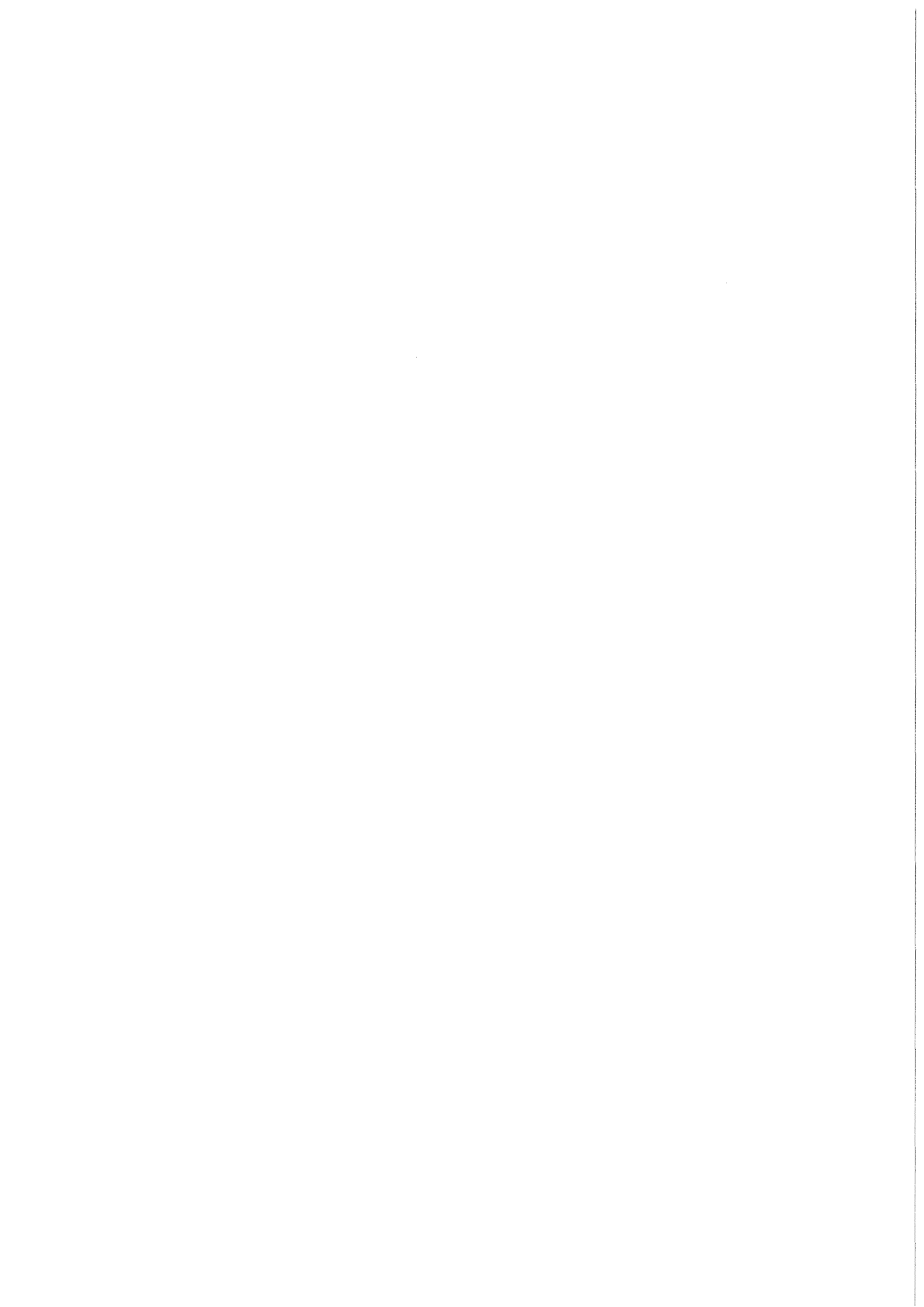


KfK 4401
April 1988

Elektronenenergie- verlustspektroskopie an Alkalimetallen und Alkalimetallclustern

A. vom Felde
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4401

ELEKTRONENENERGIEVERLUST -
SPEKTROSKOPIE
AN ALKALIMETALLEN UND
ALKALIMETALLCLUSTERN

ANDREAS VOM FELDE

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Elektronenenergieverlustspektroskopie an Alkalimetallen und Alkalimetallclustern

Die Veränderung der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers mit zunehmender Verkleinerung seiner räumlichen Ausdehnung ist sowohl von grundlegendem physikalischem Interesse, als auch von entscheidender Bedeutung bei einer Vielzahl angewandter Technologien. Zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften als Funktion der Größe wurden systematische Untersuchungen an Alkalimetall-Volumenproben und an kleinen Ausscheidungen der Alkalimetalle in einer MgO-Wirtsmatrix mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie durchgeführt. Die Herstellung der Volumenproben erfolgte durch thermisches Verdampfen des jeweiligen Alkalimetalls im Ultrahochvakuum auf geeignete Unterlagen. Alkalimetallcluster wurden nach der Ionenimplantation von Alkali-Ionen in MgO Schichten und nach adäquaten Temperprozessen erhalten. Die Präparation von MgO-Schichten gelang durch Elektronenstrahl-Verdampfen im Ultrahochvakuum auf LiF beschichtete NaCl Einkristalle. Die Probencharakterisierung erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Rutherford-Rückstreuungsmessungen und der Elektronenenergieverlustspektroskopie. An Volumenproben und an Clustern verschiedener mittlerer Größe wurden die typischen elektronischen Anregungen eines Metalls, die Plasmonen und die Teilchen-Loch-Anregungen, in Abhängigkeit vom Impulsübertrag der gestreuten Elektronen gemessen.

