu metalltypischen Werten verstanden wird. Dieser Übergang findet in einem kleinen Dichtebereich statt und ist sowohl bei Edelgasen und Metallplasmen, als auch bei Wasserstoff experimentell für bestimmte Temperaturen gefunden worden. Im Rahmen des hier benutzten Modells kann er durch Druckionisation erklärt werden: Aufgrund zunehmender Wechselwirkungen der Plasmapartikel sinkt die effektive Ionisationsenergie bei steigender Dichte, siehe Kapitel 5.2.3. Die Folge ist eine vermehrte Freisetzung gebundener Elektronen, die zu einem starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit führen.

Im Fall der untersuchten Edelgase und Metalle konnte der experimentell gefundene NMÜ reproduziert werden. Für Wasserstoff hat sich herausgestellt, dass aufgrund des hohen Anteils neutraler Teilchen nicht nur die Druckionisation für den experimentell gefundenen Nichtmetall-Metall-Übergang verantwortlich ist. Auch Hoppingprozesse von Elektronen zwischen Atomen tragen unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes zum Stromfluss bei. Sofern die Anzahl frei beweglicher Elektronen klein ist, kann dieser Hoppingstrom

¹Voraussetzung ist, dass alle zur Berechnung der Zusammensetzung nötigen Eingabedaten vorhanden sind, siehe Kapitel 6.1.1 und 6.1.2.

der dominante Elektronentransport in Wasserstoff sein, siehe Kapitel 8.3. Die elektrische Leitfähigkeit, die durch diesen Prozess entsteht, ist stark dichteabhängig und zeigt einen steilen Anstieg gerade in dem Dichtebereich, in dem der NMÜ auch experimentell gefunden wurde.

9.2 Weitere Schritte

Die Möglichkeiten, die in Kapitel 7 getestet wurden, um die experimentell gefundenen Daten der elektrischen Leitfähigkeit von Aluminium im Bereich der warm dichten Materie zu reproduzieren, wurden alle unabhängig voneinander betrachtet. Setzt man aber z. B. für eine bestimmte hohe Dichte effektive Paarpotentiale der Elektron-Ion- und der Ion-Ion-Wechselwirkung an, die zu kleinen Dichten hin in die Debye-Potentiale übergehen, so ließe sich nicht nur der Strukturfaktor selbstkonsistent im Rahmen z. B. der Percus-Yevick-Näherung als Lösung der Ornstein-Zernicke-Gleichung berechnen, sondern auch die Zusammensetzung. Die Anwendung von PIP-Modell und LRT wäre dann nicht mehr unabhängig voneinander. Transporteigenschaften von Plasmen könnten in einer selbstkonsistenten Rechnung bis in den Bereich von Festkörperdichten vorhergesagt werden.

Ein näher liegendes Ziel ist aber erst einmal die Untersuchung der Instabilität, die bei der Berechnung der Zusammensetzung im Zusammenhang mit dem NMÜ auftritt. Dazu ist die Untersuchung der Zustandsgleichung notwendig, was sich dann natürlich auf die Berechnung von z. B. Hugoniot-Kurven erweitern lässt. Sollte der Grund für die Instabilität tatsächlich ein Phasenübergang sein, kann mit Hilfe einer Maxwell-Konstruktion die Dichte bestimmt werden, bei dem die Zusammensetzung des Plasmas vom niedrig- in den hochionisierten Zustand springt. In diesem Zusammenhang wäre auch die Berechnung von Koexistenzlinien und des kritischen Punktes wichtig. Letzteres ist sicher auch in Zusammenhang mit der Thermokraft zu sehen. Sehr genaue Experimente, die den möglichen Zusammenhang zwischen Phasenübergang und Vorzeichenwechsel der Thermokraft belegen, liegen ausschließlich für Quecksilber vor [Götzlaff 88, Hensel 99]. Die Anwendung der hier gezeigten Theorie auf dieses bivalente System bei etwa 1500 K ist eine neue Herausforderung.

Im Hinblick auf die Auswertung der Thomson-Streu-Experimente an Beryllium und Kohlenstoff ist auch die Einbeziehung angeregter Zustände als neue Bestandteile eines Plasmas denkbar. Am dringenden, da momentan von größtem Interesse, ist aber die selbstkonsistente Berechnung der Zusammensetzung von Wasserstoff. Dann wäre nicht nur die Berechnung der Zustandsgleichung oder Hugoniot, sondern auch gleichzeitig die Angabe von Transporteigenschaften dieses Elements in einem großen Dichte- und Temperaturbereich möglich.

Anhang A

Materialparameter

	Z	m_a	m_e/m_a	α_p	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
Wasserstoff	1	1.01	$5.44617 \cdot 10^{-4}$	4.4997	13.598				
Helium	2	4.00	$1.37144 \cdot 10^{-4}$	1.3831	24.587	54.418			
Beryllium	4	9.0121	$6.08713 \cdot 10^{-5}$	37.791	9.322	18.211	153.89	217.71	
Kohlenstoff	6	12.011	$4.56730 \cdot 10^{-5}$	11.877	11.260	24.383	47.888	64.494	392.09
Neon	10	20.18	$2.71843 \cdot 10^{-5}$	2.6696	21.565	40.963	63.45	97.12	126.21
Aluminium	13	26.982	$2.03328 \cdot 10^{-5}$	56.281	5.9858	18.829	28.448	119.99	153.83
Argon	18	39.95	$1.37317 \cdot 10^{-5}$	11.075	15.760	27.630	40.74	59.81	75.02
Eisen	26	55.847	$9.82290 \cdot 10^{-6}$	56.686	7.9024	16.188	30.652	54.8	75
Nickel	28	58.70	$9.34548 \cdot 10^{-6}$	45.889	7.6398	18.169	35.19	54.9	76.06
Kupfer	29	63.546	$8.63280 \cdot 10^{-6}$	41.165	7.7264	20.292	36.841	57.38	79.8
Zink	30	65.39	$8.38936 \cdot 10^{-6}$	47.913	9.3941	17.964	39.723	59.4	82.6
Krypton	36	83.80	$6.54630 \cdot 10^{-6}$	16.766	14.000	24.360	36.950	52.5	64.7
Xenon	54	131.29	$4.17838 \cdot 10^{-6}$	27.902	12.130	21.210	32.123	–	–
Wolfram	74	183.5	$2.98953 \cdot 10^{-6}$	74.906	7.98	17.81	24.1	35.4	48

Tabelle A.1: Für Rechnungen benutzte Materialparameter

- Z: Ordnungszahl
- m_a : Atommasse in atomaren Masseinheiten u
- m_e/m_a : Verhältnis von Elektron- zu Atommasse
- α_p : Dipolpolarisierbarkeit in a_B^3 [Lide 95]
- E_Z : Ionisationsenergien der Z-ten Ionisationsstufe in eV [Lide 95].

In den Fällen mit (–) konnten keine Werte gefunden werden.

Anhang B

Die Galerie: Streuung und Transporteigenschaften im Überblick

In diesem Anhang sind einige Abbildungen zusammengestellt, die in Bezug auf den Transport in Plasmen, und hier speziell in Metallen, von Bedeutung sind. Diese Übersicht dient als Datensammlung. Inhaltlich tragen die Abbildungen nichts wirklich Neues zu der vorliegenden Arbeit bei, auch wenn gelegentlich auf einige Bemerkungen Bezug genommen wird.

Gezeigt werden eine Reihe von Streuphasen und Transportquerschnitten für die Streuung von Elektronen an geladenen Teilchen. Außerdem werden mittlere Ionisationsgrade für die in Kapitel 6.2 betrachteten Metalle Al, Ni, Cu, Fe, Zn, W sowie ihre Transporteigenschaften elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft gezeigt. Abschließend findet sich eine Übersicht über die elektrische Leitfähigkeit der Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe.

B.1 Streuphasen

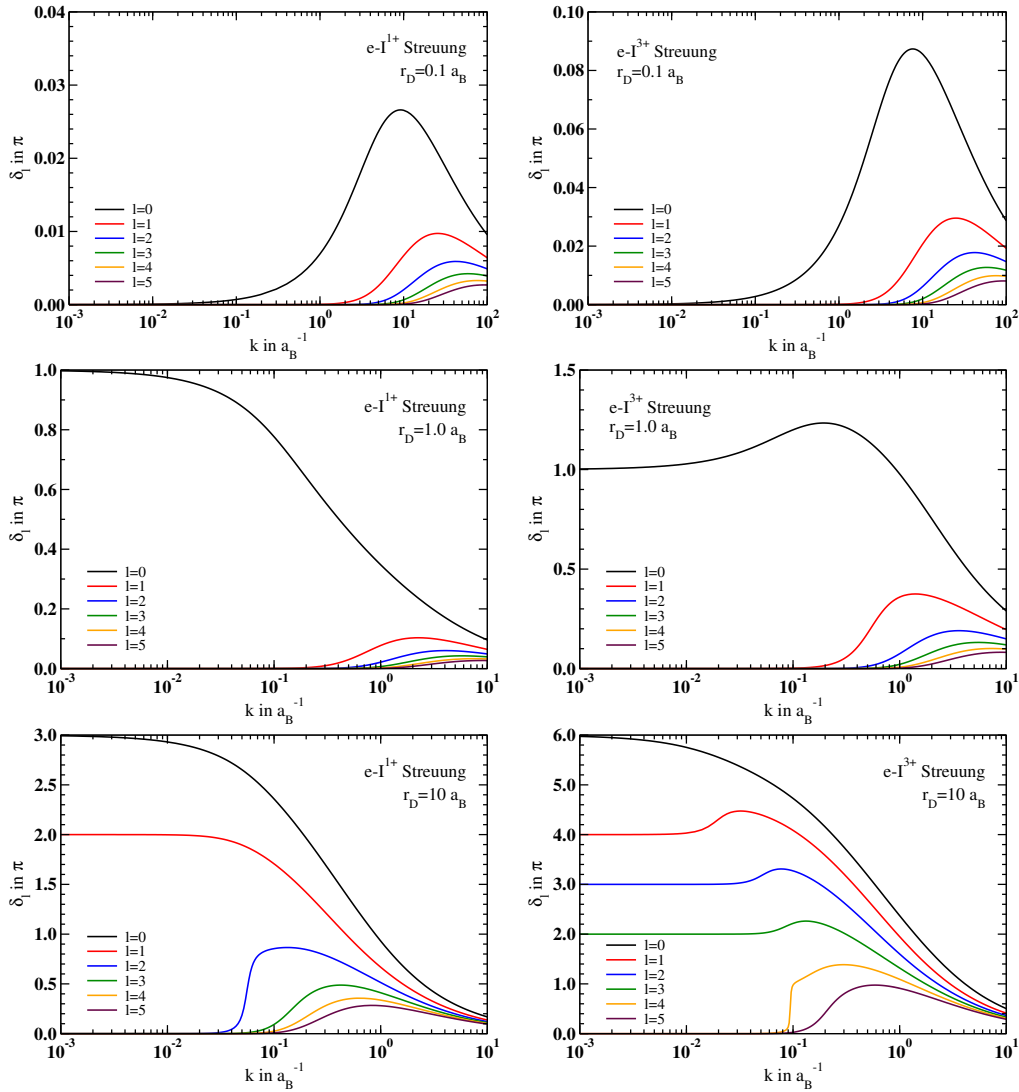


Abbildung B.1: Streuphasen δ_l in Einheiten von π für die Streuung von Elektronen an einfach und dreifach geladenen Ionen bei verschiedenen abgeschirmten Debye-Potentialen (2.8). Prinzipiell gilt: Je stärker und langreichweitiger das Potential, desto größer die Phasenverschiebungen der auslaufenden Wellen. Für große Energien werden diese Wellen kaum phasenverschoben ($\delta_l \rightarrow 0$), für $k \rightarrow 0$ gibt δ_l/π die Anzahl möglicher Bindungszustände an.

