

**Die selbstkonsistente Berechnung der dipolaren
Dispersionswechselwirkung,
ihr Einfluß
auf die Struktur und Stabilität von kleinen Edelgas-Clustern
und
die halbklassische und quantenmechanische Simulation von
thermischen Edelgas-Clustern**

Vom Fachbereich Physik der Universität Oldenburg zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

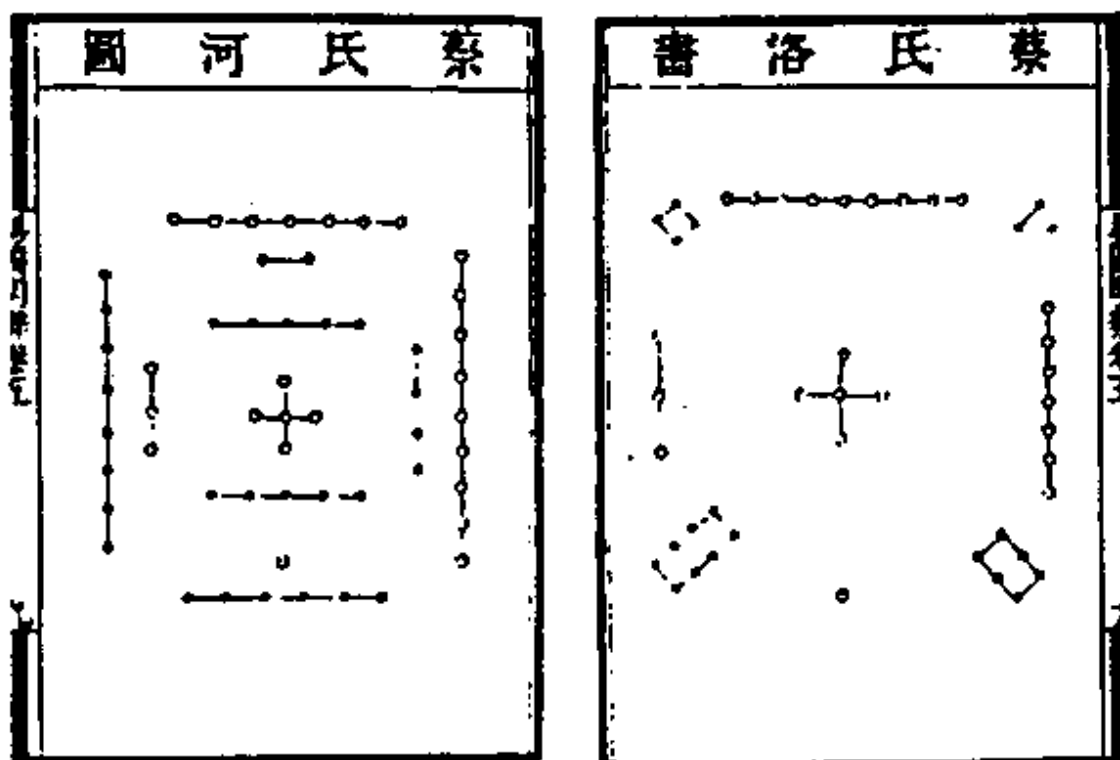
Jürgen Schulte

geb. am 8. November 1958
in Kamen (NRW)

Erstreferent: Prof. Dr. E. R. Hilf
1. Korreferent: Prof. Dr. R. Ruth
2. Korreferent: Prof. Dr. S. D. Peyerimhoff

Tag der Disputation: 5. Jan. 1990

Meinen Eltern



Der Zustand des Universums vor der Entstehung, symbolisiert im ho-t'u Diagramm links, und nach der Entstehung, symbolisiert im lo shu Diagramm rechts (ca. 1000 v. Chr.).

Aus: J. Biehoff, Der Tondemos oder Die Suche nach der Unsterblichkeit, Dietrich Verlag 1967.

Inhalt

Einleitung	2
1 Die selbstkonsistente Berechnung der Vielkörper-Dispersionswechselwirkung	5
1.1 Mikroskopische Beschreibung	5
1.2 Die selbstkonsistente Energiekorrektur	10
1.3 Die Eigenwertgleichung des elektrodynamischen Feldes	13
1.4 Systeme endlicher Teilchenzahl	14
2 Die Anwendung der Theorie in der Simulation von statischen und thermischen Edelgas-Clustern	16
2.1 Die Modellierung von Edelgasatomen	16
2.2 Die effektive atomare Polarisierbarkeit von Ar, Kr, und Xe verschiedener Bulkdichte	22
2.3 Thermische Edelgas-Cluster	24
2.3.1 Massenspektroskopie von Edelgas-Clustern	24
2.3.2 Magische Zahlen	24
2.4 Die Struktur und Stabilität von neutralen Ar_n Clustern	25
2.5 Die Struktur und Stabilität von Ar_n^+ Clustern	29
2.6 Die Simulation von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell	29
2.7 Die Austauschwechselwirkung	31
2.8 Die Ergebnisse der Simulation von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell	31
2.9 Die Simulation von Ar_n^+ Clustern im Polarisations-Modell	36
2.10 Die Simulation von Xe_n^{++} Clustern	39
3 Die Simulation der Quantenmechanik mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Methoden	40
3.1 Pfadintegration	40
3.2 Pfadintegration für N Bosonen	42
3.3 Pfadintegration für N Fermionen	43
3.4 Pfadintegration für Spin- $\frac{1}{2}$ Fermionen	44
Anhang A	46
Anhang B	47
4 Die Anwendung der Simulation der Quantenmechanik von thermischen Edelgas-Clustern	48
4.1 Die Simulation der Quantenmechanik von thermischen He_n und Ar_n Clustern	48
Zusammenfassung	50
Literaturliste	52
Danksagung	55
Wissenschaftlicher Werdegang	56

Einleitung

Dispersionswechselwirkung

Die Elektronenkorrelationen der Atome sind dafür verantwortlich, daß Atome (oder Moleküle) ohne permanentem elektrischen Moment untereinander eine Anziehung erfahren. Die Energie der Anziehung der Atome im Abstand r ist proportional r^{-6} , sie entspricht der Korrektur der kinetischen Energie ($\frac{p^2}{2m}$) in der Van der Waals Zustandsgleichung, man spricht daher auch von der Van der Waals Anziehung. Eine halbklassische Anschauung der Elektronenkorrelation beschreibt diesen Effekt wie folgt: Die Elektronen des betrachteten momentfreien Atoms im Grundzustand bewegen sich kontinuierlich. Diese Bewegung mit einer gedachten Kamera mit einer Verschlusszeit von 10^{-16} s betrachtet, würde ein unmittelbares Dipolmoment zeigen. Bringt man nun zwei Atome zusammen, findet eine Korrelation ihrer unmittelbaren (instantanen) Dipolmomente statt, welche eine Energierniedrigung mit entsprechender Anziehung zur Folge hat.

Die quantenmechanische Sicht geht davon aus, daß sich überall im Raum bewegende Photonen durch anwesende Teilchen (Elektronen) gestreut werden, so daß instantan induzierte Dipolmomente entstehen. Das ist die Nullpunktwechselwirkung, beziehungsweise der Ursprung der Nullpunktenergie. Das instantane Dipolmoment 1 induziert ein anderes Dipolmoment 2, was eine Verringerung der Energie von Atom 1 zur Folge hat. Die Unterscheidung zwischen einem fluktuierenden Dipol 1 und dem induzierten Dipol 2 ist ein typisches Element der Störungstheorie. Der Kopplungsparameter zwischen Photonen und Elektronen ist die atomare Polarisierbarkeit α_{at} . Als komplexe Größe beschreibt ihr Realteil α'_{at} die Polarisation und ihr Imaginärteil α''_{at} die Dämpfung, d.h., die Energiedissipation vom Atom zum Photon. Im thermischen Gleichgewicht herrscht ein äquivalenter Energiefluß von den Photonen zu den Elektronen. Es liegt daher nahe, daß die mittlere Intensität der Polarisation der Atome proportional zum Imaginärteil der betrachteten Polarisierbarkeiten ist (Dissipation-Fluktuations Theorem) [1]. Der Zusammenhang der atomaren Wechselwirkung mit der Photonstreuung und -absorption führte zu der Bezeichnung *Dispersionswechselwirkung*.

Bei einem System mit mehr als zwei Atomen und kleinen Atomabständen (Flüssigkeit, Festkörper, Cluster) reicht das betrachtete 2-Teilchen Bild zur genauen Berechnung der Bindungsenergie nicht mehr aus und es erweist sich als notwendig, das Vielkörperproblem exakt (selbstkonsistent) zu lösen.

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wird eine kurze Einführung in die *allgemeine Dispersionswechselwirkung* gegeben. Da diese die Grundlage für spätere Untersuchungen ist, wird auf die vorgenommenen Näherungen jeweils hingewiesen. Aus der mikroskopischen Sicht, Quantisierung der Materie (Elektronenzustände), wird die *verallgemeinerte atomare Polarisierbarkeit*, welche beliebige Multipolmomente enthält, hergeleitet. Mit der verallgemeinerten atomaren Polarisierbarkeit kann eine allgemeine exakte Energiekorrektur angegeben werden. Auf das nichtlokale Verhalten der Polarisation, selbst im 2-Teilchen Fall, wird gesondert hingewiesen.

Die selbstkonsistente halbklassische Berechnung der Dispersionswechselwirkung, welche dann bei den Clustern zur Anwendung kommt, wird in ihrer makroskopischen Beschreibung, ausgehend von den inhomogenen Maxwell-Gleichungen, dargestellt. Halbklassisch ist diese Rechnung deshalb, weil sie die nur quantenmechanisch begründete atomare Polarisierbarkeit enthält. Als Ergebnis der halbklassischen Berechnung der selbstkonsistenten dipolaren Dispersionswechselwirkung, d.h., die Lösung des Vielkörperproblems, wird für ein System endlicher Teilchenzahl, die exakte lineare Antwortfunktion, die Suszeptibilität χ , angegeben. Sie ist exakt im Sinne einer vollständigen Clusterentwicklung und einer in dieser enthaltenen vollständigen (Ordnung ∞) Störungsentwicklung (all order many-body dipole-dipole interaction). Aus der Suszeptibilität wird eine weitere Observable, die *effektive Polarisierbarkeit*, abgeleitet.

Bei den Monte-Carlo-Simulationen der Thermodynamik von Edelgas-Clustern kommen als Observable noch die Bindungsenergie, die Dispersionsenergie, die Paarkorrelationsfunktion, die Koordinationszahl, der Cluster-Durchmesser (als Maß der Cluster Form), sowie bei den geladenen Clustern, die Kopplungsenergie der Ladung mit den Polarisierbarkeiten hinzu.

Cluster-Physik

Unter Cluster wird im allgemeinen eine Ansammlung von ähnlichen Dingen verstanden, in diesem Falle von Atomen. So findet man diesen Begriff in der Literatur schon seit langem auch für Cluster in Atomkernen, Cluster auf oder in Festkörpern, Cluster in Molekularstrahlen, Cluster in der hohen Atmosphäre, in der interstellaren Atmosphäre, Cluster von Galaxen, Perkolationscluster, Rechnercluster und in der, diesen Begriff besonders prägenden, mathematischen Clusterentwicklung von Mayer [51,52].

Die Untersuchung von atomaren Clustern wird sowohl von der Grundlagenforschung, als auch von der anwendungsorientierten Forschung motiviert. Der Übergang von der Gruppierung von einzelnen Atomen bis zur Bildung eines ausgedehnten Festkörpers ist nicht vollständig verstanden; in der Materialforschung werden daher die Beziehungen der Eigenschaften von Atomen, Molekülen, Clustern, Oberflächen und Bulk-Festkörper mit Aufmerksamkeit untersucht. Auf der Anwendungsseite, insbesondere auf dem Gebiet der Mikroelektronik, wird kontinuierlich nach kleineren Strukturen gesucht [4,5]. Für die Herstellung von zum Beispiel kleineren elektronischen Bauelementen [6,7] ist ein detailliertes Wissen über die Rolle eingeschränkter Geometrien, wie sie bei einer Größenskala auftauchen, die vergleichbar ist mit der von Clustern, erforderlich.

Dem wachsenden Interesse entsprechend wurden, experimentelle Methoden zur Untersuchung von Clustern entwickelt, welche heute reproduzierbare Ergebnisse von Cluster-spezifischen Eigenschaften liefern. Hier sind, neben den spektroskopischen Untersuchungen von in einer Matrix isolierten Clustern [8,9, 10-16], und den Clustern, welche beim Beschuß von Oberflächen mit schweren Ionen gewonnen werden [15,17], besonders die zunächst mit einer Überschalldüse erzeugten Van der Waals Cluster [18,19,20,21] und die später aus einem Ofen durch eine Düse frei expandierenden metallischen Cluster zu erwähnen [22, 10-16]. Die so erzeugten Cluster können, nach ihrer Ionisierung, einer Flugzeitspektroskopie (TOF) zugeführt werden, die dann eine massenspektroskopisch Untersuchung ermöglicht. [23-30,10-16]. Andere reproduzierbare Messungen schließen ihre Polarisierbarkeit und ihr erstes Ionisierungspotential ein [31, 10-16].

Die hier untersuchten Atom-Cluster, und auch die Molekül-Cluster, gehören in einen Bereich der Physik, der nach Gilbert D. Stein [32] der 5. Zustand der Materie genannt wird. Bisher wurden nur vier Zustände der Materie (Phasen) durch ihre physikalischen Eigenschaften unterschieden: fest, flüssig, gasförmig und der Plasma-Zustand. Der Cluster-Zustand kann ein 5. Zustand der Materie sein, da die physikalischen Eigenschaften isolierter Cluster sich deutlich von denen ihrer Kontinuum-Materie (Bulk) unterscheiden. Spezielle physikalische Eigenschaften eines bestimmten Materials treten nur im Cluster-Zustand auf und können mit der Clustergröße (Anzahl der Atome) variieren. Dieses Verhalten ist als "size-effect" bekannt. Hier sind als size-effects besonders die in Bezug auf die Clustergröße eingeschränkten Geometrien zu nennen, welche eine direkte Folge ihres jeweiligen Bindungstyps sind. Das elektronische Spektrum von Clustern ist je nach Material und Clustergröße vollständig oder weitgehend diskret [33,34], so daß sich das Absorptionsverhalten ändern kann (als beeindruckendes Beispiel seien hier die schwarzfarbigen Gold-Cluster genannt). Da der Anteil der Oberflächenatome an der Gesamtzahl der Atome relativ hoch ist, kommt den Oberflächenatomen eine entsprechende Bedeutung zu. Eine Folge davon ist die Erniedrigung der Schmelztemperatur mit abnehmender Clustergröße. Ebenso wie das elektronische Spektrum ist auch das Vibrationsspektrum als eher diskret zu betrachten, was sich entsprechend auf die Debye-Spezifische-Wärme auswirkt und schon früh sowohl experimentell [8] als auch theoretisch [35] nachgewiesen wurde.

Bei niedrigen Temperaturen können sich zusätzlich quantenmechanische Eigenschaften der Atome, auf Grund ihrer mit dem Clusterdurchmesser vergleichbaren thermischen Wellenlänge, bemerkbar machen. Hier sind besonders die ${}^3\text{He}_n$ und ${}^4\text{He}_n$ Cluster zu nennen. Sie wurden massenspektroskopisch von Stephens und King untersucht [27], erste vergleichbare theoretische Berechnungen, unter Berücksichtigung der Quantenmechanik bei endlicher Clustertemperatur werden hier, vorgestellt.

Die eingeschränkten Geometrien, daß heißt, die Clusterstrukturen der Van der Waals gebundenen Edelgas-Clustern und der Einfluß der kollektiven elektrodynamischen Dipolwechselwirkung auf die Struktur und Stabilität statischer und thermischer Edelgas-Cluster, ist ein weiterer Aspekt der vorgelegten Arbeit. In dieser Untersuchung wird der enge Zusammenhang der kollektiven elektronischen Eigenschaften (Vielkörper-Dispersionswechselwirkung) von Edelgas-Clustern fester Teilchenzahl mit ihrer Stabilität ("magische Zahlen") und ihrer Struktur ausführlich dargelegt.

Hierzu wird im ersten Teil des zweiten Kapitels der Einfluß der Vielkörper Dispersionswechselwirkung systematisch, zunächst an statischen Clustern in verschiedenen Nukleationsgeometrien, untersucht. Hierbei wird die Relevanz höherer Terme der Clusterentwicklung der dipolaren atomaren Polarisierbarkeit ausführlich diskutiert. In diesem Zusammenhang wird ein auf Sets von statischen Clustern beruhendes modifiziertes Onsager-Modell vorgestellt, welches in der Lage ist, die Relevanz (einzelner) höherer Cluster-Terme von kondensierter Edelgas-Materie explizit darzulegen.

Bei der Simulation der Thermodynamik von Edelgas-Clustern werden für Ar_n und Ar_n^+ Cluster Strukturen, Stabilitäten und der Einfluß der Dispersionswechselwirkung diskutiert. Der Stabilitätsplot der simulierten thermischen Edelgas-Cluster, d.h., ihre Bindungsenergie, wird mit experimentell gemessenen Massenspektren [23-30] verglichen. Bei den geladenen Clustern wird das einfache Dimer-Modell um die Dispersionswechselwirkung erweitert und für Ar_n^+ bei 20 Kelvin berechnet.

Es wird weiterhin ein Polarisations-Modell vorgestellt, welches im Vergleich mit dem Dimer-Modell in der Lage ist, einige Klärung in die Interpretation der experimentellen Massenspektren zu liefern. Die Effektivität des Polarisationsmodells wird auch am Beispiel der zweifach geladenen Xe_n^{++} Cluster gezeigt.

Im dritten Kapitel wird die Simulation der Quantenmechanik mit der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode behandelt. Es wird eine ausführliche Darstellung der Pfadintegration und ihrer Interpretation gegeben, sowie, im Hinblick auf die He_n Cluster, eine Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode für Bosonen und Fermionen vorgestellt. Das vierte Kapitel behandelt die Ergebnisse einer Simulation der Quantenmechanik von thermischen Ar_n und ${}^4\text{He}_n$ Clustern mit der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode. Nach der Diskussion des strukturellen Phasenübergangs von Ar_6 Clustern und des Vergleichs der berechneten Bindungsenergien für ${}^4\text{He}_n$ mit den experimentell ermittelten Massenspektren, schließt die vorgelegte Arbeit nach einer Zusammenfassung mit einer Literaturliste ab.

1 Die selbstkonsistente Berechnung der Vielkörper-Dispersionswechselwirkung

1.1 Mikroskopische Beschreibung

Zur Herleitung einer selbstkonsistenten Berechnung der Vielkörper-Dispersionswechselwirkung aus mikroskopischer Sicht betrachten wir ein elektrisch neutrales System von N Polarisierbarkeiten (Atome), beziehungsweise positiven und negativen Ladungen. Dieses System soll durch äußere Felder beliebiger Frequenz ω (das elektromagnetische Feld der Nullpunktsschwingung) eine kleine Störung erfahren. Der Hamilton-Operator \mathbf{H} des betrachteten Systems setzt sich dann aus dem des ungestörten Systems \mathbf{H}_0 und einem die Störung beschreibenden Operator \mathbf{H}' zusammen, der hier mit

$$\mathbf{H}' = V_o \cos \omega t \quad (1)$$

angesetzt werden soll. V_o ist das Gesamtpotential, welches sich aus den Potentialen der äußeren Felder zusammensetzt; es ist nicht explizit zeitabhängig. Die Zeitabhängigkeit der Störung \mathbf{H}' ist mit dem Kosinus-Term in (1) separiert worden,

$$V_o(\omega) = \sum_i^N q_i \Phi_o(\mathbf{r}_i, \omega) . \quad (2)$$

Das elektromagnetische Feld der Nullpunktsschwingung koppelt an die Ladungen der Atome und polarisiert diese. Dieser Vorgang soll hier mit Hilfe eines Polarisations-Feldoperators beschrieben werden. Dazu werden die Ladungsträger der Atome formal in positive, am Orte \mathbf{R}_i , und relativ zu diesen um \mathbf{u}_i verschobene negative Ladungen aufgespalten.

$$V_o(\omega) = \sum_i^N \left[q_i^+ \Phi_o(\mathbf{R}_i, \omega) + q_i^- \Phi_o(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i, \omega) \right] . \quad (3)$$

Insgesamt ist diese Formation neutral und spiegelsymmetrisch, so daß wir die dem Betrag nach gleichen Ladungen zusammenfassen können

$$V_o(\omega) = \sum_i^N q_i^- \left[\Phi_o(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i, \omega) - \Phi_o(\mathbf{R}_i, \omega) \right] . \quad (4)$$

Für die Verschiebung der Ladungen gegeneinander führen wir den auf die Kernkoordinaten wirkenden Translations-Operator $e^{-\mathbf{u}_i \cdot \nabla_i}$ ein

$$V_o(\omega) = \sum_i^N q_i (e^{\mathbf{u}_i \cdot \nabla_i} - 1) \Phi_o(\mathbf{R}_i, \omega) = \sum_i^N q_i \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{u}_i \cdot \nabla_i)^n \Phi_o(\mathbf{R}_i, \omega) , \quad (5)$$

und durch Herausziehen eines Faktors $\mathbf{u}_i \cdot \nabla_i$ und mit Ausnutzung der Gradientenbeziehung zwischen dem skalaren Potential und dem äußeren elektrischen Feld, und der Definition des Dipolmomentes, $\mathbf{p}_i := q_i \mathbf{u}_i$, erhält man

$$V_o(\omega) = - \sum_i^N \mathbf{p}_i \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{u}_i \cdot \nabla_i)^{n-1} \mathbf{E}_o(\mathbf{R}_i, \omega) . \quad (6)$$

Hieraus ermittelt sich die Definition des Polarisationsfeld-Operators:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) := \sum_i^N \mathbf{p}_i \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} (\mathbf{u}_i \cdot \nabla_i)^{n-1} \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) , \quad (7)$$

wobei der Gradient hier noch auf die Kernkoordinaten wirkt. Es ist jedoch leicht zu sehen, daß für die Orts- und Kernkoordinaten der Gradient nur ein symmetrisches Problem darstellt und wir daher ∇_i gleich ∇ setzen können. Liegt eine kontinuierliche Ladungsverteilung vor, erhalten wir mit den Gleichungen (6) und (7) die nichtlokale Störung

$$V_o(\omega) = \int \mathbf{P}(\bar{\mathbf{r}}) \mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}, \omega) d^3\bar{\mathbf{r}} . \quad (8)$$

Diese wirke nun auf ein molekulares oder atomares System. Das System befinde sich in einem Zustand μ , welcher durch die Wellenfunktion ψ_μ eindeutig definiert ist. Wir betrachten nur die linearen Reaktionen auf die angenommene Störung und formulieren für unser System die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\hbar \partial_t \psi_\mu = \mathbf{H}_o + \mathbf{H}' \psi_\mu . \quad (9)$$

Das ungestörte System wird durch die Eigenwertgleichung $\mathbf{H}_o \psi_\mu^o = \hbar \omega_\mu \psi_\mu^o$ gelöst, wobei ψ_μ^o die ungestörte normierte Eigenfunktion und $\hbar \omega_\mu$ die Energie im ungestörten Zustand μ ist. Zur besseren Übersicht betrachten wir für den Moment nur ein Molekül oder Atom, welches mit dem elektromagnetischen Feld der Nullpunktsschwingung wechselwirkt. Später wird diese Einschränkung fallengelassen und ein System bestehend aus N Konstituenten betrachtet (das N-Körper-Multipol-Problem). Das betrachtete System erhalte nun eine kleine Störung der Energie $\hbar \omega$. Die Überlagerung der Störung mit dem ungestörten System im Zustand μ wird durch die Wellenfunktion

$$\psi_\mu(t) = \psi_\mu^o e^{-i\omega_\mu t} + u_\mu e^{-i(\omega_\mu - \omega)t} + v_\mu e^{-i(\omega_\mu + \omega)t} \quad (10)$$

beschrieben. Zur Bestimmung der unbekanntenen Wellenfunktionen u_μ und v_μ setzen wir Gleichung (10) in die Schrödingergleichung ein und erhalten mit (1), neben der Gleichung für das ungestörte System, die benötigten zwei weiteren,

$$i\hbar \partial_t (\psi_\mu^o e^{-i\omega_\mu t} + u_\mu e^{-i(\omega_\mu - \omega)t} + v_\mu e^{-i(\omega_\mu + \omega)t}) = (\mathbf{H}_o + \frac{1}{2} V_o e^{i\omega t} + \frac{1}{2} V_o e^{-i\omega t}) \psi_\mu , \quad (11)$$

wobei die komplexe Darstellung des Kosinus-Terms (1) benutzt wurde und V_o der Gleichung (8) entspricht. Es werden jetzt nur noch die durch die Störung hinzugekommenen Gleichungen betrachtet.

$$u_\mu \hbar(\omega_\mu - \omega) e^{-i(\omega_\mu - \omega)t} + v_\mu \hbar(\omega_\mu + \omega) e^{-i(\omega_\mu + \omega)t} =$$

$$\mathbf{H}_o (u_\mu e^{-i(\omega_\mu - \omega)t} + v_\mu e^{-i(\omega_\mu + \omega)t}) + \frac{1}{2} V_o (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) (\psi_\mu^o e^{-i\omega_\mu t} + u_\mu e^{-i(\omega_\mu - \omega)t} + v_\mu e^{-i(\omega_\mu + \omega)t}) . \quad (12)$$

Zur Konvergenz der Störungsrechnung ist es notwendig, daß die betrachtete Störung klein ist. Quadratische Terme in ω werden daher vernachlässigt und wir erhalten nach Koeffizientenvergleich

$$\hbar(\omega_\mu - \omega) u_\mu = \mathbf{H}_o u_\mu + \frac{1}{2} V_o \psi_\mu^o \quad \hbar(\omega_\mu + \omega) v_\mu = \mathbf{H}_o v_\mu + \frac{1}{2} V_o \psi_\mu^o . \quad (13)$$

u_μ und v_μ werden nach Eigenfunktionen des ungestörten Systems entwickelt.

$$u_\mu = \sum_\nu a_{\mu\nu} \psi_\nu^o \quad v_\mu = \sum_\nu b_{\mu\nu} \psi_\nu^o . \quad (14)$$