Die Messungen an den Volumenproben der schweren Alkalimetalle, die die ersten ihrer Art darstellen, zeigten erhebliche Abweichungen von dem für einfache Metalle im Rahmen der Random Phase Approximation (RPA) vorausgesagten Verhalten. Bezüglich der Plasmonendispersion konnte gezeigt werden, daß nicht nur die RPA für diese "Nahezu-Freie-Elektronen-Metalle" unbrauchbar ist, sondern daß mit allen zur Zeit verfügbaren, verbesserten Theorien für Fermiflüssigkeiten nur qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht werden kann. Der Grund hierfür liegt darin, daß die kurzreichweitigen Austausch- und Korrelationswechselwirkungen in diesen Elektronensystemen mit geringer Dichte offensichtlich wesentlich stärker sind, als dies in den Theorien berücksichtigt wird. Besonders kraß zeigt sich dies im Falle des Cs, bei dem das Plasmon eine negative Dispersion zeigt, was eine beginnende Wigner - Kristallisation andeutet. Bezüglich der Dispersion der Halbwertsbreite der Plasmonen konnten mit zunehmender Korrelation zunehmende Abweichungen von der bislang bekannten, quadratischen Dispersion beobachtet werden. Die aus den Messungen an den leichteren Alkalimetallen gewonnenen Daten stellen zudem hinsichtlich ihrer Genauigkeit eine wesentliche Verbesserung der vorhandenen Literaturwerte dar. Durch Messungen an einkristallinen Na-Schichten konnte der Einfluß von Bandstruktureffekten untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, daß diese Effekte sehr klein sind und daß sie die Dispersion der Plasmonenergie und der Plasmonhalbwertsbreite nicht wesentlich beeinflussen. Erstmals konnte mit Hilfe des Einkristalls die Anregung eines sog. Zonenrandplasmons in Na nachgewiesen und seine Dispersion untersucht werden. Das Zonenrandplasmon ist ein reiner Bandstruktureffekt, der durch eine hohe kombinierte Zustandsdichte für Intra- und Interbandübergänge von besetzten Zuständen unterhalb der Fermikante zu unbesetzten Zuständen am Zonenrand verursacht wird.

Neben ihrer grundsätzlichen Bedeutung dienten die Meßergebnisse an den Volumenproben als Referenz für die Auswertung der an den Clustern gewonnen Daten.

Durch Messungen an Alkaliclustern konnten mehrere größenabhängige Quanteneffekte nachgewiesen werden (Neben ihrer grundsätzlichen Bedeutung dienten die Meßergebnisse an den Volumenproben dabei als Referenz für die Auswertung der an den Clustern gewonnen Daten). Durch die endliche Ausdehnung kleiner Teilchen wird die Born-von Karman - Bedingung verletzt, der Wellenvektor ist keine "gute" Quantenzahl mehr. Klassisch nicht erlaubte Teilchen-Loch-Anregungen führen zum Zerfall der Oberflächen- und Volumenplasmonen, die keine wohldefinierten Anregungen mehr darstellen, da alle Anregungen in einem kleinen Teilchen miteinander koppeln können. Dieser Dämpfungsmechanismus konnte in Abhängigkeit von der Teilchengröße und erstmalig auch in Abhängigkeit vom Wellenvektor untersucht werden. In sehr kleinen Ausscheidungen kommt es zur vollständigen Unterdrückung der Volumenplasmonschwungung, während, verursacht durch das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, es für kleine Impulsüberträge eine große Anregungswahrscheinlichkeit für Oberflächenplasmonmoden gibt. Mit wachsendem Impulsübertrag bekommen diese Oberflächenplasmonmoden zunehmend Teilchen-Loch-Charakter. In den Spektren beobachtet man mit zunehmendem Impulsübertrag und abnehmender Teilchengröße wachsende Verlustintensitäten in klassisch verbotenen Energiebereichen. Die experimentellen Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit den Voraussagen von jüngsten Lokale-Dichte-Rechnungen für die Antwortfunktion eines Clusters.

ABSTRACT

Electron Energy Loss Spectroscopy on Alkali Metals and Alkali Metal Clusters

To study how the electronic properties of a solid change upon diminishing its spatial dimensions, is of fundamental physical interest as well as of technological importance. The size dependence of the electronic properties was systematically studied on alkali bulk samples and on small precipitations in a MgO host matrix by means of electron energy-loss spectroscopy (EELS). The bulk samples were prepared in ultra-high vacuum by evaporation on adequate substrates. Alkali clusters were obtained by alkali ion implantation into MgO films and subsequent annealing. The MgO films themselves were prepared by electron beam evaporation on LiF covered NaCl monocrystals in ultra-high vacuum. Sample characterization was performed with TEM, Rutherford backscattering spectroscopy and EELS. In bulk samples and clusters the electronic excitations typical of a metal, i.e. the plasmons and particle-hole excitations, were measured as a function of the momentum transfer of the scattered electrons.