B.2 Transportquerschnitte

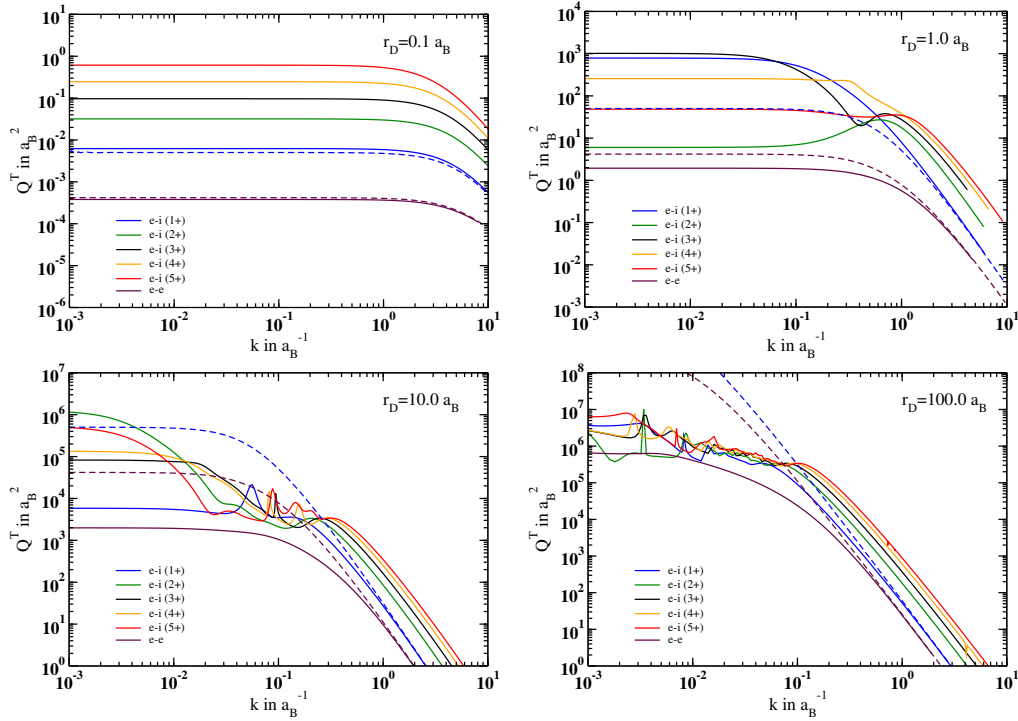


Abbildung B.2: Transportquerschnitte Q_T in T-Matrix- (–) und Born'scher Näherung (– –) für die Streuung von Elektronen an geladenen Teilchen in Abhängigkeit von Ladung Z und Debye-Radius r_D (aus Gleichung (2.13)). Während die Transportquerschnitte in Born'scher Näherung Q_T^B sich systematisch verhalten – steigen Z und/oder r_D , wird auch Q_T^B größer – treten in den T-Matrix-Transportquerschnitten Q_T^{TM} mit zunehmender Abschirmlänge Strukturen auf, die deutliche Unterschiede zu den Q_T^B aufweisen. Für große Wellenzahlen k , mithin großen Energien der gestreuten Elektronen, geht Q_T^{TM} in die Born'scher Näherung über, vgl. Kapitel 4.6.

B.3 Transportkoeffizienten von Metallen

B.3.1 Mittlerer Ionisationsgrad

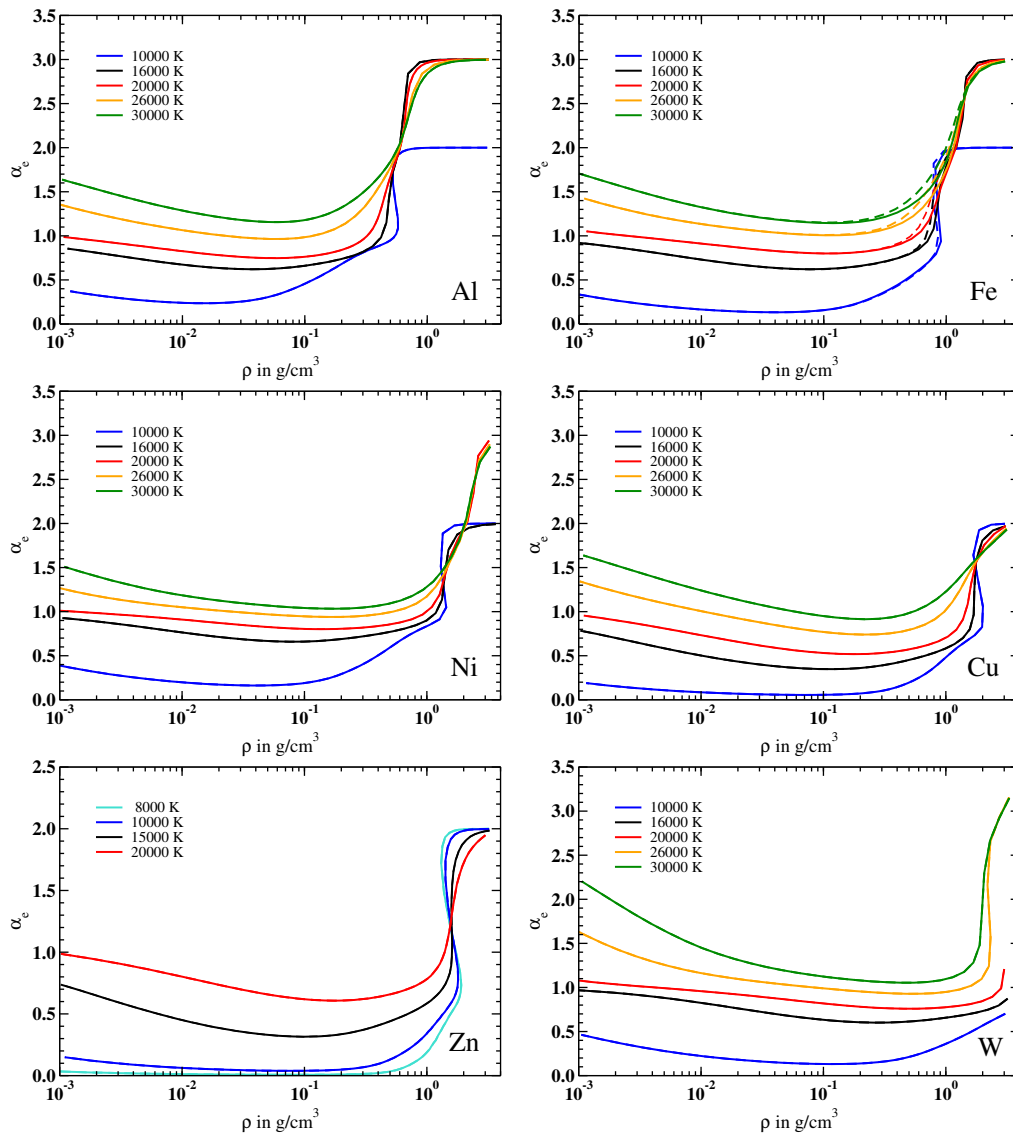


Abbildung B.3: Mittlere Ionisationsgrade der Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink und Wolfram. Der generelle Verlauf ist für alle Metalle ähnlich und findet sich im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit wieder, vgl. Kapitel 6.2.2 sowie Abb. B.4 und Abb. B.5. Die gestrichelte Linie in der Abbildung für Eisen zeigt den Einfluss der Teilchenvolumina bei der Berechnung der Zusammensetzung.

B.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

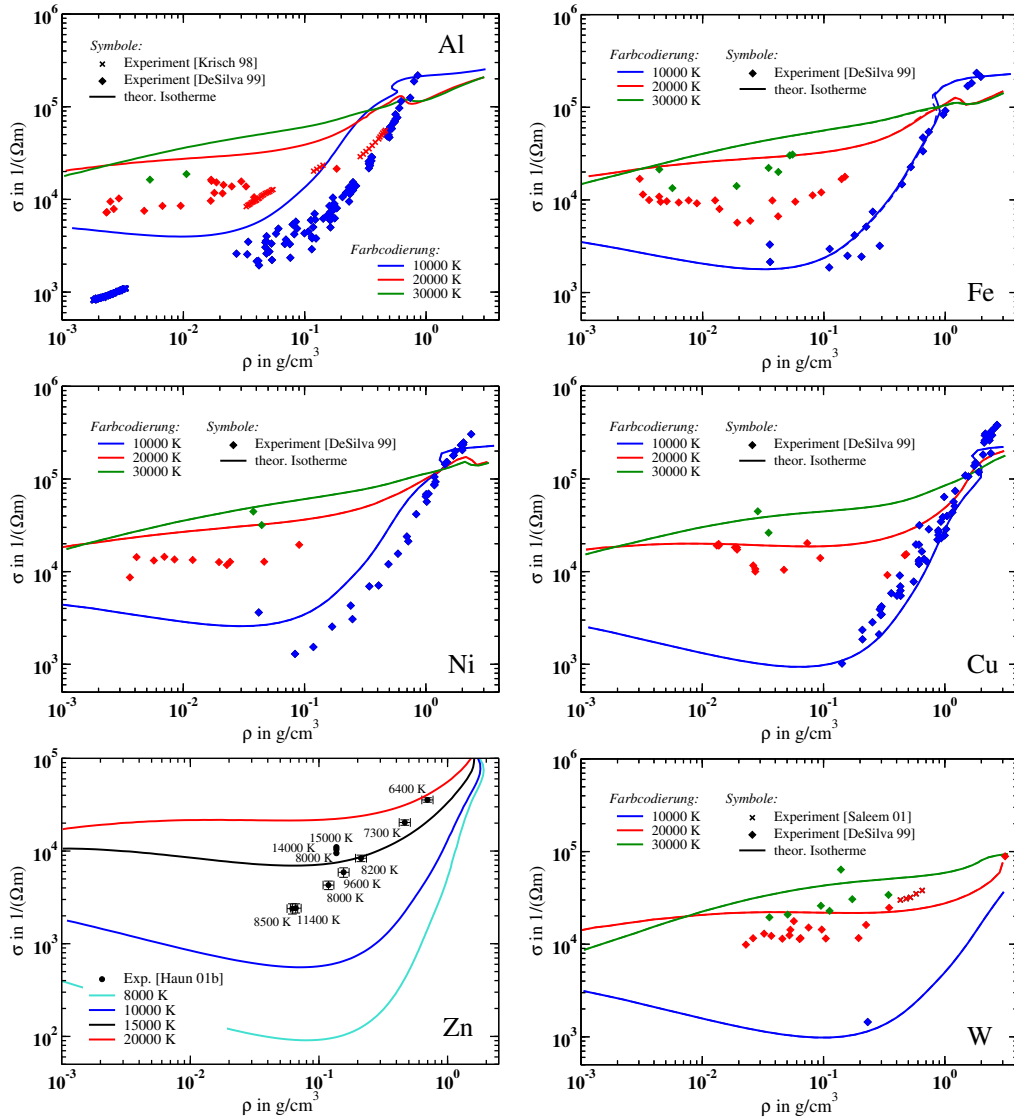


Abbildung B.4: Elektrische Leitfähigkeiten der Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink und Wolfram im Vergleich mit experimentellen Daten. Der generelle Verlauf ist für alle Metalle ähnlich und korrespondiert mit dem mittleren Ionisationsgrad. Die gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten findet sich ebenfalls für alle Metalle, vgl. Kapitel 6.2.2. Die kaum sichtbare gestrichelte Linie in der Abbildung für Eisen zeigt den geringen Einfluss der Teilchenvolumina.

B.3.3 Wärmeleitfähigkeit

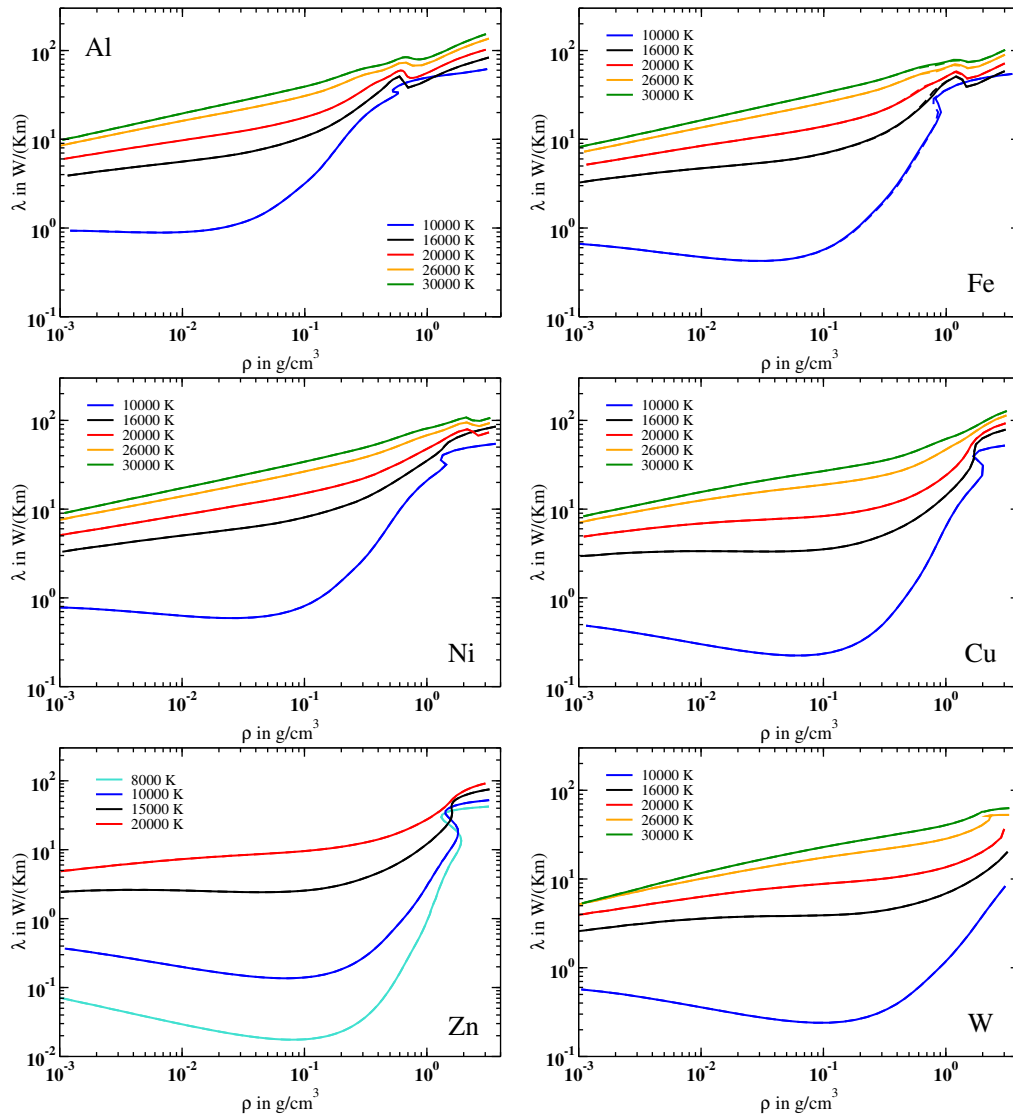


Abbildung B.5: Wärmeleitfähigkeiten der Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer und Wolfram. Der generelle Verlauf ist für alle Metalle ähnlich und korrespondiert mit der Leitfähigkeit, vgl. Kapitel 6.2.3 und Abbildung B.4. Die kaum sichtbare gestrichelte Linie in der Abbildung für Eisen zeigt den geringen Einfluss der Teilchenvolumina bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit.

