

Quanten-Molekular-Dynamik von Coulomb-Systemen

Diplomarbeit

vorgelegt von
Burkhard Militzer



angefertigt am
Institut für Physik
der
Humboldt-Universität zu Berlin

1996

Betreuer: Prof. Dr. W. Ebeling

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Quanten-Molekular-Dynamik	5
2.1	Einführung	5
2.2	Herleitung der Bewegungsgleichungen	5
2.3	Erhaltungsgrößen	7
3	Ansätze für die Wellenfunktion	8
3.1	Gaußsche Wellenpakete	8
3.2	Wasserstoffähnliche Wellenpakete	13
3.3	Superpositionsansatz	17
4	Vielteilchensysteme	26
4.1	Bewegungsgleichungen	26
4.2	Die Breite der Wellenpakete	28
4.3	Numerische Realisierung	31
4.4	Mean-Field-Ansatz	33
4.5	Antisymmetrisierung der Wellenpakete	38
4.6	Beschreibung von H ₂ -Molekülen	39
5	Thermodynamische Eigenschaften des Vielteilchensystems	45
5.1	Plasmaparameter	45
5.2	Wellenpakete mit variabler Breite	46
5.3	Wellenpakete mit fixierter Breite	50
6	Simulationen im chemischen Bild	52
6.1	Beschreibung des Verfahrens	52
6.2	Theorie des idealen Plasmas	53
6.3	Ergebnisse dieser Simulationen	55
6.4	Ionisations- und Rekombinationsprozesse	59
7	Zusammenfassung	63

1. Einleitung

Die Beschreibung von wechselwirkenden Vielteilchensystemen ist das zentrale Anliegen der statistischen Physik. Als besonders kompliziert erweist sich die Behandlung dichter Coulomb-Systeme, wegen der langreichweitigen Wechselwirkungen und des quantenmechanischen Charakters. Eine vollständige, analytische Theorie für solche Systeme gibt es bisher nicht. Deshalb wird versucht, die physikalischen Eigenschaften aus mikroskopischen Simulationen abzuleiten.

Zur Simulation dieser Systemen kann die Quanten-Molekular-Dynamik (QMD) [1, 2] verwendet werden. Sie stellt eine Erweiterung der klassischen Molekular-Dynamik [3] dar. Dabei treten Wellenpakete an die Stelle klassischer Teilchen. Ihre Dynamik wird durch aus der Quantenmechanik hergeleitete Bewegungsgleichungen beschrieben. So wird es möglich, Quanteneigenschaften wie Bindungszustände, Austauscheffekte und Korrelationen zu berücksichtigen.

Die QMD ist in der Kernphysik [1, 4, 5] zur Beschreibung von Streuprozessen entwickelt worden. Die Verwendung von Gaußschen Wellenpaketen zur Approximation der Wellenfunktionen und die ersten Simulationen dieser Art gehen auf Heller [4] zurück. Durch die Einführung eines zeitabhängigen Variationsprinzips zur Herleitung der Dynamik der Wellenpakete wurde die Methode wesentlich verallgemeinert [1, 6, 7]. So wurde es möglich, den antisymmetrischen Charakter der Wellenfunktion in den Simulationen zu berücksichtigen [1, 2, 8].

Ziel dieser Arbeit ist es, dieses bewährte Verfahren in der Plasmaphysik anzuwenden. Die ersten Arbeiten dazu stammen von Klakow et al. [9, 10, 11]. Ein Wasserstoff-Plasma ist das einfachste aller Plasmen. Die Eigenschaften dieses Systems sind bereits sehr komplex. Bei tiefen Temperaturen liegt Wasserstoff in molekularer Form vor. Mit zunehmender Temperatur brechen die Molekülbindung auf und gleichzeitig setzt die Ionisation der Atome ein. In einem schmalen Temperaturbereich liegen Moleküle, Atome, Ionen und freie Elektronen vor. Wird die Temperatur weiter erhöht, verschwinden die Moleküle völlig und immer mehr Atome werden ionisiert. Eine einheitliche Beschreibung dieser Vorgänge ist bis jetzt nicht gelungen. Ziel ist es, das Wasserstoff-Plasma mit einer konsistenten Theorie im gesamten Temperaturbereich zu beschreiben. Die QMD ist ein erfolgversprechender Ansatz dazu.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert. Im Kapitel 2 wird die Methode der Molekulardynamik von Wellenpaketen eingeführt. Ausgehend von einem zeitabhängigen Variationsprinzip werden die Bewegungsgleichungen eines Wellenpakets in allgemeiner Form abgeleitet und Erhaltungssätze diskutiert.

Im Kapitel 3 sind drei verschiedene Ansätze für die Wellenfunktionen dargestellt. Die traditionelle Form der QMD basiert auf Gaußschen Wellenpaketen. Diesem Zugang werden zwei neue Wellenpakete gegenübergestellt. Der eine ist aus dem Wasserstoff-Grundzustand abgeleitet, der andere stellt eine Superposition dar. Die Bewegungsgleichungen werden hergeleitet und ihre Eigenschaften diskutiert. Die Streuung eines einzelnen Wellenpakets an einem Ionen wird beschrieben. Darüberhinaus werden in diesem Kapitel die Berücksichtigung der Antisymmetrie der Wellenfunktion und Ansätze zur Beschreibung von Molekülen vorgestellt.

Kern der Arbeit ist die Simulation von Vielteilchensystemen mit Coulomb-Wechselwirkung. Darauf wird im Kapitel 4 eingegangen. Die Simulationsverfahren werden im Detail erläutert. Die thermodynamischen Eigenschaften des simulierten Systems werden im Kapitel 5 diskutiert und mit Vorhersagen von Modellen der Plasmaphysik verglichen. So werden Schwächen der Methode aufgezeigt und Verbesserungen vorgeschlagen. Das Modell wurde daraufhin modifiziert und das neue Verfahren wird im Kapitel 6 vorgestellt. Schließlich wird ein dynamisches Modell zur Bestimmung von Ionisationszeiten vorgestellt.

2. Quanten-Molekular-Dynamik

2.1 Einführung

Die Quanten-Molekular-Dynamik (QMD) ist ein Verfahren zur Simulation von Vielteilchensystemen mit Quanteneigenschaften. Weitere etablierte Methoden sind Pfadintegralrechnungen [12], Quanten-Monte-Carlo-Verfahren [13] und das Car-Parrinello-Verfahren [14]. In der QMD werden die Teilchen wie in der klassischen Physik durch Trajektorien beschrieben. Es werden Bewegungsgleichungen abgeleitet, die anschließend mit einem geeigneten Integrationsprogramm numerisch integriert werden. So wird es möglich, den zeitlichen Verlauf eines Systems zu beschreiben und dynamische Größen zu bestimmen. Das macht den Vorteil der QMD gegenüber den anderen eingangs erwähnten Verfahren aus.

Im Unterschied zur klassischen Molekular-Dynamik werden die Bewegungsgleichungen aus der Quantenmechanik abgeleitet. Das führt zu veränderten und häufig zu sehr viel komplizierteren Bewegungsgleichungen. Bei der Beschreibung von Vielteilchensystemen können daher wegen des hohen Rechenaufwands oft nur einfache Ansätze realisiert werden. Ein sehr effektives Verfahren stammt von Heller [4] und beruht auf Gaußschen Wellenpaketen (GWP). Diese sind bisher in den meisten QMD-Simulationen verwendet worden.

Zur Herleitung der Bewegungsgleichungen wurde von Reinhard et al. [6] ein zeitabhängiges Variationsprinzip vorgeschlagen. Das wurde von Feldmeier et al. [1] aufgegriffen, verallgemeinert und sehr detailliert untersucht. Die folgenden allgemeinen Herleitungen der Bewegungsgleichungen sind diesen Arbeiten entnommen.

2.2 Herleitung der Bewegungsgleichungen

Das hier verwendete Modell der QMD basiert auf einem Ansatz für die Elektronwellenfunktionen. Die Wellenfunktionen $\Psi(q_\nu(t))$ hängen von zeitabhängigen Parametern q_ν ab. Sie bestimmen die Freiheitsgrade und die Wellenfunktion kann nur noch solche Elemente des Hilbertraums annehmen, die durch die $q_\nu(t)$ parametrisiert werden. Der Hilbertraum wird durch diese Approximation auf eine Untermannigfaltigkeit endlicher Dimension eingeschränkt. Das führt dazu, daß die Schrödinger-Gleichung nur noch nähe-

rungsweise erfüllt werden kann. Die Grundlage für die approximative Beschreibung ist das quantenmechanische Variationsprinzip

$$\delta \int dt L = 0 \quad , \quad L(q_\nu(t), \dot{q}_\nu(t)) := \langle \Psi(q_\nu(t)) | i\partial_t - \hat{H} | \Psi(q_\nu(t)) \rangle \quad (2.1)$$

in den Einheiten $\hbar=4\pi\epsilon_0=1$, aus dem die Bewegungsgleichungen der Parameter q_ν abgeleitet werden. Es fordert, daß die Abweichung von der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung minimal wird. Die Lagrange-Funktion

$$L(q_\nu(t), \dot{q}_\nu(t)) = L_0(q_\nu(t), \dot{q}_\nu(t)) - H(q_\nu(t)) \quad (2.2)$$

setzt sich aus den folgenden zwei Anteilen zusammen:

$$L_0(q_\nu(t), \dot{q}_\nu(t)) = i \left\langle \Psi(q_\nu(t)) \left| \frac{d}{dt} \right| \Psi(q_\nu(t)) \right\rangle \quad (2.3)$$

$$= \sum_\nu i \left\langle \Psi(q_\nu(t)) \left| \frac{\partial}{\partial q_\nu} \right| \Psi(q_\nu(t)) \right\rangle \dot{q}_\nu$$

$$H(q_\nu(t)) = \langle \Psi(q_\nu(t)) | \hat{H} | \Psi(q_\nu(t)) \rangle \quad (2.4)$$

Daraus ergeben sich die Beziehungen:

$$\frac{\partial H}{\partial \dot{q}_\nu} = 0 \quad , \quad L_0 = \sum_\mu \frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\mu} \dot{q}_\mu \quad , \quad \frac{\partial}{\partial \dot{q}_\mu} \left(\frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\nu} \right) = 0. \quad (2.5)$$

Ausgehend von den Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\nu} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_\nu} = 0 \quad (2.6)$$

können unter Berücksichtigung von (2.5) die Bewegungsgleichungen für die Parameter q_μ (2.9) abgeleitet werden.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\nu} \right) = \frac{\partial L_0}{\partial q_\nu} - \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_\nu} = \frac{\partial}{\partial q_\nu} \left(\sum_\mu \frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\mu} \dot{q}_\mu \right) - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\nu} \right) \quad (2.8)$$

$$= \sum_\mu \left(\frac{\partial}{\partial q_\nu} \frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\mu} \right) \dot{q}_\mu - \sum_\mu \frac{\partial}{\partial q_\mu} \left(\frac{\partial L_0}{\partial \dot{q}_\nu} \right) \dot{q}_\mu$$

$$= \sum_\mu \left(\frac{\partial^2 L_0}{\partial q_\nu \partial \dot{q}_\mu} - \frac{\partial^2 L_0}{\partial q_\mu \partial \dot{q}_\nu} \right) \dot{q}_\mu$$

$$=: \sum_\mu A_{\nu\mu} \dot{q}_\mu$$

$$\dot{q}_\mu = \sum_\nu A_{\nu\mu}^{-1} \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \quad (2.9)$$

Für eine analytische Herleitung der Bewegungsgleichungen ist dieser Weg unter Verwendung der Lagrange-Funktion sehr rationell. Bei komplexen Ansätzen für die Wellenfunktion ist oft nur noch eine numerische Bestimmung von $A_{\nu\mu}$ sinnvoll, da die entstehenden Ausdrücke sehr kompliziert sind. Dann sollte die explizite Gleichung

$$A_{\nu\mu} = 2\text{Im} \left\langle \frac{\partial}{\partial q_\mu} \Psi(q_\mu(t)) \left| \frac{\partial}{\partial q_\nu} \Psi(q_\nu(t)) \right. \right\rangle \quad (2.10)$$

benutzt werden. Sie ergibt sich durch Einsetzen von (2.4) in (2.9). Bei geeigneter Wahl der Wellenfunktion ergibt sich für die Matrix die symplektische Form

$$A_{\nu\mu}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die Parameter können in Paare kanonischer Variablen geordnet werden und als Bewegungsgleichungen ergeben sich Hamiltonsche Gleichungen. Das wird anhand von zwei Beispielen in den Abschnitten 3.1 und 3.2 gezeigt.

2.3 Erhaltungsgrößen

Erhaltungsgrößen spielen in der Physik eine wichtige Rolle. Aus dem Ehrenfestschen Theorem folgt, daß zu jeder Symmetrietransformation, die ein System invariant läßt, eine Erhaltungsgröße gehört. In die Quantenmechanik wird ein Observable dann erhalten, wenn der zugehörige Operator mit dem Hamiltonoperator vertauscht. Die Dynamik von Wellenpaketen stellt eine Näherung der quantenmechanischen Lösung dar. Das folgende Theorem von Feldmeier et al. [2] gibt an, unter welchen Bedingungen eine Größe auch durch die Wellenpaketdynamik erhalten wird:

Ist \hat{G} ein hermitescher Generator einer unitären Transformation

$$\hat{U} = \exp(i\varepsilon\hat{G}). \quad (2.12)$$

\hat{U} bildet die Menge der parametrisierten Wellenfunktionen $M = \{|\Psi(q_\nu)\rangle\}$ auf sich selbst ab:

$$\forall |\Psi(q_\nu)\rangle \in M \quad \text{gilt} \quad \hat{U} |\Psi(q_\nu)\rangle = |\Psi(q'_\nu)\rangle \in M \quad (2.13)$$

dann folgt für den Erwartungswert $G = \langle \Psi(q_\nu) | \hat{G} | \Psi(q_\nu) \rangle$:

$$\frac{d}{dt} G = \left\langle \Psi(q_\nu) \left| i \left[\hat{H}, \hat{G} \right]_- \right| \Psi(q_\nu) \right\rangle. \quad (2.14)$$

Daraus folgt, G ist ein Erhaltungsgröße, wenn $[\hat{H}, \hat{G}]_- = 0$ und (2.13) gelten. Die erste Bedingung ist in der Quantenmechanik hinreichend. Die zweite wird in der Wellenpaketdynamik zusätzlich gestellt. Sie kann so interpretiert werden, daß eine Erhaltungsgröße der Quantenmechanik nur dann erhalten wird, wenn die aus der Wellenpaketdynamik resultierenden Einschränkungen des Hilbertraums dies ermöglichen.

3. Ansätze für die Wellenfunktion

3.1 Gaußsche Wellenpakete

In den meisten Simulationen der QMD [4, 10, 2, 15, 16, 1, 11, 9, 8] werden Gaußsche Wellenpakete (GWP) verwendet. GWP sind exakte Lösung der potentialfreien Schrödinger Gleichung. In Systemen mit Wechselwirkungen stellen sie eine Approximation der quantenmechanischen Lösung dar. Im folgenden werden die Bewegungsgleichungen der Gaußsche Wellenpakete (3.1) aus dem Variationsprinzip (2.1) wie Kapitel 2 hergeleitet.

$$\Psi_G(\vec{x}) = \left(\frac{3}{4\pi\beta}\right)^{3/4} \exp\left\{-\left(\frac{3}{4\beta} - ip_\beta\right)(\vec{x} - \vec{r})^2 + i\vec{p}(\vec{x} - \vec{r})\right\} \quad (3.1)$$

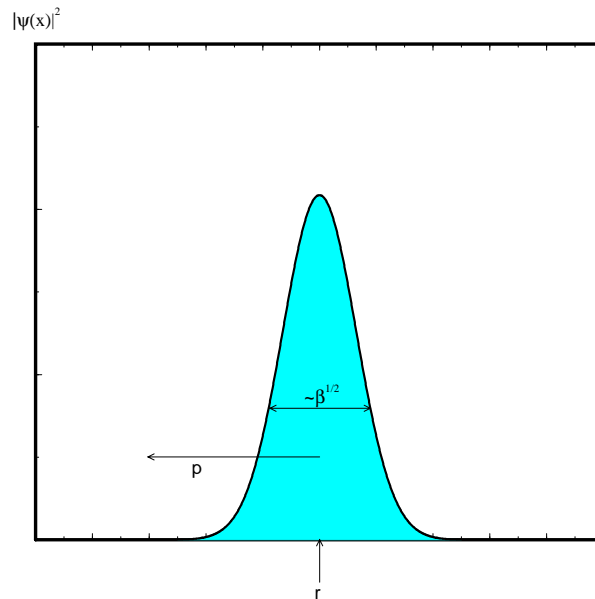


Abbildung 3.1: Ein Gaußsches Wellenpaket am Ort \vec{r} mit dem Impuls \vec{p} und der Breite $\beta^{1/2}$

Ein klassisches Teilchen im dreidimensionalen Raum hat drei Freiheitsgrade und der

Phasenraum wird durch drei Ort- und drei Impulskoordinaten parametrisiert. In diesem Wellenpaketansatz kommt noch ein weiterer Freiheitsgrad, die Breite des Paketes β , hinzu. Durch β und den dazugehörigen kanonischen Impuls p_β wird der Phasenraum um zwei Dimensionen erweitert. Daraus ergeben sich die folgenden acht Variationsparameter:

- \vec{r} - der Ort des Wellenpakets (3 Parameter),
- \vec{p} - der Impuls des Paketes (3 Parameter),
- β - der Parameter für die Breite und
- p_β - der zu β gehörige kanonische Impuls.

Der Vorfaktor in (3.1) gewährleistet die Normierung der Wellenfunktion. Der erste Term im Exponenten bestimmt die Form des Wellenpakets (Abb. 3.1) und der zweite Term beschreibt die Bewegung des Paketes. Die Bezeichnung der Parameter folgt aus dem Erwartungswert des jeweiligen quantenmechanischen Operators:

$$\vec{r} = \langle \Psi_G | \hat{x} | \Psi_G \rangle \quad , \quad \vec{p} = \langle \Psi_G | \hat{p} | \Psi_G \rangle \quad , \quad \beta = \langle \Psi_G | (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle)^2 | \Psi_G \rangle \quad (3.2)$$

Daraus ergibt sich die Unschärfe im Ortsraum $\sqrt{\beta}$ und die im Impulsraum $\frac{1}{\sqrt{\beta}}$. Das Produkt aus beiden ist gleich $\hbar = 1$ und die Heisenbergsche Unschärferelation ist für beliebige Breiten erfüllt.

Die Lagrangefunktion entsprechend (2.2) für diesen Ansatz lautet:

$$L_G = \vec{p} \cdot \dot{\vec{r}} + p_\beta \dot{\beta} - H_G \quad , \quad H_G = \langle \Psi_G | \hat{H} | \Psi_G \rangle \quad (3.3)$$

Aus den Euler-Lagrange-Gleichungen (2.6) folgen kanonischen Bewegungsgleichungen:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H_G}{\partial r_i} \quad \quad \dot{r}_i = \frac{\partial H_G}{\partial p_i} \quad (3.4)$$

$$\dot{p}_\beta = -\frac{\partial H_G}{\partial \beta} \quad \quad \dot{\beta} = \frac{\partial H_G}{\partial p_\beta} \quad (3.5)$$

Die Matrix $A_{\nu\mu}$ hat die symplektische Form (2.11) und die Gesamtenergie ist eine Erhaltungsgröße. Im Vergleich mit später diskutierten Ansätzen sind diese Bewegungsgleichungen sehr einfach und deshalb wurden bisher hauptsächlich GWP zur QMD verwendet.

Freie Wellenpakete: Für ein freies Teilchen im Vakuum besteht die Hamiltonfunktion nur aus der kinetischen Energie:

$$H_G = \left\langle \Psi_G \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \Psi_G \right\rangle = -\frac{1}{2m} \langle \Psi_G | \Delta | \Psi_G \rangle = \frac{1}{2m} \left(4p_\beta^2 \beta + \frac{9}{4\beta} + \vec{p}^2 \right) \quad (3.6)$$

3. Ansätze für die Wellenfunktion

Zur kinetischen Energie klassischer Teilchen $\frac{\vec{p}^2}{2m}$ kommen noch zwei weitere Beträge hinzu. Sie resultieren aus der Form des Wellenpakets werden deshalb als Krümmungsenergie E_C bezeichnet. Die Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{p}} = \vec{0} \quad , \quad \dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m} \quad , \quad \dot{\beta} = \frac{4\beta p_\beta}{m} \quad , \quad \dot{p}_\beta = \frac{9}{8m\beta^2} - \frac{2p_\beta^2}{m} \quad (3.7)$$

geben die geradlinige Bewegung im Vakuum bei gleichzeitigem Zerfließen des Wellenpakets wieder. β wächst quadratisch mit der Zeit und wie aus der Quantenmechanik bekannt ist, nimmt die Ortsunschärfe des Wellenpakets mit der Zeit zu. Darauf wird im Abschnitt 4.2 detailliert eingegangen.

Elektron-Proton-Wechselwirkung: Es wird ein 2-Teilchen-System aus einem Elektron und einem Proton, das im Koordinatenursprung fixiert ist, betrachtet ($e^2 := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$):

$$H_G = \left\langle \Psi_G \left| \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{x}|} \right| \Psi_G \right\rangle = \frac{1}{2m} \left(4p_\beta^2\beta + \frac{9}{4\beta} + \vec{p}^2 \right) - \frac{e^2}{|\vec{r}|} \operatorname{erf} \left\{ |\vec{r}| \sqrt{\frac{3}{2\beta}} \right\} \quad (3.8)$$

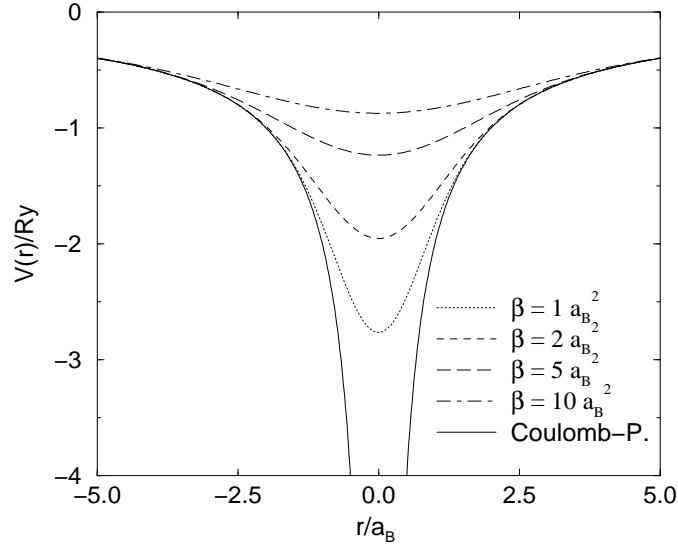


Abbildung 3.2: Potential der Elektron-Proton-Wechselwirkung: Das Coulomb-Potential wird wegen der Ortsunschärfe des Wellenpakets bei kleinen Abständen modifiziert. Je größer die Breite um so schwächer ist die Wechselwirkung. Im Grenzfall kleiner Breiten $\beta \rightarrow 0$ ergibt sich das Coulomb-Potential.