Die noch zu bestimmenden Koeffizienten $a_{\mu\nu}$ und $b_{\mu\nu}$ sind als Wichtungsfunktionen zu verstehen, welche den Übergang vom Zustand μ in den Zustand ν charakterisieren. Die Gleichungen (13) und (14) liefern

$$\hbar(\omega_\mu - \omega_\nu - \omega) a_{\mu\nu} \psi_\nu^o = \frac{1}{2} V_o \psi_\mu^o \quad \hbar(\omega_\mu - \omega_\nu + \omega) b_{\mu\nu} \psi_\nu^o = \frac{1}{2} V_o \psi_\mu^o . \quad (15)$$

Die gesuchten Koeffizienten und Wellenfunktionen erhalten wir durch Multiplikation der Gleichungen (15) von links mit ψ_μ^{*o} und Integration über alle Koordinaten. Unter Beachtung der Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelation erhalten wir, nun in der kürzeren bra-ket Formulierung,

$$\begin{aligned}
a_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \frac{\langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} & u_{\mu} &= \frac{1}{2} \frac{\psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} \\
b_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \frac{\langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} & v_{\mu} &= \frac{1}{2} \frac{\psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} .
\end{aligned} \quad (16)$$

Die Übergangsenergie vom Zustand ν in den Zustand μ wurde hier mit $\hbar\omega_{\mu\nu}$ bezeichnet. Unserem Ansatz gemäß ist dann die gesamte (gestörte) Wellenfunktion

$$\psi_{\mu}(t) = \psi_{\mu}^{\circ} e^{-i\omega_{\mu}t} + \frac{1}{2} e^{-i(\omega_{\mu} - \omega)t} \sum_{\nu} \frac{\psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{1}{2} e^{-i(\omega_{\mu} + \omega)t} \sum_{\nu} \frac{\psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} . \quad (17)$$

Der Strich an der Summe soll andeuten, daß nur über die Zustände mit $\mu \neq \nu$ summiert wird. Zur Berechnung von Erwartungswerten des gestörten Systems wird noch das Produkt der gestörten Wellenfunktion benötigt, wobei quadratische Terme in der Störenergie vernachlässigt werden,

$$\begin{aligned}
\psi_{\mu}^{\circ} \psi_{\mu} &\approx \psi_{\mu}^{\circ} \psi_{\mu}^{\circ} + \frac{1}{2} e^{i\omega t} \sum_{\nu} \left(\frac{\psi_{\mu}^{\circ} \psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\psi_{\mu}^{\circ} \psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) \\
&+ \frac{1}{2} e^{-i\omega t} \sum_{\nu} \left(\frac{\psi_{\mu}^{\circ} \psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\psi_{\mu}^{\circ} \psi_{\mu}^{\circ} \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) .
\end{aligned} \quad (18)$$

Nach den Definitionen des Polarisationsfeld-Operators und des gestörten Hamilton, kann mit der bekannten Wellenfunktion des gestörten Systems der Erwartungswert der Multipol-Polarisation berechnet werden,

$$P(\vec{r}, t) = \int \psi_{\mu}^{\circ} P(\vec{r}) \psi_{\mu} d\vec{r} . \quad (19)$$

Die in ω quadratischen Terme werden wieder vernachlässigt. Vollständigkeit und Orthogonalität der ungestörten Wellenfunktionen liefern dann

$$\begin{aligned}
P(\vec{r}, t) &= \sum_{\nu} \langle \nu | P(\vec{r}) | \nu \rangle + \\
&\frac{1}{2} e^{i\omega t} \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{\langle \nu | P(\vec{r}) | \mu \rangle \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\langle \mu | P(\vec{r}) | \nu \rangle \langle \nu | V_0 | \mu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) + \\
&\frac{1}{2} e^{-i\omega t} \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{\langle \mu | P(\vec{r}) | \nu \rangle \langle \nu | V_0 | \mu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\langle \nu | P(\vec{r}) | \mu \rangle \langle \mu | V_0 | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) .
\end{aligned} \quad (20)$$

In der kontinuierlichen Verteilung nach Gleichung (8) und Berücksichtigung einer zeitabhängigen Störung, daß heißt, mit der komplexen Darstellung des Kosinus-Terms in (1), erhalten wir die Multipol-Polarisation in Abhängigkeit des elektrischen Feldes

$$\begin{aligned}
P(\vec{r}, t) &= \sum_{\nu} \langle \nu | P(\vec{r}) | \nu \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{\langle \nu | P(\vec{r}) | \mu \rangle \langle \mu | P(\vec{r}') | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\langle \mu | P(\vec{r}) | \nu \rangle \langle \nu | P(\vec{r}') | \mu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) \mathbf{E}(\vec{r}', \omega) e^{i\omega t} \\
&+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{\langle \mu | P(\vec{r}) | \nu \rangle \langle \nu | P(\vec{r}') | \mu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\langle \nu | P(\vec{r}) | \mu \rangle \langle \mu | P(\vec{r}') | \nu \rangle}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) \mathbf{E}(\vec{r}', \omega) e^{-i\omega t} .
\end{aligned} \quad (21)$$

An dieser Stelle tritt die nichtlokale Eigenschaft der Polarisation besonders hervor.

Hieraus läßt sich nun die lineare Antwort des Systems extrahieren. Es ist die verallgemeinerte atomare Polarisierbarkeit in gewohnter Gestalt,

$$\bar{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{|\langle \nu | \mathbf{P}(\vec{r}) | \mu \rangle|^2}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{|\langle \mu | \mathbf{P}(\vec{r}') | \nu \rangle|^2}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right) \quad (22)$$

Die verallgemeinerte atomare Polarisierbarkeit ist in der Störung der Energie von zweiter Ordnung. Mit den Polarisationsfeld-Operatoren sind in ihr die reinen und gemischten Momente enthalten.

Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit enthält zwei Fälle von Polarisierungen (der Term erster Ordnung in Gleichung (21), mit $\nu = \mu$, enthält die permanenten Multipole): Die Terme $\nu = 0, \mu > 0$ und $\nu > 0, \mu = 0$ beschreiben die Korrelation zwischen den permanenten Multipolmomenten mit den virtuellen Anregungen des Multipolmomentes (Induktionswechselwirkung). Der zweite Fall ($\nu, \mu \neq 0$) ist unabhängig von permanenten Momenten und beschreibt die Wechselwirkung zwischen virtuellen Anregungen. Diese Wechselwirkung ist auch ohne externes Feld vorhanden und ist auf Grund des Vorzeichens in seiner Gesamtheit immer anziehend. In der Literatur ist diese als Restwechselwirkung, Dispersionswechselwirkung oder elektrodynamische Wechselwirkung bekannt.

Das gesteckte Ziel ist, eine lineare Antwort eines Systems mit mehreren Atomen zu untersuchen. Zuvor betrachteten wir nur ein polarisierbares System, bestehend aus einem Rumpfatom mit umgebender Elektronenladungsverteilung (elektronische Polarisation). Nun soll ein System mit vielen Atomen betrachtet werden. Auf diesem Wege werden wir dann eine Material-Charakteristische erhalten, die Suszeptibilität.

Hierzu betrachten wir die Maxwellgleichungen:

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{E}(\vec{r}, t) &= -4\pi \mathbf{p}(\vec{r}, t) & (a) & \quad \nabla \mathbf{H}(\vec{r}, t) = 0 & (b) \\ \nabla \times \mathbf{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \partial_t \mathbf{H}(\vec{r}, t) & (c) & \quad \nabla \times \mathbf{H}(\vec{r}, t) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{E}(\vec{r}, t) & (d) \end{aligned} \quad (23)$$

mit der Polarisationsladungsdichte $\mathbf{p}(\vec{r}, t)$ und der Polarisationsstromdichte $\mathbf{j}(\vec{r}, t) = \partial_t \mathbf{p}(\vec{r}, t)$. Mit der Einführung des Vektorpotentials ($\nabla \times \mathbf{A}(\vec{r}, t) = \mathbf{H}(\vec{r}, t)$) erhalten wir mit den Gleichungen (23 a), (23 c) und (23 d)

$$\nabla \nabla \mathbf{E}(\vec{r}, t) - \Delta \mathbf{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c^2} \partial_{tt} \mathbf{E}(\vec{r}, t) - \frac{4\pi}{c^2} \partial_{tt} \mathbf{p}(\vec{r}, t) \quad (24)$$

und, nach dem elektrischen Feld und der Polarisationsdichte geordnet, die Feldgleichung des elektrischen Maxwellfeldes

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_{tt} \right) \mathbf{E}(\vec{r}, t) = -4\pi \left(\nabla \nabla - \frac{1}{c^2} \partial_{tt} \right) \mathbf{p}(\vec{r}, t) \quad (25)$$

Weiterhin erhalten wir mit Gleichung (23 d)

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}(\vec{r}, t)) = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \partial_t \left(\nabla \Phi(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \partial_t \mathbf{A}(\vec{r}, t) \right) \quad (26)$$

beziehungsweise

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_{tt} \right) \mathbf{A}(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\vec{r}, t) + \nabla \left(\nabla \mathbf{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \partial_t \nabla \Phi(\vec{r}, t) \right) \quad (27)$$

In der Lorentz-Eichung ($\nabla \mathbf{A}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \partial_t \nabla \Phi(\vec{r}, t) = 0$) entkoppelt Gleichung (27) und wir erhalten

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_{tt} \right) \mathbf{A}(\vec{r}, t) = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}(\vec{r}, t) \quad \left(\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_{tt} \right) \Phi(\vec{r}, t) = -4\pi \mathbf{p}(\vec{r}, t) \quad (28)$$

Die Gleichungen (25) und (28) werden nun so transformiert, daß wir eine Bestimmungsgleichung erhalten, aus der sich das elektrische Maxwellfeld selbstkonsistent berechnet. Um besser mit dem

nichtlinearen Zeitoperator und dem Laplace-Operator umgehen zu können, gehen wir mittels Fouriertransformation von der Darstellung im Orts/Zeit-Raum in den Impuls/Frequenz-Raum über. Für das Vektorpotential und den Strom erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{A}(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \\ \mathbf{j}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{j}(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \end{aligned} \quad (29)$$

Die Polarisationsstromdichte ist als Zeitableitung der Polarisationsdichte, der Quelle der Polarisationsladung, gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{P}(\vec{r}, t) e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} d\vec{r} dt \quad (a) \\ \partial_t \mathbf{p}(\vec{k}, \omega) &= i\omega \mathbf{p}(\vec{k}, \omega) = \mathbf{j}(\vec{k}, \omega) \quad (b) \end{aligned} \quad (30)$$

Die Operatoren in (25) und (28) transformieren sich nach

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2} \partial_{tt}\right) \longrightarrow k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \quad \left(\nabla \nabla - \frac{1}{c^2} \partial_{tt}\right) \longrightarrow \vec{k} * \vec{k} - \frac{\omega^2}{c^2} \quad (31)$$

Die transformierten Feldgleichungen sind dann

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\vec{k}, \omega) &= -4\pi \frac{c}{\omega^2 - k^2} \mathbf{p}(\vec{k}, \omega) \\ \mathbf{E}(\vec{k}, \omega) &= i \frac{c}{\omega} \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k} * \vec{k} \right) \mathbf{A}(\vec{k}, \omega) \end{aligned} \quad (32)$$

Mit

$$\mathbf{P}(\vec{r}, \omega) = \int \vec{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \mathbf{E}(\vec{r}', \omega) d\vec{r}' \quad (33)$$

eingesetzt in Gleichung (30 a) und Fouriertransformation der gestrichenen Koordinaten der Polarisierbarkeit und des Maxwellfeldes, wird Gleichung (30 a) zu

$$\mathbf{p}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \alpha(\vec{r}, \vec{k}', \omega) \mathbf{E}(\vec{k}', \omega) e^{i(\vec{k}' + \vec{k}'')\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} d\vec{k}' d\vec{k}'' \quad (34)$$

Integration über $d\vec{r}'$, Beachtung der Retardierung und Integration über $d\vec{k}''$ und $d\vec{r}$, liefern den gesuchten Zusammenhang

$$\mathbf{p}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \mathbf{E}(\vec{k}', \omega) d\vec{k}' \quad (35)$$

Die Polarisationsdichte nun in das Vektorpotential (32) eingesetzt, führt auf die Bestimmungsgleichung für das Maxwellfeld

$$\mathbf{E}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k} * \vec{k} \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \mathbf{E}(\vec{k}', \omega) d\vec{k}' \quad (36)$$

welche uns zu der selbstkonsistenten Berechnung des durch die Störung induzierten Sekundärfeldes führen wird. Im folgenden soll der Propagator aus Gleichung (36) nur noch als

$$\vec{G}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{4\pi^3} \frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k} * \vec{k} \quad (37)$$

geschrieben werden.

Das Maxwellfeld ist eine lineare Überlagerung des Vakuumfeldes E_0 mit dem Sekundärfeld E_s . Mit Gleichung (36) ergibt sich dann für das Sekundärfeld

$$E_s(\vec{k}, \omega) = 2\pi \int \vec{G}(\vec{k}, \omega) \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) E(\vec{k}', \omega) d\vec{k}' = 2\pi \int \vec{G}(\vec{k}, \omega) \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) E_0(\vec{k}', \omega) d\vec{k}' \quad (38)$$

Das Sekundärfeld in (38) wird mit Hilfe des δ -Operators und des Integral-Operators

$$\Gamma(\vec{k}, \omega) = 2\pi \int d\vec{k}' \vec{G}(\vec{k}, \omega) \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \quad (39)$$

separiert und wir erhalten

$$[\delta(\vec{k}, \vec{k}') - \Gamma(\vec{k}, \omega)] E_s(\vec{k}', \omega) = \Gamma(\vec{k}, \omega) E_0(\vec{k}', \omega) \quad (40)$$

Mit $\delta(\vec{k}, \vec{k}') = 1$ ist dann das durch Vakuumfluktuation hervorgerufene Sekundärfeld, Homogenität vorausgesetzt,

$$E_s(\vec{k}', \omega) = [1 - \Gamma(\vec{k}, \omega)]^{-1} \Gamma(\vec{k}, \omega) E_0(\vec{k}', \omega) \quad (41)$$

Mit Gleichung (41) haben wir eine selbstkonsistente Vorschrift für die Berechnung des induzierten Sekundärfeldes gefunden, welche natürlich auch für das Maxwellfeld gilt. Das Sekundärfeld ist nur noch eine Funktion der Materialeigenschaften und des Vakuumfeldes, was es uns ermöglicht auch das Maxwellfeld in (35) nur noch als Funktion der Materialeigenschaften und des Vakuumfeldes zu schreiben, und wir erhalten für die Polarisationsdichte

$$p(\vec{k}, \omega) = \int d\vec{k}' \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \left([1 - \Gamma(\vec{k}, \omega)]^{-1} \Gamma(\vec{k}, \omega) E_0(\vec{k}', \omega) + E_0(\vec{k}', \omega) \right) \quad (42)$$

beziehungsweise

$$p(\vec{k}, \omega) = \int d\vec{k}' \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) [1 - \Gamma(\vec{k}, \omega)]^{-1} E_0(\vec{k}', \omega) \quad (43)$$

In dem Integralkern ist das komplexe Verhalten der respondierenden Polarisierbarkeiten enthalten, es ist die gesuchte lineare Antwortfunktion

$$\chi(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = \vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) [1 - \Gamma(\vec{k}, \omega)]^{-1} \quad (44)$$

In ihr ist implizit die individuelle Teilchen (Atom, Molekül) Eigenschaft, $\vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega)$, enthalten, sowie die Eigenschaften aller anderen Teilchen, $\Gamma(\vec{k}, \omega)$, und ihr Einfluß auf das zunächst isoliert betrachtete Teilchen. Über die in $\vec{\alpha}(\vec{k}, -\vec{k}', \omega)$ implizit enthaltene Summation über alle Energiezustände, werden weitere quantenmechanische Eigenschaften berücksichtigt; der implizit enthaltene Multipol-Operator berücksichtigt die elektrische Topologie des Systems.

1.2 Die selbstkonsistente Energiekorrektur

Nun läßt sich auch allgemein die durch Inhomogenitäten (Materie) hervorgerufene Energiekorrektur angeben. Hierzu gehen wir wieder zur Niveaudarstellung der Polarisierbarkeit über und transformieren die Gleichung für das selbstkonsistente Maxwellfeld in den Ortsraum. Zur besseren Übersicht der folgenden Rechnung schreiben wir im Folgenden

$$P_{\mu\nu}(\vec{r}) = \langle \mu | P(\vec{r}) | \nu \rangle \quad (45)$$

und schreiben (36) mit (22) und (37) als

$$\mathbf{E}(\bar{r}, \omega) = 2\pi \int d\bar{r}' d\bar{r}'' \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \left[\sum_{\mu\nu} \frac{\mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}') \mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}'')}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}') \mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}'')}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \right] \mathbf{E}(\bar{r}'', \omega) \quad (46)$$

Die Integration über $d\bar{r}''$ wird formal ausgeführt und nun als Zahl $\Delta_{\nu\mu}$ beziehungsweise $\Delta_{\mu\nu}$ geschrieben

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu\nu} &= \int d\bar{r}' \mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}') \mathbf{E}(\bar{r}', \omega) \\ \Delta_{\nu\mu} &= \int d\bar{r}' \mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}') \mathbf{E}(\bar{r}', \omega) \end{aligned} \quad (47)$$

und wir erhalten

$$\mathbf{E}(\bar{r}, \omega) = 2\pi \int d\bar{r}' \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \sum_{\mu,\nu} \frac{\mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}') \Delta_{\nu\mu}}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \frac{\mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}') \Delta_{\mu\nu}}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \quad (48)$$

Es wird nun offensichtlich, daß die exakte Energieänderung des Systems, auf Grund seiner involvierten Materialeigenschaft, in Beiträge von Niveauübergängen zerlegt wird. Um einen Ausdruck für die exakten Energiebeiträge der Übergänge $\mu \rightarrow \nu'$ zu erhalten, wird Gleichung (48) von links mit den entsprechenden Matrixelementen des Polarisationsoperators multipliziert und über $d\bar{r}$ integriert. Mit den Übergängen $\nu' \rightarrow \mu$ wird ähnlich verfahren,

$$\begin{aligned} \int d\bar{r} \mathbf{P}_{\mu\nu'}(\bar{r}) \mathbf{E}(\bar{r}, \omega) &= 2\pi \int d\bar{r} d\bar{r}' \sum_{\nu} \{ \mathbf{P}_{\mu\nu'}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}') \frac{\Delta_{\nu\mu}}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \\ &\quad \mathbf{P}_{\mu\nu'}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}') \frac{\Delta_{\mu\nu}}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \} \\ \int d\bar{r} \mathbf{P}_{\nu'\mu}(\bar{r}) \mathbf{E}(\bar{r}, \omega) &= 2\pi \int d\bar{r} d\bar{r}' \sum_{\nu} \{ \mathbf{P}_{\nu'\mu}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}') \frac{\Delta_{\nu\mu}}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} + \\ &\quad \mathbf{P}_{\nu'\mu}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}') \frac{\Delta_{\mu\nu}}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \} \end{aligned} \quad (49)$$

Auf der rechten und auf der linken Seite nach Δ -Symbolen zusammengefaßt ergibt

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu\nu'} &= 2\pi \int d\bar{r} d\bar{r}' \sum_{\nu} \left\{ \frac{\mathbf{P}_{\mu\nu'}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}')}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} \Delta_{\nu\mu} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\mathbf{P}_{\mu\nu'}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}')}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \Delta_{\mu\nu} \right\} \\ \Delta_{\nu'\mu} &= 2\pi \int d\bar{r} d\bar{r}' \sum_{\nu} \left\{ \frac{\mathbf{P}_{\nu'\mu}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\mu\nu}(\bar{r}')}{\hbar(\omega_{\mu\nu} - \omega)} \Delta_{\nu\mu} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\mathbf{P}_{\nu'\mu}(\bar{r}) \bar{\mathbf{G}}(\bar{r}, \bar{r}' \omega) \mathbf{P}_{\nu\mu}(\bar{r}')}{\hbar(\omega_{\mu\nu} + \omega)} \Delta_{\mu\nu} \right\} \end{aligned} \quad (50)$$

Die Doppelintegrale werden formal zu Υ Symbolen zusammengefaßt

$$\Delta_{\mu\nu'} = \sum_{\nu} \left(\Upsilon_{\nu'\nu}^{11}(\omega) \Delta_{\nu\mu} + \Upsilon_{\nu'\nu}^{12}(\omega) \Delta_{\mu\nu} \right)$$

$$\Delta_{\nu\mu} = \sum_{\nu} \left(\Upsilon_{\nu\nu}^{21}(\omega) \Delta_{\nu\mu} + \Upsilon_{\nu\nu}^{22}(\omega) \Delta_{\mu\nu} \right) \quad (51)$$

oder noch kompakter

$$\Delta = \Upsilon(\omega) \Delta, \quad (52)$$

mit

$$\Upsilon(\omega) = \begin{pmatrix} \Upsilon_{\nu\nu}^{11}(\omega) & \Upsilon_{\nu\nu}^{12}(\omega) \\ \Upsilon_{\nu\nu}^{21}(\omega) & \Upsilon_{\nu\nu}^{22}(\omega) \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Die Matrix in Gleichung (53) ist in den vier Untermatrizen, mit den Zeilen ν' und Spalten ν , von unendlichem Rang. Das Gleichungssystem (52) hat für

$$|1 - \Upsilon(\omega)| = 0 \quad (54)$$

nichttriviale Lösungen, es ist die Sekulargleichung der elektrischen Moden. In ihr ist die endliche Teilchengröße, die Abstandsabhängigkeit, sowie alle internen und externen Multipolbeiträge enthalten. Nach der Anwendung elementarer mathematischer Sätze über komplexe Funktionen, kann die exakte Energiekorrektur durch Anwesenheit von Materialeigenschaften (Inhomogenitäten) und äußeren Feldern angegeben werden [36]

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\zeta \ln |1 - \Upsilon(i\zeta)| \quad (55)$$

mit $i\omega = \zeta$. Der Integralkern wird entwickelt

$$\ln |1 - \Upsilon(i\zeta)| = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} S_p [\Upsilon(i\zeta)^n] \quad (56)$$

und wir erhalten eine nach ihren Ordnungen in α aufgespaltene Energiekorrektur

$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta E_n = - \frac{\hbar}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} d\zeta \left(\frac{1}{n} S_p [\Upsilon(i\zeta)^n] \right). \quad (57)$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung ist von zweiter Ordnung in den Ladungen

$$\Delta E_1 = - \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\zeta S_p [\Upsilon(i\zeta)] = - \frac{\hbar}{2\pi} \int_0^{\infty} d\zeta \sum_{\nu} \left(\Upsilon_{\nu\nu}^{11} + \Upsilon_{\nu\nu}^{22} \right). \quad (58)$$

Mit Gleichung (50) und (22) ist

$$\Delta E_1 = - \hbar \int_0^{\infty} d\bar{r} d\bar{r}' \left[\bar{\alpha}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) \bar{G}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) \right]. \quad (59)$$

Für die Energiekorrektur 2. Ordnung erhält man nach einigen elementaren Rechnungen mit

$$S_p \Upsilon^2(i\zeta) = \sum_{\nu', \nu} \left(\Upsilon_{\nu\nu'}^{11} \Upsilon_{\nu'\nu}^{11} + \Upsilon_{\nu\nu'}^{12} \Upsilon_{\nu'\nu}^{21} + \Upsilon_{\nu\nu'}^{21} \Upsilon_{\nu'\nu}^{12} + \Upsilon_{\nu\nu'}^{22} \Upsilon_{\nu'\nu}^{22} \right) \quad (60)$$

eine Gleichung 4. Ordnung in den Ladungen

$$\Delta E_2 = - \hbar \int_0^{\infty} d\bar{r} d\bar{r}' d\bar{r}'' d\bar{r}''' \left[\bar{\alpha}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) \bar{G}(\bar{r}', \bar{r}'', \omega) \bar{\alpha}(\bar{r}'', \bar{r}''', \omega) \bar{G}(\bar{r}''', \bar{r}, \omega) \right]. \quad (61)$$

An dieser Stelle wird deutlich, daß die nichtlokale Eigenschaft der Polarisierbarkeit es schon im 2-Teilchen Fall unmöglich macht, einen exakten Wert für die Energiekorrektur allein mittels Superposition von Einteilchen-Paarbeiträgen zu bekommen.

1.3 Die Eigenwertgleichung des elektrodynamischen Feldes

Ausgangspunkt der Herleitung der makroskopischen Eigenwertgleichung des elektrodynamischen Feldes sind die inhomogenen Maxwellgleichungen für homogene isotrope Medien.

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{E} &= 4\pi \rho & \nabla \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\partial_t \mathbf{B} & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c} (\mathbf{j} + \partial_t \mathbf{D}) \end{aligned} \quad (62)$$

Weiterhin werden die konstituierenden Gleichungen für lineare homogene Materie angesetzt,

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi \mathbf{M} \quad (63)$$

Die wesentlichen Näherungen des betrachteten Systems sind hiermit festgelegt. Die Eigenschaften des Mediums sollen sich in dem betrachteten Bereich (Atom, Molekül) nicht ändern und es soll auf äußere Felder mit einer linearen Antwort in der Polarisierung und Magnetisierung reagieren (linear response theory).

Mit der Potentialdarstellung der elektromagnetischen Felder

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \quad \mathbf{E} = -\nabla \Phi - \partial_t \mathbf{A} \quad (64)$$

und der Lorentz-Eichung und Fouriertransformation, sind die Lösungen der Feldgleichungen für das elektrische und magnetische Maxwellfeld

$$\mathbf{E}(\vec{k}, \omega) = -4\pi \frac{\vec{k} \cdot \vec{k} - \frac{\omega^2}{c^2}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \mathbf{P}(\vec{k}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \nabla \times \partial_t \mathbf{M}(\vec{k}, \omega) \quad (65)$$

$$\mathbf{H}(\vec{k}, \omega) = -4\pi \frac{\vec{k} \cdot \vec{k} - \frac{\omega^2}{c^2}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \mathbf{M}(\vec{k}, \omega) - \frac{4\pi}{c} \frac{\vec{k} \times \partial_t \mathbf{P}(\vec{k}, \omega)}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (66)$$

Die Polarisierung $\mathbf{P}(\vec{k}, \omega)$ und Magnetisierung $\mathbf{M}(\vec{k}, \omega)$ sind integrale Größen ihrer elektrischen beziehungsweise magnetischen makroskopischen meßbaren Polarisierbarkeiten, wobei im Folgenden, im Hinblick auf die Edelgasatome, zunächst nur die dipolaren Polarisierbarkeiten α_e und α_m betrachtet werden,

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\vec{k}, \omega) &= \int d\vec{k}' \bar{\alpha}_e(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \mathbf{E}(\vec{k}', \omega) \\ \mathbf{M}(\vec{k}, \omega) &= \int d\vec{k}' \bar{\alpha}_m(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \mathbf{H}(\vec{k}', \omega) \end{aligned} \quad (67)$$

Auf diese Weise sind $\mathbf{E}(\vec{k}, \omega)$ und $\mathbf{H}(\vec{k}, \omega)$ in den Gleichungen (65) und (66) beide noch Funktionale von $\mathbf{E}(\vec{k}, \omega)$ und $\mathbf{H}(\vec{k}, \omega)$, so daß nach der Einführung der makroskopischen Polarisierbarkeiten diese Gleichungen noch keine Lösungen darstellen.