B.3.4 Thermokraft

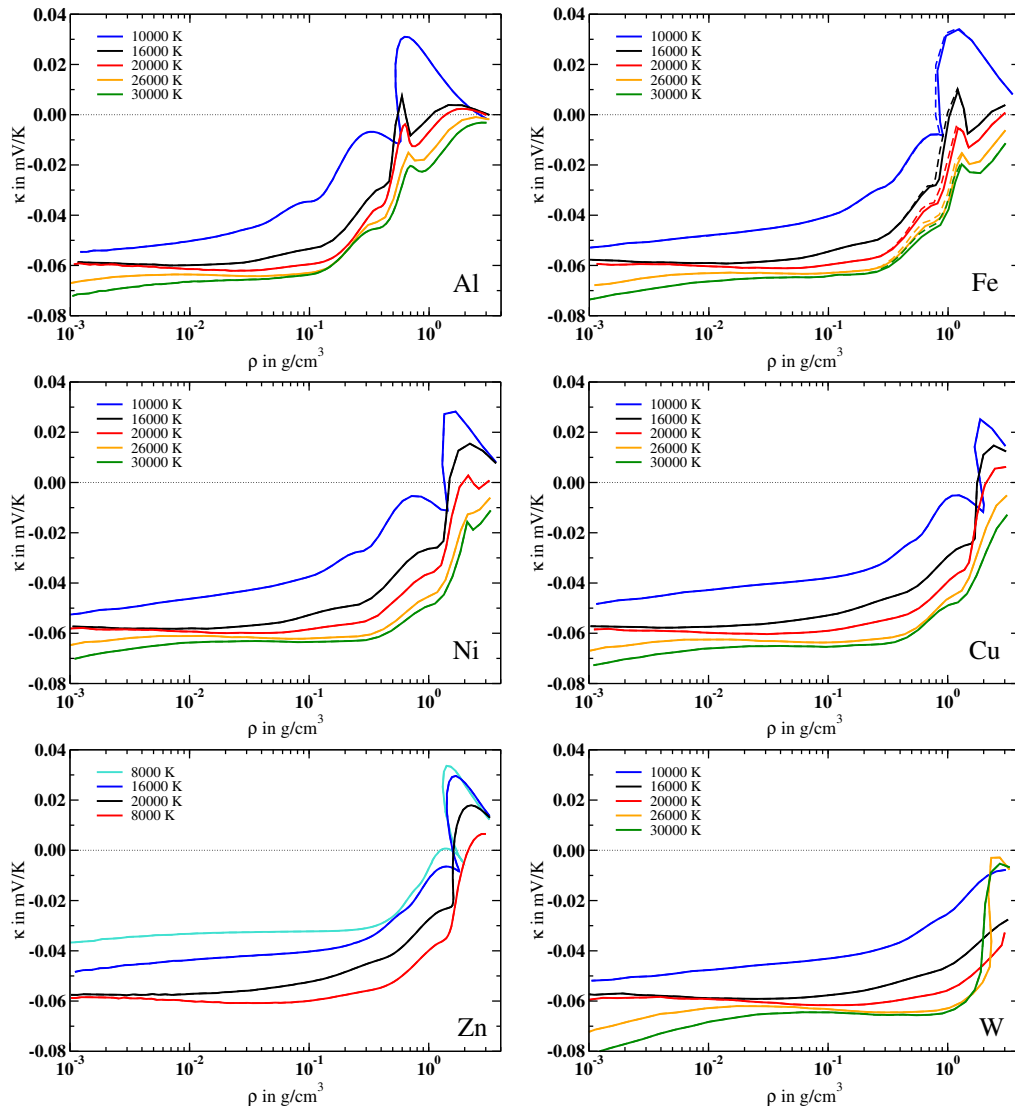


Abbildung B.6: Thermokraft der Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer und Wolfram. Der generelle Verlauf ist für alle Metalle ähnlich, vgl. Kapitel 6.2.4. Die gestrichelte Linie in der Abbildung für Eisen zeigt den geringen Einfluss der Teilchenvolumina bei der Berechnung der Thermokraft.

B.4 Elektrische Leitfähigkeit von Edelgasen

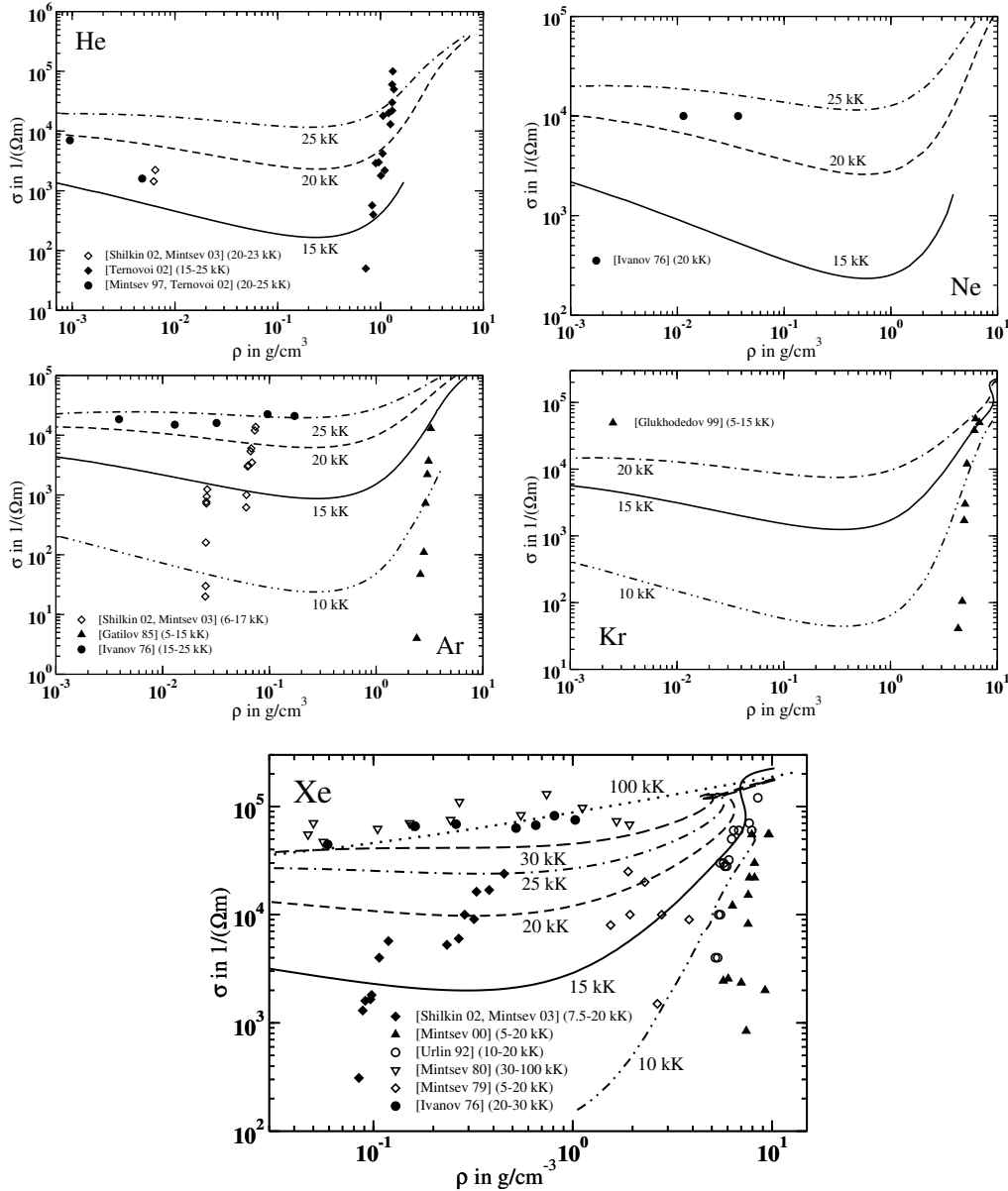


Abbildung B.7: Elektrische Leitfähigkeiten der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon im Vergleich mit experimentellen Daten. Der generelle Verlauf der theoretischen Isothermen ist für alle Edelgase ähnlich, ebenso wie die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, vgl. Kapitel 6.1.2.

Anhang C

Rechnungen zu Korrelationsfunktionen

Dieser Teil des Anhangs enthält einige Rechnungen zur Auswertung der Korrelationsfunktionen, die zur Berechnung der Transporteigenschaften benötigt werden. Sie dienen als Ergänzung zu den Darstellungen in Kapitel 4.5, falls der Leser geneigt ist, einige Rechnungen nachzuvollziehen. Eventuell nötige Nebenrechnungen sind dabei in den laufenden Umformungen mit einem • gekennzeichnet. Sind die Nebenrechnungen zu Ende, fängt die nächste Zeile der eigentlichen Rechnung wieder mit einem “ $x =$ “ an.

C.1 Die Ausgangsposition

Wählt man die verallgemeinerten Impulse (4.46)

$$\{\mathbf{P}_n\} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^n a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \quad (\text{C.1})$$

als relevante Observable, um den Nichtgleichgewichtszustand eines System zu beschreiben, so können die in Gleichung (4.33) gegebenen Korrelationsfunktionen verallgemeinert geschrieben werden als

$$\begin{aligned} N_{mn} &= \frac{1}{m_e} (\mathbf{P}_m | \mathbf{P}_n) = \frac{1}{m_e} (\mathbf{P}_n | \mathbf{P}_m), \\ Q_{mn} &= N_{mn} + \frac{1}{m_e} \langle \mathbf{P}_m(\epsilon) | \dot{\mathbf{P}}_n \rangle, \\ D_{mn} &= (\mathbf{P}_m | \dot{\mathbf{P}}_n) + \langle \dot{\mathbf{P}}_m(\epsilon) | \dot{\mathbf{P}}_n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Die Kubo-Produkte $\langle A|B \rangle$ und ihre Laplace-Transformierten $\langle A(\varepsilon)|B \rangle$, die die Korrelationsfunktionen aus Gleichung (C.2) bestimmen, sind gegeben durch (4.26)

$$\begin{aligned}\langle A|B \rangle &= \int_0^\beta d\tau \text{Tr}\{\rho_0 A(-i\hbar\tau)B\} \\ \langle A(\varepsilon)|B \rangle &= \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle A(t)|B \rangle\end{aligned}\quad (\text{C.3})$$

mit den Zeitentwicklungen (4.24)

$$\begin{aligned}A(t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}Ht\right)A(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right), \\ A(-i\hbar\tau) &= \exp(H\tau)A\exp(-H\tau).\end{aligned}\quad (\text{C.4})$$

C.2 Berechnung von N_{nm} und $Q_{nm} = N_{nm}$

$$\begin{aligned}N_{nm} &= \frac{1}{m_e} \int_0^\beta d\tau \text{Tr}\{\rho_0 \mathbf{P}_n(-i\hbar\tau) \mathbf{P}_m\} \\ &= \frac{1}{m_e} \beta \hbar^2 \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 (\beta E_{\mathbf{k}_1})^n (\beta E_{\mathbf{k}_2})^m \text{Tr}\{\rho_0 a_{\mathbf{k}_1}^\dagger(-i\hbar\tau) a_{\mathbf{k}_1}(-i\hbar\tau) a_{\mathbf{k}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2}\}\end{aligned}\quad (\text{C.5})$$

- Auswertung der Spur:

$$a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}(-i\hbar\tau) = \exp(H\tau) a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \exp(-H\tau) = a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}};$$

$$\text{Tr}\{\rho_0 a_{\mathbf{k}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2}\} = f_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_2} + f_{\mathbf{k}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_2}) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$$

- Term 1: $\mathbf{k}_1 (\beta E_{\mathbf{k}_1})^n f_{\mathbf{k}_1}$ ist ungerade Funktion, gibt 0 im Integral
 \Rightarrow Term mit $f_{\mathbf{k}_1} f_{\mathbf{k}_2}$ fällt weg