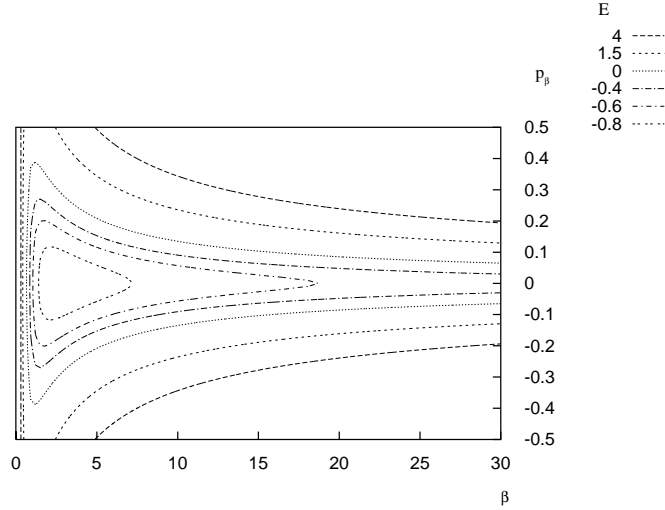


Abbildung 3.3: Konturlinien der Energie eines Gaußschen Wellenpakets als Funktion von β und p_β bei $\vec{r} = \vec{r}_{Proton}$ und $\vec{p} = \vec{0}$ (β in Einheiten von a_B , p_β in a_B^{-1} und E in Ry)

In diesem System gilt Drehimpulserhaltung, denn bei jeder Symmetrietransformation der Drehgruppe $SO(3)$ eines beliebigen GWP entsteht wieder ein GWP. Außerdem vertauschen die Generatoren der Drehgruppe $\hat{L}_1, \hat{L}_2, \hat{L}_3$ mit dem Hamiltonoperator. Wie in Abschnitt 2.3 erläutert wurde, sind damit die Voraussetzungen für Drehimpulserhaltung erfüllt.

Das Coulomb-Potential wird wegen der Ortsunschärfe des Wellenpakets bei kleinen Abständen modifiziert (Abbildung 3.2). Anstelle der Singularität bei $r \rightarrow 0$ tritt ein Potentialtopf mit der endlichen Tiefe $e^2 \sqrt{\frac{3}{\pi\beta}}$. Je kleiner β und damit die Breite des Paketes wird, um so tiefer wird der Potentialtopf am Ion. Die Bewegung in diesem Potentialtopf ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Da die Energie $H_G < 0$ ist, bewegt sich das Paket um das Ion und es ergibt sich ein gebundener Zustand. Ein klassisches Teilchen würde sich in diesem Potential auf Ellipsenbahnen bewegen. Da die Breite des Paketes aber oszilliert, verschiebt sich die Ellipsenbahn langsam und es entsteht die dargestellte quasiperiodische Bewegung um den Kern. Die Gesamtenergie H_G beschränkt die Bewegung sowohl im Ortsraum als auch im β - p_β -Raum. Es wird periodisch Energie zwischen der Bewegung im Ortsraum und der Breiten-Dynamik ausgetauscht. Die Energie der Breiten-Dynamik wird maximal, wenn die "Trajektorie" im β - p_β -Raum die äußere Grenze erreicht. An der inneren Schranke ist sie minimal.

Bei GWP mit Energien $H_G > 0$ handelt es sich um freie Elektronen. Sie werden am Potential des Ions gestreut. Dieser Prozeß ist in Abbildung 3.5 für verschiedene Stoßparameter dargestellt.

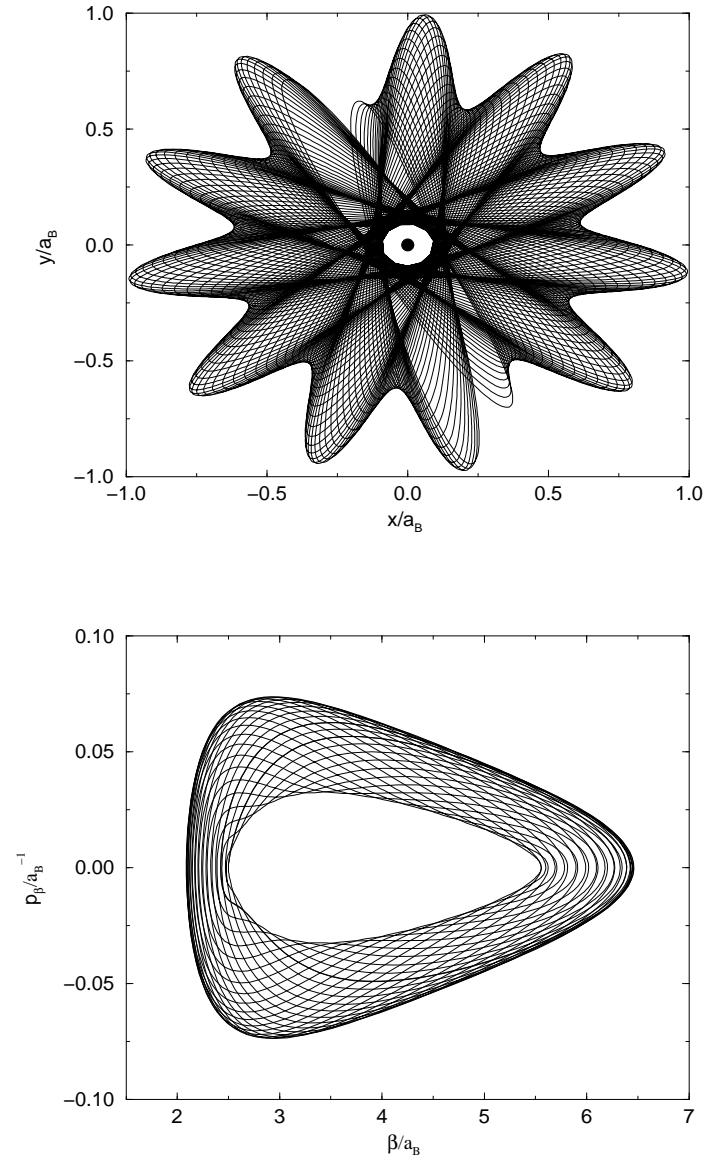


Abbildung 3.4: Ein Gaußsches Wellenpaket befindet sich in einem gebundenen Zustand an einem Proton (\bullet) mit der Energie $H_G < 0$. Im oberen Bild ist Trajektorie im Ortsraum und im unteren die “Bewegung” im β - p_β -Raum dargestellt. Es handelt sich um einen Ausschnitt aus einer quasi-periodischen Bewegung und nicht um einen stationären Orbit.

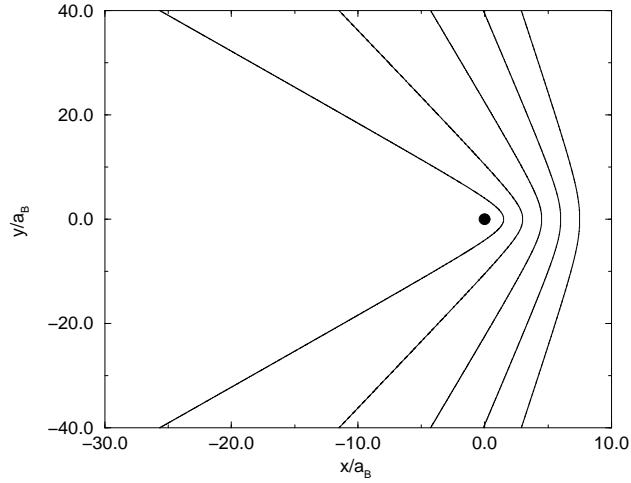


Abbildung 3.5: Trajektorien von 5 Gaußschen Wellenpaketen bei **Streuung** am Proton (●)

Für die folgenden Parameter ergibt sich ein stabiler Grundzustand am Proton:

$$\vec{r} = \vec{0} \quad , \quad \vec{p} = \vec{0} \quad , \quad \beta = \frac{27\pi}{32} a_B^2 \quad , \quad p_\beta = 0 \quad (3.9)$$

Dieser Zustand ist ein Fixpunkt der Dynamik des Systems. Er ergibt sich auch aus dem Ritzschen Variationsverfahren. Die Energie dieses Zustandes beträgt 11.5 eV und weicht damit deutlich vom tatsächlichen Wert 13.6 eV ab. Die Ursache ist, daß ein GWP den 1s-Grundzustand nur näherungsweise wiedergeben kann. Dieses Problem wird mit dem nun folgenden Ansatz gelöst.

3.2 Wasserstoffähnliche Wellenpakete

Durch einen anderen Ansatz für die Wellenfunktion ist es möglich die exakte Wasserstoffgrundzustandsenergie von 13.6 eV zu erreichen. Der 1s-Zustand muß dazu Element der Menge der parametrisierten Wellenfunktionen sein. Eine Möglichkeit ist der Ansatz

$$\Psi_H(\vec{x}) = \left(\frac{3}{2\rho}\right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{3}{2\rho} + ip_\rho \right) |\vec{x} - \vec{r}| + i\vec{p}(\vec{x} - \vec{r}) \right\} , \quad (3.10)$$

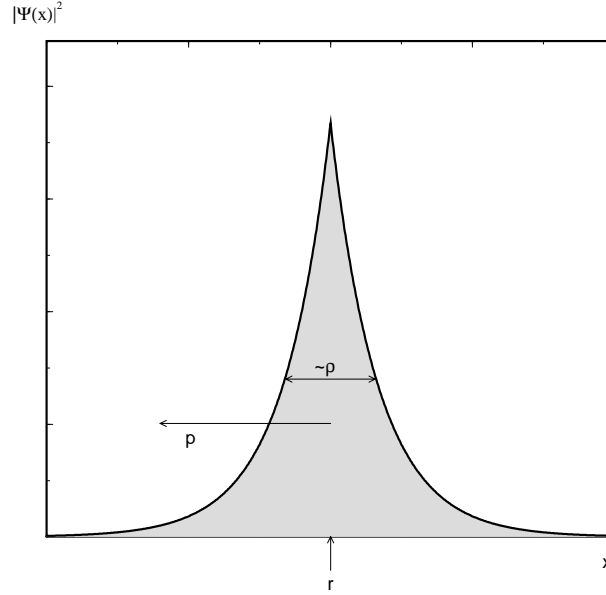


Abbildung 3.6: Ein wasserstoffähnliches Wellenpaket

der als wasserstoffähnliches Wellenpaket (WWP) bezeichnet werden soll. Er wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und stellt eine Alternative zu den GWP dar.

Die Variationsparameter sind:

- \vec{r} - der Ort der Paketes,
- \vec{p} - der Impuls des Paketes,
- ρ - der Parameter für die Breite und
- p_ρ - der dazugehörige Impuls

Die Lagrange-Funktionen L_H entsprechend (2.2) lautet:

$$L_H = \vec{p} \cdot \dot{\vec{r}} + p_\rho \dot{\rho} - H_H \quad , \quad H_H = \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle \quad (3.11)$$

Dieser Ansatzes führt ebenfalls auf Hamiltonsche Bewegungsgleichungen:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H_H}{\partial r_i} \quad \quad \dot{r}_i = \frac{\partial H_H}{\partial p_i} \quad (3.12)$$

$$\dot{p}_\rho = -\frac{\partial H_H}{\partial \rho} \quad \quad \dot{\rho} = \frac{\partial H_H}{\partial p_\rho} \quad (3.13)$$

Diese Wellenfunktion ist am Punkt \vec{r} stetig aber nicht differenzierbar. Das ist nur dann physikalisch sinnvoll, wenn das Potential dort singularär ist und sich an dieser Stelle ein Ion befindet. In der Umgebung der Singularität kann aus der Schrödinger-Gleichung eine

3. Ansätze für die Wellenfunktion

Bedingung für die Ableitung der Wellenfunktion abgeleitet werden. Sie wird in [17] als “Cusp”-Bedingung bezeichnet. Wenn sich das WWP genau am Proton befindet, ist sie erfüllt. Entfernt sich das WWP aber vom Ion, wird sie verletzt, denn eine Spitze in der Wellenfunktion ist dann nicht sinnvoll. Wird ein WWP als Anfangsbedingung für die Wellenfunktion vorgegeben, tritt bei der exakten Lösung der potentialfreien Schrödinger-Gleichung ein Glättung der Spitze ein. Bei der Dynamik der WWP bleibt die Spitze aber wegen des Ansatzes erhalten. Deshalb sind die WWP keine exakte Lösungen der freien Schrödinger-Gleichung. Trotz dieser Unzulänglichkeit kann mit diesen Wellenpaketen wie mit den GWP simuliert werden. Die Eigenschaften beider Pakete sind sehr ähnlich. Beide zerfließen im Vakuum. Das Coulomb-Potential wird bei kleinen Abständen modifiziert. Der Parameter ρ bestimmt die Stärke der Wechselwirkung in Analogie zu β bei den GWP. Die Hamilton-Funktion für ein System aus einem Proton und einem Elektron lautet:

$$H_H = \frac{1}{2m} \left(p_\rho^2 + \frac{9}{4\rho^2} + \vec{p}^2 \right) - \frac{e^2}{|\vec{r}|} \left[1 - \exp \left\{ -3 \frac{|\vec{r}|}{\rho} \right\} \left(\frac{3|\vec{r}|}{2\rho} + 1 \right) \right] \quad (3.14)$$

Man findet wiederum Streuzustände mit $H_H > 0$ (Abbildung 3.7) und gebundene Zustände mit $H_H < 0$ (Abbildung 3.8). Der stabile Grundzustand mit einer Energie 13.6 eV ergibt sich für die Parameter:

$$\vec{r} = \vec{0} \quad , \quad \vec{p} = \vec{0} \quad , \quad \rho = \frac{3}{2} a_B \quad , \quad p_\rho = 0. \quad (3.15)$$

Die Verwendung dieses Ansatzes ist sinnvoll, wenn die exakte Grundzustandsenergie

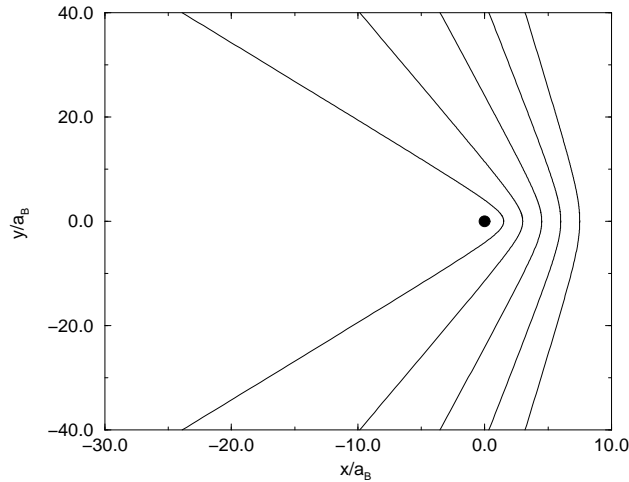


Abbildung 3.7: Trajektorien von 5 wasserstoffähnlichen Wellenpaketen bei **Streuung** am Proton (●)

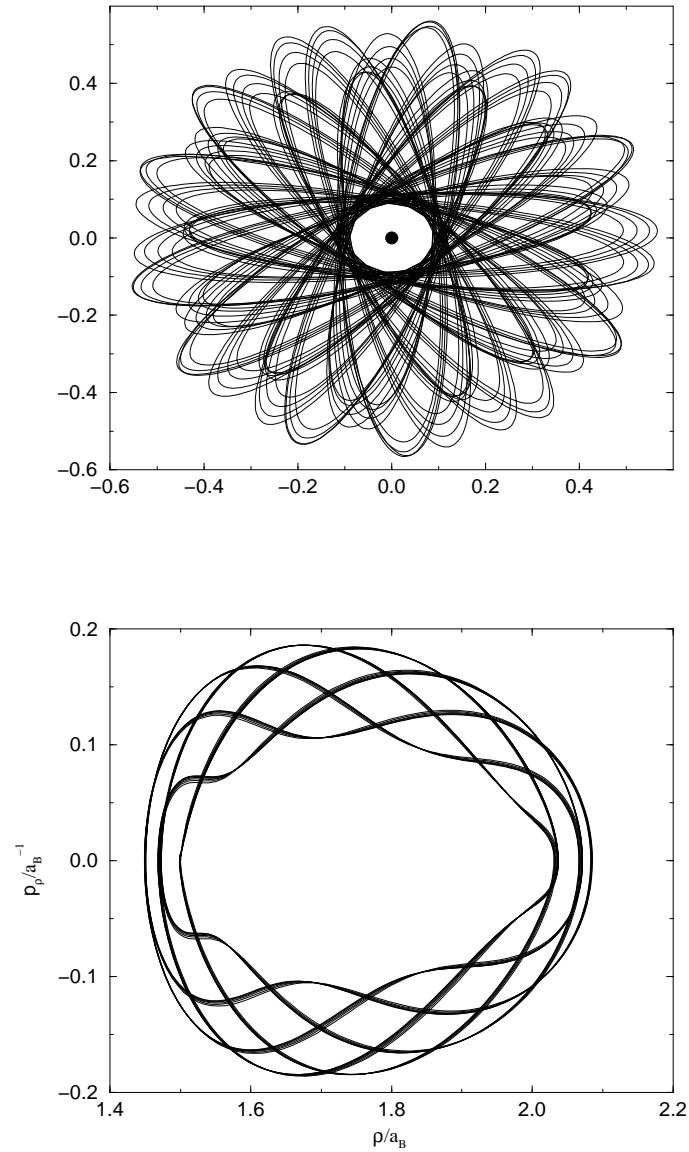


Abbildung 3.8: Ein wasserstoffähnliches Wellenpaket befindet sich in einem gebundenen Zustand an einem Proton (\bullet) mit der Energie $H_H < 0$. Im oberen Bild ist Trajektorie im Ortsraum und im unteren die “Bewegung” im β - p_β -Raum dargestellt. Es handelt sich um einen Ausschnitt aus einer quasi-periodischen Bewegung und nicht um einen stationären Orbit.

von 13.6 eV wichtig ist und wenn auf die korrekte Beschreibung der freien Bewegung verzichtet werden kann. Deshalb wurde er von Podlipchuk et al.[18] und im Abschnitt 6.4 zur Berechnungen von Ionisationszeiten in Plasmen verwendet.

3.3 Superpositionsansatz

In diesem Abschnitt soll ein Superpositionsansatz vorgestellt werden, der Eigenschaften der GWP und der WWP besitzt. Bei der Konstruktion wurden vier Bedingungen gestellt:

1. Die Bewegung freier Elektronen sollte richtig wiedergegeben werden.
2. Der 1s-Grundzustand mit 13.6 eV Bindungsenergie soll enthalten sein.
3. Die “Cusp”-Bedingung darf nicht verletzt werden.
4. Es sollen Übergänge zwischen dem Grundzustand und freien Zuständen möglich sein.

Danach wurde der Superpositionsansatz (3.16) mit 12 Parametern konstruiert:

- N_G , der komplexen Amplitude des Gaußanteils, 2 Parameter
- N_H , der komplexen Amplitude des 1s-Grundzustandes, 2 Parameter
- α , einem komplexen Parameter, der für $\frac{3}{4\beta} - ip_\beta$ steht, 2 Parameter
- \vec{r} - dem Ort des Gaußanteils, 3 Parameter
- \vec{p} - dem Impuls des Gaußanteils, 3 Parameter

$$\begin{aligned}\Psi_S(\vec{x}) &= N_G \phi_G(\vec{x}) + N_H \phi_H(\vec{x}) & (3.16) \\ \phi_G(\vec{x}) &= \left(\frac{2\text{Re}\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left\{-\alpha(\vec{x} - \vec{r})^2 + i\vec{p}(\vec{x} - \vec{r})\right\} \\ \phi_H(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left\{-\frac{1}{a_B}|\vec{x} - \vec{R}_{ION}|\right\}\end{aligned}$$

ϕ_H ist die Wellenfunktion des Wasserstoffgrundzustands 1s. In diesen Teil sind keine Variationsparameter enthalten, weil sich dieser Zustand im zeitlichen Verlauf nicht verändern soll. Anders als bei den WWP wurde die Breite auf den Bohrschen Radius a_B fixiert. Variabel ist allein die komplexe Amplitude N_H , die angibt, wie stark der Grundzustand besetzt ist.

Der Superpositionsansatz besitzt die geforderten Eigenschaften, denn:

1. Durch $N_G = 1$ und $N_H = 0$ wird ein freies Teilchen beschrieben.
2. Der entgegengesetzte Fall, $N_G = 0$ und $N_H = 1$, liefert den 1s-Grundzustand mit 13.6 eV Bindungsenergie.
3. Der 1s-Anteil wurde am Ort des Ions fixiert. Dadurch wird die “Cusp”-Bedingung erfüllt.

3. Ansätze für die Wellenfunktion

4. N_G und N_H sind Variationsparameter. Sie verändern sich mit der Zeit, wenn das Überlappungsintegral $\langle \phi_G | \phi_H \rangle$ von Null verschieden ist. So werden Übergänge ermöglicht, wie in Abbildung 3.10 erkennbar ist.

Um den Erwartungswert eines Operators \hat{O} zu bestimmen, müssen drei Integrale berechnet werden:

$$\langle \Psi_S | \hat{O} | \Psi_S \rangle = |N_G|^2 \langle \phi_G | \hat{O} | \phi_G \rangle + |N_H|^2 \langle \phi_H | \hat{O} | \phi_H \rangle + 2\text{Re} [N_G^* N_H \langle \phi_G | \hat{O} | \phi_H \rangle] \quad (3.17)$$

Das hat zur Folge, daß die Normierung der Wellenfunktion aufwendiger ist. Im Falle der GWP und der WWP sind die Wellenfunktionen per Konstruktion normiert. Hier sind es nur die beiden Anteile für sich und die Anfangsbedingungen müssen so gewählt werden, daß $\langle \Psi_S | \Psi_S \rangle = 1$ gilt. Wenn die Anteile von einander isoliert sind, d.h. das Überlappungsintegral $\langle \phi_G | \phi_H \rangle$ ist Null, gilt $|N_G|^2 + |N_H|^2 = 1$. Im zeitlichen Verlauf wird die Normierung erhalten. Sie ist wie die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße.