The measurements on heavy alkali bulk samples, unique up to now, revealed strong deviations from what random phase approximation (RPA) predicts for simple metals. Considering plasmon dispersion, it was shown that not only RPA fails to describe these nearly-free-electron metals, but even that the actual improved Fermi liquid theories are in merely qualitative agreement with experiment. The reason is that short-range exchange and correlation interactions must be much stronger in these low-density electron systems than accounted for by the theories. This is particularly evident in Cs, the plasmon of which has a negative dispersion as indicating an incipient Wigner crystallization. The plasmon half widths were observed to deviate the farther from usual quadratic dispersion, the stronger correlation is. The data obtained from light alkali metals are much more precise than in the literature. Measurements on Na monocrystalline films revealed the influence of the band-structure effects. These effects were shown to be weak and to influence only slightly on the dispersion of plasmon energy and half width. For the first time the monocrystal allowed to prove the existence of the so-called zone boundary collective state (ZBCS) and to study its dispersion. The ZBCS is a pure band structure effect, caused by a high joint density of states for intra- and inter-band transitions from occupied states below the Fermi level to unoccupied states at the zone boundary.

The alkali cluster measurements yielded several size-dependent quantum effects. The finite size of small particles violates the Born-von Karman condition; so the wave vector is no longer a "good" quantum number. Classically forbidden particle-hole excitations cause the decay of surface and volume plasmons, which are no longer well-defined states, because in a small particle all the modes are coupled. This decay mechanism was studied with respect to its size dependence and, for

the first time, also to its wave vector dependence. In extremely small precipitations, the volume plasmon is completely suppressed, while, due to the large surface-to-volume ratio, the surface plasmon intensity is high, especially at small momentum transfer. With increasing momentum transfer the character of these surface modes changes continuously to the particle-hole type. When momentum transfer increases or particle size decreases, there is increasing loss intensity in classically forbidden energy ranges. The experimental results are in qualitative agreement with recent local-density calculations for the response function of a cluster.

Inhaltsverzeichnis

<u>1. EINLEITUNG</u>	5
<u>2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u>	6
A. Die Elektronenenergieverlustspektroskopie.....	6
A.1. Überblick.....	6
A.2. Das Streuexperiment.....	7
B. Elektronische Eigenschaften von Volumenproben.....	11
B.1. Zusammenhang zwischen der Antwortfunktion F und der makroskopischen dielektrischen Funktion ϵ_m	11
B.2. Das Drude-Lorentz-Modell.....	12
B.3. Das homogene Elektronengas ohne Coulombwechselwirkung.....	14
B.4. Das homogene Elektronengas mit Coulombwechselwirkung.....	15
B.5. Die Austausch- und Korrelationswechselwirkung.....	17
B.6. Die "nahezu-freie-Elektronen"- Näherung.....	21
B.7. Das Zonenrandplasmon.....	26
C. Elektronische Eigenschaften von Clusterproben.....	30
C.1. Überblick.....	30
C.2. Optische Eigenschaften von Clustern.....	31
C.3. Anregungswahrscheinlichkeiten für Plasmonen.....	32
C.4. Halbwertsbreite der Plasmonanregungen.....	33
C.5. Teilchen-Loch-Anregungen.....	34
<u>3. EXPERIMENTELLES</u>	37
A Das Spektrometer.....	37
B Die Probenherstellung und Charakterisierung.....	39

<u>4. ERGEBNISSE</u>	42
A. Volumenproben.....	42
A.1. Die Dispersion der Plasmonenergie.....	42
A.2. Die Plasmonhalbwertsbreite.....	56
A.3. Die Interbandübergänge.....	58
A.4. Das Zonenrandplasmon.....	59
B. Clusterproben.....	62
B.1. Einführung.....	62
B.1.1 Die MgO-Matrix.....	62
B.1.2 Defekte.....	62
B.2 Klassische Effekte.....	64
B.3. Größenabhängige Quanteneffekte.....	68
B.3.1 Die Plasmonhalbwertsbreite.....	68
B.3.2 Anregungswahrscheinlichkeiten.....	70
B.3.3 Oberflächenplasmonen und Teilchen-Loch-Anregungen.....	72
<u>5. TABELLEN</u>	78
<u>6. ABBILDUNGEN</u>	93
<u>7. LITERATURVERZEICHNIS</u>	174
<u>8. ANHANG</u>	180
A. Lindhardfunktion, Lindhard-Merminfunktion und Lokalfeldkorrektur ...	180
B. Austausch- und Korrelationswechselwirkung.....	185
C. Rechnerprogramme.....	188
Erklärung an Eides Statt, Danksagung, Lebenslauf.....	205

1. Einleitung

Die Metalle nehmen in der Festkörperphysik eine besondere Stellung ein. Der metallische Zustand ist ein fundamentaler Zustand der Materie, in den zwei Drittel aller Elemente des Periodensystems kondensieren. Das Verständnis der Elektronenstruktur die zur metallischen Bindung und zu den damit verbundenen hervorstechenden Eigenschaften (charakteristischer Glanz, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, Verformbarkeit, etc.) dieser Materialien führt, ist ein grundlegendes Problem der Festkörperphysik. Das freie Elektronengas der Metalle stellt ein Vielteilchensystem von Elektronen dar, die je nach ihrer Dichte verschiedenen stark durch die Coulombwechselwirkung korreliert sind. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß selbst die einfachsten Metalle - die Alkalimetalle - nicht vollständig verstanden werden, da die existierenden Modelle für die Antwort des Vielteilchensystems bei starker Korrelation versagen. Die Coulombwechselwirkung führt in den freien Elektronensystemen der Metalle zur Existenz von Plasmonanregungen. Die Untersuchung der Plasmonen, für die die Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) besonders geeignet ist, ist daher geradezu prädestiniert, die Elektronenkorrelation in den Alkalimetallen zu studieren. Die Ergebnisse und ihr Vergleich mit den existierenden theoretischen Modellen ist Gegenstand der Kap.4.A.1, 2 und 3. Die Bandstruktureffekte werden in den Kapiteln 4.A.4 und teilweise in 4.A.1 behandelt. Die ausführliche Untersuchung der Volumeneigenschaften dient neben ihrer grundsätzlichen Bedeutung als Referenz für das Studium der elektronischen Eigenschaften von Alkalimetallclustern.