- Term 2: $f_{\mathbf{k}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_2}) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) = -\frac{df_{\mathbf{k}}}{\beta dE_{\mathbf{k}}}$

- Übergang $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{2(\text{Spin})}{3(\text{Richtungen})} \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3k = \frac{8\pi}{3} \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2,$

$$\begin{aligned}N_{nm} &= \sum_{\mathbf{k}} \frac{\beta \hbar^2 k^2}{m_e} (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \\ &= -\frac{16\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m+1} \frac{df_{\mathbf{k}}}{\beta dE_{\mathbf{k}}}\end{aligned}$$

- $x = \beta E_{\mathbf{k}} = \frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m_e}; dx = \frac{\beta \hbar^2}{m_e} k dk, dk = \frac{1}{2} \left(\frac{\beta \hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{1}{2}} x^{-\frac{1}{2}} dx$

$$N_{nm} = -\frac{16\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \int_0^\infty dx \frac{1}{2} \left(\frac{\beta \hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{1}{2}} x^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{\beta \hbar^2}{2m_e}\right)^{-1} x x^{n+m+1} \frac{df_{\mathbf{k}}}{dx}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{8\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \left(\frac{\beta\hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{3}{2}} \int_0^\infty dx x^{n+m+\frac{3}{2}} \frac{df_{\mathbf{k}}}{dx} \\
&= -\frac{8\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \left(\frac{\beta\hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{3}{2}} \left[x^{n+m+\frac{3}{2}} f_{\mathbf{k}} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty dx \left(n+m+\frac{3}{2}\right) x^{n+m+\frac{1}{2}} f_{\mathbf{k}} \right]
\end{aligned}$$

- $f_{\mathbf{k}}$: Fermiverteilung $f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\exp[\beta(E_{\mathbf{k}} - \mu)] + 1} = \frac{1}{\exp(x - \beta\mu) + 1}$

- Term 1 in [...] verschwindet

- Term 2: Verbindung mit Fermi-Integralen

$$F_x(y) := \frac{1}{\Gamma(x+1)} \int dt \frac{t^x}{\exp(t-y) + 1} \quad (\text{C.6})$$

- Γ : Gamma-Funktion mit $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$

$$\begin{aligned}
N_{nm} &= \frac{8\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \left(\frac{\beta\hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{3}{2}} \left(n+m+\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(n+m+\frac{3}{2}\right) F_{n+m+\frac{1}{2}}(\beta\mu) \\
&= \frac{8\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \left(\frac{\beta\hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(n+m+\frac{5}{2}\right) F_{n+m+\frac{1}{2}}(\beta\mu)
\end{aligned}$$

- $F_{\frac{1}{2}}(\beta\mu) = \frac{N_e \Lambda^3}{2\Omega_0}$; thermische Wellenlänge $\Lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m_e}\right)^{\frac{1}{2}}$ s. Gl. (2.4)

$$\begin{aligned}
N_{nm} &= \frac{8\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \left(\frac{\beta\hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{3}{2}} \Gamma\left(n+m+\frac{5}{2}\right) \frac{F_{n+m+\frac{1}{2}}(\beta\mu)}{F_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)} \frac{N_e \Lambda^3}{2\Omega_0} \\
&= \frac{8\pi\Omega_0}{3(2\pi)^3} \left(\frac{\beta\hbar^2}{2m_e}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{N_e}{2\Omega_0} \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m_e}\right)^{\frac{3}{2}} \Gamma\left(n+m+\frac{5}{2}\right) \frac{F_{n+m+\frac{1}{2}}(\beta\mu)}{F_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)} \\
&= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} N_e \Gamma\left(n+m+\frac{5}{2}\right) \frac{F_{n+m+\frac{1}{2}}(\beta\mu)}{F_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)}
\end{aligned}$$

$$N_{nm} = N_e \frac{\Gamma\left(n+m+\frac{5}{2}\right) F_{n+m+\frac{1}{2}}(\beta\mu)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) F_{\frac{1}{2}}(\beta\mu)} \quad (\text{C.7})$$

Die Korrelationsfunktionen N_{nm} und $Q_{nm} = N_{nm}$ lassen sich somit iterativ aus $N_{00} = N_e$, der Anzahl der vorhandenen freien Elektronen, berechnen. Sie heißen deshalb *verallgemeinerte Teilchenzahlen*.

C.3 Berechnung der D_{nm}

Um die Kraft-Kraft-Korrelationsfunktionen berechnen zu können, benötigt man zunächst einmal die verallgemeinerten Kräfte $\mathbf{F}_n = \dot{\mathbf{P}}_n = \frac{i}{\hbar}[H, \mathbf{P}_n]$. Wie in Kapitel 4.5 angegeben, lassen sich die \mathbf{F}_n darstellen als Summe verschiedener Anteile

$$\mathbf{F}_n = \mathbf{F}^{ee} + \sum_{c \neq e} \mathbf{F}^{ec} \quad (\text{C.8})$$

mit den nach Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Interaktion der Elektronen mit den anderen, schwereren Teilchen c separierten Anteilen (4.51) und (4.52)

$$\mathbf{F}_n^{ec} = i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{ec}(q) \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad (\text{C.9})$$

$$\mathbf{F}_n^{ee} = i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} V_{ee}(q) [\mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) + \mathbf{K}_n(\mathbf{k}', -\mathbf{q})] a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}. \quad (\text{C.10})$$

Es gelten die Abkürzungen aus Gleichung (4.53)

$$\mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \mathbf{k}(\beta E_{\mathbf{k}})^n - (\mathbf{k} + \mathbf{q})(\beta E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^n. \quad (\text{C.11})$$

Der Anteil, der sich aus dem Kommutator $[H, \mathbf{P}]$ aufgrund des kinetischen Parts im Hamilton-Operator $H_0 = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}$, Gleichung (4.48), ergibt, fällt weg:

$$\begin{aligned} [H_0, \mathbf{P}_n] &= \left[\sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}, \sum_{\mathbf{k}'} \hbar k' (\beta E_{\mathbf{k}'})^n a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \right] \\ &= \sum_{k, k'} E_{\mathbf{k}} \hbar k' (\beta E_{\mathbf{k}'})^n \left(a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}'} - a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right) \\ &\quad \bullet \quad a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger = \left[a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^\dagger \right] - a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} = \delta_{k, k'} - a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \\ [H_0, \mathbf{P}_n] &= \sum_{k, k'} E_{\mathbf{k}} \hbar k' (\beta E_{\mathbf{k}'})^n \left[a_{\mathbf{k}}^\dagger \left(\delta_{k, k'} - a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} \right) a_{\mathbf{k}'} - a_{\mathbf{k}'}^\dagger \left(\delta_{k, k'} - a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \right) a_{\mathbf{k}} \right] \\ &= \sum_{k, k'} E_{\mathbf{k}} \hbar k' (\beta E_{\mathbf{k}'})^n \left[-a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} + a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \right] \\ &\quad \bullet \quad \left[a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}^\dagger \right] = \left[a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} \right] = 0 \\ [H_0, \mathbf{P}_n] &= \sum_{k, k'} E_{\mathbf{k}} \hbar k' (\beta E_{\mathbf{k}'})^n \left[-a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'} + a_{\mathbf{k}'}^\dagger a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}} \right] = 0 \\ \mathbf{F}_n^0 &= \frac{i}{\hbar} [H_0, \mathbf{P}_n] = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Die Kraft-Kraft-Korrelationsfunktionen $D_{nm} = \langle \mathbf{F}_n | \mathbf{F}_m \rangle$ berechnen sich dann gemäß den Definitionen der Kubo-Produkte (C.3)

$$D_{nm} = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^\beta d\tau \text{Tr} \{ \rho_0 \mathbf{F}_n(t - i\hbar\tau) \mathbf{F}_m \}, \quad (\text{C.13})$$

vergleiche Gleichung (4.56). Im Kapitel 4.5 wurde auch bereits festgestellt, dass die D_{nm} wegen der Additivität der verallgemeinerten Kräfte \mathbf{F}_n , Gleichung (C.8), ebenfalls in einzelne Teile zerfallen, die separat ausgewertet werden können. Hier seien als Beispiele gezeigt, dass die gemischten Terme $\langle \mathbf{F}_n^{\text{ee}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle$ wegfallen, sowie die Berechnung der $D_{nm}^{\text{ec}} = \langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle$.

C.3.1 $\langle \mathbf{F}_n^{\text{ee}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_n^{\text{ee}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle &= \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^\beta d\tau \text{Tr} \{ \rho_0 \mathbf{F}_n^{\text{ee}}(t - i\hbar\tau) \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \} \\ &= i^2 \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^\beta d\tau \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1, \mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{q}_2} V_{\text{ee}}(\mathbf{q}_1) V_{\text{ec}}(\mathbf{q}_2) \\ &\quad \times [\mathbf{K}_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1) + \mathbf{K}_n(\mathbf{k}'_1, -\mathbf{q}_1)] \mathbf{K}_m(\mathbf{k}_2, \mathbf{q}_2) \\ &\quad \times \text{Tr} \left\{ \rho_0 a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'_1} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right\} \\ &\quad \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} - E_{\mathbf{k}_2}) (t - i\hbar\tau) \right] \\ &\quad \bullet \text{ Auswertung der Spur (Wick'sches Theorem):} \\ &\quad \text{Tr} \left\{ \rho_0 a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}'_1} a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right\} \\ &= f_{\mathbf{k}'_1} \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \left[-f_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1} f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} - f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_1}) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} \right] \\ &\quad + f_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \left[f_{\mathbf{k}'_1} \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1} f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1} (1 - f_{\mathbf{k}'_1}) \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} \right] \\ &\quad + f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} \left[f_{\mathbf{k}'_1} \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_1}) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}'_1 - \mathbf{q}_1} (1 - f_{\mathbf{k}'_1}) \delta_{\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} \right] \\ &\quad \bullet \text{ gibt für alle drei Terme nur Beiträge mit } \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 = \mathbf{0} \\ &\quad \bullet \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q} = \mathbf{0}) = 0; \text{ siehe Def. (C.11)} \end{aligned}$$

$$\langle \mathbf{F}_n^{\text{ee}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle = 0 \quad (\text{C.14})$$

C.3.2 $\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle$

$$\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^\beta d\tau \text{Tr} \{ \rho_0 \mathbf{F}_n^{\text{ec}}(t - i\hbar\tau) \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \}$$

$$\begin{aligned}
&= i^2 \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^{\beta} d\tau \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{k}_2, \mathbf{q}_2} V_{\text{ec}}(\mathbf{q}_1) V_{\text{ec}}(\mathbf{q}_2) \\
&\times \mathbf{K}_n(\mathbf{k}_1, \mathbf{q}_1) \mathbf{K}_m(\mathbf{k}_2, \mathbf{q}_2) \text{Tr} \left\{ \rho_0 a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right\} \\
&\times \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} - E_{\mathbf{k}_1}) (t - i\hbar\tau) \right] \\
&\bullet \text{ Auswertung der Spur (Wick'sches Theorem):} \\
&\quad \text{Tr} \left\{ \rho_0 a_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1}^\dagger a_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2}^\dagger a_{\mathbf{k}_2} \right\} = f_{\mathbf{k}_1} \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} \\
&\quad \quad \quad + f_{\mathbf{k}_2} \delta_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1} (1 - f_{\mathbf{k}_1}) \delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_2} \\
&\bullet \text{ erster Term: } \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 = 0 \text{ gibt wieder 0, siehe Rechnung (C.14)} \\
&\quad \text{zweiter Term: } \delta\text{-Funktionen geben } \mathbf{q}_1 = -\mathbf{q}_2; \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}_1 = \mathbf{k} + \mathbf{q}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle &= - \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \int_0^{\beta} d\tau \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\text{ec}}^2(q) \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \mathbf{K}_m(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{q}) \\
&\times f_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) (t - i\hbar\tau) \right]
\end{aligned}$$

- Auswertung der Integrale:

$$(1) \quad \frac{i}{\hbar} (E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) (t - i\hbar\tau) = \frac{i}{\hbar} \Delta E t + \Delta E \tau$$

$$(2) \quad \int_0^{\beta} d\tau \exp[(\Delta E \tau)] = \frac{\exp(\beta \Delta E) - 1}{\Delta E} \approx \beta$$

$$(3) \quad \int_{-\infty}^0 dt \exp(\varepsilon + \frac{i}{\hbar} \Delta E) t = \frac{1}{\varepsilon + \frac{i}{\hbar} \Delta E} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\Delta E - i\hbar\varepsilon}$$

$$(4) \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\Delta E - i\hbar\varepsilon} = \frac{\hbar}{i} i\pi \delta(\Delta E) = \hbar\pi \delta(\Delta E)$$

$$\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle = - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\text{ec}}^2(q) \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \mathbf{K}_m(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{q}) f_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \beta \hbar \pi \delta(\Delta E)$$