Zur Herleitung der Eigenwertgleichung des elektrodynamischen Feldes ist es zweckmäßig von Gleichung (65) auszugehen. Das inhomogene elektrische Maxwellfeld $\mathbf{E}(\vec{k}, \omega)$ ist die Superposition eines äußeren (Vakuum-) Feldes $\mathbf{E}_0(\vec{k}, \omega)$ mit dem respondierenden Sekundärfeld $\mathbf{E}_s(\vec{k}, \omega)$. Das Vakuumfeld ist bereits Lösung der Feldgleichungen, das Sekundärfeld ist eine partikuläre Lösung und kann separiert werden (siehe auch (38)). Nach elektrischen und magnetischen Feldern sortiert, erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\vec{k}, \omega) &= 4\pi \frac{\frac{\omega^2}{c^2} - \vec{k} \cdot \vec{k}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \int d\vec{k}' \bar{\alpha}_e(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) [\mathbf{E}_s(\vec{k}', \omega) + \mathbf{E}_0(\vec{k}', \omega)] \\ &= \frac{4\pi}{c} \frac{\vec{k} \times \int d\vec{k}' \bar{\alpha}_m(\vec{k}, -\vec{k}', \omega) \mathbf{H}(\vec{k}', \omega)}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \end{aligned} \quad (68)$$

Die Magnetisierbarkeit der Mehrzahl aller Moleküle ist im Vergleich zu ihren dielektrischen Eigenschaften (elektrische Polarisierbarkeit) sehr klein. Von ferromagnetischen Stoffen abgesehen, ist die Magnetisierbarkeit ein relativistischer Effekt 2. Ordnung in $\frac{v}{c}$, mit v als Geschwindigkeit der Elektronen in den Atomen. Die magnetische Permeabilität, und damit auch die Magnetisierbarkeit und Suszeptibilität, verliert im Unterschied zur Dielektrizität bei Erhöhung der Frequenz verhältnismäßig früh ihren Sinn. Schon bei optischen Frequenzen wird die Permeabilität $\mu(\omega) = 1$, und damit $\alpha_m = 0$. Bei den später betrachteten Edelgasen ist die magnetische Polarisierbarkeit um einen Faktor 10^{-5} kleiner als die elektrische Polarisierbarkeit. Die Magnetisierbarkeit soll daher, auch im Hinblick auf die Edelgas-Cluster, im Folgenden vernachlässigt werden. Mit der Gradientenentwicklung des selbstkonsistent berechneten elektrischen Fluktuationfeldes in der Dipol-Näherung ist natürlich ein möglicher Einfluß magnetischer Komponenten zu diskutieren. Aus der nun erhaltenen Eigenwertgleichung für das elektrische Sekundärfeld

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{k}, \omega) - 4\pi \frac{\frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k} * \mathbf{k}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \int d\mathbf{k}' \bar{\alpha}_e(\mathbf{k}, -\mathbf{k}', \omega) \mathbf{E}_s(\mathbf{k}', \omega) \\ \approx \int d\mathbf{k}' \bar{\alpha}_e(\mathbf{k}, -\mathbf{k}', \omega) \mathbf{E}_0(\mathbf{k}', \omega) \end{aligned} \quad (69)$$

können mit der Einführung des Integraloperators

$$\bar{\mathcal{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = -4\pi \frac{\frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k} * \mathbf{k}}{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} \int d\mathbf{k}'' \bar{\alpha}_e(\mathbf{k}, -\mathbf{k}'', \omega) \quad (70)$$

die elektrischen Moden bestimmt werden. Im Falle eines homogenen äußeren Feldes sind die Lösungen des homogenen Gleichungssystems für feste Wellenzahlen und Frequenzen bestimmt durch

$$|1 - \bar{\mathcal{G}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) \bar{\alpha}_e(\mathbf{k}, -\mathbf{k}', \omega)| = 0 \quad (71)$$

Gleichung (71) ist die Eigenwertgleichung des elektrodynamischen Feldes homogener isotroper Medien.

1.4 Systeme endlicher Teilchenzahl

Motivation und Ausgangspunkt der Berechnung der dipolaren Vielkörper-Dispersionswechselwirkung, sind die schon vor langer Zeit vorgenommenen Bemühungen, diese für einige Terme der Clusterentwicklung explizit iterativ zu berechnen [37,38] und die rein formale exakte Formulierung nach Böttcher [39], und Mahanty und Ninham [40].

In diesem Abschnitt wird das Konzept einer numerisch selbstkonsistent berechenbaren Dispersionswechselwirkung entworfen, es sollen daher Systeme mit endlicher Teilchenzahlen betrachtet werden. Die Integration über die Zweipunktfunktionen (69) wird nach der Fouriertransformation in den Ortsraum durch die Summation über den Teilchenindex ersetzt. Auf diese Weise erhält man

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_i, \omega) - \sum_j \bar{\mathcal{G}}_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \omega) \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_j, \omega) \\ = \sum_j \bar{\mathcal{G}}_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \omega) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_j, \omega) \end{aligned} \quad (72)$$

Das Sekundärfeld läßt sich mit dem δ -Operator isolieren

$$\begin{aligned} & \sum_j \left[\delta_{ij} - \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \right] \mathbf{E}_s(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) \\ & = \sum_j \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) \quad , \end{aligned} \quad (73)$$

und, Homogenität vorausgesetzt, zur selbstkonsistenten Berechnung separieren ($\delta_{ij} = 1$),

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) & = \sum_i \left[1 - \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \right]^{-1} \times \\ & \quad \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) \quad . \end{aligned} \quad (74)$$

Das induzierte elektrische Dipolmoment am Orte des i -ten Teilchens ist eine Größe, welche von der Materialeigenschaft des Teilchens abhängt und sich in α manifestiert und durch das äußere Feld und die Sekundärfelder aller anderen Teilchen erzeugt wird,

$$\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}}_i, \omega) = \sum_j \bar{\alpha}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) (\mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) + \mathbf{E}_s(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega)) \quad . \quad (75)$$

Das Sekundärfeld aus Gleichung (74) eingesetzt (Summation über wiederholte Indizes), liefert das selbstkonsistente induzierte Vielteilchen-Dipolmoment.

$$\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}}_i, \omega) = \sum_j \bar{\alpha}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \left[1 - \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \right]^{-1} \mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) \quad . \quad (76)$$

Die dipolare Polarisation des Systems, betrachtet als Summe aller induzierten Vielteilchen-Dipolmomente, ist

$$\mathbf{P}(\omega) = \sum_i \mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}}_i, \omega) = \sum_{i < j} \bar{\alpha}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \left[1 - \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \right]^{-1} \mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) \quad , \quad (77)$$

also nur noch eine Funktion der individuellen Teilcheneigenschaft und des äußeren Feldes. Im Allgemeinen sind die äußeren Felder klein ($\mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_i, \omega) < 10^7 \frac{\text{V}}{\text{m}}$) und es kann von einem linearen Zusammenhang zwischen der Polarisation von Materie und dem äußeren Feld

$$\mathbf{P}(\omega) = \sum_{i < j} \bar{\chi}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \mathbf{E}_o(\bar{\mathbf{r}}_j, \omega) \quad (78)$$

ausgegangen werden. $\bar{\chi}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega)$, die lineare Suszeptibilität, ist die selbstkonsistente dipolare Materialcharakteristische

$$\bar{\chi}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) = \bar{\alpha}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \left[1 - \tilde{\mathbf{G}}_{ij}(\bar{\mathbf{r}}_i, \bar{\mathbf{r}}'_j, \omega) \bar{\alpha}_{ji}(\bar{\mathbf{r}}_j, \bar{\mathbf{r}}'_i, \omega) \right]^{-1} \quad . \quad (79)$$

Die so aufgeschriebene Suszeptibilität enthält die vollständige Information darüber, wie sich die kollektive elektrodynamische Eigenschaft eines Vielkörpersystems gegenüber der dipolaren Dispersionswechselwirkung und räumlichen Fluktuationen seiner Elemente verhält. Die hier hergeleitete Suszeptibilität wird bei der Simulation von Edelgas-Clustern, als Beispiel eines Systems endlicher Teilchenzahl, eine wesentliche Rolle spielen.

2 Die Anwendung der Theorie in der Simulation von statischen und thermischen Edelgas-Clustern

2.1 Die Modellierung von Edelgasatomen

Die zuvor hergeleitete allgemeine Vielteilchen-Theorie über die Polarisierbarkeit von Atomen und Molekülen soll im folgenden Kapitel am Beispiel der Edelgas-Cluster, neben einigen Nukleations-, Stabilitäts- und Strukturbetrachtungen, zur Anwendung kommen.

Edelgasatome haben, bedingt durch ihre abgeschlossenen Elektronenhüllen, keine permanenten elektrischen Momente, wohl aber eine dipolare Polarisierbarkeit. Die Atome werden zunächst durch dipolare Punktpolarisierbarkeiten beschrieben. Eine komplexere elektronische Struktur erhalten sie später durch die nichtlineare Überlagerung der durch Nullpunktsbewegung hervorgerufenen Dipolstrahlung (Dispersionswechselwirkung) anderer Atome. Es werden nur Cluster einer Atomsorte betrachtet, so daß alle Teilchen die gleiche isolierte isotrope atomare Polarisierbarkeit α haben. Das in dem i -ten Teilchen instantan induzierte statische ($\omega = 0$) Dipolmoment in der linearen Antworttheorie ist gegeben durch

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot (\vec{E}_i)_i \quad (80)$$

Mit dem Dipolpropagator

$$\vec{G}_{ij} = -\frac{1}{|\vec{r}_{ij}|^3} \left(1 - 3 \frac{\vec{r}_i \vec{r}_j}{|\vec{r}_{ij}|^2} \right), \quad (81)$$

mit \vec{r}_{ij} als Abstandsvektor zweier Atome, ist das lokale Feld am Orte des i -ten Atoms, gegeben durch das Feld \vec{E}_0 und, da die dipolare Polarisation betrachtet wird, durch das translationsfluktuations induzierte Dipolfeld anderer Atome

$$(\vec{E}_i)_i = \vec{E}_0 - \vec{G}_{ij} \vec{p}_j, \quad (82)$$

über die wiederholten Indizes wird summiert. Das durch das äußere Feld und durch die Dipolfelder aller anderen Atome erzeugte Moment des i -ten Atoms ist dann

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot (\vec{E}_0 - \vec{G}_{ij} \vec{p}_j). \quad (83)$$

Zur Berechnung des konkreten Problems ist es zweckmäßig, auf Vielteilchenvariablen überzugehen. Hierzu wird bei den statischen Clustern ein $3N$ -dimensionaler Koordinatenraum eingeführt, N ist die Anzahl der Atome in einem Cluster. Dieser Raum ist eine geordnete Kombination von N durch die Teilchenkoordinaten aufgespannten Unterräumen. Die ersten drei Komponenten des $3N$ Vektors \mathbf{p} sind die Komponenten von \vec{p}_1 , des Teilchens mit dem Label 1, die zweiten drei Komponenten sind die Komponenten von \vec{p}_2 , u.s.w. Der Vektor \vec{E}_0 ist aus den N -fach wiederholten Komponenten von \vec{E}_0 zusammengesetzt. Der $3N \times 3N$ Dipol-Propagator \mathbf{G} ist mit den Tensoren \vec{G}_{ij} entsprechend aufgebaut, \mathbf{G} ist als spurlos definiert. In der $3N$ Vektornotation können die induzierten Momente für alle Atome (83) nun simultan gelöst werden,

$$\mathbf{p} = (\mathbf{1} + \alpha \mathbf{G})^{-1} \alpha \vec{E}_0, \quad (84)$$

mit $\mathbf{1}$ als $3N \times 3N$ Einheitstensor. Die Entwicklung der Inversion des $3N \times 3N$ Tensors gibt die Wechselwirkungsbeiträge aller Gruppen von Teilchen (N -Teilchen Wechselwirkung) wieder, sie entspricht der Clusterentwicklung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung,

$$(\mathbf{1} + \alpha \mathbf{G})^{-1} = \mathbf{1} - \alpha \mathbf{G} + \alpha^2 \mathbf{G}_2 - \alpha^3 \mathbf{G}_3 \pm \dots \quad (85)$$

Wie in [41] näher ausgeführt, enthält \mathbf{G}_2 Beiträge von 2- und 3-Teilchen Wechselwirkungen, \mathbf{G}_3 enthält 2-Teilchen Wechselwirkungen höherer Ordnungen in α , 3-Teilchen Wechselwirkungen gemischter Ordnungen und 4-Teilchen Wechselwirkungen; u.s.w. Eine Diskussion von Beiträgen einzelner Terme ist vom Autor in [41] dargestellt ¹.

¹Dieses Kapitel enthält eine kurze Zusammenfassung einzelner Ergebnisse aus [41], der Artikel [41] soll jedoch als Bestandteil dieser Arbeit angesehen werden.

Faßt man die Polarisation eines Clusters als Summe über alle induzierten Dipolmomente pro Volumen auf, wird in der linearen Antworttheorie $\alpha(1 - \alpha\mathbf{G})^{-1}$ zu dem Suszeptibilitätstensor χ . Aus diesem Tensor können die $\frac{1}{2}N(N-1)$ Polarisierbarkeitstensoren $\bar{\alpha}_i$ ermittelt werden. Diese sollen hier jedoch nicht explizit angegeben werden, sondern zugunsten einer besseren Überschaubarkeit und späteren numerischen Aufbereitung, die effektive atomare Polarisierbarkeit α_{eff} als skalare Größe eingeführt werden. Die effektive Polarisierbarkeit ist hier definiert als Spur der mittleren Suszeptibilität (komponentenweise Mittelung über die 3×3 Untermatrizen von \mathbf{G}),

$$\alpha_{eff} = \frac{1}{3N} Sp \langle \alpha(1 - \alpha\mathbf{G})^{-1} \rangle = \frac{\langle \chi \rangle}{N} \quad (86)$$

Ohne Entwicklung der Inversion enthält α_{eff} die Beiträge aller Vielteilchen Dipol-Dipol-Streuungen und aller in ihr noch enthaltenen Dipol-Dipol-Mehrfachstreuungen (all order many-body dipole-dipole interaction). Die in diesem Sinne "exakte" effektive Polarisierbarkeit und die einzelnen Terme der Entwicklung wurden zu einem ersten Überblick an isolierten statischen Argon- und Xenon-Clustern untersucht. Es wurden die festen kubisch-flächenzentrierten (*fcc*), hexagonal-dichtgepackten (*hcp*) und tetraedrischen (*tet*) Nukleationssequenzen nach Werfelmeier [42], sowie eine ikosaedrische (*ico*) nach Hoare und Pal [43] verwendet. Bei der ikosaedrischen Sequenz wurde nach dem 7. Atom dem Cluster sukzessive ein zweiter pentagonaler Ring von Atomen bis zum 13. (Top-) Atom (Ikosaeder), hinzugefügt. Als nächster Nachbarabstand der Atome wurde der Lennard-Jones Abstand [41,44] genommen. Für die hier verwendeten isolierten atomaren Polarisierbarkeiten α wurden die experimentell bestimmten Werte nach [44] verwendet ($\alpha^{Ar} = 1.635 \text{ \AA}^3$, $\alpha^{Xe} = 4.03 \text{ \AA}^3$).

Die effektive atomare Polarisierbarkeit am Beispiel von Argon-Clustern im Vergleich der vier Nukleationssequenzen zeigt [41] in der *hcp* Sequenz gegenüber der *fcc* Sequenz eine etwas ($< 1\%$) geringere Polarisierbarkeit, welche in dieser statischen Studie nur auf eine Abschirmung durch Symmetrieeffekte beruhen kann. Die ikosaedrische Sequenz zeigt wie erwartet ab ihrem charakteristischen geschlossenen pentagonalen Ring mit 5 Atomen gegenüber den anderen Sequenzen generell eine höhere effektive atomare Polarisierbarkeit. Besonders auffallend ist der Bereich von 5 bis 7 Atomen, wo auch beim 6 atomigen Tritetraeder eine erhöhte Polarisierbarkeit zu erkennen ist. Dieser Untersuchung nach, können die Cluster in diesem Bereich zur strukturellen Isomerenbildung neigen, wobei insbesondere der Tritetraeder in Konkurrenz zur ikosaedrischen Struktur steht. In der Tat stellte sich bei einer späteren Untersuchung [45,46] von strukturellen Phasenübergängen deutlich die Isomerenbildung von Ar_6 in einem "isomerischen" Phasenübergang heraus. Als Vergleich dienten Ar_{13} Cluster, welche normales Schmelzverhalten zeigten. Weitere Einzelheiten bezüglich dieses Punktes sind der vom Autor und G. Franke publizierten Arbeit [45] zu entnehmen².

Die Berechnung der effektiven atomaren Polarisierbarkeit führte über die Entwicklung der Inversion (85) nach Potenzen von α [41], auf eine in der Clusterentwicklung eingebettete Störungsentwicklung. Abbildung (1) zeigt noch einmal die in [41] diskutierten Terme. Ein Kreis in dieser Darstellung symbolisiert ein als Punktdipol angenommenes Atom, dem über die atomare Polarisierbarkeit ($[\alpha_{at}] = L^3$) elektronische Struktur ("Ausdehnung") gegeben wurde. Ein Dipol-Dipol-Wechselwirkungsprozess ist durch eine Verbindungslinie (Link) zwischen den Kreisen symbolisiert. Alle in Abb. (1) dargestellten Terme wurden am konkreten Beispiel der ikosaedrischen Nukleation untersucht.

²Wie im Falle von [41] soll [45] ebenfalls als Bestandteil dieser Arbeit betrachtet werden. Die vom Autor beigesteuerten Beiträge in [45], sind die Diskussion (nebst ihrer grafischen Darstellung) von quantenmechanischen Effekten und ihre Beobachtbarkeit mittels Neutronen Kleinwinkel-Streuung (SANS). Die klassische und quantenmechanische Simulation der untersuchten thermischen Cluster wurden von G. Franke und dem Autor mit gleichen Anteilen beigesteuert.

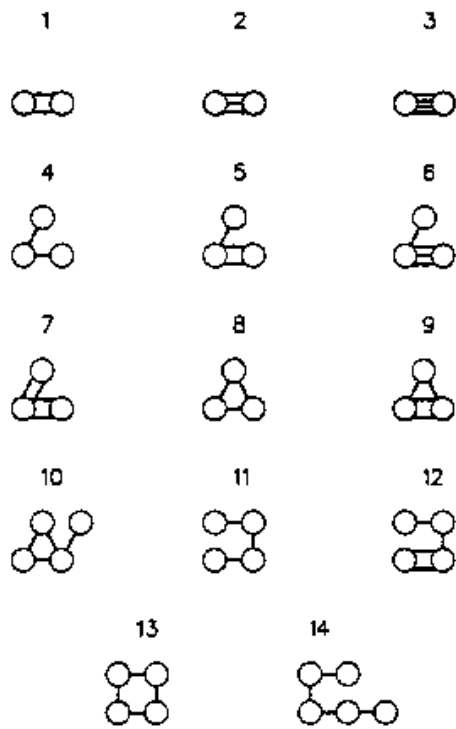


Abb. 1: Symbolische Darstellung der im Text diskutierten Terme der Cluster- und Störungsentwicklung.

In der Literatur wurden, wegen des erheblichen rechentechnischen Aufwandes, meist nur Terme mit einfachem Link (Dipol-Dipol, Tripel-Dipol (Term 8), Quadrupel-Dipol (Term 13)) als angenommener führender Repräsentant einer Clusterentwicklung untersucht. Die Schlußfolgerungen dieser Untersuchungen liefen darauf hinaus, daß höhere nichtlineare Terme sich gegenseitig auslöschen und, neben der 2-Teilchen Wechselwirkung, allenfalls noch der Tripel-Dipol Term zu berücksichtigen ist. In letzter Zeit kamen jedoch einige Zweifel an der bisher angenommenen führenden Rolle der 1-Link-Terme auf, welche wegen der großen Anzahl vergleichbarer Daten hauptsächlich für Argon berechnet wurden. Eine in der Physik der Cluster oft wenig beachtete Arbeit von Meath und Aziz [67], zeigt jedoch in einer vergleichenden Studie mit OK kristallinem Ne, Ar, Kr und Xe, daß die bisherigen Annahmen im Allgemeinen nicht zutreffen.

Über die in der Clusterentwicklung und Störungsentwicklung gemischten und höheren Terme wurden bisher keine systematischen quantitativen Untersuchungen durchgeführt. Zum Verständnis von Clustergeometrien und den elementaren Vorgängen bei der Nukleation von Clustern, und um einem größeren Überblick über die Relevanz von Wechselwirkungsbeiträgen zu bekommen, wurde hier eine solche Untersuchung vorgenommen. Abb. 2 zeigt eine für die statische ikosaedrische Sequenz durchgeführte Berechnung der in Abb. 1 dargestellten Terme. Wegen der großen Anzahl der berechneten Terme und zur besseren Übersicht wurde eine kompakte Darstellung der Beiträge gewählt, welche äquivalent zu Abb. 1 ist. Ein Blick auf die Größenordnung der Beiträge zeigt, wie unvorhersehbar sich einzelne nichtlineare Terme verhalten. So sind Term 2, ein 2-Teilchen-Beitrag höherer Störungsordnung, und Term 4, ein Superpositionsterm dreier Teilchen, sowohl in der Größenordnung, als auch vom Vorzeichen her vergleichbar. Die Terme 5 und 8 haben ebenfalls gleiche Größenordnung und Vorzeichen, darüber hinaus jedoch noch ein tendenziell identisches Verhalten bei unterschiedlicher Clustergröße. Term 3 und 11 sind von der Größenordnung her mit 5 und 8 vergleichbar, Term 11 zeigt jedoch für die meisten Clustergrößen ein entgegengesetztes Vorzeichen, wohingegen Term 3 ein mit der Clustergröße gänzlich anderes Verhalten zeigt. Ebenfalls von gleicher Größenordnung sind die Beiträge der 4-Link-Terme 6,7,9,10,12 und die von 13 und 14. Neben dem Vergleich der Größenordnung sei hier noch auf das mit der Clustergröße korrelierte Verhalten einzelner Terme hingewiesen: Vergleichbar sind hier die 2-Teilchen Beiträge, welche sich nach dem geschlossenen pentagonalen Ring erst wieder beim vollständigen Ikosaeder mit 13 Atomen wesentlich ändern. Die Beiträge der 3-Teilchen 4-Link-Terme (6, 7, 9) verhalten sich ähnlich, sowie die schon angeführten 3-Teilchen 3-Link-Terme 5 und 8. Offensichtlich gibt es im Verhalten einzelner 3-Teilchen Beiträge, zumindest in der ikosaedrischen Sequenz, eine gewisse Entsprechung, welche mit der Anzahl der Links korreliert. Das Verhalten der 4-Teilchen-Beiträge scheint, abgesehen von den Termen 10 und 11, in dieser Darstellung keine Systematik zu zeigen.

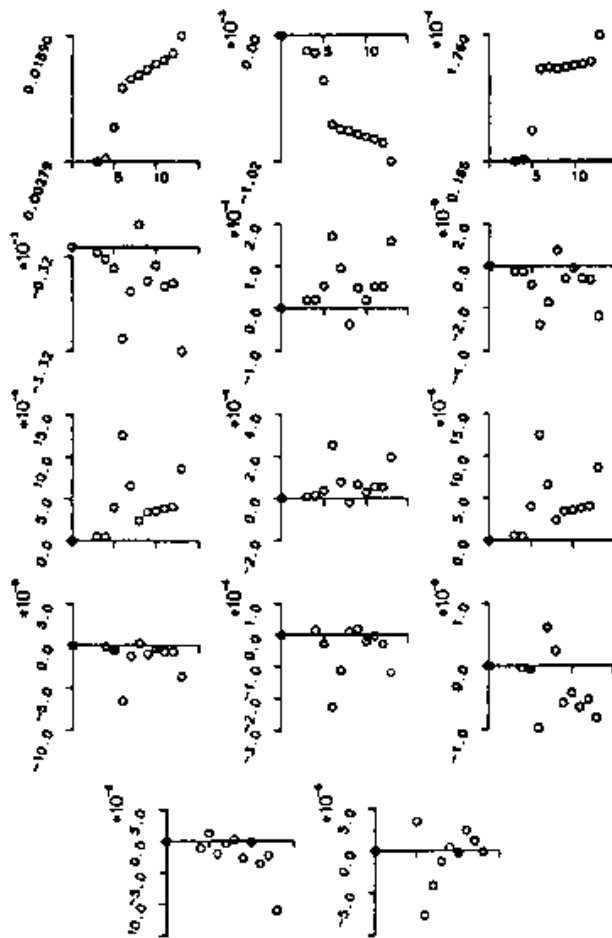


Abb. 2: Die Beiträge der in Abb. 1 symbolisch dargestellten Terme der Cluster- und Störungsentwicklung in der statischen ikosaedrischen Nukleationssequenz.