Die grundsätzliche Fragestellung bei Clustern ist, wie sich die elektronischen Eigenschaften ändern (z.B. wann der Metall-Isolator-Übergang stattfindet), wenn man von Volumenproben zu Objekten mit endlichen Dimensionen übergeht. (Die in dieser Arbeit untersuchten Cluster haben eine mittlere Größe von 50-100 Å im Durchmesser bzw. bestehen aus einigen 10^2 bis 10^3 Atomen.) Diese Fragestellung hat sowohl für die Anwendung als auch für die Grundlagenforschung in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen (s. Kap. 2.C.1). Die Ergebnisse der Cluster-Untersuchung und ihre Relation zu theoretischen Voraussagen sind Inhalt des Kap. 4.B.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse wurden mit der Methode der EELS-Spektroskopie erzielt. Der Wirkungsquerschnitt bei der EELS ist proportional zur Übergangsrate von Teilchen- bzw. Quasiteilchen aus besetzten Quantenzustände in unbesetzte Quantenzustände und ist somit ein direktes Abbild der elektronischen Anregungen die im Festkörper möglich sind. Dabei ist die Abhängigkeit des Streuquerschnitts vom Wellenvektor q ein wesentlicher Vorteil, der die EELS vor der optischen Spektroskopie auszeichnet, und von dem in dieser Arbeit ausführlich Gebrauch gemacht wird.

2. Theoretische Grundlagen

A Die Elektronenenergieverlustspektroskopie

In diesem Unterkapitel soll in Kurzform die Meßmethode, ihr Prinzip und ihre Anwendungen beschrieben werden. Auf eine ausführliche Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet, da es in der Literatur eine Vielzahl hervorragender zusammenfassender Darstellungen gibt. (Geiger 1968, Daniels et al. 1970, Schnatterly 1979, Raether 1980, Fink 1988)

A.1 Überblick

Mit der EELS in Transmission studiert man die Energieabhängigkeit des Streuquerschnitts von Elektronen beim Durchgang durch die Probe. Diese Energieabhängigkeit trägt die Information über das dynamische Verhalten des Festkörpers. Man ist bestrebt durch Verwendung hoher Beschleunigerspannungen die Wechselwirkung der durchgehenden Elektronen mit dem Festkörper zu minimieren, da dann die Dynamik charakteristisch ist für den ungestörten Festkörper.

Mit der EELS-Spektroskopie studiert man des weiteren die Impulsabhängigkeit des Streuquerschnitts. Man gewinnt so Information über die Wellenlängenabhängigkeit oder räumliche Dispersion von elektronischen Anregungen und kann so den Grad der Lokalisierung oder Delokalisierung von Zuständen bestimmen. Bei Messung mit Energieverlust Null ist die Aufnahme elastischer Spektren zur Bestimmung der Realstruktur möglich.

Man besitzt mit der Methode der EELS ein zweidimensionales Experimentierfeld, wie das auch der Fall ist bei der Verwendung von Neutronen oder harter Röntgenstrahlung, da hier stets ein Streuexperiment zugrundeliegt. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem Absorptionsexperiment. Der Impuls q und die Energie E eines Photons lassen sich in einem Absorptionsexperiment nicht getrennt voneinander variieren, da sie linear miteinander verknüpft sind. Da zudem bei optischen Frequenzen der Photonenimpuls sehr klein ist im Vergleich zu den charakteristischen Impulsen für Festkörper, liefert die optische Absorptionsspektroskopie nur dynamische Information für $q \approx 0$. Der Bereich, den man zur Zeit mit der EELS im E - q Raum abdecken kann, umfaßt Energien von 0.1 - 2000 eV und Impulse von 0.04 \AA^{-1} - 10 \AA^{-1} . Die EELS eignet sich also in hervorragender Weise zur Untersuchung der Valenzelektronenstruktur von Festkörpern und zu kantenspektroskopischen Untersuchungen. Der von der EELS abgedeckte Bereich ist komplementär zu dem der Neutronenstreuung, bei der die Anregungsenergien kleiner als 100 meV sind. Inelastische Streuung von Neutronen hat im wesentlichen zur Aufklärung der Dynamik des Gitters beigetragen. Das erwähnte Experimentierfeld überlappt aber im niederenergetischen Bereich mit der optischen Spektroskopie und im höherenergetischen Bereich mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Diese Methoden liefern jedoch nicht die q - Abhängigkeit des Anregungsspektrums. Anders ist dies bei der inelastischen Röntgenstreuung (auch Comptonstreuung oder Röntgen-Raman-Streuung genannt), die in Konkurrenz zur EELS steht und die in Kombination mit den jetzt zur Verfügung stehenden,

intensiven Synchrotronstrahlungsquellen starken Auftrieb erhalten hat. Die inelastische Röntgenstreuung ist besonders geeignet für Untersuchungen bei großen Impulsüberträgen, während die EELS für Untersuchungen bei kleinen Impulsüberträgen vorteilhaft ist. Für wachsende Impulsüberträge nimmt der Streuquerschnitt im ersten Fall zu, während er für Elektronenstreuung abnimmt.