- Auswirkungen der Delta-Funktion $\delta(\Delta E) = \delta(E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})$

$$\begin{aligned}
(1) \quad \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^n - (\mathbf{k} + \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}})^n \quad (\text{siehe (C.11)}) \\
&= \mathbf{k} (\beta E_{\mathbf{k}})^n - (\mathbf{k} + \mathbf{q}) (\beta E_{\mathbf{k}})^n \\
&= -\mathbf{q} (\beta E_{\mathbf{k}})^n
\end{aligned}$$

$$(2) \quad \mathbf{K}_n(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \mathbf{K}_m(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{q}) = -\mathbf{q}^2 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m}$$

$$(3) \quad f_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} = f_{\mathbf{k}}$$

$$\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle = \beta \hbar \pi \sum_{\mathbf{k}, q} V_{\text{ec}}^2(q) q^2 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) \quad (\text{C.15})$$

- Übergänge

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{2(\text{Spin})}{3(\text{Richtungen})} \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3 k = \frac{4}{3} \frac{\Omega_0}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk k^2,$$

$$\sum_q \rightarrow \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3 q = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dq q^2 \int_{-1}^1 d(\cos \theta); \quad \cos \theta = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{kq}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle &= \beta \hbar \pi \frac{4}{3} \frac{\Omega_0^2}{(2\pi)^4} \int_0^\infty dk k^2 \int_0^\infty dq q^2 \int_{-1}^1 d(\cos \theta) V_{\text{ec}}^2(q) q^2 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} \\ &\times f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) \\ &= \frac{2}{3} \frac{\Omega_0^2}{(2\pi)^3} \beta \hbar \int_0^\infty dk k^2 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \\ &\times \int_0^\infty dq q^4 V_{\text{ec}}^2(q) \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) \end{aligned}$$

- Delta-Funktion:

$$\begin{aligned} \delta(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) &= \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m_e} [(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - \mathbf{k}^2]\right) \\ &= \frac{2m_e}{\hbar^2} \delta(k^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q^2 - k^2) = \frac{m_e}{\hbar^2 k q} \delta\left(\cos \theta + \frac{q}{2k}\right) \\ &\Rightarrow 0 \leq q \leq 2k \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle &= \frac{2}{3} \frac{\Omega_0^2}{(2\pi)^3} \beta \hbar \frac{m_e}{\hbar^2} \int_0^\infty dk k (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \int_0^{2k} dq q^3 V_{\text{ec}}^2(q) \\ &= \frac{2}{3} \frac{\Omega_0^2}{(2\pi)^3} \frac{\beta m_e}{\hbar} \int_0^\infty dk k (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) \int_0^{2k} dq q^3 V_{\text{ec}}^2(q) \end{aligned}$$

- Transportquerschnitt der Streuung *eines* Elektrons an schwerem Teilchen:

$$Q_T^{\text{ec}} = \frac{m_e^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \frac{\pi}{k^4} \int_0^{2k} dq q^3 |v_{\text{ec}}(q)|^2 \quad (\text{Born'schen Naherung (4.66)})$$

- im Medium gilt fur differentiellen Streuquerschnitt $\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega}$:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \sim S_{\text{cc}}(q) \Omega_0 |v_{\text{ec}}(q)|^2 = \frac{\Omega_0}{N_c} V_{\text{ec}}^2(q)$$

mit Strukturfaktor $S_{\text{cc}}(q)$ und Gesamtwechselwirkung V_{ec} *aller* N_c Teilchen

$$\Rightarrow Q_T^{\text{ec}} = \Omega_0 \frac{m_e^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \frac{\pi}{k^4} \int_0^{2k} dq q^3 |v_{\text{ec}}(q)|^2 S_{\text{cc}}(q) \quad (\text{C.16})$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle &= \frac{2}{3} \frac{\Omega_0^2}{(2\pi)^3} \frac{\beta m_e}{\hbar} \frac{N_c}{\Omega_0} \frac{(2\pi)^2 \hbar^4}{\Omega_0 m_e^2} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk k^5 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) Q_T^{\text{ec}} \\
&= \frac{2}{3} N_c \frac{\hbar}{\pi^2} \int_0^\infty dk \left(\frac{\beta \hbar^2}{2m_e} k^2 \right) k^3 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) Q_T^{\text{ec}} \\
\langle \mathbf{F}_n^{\text{ec}} | \mathbf{F}_m^{\text{ec}} \rangle &= \frac{2\hbar}{3\pi^2} N_c \int_0^\infty dk k^3 (\beta E_{\mathbf{k}})^{n+m+1} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) Q_T^{\text{ec}} \tag{C.17}
\end{aligned}$$

Der Übergang zur Ziman-Formel für die elektrische Leitfähigkeit (4.71) ist übrigens dann möglich, wenn man beachtet, dass sie sich ausschließlich aus D_{00} ergibt und

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_{\mathbf{k}} (1 - f_{\mathbf{k}}) = - \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\beta} \frac{df_{\mathbf{k}}}{dE_{\mathbf{k}}} = \delta(k - k_F) \tag{C.18}$$

mit dem Fermi-Impuls k_F ist.

Anhang D

Transportquerschnitte: Grundlagen

D.1 Potentialstreuung und Transportquerschnitte

Die Streuung eines Teilchens wird für die in dieser Arbeit zu berechnenden Transportquerschnitte als elastischer binärer Stoß betrachtet, bei dem dieses Teilchen im Zustand 1 mit einem Teilchen im Zustand 2 kurzzeitig über ein Potential $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ wechselwirkt und sich beide danach im Zustand 1' bzw. 2' weiterbewegen.¹ Das Potential ist dabei als Mittelwert zwischen den Eingangs- und Ausgangszuständen zu sehen, also im Sinne einer T-Matrix, siehe Kapitel 2.2.

Dynamisch beschreibbar ist das Problem über die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \quad (\text{D.1})$$

mit dem Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (\text{D.2})$$

Geht man zu Schwerpunkt- und Relativkoordinaten über, erhält man die bekanntere Form der Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (\text{D.3})$$

Diese hat als Lösung

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right), \quad (\text{D.4})$$

¹Für eine sehr ausführliche Behandlung von Streuprozessen quantenmechanisch zu betrachtender Teilchen siehe z. B. [Joachain 79].

wobei $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ die Energie des sich nunmehr im Schwerpunktsystems bewegenden Teilchens 1 mit reduzierter Masse m^* ist. Die Größe \mathbf{k} mit $|\mathbf{k}| = k$ ist die dazugehörige Wellenzahl. $\Psi(\mathbf{r})$ ist die Lösung der zu Gleichung (D.3) gehörenden zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (\text{D.5})$$

Das Grenzverhalten von $\Psi(\mathbf{r})$ für $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ ist eine Energie- und damit k -abhängige Welle, die sich zusammensetzt aus der einfallenden Welle mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 und einer ausfallenden Kugelwelle,

$$\Psi(\mathbf{r}, k) \rightarrow A(k) \left(\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) + f(k, \theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \right). \quad (\text{D.6})$$

Voraussetzung dafür ist, dass das Potential schneller als mit $1/r$ für $r \rightarrow \infty$ abfällt. Die Streuamplitude $f(k, \theta, \phi)$, gegeben durch das Verhältnis der Amplitude der Kugelwelle zur Amplitude der einfallenden Welle, ist ein Maß für die Stärke der Streuung.

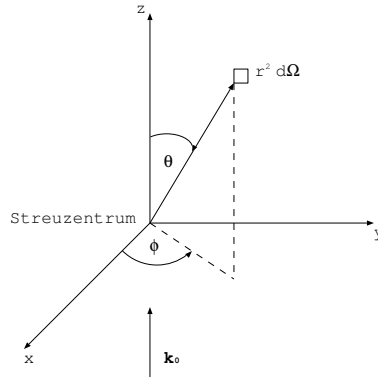


Abbildung D.1: Skizze zu im Text benutzten Koordinaten

Der *differentielle Streuquerschnitt* $\frac{d\zeta}{d\Omega}$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen in das Raumelement $r^2 d\Omega$ gestreut wird. Dieses befindet sich in Richtung (θ, ϕ) vom Streuzentrum aus gesehen, siehe Abbildung D.1. Damit ist der differentielle Streuquerschnitt über die Streuamplitude $f(k, \theta, \phi)$ aus Gleichung (D.6) gegeben:

$$\frac{d\zeta}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2 = f(k, \theta, \phi) f^*(k, \theta, \phi). \quad (\text{D.7})$$

Der *totale Streuquerschnitt* ζ_{tot} ergibt sich aus dem Integral über alle möglichen Raumrichtungen, wobei wegen der Kugelsymmetrie die Integration über ϕ ausgeführt werden kann:

$$\zeta_{\text{total}}(k) = \int d\Omega \frac{d\zeta}{d\Omega}(k, \Omega) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \frac{d\zeta}{d\Omega}(k, \theta). \quad (\text{D.8})$$

Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass überhaupt eine Streuung in den Raum stattfindet. Wie bereits in Kapitel 4.6 angegeben, werden im Gegensatz dazu für den *Transportquerschnitt* Q_T die differentiellen Streuquerschnitte nach ihrer Wirkung auf den Transport gewichtet

$$Q_T(k) = \int d\Omega (1 - \cos^t \theta) \frac{d\zeta}{d\Omega}(k, \Omega). \quad (\text{D.9})$$

Stöße, die einen Winkel von $\theta = 0$ haben, wo also die Elektronen quasi ungestört weiterfliegen, gehen in die Transportquerschnitte nicht ein. Die maximale Wirkung hat eine zur ursprünglichen Bewegungsrichtung senkrechte Streuung. Für Elektron-Elektron-Streuung ist $t = 2$, für die Stöße der Elektronen an sehr viel schwereren Teilchen gilt $t = 1$.

Für radialsymmetrische Potentiale, wie sie hier verwandt werden, ist der Hamilton-Operator (D.2) auch in Kugelkoordinaten schreibbar. Die entsprechende zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \Psi(k, \mathbf{r}) = E \Psi(k, \mathbf{r}) \quad (\text{D.10})$$

Gesamtdrehimpulsoperator $L = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

lässt sich wie für ein Wasserstoffatom lösen, indem man in einem Produktansatz radiale und harmonische Anteile $R_{lm}(k, r)$ und $Y_{lm}(\theta, \phi)$ der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, k)$ separiert und nach Partialwellen entsprechend der magnetischen Quantenzahl m und der Nebenquantenzahl l mit den Koeffizienten c_{lm} entwickelt.

$$\Psi(\mathbf{r}, k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{lm}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{D.11})$$

Das Grenzverhalten (D.6) dieser Welle ergibt sich dann zu

$$\Psi(\mathbf{r}, k) \rightarrow A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\sin(kr - \frac{1}{2}\pi l)}{kr} P_l(\cos \theta) + f(k, \theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \right] \quad (\text{D.12})$$

mit den Legendre'schen Polynomen $P_l(\cos \theta) = \sqrt{4\pi/(2l+1)} Y_{l,0}(\theta)$.

Tatsächlich ist der Radialanteil $R_{lm}(\mathbf{r}, k)$ nicht von der Magnetquantenzahl m abhängig und zeigt für $r \rightarrow \infty$ ein Verhalten

$$\frac{R_l}{r} \rightarrow A_l(k) \sin[kr - \frac{1}{2}\pi l + \delta_l(k)] \quad (\text{D.13})$$

Die Grenze für $\frac{R_l}{r}$ ist also eine Welle mit l -abhängiger Amplitude $A_l(k)$ und einer Phasenverschiebung $\delta_l(k)$.

Die Phasenverschiebung ist ein Effekt der Streuung, durch die die Wellenfunktion eines freien Teilchens gestört wird: Ist $\delta_l > 0$, so ist die auslaufende Welle im Vergleich zur

ungestörten Welle zeitlich verzögert (retardiert). Durch die Änderung der Wellenfunktion ergeben sich auch andere Eigenwerte als Energiespektrum. Die Änderung der Zustandsdichte ist gegeben durch $\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial k} \delta_l$. Man kann also $\delta_l(k)/\pi$ als die Zahl zusätzlicher Zustände mit einem Impuls kleiner als k interpretieren, die sich für das gestreute Teilchen ergeben. Als Folge dieser Interpretation gibt die Größe $\delta_l(0)/\pi$ die Anzahl möglicher Bindungszustände an (Levinson-Theorem).

Aufgrund des Grenzverhaltens des Radialanteils der Wellenfunktionen (D.13) wird Gleichung (D.12) wird Ausnutzung von Additionstheoremen zu

$$\Psi(\mathbf{r}, k) \rightarrow A(k) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{kA_l(k)} i^l \exp(i\delta_l) R_l(k, r) P_l(\cos \theta), \quad (\text{D.14})$$

wenn die Streuamplitude gleichzeitig

$$\begin{aligned} f(k, \theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [\exp(2i\delta_l(k)) - 1] P_l(\cos \theta) \\ &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp[i\delta_l(k)] \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta) \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

ist.

Unter Ausnutzung der Gleichungen (D.7), (D.8) und (D.9) sind nun sowohl totaler Streuquerschnitt als der hier interessierende Transportquerschnitt in Abhängigkeit von den Streuphasen δ_l angebar. Für die in dieser Arbeit betrachtete Streuung von Elektronen an anderen Teilchen ergeben sich die bereits angegebenen Gleichungen (4.63) und (4.64).