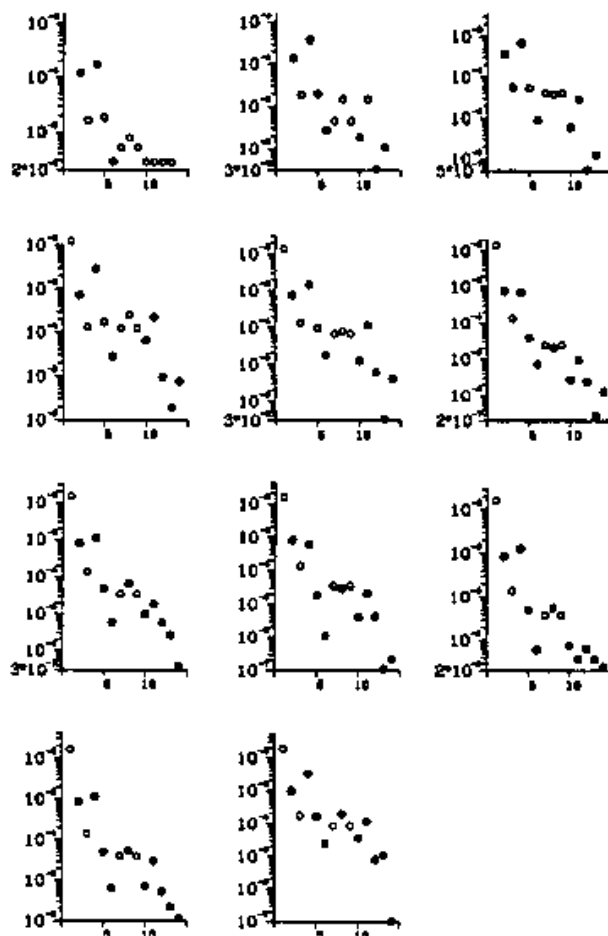


Abb. 3: Die Beiträge der in Abb. 1 symbolisch dargestellten Terme der Cluster- und Störungsentwicklung in der statischen ikosaedrischen Nukleationssequenz. Die Beiträge aller Terme sind hier für jede einzelne Clustergröße aufgetragen, beginnend mit dem 3er Cluster oben links und endend mit dem 13er Cluster unten rechts. Negative Beiträge sind durch gefüllte Kreise markiert.

Zur weiteren Auswertung der Beiträge einzelner Terme wurden diese in einem Gesamtplot für jede Clustergröße aufgetragen, Abb. (3). Die Clustergröße läuft in den Unterplots von Abb. (3) von links nach rechts, beginnend oben links mit dem 3er Cluster, endend unten rechts mit dem 13er Cluster. Zur besseren Übersicht und zum besseren Vergleich sind in dieser Darstellung negative Beiträge auf die gleiche Abzisse aufgetragen und als gefüllte Kreise gekennzeichnet. Es ist deutlich ein tendenziell ähnliches Verhalten von positiven und negativen Beiträgen für alle Clustergrößen zu erkennen, was eine Folge der konsequenten Nukleation in nur einer Sequenz ist. Eine auffallende Ausnahme bildet der Term 8 (Tripel-Dipol), welcher nach der Nukleation zur 7er pentagonalen Bi-Pyramide mit gleicher Größenordnung negativ wird, was in der Ikosaedersequenz ab dem 7er Cluster auf die große Anzahl von Triplets mit einem Winkel von ($\theta > 90^\circ$) zurückzuführen ist. Bei den größeren Clustern ($n > 10$) ändert sich das Verhalten höherer Entwicklungsterme (> 10) nur geringfügig.

Zusammenfassend ist zu der Untersuchung einzelner Terme der Cluster- und Störungsentwicklung zu sagen, daß der betrachtete 2-Teilchen-Term 1 den führenden Beitrag liefert und die anderen Terme, insbesondere die nichtlinearen, in ihrem tendenziellen Verhalten wohl nur (mit einiger Vorsicht) in einer festen Nukleationssequenz vorherzusagen sind. Die Verhältnisse können sich außerhalb einer fest vorgegebenen Struktur (Nukleationssequenz, Gitter) besonders bei den höheren Störungstermen nicht abschätzbar ändern. Zur Klärung der Relevanz einzelner Beiträge bei veränderlichen Winkelverhältnissen ist eine Untersuchung mittels der Simulation von thermischen Clustern oder flüssigen Edelgasen hilfreich.

2.2 Die effektive atomare Polarisierbarkeit von Ar, Kr, und Xe verschiedener Bulkdichte

Die Untersuchung der Relevanz der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten einzelnen Beiträge zur atomaren Polarisierbarkeit, ist wesentlich aufwendiger als die Berechnung der "exakten" effektiven Polarisierbarkeit (nach einem vom Autor entwickelten effizienten und auf dem Großrechner der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) Darmstadt implementierten Algorithmus).

In der Simulation der Bulk-Eigenschaft von Edelgasen wurden hard-core Atome mit entsprechender isolierter atomarer Polarisierbarkeit angenommen. Der minimale Abstand der Atome wurde über die Dichte skaliert, wobei als Grenzdichte die jeweilige Gitterdichte bei 0K angenommen wurde [41]. Ein sphärisches Volumen wurde zur Simulierung eines isotropen (Onsager) Mediums statistisch mit Cluster-Sets einer festen Anzahl von Atomen aufgefüllt. Dabei wurden die effektiven Polarisierbarkeiten der drei betrachteten Edelgase, unter Berücksichtigung der Dichte in dem betrachteten Volumen, untersucht. Wie die Clausius-Mossotti Relation [39] vorhersagt, konnte mit zunehmender Dichte für reine 2-Teilchen-Wechselwirkung ein divergentes Verhalten der Polarisierbarkeit beobachtet werden. Die Berücksichtigung einer Clusterentwicklung der Ordnung 3 und 4, d.h., Auffüllen des Volumens mit nur 3er oder 4er Cluster, scheint für Ar und Kr ausreichend zu sein (Abb. 7 Ref. [41]). Für Xe sind jedoch, abgesehen von einer besseren Statistik, Terme sehr viel höherer Ordnung erforderlich, wie es die Berechnung der Polarisierbarkeit in vollständiger Störungsentwicklung und Clusterentwicklung 9. Ordnung zeigt.

An dieser Stelle ist eine Arbeit von Lucas [48] zu erwähnen. Er zeigte 1967, daß eine Störungsreihe mit Dipolwechselwirkung nur unter der Voraussetzung $4\pi\rho\alpha_{at} < 1.5$ (ρ ist die Teilchendichte) konvergiert. Für die Edelgaskristalle Ne bis Xe trifft dieses zu ($0.2 < 4\pi\rho\alpha_{at} < 0.8$), für Xe ist die Konvergenz jedoch sehr langsam und Terme 9. Ordnung sind keineswegs zu vernachlässigen. Hüller [49] wiederholte (1971) diese Rechnungen mit größerer Genauigkeit und fand für Xe, neben der Bestätigung der Rechnungen von Lucas, eine 10%ige Energiekorrektur durch Vielteilcheneffekte.

Wie unterschiedlich sich einzelne Terme der Clusterentwicklung bei der Variation der isolierten atomaren Polarisierbarkeit verhalten, ist in Abb. 6 Ref. [41] zu sehen. Es ist dort das Verhältnis der effektiven atomaren Polarisierbarkeit über die isolierte atomare Polarisierbarkeit aufgetragen, welche normiert ist auf die Polarisierbarkeit zweier Teilchen in einem Einheitsvolumen. In dieser Skala sind

A_7 und X_2 bei etwa 0.04 beziehungsweise 0.06 zu finden. Die Berechnung wurde mit gleicher Statistik in Schritten von 10^{-3} normierter Polarisierbarkeit durchgeführt. Es sind markante Strukturen zu erkennen, welche ebenfalls darauf hinweisen, daß keine generelle Aussage über die Relevanz bestimmter Ordnungen der Clusterentwicklung gemacht werden kann, sondern eine solche immer nur für das spezielle untersuchte Material gültig ist.

Der Einfluß der Vielkörper-Wechselwirkung zeigt sich auch deutlich in dem Verschwinden der Clausius-Mossotti Katastrophe. Die 1-Teilchen Näherung ist in jedem Fall divergent mit wechselndem Vorzeichen, Abb. 5 Ref. [41]. Die Vielteilchen-Wechselwirkung (hier die selbstkonsistent berechnete 7-Teilchen Wechselwirkung) weist keine Divergenz auf, sondern strebt, selbst bei sehr hohen Polarisierbarkeiten oder Dichten, einem Grenzwert zu. Die aus der effektiven Polarisierbarkeit berechnete Dielektrizitätskonstante für Argon Abb. 6 Ref. [41], verdeutlicht dieses. Die Untersuchung der Clusterentwicklung bis zur 9. Ordnung ließ die Angabe eines Grenzwertes noch nicht zu. Die bisherigen Rechnungen weisen darauf hin, daß der Grenzwert für A_7 bei etwa $\epsilon = 21$ liegt. Mit Untersuchung noch höherer Ordnungen der Clusterentwicklung (eventuell bis 13) könnte der Grenzwert bei ausreichender Statistik angegeben werden, und wäre der numerische Beweis der Konvergenz der Clusterentwicklung in der dipolaren Elektrodynamik. Einen (sehr langen) analytischen Beweis lieferten Felderhoff et al. [50].

Zusammenfassend zur Untersuchung der statischen Eigenschaften von Clustern und der Beiträge einzelner Terme einer Clusterentwicklung in der Kontinuumsmaterie, in vollständiger (selbstkonsistenter) Dipol-Dipol-Wechselwirkung, ist zu sagen, daß selbst bei den hier untersuchten einfachsten Atomen, den schweren Edelgasen, nicht von dem Verhalten einer Edelgassorte auf eine andere geschlossen werden kann. Eine Skalierung ihrer Eigenschaften ist, wegen der hohen Nichtlinearität, nicht möglich, die noch relevanten Beiträge einer Clusterentwicklung sind individuell zu bestimmen. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die halbklassische Observable "atomare Polarisierbarkeit" (eine skalare Größe !) in der Lage ist, die elektronischen Eigenschaften der Edelgase in einer Vielkörper-Theorie wiederzugeben.

Damit ist der Grundstein zu einer ausgedehnten effizienten Untersuchung von größeren thermischen Clustern gelegt. Das vorgestellte Verfahren zur selbstkonsistenten Berechnung der dipolaren Polarisierbarkeit bei instantaner Vielteilchen-Wechselwirkung, ist den Hartree- oder orbitalorientierten Verfahren, bezüglich des rechentechnischen Aufwandes und bei kleiner räumlicher Fluktuation der Atome, schon ab Cluster mit 5 Atomen überlegen.

2.3 Thermische Edelgas-Cluster

Allgemein sind atomare Cluster durch ihre endliche (kleine) Anzahl von Atomen ideale Objekte zum Test einer Vielteilchen Theorie, sowie zur Reflexion über die seit einigen Jahren verfügbaren experimentellen Daten. Die hier durchgeführte Untersuchung *thermischer Edelgas-Cluster*, befaßt sich vorwiegend mit deren Stabilität, Struktur und elektrodynamischem Verhalten, ihr kalorisches Verhalten wird am Beispiel ausgewählter Clustergrößen diskutiert.

Die Edelgasatome werden als radialsymmetrisch, mit im Vergleich zu ihrer Ausdehnung, großem interatomaren Abstand angesehen. In ihrer Simulation ist es daher ausreichend diese als Punktatome, beziehungsweise Punktpolarisierbarkeiten, zu betrachten. Das charakteristische atomare Verhalten in der Wechselwirkung mit anderen Atomen des Clusters, erhalten sie durch ein effektives Potential, hier ein Lennard-Jones (12-6) Potential. Die Punktatome werden dadurch zu radialsymmetrischen soft-core Atomen. Die klassische kinetische Energie der Atome wird bei fester Cluster-Temperatur durch $E_{kin} = \frac{3}{2}kT$ vorgegeben. Thermodynamische Mittelwerte der betrachteten Observablen werden im Phasenraum mit

$$\langle X \rangle = \frac{\int dpdr X e^{-\beta U}}{\int dpdr e^{-\beta U}} \quad (87)$$

berechnet, wobei U die totale Energie und $\beta = \frac{1}{kT}$ die, auf die Boltzmannkonstante k normierte, inverse Temperatur ist. In der Monte-Carlo (MC) Simulation von thermischen Clustern wurde als "important sampling" Methode der Metropolis-Algorithmus verwendet (im Kapitel "Pfadintegration für Fermionen" näher beschrieben), was den Vorteil hat, daß die Zustandssumme nicht explizit berechnet werden muß.

2.3.1 Massenspektroskopie von Edelgas-Clustern

Die hier berechneten thermodynamischen Mittelwerte von Observablen, insbesondere die Bindungsenergie, werden mit den experimentellen Massenspektren und ihren Interpretationen kritisch verglichen. Hierzu ist es notwendig kurz auf die Herstellung von Clustern, beziehungsweise Clusterstrahlen, und einigen klassischen Experimenten einzugehen.

Das atomare Gas mit definierter Temperatur und definiertem Druck expandiert mit einem Trägergas (meist Stickstoff) durch eine Düse ins Vakuum. Bei der Expansion durch die Düse wird das Gas übersättigt und kondensiert in der Düse und unmittelbar danach zu kleinen Clustern, welche anschließend ionisiert einer Flugzeitspektroskopie (TOF) zugeführt werden. Die Messung der unterschiedlichen Flugzeiten verschieden schwerer Cluster liefert die bekannten Massenspektren (Zählrate über die Zeit, beziehungsweise Clustergröße). Besonders auffallend in diesen Spektren, ist das Auftreten von "magischen Zahlen", d.h., eine besonders große Häufigkeit von Clustern mit einer bestimmten Anzahl von Atomen. Die hier vorgestellten Rechnungen werden mit Spektren von Milne und Greene [23], Dreyfuss und Wachmann [25], Ding und Hesslich [26], Echt et al. [24,30], Harris et al. [28], Miehe et al. [29], und Stephens und King [27] verglichen.

In [23,24,25,26,27,29,30] werden die Cluster durch Expansion des Gases durch eine Düse, wie oben beschrieben, erzeugt und anschließend ionisiert. In den Experimenten von Harris et al. [28] dienen als Nukleationskeime dem Cluster-Strahl zusätzlich zugeführte Ionen. Die durch diesen Prozeß entstehenden Cluster werden als "geladen geborene" Cluster bezeichnet.

In [23,24,25,26,29,30] wurden Argon-Cluster mit besonderer Häufigkeit (magische Zahlen) bei Clustern mit einer Anzahl von 14, 16, 19, 21, 23 und 27 Atomen gefunden. Harris et al. fanden in ihren Experimenten für Argon die magischen Zahlen 13, 19, 23, 26, 32 und 34.

2.3.2 Magische Zahlen

Das Konzept der magischen Zahlen geht auf Arbeiten von M. Goeppert-Mayer [51,52] in den frühen 40er Jahren zurück. Atomkerne mit einer bestimmten Anzahl von Protonen oder Neutronen (2, 8, 20, 50, 82, ...) erwiesen sich als besonders stabil, sie wurden Kerne mit magischen Zahlen genannt. Mit dem einfachen Tröpfchen-Modell war dies nicht zu erklären, erst die Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplungen, also weiterer innerer Struktur, war erfolgreich und resultierte in einem Schalenterm, zusätzlich zu dem heutigen Tröpfchen-Modell. Das spätere Kernschalen-Modell beruhte darauf. Hiermit waren die "magischen Zahlen" nicht mehr magisch, im Sinne von übernatürlich. Der Begriff wurde aber bis heute beibehalten. Die Elektronenzahlen der geschlossenen Atomhüllen (2, 10, 18, 36, 54, etc.) wurden mit gleicher Begründung ebenfalls als magische Zahlen bezeichnet.

Die Verwendung des Begriffes "magische Zahl" in der Physik atomarer und molekularer Cluster beruht wohl auf einer ähnlichen historischen Entwicklung ihrer Entdeckung und Deutung mittels ähnlicher Konzepte und wurde bis heute beibehalten. Die ersten Experimente mit kleinen Edelgas Clustern ($n < 100$), welche bei den Edelgasen magische Clustergrößen lieferten, wurden von Milne und Greene [23] 1967 mit Ar, und von Echt, Sattler und Recknagel [24] 1981 mit Xe durchgeführt.

2.4 Die Struktur und Stabilität von neutralen Ar_n Clustern

Als Wechselwirkung unter den Atomen wurde, wegen der großen Anzahl vergleichbarer Daten, für Argon das effektive 2-Teilchen Lennard-Jones (12-6) Potential gewählt. Die potentielle Energie eines Clusters ist dann

$$V_{LJ} = \sum_{i>j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] , \quad (88)$$

mit den Lennard-Jones (LJ) Parametern $\sigma^{Ar} = 3.405\text{\AA}$ und $\epsilon^{Ar} = 10.3\text{meV}$. Alle Cluster wurden von einem fcc Gitter von 0 Kelvin auf 10 Kelvin über mehrere 10^4 Iterationen erhitzt und relaxiert. Eine Iteration ist definiert durch eine auf einer Zufallsbewegung eines Clusteratoms akzeptierten Konfiguration. Eine Konfiguration eines Clusters wird akzeptiert, wenn die Wirkung der betrachteten Konfiguration geringer ist als die der vorhergehenden Konfiguration (siehe auch Kapitel "Pfadintegration für Fermionen"). Die Schrittweite der atomaren Zufallsbewegung ist dabei immer kleiner, als es dem von der Temperatur des Clusters und der Masse der Atome vorgegebenen klassischen Impuls entspricht. Die Cluster wurden danach auf 20 Kelvin erhitzt und über mehrere 10^5 Iterationen relaxiert. Ein Abdampfen von einzelnen Atomen, ein Problem, welches besonders bei Molekular Dynamik (MD) Rechnungen zu finden ist, wurde bei diesem Verfahren nicht beobachtet. Die Observablen bei der hier durchgeführten Simulation von thermischen Clustern, sind die totale potentielle Energie E_{pot} pro Atom (atomare Bindungsenergie), der mittlere quadratische Cluster-Durchmesser $\langle r_{max}^2 \rangle$, sowie die effektive Polarisierbarkeit α_{eff} , die Koordinationszahl n_c und die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ im Ortsraum. Es wurden Cluster von 2 bis zu 34 Atomen untersucht. Der Plot für die auf diese Weise berechneten Bindungsenergien, aufgetragen über die Clustergröße (Anzahl der Atome in einem Cluster), zeigt deutlich die Bevorzugung des Clusterwachstums durch die mit der Clustergröße n zunehmenden Bindungsenergie Abb. 4. Auch gegenüber Sublimation besonders stabile Clustergrößen (magische Zahlen) zeichnen sich ab. Es sind dieses Cluster mit 12, 14 bzw. 16 Atomen, sie entsprechen den magischen Zahlen, wie sie in den Massenspektren von Ding und Hesslich [26], Milne und Greene [23], und Dreyfuss und Wachmann [25] zu finden sind. Diese Arbeitsgruppen ordnen ihr gemessenes Spektrum neutral geborenen Argon-Clustern zu. Abb. 4 zeigt weiterhin noch besondere Stabilitäten für Cluster mit 18, 22, und 31 Atomen. Die Häufigkeit geradzähliger magischer Zahlen ist für diese Rechnung auffallend. Es liegt daher nahe, diesen Effekt auf die Annahme einer linearen 2-Teilchen-Wechselwirkung zurückzuführen, auch wenn es sich bei dem verwendeten LJ-Potential um ein effektives Potential handelt, d.h., die Vielteilchen-Beiträge in ein 2-Teilchen-Potential absorbiert wurden. MD Simulationen nach Polymeropoulos et al. [53] bestätigen durch Berücksichtigung von 3-

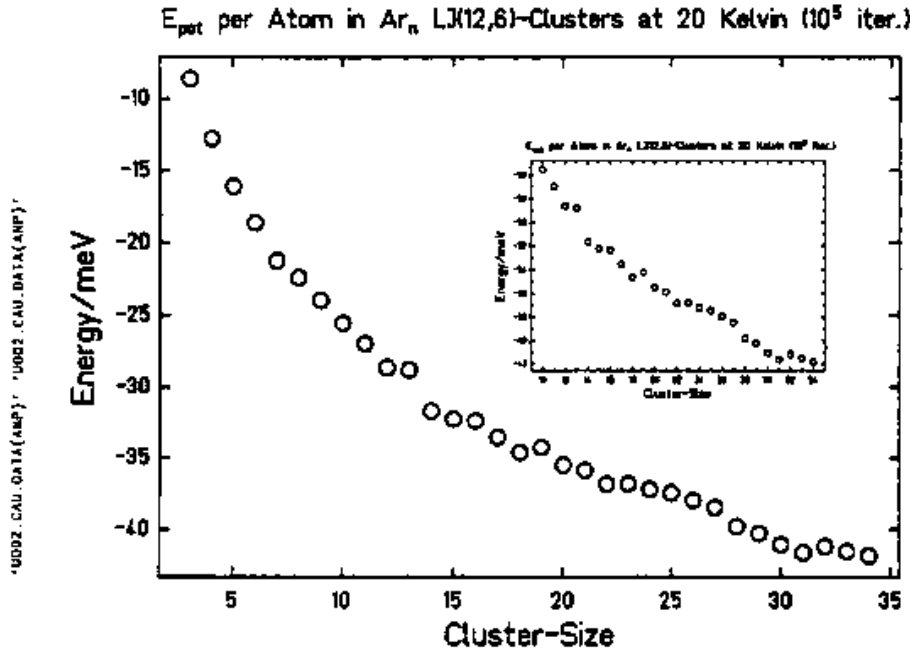


Abb. 4: Die Bindungsenergien von neutralen (Ar_n) Clustern bei 20 Kelvin.

Teilchen-Austausch- und Dispersions-Kräften zumindest die größere Stabilität von Ar_{12} . Es ist jedoch zu beachten, daß diese MD Rechnungen bei $T = 120\text{K}$ und einer angenommenen reduzierten Dichte von $\rho^* = 0.0553$ durchgeführt wurden und somit nicht direkt vergleichbar sind und in Bezug auf die Interpretation von Massenspektren nur sehr bedingt anwendbar erscheinen. In diesem Zusammenhang ist weiterhin noch darauf hinzuweisen, daß in einer weniger beachteten Arbeit von Polymeropoulos et al. [55] die magischen Zahlen bei einer höheren Temperatur (250 K) variieren, die Cluster aber weiterhin Stabilität zeigen.

Information über die Struktur thermischer Cluster liefert die Paarkorrelationsfunktion im Ortsraum [58,59]

$$g(r) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N \delta(r_{ij} - r) \quad (89)$$

mit den Abständen r_{ij} der Atome i und j . Strukturen mit ikosaedrischen Abständen (1.62σ , σ ist der LJ-Radius) sind ab Ar_7 zu beobachten, bei den großen Clustern ist zumindest ein ikosaedrischer Rumpf, welcher sich an der Oberfläche (!) befindet, charakteristisch (Abb. 5) und in Übereinstimmung mit der Interpretation der Beugungsexperimente von Farges et al. [61]. Bei den kleineren Clustern, insbesondere beim Ar_6 , treten Oktaeder (1.41σ) und Tritetraeder ($1.63\sigma, 1.67\sigma$) auf. Der Übergang zwischen diesen Strukturen ist bei etwa 8 Kelvin zu beobachten und schlägt sich in der kalorischen Kurve für Ar_6 als *struktureller* Phasenübergang nieder, der klassische Phasenübergang in eine mehr "flüssige" Form findet erst oberhalb 14K statt³.

Mittels der Paarkorrelationsfunktion konnte zumindest auf Clusterstrukturen mit ikosaedrischen Abständen oder ikosaedrischem Rumpf geschlossen werden. Die Aufzeichnung der Simulation als Computerfilm konnte die Rumpf-Theorie (ikosaedrischer Rumpf an der Oberfläche) bestätigen. Abgesehen von dem Ar_{13} Ikosaeder waren keine perfekten geometrischen Strukturen mit abgeschlossenen

³Die Diskussion dieses Phasenüberganges ist in [45] und in [72] näher ausgeführt. Der Beitrag [72] soll ebenfalls als Bestandteil dieser Arbeit betrachtet werden.

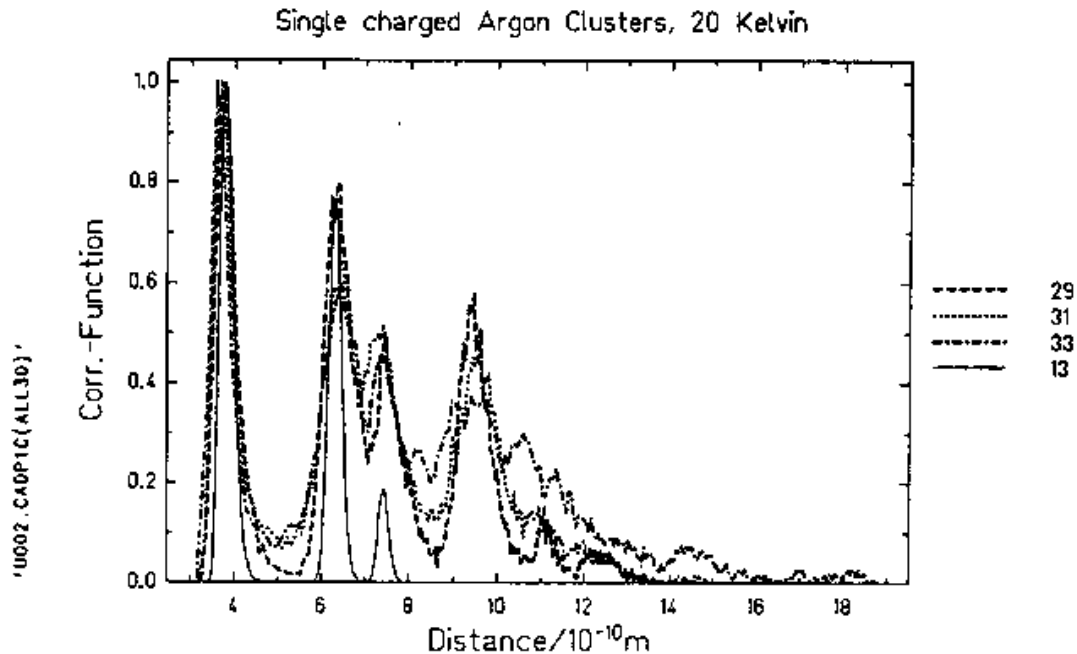


Abb. 5: Die Paar-Korrelationsfunktionen von $Ar_{29,31,33}^+$ Clustern bei 20 Kelvin, der Ar_{13} Icosaeder ist als Referenz eingezeichnet. Der Plot für die neutralen Cluster ist ähnlich.