Ein wesentlicher Unterschied und mithin auch ein Nachteil der Elektronenstreuung im Vergleich zu den anderen Streumethoden ist die starke Wechselwirkung von Elektronen beim Durchgang durch Materie. Um in den Spektren Vielfachstreuintensitäten weitgehend zu unterdrücken, benötigt man Proben, deren Dicke klein ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Elektronen. Die inelastische freie Weglänge beispielsweise von 20keV-Elektronen in Aluminium beträgt 300 \AA , die von 300keV-Elektronen 3000 \AA (Raether 1965), so daß trotz erheblicher Kosten hohe Beschleunigerspannungen angestrebt werden. Das Hauptproblem für jede EELS Untersuchung ist also die Forderung nach dünnen Proben von maximal 2000 \AA , üblicherweise sogar nur $500 \text{ \AA} - 1000 \text{ \AA}$ Dicke. Erhebliche präparative Schwierigkeiten sind bei den meisten Untersuchungen die Regel.

A 2 Das Streuexperiment

Durch die Coulombwechselwirkung werden beim Streuprozess Energie $\hbar\omega$ und Impuls $\hbar q$ auf den Festkörper übertragen. Die Messung dieser Größen liefert somit Information über die Dynamik des Festkörpers. In dem Detektor mißt man die Streuintensität, das heißt die Anzahl der Elektronen mit dem Energieverlust $\hbar\omega$ und dem Streuwinkel $\hbar q_0 \vartheta = \hbar q$ (q_0 Primärimpuls der streuenden Elektronen, ϑ Streuwinkel). Die Streuintensität läßt sich sowohl elektrodynamisch (klassisch), als auch mit der van-Hove-Streutheorie (quantenmechanisch) berechnen. Man erhält in beiden Fällen das gleiche Ergebnis. Es soll hier nur die quantenmechanische Herleitung skizziert werden, da sie wesentliche Einsichten in die Konzeption von Streuexperimenten und ihren physikalischen Gehalt vermittelt.

Der effektive Streuquerschnitt kann berechnet werden, wenn die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe schwach ist (z.B. Landau und Lifschitz 1965) In diesem Fall kann man die potentielle Energie U des einfallenden Elektrons im streuenden Feld als Störung beschreiben, das heißt, man macht den Ansatz $\psi = \psi_0 + \psi_1$, wobei ψ_0 die Bewegung eines freien Teilchens, also die Lösung der ungestörten Schrödingergleichung darstellt. ψ_1 ist die Korrektur zur ungestörten, ebenen Welle in 1. Ordnung :

$$(\Delta + q^2) \psi_1 = (2m/\hbar^2) U \psi_0 = (2m/\hbar^2) U e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (1)$$

(m Masse eines Elektrons, \hbar Plancksche Konstante)

Eine Näherungslösung ergibt :

$$\psi_1 = -i (m/\hbar q) e^{i\vec{q}\vec{r}} \int U d^3 r \quad (2)$$

und für den Betrag $|\psi_1| \sim (ma/q\hbar^2) U$, wobei a die räumliche Ausdehnung angibt, in der das Streufeld wirksam ist. Der störungstheoretische Ansatz ist nur dann gültig, wenn $|\psi_1| < |\psi_0| = 1$ ist, oder wenn gilt $|U| \ll (\hbar^2/ma^2) = (\hbar/a) v_0$ (v_0 Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons). Diese Bedingung ist bei hohen Primärenergien erfüllt.

Die exakte Lösung der Schrödingergleichung für das Streufeld U muß bei großen Abständen vom Streuzentrum die asymptotische Gestalt

$$(3) \quad \psi = e^{i\vec{q}\vec{r}} + f \frac{e^{iqr}}{r} \quad (3)$$

(f Streuamplitude)

annehmen. Man findet dann für den effektiven Streuquerschnitt $d\sigma$:

$$(4) \quad d\sigma = f^2 d\Omega = (m^2/4\pi\hbar^4) \left| \int U e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3r \right|^2 d\Omega \quad (4)$$

($d\Omega$ Raumwinkelement)

Die Streuung mit $\hbar q$ wird durch das Betragsquadrat der entsprechenden Fourierkomponente des Streufeldes U verursacht. Diese störungstheoretische Behandlung der Streuung bezeichnet man als Bornsche Näherung.

Bei der Berechnung des Streuquerschnitts verwendet man in der Bornschen Näherung Produkte aus der Vielteilchenwellenfunktion ψ für den Streuer und aus ebenen Wellen für die einfallenden und auslaufenden Elektronen. Fermis Goldene Regel liefert dann für die Streuwahrscheinlichkeit R_{of} :

$$(5) \quad R_{of} = 2\pi \{ |\langle \psi_f e^{i\vec{q}_f\vec{r}} | U(\vec{r}) | \psi_i e^{i\vec{q}_i\vec{r}} \rangle|^2 \} \delta(E_i + \hbar\omega_i - E_f - \hbar\omega_f) \quad (5)$$