Die Hamiltonfunktion für die Elektron-Proton-Wechselwirkung

$$\langle \Psi_S(\vec{x}) | \hat{H} | \Psi_S(\vec{x}) \rangle = \left\langle \Psi_S(\vec{x}) \left| \frac{-\Delta_{\vec{x}}}{2m} \right| \Psi_S(\vec{x}) \right\rangle - \left\langle \Psi_S(\vec{x}) \left| \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{R}_{ION}|} \right| \Psi_S(\vec{x}) \right\rangle \quad (3.18)$$

besteht aus der kinetischen Energie des Elektrons

$$\begin{aligned} \langle \Psi_S | \Delta | \Psi_S \rangle &= |N_G|^2 \langle \phi_G | \Delta | \phi_G \rangle + |N_H|^2 \langle \phi_H | \Delta | \phi_H \rangle \\ &\quad + 2\text{Re} [N_G^* N_H \langle \phi_G | \Delta | \phi_H \rangle] \\ &= |N_G|^2 T_{GG} + |N_H|^2 T_{HH} + 2\text{Re} [N_G^* N_H T_{GH}] \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} T_{HH} &= \frac{-1}{a_B^2} \\ T_{GG} &= -3 \left[\text{Re}\alpha + \frac{(\text{Im}\alpha)^2}{\text{Re}\alpha} \right] - \vec{p}^2 \\ T_{GH} &= \left[\frac{1}{a_B^2} I^{(0)}(A, B, \vec{C}, D) - \frac{2}{a_B} I^{(-1)}(A, B, \vec{C}, D) \right] \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \left(\frac{\pi}{2\text{Re}\alpha} \right)^{\frac{3}{4}} \\ A &= \frac{1}{a_B} \\ B &= \alpha^* \\ \vec{C} &= -2\alpha^* (\vec{R}_{ION} - \vec{r}) - i\vec{p} \\ D &= -\alpha^* (\vec{R}_{ION} - \vec{r})^2 - i\vec{p} (\vec{R}_{ION} - \vec{r}) \end{aligned}$$

und aus der potentielle Energie aus der Elektron-Ion-Wechselwirkung:

$$\left\langle \Psi_S(\vec{x}) \left| \frac{1}{|\vec{x} - \vec{R}_{ION}|} \right| \Psi_S(\vec{x}) \right\rangle = |N_G|^2 V_{GG} + |N_H|^2 V_{HH} + 2\text{Re} [N_G^* N_H V_{GH}] \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned}
 V_{HH} &= \frac{1}{a_B} \\
 V_{GG} &= \frac{\operatorname{erf}\left\{\sqrt{2\operatorname{Re}\alpha}|\vec{R}_{ION} - \vec{r}'|\right\}}{|\vec{R}_{ION} - \vec{r}'|} \\
 V_{GH} &= I^{(-1)}(A, B, \vec{C}, D) \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \left(\frac{\pi}{2\operatorname{Re}\alpha}\right)^{\frac{3}{4}} \\
 A &= \frac{1}{a_B} \\
 B &= \alpha^* \\
 \vec{C} &= -2\alpha^* (\vec{R}_{ION} - \vec{r}') - i\vec{p} \\
 D &= -\alpha^* (\vec{R}_{ION} - \vec{r}')^2 - i\vec{p} (\vec{R}_{ION} - \vec{r}').
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I^{(n)}(A, B, \vec{C}, D) &:= \int d^3\vec{x} |\vec{x}|^n \exp\{-A|\vec{x}| - B\vec{x}^2 + \vec{C} \cdot \vec{x} + D\} \quad (3.21) \\
 I^{(-1)} &= \frac{\pi^{\frac{3}{2}} e^D}{\sqrt{BC}} \left[f\left(\frac{A-C}{2\sqrt{B}}\right) - f\left(\frac{A+C}{2\sqrt{B}}\right) \right] \\
 I^{(0)} &= \left(\frac{\pi}{B}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^D}{2C} \left[(A+C)f\left(\frac{A+C}{2\sqrt{B}}\right) - (A-C)f\left(\frac{A-C}{2\sqrt{B}}\right) \right] \\
 f(z) &= e^{z^2} \operatorname{erfc}\{z\}
 \end{aligned}$$

Numerische Realisierung: Die numerische Umsetzung ist erheblich aufwendiger als bei den beiden vorher diskutierten Ansätzen. Das hat zur Folge, daß die Hamiltonfunktion H komplizierter wird und daß die symplektische Form der Matrix $A_{\nu\mu}$ verloren geht. Zur Bestimmung eines Matrixelements der 12×12 Matrix müssen jetzt drei Integrale entsprechend (3.17) berechnet werden. Um den Aufwand zu verringern, wurden die Matrixelemente numerisch bestimmt. Für das folgende Verfahren müssen nur das Überlappungsintegral zweier Wellenfunktionen mit verschiedenen Parametersätzen $I = \langle \Psi_S(\dot{q}_\nu) | \Psi_S(q_\nu) \rangle$ und die Hamiltonfunktion $H = \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle$ bekannt sein.

$$\begin{aligned}
 I = \langle \Psi_S(\dot{q}_\nu) | \Psi_S(q_\nu) \rangle &= \langle \Psi_S(\dot{N}_G, \dot{N}_H, \dot{\alpha}, \dot{\vec{r}}, \dot{\vec{p}}) | \Psi_S(N_G, N_H, \alpha, \vec{r}, \vec{p}) \rangle \quad (3.22) \\
 &= \dot{N}_G^* N_G I_{GG} + \dot{N}_H^* N_H I_{HH} + 2\operatorname{Re} \left[\dot{N}_H^* N_G I_{HG} \right] \\
 I_{HH} &= 1 \\
 I_{GG} &= \exp\left\{\frac{\vec{C}^2}{4B} + D\right\} \left(\frac{4\operatorname{Re}\alpha\operatorname{Re}\alpha}{B^2}\right)^{\frac{3}{4}} \\
 B &= \alpha + \alpha^* \\
 \vec{C} &= 2\alpha^* \dot{\vec{r}} + 2\alpha\vec{r} + i(\dot{\vec{p}} - \vec{p})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D &= -\alpha^* \vec{r}^2 - \alpha \vec{r}^2 + i \vec{p} \vec{r} - i \vec{p} \vec{r} \\
 I_{HG} &= I^{(0)}(A, B, C, D) \\
 A &= \frac{1}{a_B} \\
 B &= \alpha \\
 \vec{C} &= i \vec{p} - 2\alpha^* (\vec{R}_{ION} - \vec{r}) \\
 D &= \alpha (\vec{R}_{ION} - \vec{r})^2 - i \vec{p} (\vec{R}_{ION} - \vec{r})
 \end{aligned}$$

Das Matrixelement $A_{\nu\mu}$ soll aus (2.10) berechnet werden. Dazu muß eine zweifache partielle Ableitung bestimmt werden. Zur Vereinfachung werden folgende Größen definiert: $a = q_\nu, b = q_\mu, \Psi(a, b) = \Psi_S(q_\nu, q_\mu)$

$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{\partial}{\partial a} \Psi \left| \frac{\partial}{\partial b} \Psi \right. \right\rangle &\approx \frac{1}{h^2} [\langle \Psi(a+h, b) | \Psi(a, b+h) \rangle - \langle \Psi(a+h, b) | \Psi(a, b) \rangle \\
 &\quad - \langle \Psi(a, b+h) | \Psi(a, b) \rangle + \langle \Psi(a, b) | \Psi(a, b) \rangle] \quad (3.23)
 \end{aligned}$$

In gleicher Weise können die Ableitungen der Hamiltonfunktion bestimmt werden.

$$\frac{\partial H(a)}{\partial a} \approx \frac{1}{h} [H(a+h) - H(a)] \quad (3.24)$$

Die entscheidende Idee dieser Methode besteht darin, daß auf die Lagrange-Funktion und auf (2.9) verzichtet werden kann. Der Aufwand an analytischen Rechnungen reduziert sich dadurch erheblich.

Streuprozeß am Proton: Der Superpositionsansatz ist nicht zur Simulation von Vielteilchensystemen geeignet, weil die Auswertung der Bewegungsgleichungen um ein Vielfaches aufwendiger ist als bei den GWP oder den WWP. Deshalb wurde nur der Streuprozeß eines einzelnen Elektrons an einem Ion simuliert. Durch den Superpositionsansatz besitzt die Wellenfunktion mehr Freiheitsgrade, und ihre Form kann sich im Laufe der Zeit stark verändern.

Abbildung 3.9 zeigt die Trajektorie des Gaußanteils im Superpositionsansatz. Es wurde mit $N_G = 0.99$, d.h. fast mit einem reinen Gaußzustand gestartet. Aus der Normierung folgt $N_H = 0.14$. Zum Vergleich wurde noch die Trajektorie eines reinen GWP eingezeichnet. Vor der Streuung stimmen beide überein, doch durch die veränderte Wechselwirkung in der Nähe des Ions unterscheiden sich die auslaufenden Trajektorien. Abbildung 3.10 zeigt die zeitliche Veränderung der Amplitude des Gaußanteil N_G und des 1s-Anteils N_H .

In Abbildung 3.3 oben ist die Wellenfunktion des Elektrons vor dem Stoß dargestellt. Der Gaußanteil dominiert. Mit der Annäherung an das Ion nimmt das Überlappungsintegral (Abb. 3.10) zu. Zunächst nimmt N_H etwas ab, steigt dann aber deutlich an. Das heißt, der 1s-Zustand wird zunehmend besetzt. In den Abbildungen 3.3 und 3.12

wird dies durch die starke Deformation der Wellenfunktion deutlich. In Abbildung 3.12 im mittleren Bild haben sich zwei Maxima gebildet. Dabei kann nicht jeweils ein Maximum dem Gaußanteil und eines dem $1s$ -Anteil zuordnet werden, sondern sie sind das Ergebnis der Superposition zweier Anteile mit komplexen Phasen. Im weiteren Verlauf des Streuprozesses nimmt das Überlappungsintegral wieder ab und die Besetzung des $1s$ -Zustandes geht auf den niedrigen Anfangswert zurück. Wegen der Energieerhaltung darf auch kein Anteil im $1s$ -Zustand zurück bleiben. Dazu müßte ein weiteres Teilchen am Stoß teilnehmen. Am Schluß liegt in Abbildung 3.13 unten wieder ein fast reiner Gaußzustand vor. Dieses Paket zerfließt zunehmend. Die Höhe nimmt ab und die Breite wächst quadratisch mit der Zeit, wie aus dem Vergleich der letzten Abbildungen deutlich wird.

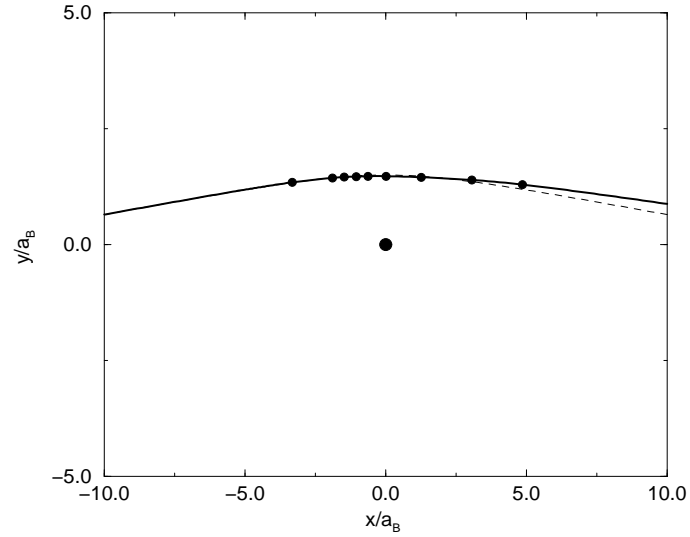


Abbildung 3.9: Elektron-Proton-Streuung, beschrieben durch den Superpositionsansatz. Die Bewegung verläuft von links nach rechts. Die durchgezogene Linie ist die Trajektorie des Gaußanteils im Superpositionsansatz. Die gestrichelte Linie ist die Bahn eines reinen Gaußpaketes. Die Kreise markieren die Orte, an denen die Wellenfunktion in den Abbildungen 3.3 bis 3.13 dargestellt ist.

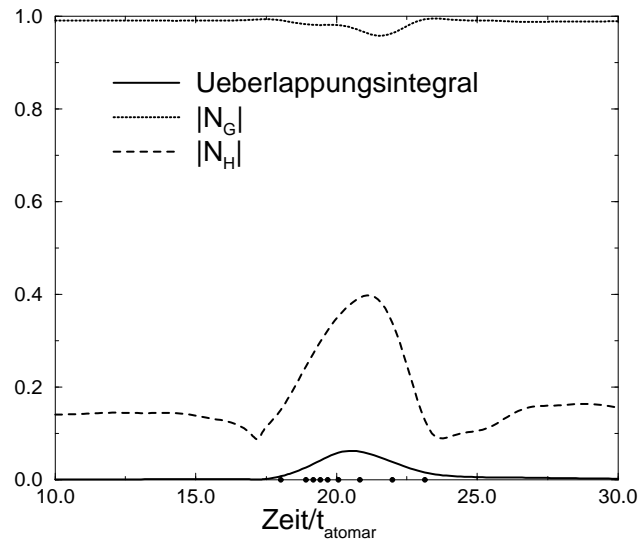


Abbildung 3.10: Elektron-Proton-Streuung, beschrieben durch den Superpositionsansatz: Die Amplitude des Gaußanteils N_g , die Amplitude des $1s$ -Zustandes N_h und das Überlappungsintegral I sind über der Zeit aufgetragen. Die Kreise auf der Abzisse markieren die Zeiten, zu denen die Wellenfunktion in den Abbildungen 3.3 bis 3.13 dargestellt ist.

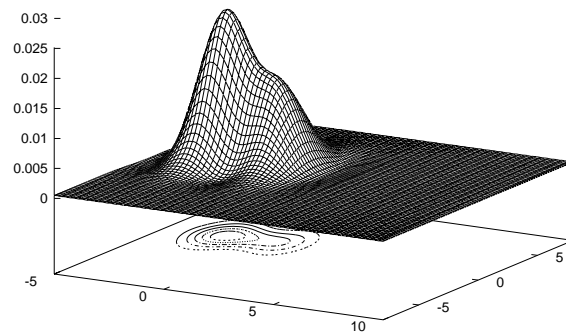
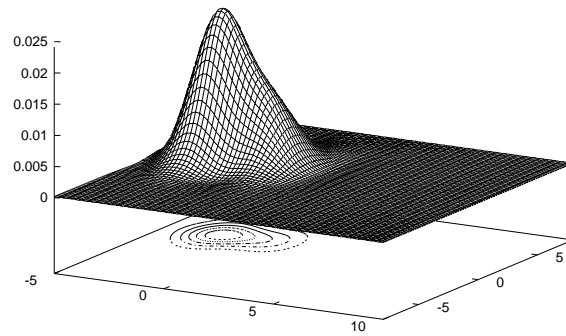
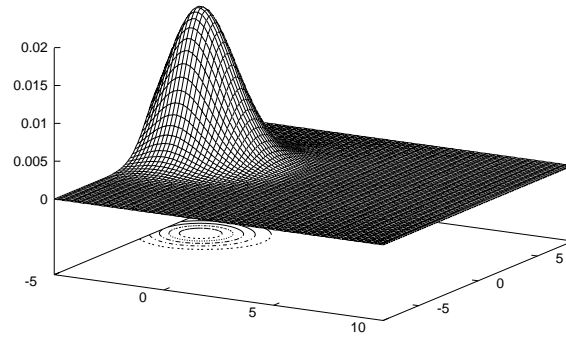


Abbildung 3.11: Die Elektronwellenfunktion während des Streuprozesses an einem Ion: Das Quadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude $|\Psi_S(x, y, z)|^2$ ist zu verschiedenen Zeiten über dem Ort, der XY-Ebene, in der der Stoß abläuft, dargestellt. Das Gaußsche Wellenpaket nähert sich dem Ion und im unteren Bild ist eine erste Deformation des Pakets aufgrund einer schwachen Besetzung des 1s-Grundzustandes zu erkennen.

3. Ansätze für die Wellenfunktion

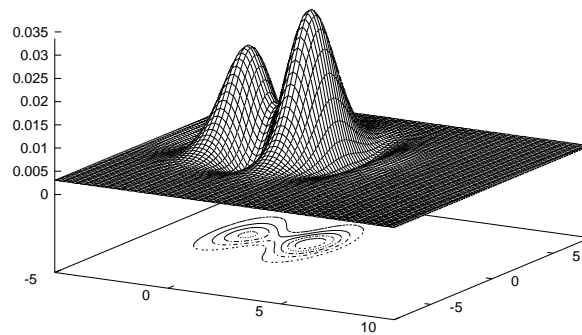
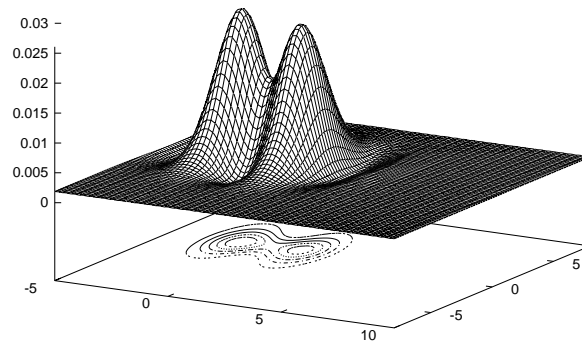
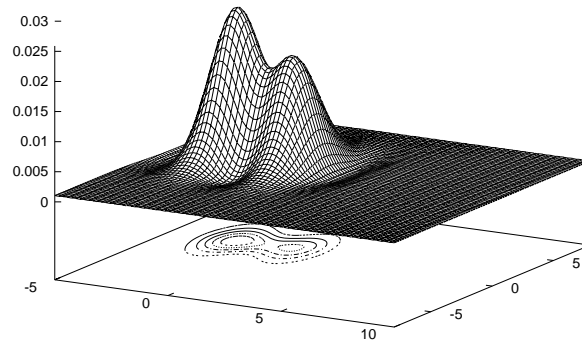


Abbildung 3.12: Die Besetzung des 1s-Zustandes nimmt zu und durch die Superposition der beiden Anteile bilden sich zwei Maxima heraus. Im mittleren Bild hat der Gaußanteil den Punkt der größten Annäherung an das Ion erreicht.

3. Ansätze für die Wellenfunktion

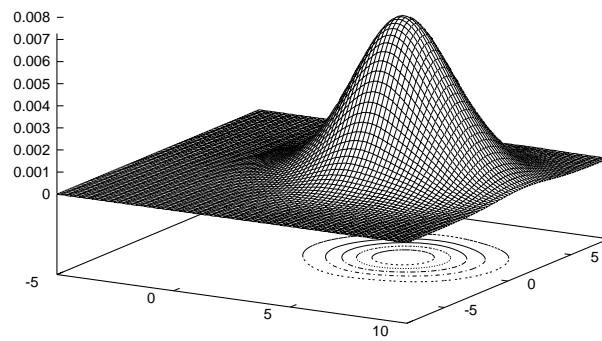
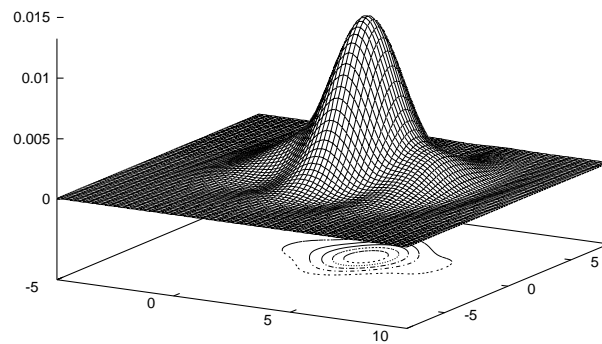
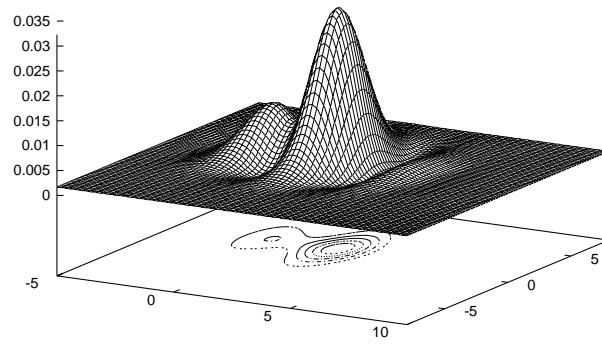


Abbildung 3.13: Die Besetzung des 1s-Zustandes nimmt wieder ab. Im letzten Bild ist der eigentliche Streuprozeß abgeschlossen und es liegt wieder ein fast reiner Gaußzustand vor.

4. Vielteilchensysteme

4.1 Bewegungsgleichungen

Ein Wasserstoff-Plasma besteht aus positiv geladenen Ionen und negativ geladenen Elektronen. Die Elektronen werden quantenmechanisch beschrieben und die Ionen werden wegen ihrer sehr viel größeren Masse wie klassische Punktteilchen behandelt. Die Wellenfunktionen der Elektronen werden durch GWP und WWP approximiert. Die Grundlage für die Simulation bilden die aus dem Variationsprinzip (2.1) abgeleiteten Bewegungsgleichungen (3.4) bzw. (3.12). Mit der QMD wird ein neutrales System aus Ionen und Wellenpaketen mit Coulomb-Wechselwirkung simuliert. Die Hamiltonfunktion dieses Systems setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen:

$$H = T_{Ion} + T_{El.} + V_{Ion} + V_{El.} + V_{El.-Ion} \quad (4.1)$$

Zu den beiden folgenden Termen tragen nur die Ionen bei:

$$T_{Ion} = \sum_I \frac{\vec{p}_I^2}{2M_I} \quad (4.2)$$

$$V_{Ion} = \sum_{I < J} \frac{e^2}{|\vec{r}_I - \vec{r}_J|} + \Phi_{Ewald}(|\vec{r}_I - \vec{r}_J|) \quad (4.3)$$

Es wird ein System mit periodischen Randbedingungen betrachtet. Da die Coulomb-Wechselwirkungen langreichweitig sind, müssen bei der Berechnung des Potentials nicht nur die Teilchen in der Simulationsbox, sondern auch alle Ladungen in den Nachbarboxen berücksichtigt werden. Unter der Bedingung, daß das System neutral ist, ergibt sich ein konvergenter Ausdruck, der hier mit Φ_{Ewald} bezeichnet wird. P.P. Ewald hat 1921 eine effektive Methode zur Berechnung dieses Ausdrucks vorgeschlagen [19, 20, 21, 3].

In die folgenden Terme geht die Form der Wellenfunktion ein.

$$T_{El.} = \sum_i T_{El.,i}^{(1)} \quad (4.4)$$

$$V_{El.} = \sum_{i < j} V_{El.,i,j} + \Phi_{Ewald}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (4.5)$$

$$V_{El.-Ion} = \sum_{I,j} V_{El.-Ion,I,j} - \Phi_{Ewald}(|\vec{r}_I - \vec{r}_j|) \quad (4.6)$$

$$T_{El.,i}^{(1)} = \left\langle \Psi_i \left| \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right| \Psi_i \right\rangle \quad (4.7)$$

$$V_{El.,i,j} = \left\langle \Psi_i(\vec{x}) \Psi_j(\vec{y}) \left| \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right| \Psi_j(\vec{y}) \Psi_i(\vec{x}) \right\rangle \quad (4.8)$$

$$V_{El.,i-Ion,I} = \left\langle \Psi_i(\vec{x}) \left| \frac{-e^2}{|\vec{x} - \vec{r}_I|} \right| \Psi_i(\vec{x}) \right\rangle \quad (4.9)$$

In den folgenden Formeln findet man die Ausdrücke aus (3.8) und (3.14) wieder. r steht für den Abstand der jeweiligen Teilchen.

$$T_{El.,G}^{(1)} = \frac{1}{2m} \left(4p_\beta^2 \beta + \frac{9}{4\beta} + \vec{p}^2 \right) \quad (4.10)$$

$$T_{El.,H}^{(1)} = \frac{1}{2m} \left(p_\rho^2 + \frac{9}{4\rho^2} + \vec{p}^2 \right) \quad (4.11)$$

$$V_{G-El.,Ion} = -\frac{e^2}{r} \operatorname{erf} \left\{ r \sqrt{\frac{3}{2\beta}} \right\} \quad (4.12)$$

$$V_{H-El.,Ion} = -\frac{e^2}{r} \left[1 - e^{-3\frac{r}{\rho}} \left(\frac{3r}{2\rho} + 1 \right) \right] \quad (4.13)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wurde für zwei GWP (4.14), für zwei WWP (4.16) und für ein GWP mit einem WWP (4.15) berechnet. (4.10), (4.12) und (4.14) sind bereits in [9] angegeben worden.

$$V_{GG,ij} = \frac{e^2}{r} \operatorname{erf} \left\{ r \sqrt{\frac{3}{2(\beta_i + \beta_j)}} \right\} \quad (4.14)$$

$$V_{GH,ij} = \frac{e^2}{r} \operatorname{erf} \{rd\} - e^2 \frac{e^{-r^2 d^2}}{2rd^2} \left[f\left(\frac{a}{d} + rd\right) - f\left(\frac{a}{d} - rd\right) \right] \quad (4.15)$$

$$f(x) = e^{x^2} \operatorname{erfc}\{x\} \left(x \frac{a}{d} - 1 \right) \quad , \quad d = \sqrt{\frac{3}{2\beta_i}} \quad , \quad a = \frac{3}{2\rho}$$

$$V_{HH,ij} = \frac{e^2}{r} \left\{ 1 + \frac{1}{q^6} \left[e^{-rd_i} d_j^4 (d_j^2 - 3d_i^2) - e^{-rd_j} d_i^4 (d_i^2 - 3d_j^2) \right] \right\} - \frac{e^2 d_i d_j}{2q^4} \left[d_i^3 e^{-rd_j} + d_j^3 e^{-rd_i} \right] \quad (4.16)$$

$$d_i = \frac{3}{\rho_i} \quad , \quad d_j = \frac{3}{\rho_j} \quad , \quad q^2 = d_i^2 - d_j^2$$

Bei allen drei Wechselwirkungspotentialen handelt es sich um bei kleinen Abständen modifizierte Coulomb-Potentiale. In diesem Bereich ist die Abstoßung von Wellenpaketen wegen der Ortsunschärfe geringer als die klassischer Punktteilchen. Je größer die

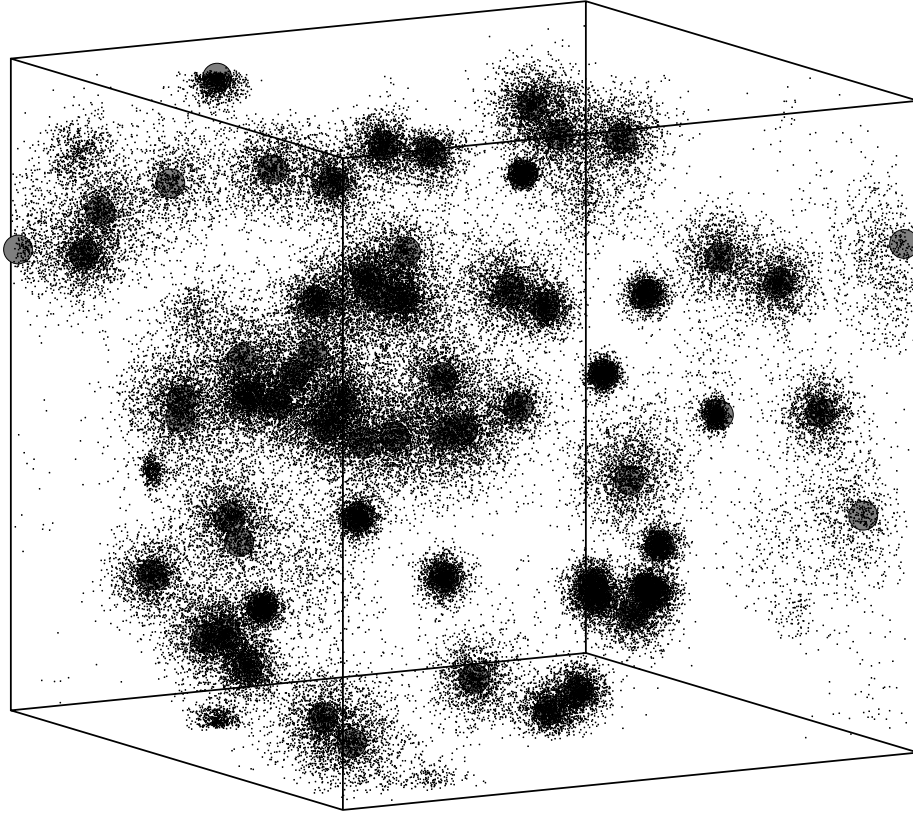


Abbildung 4.1: Plasma mit 64 Ionen und 64 Elektronen: Die Ionen sind durch die Kreise dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen wird durch die unterschiedliche Schwärzung angedeutet.