Schalen, wie die im Zusammenhang mit Clustern oft erwähnten Makay-Ikosaeder ($n = 33, 55, 147$) [57], zu beobachten. Zur Beurteilung einer globalen Veränderung in der Form und Struktur der Cluster während ihres Wachstums, zeigte sich die Paarkorrelationsfunktion als *nicht* geeignet, hier erwies sich der mittlere quadratische Clusterdurchmesser $\langle r_{max}^2 \rangle$ als gute zusätzliche Observable. Der Clusterdurchmesser ist definiert als der maximale Schwerpunktsabstand zweier Atome. In Abb. 6 sind mit wachsender Clustergröße stufenförmige Übergänge in $\langle r_{max}^2 \rangle$ zu sehen. Die Übergänge in der globalen Form finden nur wenig Äquivalenz zu den in der Literatur angenommenen strukturellen Übergängen in den Nukleationssequenzen kleiner Cluster [56,43]. Die hier durchgeführte Simulation lieferte strukturelle Übergänge bei Ar_7 (pentagonale bi-Pyramide), Ar_{13} (Icosaeder), Ar_{19} (Icosaeder + pentagonale Kappe), Ar_{23} (diese oblate Struktur ist abgesehen vom ikosaedrischen Rumpf noch nicht aufgelöst) und Ar_{33} (prolat). Dieses Ergebnis ist überraschend, da es bis auf Ar_7 die nach Echt [24], Burton [56] und Makay [57] klassischen magischen Zahlen wiedergibt, jedoch mit den Bindungsenergien in keiner Weise korreliert.

Dieses unkorrelierte Verhalten von Bindungsenergie und Formübergang legt die Vermutung nahe, daß die gebildeten Formen und Strukturen zu einer grundlegenden Symmetrieeigenschaft gehören, welche vorwiegend auf der Anzahl der Atome beruht. Unterstützt wird diese Vermutung auch dadurch, daß bei thermischen Störungen, wie Abkühlen oder Erhitzen, oder Reduzierung des Nachbarabstandes zweier Atome bei der Dimer-Bildung nach vertikaler Ionisierung, daß heißt, ohne Anregung von Rotationszuständen des Clusters, die globale Form erhalten bleibt.

Die Untersuchung der effektiven Polarisierbarkeit zeigt ebenfalls ein überraschendes Ergebnis. α_{eff} korreliert nicht mit der Bindungsenergie und $\langle r_{max}^2 \rangle$, siehe [72]. Die Korrekturen in der effektiven Polarisierung betragen bis zu 20 %. Besonders auffallend sind die Abschirmungseffekte, welche in einer geringeren (!) Polarisierbarkeit als die isolierte atomare Polarisierbarkeit resultieren. Hier ist Ar_6 zu nennen, welches sich so anordnet, daß es aus dispersiv nicht wechselwirkenden Atomen zusammengesetzt erscheint, und Ar_7 , welches trotz der hohen Dichte [41] eine geringere effektive Polarisierbarkeit

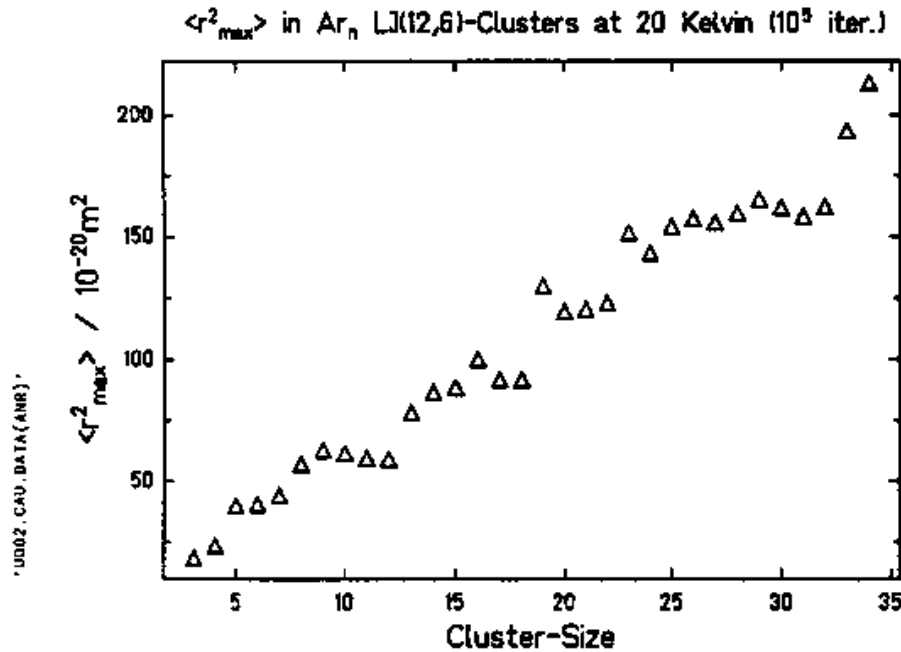


Abb. 6: Mittlere quadratische Durchmesser von neutralen (Ar_n) Clustern bei 20 Kelvin.

hat. Hier kommt nicht nur der Einfluß der Vielkörper-Dispersionswechselwirkung, sondern besonders die eingenommene geometrische Struktur zum Tragen. Fallstudien an statischen Ar_5 Clustern bestätigen diese Annahme dadurch, daß es möglich ist, die Atome in diesem Cluster so anzuordnen, daß sich das Cluster von außen betrachtet, elektrodynamisch wie ein 3er Cluster verhält [60].

Von der hier durchgeführten Simulation thermischer Ar_n Cluster und der dabei halbklassisch ermittelten Polarisation her, ist zu erwarten, daß sich die volle Tragweite des elektrodynamischen Vielkörperproblems mit Dispersionswechselwirkung bei den Edelgas-Clustern besonders bei ihren geladenen Spezies, bemerkbar macht. Das elektromagnetische Feld der fluktuierenden Atome kann zusätzlich mit der Ladung des Coulombfeldes des ionisierten Cluster-Atoms koppeln und unerwartete kollektive Effekte hervorrufen.

2.5 Die Struktur und Stabilität von Ar_n^+ Clustern

Bei der Betrachtung von thermischen kationischen Argon-Clustern, gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten ihrer Simulation zu unterscheiden: in der Literatur vorzugsweise [62] behandelt, wird das

a) Dimer-Modell.

Hier wird davon ausgegangen, daß es nach der Ionisation der Cluster zu einer Dimer-Bildung kommt. Es wird angenommen, daß sich das Dimer vorzugsweise in der Clustermittte an einem geometrisch günstigen Ort aufhalten soll. Ausführlich studiert wurde dieses Modell für kationische Ar_n^+ Cluster vor allem von Polymeropoulos et al. [53,54] in MD-Rechnungen und von Böhmer und Peyrimhoff [62] in klassischen Monte-Carlo (MC) Rechnungen mit ab initio ermittelten Potentialen. Zu den MC kombinierten ab initio Rechnungen ist zu bemerken, daß technisch bedingt, die ab initio berechneten Potentiale sich auf 3-Teilchen Potentiale beschränken. Bei den MD-Simulationen wird das Wandern des Dimers in das Clusterzentrum, durch die zu stark angenommenen Vibrationsmoden, bedingt durch die vorgegebene Temperatur von 120 K, überschätzt. Das bei dieser Temperatur natürliche Abdampfen des Dimers oder einzelner Atome ist ein wesentliches Problem dieser Simulationen.

Eine in der Literatur nur als Vermutung angedeutete experimentell begründete Möglichkeit [63] der Ionisierung, und hier vom Autor für die Simulation der Vielteilchen Dispersionswechselwirkung realisiert, ist das

b) Polarisations-Modell.

Hierbei wird angenommen, daß die Cluster eine Temperatur weit unterhalb der Verdampfungstemperatur des Bulkmaterials haben, spektroskopische Abschätzungen weisen in der Tat darauf hin [61]. In diesem Modell koppelt ein nicht dimergebundenes Kation seine Ladung über die Dispersionswechselwirkung mit dem Rest des Clusters. Auf Grund der niedrigen Temperatur wird die Potentialbarriere zur Dimerbildung nicht überwunden. Das Kation ist im Rahmen seiner thermischen und potentiellen Energie frei beweglich. Der Potentialwall zum Ladungsübertrag (Migration der Ladung innerhalb des Clusters) kann auch bei 20 K überwunden werden.

In beiden Modellen wird angenommen, daß es sich bei der Ionisation der Cluster um eine vertikale Ionisation handelt, das heißt, die Anregung von Rotationszuständen wird vernachlässigt. Die Betrachtung der adiabatischen Ionisation ist Gegenstand laufender Untersuchungen [64].

2.6 Die Simulation von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell

Das hier betrachtete Dimer-Modell geht über die bisher in der Literatur behandelten Modelle durch die Berücksichtigung einer, im Sinne der Störungstheorie, konsequent durchgeführten Dipol-Dipol Vielkörper-Wechselwirkung hinaus. Es gab einige neue Ansätze die lineare 2-Teilchen Wechselwirkung nächster Nachbarn im Sinne einer Vielteilchen-Theorie zu modifizieren [65], jedoch laufen auch diese Bemühungen wieder auf eine 2-Teilchen-Wechselwirkung hinaus. In [65] wurde zwar die Wechselwirkung aller Teilchen untereinander berücksichtigt, jedoch nur durch die Aufsummierung der Paar-Wechselwirkung des Referenz-Teilchens mit allen anderen Teilchen, 3- oder N-Teilchen Stöße werden bei diesem Verfahren nicht mitgenommen.

In dem hier vorgestellten Modell treten die Atome mittels des LJ-Potentials in Wechselwirkung. Für die Wechselwirkung der Dimer-Atome wird das gewöhnlich für Ar_2^+ verwendete LJ-Potential mit reduziertem Abstand und tieferer Potentialmulde genommen. Die verwendeten Parameter sind $\sigma_{Ar^+} = 0.6\sigma_{Ar}$, $\epsilon_{Ar^+} = 50\epsilon_{Ar}$. Die Dimer-Atome koppeln über ihre Polarisierbarkeit und der, auf beide Atome als gleichmäßig verteilt angenommenen, Coulomb-Ladung an die dipolar polarisierbaren Atome des übrigen Clusters. Der Einfluß der instantanen Vielkörper-Wechselwirkung wird über die Dispersion mittels α_{eff} berücksichtigt, die N-Körper-Dispersionswechselwirkung ist damit *vollständig*

(selbstkonsistent) gelöst.

Die gesamte potentielle Energie einer Konfiguration ist dann

$$U = V_{LJ} + V_{Disp/Coul} + V_{Disp} \quad (90)$$

mit

$$V_{LJ} = 4\epsilon^{Ar^+} \left[\left(\frac{\sigma^{Ar^+}}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{Ar^+}}{r_{12}} \right)^6 \right] + \sum_{i>j>2} 4\epsilon^{Ar} \left[\left(\frac{\sigma^{Ar}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{Ar}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$V_{Disp} = V_{LJ} \left(1 - \frac{\alpha_{eff}^2}{\alpha^2} \right)$$

$$V_{Disp/Coul} = -\frac{1}{2} \sum_{i>j} \left[\frac{1}{3N} \left(\sum_a \frac{q_a}{r_{ai}} \right) S_p < \alpha(1 + \alpha \mathbf{G})^{-1} > \left(\sum_b \frac{q_b}{r_{bj}} \right) \right], \quad (91)$$

wobei $(r_{12}, r_{ij}, r_{ai}, r_{bj})$ und (q_a, q_b) die Abstände beziehungsweise Coulomb-Ladungen der Atome sind, und $\alpha = 1.635 \text{ \AA}^3$ die isolierte atomare Polarisierbarkeit. Die Auswahl der Dimer-Atome 1 und 2 wurde mittels der energetisch günstigsten vertikalen Ionisation durchgeführt, d.h., nach vorhergehender Relaxation eines neutralen Clusters über mehrere 10^4 Iterationen, wurden zwei Atome vertikal mit halber Elektronenladung ionisiert und dasjenige Paar zum Start der Simulation verwendet, welches zur niedrigsten Gesamtenergie des Clusters führte. Während der Simulation hatten die Dimer-Atome die Möglichkeit, im Falle von mit den Nachbaratomen sich kreuzenden Potentialflächen, ihre Ladungen mit der Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{ij \rightarrow jk} = e^{\left(\frac{U_{ij} - U_{jk}}{kT} \right)} \quad (92)$$

weiterzugeben (charge migration). Bei allen vorgenommenen Simulationen (10K - 30K) wurde nach der Ionisation keine Migration des Dimers beobachtet. Offensichtlich reicht die kinetische Energie der Atome bei diesen Temperaturen nicht aus, um den (um den Faktor 50 tieferen) Potentialwall des einmal gebildeten Dimers zu überwinden.

Der Energiebeitrag der Dispersionskräfte wurde analog zu den von Kohler in [66] angegebenen temperaturabhängigen LJ-Potentialen ermittelt, hier jedoch über die dispersionsbedingte Modifikation des Ionisierungspotentials I , beziehungsweise des Dispersionskoeffizienten C_6 . Der Zusammenhang von Dispersionskoeffizient und Ionisierungspotential ist gegeben durch $C_6 = 4\epsilon\sigma^6 = \frac{3}{4} I \alpha^2$. Die Korrektur des LJ-Potential ist dann

$$V_{LJ}^{kor} = \frac{C_{12}^{LJ}}{r_{12}} - \frac{C_6^{LJ}}{r^6} + \frac{C_N}{r_{12}} - \frac{C_M}{r^6} \quad (93)$$

mit

$$C_M = \frac{3}{4} I' \alpha_{eff} - 4\epsilon\sigma^6 = C_6^{LJ} \left(1 - \frac{\alpha_{eff}^2}{\alpha^2} \right)$$

$$C_N = \frac{3}{4} I' \alpha_{eff} \sigma^6 - 4\epsilon\sigma^{12} = C_{12}^{LJ} \left(1 - \frac{\alpha_{eff}^2}{\alpha^2} \right), \quad (94)$$

und I' , dem modifizierten Ionisationspotential. V_{Disp} ist damit über α_{eff} eine temperaturabhängige N-Teilchen (!) Korrektur. Die Korrektur durch die Dispersion läßt sich nun durch einen einfachen Faktor angeben

$$V_{Disp} = V_{LJ} \left(1 - \frac{\alpha_{eff}^2}{\alpha^2} \right). \quad (95)$$

Bei der Entwicklung eines vollständigen (Störungstheorie) N-Körper-Modells mit Dipol-Dipol-Dispersionswechselwirkung liegt es nahe, nach der N-Teilchen-Austauschwechselwirkung zu fragen. Hier

ist insbesondere auf die Arbeiten von Meath und Aziz [67], Barker [68], und Wells und Wilson [69] hinzuweisen, welche die Vielteilchen-Wechselwirkung von kristallinen Edelgasen, auch unter dem Aspekt der Austauschwechselwirkung, untersuchten. Meath und Aziz fanden Korrekturen der Bindungsenergien durch Vielteilchenwechselwirkung für Ne, Ar, Kr und Xe von etwa 4, 8, 10 und 10 Prozent der totalen Bindungsenergie. Für die Korrektur zur potentiellen Gesamtenergie durch Tripel-Dipol und 3-Teilchen 1. Ordnung Austauschkräfte fanden sie eine etwa 35%ige Reduzierung für Ne und 0% (!) für Ar, und vermuteten aufgrund ihrer Rechnungen eine relevante Korrektur für Kr und Xe. Der unglückliche Zufall einer 0% Korrektur für Ar führte wohl auf die von Polymeropoulos et al. [55] publizierten Ergebnisse ihrer MD-Simulation und ihrer dadurch fehlführenden Argumentation zur Vernachlässigung höherer Vielkörper-Dispersions- und Austauschterme.

2.7 Die Austauschwechselwirkung

Die im vorhergehenden Abschnitt erwähnte wichtige Studie beachtend, sollen hier die Austauschkräfte, welche erst bei kleinen Abständen wesentlich zum Tragen kommen, indirekt über die Veränderung der atomaren elektronischen Eigenschaften, mittels der isolierten atomaren Polarisierbarkeit α , berücksichtigt werden. Bei Annäherung zweier Atome werden diese über die Dispersionswechselwirkung stärker polarisiert und erfahren dadurch eine größere Anziehung. Bei noch kleineren Abständen verringern sich die atomaren Polarisierbarkeiten durch Abstoßungseffekte, bis zur vollständigen Kompensation der Polarisation ($\alpha = 0$) oder reinen Abstoßung ($\alpha < 0$).

Es liegt daher nahe, für die isolierte atomare Polarisierbarkeit eine Abstandsparametrisierung vorzunehmen. Die hier verwendete Abstandsparametrisierung der isolierten atomaren Polarisierbarkeit beruht auf einer Rechnung von Dacre [70], welcher α mit einem Satz von 32 Orbitalfunktionen selbstkonsistent berechnete. Für Ar erhält man

$$\alpha(r) = A_6 r^{-6} - t_0 e^{-(r-\sigma_F)/\tau_1} \quad (96)$$

mit $A_6 = 9665a_0^9$, $t_0 = 0.214a_0^3$, $\sigma_F = 6.34a_0$ und $\tau_1 = 0.764a_0$ Ar (r in a.u.). Für später folgende Rechnungen mit He Clustern [95] wurde die gleiche Funktion an ähnlich ermittelte Daten von Heller et al. [71] gefittet. Die ermittelten Koeffizienten sind $A_6 = -400.06a_0^9$, $t_0 = 0.3237a_0^3$, $\sigma_F = 3.10a_0$ und $\tau_1 = 0.50a_0$.

Vor der Berechnung der Vielkörper-Dispersionswechselwirkung wurde bei jedem Iterationsschritt mit Gleichung (96) für alle Atome $\alpha(r)$ ermittelt und als jeweilige Eingangswerte für die Inversion (85) des Propagators verwendet. Auf diese Weise sind über die langreichweitigen Dispersionskräfte hinaus auch Kräfte, die erst bei kleineren Abständen relevant werden und einen Einfluß auf das ausgedehnte Vielkörper-System haben, in die Rechnung mit einbezogen. Die so ermittelten atomaren Polarisierbarkeiten enthalten jetzt 2-Teilchen-Austauschbeiträge, welche über die selbstkonsistente Berechnung von α_{eff} direkten Einfluß auf das untersuchte Vielkörperproblem haben und selbst von den Vielkörperkräften beeinflusst werden.

2.8 Die Ergebnisse der Simulation von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell

Die gesamte potentielle Energie pro Atom, siehe Abb. 7, für Ar_n^+ Cluster bei 10K zeigt besondere Stabilität für Cluster mit 12, 14, 19, 21, 24 und 26 Atomen. Das sind im wesentlichen (bis auf 24) die von Milne und Greene [23], und Ding und Hesslich [26] gefundenen magischen Zahlen. Die Untersuchung der Dispersionsenergie zeigt markante Beiträge, Abb. 8, für Cluster mit 8, 14, 16, 19, 21, 24 und 26 Atomen. Der Energiebeitrag, bedingt durch die Kopplung der Ionen mit den Polarisierbarkeiten, (Abb. 9), ist bis auf Ar_{26}^+ bei der gleichen Anzahl von Atomen erhöht, die effektive Polarisierbarkeit zeigt ein identisches Verhalten (Abb. 10).

Insgesamt gesehen ist in Bezug auf die magischen Zahlen im Vergleich zu den neutralen Clustern nur bei den größeren Clustern mit 19, 21, 24, und 26 Atomen ein wesentlicher Unterschied zu beobachten.

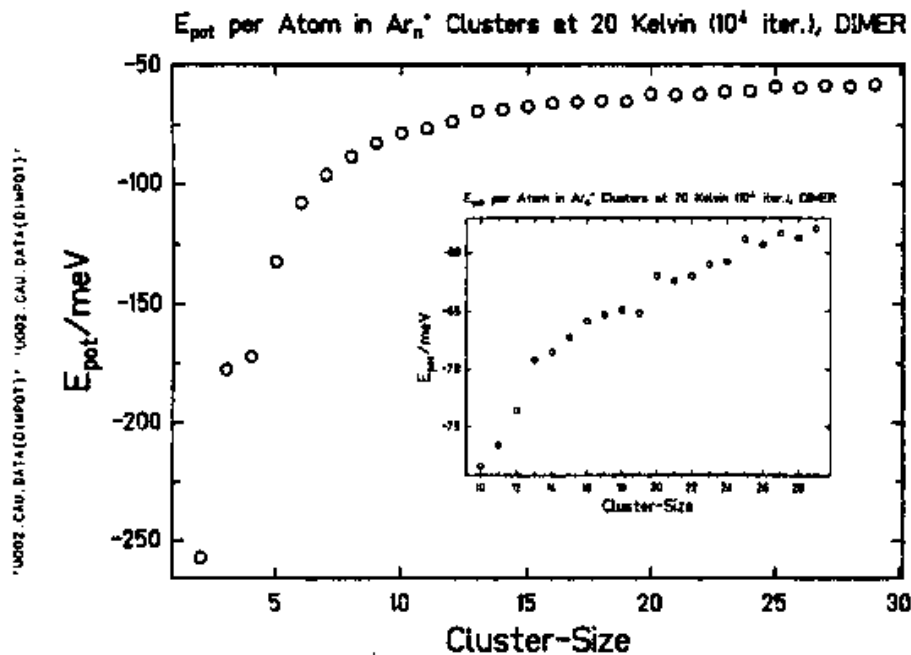


Abb. 7: Bindungsenergien von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell.

Ein Blick auf die globale Struktur (Abb. 11) scheint Auskunft über die Ursache dieses Verhaltens zu geben. Für die kleineren Cluster treten größere innere Umorientierungen, welche sich in der globalen Form niederschlagen, bei den gleichen Clustergrößen (5 und 8) auf (Ar_2^+ ist wegen des reduzierten Abstandes der Dimer-Atome ausgenommen). Bei den neutralen Clustern wird die sphärische Form bis zu einer Größe von 14 Atomen beibehalten und geht erst dann in eine mehr längliche Form (im Computerfilm kontrolliert) über. Dieser Prozeß beginnt bei den Dimer-Clustern schon mit dem 13. Atom und wird, um eine Clustergröße länger, bis einschließlich dem 19. Atom durchgehalten. Eine größere Umstrukturierung findet für beide Cluster-Sorten auch zwischen 23 und 26 Atomen statt, wobei das Dimer-Cluster mit 24 Atomen eine kompaktere Form hat. Die große Periode einer länglichen Form von Clustern mit 14 bis 19 Atomen könnte durch die relative Unbeweglichkeit der Dimer-Atome und einer dadurch vorgegebenen Symmetrieachse bedingt sein. Eine Auszeichnung einer Symmetrieachse durch das Dimer wurde auch in der Arbeit von Böhmer und Peyerimhoff [62] gefunden.

Zusammenfassend, mit Blick auf die experimentellen Massenspektren, kann gesagt werden, daß bei neutral geborenen Clustern bis zu 10 Atomen eine Ionisierung, welche zur Dimerbildung führt, einen gegenüber den neutralen Clustern unwesentlichen Einfluß auf die Stabilität und äußere Form der Cluster hat. Bei den großen Clustern gibt es größere Umstrukturierungen, welche sich in den magischen Zahlen 19, 21, 24 und 26 niederschlagen. Die Vielkörper-Dispersionswechselwirkung ist mit einem Beitrag von etwa 10% nicht unerheblich. Ihre Empfindlichkeit bezüglich einer Veränderung der Cluster-Struktur kann, neben dem Dimer selbst, Ursache der besonderen Stabilität von $Ar_{19,21,24,26}^+$ sein. Die Kopplung der Ionen mit dem Dispersionsfeld ist mit 1%-2% der totalen Bindungsenergie zwar relativ gering, trägt aber durch die Korrelation mit der Dispersion unterstützend zum Auftreten dieser Stabilitäten bei.

Nach den hier vorgestellten Simulationen von neutralen und, im Dimer-Modell, geladenen Clustern, geben die von Milne und Greene [23], Ding und Hesslich [26], Dreyfuss und Wachmann [25], und Echt et al. [24,30] gemessenen Massenspektren die Spektren von kationischen Ar Clustern wieder, welche nach

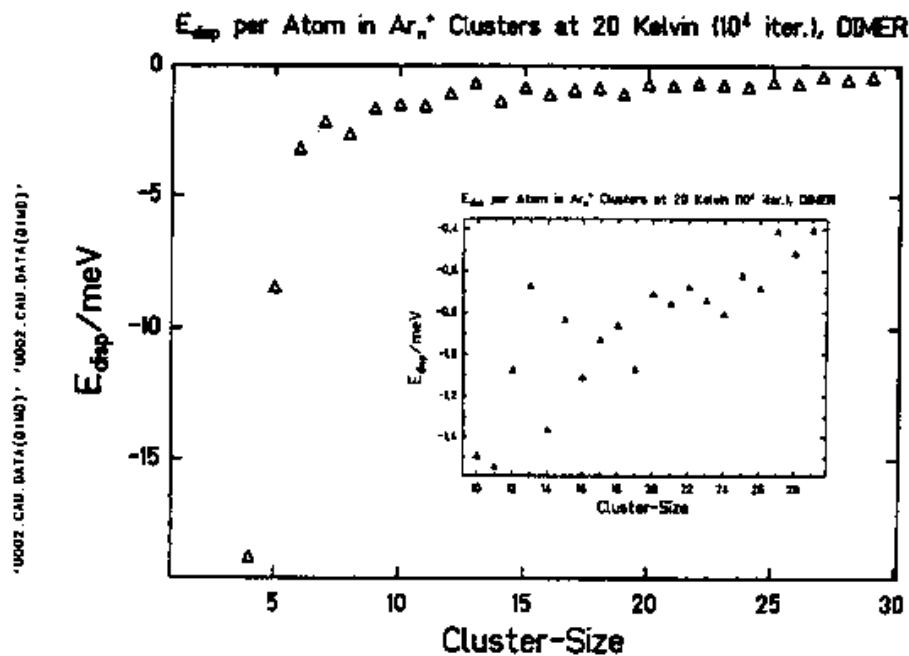


Abb. 8: Dispersionsenergien pro Atom von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell.

der neutralen Nukleation, durch den Ionisationsprozeß bedingt, Dimere gebildet haben. Für kleine Cluster ($n < 11$) zeigen die Stabilitäten bei angenommener Dimer-Bildung und bei den neutralen Clustern keine großen Unterschiede. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich bei den gemessenen Spektren für $n > 10$ um Spektren dimerischer Cluster handelt, und nicht, wie in [23,26,25,24,29,30] angenommen, um Spektren neutral geborener Cluster. Über den Bereich der kleineren Cluster ($n < 11$) kann mit der hier dargestellten Simulation keine eindeutige Zuordnung getroffen werden.