Die Indices i und f bezeichnen Anfangs- und Endzustände, E bezeichnet die Energie des Vielteilchensystems und $\hbar\omega$ bezeichnet die Energie des streuenden Elektrons. Das Potential $U(r)$ ist gegeben durch

$$(6) \quad U(\vec{r}) = \sum_i e^2/|\vec{r} - \vec{r}_i|, \quad (6)$$

wobei \vec{r} der Ortsvektor des streuenden Elektrons und \vec{r}_i die Ortsvektoren der Valenzelektronen i sind. Nach einer Reihe von Umformungen sowie nach Summation der Streuwahrscheinlichkeiten über alle erreichbaren Endzustände f und Bildung des thermodynamischen Mittelwerts für die Verteilung der Grundzustände bei endlichen Temperaturen (ausgedrückt durch $\langle \dots \rangle$) erhält man (s. z.B. Platzman und Wolff 1972):

$$(7) \quad R_{total} = (4\pi e^2/q^2)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} \langle n_q(t) n_{-q}(0) \rangle = 2\pi(4\pi e^2/q^2)^2 S(\vec{q}, \omega) \quad (7)$$

$S(\vec{q}, \omega)$ heißt der dynamische Strukturfaktor. Er ist die Raum-Zeit-Fouriertransformierte der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion.

In Streuexperimenten die man mit der Bornschen Näherung behandeln kann, mißt man direkt Paarkorrelationsfunktionen. Typisch für solche Streuprozesse ist die Separation der Streurate in die Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials $v_q = (4\pi e^2 / q^2)$ und einen Faktor $S(\vec{q}, \omega)$, der die Information über die Struktur des Vielteilchensystems beinhaltet.

Die Streuung der Elektronen erfolgt an den Fluktuationen im Vielteilchensystem. n_q ist der Dichteoperator der Valenzelektronen. Die Rumpfelektronen und die Ladungen im Kern werden bei der einfachsten Betrachtungsweise vernachlässigt; diese Ladungen bilden einen homogenen Ladungshintergrund, der die Ladung der Valenzelektronen genau kompensiert ("jellium-model"). Diese Annahme führt bei den hier betrachteten einfachen Metallen zu bereits sehr brauchbaren Ergebnissen. Der Grund für den unerwarteten Erfolg eines so einfachen Modells liegt darin, daß die Valenzelektronen von den Atomrümpfen nur ein schwaches effektives Potential ("Pseudopotential") spüren, da ihre Wellenfunktionen orthogonal sind zu den Rumpfwellenfunktionen. In erster Näherung bleiben die Valenzelektronenzustände ebene Wellen. Die Veränderung dieser Zustände durch den Einfluß des Pseudopotentials wird in einem späteren Kapitel untersucht (s.Kap.2.B.6).

Für den hier beschriebenen Fall einer nur schwachen äußeren Störung läßt sich die Wirkung auf das Vielteilchensystem mit Hilfe der Linearen Antworttheorie berechnen. Bei einer schwachen Störung beschreibt die Antwortfunktion dann die Eigenschaften des ungestörten Systems.

Die Lineare Antworttheorie liefert für eine beliebige dynamische Variable (Kubo 1957):

$$O(\omega) = -i \int_0^{\infty} e^{i(\omega+i\Gamma)t} \langle [O(t), H_1(\omega)] \rangle dt \quad (8)$$

H_1 ist der Hamiltonoperator der Störung. $\langle [\dots] \rangle$ bezeichnet den thermodynamischen Mittelwert des Kommutators. Diese Gleichung gibt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Antwortfunktion und der Art der Störung.

So ist die induzierte Ladungsdichte $\langle \rho(\vec{r}, \omega) \rangle$, die ein durch die Probe dringendes Elektron verursacht, gegeben durch:

$$\langle \rho(\vec{r}, \omega) \rangle = \int F(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \varphi_{\text{ext}}(\vec{r}', \omega) d^3 r', \quad \text{mit} \quad (9)$$

$$H_1 = \int \rho(\vec{r}', t) \varphi_{\text{ext}}(\vec{r}', t) d^3 r' \quad \text{und} \quad (10)$$

$$F(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = -i \int_0^{\infty} e^{i(\omega+i\Gamma)t} \langle [\rho(\vec{r}, t), \rho(\vec{r}', 0)] \rangle dt \quad (11)$$

Die Funktion $F(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ zeigt an, daß die induzierte Ladungsdichte in nichtlokaler Beziehung zum äußeren Feld steht. In einem translationsinvarianten System ist F nur eine Funktion der Relativkoordinate $\vec{r} - \vec{r}'$. Die Fouriertransformation ergibt:

$$\rho(q, \omega) = F(\vec{q}, \vec{q}'; \omega) \varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) \delta_{\vec{q}, \vec{q}'}, \quad \text{mit} \quad (12)$$

$$F(\vec{q}, \vec{q}; \omega) = -i/e^2 \int_0^{\infty} e^{i(\omega + i\Gamma)t} \langle [n_{\vec{q}}(t), n_{-\vec{q}}(0)] \rangle dt \quad (13)$$

Bereits aus der formalen Ähnlichkeit ist abzulesen, daß die Antwortfunktion $F(\vec{q}, \omega)$ und der dynamische Strukturfaktor $S(\vec{q}, \omega)$ in einem engen Zusammenhang stehen. Die Berechnung des Kommutators in der Funktion F liefert :

$$\text{Im}[F(\vec{q}, \omega)] = e^{2\pi} [e^{-(h\omega/kT)} - 1] S(\vec{q}, \omega) \quad (14)$$

Die Dissipation $\text{Im} F$ der Energie der durchstrahlenden Elektronen steht in direktem Zusammenhang mit den Fluktuationen S im streuenden Vielteilchensystem. Beziehungen dieser Art gibt es auch für Spindichte- oder Stromdichtefluktuationen. Man nennt sie allgemeinen Fluktuations-Dissipations-Relationen.