D.2 Bemerkungen zur Numerik

Zur numerischen Bestimmung der Streuphasen δ_l sind verschiedene Verfahren entwickelt worden. Das bekannteste ist das Numerov-Verfahren [Numerov 23], das sich – straight forward – auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung für radialsymmetrische Potentiale (D.10) stützt, um mit Hilfe der Grenzbedingungen (D.6) die Streuphasen zu berechnen. Diese Methode hat den Nachteil, dass die bei hohen Energien stark oszillierende Wellenfunktion Ψ direkt berechnet wird – numerisch ein eher kritisches Unterfangen. Die Amplituden-Phasen-Methode (APM) [Peacher 76] vermeidet dies, muss aber eine nichtlineare Differentialgleichung 2. Ordnung lösen – numerisch ebenfalls anspruchsvoll. Die WKB-Methode nach [Wentzel 26, Kramers 26, Brillouin 26] ist schließlich eine quasiklassische Näherung mit der entsprechenden Beschränkung $\hbar \rightarrow 0$. Diese Näherung arbeitet gut für große Nebenquantenzahlen l [Sigenefer 87].

Trotz der Kombination dieser Verfahren kann es zu verschiedenen numerischen Schwierigkeiten kommen. So sind die Ergebnisse, die nach [Sigenefer 87] entstanden sind, gut für die Coulomb-Streuung an einfach geladenen Teilchen, siehe auch [Sigenefer 88]. Für die

Streuung von Elektronen an mehrfach geladenen Ionen ergeben sich dann allerdings teilweise Verläufe für die Transportquerschnitte, wie in Bild D.2 gezeigt. Da bei der notwendigen

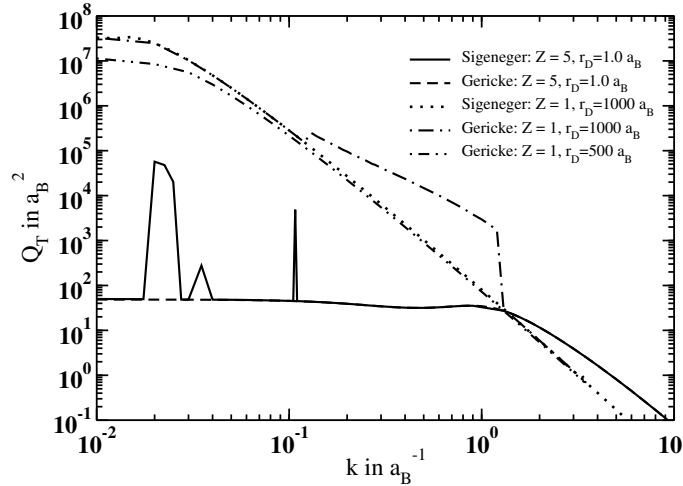


Abbildung D.2: Einige Beispiele für numerische Schwierigkeiten bei der Berechnung der Transportquerschnitte Q_T .

Integralbildung über die Transportquerschnitte eine Splinefunktion durch bereits berechnete Punkte gelegt wird, wirken sich diese numerischen Instabilitäten ungünstig auf die Genauigkeit der Berechnung der Kraft-Kraft-Korrelationsfunktionen (4.60) aus. Hinzu kommt, dass ein Abschirmradius von $r_D = 1 a_B$ typisch ist für die Systeme, die in dieser Arbeit betrachtet werden. Besser geeignet für diese Arbeit ist deshalb ein anderer Code zur Berechnung der Streuphasen [Gericke 01]. Dieses Ergebnis ist dargestellt durch die gestrichelten Linien in Bild D.2. Dieser Code hat wegen der ausschließlichen Benutzung des Numerov-Verfahrens Probleme bei sehr großen Abschirmradien, also sehr langreichweitigen Potentialen, wo sehr viele Streuphasen berechnet werden müssen. So zeigt Bild D.2 als Beispiel den deutlich überhöhten Transportquerschnitt für die Streuung eines Elektrons an einem einfach geladenen Ion für einen Abschirmradius von $r_D = 1000 a_B$. Solche Abschirmradien treten bei den in dieser Arbeit gezeigten Berechnungen in der Regel nicht auf, weshalb dem Numerov-Verfahren in der numerischen Umsetzung von [Gericke 01] der Vorzug gegeben wurde. Da sich die Transportquerschnitte mit zunehmender Abschirmmlänge aneinander annähern, kann im in Bild D.2 gezeigten Fall der Transportquerschnitt $Q_T^{\text{si}}(r_D = 1000 a_B)$ ersetzt werden durch $Q_T^{\text{si}}(r_D = 500 a_B)$. Da die Ermittlung der Transportquerschnitte, insbesondere wenn viele Streuphasen berechnet werden müssen, sehr lange dauern kann (Tage auf einer XP1000 mit A21264(EV67)-Prozessor, 667 MHz), spart dieses Verfahren zusätzlich eine ganze Menge Rechenzeit.

Anhang E

Die Konstruktion eines Pseudopotentials

Um ein Pseudopotential zu konstruieren, benötigt man zunächst als Referenz das all-electron-Potential und die Valenzzustände eines einzelnen Atoms im Grundzustand. Dieser korrespondiert mit der Annahme, dass die totale Energie

$$E^{\text{tot}}(\rho) = E^{\text{kin}}(\rho) + E^{\text{xc}}(\rho) + E^{\text{C}}(\rho) + E^{\text{ext}}(\rho) \quad (\text{E.1})$$

der vorhandenen N Elektronen als Funktional der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ minimal ist. Das Dichtefunktional ρ erfüllt dabei die Bedingungen $\int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N$ und $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2$ mit den Wichtungsfaktoren $f_i = 1$ für $\epsilon_i < \epsilon_N$, $f_i = 0$ für $\epsilon_i > \epsilon_N$ und $0 \leq f_i \leq 1$ für $\epsilon_i = \epsilon_N$.

Die einzelnen Anteile der totalen Energie in Gleichung (E.1) sind die kinetische Energie E^{kin} der Elektronen, die Austausch- und Korrelationsanteile E^{xc} , die Energie aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Elektronen $E^{\text{C}}(\rho) = \int \frac{1}{2} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$ und der aus dem externen Kernpotentials $V^{\text{ext}} = -Ze^2/r$ resultierenden Energie $E^{\text{ext}}(\rho) = \int d\mathbf{r} V^{\text{ext}} \rho(\mathbf{r})$. Das Minimum der totalen Energie (E.1) wird selbstkonsistent aus den Kohn-Sham-Gleichungen für die einzelnen Elektronen

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{eff}}(\rho, \mathbf{r}) - \epsilon_i \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{E.2})$$

mit dem effektiven Potential

$$V^{\text{eff}}(\rho, \mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\partial E^{\text{xc}}(\rho)}{\partial \rho(\mathbf{r})} + V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (\text{E.3})$$

gewonnen.

Geht man von Kugelsymmetrie aus, dann kann man die Kohn-Sham-Gleichungen (E.2) entsprechend separieren und erhält das Äquivalent zur radialen Schrödinger-Gleichung. In diese können, sofern nötig, auch relativistische Effekte mit einbezogen werden [Fuchs 99].

Der am wenigsten festgelegte Parameter in den Gleichungen (E.1) und (E.3) ist der Korrelations- und Austauschanteil der Energie E^{xc} . Es gibt verschiedene Näherungen für E^{xc} , die gewöhnlich das Ziel haben, die Bandlücke im Festkörper richtig zu reproduzieren.¹ In *local density approximation* (LDA) werden die Austausch- und Korrelationsenergien eines Elektrons ϵ^{xc} für ein (lokal) homogenes Elektronengas berechnet, so dass $\epsilon^{\text{xc-LDA}} = \epsilon^{\text{xc-LDA}}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon^{\text{xc-LDA}}(\mathbf{r})$ gilt. Die *generalized gradient approximation* (GGA) verwendet zusätzlich noch Ortsableitungen des Dichtefunktional. Dadurch gilt im Gegensatz zum Korrelations- und Austauschpotential der LDA-Rechnung

$$V^{\text{xc-LDA}}(\rho, \mathbf{r}) = \left[1 + \rho(\mathbf{r}) \frac{d}{d\rho} \right] \epsilon^{\text{xc-LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{E.4})$$

für die GGA-Näherung (in kartesischen Koordinaten)

$$V^{\text{xc-GGA}}(\rho, \mathbf{r}) = \left[\frac{\partial}{\partial \rho} - \sum_{i=1}^3 \nabla_i \frac{\partial}{\partial \nabla_i \rho} \right] \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{\text{xc-GGA}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|). \quad (\text{E.5})$$

Ein bekanntes Problem der LDA- und GGA-Näherungen ist, dass die Bandlücke in Halbleitern in der Regel als viel zu klein abgeschätzt wird. Abhilfe schafft die Verwendung von *exact exchange* (EXX) [Städele 97] als weiterer Möglichkeit zur Berechnung von E^{xc} . In dieser Näherung wird das Korrelationsfunktional in LDA, das Austauschfunktional zweier Elektronen aber exakt berechnet.

Der nächste Schritt zur Konstruktion eines normkonservierenden Pseudopotentials² ist nun, sich ein sogenanntes *abgeschirmtes* Pseudopotential $V^{\text{ps,scr}}$ zu konstruieren, das als effektives Potential auf die Valenzzustände wirkt – ähnlich wie in den Kohn-Sham-Gleichungen (E.2) bzw. in den entsprechenden radialen nonrelativistischen Schrödinger-Gleichungen. Es gilt also

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{\text{ps,scr}}(r) - \epsilon_l^{\text{ps}} \right] u_l^{\text{ps}}(\epsilon_l^{\text{ps}}, r) = 0 \quad (\text{E.6})$$

zu lösen, wobei die geforderten Eigenschaften erfüllt sein müssen:

- die Eigenwerte der Pseudowellenfunktion und der all-electron-Wellenfunktion stimmen überein:

$$\epsilon_l^{\text{ps}} \equiv \epsilon_{nl}$$

¹Im Code fhi98PP sind eine ganze Reihe dieser Möglichkeiten zur Berechnung von E^{xc} implementiert, angefangen von älteren LDA-Rechnungen [Wigner 34, Hedin 71] bis zu den heute häufig benutzten LDA- oder GGA-Näherungen jüngerer Datums wie [Perdew 96, Lee 88].

²für Begriff siehe Kapitel 7.3.2

- die logarithmische Ableitung der Pseudowellenfunktionen – und damit das entsprechende Potential – tendiert ab einem bestimmten, l -abhängigen Radius r_l^c zu der all-electron–Wellenfunktion:

$$\frac{d}{dr} \ln u_l^{\text{ps}}(\epsilon_l^{\text{ps}}, r) \rightarrow \frac{d}{dr} \ln u_{nl}(\epsilon_{nl}, r) \quad \text{für } r > r_l^c$$

- die Amplituden der Wellenfunktionen gehen für $r > r_l^c$ ineinander über, $u_l^{\text{ps}}(\epsilon_l^{\text{ps}}, r) \rightarrow u_{nl}(\epsilon_{nl}, r)$, und sind normiert, $\int_0^\infty |u_l^{\text{ps}}(\epsilon_l^{\text{ps}}, r)|^2 dr = \int_0^\infty |u_{nl}(\epsilon_{nl}, r)|^2 dr$. Das heißt, dass sowohl für das tatsächliche Atom als auch für das Pseudoatom im Kern ($r_{\text{Kern}} \geq r_l^c$) die gleiche Ladung vorhanden ist

$$\int_0^{r'} |u_l^{\text{ps}}(\epsilon_l^{\text{ps}}, r)|^2 dr \equiv \int_0^{r'} |u_{nl}(\epsilon_{nl}, r)|^2 dr$$

- die Pseudowellenfunktion ist knotenfrei, für eine gewisse Glattheit zwei Mal differenzierbar und erfüllt zusätzlich $\lim_{r \rightarrow 0} u_l^{\text{ps}}(r) \sim r^{l+1}$.

Das abgeschirmte Pseudopotential ergibt sich dann aus (E.6) via

$$V_l^{\text{ps,scr}}(r) = \epsilon_l^{\text{ps}} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_l^{\text{ps}}(r)} \frac{d^2}{dr^2} u_l^{\text{ps}}(r).$$

Die Schemata zur Berechnung der Pseudowellenfunktion nach Hamann [Hamann 89] und Troullier/Martins [Troullier 91] unterscheiden sich in den Ansätzen für den radialen Anteil der Wellenfunktion $u_l^{\text{ps}}(r)$. Der wichtigste Unterschied ist, dass bei Troullier/Martins die Wellenfunktionen exakt bei $r = r_l^c$ ineinander übergehen, während sie bei Hamann exponentiell gegeneinander tendieren. Außerdem werden bei Troullier/Martins zusätzliche Annahmen bezüglich der Ableitungen der Wellenfunktion gemacht: Die zweite Ableitung von $V_l^{\text{ps}}(r)$ verschwindet für $r = 0$ und die ersten vier Ableitungen der all-electron– und der Pseudowellenfunktion stimmen für $r > r_l^c$ überein.