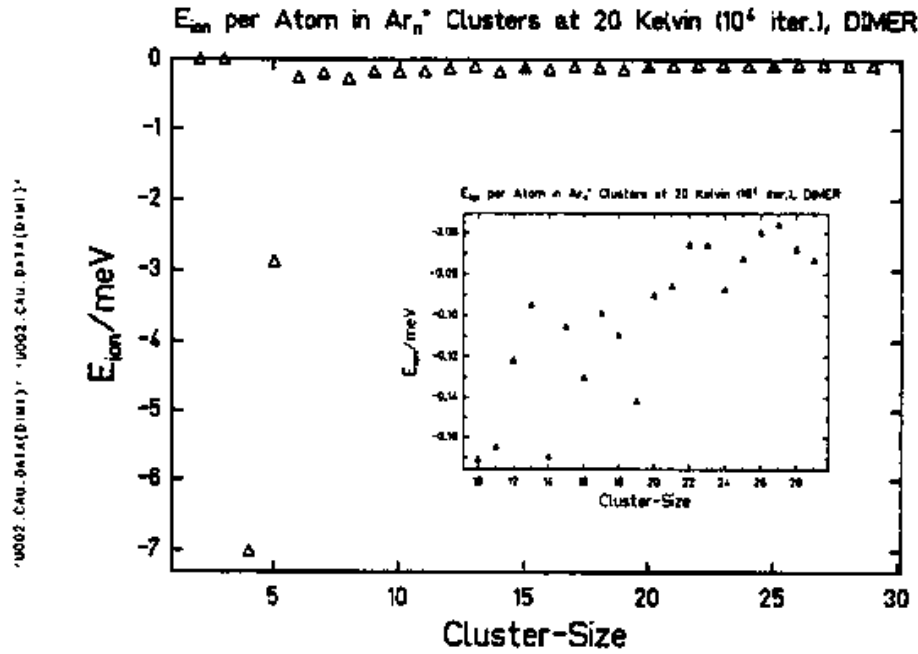


Abb. 9: Energiebeitrag pro Atom durch die Wechselwirkung des Dimers mit den Polarisierbarkeiten des restlichen Ar_n^+ Clusters im Dimer-Modell.

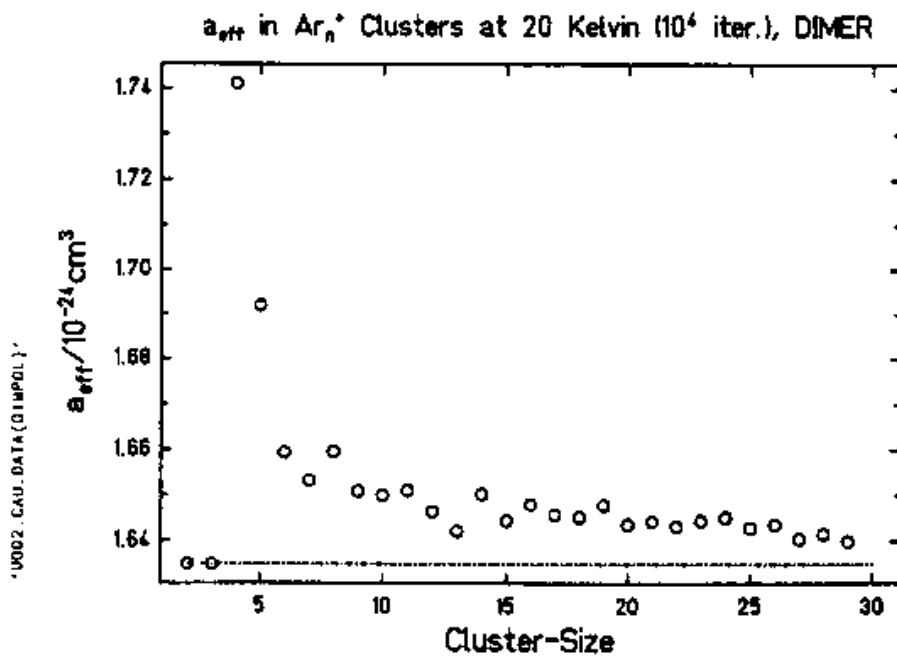


Abb. 10: Die effektive atomare Polarisierbarkeit von Ar_n^+ Clustern im Dimer-Modell.

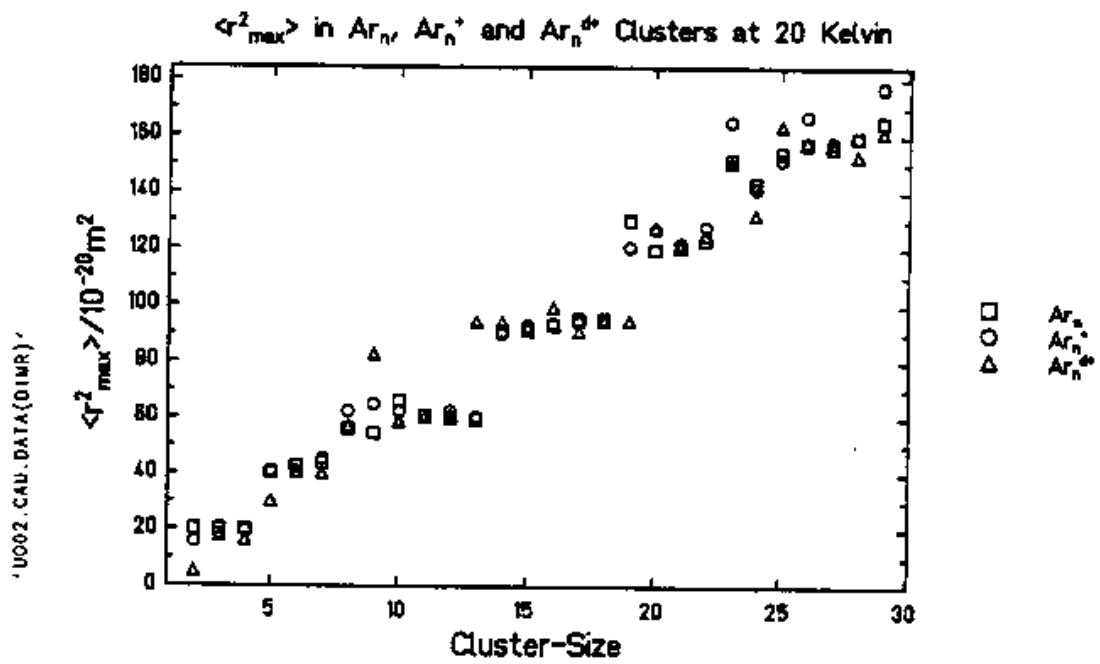


Abb. 11: Mittlerer quadratischer Durchmesser von neutralen (Ar_n), geladenen (Ar_n^+) Clustern im Polarisations-Modell und geladenen (Ar_n^{d+}) Clustern im Dimer-Modell.

2.9 Die Simulation von Ar_n^+ Clustern im Polarisations-Modell

In diesem Modell wird angenommen, daß bei der vertikalen Ionisation der Cluster keine Dimere entstehen, sondern die positive Ladung nur von einem Atom getragen wird und dieses den Rest des Clusters polarisiert. Die totale potentielle Energie eines Clusters ist dann

$$U = V_{LJ} + V_{Disp/Coul} + V_{Disp} \quad (97)$$

mit

$$V_{LJ} = \sum_{i>j} 4\epsilon^{Ar} \left[\left(\frac{\sigma^{Ar}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{Ar}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$V_{Disp} = V_{LJ} \left(1 - \frac{\alpha_{eff}^2}{\alpha^2} \right)$$

$$V_{Disp/Coul} = - \sum_{j>1} \left[\frac{e^2}{r_{1j}^4} \frac{1}{3N} S_p < \alpha(1 + \alpha G)^{-1} > \right] \quad (98)$$

Die Ladung wird von dem Atom mit dem Index 1 getragen. Die atomaren Polarisierbarkeiten erhielten nach Gleichung (96), wie im Dimer-Modell, vor der Berechnung von α_{eff} (vor jeder Iteration) die Korrektur für kleine Abstände. Die Ladung des Kations wurde mobil gehalten und konnte mit der Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{l-m} = e^{\lambda(S_l - S_m)} \quad (99)$$

auf ein anderes Atom übertragen werden. S_l und S_m sind die Wirkungen der Konfigurationen l und m . Die Simulation wurde so gehalten, daß die Konfiguration mit einem ausgewählten Kation über 100 Iterationen (optimierter Wert) relaxiert wurde, danach, wieder mit der Ausgangskonfiguration beginnend, die Ladung auf ein anderes Atom übertragen und wieder über 100 Iterationen relaxiert. Dieser Vorgang wurde für alle Atome wiederholt und ein Ladungstransfer ("hole-hopping"), gemäß den ermittelten Wirkungen, beziehungsweise Übergangswahrscheinlichkeiten, erlaubt. Nach dem "hopping" Prozeß wurde das Cluster über 10^3 Iteration relaxiert und ein neuer "hopping" Prozeß gestartet. Nach etwa 10^4 Iterationen konnte kein hole-hopping mehr beobachtet werden, das Cluster wurde dann über weitere 10^4 Iterationen relaxiert.

Die so ermittelten Bindungsenergien zeigen eine besondere Stabilität bei Clustern mit 9, 11, 13, 19, 21, 24, 26, und 28 Atomen (Abb. 12). Der erhöhte Beitrag von der Dispersion (Abb. 13) korreliert mit diesen Clustergrößen, die Wechselwirkung mit der Ladung des Kations (Abb. 14) macht sich besonders bei dem Ar_{13}^+ Cluster bemerkbar. Die sorgfältige Verfolgung der Simulation zeigte nach anfänglicher ausgeprägter Polarisation der Cluster-Atome im Verlaufe der Relaxation ein schnelles Streben hin zu einer Konfiguration mit möglichst geringer effektiver Polarisation. Um dieses zu erreichen, sind einige strukturelle Umorientierungen notwendig, welche in dem Plot für $\langle r_{max}^2 \rangle$ besonders bei $Ar_{9,19,23,26,29}^+$ zu sehen sind (Abb. 11). Nach den ausgeglichenen Polarisationsverhältnissen sind die Beiträge der Dispersion und ihre Wechselwirkung mit der Ladung des Kations an der totalen potentiellen Bindungsenergie mit etwa 0.1% extrem gering. Trotzdem sind die Beiträge für das Erlangen einer energetisch optimalen Clustergröße und Geometrie sehr wichtig, sie sind unter anderem für das Auftreten anderer magischer Zahlen verantwortlich.

An diesem Beispiel zeigt sich offensichtlich, daß der absolute Anteil eines Beitrages an der totalen Bindungsenergie nicht immer ein Maß seiner Relevanz bezüglich einer gebildeten Struktur und Stabilität ist. Mit diesen Rechnungen ist die magische Zahl 13 für ionisierte Argon-Cluster bestätigt worden. Die Ergebnisse entsprechen bis auf Ar_{23}^+ und Ar_{29}^+ bezüglich der Cluster-Stabilität dem von Harris et al. [28] gemessenen Massenspektrum für geladen (!) geborene Ar Cluster. Für Ar_{23}^+ und Ar_{29}^+ ist in dem Plot für $\langle r_{max}^2 \rangle$ (Abb. 11) ein auffälliges Verhalten (strukturelle Umorientierung) zu beobachten. Es ist anzunehmen, daß die Cluster dieser Atomzahl im Spektrum von Harris et al.

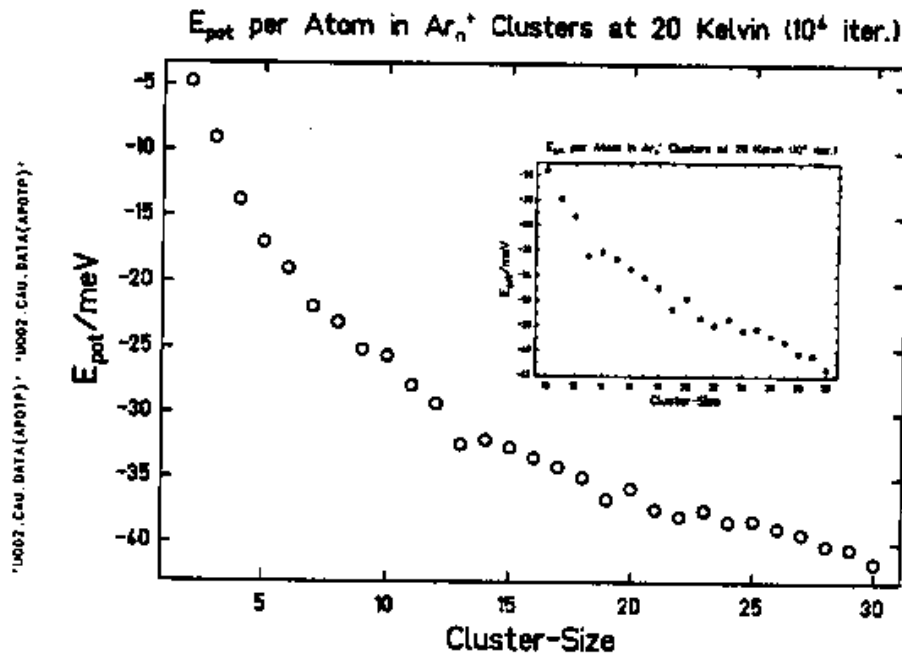


Abb. 12: Bindungsenergien von Ar_n^+ Clustern im Polarisations-Modell.

Fragmentationsprodukte größerer Cluster sind, welche nach einem Abdampfungsprozeß von einzelnen Atomen oder kleineren Clustern in einer Konfiguration dieser Clustergrößen verharren; ein Mangel an weiterer kinetischer Energie verhindert eine größere Umstrukturierung in eine stabilere Konfiguration (Ar_{24}^+ , Ar_{28}^+), bei gleichzeitigem Abdampfen eines weiteren Atoms.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse des Polarisations-Modells ist zusammenfassend zu sagen, daß diese das Massenspektrum der *geladen geborenen* Cluster von Harris et al. gut wiedergeben. Geladen geborene Cluster streben offensichtlich in eine Struktur maximaler Kompensation der atomaren Polarisierbarkeiten. Die Kompensation der Polarisation wird durch eine entsprechend gewählte Geometrie erreicht (Computerfilm). Der Abstand von benachbarten neutralen Atomen zum Kation ist geringer als der unter den neutralen Atomen.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen zeigten für Cluster mit mehr als 10 Atomen im Bereich von 10K - 30K keine qualitativen Veränderungen ihrer Energiebeiträge, für die kleineren Cluster bis zu einer Temperatur von 10K gilt das gleiche, jedoch nicht bei 30K, da bei diesem Wert ihre Verdampfungstemperatur bereits erreicht ist.

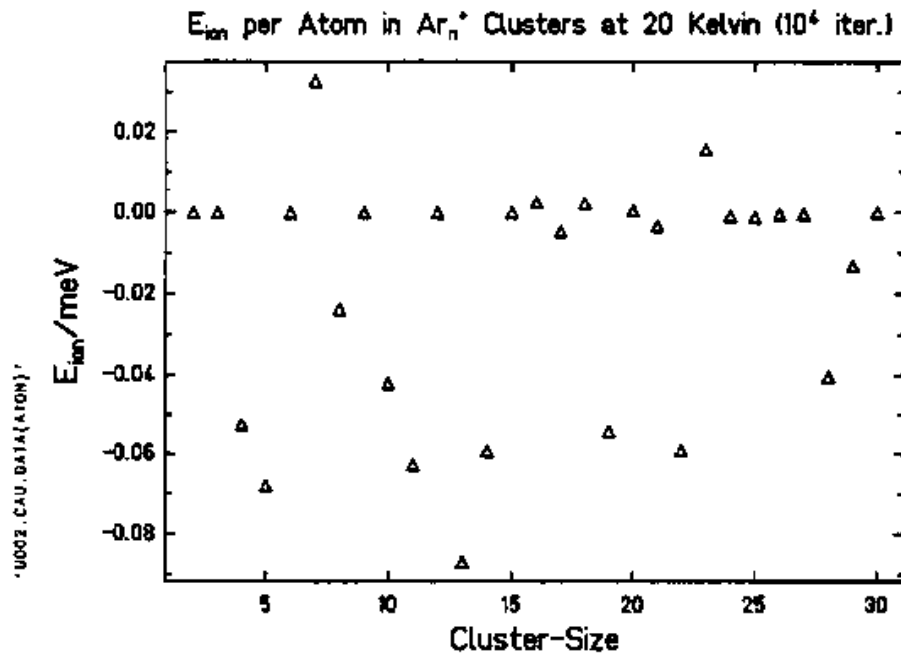


Abb. 13: Dispersionsenergien pro Atom von Ar_n^+ Clustern im Polarisations-Modell.

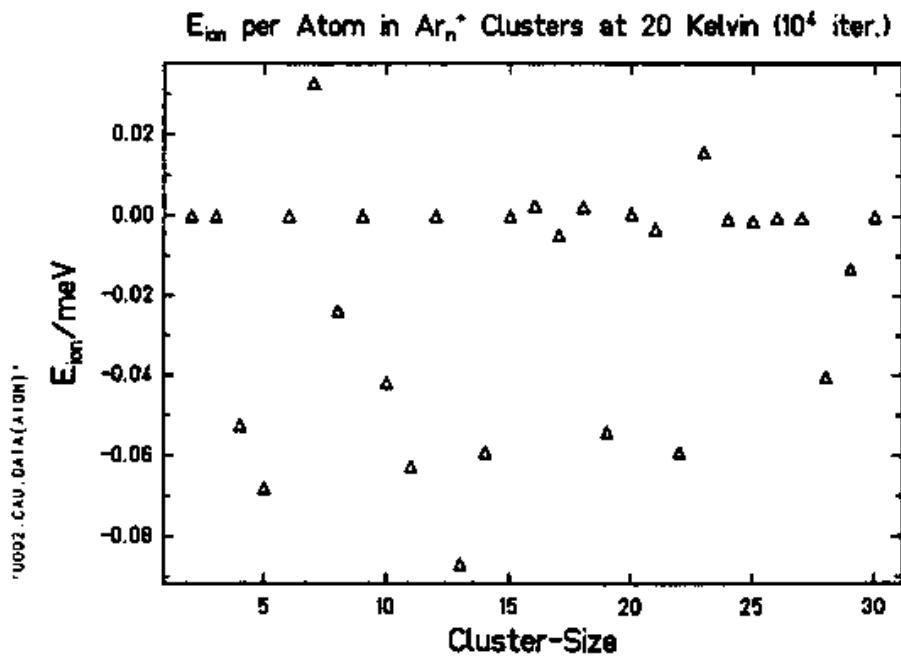


Abb. 14: Energiebeitrag pro Atom durch die Wechselwirkung der Kationladung mit den Polarisierbarkeiten des restlichen Ar_n^+ Clusters im Polarisations-Modell.

2.10 Die Simulation von Xe_n^{++} Clustern

Die zweifach geladenen Ar_n^{++} Cluster konnten, wegen ihrer erst ab einer großen Teilchenzahl ($n > 70$) vorhandenen Existenz, nicht untersucht werden, wohl aber Xe_n^{++} Cluster. Durch die Coulomb-Abstoßung der Kationen bedingt, ist Xe_{53}^{++} das kleinste beobachtbare zweifach ionisierte Xenon-Cluster [24,73]. Die totale potentielle Energie einer Konfiguration ist

$$U = V_{Coul} + V_{LJ} + V_{Disp/Coul} + V_{Disp} \quad (100)$$

mit

$$\begin{aligned} V_{Coul} &= \frac{e^2}{r_{12}} \\ V_{LJ} &= + \sum_{i>j} 4\epsilon^{Xe} \left[\left(\frac{\sigma^{Xe}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{Xe}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\ V_{Disp} &= V_{LJ} \left(1 - \frac{\alpha_{eff}^2}{\alpha^2} \right) \\ V_{Disp/Coul} &= - \sum_{i>j} \left[\frac{1}{3N} \left(\sum_a \frac{q_a}{r_{ai}} \right) s p < \alpha(1 + \alpha G)^{-1} > \left(\sum_b \frac{q_b}{r_{bj}} \right) \right] \end{aligned} \quad (101)$$

Die Parameter des LJ-Potentials sind $\sigma^{Xe} = 4.1 \text{ \AA}$, $\epsilon^{Xe} = 19.1 \text{ meV}$, als isolierte atomare Polarisierbarkeit wurde $\alpha = 4.03 \text{ \AA}^3$ genommen.

Die Simulation der zweifach geladenen thermischen Xe_{51-56} Cluster wurde nach dem Polarisations-Modell durchgeführt. Nach einigen 10^4 Iterationen neutraler Relaxation bei 50K wurden die Cluster auf eine Temperatur von 30K abgekühlt und weitere 10^4 Iterationen relaxiert. In Anbetracht der Coulomb-Abstoßung und der großen Anzahl von Atomen wurde auf einen "hole hopping" Prozeß verzichtet und die Ladungen den weitest entfernten Atomen zugeordnet. Nach der so vorgenommenen Ionisation relaxierten die Cluster bei 30K über weitere 10^4 Iterationen. Die selbstkonsistent berechnete effektive Polarisierbarkeit konnte, trotz der großen Anzahl der Atome, durch eine optimale rechnerorientierte Vektorisierung des Programmcodes weiterhin durchgeführt werden.

Es konnte mit dieser Simulation gezeigt werden [72], daß die magische Zahl 55 der neutralen Xe Cluster [24] bei den zweifach geladenen Clustern verschwindet. Eine größere Umstrukturierung im Bereich von 53 Atomen [72], welche in engem Zusammenhang mit der Coulomb-Explosion steht, war ebenfalls zu beobachten. Für die Beobachtung der Coulomb-Explosion selber war jedoch die Simulationszeit (Anzahl der Iteration) zu gering. Die geringere Stabilität der zweifach geladenen Cluster mit weniger als 53 Atomen, äußerte sich in der drastischen Abnahme ihrer Bindungsenergie. Die weitere Untersuchung der Simulation der Coulomb-Explosion könnte Aufschluß über die Fragmentationsmechanismen von Clustern geben.

3 Simulation der Quantenmechanik mit Pfadintegral-Monte-Carlo-Methoden

3.1 Pfadintegration

Die Computersimulation der statistischen Quantenmechanik wurde in ihrer numerischen Implementation mit Hilfe der Pfadintegration durchgeführt, welche in diesem Abschnitt vorbereitend für die Pfadintegration "fermionischer" Cluster kurz erläutert werden soll [74].

Da wir uns bei der Untersuchung von Edelgas-Clustern in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht nur für thermodynamische Mittelwerte bei fester Temperatur und Teilchenzahl interessieren, betrachten wir den Dichte-Operator eines kanonischen Ensembles $e^{-\beta H}$ mit $\beta = \frac{1}{k_B T}$ und den Hamilton

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathbf{T} + \mathbf{V} . \quad (102)$$

Zur Berechnung von thermodynamischen Mittelwerten benötigen wir die Matrixelemente des Dichte-Operators. Für Übergänge von einem Zustand $(j+1)$ in den Zustand (j) sind die Matrixelemente in der Ortsdarstellung gegeben durch

$$\rho(\mathbf{r}(j+1), \mathbf{r}(j), \beta) = \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\beta \mathbf{H}} | \mathbf{r}(j) \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \psi_n(\mathbf{r}(j+1)) \psi_n^*(\mathbf{r}(j)) . \quad (103)$$

Die Eigenfunktionen erfüllen die an das betrachtete System gestellten Symmetrie- und Randbedingungen. Die letzte Summation zeigt deutlich die Wichtigkeit der mit den Energie-Eigenfunktionen gebildeten Wahrscheinlichkeitsdichte mit ihren Energie-Eigenwerten. Die Zustandssumme soll im Folgenden mit Hilfe der Trottergleichung [75] für selbstadjungierte Operatoren \mathbf{H} approximiert werden,

$$e^{-\beta \mathbf{H}} = \lim_{M \rightarrow \infty} (e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{H}})^M , \quad (104)$$

in diesem Falle

$$e^{-\beta(\mathbf{T}+\mathbf{V})} = \lim_{M \rightarrow \infty} (e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{T}} \circ e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{V}})^M . \quad (105)$$

Bei der Herleitung der Trottergleichung [75] sind keine Annahmen über die Symmetrieeigenschaften der Energie-Eigenfunktionen erforderlich. Die 1-Teilchen Zustandssumme kann dann, bei Vernachlässigung von Austauschwechselwirkung (Boltzmann Statistik), geschrieben werden als

$$Z \approx \int d\mathbf{r}(1) \cdots d\mathbf{r}(M) \prod_{j=1}^M \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{T}} | \mathbf{r}(j) \rangle \circ \langle \mathbf{r}(j) | e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{V}} | \mathbf{r}(j) \rangle , \quad (106)$$

mit $\mathbf{r}(M+1) = \mathbf{r}(1)$. In der Gleichung (105) wurde an der Stelle \circ der Identitätsoperator in der Ortsdarstellung eingefügt (Integration des dyadischen Produktes von Ket- und Bra-Vektoren über alle Zustände j), was auch durch die wiederholte Verwendung von \circ in Gleichung (106) angedeutet ist. In Gleichung (106) ist bereits berücksichtigt, daß der Produktoperator $e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{V}}$ in der Ortsdarstellung diagonal ist, somit in seiner Matrixdarstellung nur dessen Diagonalelemente einen Beitrag zur Integration liefern. Mit der Ortsdarstellung des in dem Produktoperator $e^{-\frac{\beta}{M} \mathbf{T}}$ enthaltenen Impulsoperators (Anhang A) ist die Zustandssumme

$$Z = \int d\mathbf{r}(1) \cdots d\mathbf{r}(M) \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}M} e^{-\sum_{j=1}^M \alpha |\mathbf{r}(j+1) - \mathbf{r}(j)|^2 - \frac{\beta}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}(j))} , \quad (107)$$

mit $\alpha = \frac{mM}{2\beta\hbar^2}$. Die Vorstellung von der Pfadintegral-Darstellung der Zustandssumme als Integration über alle klassischen Pfade, daß heißt hier, Simulierung der statistischen Quantenmechanik durch Integration über alle klassischen Pfade, rührt von dem folgenden Analogon her:

Die Summe im Exponenten des Integralkerns von Gleichung (107) kann durch die räumliche Variation $dr(j)$, beim Übergang in den folgenden Zustand, gedacht werden als ein Pfad von zusammengesetzten Segmenten. Die Länge eines Segmentes in Gleichung (107) ist $\epsilon = \frac{\beta \hbar^2}{M}$. Für kleine ϵ kann die Summe als Integral geschrieben werden,

$$\frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^M \epsilon \left(\frac{m}{2} \left(\frac{r(j+1) - r(j)}{\epsilon} \right)^2 - V(r_1(1), \dots, r_N(M)) \right) \approx \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau \left(\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{d\tau} \right)^2 - V(r) \right) \quad (108)$$

Den Integranden in Gleichung (108) erkennen wir als klassische Lagrangefunktion mit der abhängigen Variable τ wieder, das Integral ist die klassische Wirkung. Die Zustandssumme kann daher als Integration über alle klassischen Pfade gedacht werden, wobei die Matrixelemente des Dichteoperators mit der klassischen Wirkung gewichtet werden

$$Z = \int \mathcal{D}e^{-\frac{\beta}{\hbar} S_{cl}} \quad (109)$$

Um zu verdeutlichen wie die hier als quantenmechanisch betrachtete Zustandssumme (109) zu verstehen ist, geben wir auf das von Feynman eingeführte Pfadintegral für die Zustandssumme einer *reellen Zeit* Quantenmechanik zurück [76,77]

$$Z = \int \mathcal{D}e^{i S_{cl}} \quad (110)$$

Hier wird deutlich, daß die Trajektorien, die zu einem Pfadintegral beitragen, nicht als physikalische Pfade gedacht werden können, welche ein Teilchen im klassischen Sinne durchläuft. Der Faktor (Propagator) $e^{i S_{cl}}$ ist, bedingt durch den komplexen Exponenten, kein klassisches Wahrscheinlichkeitsmaß im Pfadraum, sondern kann nur als Übergangsamplitude verstanden werden. Die Vorstellung der Simulation der Quantenmechanik eines Systems durch gewichtete Summation über alle ($M \rightarrow \infty$) klassischen Pfade, hat mehr einen pädagogischen als einen physikalischen Hintergrund. Dieses wird auch durch den Umstand deutlich, daß es nicht möglich ist, einem unbeobachteten quantenmechanischem System eine definierte physikalische Eigenschaft zuzuordnen. Die Quantenfluktuation des Systems (oder die Simulierung der Quantenmechanik) findet ihren Weg, in dem Feynman-Kac Pfadintegral, über den imaginären Faktor.