B Elektronische Eigenschaften von Volumenproben

In dem Unterkapitel A wurde gezeigt, daß die Streuintensität bei der EELS bestimmt wird durch die Antwortfunktion $F(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$. In diesem Abschnitt wird nun gezeigt, daß die Funktion F in engem Zusammenhang steht mit der makroskopischen longitudinalen dielektrischen Funktion ϵ_m des zu untersuchenden Festkörpers.

Im Anschluß werden verschiedene Näherungen für die dielektrische Funktion bzw. die Antwortfunktion F behandelt. Im einzelnen sind dies das Drude-Lorentz-Modell (s. Kap. B.2), das homogene Elektronengas ohne Coulombwechselwirkung (s. Kap. B.3), mit approximativer Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung ("random phase approximation" s. Kap. B.4) und mit Austausch- und Korrelationswechselwirkung (s. Kap. B.5), sowie die "nahezu freie Elektronen"-Näherung für das inhomogene Elektronengas (s. Kap. B.6). Es werden die in der jeweiligen Näherung zu erwartenden Anregungsspektren diskutiert. Der Ausbildung einer neuen Plasmonanregung auf Grund von Bandstruktureffekten ist ein eigenes Unterkapitel gewidmet (s. Kap. B.7).

B.1 Zusammenhang zwischen der Antwortfunktion F und der makroskopischen dielektrischen Funktion ϵ_m

Die Definition der makroskopischen, longitudinalen dielektrischen Funktion ϵ_m folgt aus den makroskopischen Maxwellgleichungen:

$$1/\epsilon_m(\vec{q}, \omega) = E(\vec{q}, \omega)/D(\vec{q}, \omega) = \varphi_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega)/\varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) \quad , \quad (15)$$

wobei sich das totale Feld φ_{tot} aus dem externen und dem induzierten Feld zusammensetzt:

$$\varphi_{\text{tot}}(\vec{q}, \omega) = \varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) + \varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) \quad (16)$$

Durch Verwendung der Fouriertransformierten der Lösung der Poissongleichung

$$\varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) = (4\pi/q^2) \langle \rho(\vec{q}, \omega) \rangle \quad (17)$$

und der Definitionsgleichung für $F(\vec{q}, \vec{q}'; \omega)$ für den homogenen Fall erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen ϵ_m und F :

$$1/\epsilon_m = 1 + (4\pi/q^2) F(\vec{q}, \vec{q}, \omega) \quad (18)$$

Der Streuquerschnitt bei der EELS steht folglich in enger Relation zu der dielektrischen Funktion des untersuchten Materials:

$$S(\vec{q}, \omega) \sim -\text{Im} [F(\vec{q}, \omega)] \sim q^2 \text{Im} [-1/\epsilon_m(\vec{q}, \omega)] \quad (19)$$

$$d^2\sigma/dEd\Omega \sim R_{\text{total}} \sim (1/q^2) \text{Im} [-1/\epsilon_m(\vec{q}, \omega)] \quad (20)$$

$$\text{Im} [-1/\epsilon_m(\vec{q}, \omega)] = \frac{\epsilon_2(\vec{q}, \omega)}{\epsilon_1^2(\vec{q}, \omega) + \epsilon_2^2(\vec{q}, \omega)} \quad (21)$$

Wegen der Kausalität der Antwortfunktionen F und ϵ sind $\text{Im} [-1/\epsilon_m]$, $\text{Re} [-1/\epsilon_m]$ und $\text{Im} \epsilon_m$, $\text{Re} \epsilon_m$ keine voneinander unabhängigen Funktionen, sondern sind über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft.

Aus der Kenntnis der Funktion $\text{Im} [-1/\epsilon_m]$ für alle ω (und zwar bei Abwesenheit oder nach Korrektur von Vielfachstreuintensitäten) lassen sich der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, $\epsilon_1(\vec{q}, \omega)$ und $\epsilon_2(\vec{q}, \omega)$, ausrechnen.

Es muß dabei beachtet werden, daß die Elektronenstreuung eine longitudinale Störung des Festkörpers verursacht. Bei der optischen Spektroskopie verwendet man eine transversale Störung, die das Elektronengas nicht "komprimiert". Erst im Grenzfall unendlich langer Wellen können die Valenzelektronen nicht mehr zwischen transversalen und longitudinalen Wellen unterscheiden.

In der optischen Spektroskopie mißt man den Absorptionskoeffizienten μ oder die Reflektivität R :

$$\mu = (2\omega/c) k \quad ; \quad R = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2] \quad , \quad (22)$$

wobei $n + ik = \sqrt{\epsilon_1 + i\epsilon_2}$ der komplexe Brechungsindex ist, aus dem sich ebenfalls $\epsilon_1(0, \omega)$ und $\epsilon_2(0, \omega)$ berechnen lassen.

Im Grenzfall $q \rightarrow 0$ erhält man aus der EELS die gleiche Information wie aus der optischen Spektroskopie. Die dielektrische Funktion ist die Ebene, auf der sich die beiden spektroskopischen Methoden "treffen" und auf der der Vergleich der Meßergebnisse erfolgt.