Zieht man nun noch die elektrostatischen sowie die Austausch- und Korrelationsanteile der Valenzelektronen ab

$$V_l^{\text{ps}}(r) = V_l^{\text{ps,scr}}(r) - V^{\text{C}}(\rho_0^{\text{ps}}, r) - V^{\text{xc}}(\rho_0^{\text{ps}}, r) \quad (\text{E.7})$$

mit $\rho_0^{\text{ps}} = \frac{1}{4\pi} \sum_l f_l \left| \frac{u_l^{\text{ps}}(\epsilon_l^{\text{ps}}, r)}{r} \right|^2$,

erhält man das endgültige Pseudopotential für die Wechselwirkung eines (Valenz-) Elektrons mit dem Kern des Atoms.

Literaturverzeichnis

- [Anderson 58] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109** (1958) S. 1492.
- [Arista 84] N. R. Arista und W. Brandt, Phys. Rev. A **29** (1984) S. 1471.
- [Ashcroft 66] N. W. Ashcroft und J. Lekner, Phys. Rev. **145** (1966) S. 83.
- [Baranger 59] M. Baranger und B. Mozer, Phys. Rev. **115** (1959) S. 521.
- [Benage 99] J. F. Benage, W. R. Shanahan und M. S. Murillo, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) S. 2953.
- [Benage 00] J. F. Benage, *private Mitteilung* (2000).
- [Beule 99] D. Beule *et al.*, Phys. Rev. B **59** (1999) S. 14177.
- [Born 85] M. Born, *Optik: ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*, 3. Auflage; Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [Brillouin 26] L. Brillouin, Comptes Rendus **183** (1926) S. 24.
- [Bunker 97] A. Bunker *et al.*, Phys. Rev. B **56** (1997) S. 3094.
- [Carnahan 69] N. F. Carnahan und K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51** (1969) S. 635.
- [Cauble 97] R. Cauble *et al.*, Phys. of Plasmas **4** (1997) S. 1857.
- [Cauble 01] R. Cauble *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **41** (2001) S. 239.
- [Celliers 00] P. M. Celliers *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) S. 5564.
- [Ceperley 80] D. M. Ceperley und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) S. 566.
- [Chapman 39] S. Chapman und T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*; Cambridge University Press, Cambridge 1939.
- [Da Silva 97] L. B. Da Silva *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) S. 483.
- [de Groot 62] S. R. de Groot und P. Mazur, *Nonequilibrium Thermodynamics*; North Holland Publishing Company, Amsterdam 1962.

- [De Witt 73] H. E. De Witt, H. C. Graboske und M. S. Cooper, *Astrophys. J.* **181** (1973) S. 439.
- [Debye 23] P. Debye und E. Hückel, *Phys. Z.* **24** (1923) S. 185, 305.
- [DeSilva 94] A. W. DeSilva und H. J. Kunze, *Phys. Rev. E* **49** (1994) S. 4448.
- [DeSilva 98] A. W. DeSilva und J. D. Katsouros, *Phys. Rev. E* **57** (1998) S. 5945.
- [DeSilva 99] A. W. DeSilva und J. D. Katsouros, *J. Physique IV* **10** (1999) Pr5-209; s. auch [DeSilva 94, DeSilva 98].
- [Desjarlais 01] M. P. Desjarlais, *Contrib. Plasma Phys.* **41** (2001) S. 267.
- [Desjarlais 02] M. P. Desjarlais, J. D. Kress und L. A. Collins, *Phys. Rev. E* **66** (2002) 025401.
- [Dharma-wardana 01] M. W. C. Dharma-wardana, *private Mitteilung* (2001).
- [Dolotenko 97] M. I. Dolotenko *et al.*, in *Megagauss and Megaampere Pulsed Power and Related Topics*, editiert von V. Chernichev; VHIIEF, Sarov 1997, S. 805.
- [Drude 1890] P. Drude, *Ann. Phys.* **39** (1890) S. 504.
- [Ebeling 69a] W. Ebeling, *Ann. Phys.* (1969) S. 383; s. auch [Ebeling 69b].
- [Ebeling 69b] W. Ebeling, *Ann. Phys.* (1969) S. 392.
- [Ebeling 76] W. Ebeling, W.-D. Kraeft und D. Kremp, *Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids*; Akademie-Verlag, Berlin 1976.
- [Ebeling 82] W. Ebeling und W. Richter, *Ann. Phys.* **39** Nr. 5 (1982) S. 362.
- [Ebeling 85] W. Ebeling und W. Richert, *Phys. stat. sol.* **128** (1985) S. 467.
- [Ebeling 89] W. Ebeling, *Contrib. Plasma Phys.* **29** (1989) S. 165.
- [Ebeling 90] W. Ebeling, *Z. phys. Chem.* **271** (1990) S. 233.
- [Ebeling 91] W. Ebeling *et al.*, *Thermophysical Properties of Hot Dense Plasmas*; Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig 1991.
- [Edwards 95] *Metal-Insulator Transitions Revisited*, editiert von P. P. Edwards und C. N. R. Rao; Taylor & Francis, London (UK)/Bristol (USA) 1995.
- [Eschrig 96] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, Teubner-Texte zur Physik Bd. 32; Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1996.
- [Esser 98] A. Esser und G. Röpke, *Phys. Rev. E* **58** (1998) S. 2446.
- [Falkenhagen 71] H. Falkenhagen, *Theorie der Elektrolyte*; S. Hirzel Verlag, Leipzig 1971.
- [Fermi 28] E. Fermi, *Zeitschrift für Physik* **48** (1928) S. 73.

- [Feynman 49] R. Feynman, N. Metropolis und E. Teller, *Physical Review* **75** (1949) S. 1561.
- [Filinov 01] V. S. Filinov *et al.*, *Contrib. Plasma Phys.* **41** (2001) S. 135.
- [Förster 91a] A. Förster, Doktorarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1991; s. auch [Ebeling 91].
- [Förster 91b] A. Förster, T. Kahlbaum und W. Ebeling, *Laser Part. Beams* **10** Nr. 2 (1991) S. 253.
- [Fortov 99] V. E. Fortov *et al.*, *JETP Letters* **69** (1999) S. 926.
- [Fortov 01] V. E. Fortov, *private Mitteilung* (2001).
- [Fuchs 99] M. Fuchs und M. Scheffler, *Comp. Phys. Comm.* **119** (1999) S. 67.
- [Gatilov 85] L. A. Gatilov *et al.*, *Zh. Prikl. Teh. Fiz.* **1** (1985) S. 99.
- [Gell-Mann 57] M. Gell-Mann und K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106** (1957) S. 364.
- [Gericke 01] D. Gericke, *private Mitteilung* (2001).
- [Glenzer 03] S. H. Glenzer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 175002.
- [Glukhodedov 99] V. D. Glukhodedov *et al.*, *JETP* **89** Nr. 2 (1999) S. 292.
- [Goettel 89] K. A. Goettel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) S. 665.
- [Golden 79] K. I. Golden und G. Kalman, *Phys. Rev. A* **19** (1979) S. 2112.
- [Goldhamer 11] D. A. Goldhamer, *Dispersion via Absorption des Lichtes*; Teubner-Verlag, Leipzig 1911.
- [Goldston 98] R. J. Goldston und P. H. Rutherford, *Introduction to Plasma Physics*; IOP Publishing Ltd., Bristol (UK) / Philadelphia (USA) 1998.
- [Götzlaff 88] W. Götzlaff, G. Schönherr und F. Hensel, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **156** (1988) S. 219.
- [Grad 58] H. Grad, in *Handbuch der Physik* Bd. XXII, editiert von S. Flügge; Springer Verlag, Berlin 1958, S. 205.
- [Gryaznov 03] V. K. Gryaznov, *private Mitteilung* (2003).
- [Hamann 89] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40** (1989) S. 2980.
- [Hansen 77] J. P. Hansen, G. M. Torrie und P. Vieillefosse, *Phys. Rev. A* **16** (1977) S. 2153.
- [Haun 00] J. Haun, *private Mitteilung* (2000).
- [Haun 01a] J. Haun, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum 2001.

- [Haun 01b] J. Haun *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **41** Nr. 2-3 (2001) S. 275.
- [Hedin 71] L. Hedin und B. I. Lundqvist, Jour. Phys. C **4** (1971) S. 2064.
- [Hensel 99] F. Hensel und W. W. Warren Jr., *Fluid Metals*; Princeton University Press, Princeton 1999.
- [Herzfeld 27] K. A. Herzfeld, Phys. Rev. **29** (1927) S. 701.
- [Höhne 84] F. E. Höhne *et al.*, Physica A **128** (1984) S. 643.
- [Holtsmark 19a] J. Holtsmark, Phys. Z. **20** (1919) S. 162; s. auch [Holtsmark 19b].
- [Holtsmark 19b] J. Holtsmark, Ann. Phys. (Leipzig) **58** (1919) S. 577.
- [Hooper 66] C. F. Hooper, Phys. Rev. **149** (1966) S. 77.
- [Hubbard 58] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **243** (1958) S. 336.
- [Hubbard 64] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A **276** (1964) S. 238.
- [Ichimaru 81] S. Ichimaru und K. Utsumi, Phys. Rev. B **24** (1981) S. 7385.
- [Ichimaru 85] S. Ichimaru *et al.*, Phys. Rev. A **32** (1985) S. 1768-1798.
- [Ichimaru 86] S. Ichimaru, *An Introduction to Statistical Physics of Charged Particles*; Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California 1986.
- [Ivanov 76] Yu. V. Ivanov *et al.*, Sov. Phys. JETP **44** Nr. 1 (1976) S. 112.
- [Iwamoto 84] N. Iwamoto, Phys. Rev. A **30** (1984) S. 3289.
- [Jackson 75] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2. Auflage; Wiley, New York 1975.
- [Joachain 79] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*; North Holland Publishing Company, Amsterdam 1979.
- [Juraneck 00] H. Juraneck und R. Redmer, J. Chem. Phys. **112** Nr. 8 (2000) S. 3780.
- [Juraneck 02a] H. Juraneck, *private Mitteilung* (2002).
- [Juraneck 02b] H. Juraneck, R. Redmer und Y. Rosenfeld, J. Chem. Phys **117** (2002) S. 1768.
- [Kalman 90] G. Kalman und K. I. Golden, Phys. Rev. A **41** (1990) S. 5516.
- [Kemp 98] A. Kemp und J. Meyer-ter-Vehn, MPQ-Report **229** (1998).
- [Kerley 83] G. I. Kerley, in *Molecular Based Studies of Fluids*, editiert von J. M. Haile und G. A. Mansoori; American Chemical Soc., Washington D.C. 1983, S. 107.
- [Kirshnitz 76] D. Kirshnitz, Y. Lozovik und G. Shpatakovskaya, Sov. Phys. Usbek. **18** (1976) S. 649.

- [Kittel 89] C. Kittel, *Einführung in die Festkörpertheorie*, 8. Auflage; Oldenbourg Verlag, München 1989.
- [Kloss 96] A. Kloss *et al.*, Phys. Rev. E **54** Nr. 5 (1996) S. 5851.
- [Knaup 99] M. Knaup, P.-G. Reinhard und C. Toepffer, Contrib. Plasma Phys. **39** (1999) S. 57.
- [Knudson 01] M. D. Knudson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 225501.
- [Kopaleishvili 95] T. Kopaleishvili, *Collision Theory (A Short Course)*; World Scientific Publishing, Singapore 1995.
- [Kosse 01] S. Kosse, *private Mitteilung* (2001).
- [Kosse 02] S. Kosse, Doktorarbeit, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald 2002.
- [Kraeft 86] W.-D. Kraeft *et al.*, *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*; Akademie-Verlag, Berlin 1986.
- [Kramers 26] H. A. Kramers, Zeitschrift f. Physik **39** (1926) S. 828.
- [Kremp 83] D. Kremp, G. Röpke und M. Schlanges, *Transport Properties of Dense Plasmas*, editiert von W. Ebeling; Akademie-Verlag, Berlin 1983.
- [Kresse 99] G. Kresse und D. Joubert, Phys. Rev. B **59** (1999) S. 1758.
- [Krisch 98] I. Krisch und H.-J. Kunze, Phys. Rev. E **58** (1998) S. 6557.
- [Kubo 57] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jap. **12** Nr. 6 (1957) S. 570.
- [Kuhlbrodt 03] S. Kuhlbrodt und R. Redmer, Contrib. Plasma Phys. submitted.
- [Kuhlbrodt 00] S. Kuhlbrodt und R. Redmer, Phys. Rev. E **62** (2000) S. 7191.
- [Kuhlbrodt 01] S. Kuhlbrodt *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **41** (2001) S. 3.
- [Lebowitz 64] J. L. Lebowitz, Phys. Rev. **133** (1964) S. 47.
- [Lee 84] Y. T. Lee und R. M. More, Phys. Fluids **27** (1984) S. 1273.
- [Lee 88] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) S. 785.
- [Lenosky 97] T. J. Lenosky *et al.*, Phys. Rev. B **55** (1997) 11907.
- [Lide 95] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Auflage, editiert von D. R. Lide; CRC Press Inc., Boca Raton 1995.
- [Likalter 98] A. A. Likalter, JETP **86** (1998) S. 598.
- [Lorentz 09] H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*; Stechert, New York 1909.
- [Magro 96] W. R. Magro *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) S. 1240.