Beim Übergang zur *imaginären Zeit*-Formulierung der Quantenmechanik (analytische Fortsetzung, Wick-Rotation) durch Einführung eines reell angenommenen Parameters β ($it \rightarrow \beta$), wird der Propagator zu einem (reellen) klassischen Wahrscheinlichkeitsmaß über dem Raum der β -parametrisierten Pfade. Die Pfade sind im Grenzfall $M \rightarrow \infty$ kontinuierlich, aber an keiner Stelle in \mathbb{R}^N differenzierbar. Die Quantenfluktuationen treten in dieser Formulierung nicht mehr explizit auf, sondern sind durch klassische stochastische Fluktuationen ersetzt. Auch hier hat die Vorstellung von gewichteten klassischen Pfaden nur einen pädagogischen Wert, da, obwohl nun mit einem reellen Maß gewichtet und im Grenzfall sogar überall kontinuierlich, ihnen im Phasenraum, wegen der fehlenden Differenzierbarkeit, kein fester Impuls zugeordnet werden kann, was natürlich eine Folge der grundlegenden Eigenschaft der Quantenmechanik ist.

Besonders deutlich ist dieser Zusammenhang auch bei der Betrachtung der folgenden Diffusions-Gleichung zu sehen:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \mu \frac{\partial^2 f}{\partial X^2} - \nu V(X) f \quad (111)$$

$V(X)$ soll kontinuierlich und nach unten beschränkt sein, μ ist positiv reell. Die Fundamentallösung dieser Gleichung [79] kann als Funktionalintegral über ein beschränktes Wiener-Maß geschrieben werden,

$$F(X, T) = \int \mathcal{D}x \exp \left(- \frac{1}{4\mu} \int_0^T \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt - \nu \int_0^T V(x) dt \right), \quad (112)$$

$$f(X, T) = \int F(X, T; X_0) f(X_0) dX_0, \quad (113)$$

wobei $f(X_0)$ sich auf eine Anfangsbedingung bezieht. Für $\mu = D$ und $\nu = 0$ erhalten wir in Gleichung (112) das Wiener-Wahrscheinlichkeitsmaß für die (stochastische) Brownsche Bewegung und in Gleichung (111) die entsprechende Diffusionsgleichung. Setzen wir $\mu = \frac{\hbar^2}{2m}$ und $\nu = \frac{1}{\hbar}$ erhalten wir in (111) die Schrödingergleichung für Teilchen der Masse m unter der Wirkung eines Potentials $V(x)$, und f ist die zugehörige Wellenfunktion. In dem (Pfadintegral) Funktional in (112) ist das Wiener-Maß komplex und wird zur Übergangsamplitude. Führen wir nun mit der Argumentation der Wick-Rotation zusätzlich den Parameter $\beta = iT$ (*imaginäre Zeit*) ein, erhalten wir in (111) die Bloch-Gleichung und in (112) wieder ein reelles Wiener-Maß, f wird zur Greensfunktion der Blochgleichung und $F(X, T)$ beschreibt einen

(quantenmechanischen) stochastischen Diffusionsprozeß. Die imaginäre Zeit-Quantenmechanik ist damit formal der Theorie klassischer stochastischer Prozesse (in reeller Zeit) ähnlich [80,81,82]. Ein anderer Zugang, der über eine bloße Ähnlichkeit hinaus geht, führt über die klassische Hamilton-Jacobi Beziehung und wird im Anhang B kurz erläutert.

Zur besseren Übersicht und Vorbereitung weiterer Rechnungen wird der kinetische Anteil der Wirkung in Gleichung (107) als Produkt geschrieben

$$Z = \int \prod_{j=1}^M d\mathbf{r}(j) \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}M} \left(\prod_{j=1}^M e^{-a|\mathbf{r}(j+1)-\mathbf{r}(j)|^2} \right) e^{-\frac{a}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}(j))} . \quad (114)$$

Die Zustandssumme für N unterscheidbare Teilchen (Boltzmann-Statistik) ist dann

$$Z = \int \prod_{j=1}^M \circ \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_{i(j)} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}M} \left(\prod_{j=1}^M \circ \prod_{i=1}^N e^{-a|\mathbf{r}_{i(j+1)}-\mathbf{r}_{i(j)}|^2} \right) e^{-\frac{a}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))} . \quad (115)$$

3.2 Pfadintegration für N Bosonen

Bei der Pfadintegration für N ununterscheidbare Teilchen sind die Energie-Eigenfunktionen in (103) zu symmetrisieren. In dem Produkt \circ in Gleichung (115) wirkt sich das als Summe über alle Teilchenpermutationen P_i bezüglich des Teilchens i aus

$$Z = \left(\frac{1}{N!} \right)^M \int \prod_{j=1}^M \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_{i(j)} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}M} \times \\ \left(\prod_{j=1}^M \circ \sum_P \prod_{i=1}^N e^{-a|\mathbf{r}_{P_i(j+1)}-\mathbf{r}_{i(j)}|^2} \right) \times e^{-\frac{a}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))} . \quad (116)$$

Die Summe über alle Teilchenpermutationen bezieht sich nur auf den kinetischen Anteil, da $V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))$ als symmetrisch unter Teilchenaustausch angenommen wird. Beachtet man weitere Symmetrien unter Teilchenaustausch kann (116) geschrieben werden als

$$Z = \left(\frac{1}{N!} \right) \sum_P \int \prod_{j=1}^M \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_{i(j)} W_B , \quad (117)$$

mit der Wichtungsfunktion

$$W_B = \left(\frac{a}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}M} \prod_{i=1}^N \circ \left(e^{-a|\mathbf{r}_i(1)-\mathbf{r}_{P_i(M)}|^2} \cdot \prod_{j=1}^{M-1} e^{-a|\mathbf{r}_i(j+1)-\mathbf{r}_i(j)|^2} \right) e^{-\frac{a}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))} . \quad (118)$$

Die Berechnung von thermodynamischen Mittelwerten mit Gleichung (117) erfordert gegenüber Gleichung (107) $MN!$ mehr Operationen. Die numerische Simulation von wechselwirkenden Bosonen bei endlicher Temperatur, scheint auf den ersten Blick durch den Faktor $N!$, die Anzahl der Permutationen, nur auf äußerst kleine Systeme beschränkt zu sein. Die Verwendung eines "important sampling" Verfahrens wie es in [83] für das perfekte Bosonen-Gas verwandt wurde, reduziert den Rechenaufwand erheblich. Eine Boltzmann-statistische Verteilung erhält man jedoch nur mit dem Metropolis-Algorithmus [84] als "important sampling", der im Folgenden für wechselwirkende Bosonen verwendet werden soll.

Aus einer gegebenen Startkonfiguration von N Teilchen mit einer Wechselwirkung $V(\mathbf{r})$ wird durch Zufallsverschiebung eines (oder mehrerer) Teilchen eine neue Konfiguration erzeugt. Eine derartige Verschiebung sollte so oft vorkommen, daß im Grenzfall einer großen Anzahl von erfolgreichen Verschiebungen, der verfügbare Raum von allen

Teilchen homogen ausgefüllt wird. Die neue Konfiguration wird entweder akzeptiert oder abgelehnt, je nach dem, wie sich die potentielle Energie, gegenüber der Konfiguration zuvor, verändert hat. Im Falle einer Ablehnung wird die alte Konfiguration wieder als Start einer neuen Zufallsverschiebung genommen. Eine Konfiguration wird akzeptiert, wenn die Änderung der potentiellen Energie $\Delta E < 0$ ist, oder wenn $e^{-\frac{\Delta E_{pot}}{kT}} > R$ ist, mit R einer auf dem Intervall $(0,1)$ homogen verteilten Zufallszahl. Auf diese Weise wird eine Markov-Kette von Konfigurationen erzeugt, in welcher die Wahrscheinlichkeit proportional $e^{-\frac{E_{pot}}{kT}}$ ist. Betrachten wir die Konfigurationen 1 und 2 mit $E_1 < E_2$. Beim Übergang $2 \rightarrow 1$ ist die Wahrscheinlichkeit der Akzeptanz 1; der Übergang $1 \rightarrow 2$ wird mit der Wahrscheinlichkeit $e^{-\frac{E_{pot,2} - E_{pot,1}}{kT}}$ akzeptiert. Im Gleichgewicht des Markov-Prozesses ist

$$P_2 \cdot 1 = P_1 \cdot e^{-\frac{E_{pot,2} - E_{pot,1}}{kT}}$$

oder

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{e^{-\frac{E_{pot,1}}{kT}}}{e^{-\frac{E_{pot,2}}{kT}}}$$

Jede Konfiguration kommt daher mit einer Wahrscheinlichkeit proportional ihrem Boltzmann-Faktor vor. Die akzeptierten Konfigurationen sind nun Boltzmann-verteilt.

Für die Akzeptanz einer zufälligen Konfiguration ist nur die Änderung der Wichtungsfunktion (118) relevant. Betrachten wir innerhalb einer Konfiguration $\left(\begin{smallmatrix} 1, \dots, N \\ P_1, \dots, P_N \end{smallmatrix} \right)$ den Austausch zweier Teilchen i und j , erhalten wir die Konfiguration $\left(\begin{smallmatrix} 1, \dots, i, \dots, j, \dots, N \\ P_1, \dots, P_i, \dots, P_j, \dots, P_N \end{smallmatrix} \right)$. Bei dieser (virtuellen) Bewegung ändert sich die Wichtungsfunktion um den Faktor

$$\gamma = \frac{e^{-\alpha [r_{P_j(1)} - r_i(M)]^2} \cdot e^{-\alpha [r_{P_i(1)} - r_j(M)]^2}}{e^{-\alpha [r_{P_i(j+1)} - r_i(j)]^2} \cdot e^{-\alpha [r_{P_j(1)} - r_j(M)]^2}} \quad (119)$$

Ist γ kleiner als eine auf dem Intervall $(0, 1)$ homogen verteilte Zufallszahl, wird die Konfiguration akzeptiert, andernfalls nur mit dem Gewicht $e^{-\gamma}$. Während eines Monte-Carlo-Schrittes sind $\frac{1}{2}N(N-1)$ Permutationen, MN virtuelle Übergänge (mikroskopische Bewegung) und N makroskopische Bewegungen durchzuführen. Die benötigte Rechenzeit geht damit, im Gegensatz zu (117), nur noch quadratisch mit der Teilchenzahl N .

3.3 Pfadintegration für N Fermionen

In diesem Fall müssen die Energie-Eigenfunktionen in (103) antisymmetrisiert werden. In dem Produkt \circ in Gleichung (115) wirkt sich das ebenfalls als Summe über alle Teilchen-Permutationen P_i aus, es ist jedoch zusätzlich auf die Reihenfolge der Permutation zu achten, was durch den Faktor $(-1)^P$ berücksichtigt wird,

$$Z = \left(\frac{1}{N!}\right)^M \int \prod_{j=1}^M \prod_{i=1}^N dr_i(j) \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}M} \times \\ \left(\prod_{j=1}^M \circ \sum_P (-1)^P \prod_{i=1}^N e^{-\alpha [r_{P_i(j+1)} - r_i(j)]^2} \right) e^{-\frac{\alpha}{M} \sum_{j=1}^M V(r_1(1), \dots, r_N(M))} \quad (120)$$

Der kinetische Anteil enthält nun die für Fermionen charakteristische Determinante. Bei einem M -geteilten Pfad sind demnach M Produkte von Determinanten zu berechnen. Als Wichtungsfunktion zur Berechnung von thermodynamischen Erwartungswerten erhalten wir

$$W_F = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}M} \left(\prod_{j=1}^M \circ \det[A(j+1, j)_{k,l}] \right) e^{-\frac{\alpha}{M} \sum_{j=1}^M V(r_1(1), \dots, r_N(M))} \quad (121)$$

Der Erwartungswert einer Observablen \mathcal{E} in einer MC-Simulation ist dann

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\sum_c^M \mathcal{E}(c) \text{sign}[|W_F(c)|]}{\sum_c^M \text{sign}[|W_F(c)|]} \quad (122)$$

Die Summation erstreckt sich über die durch MC-Simulation erzeugte Markov-Kette von M Konfigurationen. Es ist offensichtlich, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte, so wie sie hier durch Gleichung (103) eingegangen ist, negative Werte annehmen kann. Dieser unphysikalische Fall ist in Gleichung (122) nach [85] durch Einführung der Signum-Funktion umgangen. Gleichung (122) ist damit sowohl für Fermionen, als auch für Bosonen gültig.

Wie im Falle von Bosonen scheint es bei $M \cdot N!$ Operationen zunächst aussichtslos zu sein, thermodynamische Mittelwerte eines Vielteilchen-Systems zu berechnen. Der Metropolis-Algorithmus als "important sampling" und die Rechenregeln für Determinanten schaffen jedoch einen akzeptablen Ausweg. Die Determinante kann geschrieben werden als

$$\det(A) = \prod_i \lambda_i = e^{\ln \det(A)} = e^{\sum_i \ln \lambda_i} = e^{\text{Sp}(\ln A)}, \quad (123)$$

λ_i sind die Eigenwerte der Matrix A . Der Metropolis-Algorithmus ist nun so ausgelegt, daß eine Änderung der Konfiguration immer akzeptiert wird, falls die Änderung der Wirkung $\delta S < 0$ oder $e^{-\delta S} > R$ ist, mit R einer auf dem Intervall (0,1) homogen verteilten Zufallszahl. Die Zerlegung der Wirkung in einen kinetischen und einen potentiellen Anteil liefert

$$\det(A) \cdot e^{-S_V} = e^{\text{Sp}(\ln A) - S_V} = e^{-S}. \quad (124)$$

Die Änderung der Wirkung ist bei kleiner räumlicher Variation $\delta \mathbf{r}$ der Konfiguration gegeben durch

$$\delta S = -\delta S_V + \delta \text{Sp}(\ln A) = (-\nabla S_V + \nabla \text{Sp}(\ln A)) \delta \mathbf{r}, \quad (125)$$

beziehungsweise

$$\delta S = (-\nabla S_V + \text{Sp}(A^{-1} \nabla A)) \delta \mathbf{r}. \quad (126)$$

Die Berechnung der Wichtungsfunktion ist nun auf die Berechnung der Spur von M zu invertierende Matrizen reduziert, was nur noch $M N^3$ Operationen erfordert. Ab einer Teilchenzahl von $N = 6$ ist dieses Verfahren, bezüglich der Anzahl der Operationen, der direkten Berechnung der Determinante überlegen.

Bei der Einführung der Pfadintegration für Fermionen ist hier in Anlehnung an eine Arbeit von Takahashi und Masatoshi [83] nur auf eine Antisymmetrisierung bezüglich des räumlichen Teilchenindex geachtet. Es ist klar, daß dadurch ein Pauli-Prinzip und damit Fermi-Statistik simuliert wird, jedoch haben die simulierten Teilchen nur die intrinsische Eigenschaft Spin 0 (Pseudo-Fermionen) und sind, auch mit der im letzten Abschnitt von [83] vorgeschlagenen Modifizierung, keine echten Fermionen. Eine Erweiterung der Pfadintegralformulierung für ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen mit bekannter fester Spineinstellung soll im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

3.4 Pfadintegration für Spin- $\frac{1}{2}$ Fermionen

Implizit wird in Gleichung (103) davon ausgegangen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte der Bloch-Gleichung, beziehungsweise ihre Konstituenten, die Wellenfunktionen, der Schrödingergleichung genügen. In ihr ist jedoch nicht berücksichtigt, daß die beschriebenen Teilchen auch nichttriviale innere Freiheitsgrade haben können. Ebenso wirkt der angesetzte Hamilton in Gleichung (102), angewandt auf eine Wellenfunktion, in keiner Weise auf eine mögliche Spinvariable. Bei dem Potential $V(\mathbf{r})$ wurde davon ausgegangen, daß die Teilchen keine Spin-Wechselwirkung untereinander haben.

Die Wellenfunktion eines Systems mit Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$ kann dann als ein Produkt von einer nur spinabhängigen Funktion $\chi(\sigma)$ mit einer nur koordinatenabhängigen Funktion $\varphi(\mathbf{r})$ geschrieben werden [86]

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \chi(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (127)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$ muß antisymmetrisch sein, daß heißt, das Produkt der Funktionen $\chi(\sigma_1, \dots, \sigma_N) \cdot \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ muß bei der Vertauschung zweier Teilchen antisymmetrisch bleiben.

Wir betrachten nun den Austausch zweier beliebiger Teilchen i, j mit antiparallelem Spin (Gesamtspin 0). Da nur antisymmetrische Spinoren $\chi(\sigma_i, \sigma_j)$ einen Gesamtspin 0 haben, muß die zugehörige Ortsfunktion $\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, um eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion zu ermöglichen, symmetrisch sein. Haben die zwei betrachteten Teilchen parallelen Spin (Gesamtspin 1), gibt es nur einen symmetrischen Spinor $\chi(\sigma_i, \sigma_j)$ und $\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ muß antisymmetrisch sein.

In der numerischen Realisierung vereinfacht sich Gleichung (120) dahingehend, daß eine Antisymmetrisierung der Ortsfunktion nur vorgenommen werden muß für Teilchen mit gleicher Spineinstellung, der Determinantenterm wird daher in zwei Gruppen zerlegt (Spin $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ und Spin $\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$). Der Berücksichtigung von Teilchenpaaren mit antiparallelem Spin (antisymmetrische Spinoren) wird dadurch Genüge geleistet, daß diese auf Grund der daraus folgenden strengen symmetrischen Eigenschaft in der zugehörigen Ortsfunktion, wie Teilchen mit ganzzahligen Spin behandelt werden, also eine Symmetrisierung vorgenommen wird. Die Zustandssumme für ein System von Spin- $\frac{1}{2}$ Fermionen ohne Spinwechselwirkung kann dann geschrieben werden als

$$Z = \int \prod_{j=1}^M \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_{i(j)} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}M} \times \left(\frac{\sigma}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}M}$$

$$\left(\frac{1}{N_{\uparrow\uparrow}!} \right)^M \left(\prod_{j=1}^M \circ \det_{\uparrow\uparrow}[(A(j+1, j)_{k,i})] \right) e^{-\frac{\sigma}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))_{\uparrow\uparrow}} +$$

$$\left(\frac{1}{N_{\downarrow\downarrow}!} \right)^M \left(\prod_{j=1}^M \circ \det_{\downarrow\downarrow}[(A(j+1, j)_{s,i})] \right) e^{-\frac{\sigma}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))_{\downarrow\downarrow}} +$$

$$\frac{1}{N_{\uparrow\downarrow}!} \prod_{i=1}^N \left(e^{-\alpha[\mathbf{r}_i(1) - \mathbf{r}_{P_i(M)}]^2_{\uparrow\downarrow}} \cdot \prod_{j=1}^{m-1} e^{-\alpha[\mathbf{r}_i(j+1) - \mathbf{r}_i(j)]^2_{\uparrow\downarrow}} \right) e^{-\frac{\sigma}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M))_{\uparrow\downarrow}} \quad (128)$$

Die als Index mitgeführte Spineinstellung deutet an, daß sich die jeweilige Operation nur auf Teilchen der angegebenen Spineinstellung bezieht.

Es wird demnach bei einer zusätzlichen Spin- $\frac{1}{2}$ Variablen die antisymmetrische Eigenschaft der Spinorfunktion in die Symmetrisierung ihrer Ortsfunktion bei bekannter Spineinstellung absorbiert.

Die effiziente Nutzung des Metropolis-Algorithmus als "important sampling" Verfahren, führt bei der Berechnung von thermodynamischen Mittelwerten eines Spin- $\frac{1}{2}$ Systems in diesem Modell auf einen Rechenaufwand, der mit $M(N^2 + N^3)$ geht. Ein System bestehend aus relativ schweren Teilchen ($N \epsilon_N, A r_N, X \epsilon_N$), mit einem dementsprechenden geringeren Einfluß quantenmechanischer Fluktuationen ($M \leq 5$), ist mit diesem Verfahren, bezüglich der Anzahl der durchzuführenden Operationen, schon ab einer Teilchenzahl von $N = 6$, anderen Verfahren, die mit $N!$ gehen, überlegen. Systeme, bei denen die quantenmechanische Eigenschaft besonders sorgfältig ($M \approx 10^4$ (!)) behandelt werden muß (e^- , H_N , $(3,4)He_N$), haben ihren break-point schon ab einer Teilchenzahl von $N \approx 10$. Damit können nun auch Molekül-Cluster, unter Berücksichtigung von Austauschwechselwirkung in ihrer Struktur und chemischen Eigenschaft, effektiv untersucht werden. Es bieten sich hier die unter besonders empfindlichem Einfluß der Austauschwechselwirkung stehenden H_2O -Cluster an [87], insbesondere das $(H_2O)_{20,21}$, welches in großer Konzentration in Molekularstrahl-Experimenten [88] gefunden wurde. Die Berechnung kleinerer H_2O -Cluster ($N \leq 9$) kann mit bekannten ab initio [89,90] und Monte-Carlo-Rechnungen [92,93] verglichen werden.

Anhang A. Die Ortsdarstellung des Impulsoperators $e^{-\frac{\beta}{M}T}$

In Gleichung (106)

$$Z \approx \int d\mathbf{r}(1) \cdots d\mathbf{r}(M) \prod_{j=1}^M \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\frac{\beta}{M}T} | \mathbf{r}(j) \rangle \circ \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\frac{\beta}{M}V} | \mathbf{r}(j) \rangle ,$$

ist der Produkt-Operator für den potentiellen Anteil des Hamilton in der Ortsdarstellung diagonal und kann demnach mit den Ortseigenfunktionen (in der Energiedarstellung) vertauscht werden

$$e^{-\frac{\beta}{M}V} | \mathbf{r}(j) \rangle = | \mathbf{r}(j) \rangle e^{-\frac{\beta}{M}V} . \quad (129)$$

Orts- und Impulsraum sind duale Räume und durch Fourier-Transformation miteinander verbunden,

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{r}(j) \rangle = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}(j)} . \quad (130)$$

Mit dem 1-Operator im Impulsraum an Stelle des 1-Operators im Ortsraum in Gleichung (106), erhält man nun die Matrixelemente des Impulsoperators $e^{-\frac{\beta}{M}T}$ im Ortsraum,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\frac{\beta}{M}T} | \mathbf{r}(j) \rangle &= \\ \int d\mathbf{p} \langle \mathbf{r}(j+1) | e^{-\frac{\beta}{M}T} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}(j) \rangle &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d\mathbf{p} e^{-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2mM}} e^{i\mathbf{p}(\mathbf{r}_{P_i(j+1)} - \mathbf{r}_i(j))} . \end{aligned} \quad (131)$$

Der letzte Term in Gleichung (131) ist ein Gauß-Integral und kann explizit gelöst werden,

$$\int d\mathbf{y} e^{-a\mathbf{y}^2 + b\mathbf{y}} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{b^2}{4a}} . \quad (132)$$

Die Matrixelemente des Dichte-Operators sind dann

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}(j+1), \mathbf{r}(j), \beta) &= \lim_{M \rightarrow \infty} \int \prod_{i=1}^M d\mathbf{r}_i \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}M} \times \\ \exp \left(- \sum_{j=1}^M [\mathbf{r}_{P_i(j+1)} - \mathbf{r}_i(j)]^2 - \frac{\beta}{M} \sum_{j=1}^M V(\mathbf{r}_1(1), \dots, \mathbf{r}_N(M)) \right) . \end{aligned} \quad (133)$$

Anhang B. Weitere Analogie statistischer Bewegung mit quantenmechanischen Fluktuationen

Die angeführte Analogie geht auf eine Äquivalenz von der Hamilton-Jacobi-Gleichung mit der Schrödinger-Gleichung zurück [91]. Die Gleichungen sind definiert durch

$$\partial_t S + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V = 0 \quad (134)$$

$$-i\hbar\partial_t\psi = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\partial_{rr} - V\right)\psi. \quad (135)$$

Für die Wellenfunktion ψ wird mit der reellen Wirkung S und der reellen Amplitudenfunktion ϕ der Ansatz

$$\psi = \phi e^{\frac{i}{\hbar}S} \quad (136)$$

gemacht. Die benötigten Ableitungen sind

$$\begin{aligned} \nabla\psi &= [\nabla\ln(\phi) + \frac{i}{\hbar}\nabla S]\psi \\ \Delta\psi &= [\Delta(\ln(\phi)) + \frac{i}{\hbar}\Delta S + (\nabla\ln(\phi)\frac{i}{\hbar}\nabla S)^2]\psi \\ \partial_t\psi &= (\partial_t\ln(\phi) + \frac{i}{\hbar}\partial_t S)\psi \end{aligned} \quad (137)$$

Eingesetzt in die Schrödingergleichung und nach Real- und Imaginärteil getrennt, ergibt

$$\partial_t S + \frac{1}{2m}(\nabla S)^2 + V - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\Delta\phi}{\phi} = 0 \quad (138)$$

$$\Delta S + \frac{2}{\phi}\nabla S\nabla\phi + \frac{2m}{\phi}\partial_t\phi = 0, \quad (139)$$

wobei wir in Gleichung (138) die Hamilton-Jacobi Gleichung mit einem zusätzlichen Potential, im allgemeinen Quantenpotential genannt, wiedererkennen. Die komplexe Schrödinger-Gleichung (135) ist damit zwei gekoppelten reellen Gleichungen für die Wellenfunktion und die Amplitudenfunktion äquivalent. Gleichung (138) unterstützt die Interpretation quantenmechanischer Fluktuationen als Bewegung eines Brownschen Teilchens, hier in einem zusätzlichen Quantenpotential. Die Ursache des Quantenpotentials ist die Amplitudenänderung während der Bewegung, zu deren Berechnung wieder die Schrödingergleichung benötigt wird.