Breite wird, um so schwächer ist die Abstoßung. Wenn die Breite beider Pakete gegen Null geht, ergibt sich in allen drei Ausdrücken wieder das Coulombgesetz als Grenzfall. Das Potential zwischen Ionen und Elektronwellenpaketen zeigt gleiche Eigenschaften (Abschnitt 3.1 und Abbildung 3.2).

4.2 Die Breite der Wellenpakete

Die Breite der Wellenpakete ist der einzige rein quantenmechanische Freiheitsgrad der GWP und der WWP. Durch ihn unterscheiden sich die ausgeführten Simulationen von quasi-klassischen Methoden mit effektiven Potentialen [21]. Auf die Besonderheiten bei der Simulation mit variabler Breite wird in diesem Abschnitt eingegangen. Fixiert man die Breite der Pakete und vernachlässigt man die Austauscheffekte aus Abschnitt 4.5, so erhält man eine quasi-klassische Simulation mit aus der Quantenmechanik abgeleiteten Potentialen. Die fixierte Breite spielt die Rolle eines Parameters, der die Modifikation des Coulomb-Potentials bei kleinen Abständen aufgrund der Ortsunschärfe

der Elektronen beschreibt.

Befindet sich das Wellenpaket im Grundzustand an einem Ion (3.9,3.15), so hat es eine konstante Breite. Bewegt es sich um das Ion, wie in den Abbildungen 3.4 und 3.8 dargestellt, so schwankt die Breite um einen Mittelwert, der mit dem mittleren Abstand zum Ion zunimmt. Wellenpakete im Vakuum zerfließen permanent und ihre Breite nimmt quadratisch mit der Zeit zu. Die Simulation steht zwischen diesen Extremfällen. Ein Elektron kann sich auf einer Bahn um ein Ion bewegen, durch einen Stoß frei werden und auch unter Wechselwirkung mit einem dritten Teilchen wieder eingefangen werden. Die Wechselwirkung mit den Ionen bewirkt, daß die Breite der Wellenpakete kleiner wird. Befinden sich weitere Elektronen in der Umgebung, so verstärken sie das Zerfließen eines Elektronwellenpakets. Die Dynamik der Breite der Wellenpakete wird in Abschnitt 4.4 diskutiert.

Zerfließen der Pakete: Im Laufe der Simulation kommt es immer wieder vor, daß Elektronen sehr stark zerfließen, ihre Breite Größenordnungen der Boxlänge erreicht und sie nahezu ebene Wellen darstellen. In diesem Fall tritt aber eine Entkoppelung von den anderen Teilchen ein, weil das Coulomb-Potential durch die Breite sehr stark abgeschirmt ist. Eine Konzentration des Paketes würde erst wieder eintreten, wenn das Elektron sehr dicht an einem Ion gestreut werden würde. Wenn das nicht häufig genug passiert, zerfließt das Paket weiter. Aus diesem Grunde wurde eine obere Schranke für die Breite, in den meisten Simulationen die dreifache Boxlänge, eingeführt.

Bei großen Breiten müßte auch der Einfluß von Teilchen in der Nachbarbox auf die Breitedynamik berücksichtigt werden. Doch in der Simulation wurde nur die Ewaldsumme für Punktteilchen verwendet. Deshalb wird die Wechselwirkung bei großen Breiten nur näherungsweise beschrieben.

Begrenzung der Breite: Für eine Begrenzung der Breite muß die Hamiltonsche Dynamik verändert werden. Erreichen die Breitenparameter β bzw. ρ die eingeführte Schranke, so wird das Vorzeichen des zugeordneten Impulses (von Plus nach Minus) invertiert. In Abbildung 4.3 sind die "Trajektorien" im β - p_β -Raum dargestellt. Wenn β auf einem oberen Ast die Schranke erreicht, wird das Vorzeichen von p_β invertiert und die "Bewegung" läuft auf dem unteren Ast zurück. Dieses Vorgehen ist mit reflektierenden Randbedingungen im Ortsraum vergleichbar und besitzt den Vorteil, daß die Gesamtenergie des Systems unverändert bleibt.

Je tiefer die Temperatur und je höher die Dichte ist, um so seltener wird die Schranke erreicht. Es muß allerdings eingeräumt werden, daß die aus der Simulationen abgeleiteten Größen von der Wahl der oberen Schranke abhängen können. Mit dieser Schranke erhält man eine stabile Verteilung der Breiten der Pakete. Sie ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Durch die Begrenzung der Breite wurde der lange Schwanz in der Verteilung

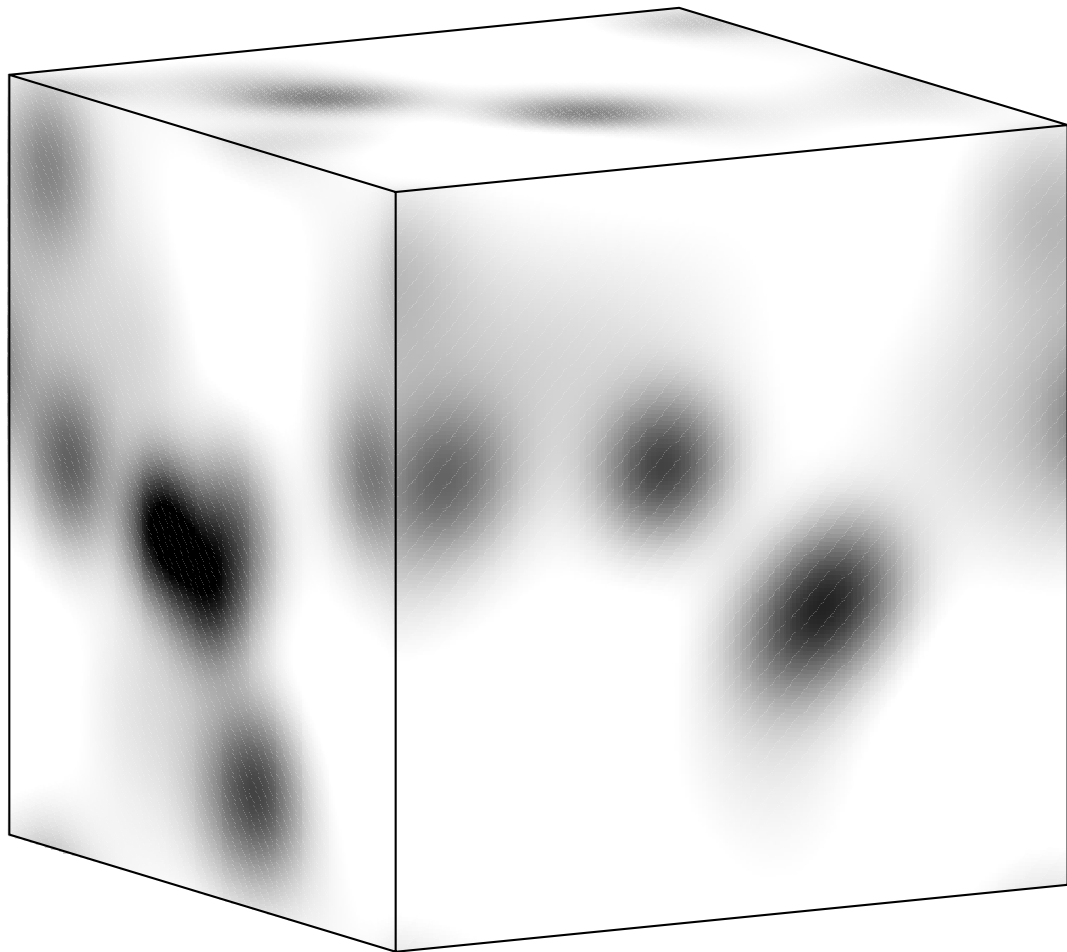


Abbildung 4.2: Darstellung der Elektronwellenfunktionen auf der Oberfläche der Simulationsbox. Die Farben kennzeichnen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen: von rot (sehr gering), gelb, grün, blau bis violett (sehr hoch). Die gebundenen Elektronen haben ein stark lokalisierte Wellenfunktion und machen die Farbunterschiede aus. Die freien Elektronen sind wegen großen Breite der Wellenpakete nicht zu erkennen.

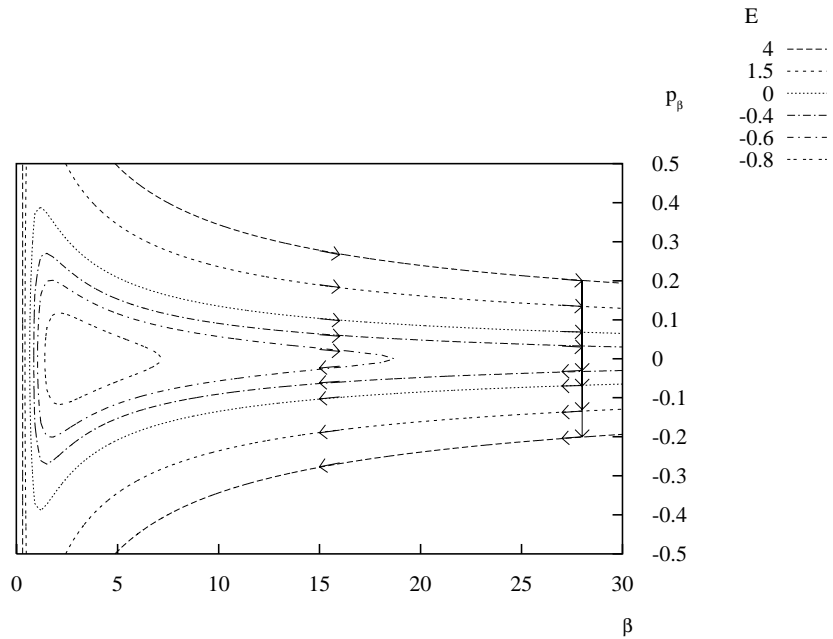


Abbildung 4.3: Darstellung der “Trajektorien” im β - p_β -Raum bei der Elektron-Proton-Wechselwirkung mit $\vec{r} = \vec{0}$ und $\vec{p} = \vec{0}$. Die Regularisierung bei β_{max} ist skizziert.

abgeschnitten. Dies ist gerechtfertigt, wenn die Verteilung an der Schranke bereits stark abgefallen ist.

4.3 Numerische Realisierung

In diesem Abschnitt wird auf Details der Simulationen und auf die numerischen Verfahren eingegangen. Durch die in Abschnitt 4.1 abgeleiteten Potentiale und Bewegungsgleichungen können Systeme aus Ionen, GWP und WWP beschrieben werden. Die Breite der Wellenpakete kann fixiert werden oder sich entsprechend den Bewegungsgleichungen verändern.

Ein Wasserstoffatom im Grundzustand besteht aus einem Kern und einem Elektron im 1s-Zustand. Dieses Elektron wird am Kern fixiert und besitzt eine feste Breite gleich dem Bohrschen Radius. Die Wechselwirkungspotentiale zwischen den Atomen und anderen Teilchen und der Atome untereinander gewinnt man, indem man die Potentiale der Bestandteile addiert. Auf diese Weise können Atome in die Simulationen einbezogen werden. Die verschiedenen Systeme werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt.

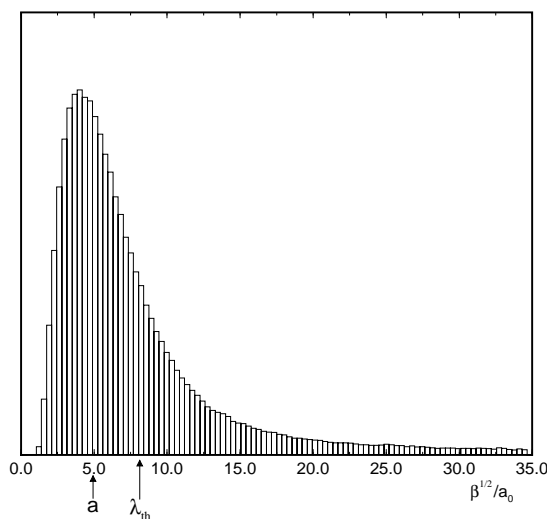


Abbildung 4.4: Verteilung der Breite der Gaußschen Wellenpakete aus einer Simulation bei 30000K und einer Dichte von $1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$.

Integrationsverfahren: Zur Integration der Bewegungsgleichungen wurde ein Runge-Kutta-Verfahren mit Schrittweitensteuerung verwendet. Die Schrittweite wird aus dem Vergleich der Ergebnisse von einem Verfahren 4. und einem 5. Ordnung ermittelt. Die zulässige Fehlerschranke war so gewählt, daß sich die Gesamtenergie des Systems während der gesamten Simulation nur um ca. 0.1 Prozent veränderte.

Simulationsdauer: Die Dauer der Simulation betrug bis zu 2×10^6 atomaren Zeiteinheiten. Das entspricht $4.8 \times 10^{11} \text{s}$, 50000 Plasmaschwingungen der Elektronen und 1200 Plasmaschwingungen der Ionen (Dichte $n = 1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$).

Interpolation der Potentiale: In der Simulation wurden periodische Randbedingungen verwendet. Die Berechnung der Ewaldsumme erfolgte nach den Formeln von [20, 3, 22]. Das Ewald-Potential und die resultierende Kraft wurden in einen Feld $30 \times 30 \times 30$ gespeichert. Die konkreten Werte ergaben sich durch lineare Interpolation. Das ist ausreichend, denn der Hauptteil der Wechselwirkung entsteht durch das nächstgelegene Teilchen.

Im Fall von fixierten Breiten konnten auch die Kräfte zwischen den Teilchen innerhalb der Box tabelliert werden. Dabei müssen die bei $r=0$ divergenten Anteile, z.B. $\frac{1}{r}$, stets ausgenommen werden. Es wurden 10000 Werte von $\frac{F(r)}{r}$ gespeichert und anschließend ebenfalls linear interpoliert.

Anfangsbedingungen und Temperaturregelung: Elektronen und Ionen wurden auf zufällige Plätze eines kubisch-raumzentrierten Gitters gesetzt und ihnen Maxwell-

verteilte Anfangsgeschwindigkeiten gegeben. Die Breite wurde mit dem Grundzustandswert initialisiert und der zugehörige Impuls auf Null gesetzt.

Thermodynamische Funktionen und Korrelationsfunktionen wurden durch Mittelung über größere Zeiträume gewonnen. Dabei sollten aber nur Zustände des thermodynamischen Gleichgewichts beitragen. Das Gleichgewicht wird in Systemen aus Teilchen gleicher Masse relativ schnell erreicht. Der Energieaustausch zwischen den Elektronen und den Ionen vollzieht sich aber wegen des großen Massenunterschiedes sehr langsam. Um diesen Prozeß zu beschleunigen, wurde die im folgenden beschriebene Geschwindigkeitsskalierung [3] verwendet.

Für die Thermalisierung des Systems wurde benutzt, daß Elektronen und Ionen im Gleichgewicht eine mittlere kinetische Energie von $\frac{3}{2}k_B T$ haben. Die kinetische Energie der Elektronen bzw. Ionen wurde über ca. 200 Zeiteinheiten gemittelt und aus dem Verhältnis zum Gleichgewichtswert ein Faktor bestimmt. Mit diesem wurden alle Geschwindigkeitsvektoren der Elektronen bzw. Ionen skalar multipliziert. Wenn diese Faktoren nur noch um Eins schwankten, wurde die Geschwindigkeitsskalierung abgeschaltet und die eigentliche Simulation begonnen.

Teilchenzahl: In den Simulationen mit variabler Breite wurde meist mit 16 Ionen und 16 Elektronen gerechnet. Bei zu geringer Teilchenzahl können wegen der periodischen Randbedingungen unerwünschte Korrelationen auftreten. Durch Vergleich mit Simulationen mit 32 Ionen und Elektronen wurde bestätigt, daß die berechneten thermodynamische Funktionen nicht von der Teilchenzahl abhängen. Bei Simulationen mit fixierter Breite wurden jeweils 32 oder 64 Teilchen verwendet.

Erweiterungen zum Modell: In dieser Arbeit werden noch zwei Erweiterungen der bisher besprochenen Systeme diskutiert. Im Abschnitt 4.5 wird die Antisymmetrie der Elektronwellenfunktion berücksichtigt und die Bildung von H₂-Molekülen wird im Abschnitt 4.6 beschrieben.

4.4 Mean-Field-Ansatz

An dieser Stelle soll das Verhalten der Breite der Wellenpakete untersucht werden. Dazu wird eine Mean-Field-Rechnung ausgeführt, die gestattet, die mittlere Breite der Pakete mit guter Genauigkeit zu bestimmen. So wird es möglich, die mittlere Breite in großen Dichte- und Temperaturbereichen zu bestimmen, ohne die wesentlich aufwendigeren QMD-Simulationen zu verwenden.

Die Koordinaten des Phasenraumes des gesamten Systems sind die Orte und Impulse der Ionen und Elektronen sowie die Breite und der zugehöriger Impuls der

Wellenpakete. Es kann die Zustandssumme

$$Z = \int d\Gamma e^{-\tilde{\beta}H(\Gamma)} \quad (4.17)$$

definiert werden, aus der sich der Mittelwert einer Größe X

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \int d\Gamma X(\Gamma) e^{-\tilde{\beta}H(\Gamma)} \quad (4.18)$$

ergibt. Thermodynamische Funktionen und andere Mittelwerte werden aus QMD-Simulationen wie folgt bestimmt. Nachdem das System in der Simulation das thermodynamische Gleichgewicht erreicht hat, wird über einen längeren Zeitraum simuliert und die gewünschte Größe darüber gemittelt. Dabei muß beachtet werden, daß die Korrelationen im System zwischen zwei Messungen abgeklungen sind. Es wird dabei vorausgesetzt, daß das System ergodisch und Zeit- und Ensemblemittel übereinstimmen [23].

Prinzipiell gehören auch die Konfigurationen im Prozeß der Thermalisierung zum Phasenraum und könnten in die Mittelung aufgenommen werden. Sie liegen aber fernab von Gleichgewicht und würden ein überproportionales Gewicht erhalten, denn in der Simulation kann nur ein kleiner Teil des hochdimensionalen Phasenraumes durchschritten werden. Da solche Konfigurationen sehr unwahrscheinlich sind, würden sie im Vergleich zu denen nahe am Gleichgewicht zu häufig in die Mittelung eingehen.

Um Aussagen über die mittlere Breite der Wellenpakete bei verschiedenen Dichten und Temperaturen zu bekommen, wird jetzt ein Ersatzsystem entworfen, für das die Integration (4.18) ausgeführt und die mittlere Breite der Pakete berechnet werden kann. Diese Werte werden mit den Breiten aus den QMD-Simulationen verglichen.

Einfluß der Wechselwirkung auf die Paketbreite: Die Wechselwirkung eines GWP mit einem Ion (4.12) bewirkt, daß sich die Breite des Paketes verringert. Die Wirkung ist um so stärker, je kleiner der Abstand ist. Die Wechselwirkung eines GWP mit einem 2. Elektron (4.14) bewirkt aufgrund der negativen Ladung das Gegenteil. Beeinflußt wird dies aber noch durch die Breite des 2. Elektrons. Ist die Breite sehr klein, ergibt sich nahezu das Potential eines Ions mit entgegengesetztem Vorzeichen. Ist die Breite aber sehr groß, so hat das Elektron fast keinen Einfluß. Diese Argumente sind die Grundlage für die nun folgende Mean-Field-Rechnung.