- [Mansoori 71] G. A. Mansoori *et al.*, J. Chem. Phys. **54** (1971) S. 1523.
- [Mao 94] H. K. Mao und R. J. Hemley, Rev. Mod. Phys. **66** (1994) S. 671.
- [Meister 82] C. V. Meister und G. Röpke, Ann. Phys. **39** (1982) S. 133.
- [Meulenbroeks 94] R. F. G. Meulenbroeks *et al.*, Phys. Rev. E **49** Nr. 3 (1994) S. 2272.
- [Meyer 81] J. R. Meyer und F. J. Bartoly, Phys. Rev. B **23** (1981) S. 5413.
- [Miltzer 01] B. Miltzer und D. M. Ceperley, Phys. Rev. E **63** (2001) 066404.
- [Mintsev 79] V. B. Mintsev und V. E. Fortov, JETP Lett. **30** Nr. 7 (1979) S. 375.
- [Mintsev 80] V. B. Mintsev, V. E. Fortov und V. K. Gryaznov, Sov. Phys. JETP **52** Nr. 1 (1980) S. 59.
- [Mintsev 89] V. B. Mintsev und Yu. B. Zaporozhets, Contrib. Plasma Phys. **29** (1989) S. 493.
- [Mintsev 97] V. B. Mintsev, Habilitationsarbeit, Chernogolovka 1997.
- [Mintsev 00] V. B. Mintsev *et al.*, AIP Conference Proceedings **505** (2000) S. 987.
- [Mintsev 03] V. B. Mintsev, *private Mitteilung* (2003).
- [Mittleman 59] M. H. Mittleman und K. M. Watson, Phys. Rev. **113** (1959) S. 198.
- [More 88] R. More *et al.*, Phys. Fluids **31** (1988) S. 3059.
- [Mori 65] H. Mori, Prog. Theor. Phys. **33** (1965) S. 423.
- [Mott 49] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. **A62** (1949) S. 416; s. auch [Mott 90].
- [Mott 90] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, 2. Auflage; Taylor & Francis, London (UK)/Bristol (USA) 1990.
- [Neißner 02] C. Neißner, *private Mitteilung* (2002).
- [Nellis 83] W. J. Nellis *et al.*, J. Chem. Phys. **79** (1983) S. 1480.
- [Nellis 99] W. J. Nellis, S. T. Weir und A. C. Mitchell, Phys. Rev. B **59** Nr. 5 (1999) S. 3434.
- [Nolting 98] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*, 3. Auflage; Fried. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden 1998.
- [Numerov 23] B. Numerov, in *Publ. Observ. Astrophys. Centr. Russie* **11**; Moskau (1923).
- [Onsager 27] L. Onsager, Phys. Z. **28** (1927) S. 277.
- [Onsager 31] L. Onsager, Phys. Rev. **37** (1931) S. 405; s. auch [Falkenhagen 71].
- [Ornstein 14] L. S. Ornstein und F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amst. **17** (1914).
- [Peacher 76] J. L. Peacher und I. G. Willis, J. Chem. Phys. **46** (1976).

- [Perdew 96] J. P. Perdew, K. Burke und Y. Wang, Phys. Rev. B **54** (1996) S. 16533.
- [Perrot 87] F. Perrot und M. W. C. Dharma-wardana, Phys. Rev. A **36** Nr. 1 (1987) S. 238.
- [Perrot 95] F. Perrot und M. W. C. Dharma-wardana, Phys. Rev. E **52** Nr. 5 (1995) S. 5352.
- [Perrot 02] F. Perrot, M. W. C. Dharma-wardana und G. Aers, http://nrcphy1.phy.nrc.ca/ims/qp/chandre/D_P/ (2002).
- [Popovich 90] M. M. Popovich, Y. Vitel und A. A. Mihajlov, in *Strongly Coupled Plasmas*, editiert von S. Ichimaru; Elsevier, Yamada (1990) S. 561.
- [Rao 89] C. N. R. Rao, Annu. Rev. Phys. Chem. **40** (1989) S. 291; s. auch [Edwards 95].
- [Recoules 02] V. Recoules *et al.*, Phys. Rev. E **66** (2002) 056412.
- [Redmer 87] R. Redmer, G. Röpke und R. Zimmermann, J. Phys. B **20** (1987) S. 4069; s. auch [Redmer 88].
- [Redmer 88] R. Redmer *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **28** (1988) S. 41.
- [Redmer 97] R. Redmer, *Physical Properties of Dense Low-Temperature Plasmas*, Physics Reports; Elsevier, Amsterdam 1997.
- [Redmer 99] R. Redmer, Phys. Rev. E **59** (1999) S. 1073.
- [Redmer 01a] R. Redmer *et al.*, Phys. Rev. B **63** (2001) 233104.
- [Redmer 01b] R. Redmer *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **41** (2001) S. 163.
- [Reinholz 89] H. Reinholz, R. Redmer und D. Tamme, Contrib. Plasma Phys. **29** (1989) S. 395.
- [Reinholz 95] H. Reinholz, R. Redmer und S. Nagel, Phys. Rev. E **52** (1995) S. 5368.
- [Reinholz 00] R. Reinholz *et al.*, Phys. Rev. E **62** (2000) S. 5648.
- [Reinholz 03] H. Reinholz *et al.*, Contrib. Plasma Phys. **43** (2003) S. 3.
- [Renaudin 02] P. Renaudin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 215001.
- [Rinker 85] G. A. Rinker, Phys. Rev. B **31** (1985) S. 4207.
- [Robertson 66] B. Robertson, Phys. Rev. **144** (1966) S. 151.
- [Rogers 70] F. J. Rogers, H. C. Graboske Jr. und D. J. Harwood, Phys. Rev. A **1** (1970) S. 1577; s. auch [Rogers 00].
- [Rogers 00] F. J. Rogers, Phys. of Plasmas **7** (2000) S. 51.
- [Röpke 81] G. Röpke, Teor. Mat. Fiz. **46** (1981) S. 279.
- [Röpke 82] G. Röpke, Ann. Phys. **39** (1982) S. 35.

- [Röpke 83] G. Röpke, *Physica A* **121** (1983) S. 92.
- [Röpke 88] G. Röpke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) S. 3001.
- [Röpke 98a] G. Röpke, *Phys. Rev. E* **57** (1998) S. 4673.
- [Röpke 98b] G. Röpke und A. Wierling, *Phys. Rev. E* **57** (1998) S. 7075.
- [Rosenfeld 80] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* **44** (1980) S. 146.
- [Rosenfeld 82] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. A* **26** (1982) S. 3622.
- [Ross 83] M. Ross, F. H. Ree und D. A. Young, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) S. 1487.
- [Saleem 01] S. Saleem, J. Haun und H.-J. Kunze, *Phys. Rev. E* **64** (2001) 056403.
- [Schlanges 84] M. Schlanges, D. Kremp und H. Keuer, *Ann. Phys.* **41** (1984) S. 54.
- [Scott 52] J. Scott, *Phil. Mag.* **43** (1952) S. 859.
- [Selchow 01] A. Selchow *et al.*, *Phys. Rev. E* **64** (2001) 056410.
- [Shilkin 02] N. S. Shilkin *et al.*, *GSI annu. rep.* **7** (2002) S. 15.
- [Shimoji 77] M. Shimoji, *Liquid Metals*; Academic Press Inc., London 1977.
- [Sigeneger 87] F. Sigeneger, Diplomarbeit, Universität Rostock 1987.
- [Sigeneger 88] F. Sigeneger *et al.*, *Physica A* **152** (1988) S. 365; s. auch [Sigeneger 87].
- [Singwi 68] K. Singwi *et al.*, *Phys. Rev.* **176** (1968) S. 589.
- [Slater 30] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **36** (1930) S. 57; s. auch [Slater 64].
- [Slater 64] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*; McGraw-Hill Book, New York 1964.
- [Spitzer 53] L. Spitzer und R. Härm, *Phys. Rev.* **89** (1953) S. 977.
- [Städele 97] M. Städele, J. A. Majewski und P. Vogl, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) S. 208.
- [Städele 02] M. Städele, *private Mitteilung* (2002).
- [Stolzmann 00] W. Stolzmann und T. Blöcker, *Astron. & Astrophys.* **361** (2000) S. 1152.
- [Ternovoi 99] V. Ya. Ternovoi *et al.*, *Physica B* **265** (1999) S. 6.
- [Ternovoi 02] V. Ya. Ternovoi *et al.*, in *Shock Compression of Condensed Matter – 2001*; AIP, New York 2002, S. 107.
- [Thomas 27] L. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) S. 542.
- [Troullier 91] N. Troullier und J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) S. 1993.

- [Urlin 92] V. D. Urlin, M. A. Mochalov und O. L. Mikhailova, *High Press. Res.* **8** (1992) S. 595.
- [Utsumi 80] K. Utsumi und S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **22** (1980) S. 5203.
- [Utsumi 81] K. Utsumi und S. Ichimaru, *Phys. Rev. B* **24** (1981) S. 3220.
- [Weir 96] S. T. Weir, A. C. Mitchell und W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **76** Nr. 11 (1996) S. 1860.
- [Wentzel 26] G. Wentzel, *Z. f. Physik* **38** (1926) S. 518.
- [Wierling 97] A. Wierling, Doktorarbeit, Universität Rostock 1997.
- [Wigner 34] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **46** (1934) S. 1002.
- [Wigner 35] E. Wigner und H. B. Huntington, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) S. 764.
- [Wigner 38] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) S. 687.
- [Yuan 91] J. Yuan und Z. Zhang, *J. Phys. B* **24** (1991) S. 275.
- [Ziman 61] J. M. Ziman, *Philos. Mag.* **6** (1961) S. 1013.
- [Zimmermann 88] R. Zimmermann, *Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors*, Teubner-Texte zur Physik Bd. 18; Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1988.
- [Zubarev 74] D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*; Plenum Press, New York 1974.
- [Zubarev 96] D. Zubarev, V. Morozov und G. Röpke, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*; Akademie Verlag GmbH, Berlin 1996.
- [Zwanzig 60] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **30** (1960) S. 1338.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt, ohne fremde Hilfe verfasst und keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe.

Rostock, 30. April 2003

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. Kuhlbrodt'. The signature is written in a cursive, flowing style.

Sandra Kuhlbrodt

Danksagung

Gerade habe ich erklärt, dass ich diese Arbeit allein verfasst habe. Aber natürlich wäre sie dennoch nicht ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Freunde und Kollegen entstanden.

Zuallererst gilt mein Dank sicher R. Redmer. Er hat mir nicht nur die Möglichkeit gegeben, innerhalb des DFG–Sonderforschungsbereichs 198 *Kinetik partiell ionisierter Plasmen* zu promovieren, sondern erwies sich auch als ein sehr angenehmer Chef. Unter anderem sei hier eine mir sehr entgegenkommende Arbeitsortregelung erwähnt, die sicher dazu beigetragen hat, dass ich die Zeit hier in Rostock überhaupt durchgehalten habe.³

Auch als Anleiter kann R. Redmer nur empfohlen werden. Mit seiner kompetenten und ruhigen Art war er immer bereit, Fragen zu beantworten und Impulse für meine Arbeit zu geben. In dieser Hinsicht gilt mein Dank auch meinen Zimmerkollegen, insbesondere dem “wandelnden Lexikon“ A. Wierling und dem wunderbar erklärenden A. Selchow.

Den Experimentatoren A. W. DeSilva (Maryland), J. F. Benage (Los Alamos), I. Krisch (ehem. Bochum), H. J. Kunze (Bochum), J. Haun (ehem. Bochum), V. Mintsev (Chernogolovka) und S. Glenzer (Livermore) danke ich für die Übersendung ihrer Messdaten und für teilweise sehr ausführliche Diskussionen über die Experimente. Von theoretischer Seite gebührt mein Dank neben den bereits erwähnten Personen vor allem G. Röpke, H. Reinholz, H. Juranek (alle Rostock), S. Kosse, (Greifswald), J. Meyer-ter-Vehn (München), A. Kemp, M. Städtele (beide ehem. München), W. Ebeling (Berlin), V. Fortov (Moskau), Ch. Dharmawardana (Ottawa) und M. Desjarlais (Sandia) für angenehme Zusammenarbeit und konstruktive Diskussionen. D. Gericke (ehem. Greifswald) danke ich für die Überlassung des Codes zur Berechnung der Transportquerschnitte.

Eine solche Arbeit ist aber auch nicht ohne ein entsprechendes soziales Umfeld zu schreiben. So hätte ich beispielsweise ohne meine Eltern die Promotionsstelle hier in Rostock nicht annehmen können. Daneben gilt mein Dank vor allem meinem Mann, der mich in jeder Phase der letzten Jahre unterstützt hat. Und hier in Rostock möchte ich mich vor allem bei G. Burau, A. Selchow und den Leuten vom tanzland e.V. bedanken. Ohne diese Menschen, die Schutzraum gegen auftretende Widrigkeiten boten und mit denen man lustige Abende erleben konnte, hätte ich sicher diese Arbeit nicht beendet.

³Danke auch an die Sternwarte Bergedorf, wo sich immer Platz zum Arbeiten fand.