4 Die Simulation der Quantenmechanik von thermischen Edelgas-Clustern

4.1 Die Simulation der Quantenmechanik von thermischen He_n und Ar_n Clustern

Die Simulation der Quantenmechanik wurde mittels der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode [58,45] durchgeführt. Neben dem Einfluß der Quantenmechanik bei dem strukturellen Phasenübergang von Ar_6 bei 8K und bei dem gewöhnlichen Phasenübergang von Ar_{13} bei 35K (siehe [45]), wurde auch der Einfluß der Quantenmechanik auf die Stabilität von neutralen 4He_n Clustern untersucht. Die Abbildung (15) zeigt die mit den LJ-Parametern $\sigma = 2.556 \text{ \AA}$ und $\epsilon/k = 10.22K$ berechneten Bindungsenergien von ${}^4He_{3-13}$ bei einer Temperatur von 3.2 Kelvin. Die klassisch berechneten Bindungsenergien zeigen magische Zahlen bei 4He_8 und ${}^4He_{11}$, sie finden keine Entsprechung in den von Stephens und King [27] gemessenen Massenspektren. Die mit der gewöhnlichen Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode [45] berechneten Bindungsenergien liefern mit der Pfadintegration mit $M = 257$ Zeitschritten (optimierter Wert) die magischen Zahlen 7 und 11. Die Verschiebung zu anderen relativen Bindungsenergien auf Grund der Quantenmechanik war bei den Ar_n , wegen der geringen Nullpunktsenergie (10% der Paar-Bindungsenergie), nicht zu beobachten. Die erhöhte Stabilität von 4He_7 und die relativen Stabilitäten bis 4He_9 entsprechen dem Massenspektrum in [27].

Es ist noch zu prüfen, ob die im Experiment zum Nachweis der Cluster nachträglich vorgenommene Ionisation, sich wie im Fall von Ar_n^+ im Polarisations-Modell, auf die Stabilität und Struktur der größeren Cluster auswirkt und eine Entsprechung in der besonderen Stabilität von ${}^4He_{10}$ hervorruft. Weiterhin ist mit der vorgestellten Methode der Pfadintegration für Fermionen noch zu untersuchen, ob die im Experiment gefundenen unterschiedlichen magischen Zahlen der größeren ($n > 14$) 3He und 4He Cluster auf die Austauschwechselwirkung zurückzuführen ist.

Die Simulation der Quantenmechanik von neutralen Ar_n ist Gegenstand einer laufenden Dissertation [94]. Es kann jedoch mit den Ergebnissen aus [45,58] und den hier vorgestellten Rechnungen vorläufig zusammenfassend gesagt werden, daß sich die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode bei der Simulierung der Quantenmechanik von neutralen thermischen Ar_n Clustern bewährt hat, es bleibt jedoch noch zu prüfen, ob eine klassische Berechnung der Vibrationsmoden, wegen der kleinen Nullpunktsenergie von Argon, ähnliche Ergebnisse liefert. Die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode erwies sich bei der Simulierung der Quantenmechanik von neutralen He_n Clustern als erfolgreich und begründet. Die Näherung der Quantenmechanik durch eine endliche Anzahl von Zeitschritten M bewährte sich bei beiden untersuchten Cluster-Sorten. Die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode ist damit bei der Simulierung von thermischen Clustern vielen quantenmechanischen Methoden überlegen. Die Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode für Fermionen scheint mit den bisher gewonnen Erfahrungen eine attraktive Ergänzung des Konzepts der Pfadintegration zu sein und ist Gegenstand einer laufenden Untersuchung [95].

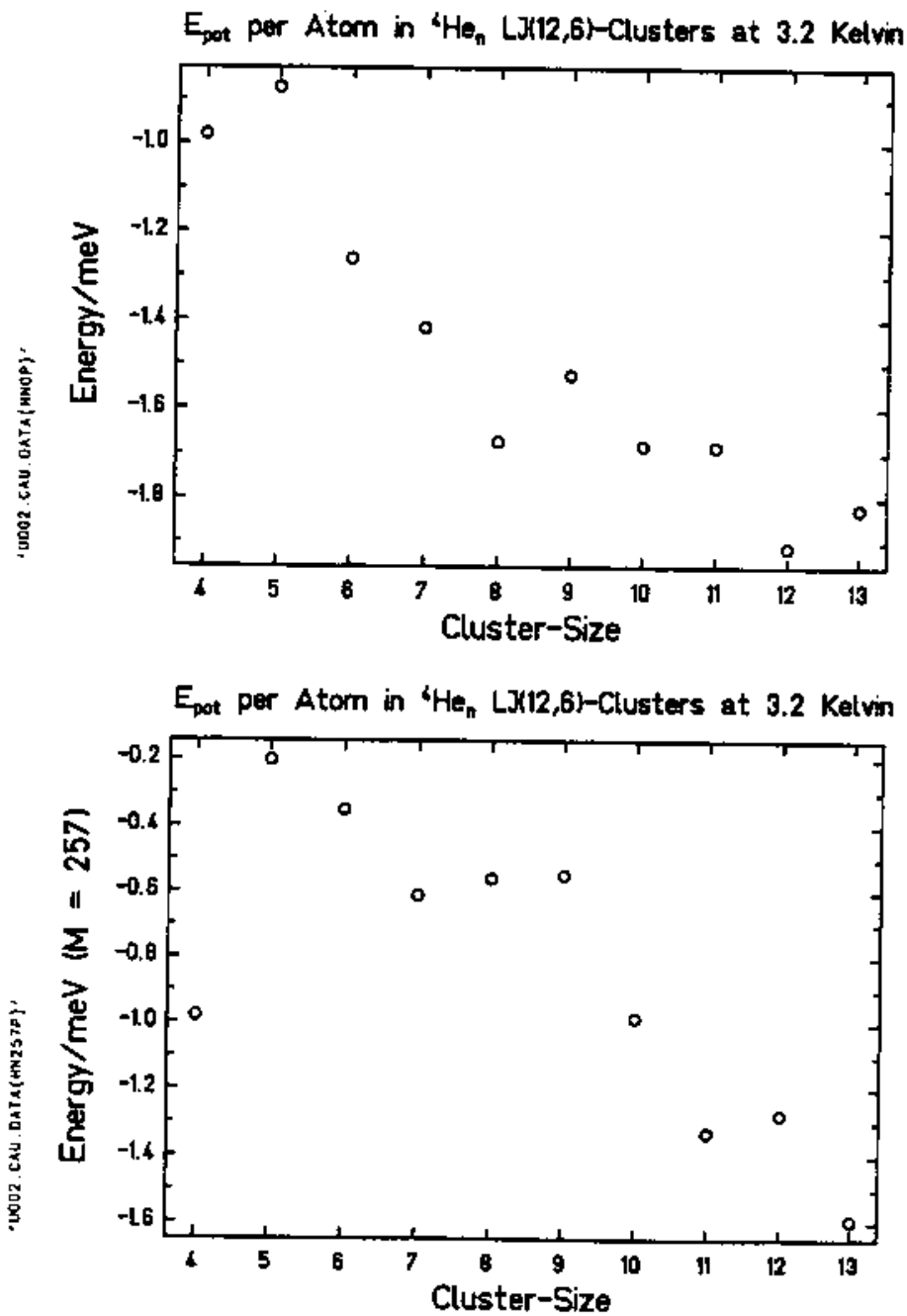


Abb. 15: Bindungsenergien klassisch (oben) und quantenmechanisch (unten) simulierter ${}^4\text{He}_{4-13}$ Cluster bei 3.2 Kelvin.

Zusammenfassung

Mit der selbstkonsistenten Berechnung der Dipol-Dipol-Dispersionswechselwirkung, beziehungsweise der von ihr verursachten Polarisierung, verbinden sich mikroskopische und makroskopische Eigenschaften der Materie. Die Edelgas-Cluster erwiesen sich in diesem Konzept durch die Van der Waals Wechselwirkung ihrer Atome und bei kleinen, und dadurch ohne weitere Näherung vollständig berechenbaren Clustergrößen, als ideale Untersuchungsobjekte. Die Cluster selbst befinden sich ebenfalls in dem Bereich des Übergangs von mikroskopischer (Atome) zur makroskopischer (Festkörper) Materie, so daß der Einfluß der halbklassischen selbstkonsistenten Berechnung der atomaren Polarisierbarkeit, bzw. der über das Cluster gemittelten Größe, die effektive atomare Polarisierbarkeit, sich hier besonders bemerkbar machen sollte.

In der Tat zeigte sich mit einer instantan angenommenen Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei den Argon-Clustern fest vorgegebener, jedoch relaxierter, Geometrie eine Korrektur in der effektiven Polarisierbarkeit, und damit auch der totalen Bindungsenergie von bis zu 20%. Wird das dipolare Vielkörperproblem in vollständiger Störungsentwicklung (all order many-body dipole-dipole interaction) in die Simulation von geladenen thermischen Clustern mit einbezogen, verringert sich die Korrektur der totalen Bindungsenergie im Polarisations-Modell auf einen verschwindend kleinen Anteil von 0.1%. Dieses konnte jedoch nur auf Kosten größerer Umstrukturierungen innerhalb des Clusters geschehen, welche als drastische Folge das Auftreten anderer magischer Zahlen hatte. Hierdurch wurde deutlich, daß der sich energetisch auswirkende Anteil einer Observablen nicht immer ein Maß für ihre Relevanz ist, insbesondere nicht für die Auswirkung auf andere Observablen (relative Bindungsenergie, globale Struktur, Geometrie) des betrachteten Ensembles.

Im Vergleich mit dem Dimer-Modell, bei dem sich die Dispersion mit einem Beitrag von 1% totaler Bindungsenergie bemerkbar machte, konnte mit diesen Rechnungen ein wichtiger Beitrag zur Klärung der Interpretation experimenteller Massenspektren neutral geborener und anschließend ionisierten Argon-Cluster geleistet werden. Die experimentellen Massenspektren neutral geborener und anschließend ionisierten Argon-Cluster geben, den untersuchten Modellen nach, für $A_{r_n} > 10$ die Spektren (Bindungsenergien) von zu Dimer-Bildung neigenden Clustern wieder. Die experimentellen Massenspektren geladen geborener Argon-Cluster entsprechen den Bindungsenergien der hier simulierten Argon Clustern bei 20K mit der Konzentration der Ladung auf nur einem Atom (Polarisationsmodell).

Alle hier durchgeführten Berechnungen der effektiven Polarisierbarkeit setzten eine instantane Wechselwirkung unter den Polarisierbarkeiten voraus. Bei den untersuchten kleinen Clustern ist dieses wohl keine zu grobe Näherung, bei Clustern mit einem mittleren quadratischen Durchmesser von mehr als 10^4 \AA^2 sind jedoch Retardierungseffekte zu berücksichtigen.

Nach der gewonnenen Erfahrung mit der effektiven Polarisierbarkeit im Polarisations-Modell und ihrem erheblichen Einfluß auf die Struktur, Geometrie und relative Bindungsenergie (Sublimationsenergie), scheint es erforderlich, den Einfluß weiterer Feldgradienten (Quadrupolmomente) zu untersuchen.

Das Konzept der selbstkonsistenten Berechnung der effektiven Polarisierbarkeit erwies sich in dem modifizierten Onsager-Modell auch bei der Berechnung von Bulk-Eigenschaften der Edelgase als erfolgreich. Es konnte eindeutig das Verschwinden der Clausius-Mossotti Katastrophe durch die Vielkörperwechselwirkung nachgewiesen werden. Weiterhin zeigte sich bei den in diesem Modell berechneten Dielektrizitätskonstanten, daß Terme höherer Cluster-Entwicklung und Störungsentwicklung nicht zu vernachlässigen sind.

In einer Erweiterung des modifizierten Onsager-Modells ist es mit dem Konzept der effektiven Polarisierbarkeit möglich, die spektroskopischen Eigenschaften einer aus definierten Clustergrößen zusammengesetzten Cluster-Bulk-Materie zu untersuchen.

Die Simulation der Quantenmechanik mit der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode erwies sich besonders bei den Helium-Clustern und den kleineren Argon-Clustern als erfolgreich. Bei den kleinen

Argon-Clustern wirkte sich die Simulation der Quantenmechanik im wesentlichen nur auf die Stabilität bestimmter Geometrien aus. Bei den Helium-Clustern wirkte sich der Einfluß der Quantenmechanik erwartungsgemäß sehr eindrucksvoll aus. Die relativen Bindungsenergien und die Cluster-Struktur änderte sich gegenüber ihren klassischen Exemplaren erheblich. Die experimentellen Massenspektren fanden in den Bindungsenergien bis ${}^4\text{He}_9$ eine Entsprechung. Die weitere Untersuchung unter Einbezug einer bosonischen bzw. (bei ${}^3\text{He}_n$) fermionischen Statistik mit Hilfe der Pfadintegration für Bosonen/Fermionen wird zeigen, ob die magischen Zahlen bei den Helium-Isotopen ein Effekt quantenmechanischer Statistik sind.

Literatur

- [1] H.B. Callen, T. Welton, *Phys. Rev.* **83**, 34 (1951).
- [2] J. Mayer, M.Meyer, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York (1940).
- [3] J. Meyer, *J. Chem. Phys.* **18**, 1426 (1950).
- [4] H. Watanabe in: *The Physics and Fabrication of Microdevices*, p. 158, eds. M.Kelly, C. Weisbusch, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [5] H. Watanabe, T. Inoshita in: *Optoelectronics: Devices and Technologies 1*, p.33, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [6] N. Hamada in: *Microclusters*, p. 180, eds: S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi, Springer Series in Material Science 4, Microclusters, Springer-Verlag, New York (1987).
- [7] T. Inoshita, H. Watanabe in: *Microclusters*, p. 281, eds: S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi, Springer Series in Material Science 4, Microclusters, Springer-Verlag, New York (1987).
- [8] V. Novotny, P.P. Meincke, J.H. Watson, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 901 (1972).
- [9] D.M. Lindsay, F. Mayer, W. Harbich, *Z. Phys. D* **12**, 15 (1989).
- [10] *Proceedings of the International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters*, J. Phys. (Paris) Colloque C2 **38**, (1977).
- [11] *Proceedings of the 2. International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters*, Lausanne, 1980, *Surface Science* **106** (1981).
- [12] *Proceedings of Bunsengesellschaft Discussion Meeting on Experiments on Clusters*, Königstein, 1983, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984).
- [13] *Proceedings of the 3. International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters*, Berlin, 1985, *Surface Science* **156** (1985).
- [14] *Metal Clusters, Proceedings of an International Symposium*, Heidelberg, 1986, eds.: F. Träger, G. zu Putlitz, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [15] *Proceedings of the 1st International Workshop on the Physics of Small Systems, PDMS and Clusters*, Island of Wangerooge, 1986, *Lecture Notes in Physics* **269**, eds.: E.R. Hilf, F. Kammer, K. Wien, Springer-Verlag Berlin (1987).
- [16] *Proceedings of the 4. International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters*, Aix-En-Provence, 1988, *Z. Phys. D* **12** (1989).
- [17] D.F. Torgersen, R.P. Sekowronski, R.D. MacFarlane, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **60**, 616 (1974).
- [18] E.W. Becker, K. Bier, W. Henkes, *Z. Phys.* **146**, 333 (1956).
- [19] J.A. Armstrong, G.D. Stein, *J. Chem. Phys.* **58**,1999 (1973).
- [20] J.Farges, B. Raoult, G.Torchet, *J. Chem. Phys.* **58**, 3454 (1973).
- [21] Eine theoretische Behandlung und weitere Literatur zu diesem Thema ist in R. Böndgen, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1985), zu finden.
- [22] A. Yokozeki, G.D. Stein, *J. Appl. Phys.* **49**, 2224 (1978).
- [23] T.A. Milne, F.T. Greene, *J. Chem. Phys.* **47**, 4095 (1967).
- [24] O.Echt, K.Sattler, E.Recknagel, *Phys. Lett.* **47**, 1121, (1981).
- [25] D.Dreyfuss, H.Wachmann, *J. Chem. Phys.* **76**, 2031 (1981).
- [26] A.Ding, J.Hesslich, *Chem. Phys. Lett.* **94**, 54 (1983).
- [27] P.W. Stephens, J.G. King, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1538 (1983).
- [28] I.A. Harris, R.S. Kidwell, J.A. Northby, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2390 (1984).
- [29] W.Miehle, O.Echt, G.Kandler, T.Leisner, R.Recknagel, *Z. Phys. D* **12**, 273 (1989).

- [30] O.Echt, private Mitteilung (1989).
- [31] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, *Phys. Rev.* **31**, 2539 (1985).
- [32] G.D. Stein, *The Physics Teacher* **11**, 503 (1979).
- [33] J. Jortner, D.Scharf, U.Landman, in : *Elemental and Molecular Clusters*, p. 148, eds: G. Benedek, T.F. Martin, G.Pacchioni, Springer Series in Material Science 6, Springer-Verlag, New York (1988).
- [34] H.P. Baltes, E.R. Hilf, *Spectra of Finite Systems*, Wissenschaftlicher Buchverlag, Heidelberg 1978.
- [35] H.P. Baltes, E.R. Hilf, *Sol. State Comm.* **12**, 369 (1973).
- [36] D. Langbein, *Theory of Van der Waals Attraction*, Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag, New York (1974).
- [37] B. Linder, D. Hoernschemeyer, *J. Chem. Phys.* **40**, 622 (1964).
- [38] E.M. Mortensen, *J. Chem. Phys. (Lett.)* **49**, 3732 (1968).
- [39] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Publ. Co., New York (1973).
- [40] J. Mahanty, B.W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic Press, New York (1977).
- [41] J.Schulte, submitted to *Z. Phys. D*.
- [42] W.Werfelmeir, *Z. Phys.*, **107**, 332 (1937).
- [43] M.R.Hoare, P.Pal, *Nature Phys.Sci* **230** (5), (1971);
J. of Chrystal Growth **17**, 77 (1972);
Adv. Chem. Phys **40**, 49, (1979).
- [44] M.L. Klein, J.A. Venables, *Rare Gas Solids*, Academic Press, London (1976).
- [45] G.Franke, J.Schulte, *Z. Phys. D* **12**, 65 (1989).
- [46] G.Franke, J.Schulte, *4. International Conference on Small Particles and Inorganic Clusters*, Aix-En-Provence, July (1988).
- [47] W.J. Meath, R.A. Aziz, *Mol. Phys.* **52**, 225 (1984).
- [48] A.Lucas, *Physica* **35**, 353, (1967).
- [49] A.Hüller, *Z. Phys.* **241**, 340, (1971).
- [50] D.Felderhoff, *J. Stat. Phys.* **28**, 135 (1982).
- [51] M. Goepfert-Mayer, *Phys. Rev.* **74**, 235 (1948).
- [52] M. Goepfert-Mayer, *Phys. Rev.* **75**, 1969 (1949).
- [53] E.E.Polymeropoulos, J.Brickmann, L.Jansen, R.Block, *Phys. Rev. A* **30**, 1593 (1984).
- [54] E.E.Polymeropoulos, J.Brickmann, L.Jansen, R.Block, *Phys. Rev. A* **31**, 3585 (1985).
- [55] E.E.Polymeropoulos, J.Brickmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 1191 (1983).
- [56] C.L.Briant, J.J.Burton, *Phys. Stat. Sol. (b)* **85**, 303, (1979).
- [57] A.L. Makay, *Acta Cryst.* **15**, 916 (1962).
- [58] G.Franke in: E.R.Hilf, F.Kammer, K.Wien (Ed): *PDMS and Clusters*, Lecture Notes in Physics **269**, Springer-Verlag, Heidelberg 1987.
G.Franke, E.R.Hilf, L.Polley, *Z. Phys. D* **9**, 343 (1989).
- [59] R.D. Eppers, J. Kaelberer, *J. Chem Phys.* **66**, 5112 (1977).
- [60] J.Schulte, H.Schröder, Universität Konstanz (1987), unveröffentlicht.
- [61] J.Farges, F. de Feraudy, G.Torchet, *J. Chem. Phys* **78** (8), 5067 (1983).
- [62] H.U. Böhmer, S.D. Peyerimhoff, *Z. Phys. D* **11**, 239, (1989).

- [63] C. Bréchnignac, M. Broyer, Ph. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 174 (1985).
- [64] J.Schulte, *On the Adiabatic Ionization of Ar_n Clusters*, in Vorbereitung.
- [65] G.J. Martyna, B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* **90**, 3744 (1989).
- [66] F. Kohler, *The Liquid State, Monographs in Modern Physics*, Verlag Chemie, Weinheim (1972).
- [67] W.J. Meath, R.A. Aziz, *Mol. Phys.* **52**, 225 (1984).
- [68] J.A. Barker, *Mol. Phys.* **57**, 755 (1988).
- [69] B.H. Wells, S. Wilson, *Mol. Phys.* **55**, 199 (1985).
- [70] P.D. Dacre, *Mol. Phys.* **36**, 541 (1978).
- [71] D.F. Heller, R.A.Harris, M.Gelbert, *J. Chem. Phys.* **62**, 1947 (1975).
- [72] J.Schulte, *International Colloquium on Crystal Structure, Microstructure and Properties of Minerals and Ceramic Materials*, March 6-8, Bochum (1989), Preprint CO-PHYS-TH-89-03 March 1989, Universität Oldenburg.
- [73] J.G. Gay, B.J. Berne, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 194 (1982).
- [74] J. Schulte, *The Simulation of the Quantum Mechanics of Thermal Noble-Gas Clusters and The Path-Integral Monte-Carlo Method for Fermions*, Vortrag, Niels Bohr Institut Kopenhagen (Oktober 1989).
- [75] L.S. Schulman, *Techniques and Application of Pathintegration*, Wileys and Sons Inc., New York (1981).
- [76] R.P.Feynman, *Rev. Mod. Phys.* **20**, 367 (1948).
- [77] R.P.Feynman, A.R.Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, Mc Graw Hill, New York (1965).
- [78] N.Wiener, *Nonlinear Problems in Random Theory*, Cambridge MIT (1958).
- [79] M.Kac, *Probability and Related Topics in Physical Science*, Interscience, New York (1960).
- [80] M.Roncadelli, *Il Nouvo Cimento* **11D** (1), 73 (1989).
- [81] G.Rossi, K.Yoshida, *Il Nouvo Cimento* **11D** (1), 101 (1989).
- [82] P.Moretti, L.Cianchi, *Il Nouvo Cimento* **11D** (1), 229 (1989).
- [83] M.Takahashi, M.Masatoshi, *J. Phys. Soc. Japan* **53**(3), 963 (1984).
- [84] N.Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N.Rosenbluth, A.H. Teller, E.Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [85] H.De Raedt, A.Langendijk, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 77 (1981).
- [86] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik III*, Akademie Verlag, Berlin (1974).
- [87] J.Schulte in: *Wasser und Information 1*, Hrsg.: P.C. Endler, Verlag Haug, Heidelberg (1989).
- [88] N.L.Alexandrov et al., X. International Symposium on Molecular Beams, Cannes (1985).
- [89] C.N.R.Rao in: *Water, A Comprehensive Treatise Vol. 1*, ed. F.Franks, Plenum Press, London (1972).
- [90] W.A.P.Luck, *Structure of Water and Aqueous Solutions*, Verlag Chemie, Weinheim (1974).
- [91] E.Schmutzer, *Grundlagen der Theoretischen Physik II*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim (1980).
- [92] J.K. Lee, J.A. Barker, F.F. Abraham, *J. Chem. Phys.* **58**, 3116 (1973).
- [93] M.R. Meuzik, F.F. Abraham, D.E. Schriebl, G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* **64**, 481 (1970).
- [94] G. Franke, laufende Dissertation, Universität Oldenburg (1989).
- [95] J.Schulte, *The Simulation of the Quantum Mechanics of Thermal ³He_n and ⁴He_n Clusters*, in Vorbereitung.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei H. Schröder für die Einführung in dieses Thema und bei Eberhard R. Hilf für die Betreuung der Arbeit und für viele fördernde Aktivitäten bedanken. Mein besonderer Dank gilt Gert Franke für die fruchtbare Zusammenarbeit bei der Simulierung der Quantenmechanik von Edelgas-Clustern mit Hilfe der Pfadintegration. Für wertvolle Anregungen in Bezug auf Helium-Cluster und in Bezug auf die Störungsentwicklung innerhalb der Clusterentwicklung bin ich außerdem Karl Sattler und Estera Blaisten-Barojas zu Dank verpflichtet. Für die zahlreichen Diskussionen im Zusammenhang mit der Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode für Fermionen möchte ich mich bei Eduardo Mendel bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt bedanken, welche mit dem exzellenten Service ihres Rechenzentrums bei der Implementierung (Realisierung) der Simulationsrechnungen und der Erstellung der Grafiken sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat. Für das Lesen des Manuskripts möchte ich mich bei B. Bestenbostel bedanken.

Wissenschaftlicher Bildungsweg

Name: Jürgen Schulte
Geboren: 8. November 1958
Geburtsort: Kamen (NRW)
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

- 1965 - 1969 Friederich-Ebert Grundschule in Kamen.
1969 - 1977 Mathematisch-Naturwissenschaftliches Gymnasium zu Kamen.

Studium

- 1977 - 1981 Grundstudium der Physik an der Technischen Hochschule Darmstadt und Erwerb des Vordiploms.
1971 - 1985 Hauptstudium, Hauptpraktikum, Diplomarbeit und Abschlußprüfung an der Technischen Hochschule Darmstadt.

Berufstätigkeit

- 1985 - 1986 Wissenschaftliche Hilfskraft (Lernzentrum) im Fachbereich Physik der Universität Oldenburg.
1986 - 1987 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG) im Fachbereich Physik (Theoretische Physik) der Universität Konstanz.
1987 - 1989 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG) im Fachbereich Physik (Theoretische Physik) der Universität Oldenburg.