Der Mean-Field-Ansatz: Ein Testelektron wird an einem Ion fixiert. Wie am Anfang der Simulation werden in einer Box Ionen und Elektronen auf einem Gitter angeordnet. In dieser Rechnung bleiben sie fest auf diesen Plätzen. Variabel sind allein β und p_β des Testelektrons. Damit ist der Phasenraum des Systems drastisch auf zwei Dimensionen eingeschränkt worden.

$$Z' = \int_{-\infty}^{\infty} dp_\beta \int_0^{\beta_{max}} d\beta e^{-\tilde{\beta}H} \quad (4.19)$$

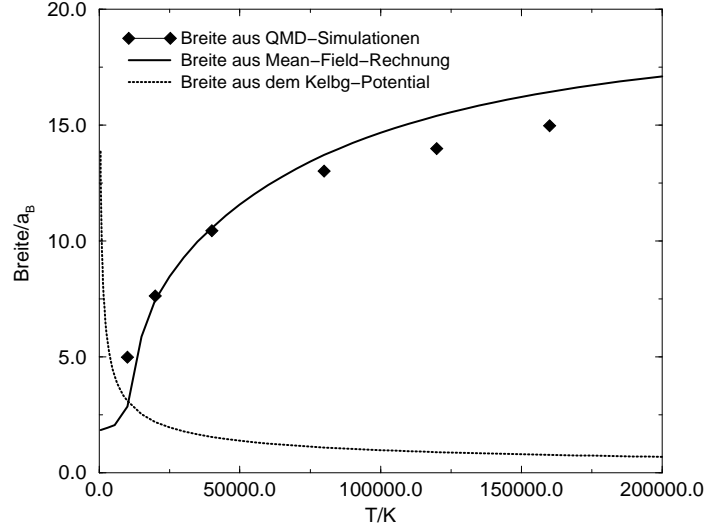


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung der Breite der Wellenpakete aus den QMD-Simulationen, aus der Mean-Field-Rechnung und aus dem Kelbg-Potential ($n = 1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)

Die Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned}
 H(\beta, p_\beta, \beta_{mf}) = & \frac{1}{2m} \left(4p_\beta^2 \beta + \frac{9}{4\beta} \right) + \sum_{\vec{r}} \frac{e^2}{r} \operatorname{erf} \left\{ r \sqrt{\frac{3}{2(\beta + \beta_{mf})}} \right\} \\
 & - \sum_{\vec{r}} \frac{e^2}{r} \operatorname{erf} \left\{ r \sqrt{\frac{3}{2\beta}} \right\}
 \end{aligned} \quad (4.20)$$

setzt sich aus Beiträgen der Dynamik der Breite und der Wechselwirkungen mit den Elektronen und Ionen zusammen. Die Breite der umgebenden Elektronen β_{mf} ist ein äußerer Parameter.

Auch an dieser Stelle muß die Breite auf einen Maximalwert begrenzt werden. Im Limes $\beta_{max} \rightarrow \infty$ divergieren die Zustandssumme und auch der Mittelwert der Breite. In Rechnungen wurde gezeigt, daß sich daran auch nichts ändert, wenn die Ladungen auf einem unendlichen Gitter hinzugenommen werden. Für die Breite ergibt sich im Limes $\beta_{max} \rightarrow \infty$ nur dann ein endlicher Wert, wenn das Testelektron nur von Ionen umgeben ist und das System folglich nicht neutral ist. Obwohl die Mittelwerte aus einer solchen Rechnung wenig Relevanz besitzen, seien sie hier angegeben. Sie hängen von der Temperatur T und der Dichte der Ionen n_{ION} ab.

$$\text{Breite}_{GWP} = \sqrt{\langle \beta \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3\pi^2} \frac{k_B T}{e^2 n_{ION}}} \quad (4.21)$$

$$Breite_{WWP} = \sqrt{\frac{4}{3}} \langle \rho \rangle = \sqrt{\frac{3}{2\pi^2} \frac{k_B T}{e^2 n_{ION}}} \quad (4.22)$$

Für das konstruierte Ersatzsystem kann nun in Anlehnung an (4.17) und (4.18) der Mittelwert $\langle \beta \rangle$ als Funktion von β_{mf} berechnet werden. Das erste Integral wurde analytisch gelöst. Die β -Integration wurde numerisch ausgeführt. Entsprechend der Mean-Field-Theorie wurde eine selbstkonsistente Lösung $\langle \beta \rangle = \beta_{mf}$ ermittelt. Diese ist in Abbildung 4.5 über der Temperatur aufgetragen. Die Übereinstimmung mit den Werten der Simulation ist beeindruckend. Bei hohen Temperaturen ergeben sich Abweichungen von bis zu 10 Prozent, weil die Näherung, daß sich die umgebenden Teilchen auf einem Gitter befinden, nicht mehr gerechtfertigt ist.

Verhalten bei hohen Temperaturen: Wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist, nimmt die Breite der Pakete mit der Temperatur zu. Das hat zur Folge, daß die Abstoßung der Elektronen untereinander immer schwächer wird. Für $T \rightarrow \infty$ müßte sich aber der klassische Grenzfall einstellen, d.h. die Elektronen verhalten sich wie klassische Teilchen und die Wechselwirkung folgt dem Coulomb-Gesetz. Dieser Grenzfall ergäbe sich nur dann, wenn die Breite der Wellenpakete für hohe Temperaturen gegen Null gehen würde. Da dies nicht der Fall ist, muß der Schluß gezogen werden, **daß die abgeleitete Dynamik für die Breite der Wellenpakete im Grenzfall hoher Temperaturen nicht die richtigen Mittelwerte liefert.**

Das Kelbg-Potential: Die ersten quantenmechanischen Korrekturen zum klassischen Grenzfall sind für hohe Temperaturen aus den Arbeiten von Kelbg [24] bekannt. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch das Kelbg-Potential beschrieben:

$$V_{ee}^{Kelbg}(r) = \frac{e^2}{r} \left[1 - e^{-\frac{r^2}{\lambda^2}} + \frac{\sqrt{\pi} r}{\lambda} \left(1 - \operatorname{erf} \left\{ \frac{r}{\lambda} \right\} \right) \right] \quad (4.23)$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{m k_B T}} \quad \text{für} \quad \xi = \frac{e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{k_B T}} \ll 1$$

Dieses Potential ist in der niedrigsten Ordnung des Wechselwirkungsparameters ξ , d.h. für hohe Temperaturen, exakt. Das Potential zwischen den Wellenpaketen (4.14,4.24) sollte ungefähr mit dem Kelbg-Potential übereinstimmen.

$$V_{GG}(r, \beta = \beta_i = \beta_j) = \frac{e^2}{r} \operatorname{erf} \left\{ r \sqrt{\frac{3}{4\beta}} \right\} \quad (4.24)$$

In erster Näherung kann man fordern, daß der Wert bei $r=0$ übereinstimmt:

$$V_{ee}^{Kelbg}(r=0) = e^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\lambda} \stackrel{!}{=} V_{GG}(r=0, \beta) = e^2 \sqrt{\frac{3}{\pi\beta}} \quad (4.25)$$

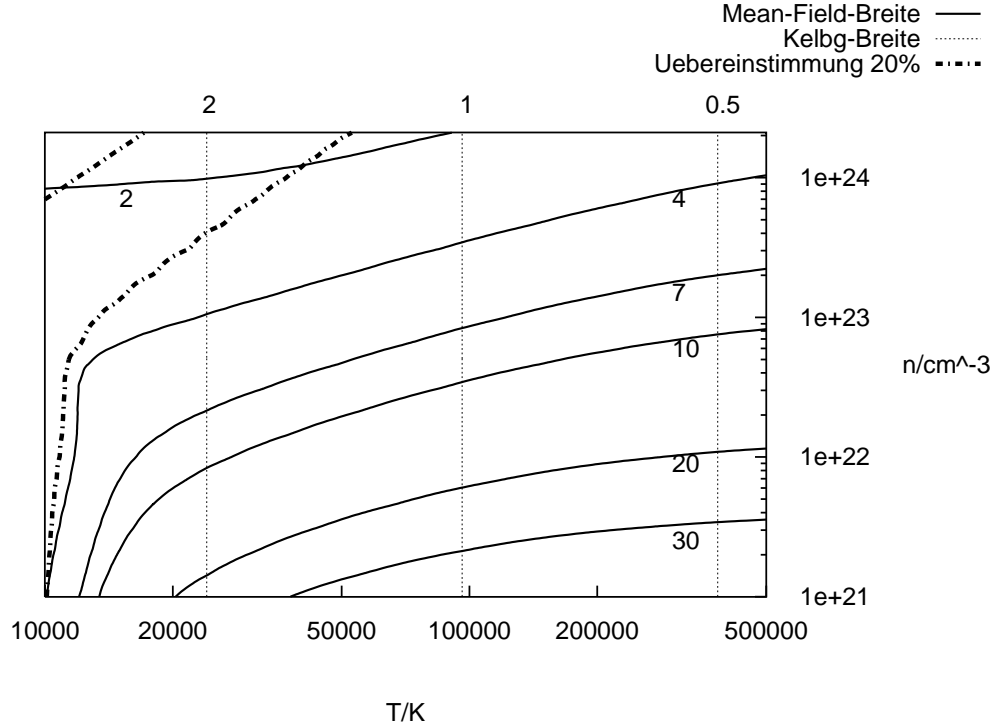


Abbildung 4.6: Höhenliniendarstellung der Breite der Wellenpakete als Funktion von Dichte und Temperatur. Die Breite der Mean-Field-Rechnung [durchgezogene Linien] stimmt in einem kleinen Gebiet mit der Breite aus dem Kelbg-Potential (4.26) [senkrechte, gestrichelte Linien] überein. Der Bereich mit weniger als 20% Abweichung wird durch die Strich-Punkt-Linie begrenzt. Der Breite steht in Einheiten des Bohrschen Radius an der jeweiligen Linie.

Daraus kann eine temperaturabhängige Breite der Wellenpakete β_{Kelbg} abgeleitet werden:

$$\beta_{Kelbg} = \frac{3}{\pi^2} \lambda^2 \quad (4.26)$$

Die Kelbg-Breite wurde in Abbildung 4.5 mit den Werten aus den QMD-Simulationen verglichen. Beide besitzen sehr unterschiedliche Eigenschaften. Die Simulationsbreite wird durch die Wechselwirkungen der Teilchen beeinflusst und ist deshalb stark dichteabhängig. Die Kelbg-Breite hängt nicht von der Dichte ab und nimmt mit steigender Temperatur ab, während die Breite aus den Simulationen zunimmt. In Abbildung 4.6 sind die Breiten bei verschiedenen Dichten und Temperaturen gegenübergestellt. Trotz des sehr unterschiedlichen Charakters der Funktionen (vgl. Abbildung 4.5) ergibt sich ein Bereich, in dem beide annähernd übereinstimmen.

Die Breite der Wellenpakete beeinflusst die Wechselwirkung der Teilchen. Um in Simulationen bei hohen Temperaturen die richtigen thermodynamischen Funktionen zu realisieren, muß die mittlere Breite der Wellenpakete mit der Kelbg-Breite übereinstimmen. Dies ist in Simulationen mit variabler Breite nicht gewährleistet. Um dieses Problem zu beheben, kann man die Breite der Wellenpakete auf den Werte der Kelbg-Breite fixieren. Auf diese Weise wird der Grenzfall klassischer Teilchen für $T \rightarrow \infty$ richtig wiedergegeben.

Da das Kelbg-Potential nur für hohe Temperaturen exakt ist, bietet sich die Einführung eines β_{eff} an, daß aus Interpolation zwischen der Mean-Field-Breite und der Kelbg-Breite gewonnen wird. Die folgende Padé-Formel

$$\frac{1}{\beta_{eff}} = \frac{1}{\beta_{mf}} + \frac{1}{\beta_{Kelbg}} \quad (4.27)$$

gewährleistet, daß β_{eff} bei tiefen Temperaturen in β_{mf} und bei hohen Temperaturen β_{Kelbg} übergeht.

4.5 Antisymmetrisierung der Wellenpakete

Bei der Betrachtung von dichten Elektronensystemen muß das Pauli-Prinzip berücksichtigt werden. Dazu wird von einer antisymmetrisierten Wellenfunktion ausgegangen. Bei sehr hohen Dichten müssen alle Beiträge der Antisymmetrisierung berechnet werden. In dieser Arbeit werden nur 2-Teilchen-Korrekturen untersucht:

$$\Phi_{12}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{N} [\Psi_1(\vec{x}_1)\Psi_2(\vec{x}_2) - \Psi_2(\vec{x}_1)\Psi_1(\vec{x}_2)] \quad , \quad 1 = \langle \Phi_{12} | \Phi_{12} \rangle \quad (4.28)$$

Dieser Ansatz führt zu Austauschbeiträgen in den Bewegungsgleichungen und in der Hamiltonfunktion. Die symplektische Form der Matrix $A_{\mu\nu}$ in den Bewegungsgleichungen (2.9) verloren. Aufgrund des hohen numerischen Aufwands in der Simulation wurden nur die 2-Teilchen-Austausch-Korrekturen zur kinetischen Energie berücksichtigt. Für GWP führt das in der Näherung $\beta_1 = \beta_2$ und $p_{\beta 1} = p_{\beta 2} = \langle p_\beta \rangle = 0$ zu dem Korrekturterm:

$$\delta H_{Pauli} = \langle \Phi_{12} | \hat{H} | \Phi_{12} \rangle - \langle \Psi_1 \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle = \frac{\frac{3}{4\beta} \Delta^2}{e^{\Delta^2} - 1} \quad (4.29)$$

wobei Δ der Phasenraumabstand der Wellenpakete ist:

$$\Delta^2 = \frac{3}{4\beta} (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2 + \frac{\beta}{3} (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)^2 \quad (4.30)$$

Dieses Potential führt zu einer Abstoßung der Elektronen in Phasenraum. Somit wird verhindert, daß sich mehr als zwei Elektronen in einer Phasenraumzelle befinden. Auf diese Weise wird das Pauli-Prinzip realisiert. In [8] konnte mit einer vollständig antisymmetrisierten Wellenfunktion gezeigt werden, daß sich ein Fermi-Verteilung ausbildet. Dazu wurden GWP in einem eindimensionalen harmonischen Potential simuliert.

4.6 Beschreibung von H₂-Molekülen

Die Bindung im Wasserstoff-Molekül wurde 1927 von London und Heitler [25] zum ersten Mal quantenmechanisch erklärt. Dazu wurden die stationären Zustände des Wasserstoffmoleküls in erster Ordnung der Störungstheorie berechnet. Das Molekül besteht aus den beiden Kernen A und B und Elektronen 1 und 2. Der Hamilton-Operator dieses Systems lautet

$$H = -\frac{1}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - e^2 \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right] \quad (4.31)$$

R bezeichnet den Abstand der Kerne und r bezieht sich auf den Abstand der Teilchen mit den entsprechenden Indizes (siehe [26]). Die Wellenfunktion des Moleküls wird in

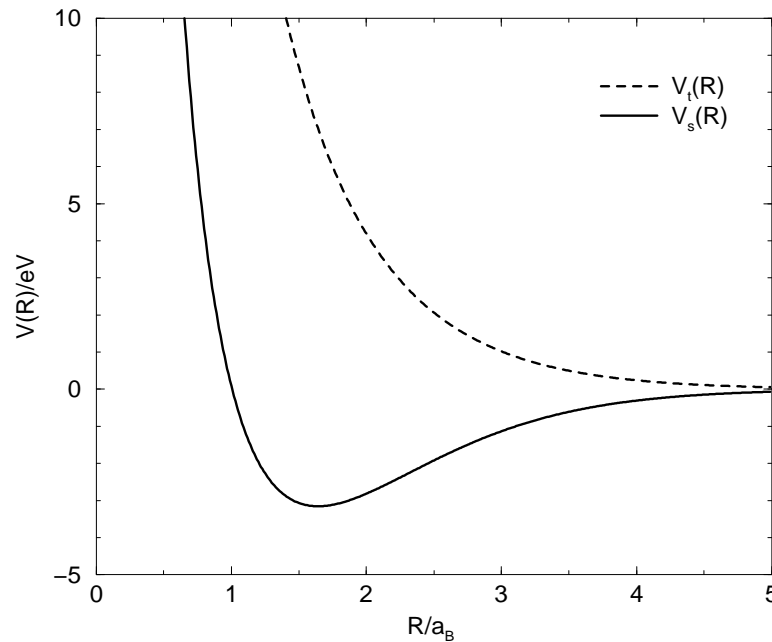


Abbildung 4.7: Potential zwischen zwei Wasserstoffatomen im Singulett-Zustand $V_s(r)$ und im Triplett-Zustand $V_t(r)$ als Funktion des Abstands

nullter Näherung aus den Wellenfunktionen der isolierten Atome aufgebaut. Es gehen die symmetrisierten 1s-Grundzustandswellenfunktionen ein. Daraus wurde die Energie des Wasserstoffmoleküls als Funktion des Abstands der beiden Kerne R berechnet [25, 27]. Im Falle einer symmetrischen Wellenfunktion ergibt sich ein Singulettzustand (Spin $S=0$) mit dem Potential $V_s(R)$ und für antisymmetrische Wellenfunktionen folgt der

Tripletzustand (Spin $S=1$) mit dem Potential $V_t(R)$:

$$V_s(R) = \frac{Q + A}{1 + S^2} \quad , \quad V_t(R) = \frac{Q - A}{1 - S^2} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} Q &= \frac{e^2}{a_B \rho} e^{-2\rho} \left[1 + \frac{5}{8}\rho - \frac{3}{4}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3 \right] \\ A &= \frac{e^2}{a_B} \left\{ \frac{S^2}{\rho} \left[1 + \frac{6}{5}(C + \ln \rho) \right] - e^{-2\rho} \left[\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\rho + \frac{49}{15}\rho^2 + \frac{11}{15}\rho^3 \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{6M}{5\rho} [MEi(-4\rho) - 2SEi(-2\rho)] \right\} \\ S &= \left(1 + \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right) e^{-\rho} \\ M &= \left(1 - \rho + \frac{1}{3}\rho^2 \right) e^{\rho} \\ \rho &= \frac{R}{a_B} \quad , \quad C = 0.57722 \quad , \quad Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt \end{aligned}$$

Im Tripletzustand nimmt das Potential bei Annäherung der Moleküle monoton zu. Eine Bindung ist nicht möglich. Im Singulettzustand bewirkt das Minimum des Potentials bei $R=1.6a_B$ und $V_s(R)=-3.2\text{eV}$, daß eine Bindung im Wasserstoffmolekül entstehen kann. Die Abweichungen von den experimentellen Werten $R=1.4a_B$ und $V_s(R)=-4.4\text{eV}$ sind erheblich. Das hängt damit zusammen, daß die Wellenfunktionen im Wasserstoffmolekül von den ungestörten abweichen und daß das in der ersten Ordnung der Störungstheorie nicht berücksichtigt wird. Durch Variation der Wellenfunktion wurde die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment deutlich verbessert [28].

Die Eigenschaften von Wasserstoff sind seit den Arbeiten von London und Heitler sehr genau studiert worden [29]. In den letzten Jahren wurden vorrangig die Vielteilcheneigenschaften dieses Systems mit Simulationen untersucht [30, 31, 32].

Simulation von Molekülen: Im folgenden soll diskutiert werden, in wie weit Moleküle durch die QMD beschrieben werden können und welche Auswirkungen das Potential (4.32) hat. Dazu wird ein System aus Atomen simuliert. Jedes Atom besteht aus einem Kern und einem Elektron im 1s-Grundzustand mit unveränderlichem Spin. Die eine Hälfte der Elektronen hat den Spin \uparrow und die andere den Spin \downarrow . Die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird durch das Potential (4.32) beschrieben. Zwischen Atomen mit unterschiedlichem Elektronenspin wirkt das Potential V_s , und es kann sich eine Molekülbindung ausbilden. Zwischen Atomen mit parallelem Spin wird dies durch das Potential V_t verhindert.

Simulationen mit diesem Ansatz zeigen keine zweiatomigen Moleküle, sondern die

Bildung ganzer Ketten. Selbst bei geringen Temperaturen und Dichten (Abbildung 4.8) ist dies zu beobachten. Es ordnet sich immer ein Atom mit Spin \uparrow neben eines mit Spin \downarrow an. Es formiert sich eine Kette $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$. Dieses Verhalten entspricht keinesfalls der

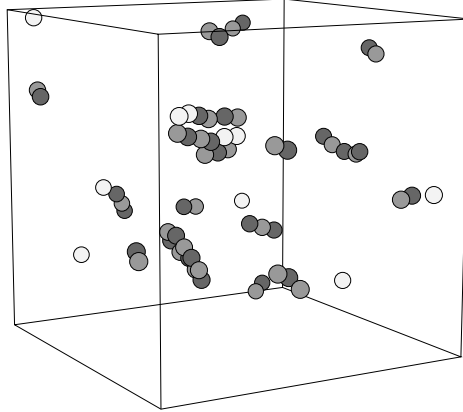


Abbildung 4.8: Bei Simulation von Wasserstoff-Atomen, die durch das London-Heitler-Potential (4.32) wechselwirken, bilden sich Atomketten. Dieses Verhalten ist unphysikalisch und hängt mit den Näherungen zusammen, die bei der Herleitung dieses Potentials gemacht wurden. Isolierte Atome, in deren Umgebung von $2a_B$ sich kein weiteres Atom befindet sind weiß dargestellt. Bei den anderen ist die Spinrichtung dunkelgrau für \uparrow und hellgrau für \downarrow gekennzeichnet.

Realität und die Ursache ist in den Potentialen (4.32) zu suchen. In einer Kette ist die Anziehung zum nächsten Nachbarn größer als die Abstoßung vom übernächsten. In diesem Fall sind aber die Abstände so gering, daß nicht nur die 2-Teilchen-Austauschbeiträge wesentlich sind, sondern 3- und auch 4-Teilchen-Austauschbeiträge tragen entscheidend bei. Das stimmt mit den Untersuchungen von Teller [33] überein, nach denen Potentiale im Molekülen nicht additiv sind, sondern weitere Beiträge relevant werden. In [29] werden verschiedene Verfahren zur Berechnung der H_2 - H_2 -Wechselwirkung verglichen. Alle berücksichtigen 4-Teilchen-Austauschbeiträge und führen zu einem abstoßenden Potential.

An dieser Stelle soll ein erster Versuch unternommen werden, die Bildung von H_2 -Molekülen zu ermöglichen und dabei die Entstehung von Atomketten zu verhindern. Dazu wurde das Potential zwischen Atomen mit parallelem Spin empirisch abgeändert:

$$\tilde{V}_t(R) = V_t(R) - \begin{cases} V_s(R_0) & : R \leq 2R_0 \\ V_s(R - R_0) & : R > 2R_0 \end{cases} \quad (4.33)$$

Dieses Potential verhindert, daß sich an ein entstandenes Molekül noch ein weiteres Atom anlagert. Die Wechselwirkung innerhalb eines Moleküles wird dadurch nicht verändert. Es wird davon ausgegangen, daß das sehr einfache Modell die Bildung von Molekülen richtig wiedergibt, daß aber die Wechselwirkung der H_2 -Molekülen untereinander nicht korrekt beschrieben wird. Mit diesem Modell wurden bei einer Temperatur von 300K

und einer Dichte von $6.75 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ die Entstehung von Molekülen beobachtet (Abbildung 4.6). Das wird auch durch den scharfen Peak in der Korrelationsfunktion der Atome in Abbildung 4.9 deutlich. Mit zunehmender Temperatur brechen immer mehr Molekülbindungen auf. Bei 20000K liegt ein atomares Gas vor (Abbildung 4.6,4.12). Bei dieser Temperatur setzt bereits die Ionisation ein, die in dieser Simulation nicht berücksichtigt wurde.

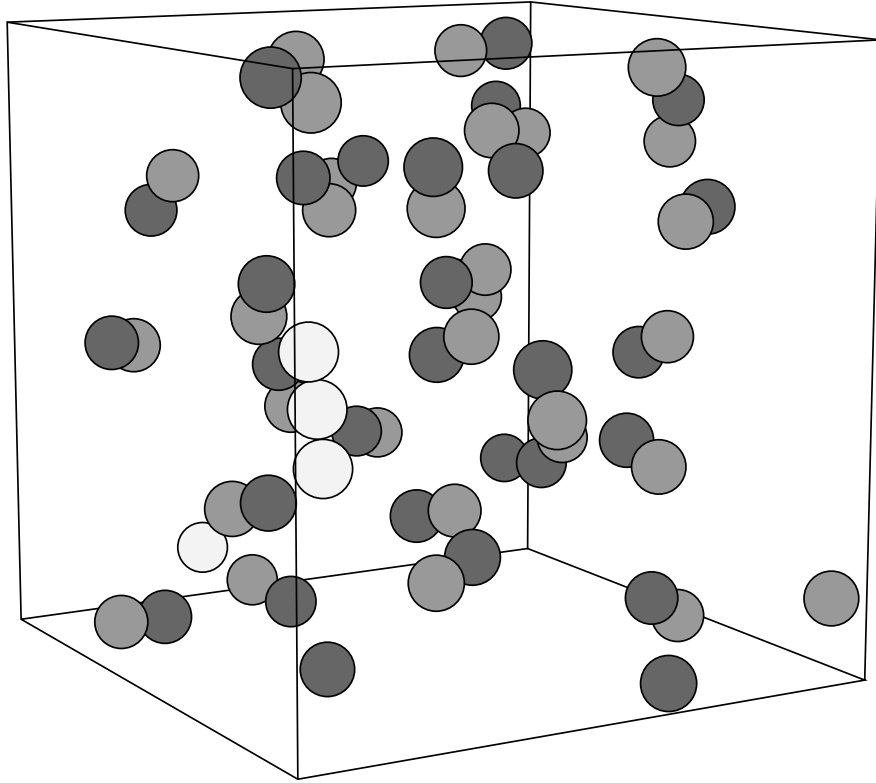


Abbildung 4.9: Bildung von H_2 -Molekülen bei einer Temperatur von 300K und einer Dichte von $6.75 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$. Die wenigen isolierten Atome, in deren Umgebung von $2a_B$ (unter Berücksichtigung der periodischen Randbedingungen) sich kein weiteres Atom befindet, sind weiß dargestellt. Die anderen sind in einem Molekül gebunden und ihre Spinrichtung (dunkelgrau für \uparrow und hellgrau für \downarrow) ist gekennzeichnet. Jeweils zwei Atome mit anti-parallelem Spin bilden ein Molekül.

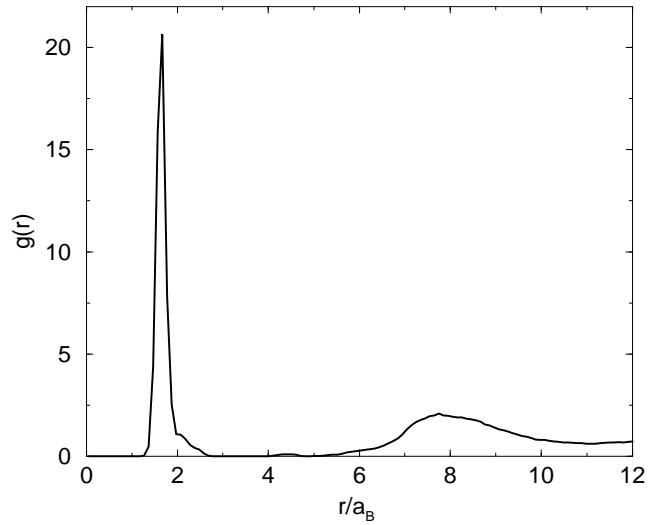


Abbildung 4.10: Atom-Korrelationsfunktion zur oberen Abbildung: Der Peak bei $r=1.6 a_B$ verdeutlicht die Bildung von Molekülen

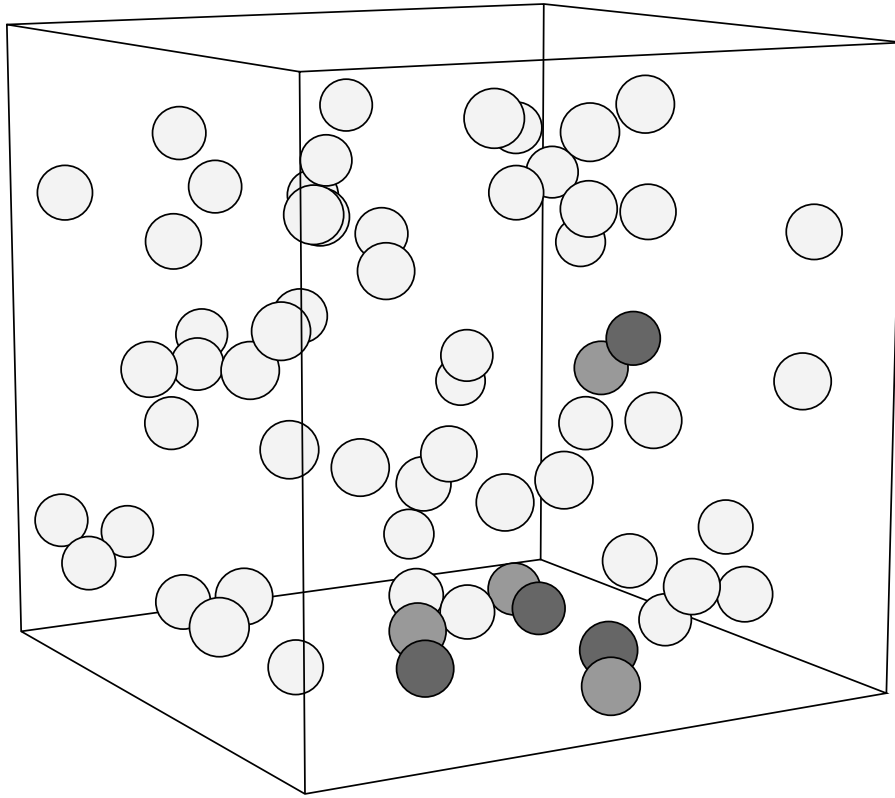


Abbildung 4.11: Bildung von H_2 -Molekülen bei einer Temperatur von 20000K und einer Dichte von $6.75 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$. Die Zuordnung der Farben erfolgt wie in Abbildung 4.6

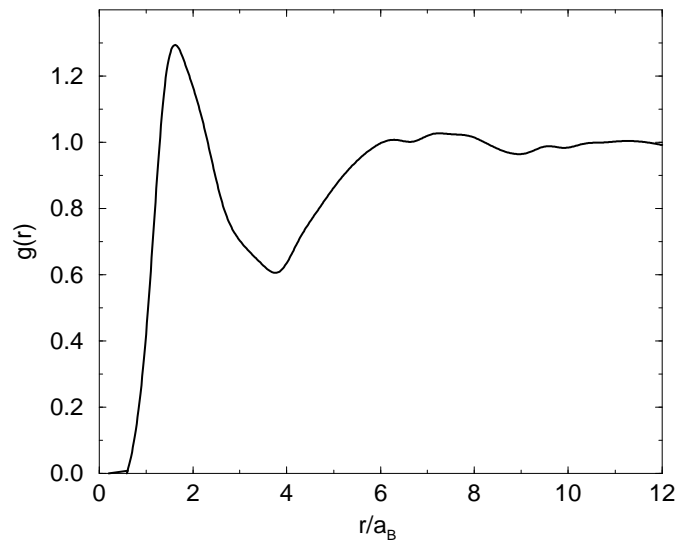


Abbildung 4.12: Atom-Korrelationsfunktion zur oberen Abbildung: Statt des Peaks in Abbildung 4.9 hat die Funktion ein schwach ausgeprägtes Maximum, weil nur wenige Atome kurzzeitig eine Molekülbindung eingehen.

5. Thermodynamische Eigenschaften des Vielteilchensystems

In Kapitel 4 wurde die Simulationemethode mit GWP detailliert beschrieben. Mit diesem Verfahren wurde das Wasserstoff-Plasma bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Nach einer kurzen Einführung in die Plasmaphysik werden die Ergebnisse dieser Simulationen ausführlich diskutiert.

5.1 Plasmaparameter

Ein klassisches Plasma wird durch den Kopplungsparameter Γ , der das Verhältnis aus potentieller und kinetischer Energie angibt, beschrieben:

$$\Gamma = \frac{e^2}{ak_B T} \quad , \quad a = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad (5.1)$$

Bei hohen Elektronendichten werden quantenmechanische Effekte wichtig, denn Elektronen müssen aufgrund des Pauli-Prinzips in höhere Quantenzustände übergehen. In diesem Fall spricht man von einem entarteten Plasma. Als dimensionsloser Entartungsparameter wird

$$n\Lambda^3 \quad , \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (5.2)$$

verwendet. Bei einer Dichte von $1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ wurden in dem Temperaturbereich von 10000K bis 160000K Simulationen ausgeführt. Bei 10000K kann von einem nicht-idealen ($\Gamma=6.4$), entarteten ($n\Lambda^3=5.6$) Plasma gesprochen werden, während es sich bei 160000K um ein ideales ($\Gamma=0.4$), nicht entartetes ($n\Lambda^3=0.1$) Plasma handelt. Dies kann man Diagramm 5.1 entnehmen.

Ein weiterer Parameter des Plasmas ist der Ionisationsgrad. Bei 10000K ist er nahezu Null, weil die Grundzustandsenergie 1Ry klein im Vergleich zur kinetischen Energie ist. Bei 160000K ist das Plasma vollständig ionisiert, weil $1\text{Ry}/k_B \approx 157000\text{K}$. Dies ist dem Diagramm 5.2 aus [34] zu entnehmen.

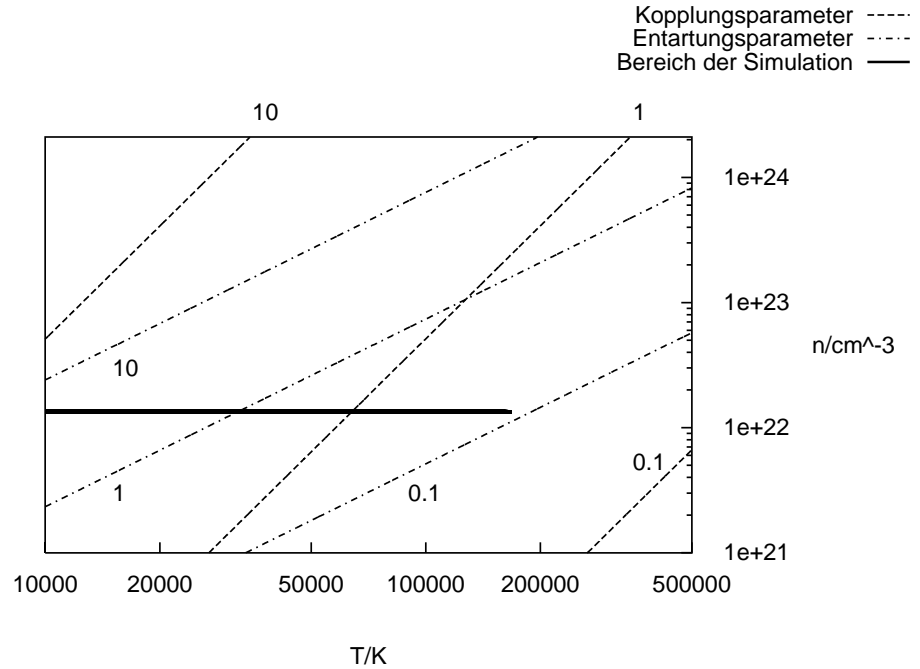


Abbildung 5.1: Bereiche des Wasserstoffplasmas: In dem Dichte-Temperatur-Diagramm wurden die Linien für den konstanten Kopplungsparameter Γ und den Entartungsparameter $n\Lambda^3$ eingezeichnet. Die durchgezogene Linie kennzeichnet den Bereich, in dem Simulationen ausgeführt wurden. Er reicht vom nicht-idealen, entarteten Plasma bei $T=10000\text{K}$ bis zum idealen, nicht entarteten Plasma bei 160000K .

5.2 Wellenpakete mit variabler Breite

In diesem Abschnitt soll die Ergebnisse der QMD-Rechnungen mit den Formeln der Plasmatheorie verglichen werden. Insbesondere wird die aus den Simulationen gewonnene innere Energie diskutiert. Wie gezeigt wird, ist die Übereinstimmung weder für hohe noch für tiefe Temperaturen gut. Deshalb wurde auch auf einen Vergleich mit verbesserten Formeln wie den Padé-Formeln oder der Debye-Hückel-Theorie verzichtet. Dies wird im Kapitel 6 nachgeholt, denn die dort vorgestellten Simulationen beschreiben ein Plasma wesentlich besser und ein genauerer Vergleich ist angebracht.

Die innere Energie eines idealen vollständig ionisierten Wasserstoffplasmas lautet:

$$u(T) = \frac{3}{2}n_e k_B T + \frac{3}{2}n_i k_B T \quad (5.3)$$

Sie sollte eine obere Schranke für die innere Energie eines Plasmas sein. Als untere Grenze kann die innere Energie eines atomaren Gases

$$u(T) = \frac{3}{2}n_0 k_B T - 13.6\text{eV}n_0 \quad (5.4)$$

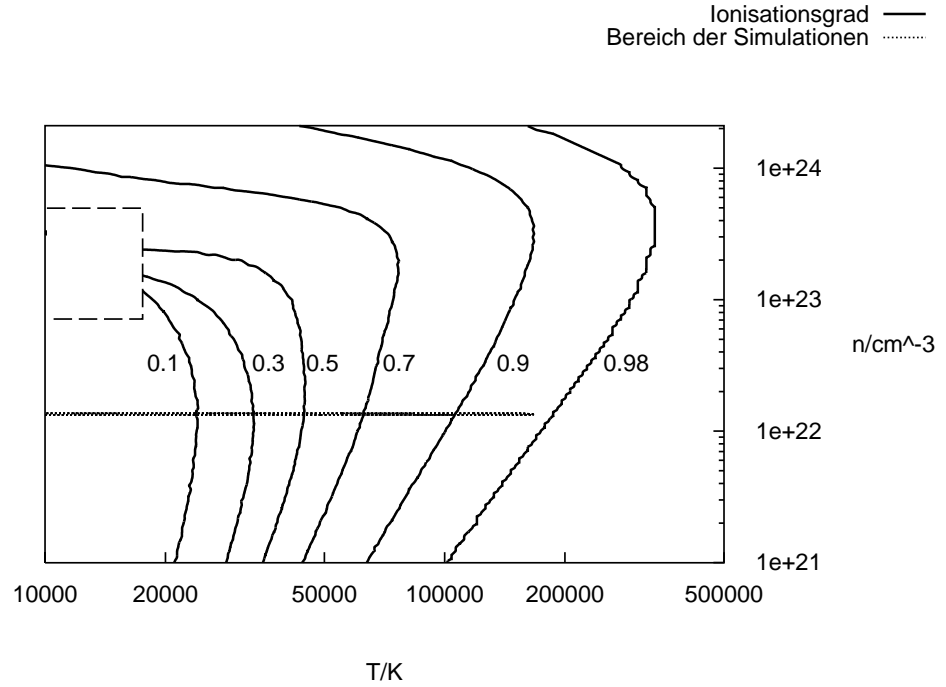


Abbildung 5.2: Ionisationsgrad des Wasserstoffplasmas als Funktion von Dichte und Temperatur nach [34] Der Bereich der Simulationen beginnt bei einem sehr schwach ionisiertem Plasma und erstreckt sich bis zum vollständig ionisiertem Plasma. (Über das Gebiet des Phasenübergangs (weißes Rechteck) konnten keine gesicherten Aussagen gemacht werden.)

gelten, solange sich keine Moleküle bilden. Als drittes wird mit der Energie eines idealen Wasserstoff-Plasmas ohne angeregte Zustände verglichen werden:

$$u(T) = \frac{3}{2}(1 + \alpha)nk_B T - 13.6eV(1 - \alpha)n. \quad (5.5)$$

Der Ionisationsgrad α wird der idealen Saha-Gleichung (6.17) entnommen.

In Abbildung 5.3 ist die innere Energie aus Simulationen für verschiedene Temperaturen bei einer Dichte von $1.35 \times 10^{22} cm^{-3}$ aufgetragen. Zu ihr tragen die kinetische Energie der Elektronen und Ionen, die potentielle Energie und die Krümmungsenergie E_C , der Term aus (4.10), bei. Diese Komponenten sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Beide Abbildungen werden jetzt im Zusammenhang diskutiert:

Hochtemperaturverhalten (über 80000K): Für hohe Temperaturen liegt die Kurve der inneren Energie aus der QMD über der des vollständig ionisierten Plasmas und ihr

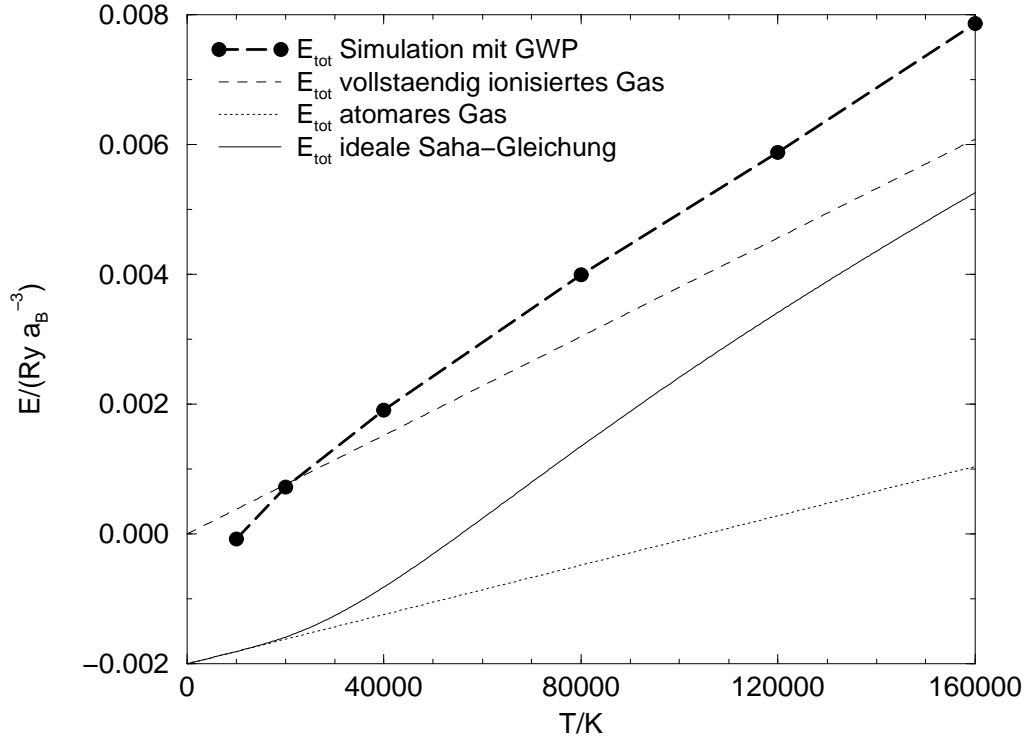


Abbildung 5.3: Innere Energien werden bei einer Dichte von $1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ bei verschiedenen Temperaturen verglichen. Die Energie aus den Simulationen mit Gaußschen Wellenpaketen mit **variabler** Breite wird der eines idealen Gases aus Wasserstoff-Atomen, der eines vollständig ionisierten Wasserstoff-Plasmas und der aus der idealen Saha-Gleichung abgeleiteten Energie gegenübergestellt.

Anstieg ist größer als $\frac{6}{2}nk_B$. Das ist unphysikalisch. Die Ursache ist in dem zusätzlichen Freiheitsgrad, der Paketbreite, zu suchen. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, nimmt die Krümmungsenergie in diesem Temperaturbereich zu. Das ist dem Anteil $\frac{2p_{\beta}^2/\beta}{m}$ zuzuschreiben. Die potentielle Energie steigt ebenfalls leicht an. Beides trägt zum Anstieg der inneren Energie bei.

In [9] wurde dieses Verhalten bestätigt und für ein System aus Wellenpaketen in einem harmonischen Potential eine Wärmekapazität von $\frac{4}{2}nk_B$ berechnet.

Die Parallelität zur Kurve aus der Saha-Gleichung ist zufällig, weil sich ihr Anstieg über $\frac{6}{2}nk_B$ durch die zusätzlich ionisierten Atome ergibt. In der QMD verändert sich aber die Zahl der freien Elektronen nicht. Wie im folgenden erläutert, werden nur freie Elektronen beschrieben.

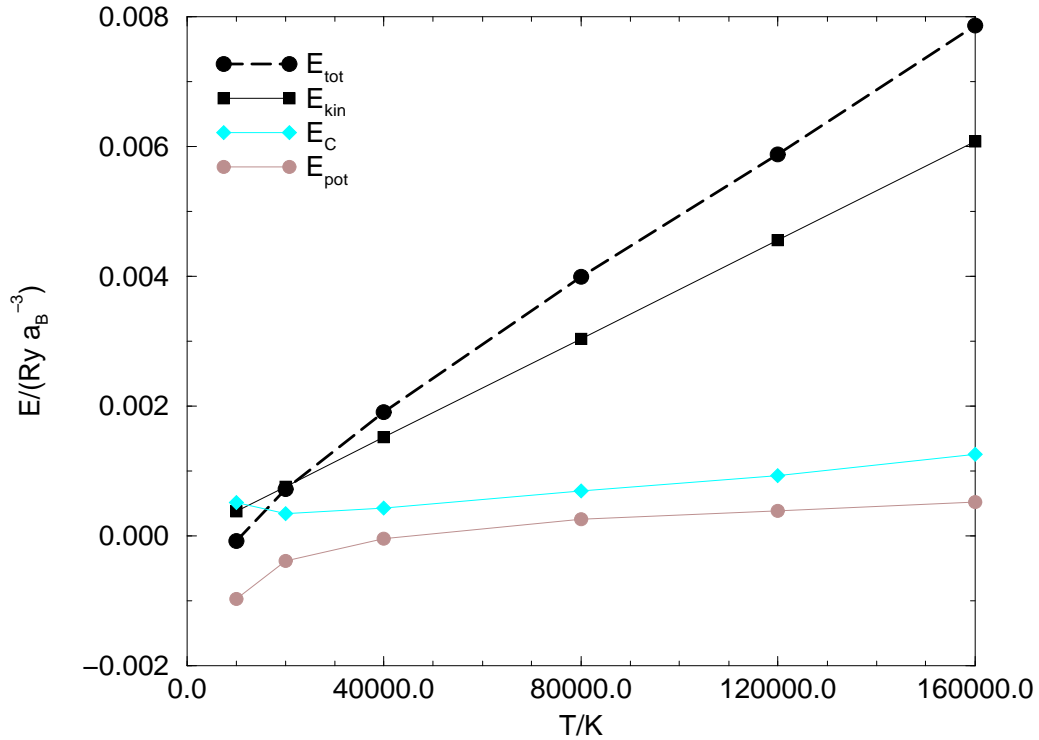


Abbildung 5.4: Aus der Simulationen mit Gaußschen Wellenpaketen bei einer Dichte von $1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ wurden die verschiedenen Beiträge zur inneren Energie E_{tot} aufgetragen. Sie setzt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen und Ionen E_{kin} , der potentiellen Energie E_{pot} und der Krümmungsenergie E_C zusammen.

Tiefemperaturverhalten (unter 40000K): Bei niedrigen Temperaturen befinden sich die Elektronen in gebundenen Zuständen an den Atomen. Die GWP können in einen Grundzustand übergehen und es bestand die Erwartung, daß dies bei tiefen Temperaturen zu beobachten sein würde. Doch in den Simulationen wurde dieses Verhalten nur andeutungsweise gefunden. Insbesondere fehlt das Absinken der potentiellen Energie. Im Grundzustand eines GWP entfallen -24 eV auf die potentielle Energie und +11.5 eV auf die Krümmungsenergie. Selbst bei 20000 K, wo die Ionisationsgrad unter 10% liegt, wurde nur ein schwacher Abfall der potentiellen Energie (vgl. Abbildung 5.4) ermittelt. Die Ursache ist in der Bewegung der GWP um die Kerne zu suchen. Auch mit geringer kinetischer Energie bewegen sich auf Bahnen um den Kern, wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Es existiert ein kontinuierliches Energiespektrum - ein Gap fehlt. Deshalb sind unphysikalische Anregungen möglich. Ohne daß die Wellenpakete die Energie eines angeregten Zustandes haben, können sie sich auf Bahnen um den Kern bewegen,

wo der mittlere Abstand die Größenordnung des Bohrschen Radius erreicht. Dadurch verändert sich die potentielle Energie entscheidend. Dieses Verhalten ist unmittelbar mit dem GWP-Ansatz und den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen verknüpft. Deshalb können die Anregungen der Grundzustandes nicht korrekt beschrieben werden und die aus den Simulationen abgeleitete innere Energie ist zu hoch. Dies ist ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung. Die korrekte Beschreibung von Elektronen im Grundzustand wird mit dem veränderten Modell in Kapitel 6 möglich.

5.3 Wellenpakete mit fixierter Breite

Um den Einfluß der variablen Breite der GWP besser abschätzen zu können, wurden Simulationen mit fixierter Breite durchgeführt. Die Breite geht als Parameter in die Simulationen ein. Man kann sie auf der Breite des Grundzustandes (3.9) oder der Kelbg-Breite (4.26) fixieren. An dieser Stelle werden Simulationen mit der Grundzustandsbreite diskutiert. In Abbildung 5.5 ist die innere Energie eines solchen Systems dargestellt. Die Krümmungsenergie ist jetzt eine Konstante. Die innere Energie wurde deshalb abzüglich dieses Beitrags eingezeichnet.

Der Bereich unter 10000K: Dieser Temperaturbereich soll aus der Diskussion ausgeklammert werden, denn die innere Energie fällt unter die eines atomaren Gases ab. Die Ursache sind molekül-ähnliche Zustände, die darauf beruhen, daß sich die Elektronen verstärkt zwischen zwei Ionen aufhalten und die potentielle Energie absinkt. Wie in Abschnitt 4.6 diskutiert wurde, ist aber zur korrekten Beschreibung von Molekülen ein erweitertes Modell notwendig.

Von 10000 bis 40000K: In diesem Bereich sollten über 50 % der Elektronen im Grundzustand sein. Doch ebenso wie bei den Simulationen mit variabler Breite wird dies nicht beobachtet. Anstelle dessen bewegen sich die Elektronen um die Ionen. Sie besitzen die drei Ortsfreiheitsgrade und aufgrund der fehlenden Energielücke werden diese auch angeregt und nicht eingefroren wie bei Elektronen im Grundzustand.

Von 40000 bis 100000K: Die innere Energie weicht von den Werten der Simulation mit variabler Breite kaum ab. Wie aus Abbildung 4.5 hervorgeht, ist aber die mittlere Wellenpaketbreite in diesen Simulationen wesentlich größer. Das führt dazu, daß Krümmungsenergie bei veränderlicher Breite wesentlich kleiner ist als bei Rechnungen mit fixierter Breite. Wie ein Vergleich der Teilbeträge ergab, wird dieser Unterschied gerade durch die potentielle Energie kompensiert.

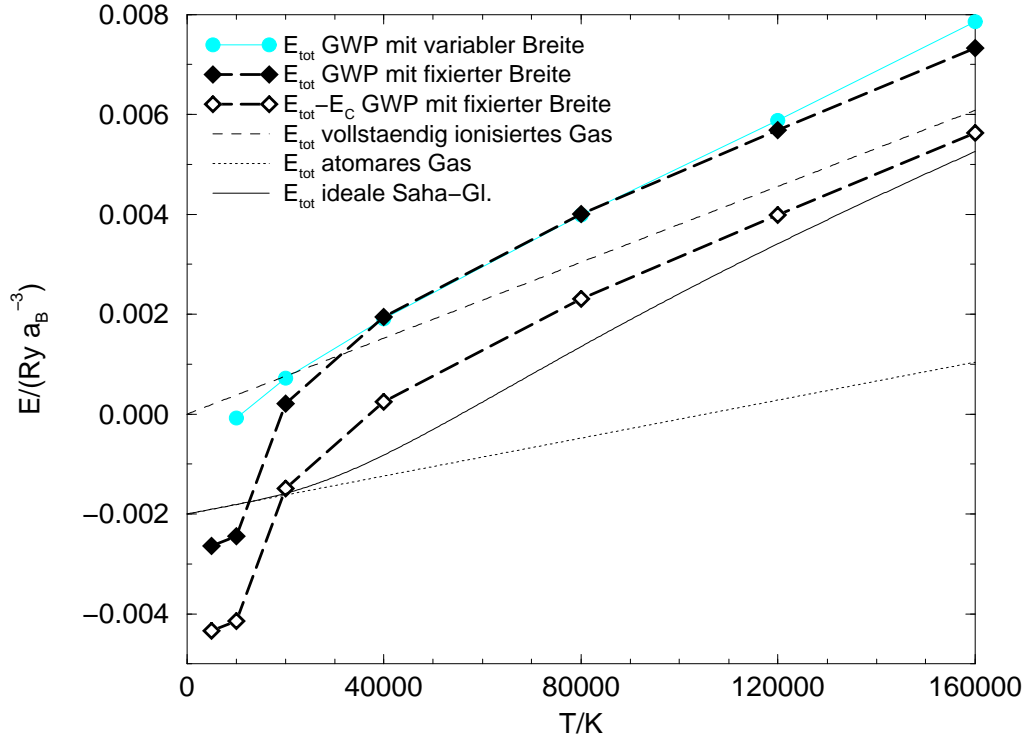


Abbildung 5.5: Die innere Energie aus den Simulationen mit Gaußschen Wellenpaketen mit **fixierter** Breite wird der eines idealen Gases aus Wasserstoff-Atomen, der eines vollständig ionisierten Wasserstoff-Plasmas und der aus der idealen Saha-Gleichung abgeleiteten Energie gegenübergestellt. Die Dichte liegt bei $1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$.

Über 100000K: Die Kurve verläuft parallel zu der des vollständig ionisierten Gases und hat ebenfalls den Anstieg $\frac{6}{2}nk_B$. Die Verschiebung ist durch die Krümmungsenergie und die potentielle Energie zu erklären. Die potentielle Energie geht für hohe Temperaturen gegen Null. Die Krümmungsenergie in diesem System eine Konstante. Wenn diese Konstante nicht zur inneren Energie gerechnet wird, ergibt sich im Grenzfall hoher Temperaturen die Energie des idealen vollständig ionisierten Plasmas. Dieses Resultat geht in den Rechnungen im folgenden Kapitel ein.

6. Simulationen im chemischen Bild

Wenn man ein Wasserstoff-Plasma im chemischen Bild beschreibt, führt man drei Teilchensorten ein: Atome, Ionen und Elektronen. Im physikalischen Bild würde man nur von Protonen und Elektronen sprechen, wobei letztere frei oder an ein Proton gebunden sein können. Die im folgenden beschriebene Simulationsmethode verwendet das chemische Bild. Es werden die innere Energie und der Ionisationsgrad ermittelt. Wie im Abschnitt 6.3 demonstriert wird, ist die Übereinstimmung mit Formeln der Plasmatheorie sehr gut.

6.1 Beschreibung des Verfahrens

In Kapitel 4 wurden die Grundlagen gelegt, um einen System aus Ionen, Atomen und freien Elektronen zu simulieren. Die Atome bestehen aus einem Proton und einem Elektron mit einer 1s-Wellenfunktion. Die freien Elektronen werden durch GWP mit fixierter Kelbg-Breite (4.26) beschrieben. Die innere Energie des simulierten Systems kann als Funktion von Temperatur und vom Ionisationsgrad bestimmt werden. Aus diesen Werten kann der Ionisationsgrad im Gleichgewicht berechnet werden.

Die freie Energie F wird bei fester Temperatur und festem Volumen im thermodynamischen Gleichgewicht minimal. Daraus kann eine Bedingung für den Ionisationsgrad α abgeleitet werden.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{T,V,n} \stackrel{!}{=} 0 \quad (6.1)$$

Das ist äquivalent zur Bedingung, daß die Summe der chemischen Potentiale der Ionen und der Elektronen gleich dem der Atome sein soll.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \alpha}\right)_{T,V,n} \delta \alpha = \left(\frac{\partial F}{\partial n_e}\right)_{T,V} \delta n_e + \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V} \delta n_i + \left(\frac{\partial F}{\partial n_0}\right)_{T,V} \delta n_0 \quad (6.2)$$

$$\begin{aligned} &= \mu_e \delta n_e + \mu_i \delta n_i + \mu_0 \delta n_0 \\ \mu_e + \mu_i &= \mu_0 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Der Index i steht für die Ionen, e für die Elektronen und 0 für die Atome. n ist die Dichte des Systems. Das chemische Potential kann aber auch aus dem groß-kanonischen

Potential Ω bestimmt werden [35]:

$$\Omega(T, V, \mu_k) = U - TS - \sum_k \mu_k N_k = -PV \quad (6.4)$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Relation

$$SdT - VdP + \sum_k N_k d\mu_k = 0 \quad (6.5)$$

ergibt sich:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S,V} \quad (6.6)$$

Daraus folgt die zu (6.1) äquivalente Bedingung, daß im thermodynamischen Gleichgewicht die innere Energie U bei gegebenem Volumen und fixierter Entropie ein Minimum annimmt.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_{S,V,n} \stackrel{!}{=} 0 \quad (6.7)$$

Um dieses Minimum zu finden, wird für verschiedene Ionisationsgrade die innere Energie aus Simulationen bestimmt, wobei gewährleistet werden muß, daß die Entropie konstant bleibt. Dazu wird für jeden Ionisationsgrad die entsprechende Temperatur eingestellt. So kann das Minimum der inneren Energie auf den in Abbildung 6.1 dargestellten Adiabaten ermittelt werden. Als Entropiefunktion wird die eines idealen Plasmas verwendet. Sie wird im folgenden Abschnitt hergeleitet.

6.2 Theorie des idealen Plasmas

Zur Ableitung der Entropie eines idealen Wasserstoffplasmas wird zunächst nur eine Teilchensorte betrachtet. Es wird ein klassisches Gas im Volumen V betrachtet, wobei zu der Energie jedes Zustandes noch die Konstante E_0 addiert wird. $g=2s+1$ ist der Entartungsfaktor. Die 1-Teilchen-Zustandssumme lautet:

$$Z(1) = gV \frac{h^{\frac{3}{2}}}{\Lambda_k^3} e^{-\tilde{\beta}E_0} \quad , \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad , \quad \tilde{\beta} = \frac{1}{k_B T} \quad (6.8)$$

Die Zustandssumme für ein System aus N identischen Teilchen ist:

$$Z(N) = \frac{1}{N!} [Z(1)]^N \approx \left[Z(1) \frac{e}{N} \right]^N \quad (6.9)$$

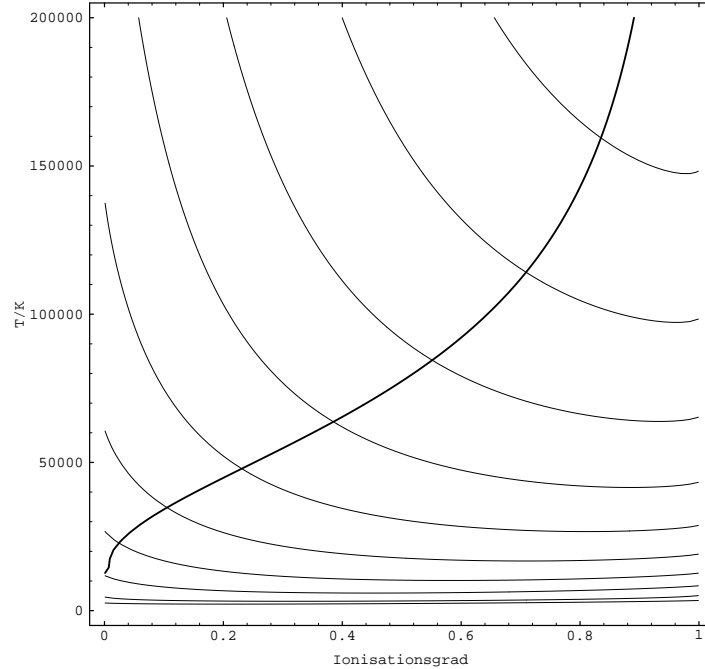


Abbildung 6.1: Adiabaten als Funktion des Ionisationsgrads und der Temperatur. Für ein ideales Plasma wurden die Linien konstanter Entropie bei einer Dichte von $n = 1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ dargestellt. Im chemischen Gleichgewicht ist der Ionisationsgrad eine Funktion der Temperatur. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Saha-Gleichung und ist durch die dicke Linie dargestellt.

Wird ein System aus verschiedenen Teilchensorten betrachtet, so lautet die Zustandssumme des Gesamtsystems:

$$\tilde{Z}(N) = \prod_k Z_k(N_k) \quad (6.10)$$

Diese kann in die folgenden Formeln für die freie Energie, die innere Energie und die Entropie eingesetzt werden:

$$F = -\frac{1}{\beta} \log(\tilde{Z}(N)) \quad (6.11)$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\tilde{Z}(N)) \quad (6.12)$$

$$S = \frac{1}{T}(F - U) = \frac{1}{T} \left(-\frac{1}{\beta} + \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \log(\tilde{Z}(N)) \quad (6.13)$$

und es ergibt sich:

$$F = \sum_k N_K k_B T \left[\log \left(\frac{\Lambda^3 N_k}{g_k V} \right) - 1 \right] + N_k E_k^0 \quad (6.14)$$

$$U = \sum_k N_K \left[\frac{3}{2} k_B T + E_k^0 \right] \quad (6.15)$$

$$S = \sum_k N_K k_B \left[\frac{5}{2} - \log \left(\frac{\Lambda^3 N_k}{g_k V} \right) \right] \quad (6.16)$$

Im chemischen Bild werden im Wasserstoff-Plasma die drei Arten von Teilchen unterschieden:

Atome	n_0	$g_0 = 2$	$E_0^0 = -13.6 eV$
Ionen	n_i	$g_i = 1$	$E_i^0 = 0$
Freie Elektronen	n_e	$g_e = 2$	$E_e^0 = 0$

Aus der Neutralität des Plasmas folgt $n_i = n_e$ und $n = n_0 + n_i = n_e + n_i$. Aus der Bedingung, daß die freie Energie (6.14) im Gleichgewicht minimal wird, folgt mit der Näherung $m_0 \approx m_i$ die Saha-Gleichung des idealen Plasmas

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{1}{\Lambda_e^3} e^{-\beta |E_0^0|}. \quad (6.17)$$

Aus ihr kann der Ionisationsgrad $\alpha_{id} = \frac{n_e}{n}$ des idealen Plasmas berechnet werden.

6.3 Ergebnisse dieser Simulationen

Die freie Energie ist in QMD-Simulationen nicht zugänglich. Deshalb wird der Ionisationsgrad aus der inneren Energie bestimmt. Die zweite Bedingung verwendet In den Simulationen wurden 32 Atome berücksichtigt. Durch den Ionisationsgrad wird festgelegt, wieviele davon ionisiert sind und durch Ionen und freie Elektronen beschrieben werden. Bei einer bestimmten Temperatur wurde bei dem idealen Ionisationsgrad begonnen. Dann wurde der Ionisationsgrad schrittweise erhöht und jeweils ein Atom durch ein Ion und ein freies Elektron ersetzt. Entsprechend den Adiabaten (Abbildung 6.1) wurde die Temperatur abgesenkt und das System, wie in Abschnitt 4.3 erläutert, thermalisiert. So wurde die innere Energie auf einer Adiabaten Punkt für Punkt bestimmt, bis das Minimum gefunden wurde. Dessen exakte Lage ergab sich durch quadratische Regression (Abbildung 6.2). Sie legt den Ionisationsgrad des thermodynamischen Gleichgewichts auf der betrachteten Adiabaten fest. Die zugehörige Temperatur folgt aus der Adiabatengleichung (6.16).

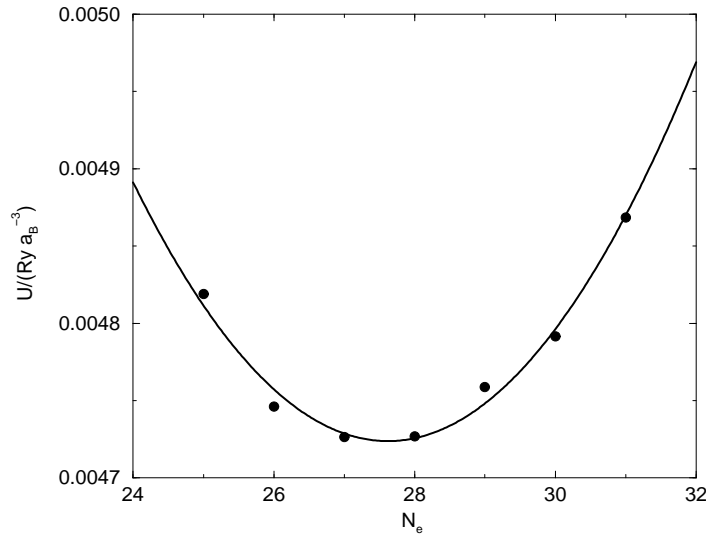


Abbildung 6.2: Innere Energie U als Funktion des Ionisationsgrads bei konstanter Entropie. N_i der 32 Atome waren ionisiert. Aus den Werten der Simulation wurde durch quadratische Regression das Minimum von U ermittelt und daraus der Ionisationsgrad im Gleichgewicht bestimmt.

Padé-Formeln: In den Padé-Formeln [36, 37, 38] wird zwischen analytisch bekannten Grenzesetzen für die Wechselwirkungsbeiträge der freien Energie interpoliert. Es ergeben sich geschlossene, in ihrer Struktur überschaubare Ausdrücke in der ganzen Dichte-Temperatur-Ebene. Diese Formeln wurden mehrfach verwendet, um Eigenschaften eines Plasmas vorherzusagen [39].

Die Padé-Formeln werden zum Vergleich herangezogen. Dabei wurden die Hartkugelbeiträge [40] vernachlässigt. Da in den Simulationen keine angeregte Zustände im Atom enthalten sind, wurde auch in den Padé-Formeln nur ein gebundener Zustand berücksichtigt. Die Planck-Larkin-Korrekturen der Zustandssumme [41, 42] gehen ein.

Der Ionisationsgrad: In Abbildung 6.3 wird der Ionisationsgrad aus den Simulationen mit den Werten des idealen Plasmas und den Padé-Formeln verglichen. Bei Temperaturen unter 20000K gibt es keine Ionisation. Darüber steigt der Ionisationsgrad stark an. Die Kurve der Simulation und die Werte der Padé-Formeln liegen über denen der idealen Saha-Gleichung, weil die Coulomb-Wechselwirkung zu einer Absenkung der effektiven Ionisationsenergie führt. Bei sehr hohen Temperaturen werden die Unterschiede zwischen der idealen Kurve und den Simulationen immer geringer, der Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung auf den Ionisationsgrad geht bei hohen Temperaturen zurück. Der Werte der Padé-Formeln liegen aber auch in diesem Bereich um 6% darüber. Die Ursache liegt darin, daß in die Padé-Formeln die Planck-Larkin-Zustandssumme [41, 42, 43, 44] eingeht. Sie wird verwendet, weil die unkorrigierte Zustandssumme über

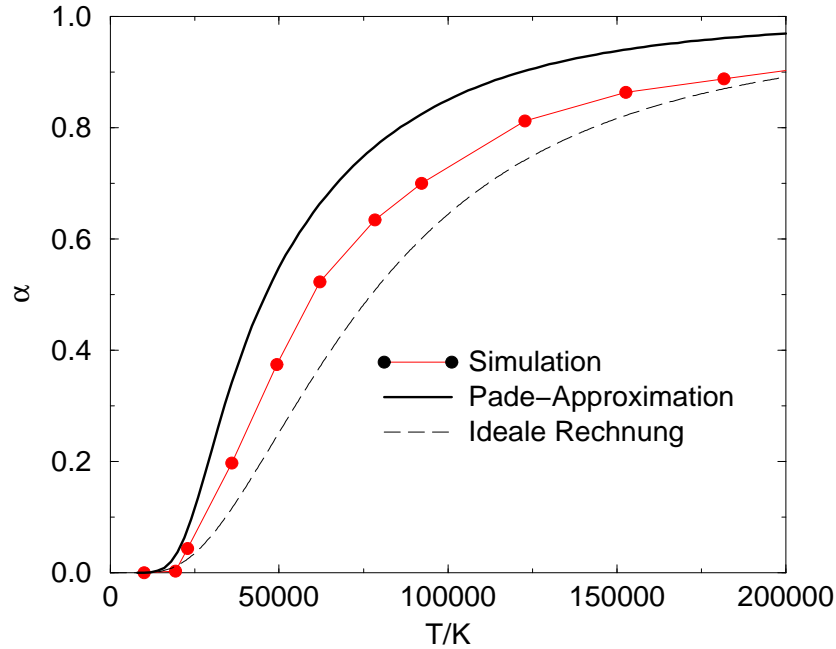


Abbildung 6.3: Der Ionisationsgrad eines Wasserstoff-Plasmas bei einer Dichte $n = 1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$.

alle Anregungszustände im Wasserstoffatom divergent ist. Ein Vergleichsrechnung ohne die Planck-Larkin-Korrektur ergab nur noch eine Differenz von 1%.

Die innere Energie: In Abbildung 6.4 wird die innere Energie aus den Simulationen $U_{Sim.}$ mit der aus den Padé-Formeln $U_{Padé}$ und der des idealen Plasmas U_{id} (5.5) verglichen. Die Übereinstimmung ist wesentlich besser als bei Simulationen, in denen nur GWP verwendet wurden (Abbildung 5.3). Um Unterschiede zwischen den Kurven besser erkennen zu können, wurden die Differenzen $U_{Sim.}-U_{id}$, $U_{Padé}-U_{id}$, $U_{Debye}-U_{id}$ in Abbildung 6.5 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen gibt es keine Ionisation und die Kurven stimmen überein. Mit zunehmender Temperatur steigen $U_{Sim.}$ und $U_{Padé}$ stärker an, weil der Ionisationsgrad höher als im idealen Plasma ist. Durch die freien Elektronen kommen Beiträge zur kinetischen Energie hinzu.

Bei hohen Temperaturen werden diese Beiträge aber von der Coulomb-Wechselwirkung überdeckt. Die Anziehung von freien Elektronen und Ionen ist die Ursache für eine negative potentielle Energie, die in diesen Bereichen die Korrekturen zur idealen Theorie bestimmt. In die Debye-Hückel-Theorie [45] geht die Coulomb-Wechselwirkung durch den Effekt der Abschirmung ein. Das führt ebenfalls zu einem negativen Beitrag zur inneren Energie. Da der Einfluß der Abschirmung überschätzt wird, kann die Debye-Theorie als untere Schranke für die innere Energie gelten. Diese Theorie ist nur im

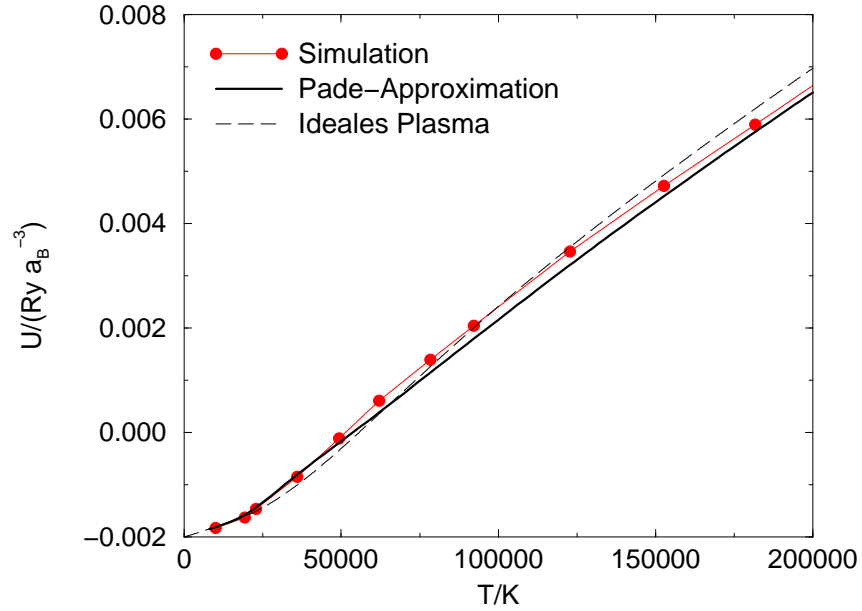


Abbildung 6.4: Die innere Energie für eines Wasserstoffplasmas bei einer Dichte $n = 1.35 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$

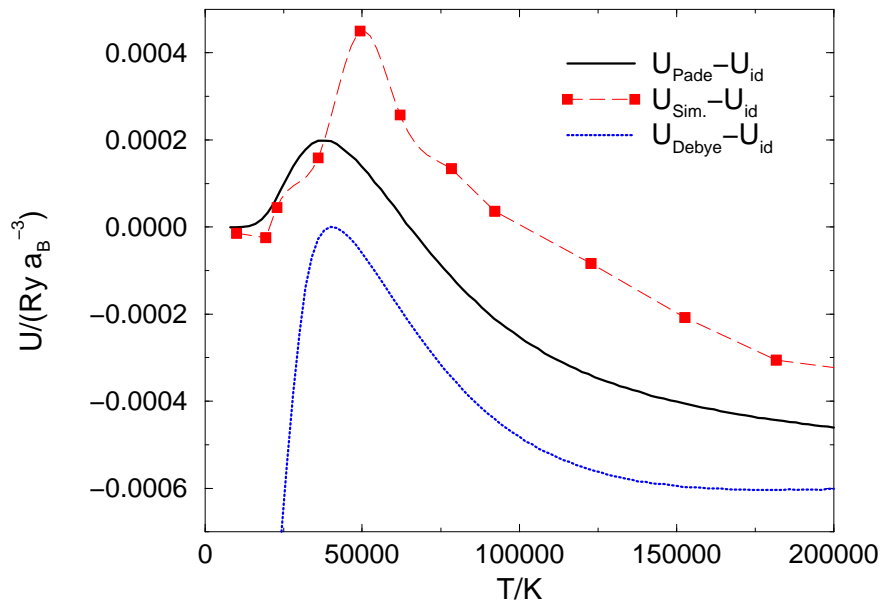


Abbildung 6.5: Innere Energie aus Simulationen, aus den Padé-Formeln und aus der Debye-Theorie abzüglich der des idealen Plasmas

Grenzfall schwacher Wechselwirkung, d.h. $T \rightarrow \infty$, exakt.

Bevor die Coulomb-Wechselwirkung überwiegt haben die Kurven in Abbildung 6.5 bei ca. 50000K ein Maximum. Oberhalb dieser Temperatur verlaufen sie annähernd parallel. Die Padé-Formel liefert geringere Werte, obwohl der Ionisationsgrad höher ist. Eine mögliche Ursache ist, daß in die Padé-Formeln keine Wechselwirkungen zwischen neutralen und geladenen Teilchen eingehen.

Im Fall sehr hoher Temperaturen spielt die Coulomb-Wechselwirkung keine Rolle. Dann müßten alle drei Kurven in Abbildung 6.4 übereinstimmen. Dieser Bereich liegt aber über 200000K und dort wurden keine Rechnungen ausgeführt.

6.4 Ionisations- und Rekombinationsprozesse

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, daß die thermodynamischen Funktionen aus den QMD-Simulationen gut mit anderen theoretischen Vorhersagen übereinstimmen, wenn eine feste Anzahl von Elektronen im Grundzustand an einem Proton fixiert wurden. Ionisations- und Rekombinationsprozesse konnten mit den Simulationen im chemischen Bild allerdings nicht beschrieben werden. Ein dynamisches Konzept, daß solche Übergänge ermöglicht, soll im folgenden skizziert werden.

Ionisation eines Atoms bedeutet, daß ein Elektron aus einem gebundenen Zustand durch die Wechselwirkung mit einem dritten Teilchen in einen freien Zustand überführt wird. Der im Kapitel 3 vorgestellte Superpositionsansatz läßt solche Übergänge zu, doch wegen der Interferenzterme wird die numerische Umsetzung sehr aufwendig. Dies ist nicht der Fall, wenn ein Elektron entweder im Grundzustand ($N_H=1, N_G=0$) oder frei ($N_H=0, N_G=1$) sein kann und die Superposition ausgeschlossen wird. Um Übergänge zwischen diesen Zustände zu ermöglichen, ist es notwendig, die QMD zu erweitern. Erste Ansätze dafür sind in der Arbeit von Sawada und Metiu [46] zu finden. Ohnishi und Randrup in [47, 48] schlagen vor, stochastische Übergänge zwischen zwei Zuständen der Wellenpakete zuzulassen. Die Raten folgen aus Fermis Goldener Regel:

$$w(\Phi_1 \rightarrow \Phi_2) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Phi_2 | \hat{V} | \Phi_1 \rangle \right|^2 \rho_E(\Phi_2). \quad (6.18)$$

Bei der Ionisation geht das Elektron von einem gebundenen Zustand aus einem diskreten Spektrum der Energieeigenwerte in die freie Bewegung mit kontinuierlichem Spektrum über. Eine Schwierigkeit besteht darin, die Parameter des freien Wellenpakets auszuwählen. Dabei müssen Energie- und Impulserhaltung gewährleistet sein. Außerdem ist es notwendig, in symmetrischer Weise die Bedingungen für den Einfang eines freien Elektrons festzulegen. Nur so kann sich ein dynamisches Gleichgewicht von Ionisation und Rekombination einstellen. Dann sollte sich der gleiche Ionisationsgrad einstellen, wie er aus den Simulationen im chemischen Bild, einem statischen Konzept, ermittelt wurde.

Ionisation eines Wasserstoffatoms: Im vorangegangenen Abschnitt wurde erläutert, daß die Beschreibung eines Gleichgewichts von Ionisation und Rekombination erst mit einem erweiterten Modell möglich wird. Mit den bisherigen Simulationen kann aber schon die Ionisation eines einzelnen Atoms, das von einem heißen Plasma umgeben ist, beschrieben werden. Das umgebende Plasma ist vollständig ionisiert und besteht aus Ionen und freien Elektronen, die durch GWP fixierter Breite beschrieben werden. Das Elektron im Atom ist zunächst im 1s-Grundzustand fixiert und das System wird thermalisiert. Danach wird dieses Elektron durch ein WWP beschrieben, dessen Anfangsbedingungen der Grundzustand ist. Das Elektron hat die Freiheitsgrade eines WWP, kann sich vom Ion entfernen und seine Breite verändern. Die Zeitdauer der Ionisation des Atoms wird gemessen. Durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Teilchen im Plasma bewegt sich das Elektron auf engen Bahnen um den Kern (Abbildung 6.6). Seine Energie verändert sich nur wenig. Diese Anregungen stehen zwar im Widerspruch zu Quantenmechanik (Abschnitt 5.2), verfälschen die Ionisationszeit aber wenig, solange die so aufgenommene Energie klein bleibt. Erst ein effektiver Stoß mit einem Elektron aus dem Plasma, bewirkt die Ionisation. Dabei nehmen die Energie und der Abstand vom Kern innerhalb kurzer Zeit stark zu (Abbildung 6.6 und 6.7). Wenn das Elektron im Schwerpunktsystem des Atoms eine positive Energie erreicht, wird es frei und der Ionisationsprozeß wird als abgeschlossen betrachtet. Auf diese Weise wurde die Ionisationszeit τ aus 400 einzelnen Prozessen gemittelt. Der Ionisationskoeffizient α ist definiert als:

$$\alpha = \frac{1}{\tau n}, \quad (6.19)$$

wobei n , die Dichte des Plasmas, eingeht. Der Ionisationskoeffizient eines idealen Plasmas [39] lautet:

$$\alpha_{id} = \frac{-10\pi a_B^2}{\sqrt{2\pi m k_B T}} |E_0^0| \text{Ei} \left\{ -\frac{|E_0^0|}{k_B T} \right\} \quad (6.20)$$

Vielteilcheneffekte sind in dieser Formel nicht berücksichtigt. Sie tragen zur Erhöhung der Ionisationsrate bei. Aus der Debye-Hückel-Theorie [45, 43] folgt der Korrekturfaktor:

$$\alpha_{DH} = \alpha_{id} \exp \left\{ \frac{\Delta I}{k_B T} \right\}, \quad (6.21)$$

der sich aufgrund einer Verminderung der Ionisationsenergie um

$$\Delta I = \frac{e^2}{r_D}, \quad r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi n e^2}} \quad (6.22)$$

ergibt. Die ersten quantenmechanischen Korrekturen der Ionisationsenergie werden in der $\frac{\Lambda}{8}$ -Formel [43] berücksichtigt:

$$\Delta I = \frac{e^2}{r_D + \frac{\Lambda}{8}}, \quad \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}, \quad \mu = \frac{m_e^2}{m_e + m_e} \quad (6.23)$$

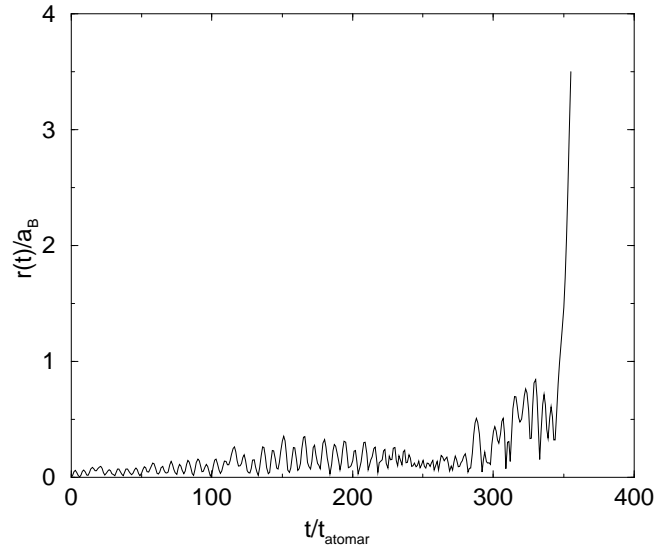


Abbildung 6.6: Abstand der Elektron-Wellenpakets im Verlauf des Ionisationsprozesses

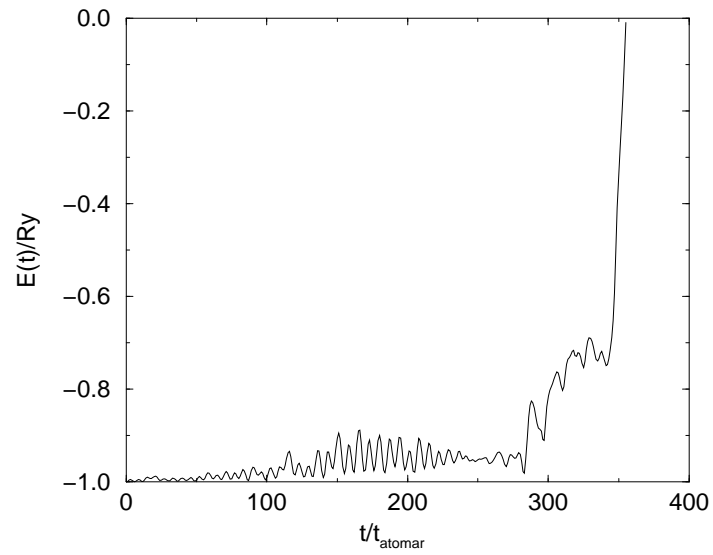


Abbildung 6.7: Energie des Elektrons im Ionisationsprozeß

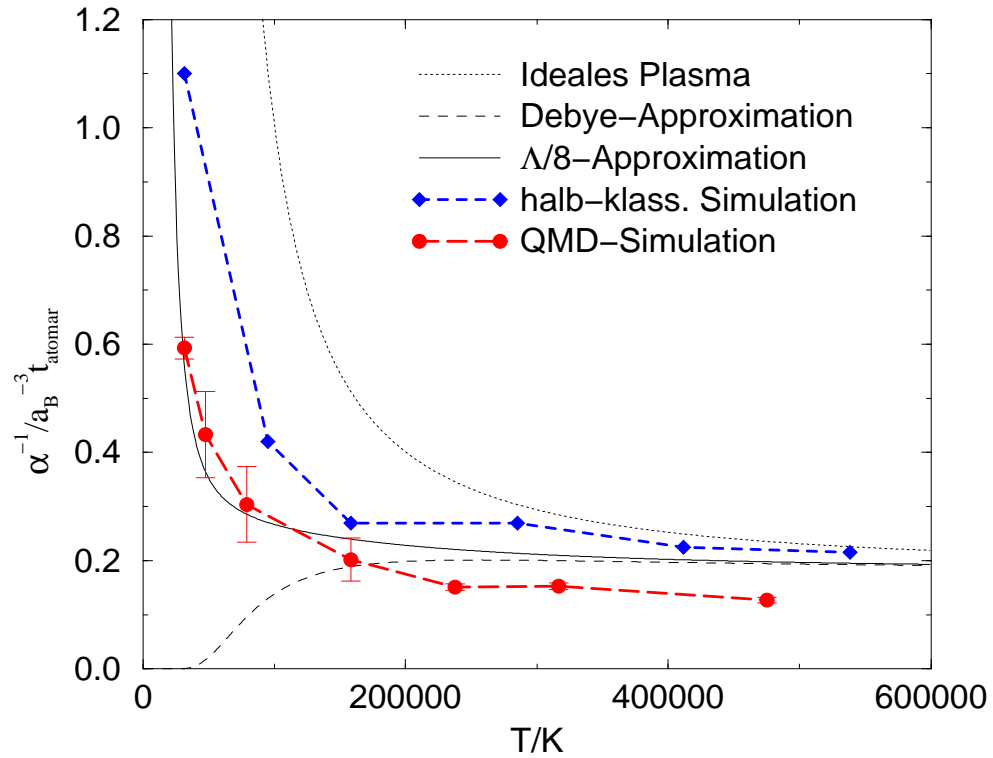


Abbildung 6.8: Vergleich der Ionisationsraten bei einer Dichte von $n = 6.7 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ($t_{\text{atar}} = 2.4 \times 10^{-17} \text{s}$)

wobei μ die reduzierte Masse ist. In Abbildung 6.4 werden die Ionisationsraten der verschiedenen Modelle verglichen. Zusätzlich wurden noch die Ergebnisse der Simulationen von Podlipchuk et al.[18] aufgenommen. In dieser Arbeit wird das Plasma durch klassische Elektronen mit Yukawa-Potential beschrieben. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den analytischen Ergebnissen überein. Die QMD-Simulationen zeigen qualitativ den gleichen Verlauf. Bei niedrigen Temperaturen dauert der Ionisationsprozeß sehr lang und im Fall hoher Temperaturen geht die Ionisationsrate α^{-1} näherungsweise gegen eine Konstante. Mit den QMD-Simulationen konnte der klassische Grenzfall allerdings nicht reproduziert werden. Mögliche Ursachen wären, daß die Definition der Ionisationszeit, d.h. ab wann ein Elektron als ionisiert betrachtet wird, eine Rolle spielt oder daß das Potential der Ionen im Plasma das Ergebnis beeinflußt. Diese Frage soll in durch weitere Simulationen beantwortet werden.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Wasserstoff-Plasma mit Methoden der Quanten-Molekular-Dynamik untersucht. Dieses System besteht aus Elektronen und Protonen. In der Simulation wurden die Protonen durch klassische Punktteilchen und die Elektronen durch Wellenpakete beschrieben. Die Wellenpakete stellen ein Approximation der exakten quantenmechanischen Lösung des Vielteilchenproblems dar. Verschiedene Ansätze für die Wellenfunktion der Elektronen sind möglich. Neben dem traditionellen Ansatz der Gaußschen Wellenpakete wurden zwei neue Ansätze eingeführt. Die dynamischen Eigenschaften aller drei Wellenpakete wurde detailliert untersucht.

Die Zielstellung dieser Arbeit war die einheitliche Beschreibung des Wasserstoff-Plasmas in verschiedenen Temperaturbereichen. Es wurden Vielteilchensimulationen mit verschiedenen Ansätzen für die Elektronwellenfunktion ausgeführt und die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme bestimmt. Dabei wurde geprüft, in wie weit es möglich ist, die Grenzgesetze der Plasmatheorie für hohe und tiefe Temperaturen zu reproduzieren. Die Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Plasmatheorie ist Voraussetzung, um aus den Simulationen Aussagen über die Eigenschaften eines Wasserstoff-Plasmas ableiten zu können.

Bei tiefen Temperaturen liegt Wasserstoff in molekularer Form vor. Für die Molekülbindung sind die Austauscheffekte verantwortlich. Sie können im Rahmen der Quanten-Molekular-Dynamik berücksichtigt werden. In einem einfachen Zugang konnte die Formierung von Molekülen beobachtet werden.

Eine gute Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften wurde durch die Simulationen im chemischen Bild möglich. Bei dieser Methode wird eine bestimmte Zahl der Elektronen im Grundzustand an Atome gebunden, während die übrigen durch freie Gaußsche Wellenpakete beschrieben werden. Mit diesem Ansatz wurde der Ionisationsgrad und die innere Energie bestimmt. Ionisations- und Rekombinationsprozesse entsprechen Übergänge zwischen freien und gebundenen Zuständen. Zu ihrer Beschreibung ist ein neues Konzept für die Dynamik erforderlich. Dafür wurden in dieser Arbeit Vorschläge gemacht. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit den Simulationen im chemischen Bild ein vielversprechender Zugang zur Beschreibung von Plasmen aufgezeigt wurde, den es sich weiterzuverfolgen lohnt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Feldmeier. *Nucl. Phys. A*, **515**:147, 1990.
- [2] H. Feldmeier, K. Bieler, and J. Schnack. *Nucl. Phys. A*, **586**:493, 1995.
- [3] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computersimulation of Liquids*. Oxford University Press, New York, 1987.
- [4] E.J. Heller. *J. Chem. Phys.*, **62**:1544, 1975.
- [5] P.-G. Seurer M., Reinhard and C. Toepffer. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A*, **351**:286, 1995.
- [6] P.-G. Reinhard, N. Rowley, and D.M. Brink. *Z.Phys.*, **266**:149, 1974.
- [7] P.-G. Reinhard. *Z.Phys.*, **266**:377, 1974.
- [8] J. Schnack and H. Feldmeier. *Report GSI-95-34*, , 1995.
- [9] D. Klakow. Dissertation, Erlangen, 1994.
- [10] D. Klakow, C. Toepffer, and P.-G. Reinhard. *Phys. Lett. A*, **192**:55, 1994.
- [11] D. Klakow, C. Toepffer, and P.-G. Reinhard. *J. Chem. Phys.*, **101**:10766, 1994.
- [12] C. Pierleoni, D.M. Ceperley, B. Bernu, and W.R. Magro. *Phys. Rev. Lett.*, **73**:2145, 1994.
- [13] S. Tanaka. *J.Chem. Phys.*, **100**:7416, 1994.
- [14] R. Car and M. Parrinello. *Phys., Rev. Lett.*, **55**:2471, 1985.
- [15] R.G. Littlejohn. *Phys. Rep.*, **138**:193, 1986.
- [16] K. Singer and W. Smith. *Mol. Phys.*, **57**:761, 1986.
- [17] S. Ichimaru. *Rev. Mod. Phys.*, **65**:255, 1993.
- [18] W. Ebeling, A. Förster, and V. Yu. Podlipchuk. *Phys. Lett. A*, :Im Druck, 1995.

- [19] P.P. Ewald. *Ann. Phys.*, **54**:557, 1917.
- [20] B.R.A. Nijboer and F.W. De Wette. *Physica*, **23**:309, 1957.
- [21] J.P. Hansen. *Phys. Rev. A*, **8**:3096, 1973.
- [22] G. Hummer. *Chem. Phys. Lett.*, page Im Druck, 1995.
- [23] C. Beck and F. Schlögl. *Thermodynamics of chaotic systems - an introduction*, page 25. Cambridge Nonlinear Science Series 4. Cambridge University Press, 1993.
- [24] G. Kelbg. *Ann. Physik*, **12**:219, 1963.
- [25] W. Heitler and F. London. *Z. Physik*, **44**:455, 1927.
- [26] A.S. Dawydow. *Quantenmechanik*. Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978.
- [27] Y. Sugiura. *Z. Physik*, **45**:484, 1927.
- [28] H.M. James and A.S. Collidge. *J. chem. Phys.*, **3**:129, 1935.
- [29] I.F. Silvera. *Rev. Mod. Phys.*, **52**:393, 1980.
- [30] D. Hohl, V. Natoli, D.M. Ceperley, and R.M. Marin. *Phys. Rev. Lett.*, **71**:541, 1993.
- [31] I. Kwon, A. Collins, D.J. Kress, N. Troullier, and D.L. Lynch. *Phys. Rev. E*, **49**:R4771, 1994.
- [32] I. Kwon, D.J. Kress, and Collins. *Phys. Rev. E*, **50**:9118, 1994.
- [33] E. Teller. *Rev. Mod. Phys.*, **34**:627, 1962.
- [34] W. Ebeling, D. Beule, A. Förster, and M. Kasch. Conference on strongly coupled plasmas. Binz 1995, Editors Kraeft, W.D. and Schlanges, M., World Scientific, 1996.
- [35] G. Kluge and G. Neugebauer. *Grundlagen der Thermodynamik*. Spektrum Akademie Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1994.
- [36] W. Ebeling. *Contrib. Plasma Phys.*, **30**:553, 1990.
- [37] W. Ebeling and W. Richtert. *phys. stat. sol.*, **128**:467, 1985.
- [38] W. Ebeling and W. Richtert. *Phys. Lett. A*, **108**:80, 1985.
- [39] A. Förster. Dissertation, Berlin, 1992.
- [40] T. Kahlbaum and A. Förster. *Fluid Phase Equil.*, **76**:71, 1992.
- [41] M. Planck. *Ann. Physik*, **75**:673, 1924.

- [42] A.I. Larkin. *Z. Eksp. Teor. Fiz.*, **38**:1896, 1960.
- [43] W. Ebeling, W.D. Kraeft, and D. Kremp. *Theory of Bound States and Ionisation Equilibrium in Plasma and Solids*. Ergebnisse der Plasmaphysik und der Gaselektronik, Band 5. Akademie-Verlag, Berlin, 1976.
- [44] F.J. Rogers. *Astrophys. J.*, **310**:723, 1986.
- [45] P. Debye and E. Hückel. *Phys. Z.*, **24**:185, 1923.
- [46] S.-I. Sawada and H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, **84**:6293, 1986.
- [47] A. Ohnishi and J. Randrup. *Nucl. Phys.*, **A 565**:474, 1993.
- [48] A. Ohnishi and J. Randrup. *Phys. Rev. Lett.*, **75**:596, 1994.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen denjenigen bedanken, die mich während der Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben, ganz besonders bei

Prof. W. Ebeling für die engagierte Betreuung und die zahlreichen Diskussionen, die sehr viel zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben,

bei Dr. J. Ortner für die Diskussionen über Fragen der Quantenmechanik und Plasmaphysik,

bei Dr. A. Förster für die hilfreichen Anregungen und kritischen Hinweise,

bei Dieter Beule, der die Rechnungen mit den Padé-Formeln und im Debye-Modell ausgeführt hat

und auch bei Friedemann Schautz für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Simulationen.

Dank sagen möchte ich auch allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für viele Anregungen und die Unterstützung in rechentechnischen Fragen.

Erklärung

Hiermit bestätige ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unerlaubte fremde Hilfe verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich bin mit der Auslage meiner Diplomarbeit in der Bibliothek der Humboldt-Universität zu Berlin einverstanden.

Berlin, 14. Juli 1998

Burkhard Militzer