B. 2 Das Drude-Lorentz-Modell

Das Drude-Modell beinhaltet im wesentlichen die Übertragung der kinetischen Gastheorie auf das Valenzelektronensystem des Festkörpers. Die Elektronen werden als frei gegenüber den Ionenrümpfen und als unabhängig voneinander in ihrer Bewegung zwischen

zwei Stößen betrachtet. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich nur über Stoßprozesse ein, die alle mit einer einzigen phänomenologischen Stoßzeit $\tau = \Gamma^{-1}$ beschrieben werden. Die Stoßzeit τ wird aus IR-Messungen oder aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Mit dieser Theorie konnte das Ohmsche Gesetz erklärt und ein Ausdruck für die statische Leitfähigkeit gefunden werden. Die dynamische Verallgemeinerung, das Drude-Lorentz-Modell, liefert als Bewegungsgleichung für das Valenzelektron

$$m \frac{d^2 r(t)}{dt^2} + m \Gamma \frac{dr(t)}{dt} + m \omega_0^2 r(t) = -e E_{\text{lokal}}(t) \quad (23)$$

die Gleichung eines harmonischen ($m \omega_0^2$; an dieser Stelle können beliebig viele Oszillatoren $m \omega_i^2$ eingesetzt werden), gedämpften (Γ) Oszillators, der unter äußerer Erregung $E_{\text{lokal}}(t) \approx E_{\text{ext}} e^{i\omega t}$ erzwungene Schwingungen ausführt:

$$r(t) = [1/(\omega_0^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)] E_{\text{ext}} e^{i\omega t} \quad (24)$$

Daraus erhält man leicht einen Ausdruck für die makroskopische dielektrische Funktion:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega}, \quad \omega_p^2 = (4\pi n e^2/m), \quad (25)$$

wobei für ein für die Valenzelektronen im Metall $\omega_0 = 0$ gesetzt wird. Der Real- und Imaginärteil von ϵ_m und die Verlustfunktion haben dann die Gestalt:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (26)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\Gamma}{\omega} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (27)$$

$$\text{Im} [-1/\epsilon_m] = \omega_p^2 \frac{\omega \Gamma}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (28)$$

Die Verlustfunktion hat bei ω_p ihr Maximum (vorausgesetzt $\Gamma \ll \omega_p$), das man als Plasmon bezeichnet. Die Funktion $\epsilon_1(\omega)$ hat bei ω_p eine Nullstelle, so daß selbst für $\varphi_{\text{ext}} = 0$ gelten kann $\varphi_{\text{tot}} \neq 0$. Die Halbwertsbreite des Plasmons ist durch $\hbar\Gamma$ gegeben. Setzt man die Stromdichte $j = e n_0 \frac{dr}{dt}$ in die Bewegungsgleichung ein und verwendet die Kontinuitätsgleichung $\text{div } j = -d\rho_{\text{ind}}/dt$ so erhält man eine Schwingungsgleichung für ρ_{ind} :

$$-d^2 \rho_{\text{ind}}/dt^2 = \omega_p^2 \rho_{\text{ind}} + \Gamma d\rho_{\text{ind}}/dt \quad (29)$$

Das Plasmon ist also das Energiequant der Ladungsdichte-Eigenschwingung der Valenzelektronen in einem Metall. Die Plasmaschwingung wird verursacht durch die Coulombwechselwirkung. Oberhalb der Plasmafrequenz werden die Metalle "durchsichtig" und verlieren abrupt ihr Reflexionsvermögen. Die Frequenz der angelegten Störung ist dann zu hoch, als daß die Elektronen dem Wechselfeld folgen und es damit abschirmen könnten.

B.3 Das homogene Elektronengas ohne Coulombwechselwirkung

Das Drude-Lorentz-Modell liefert eine makroskopische dielektrische Funktion, die bereits zu einer sehr brauchbaren Beschreibung des Anregungsspektrums eines Metalls führt. Nun soll die allgemeine mikroskopische Theorie, aus der dann die makroskopische dielektrische Funktion bestimmt werden kann, beleuchtet werden. Die lineare Antworttheorie gibt nur dann eine Vorschrift zur Berechnung $\epsilon(\vec{q}, \omega)$, wenn die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators bekannt sind. Für den realen Festkörper ist dies ein unlösbares Vielteilchenproblem. Man muß sich also mit Näherungslösungen zufrieden geben.

Die einfachste Näherung ist, die Coulombwechselwirkung für die freien ungebundenen Elektronen unberücksichtigt zu lassen. Für diesen Fall erhält man für die Antwortfunktion $F(\vec{q}, \omega)$ die elektronische Suszeptibilität oder dielektrische Polarisierbarkeit $\chi(\vec{q}, \omega)$:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = e^2 \sum_p \frac{f(E_p) - f(E_{p+q})}{\hbar\omega + (E_p - E_{p+q}) + i\delta} \quad (30)$$

(δ ist eine beliebig kleine, positive, reelle Zahl, \sum_p summiert über alle besetzten Elektronenzustände). Dann ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$1/\epsilon_m(\vec{q}, \omega) = 1 + (4\pi/q^2) \chi(\vec{q}, \omega) . \quad (31)$$

Die Verlustfunktion ist in diesem Fall:

$$\text{Im} [-1/\epsilon_m(\vec{q}, \omega)] \sim -(1/q^2) \text{Im} F(\vec{q}, \omega) \sim (1/q^2) \text{Im} [e^2 \sum_p \dots] \quad (32)$$

Berechnet man den Imaginärteil so erhält man:

$$\text{Im} [e^2 \sum_p \dots] = (8\pi e^2/q^2) \sum_p [f(E_p) - f(E_{p+q})] \delta(\hbar\omega + E_p - E_{p+q}) \quad (33)$$

Das Anregungsspektrum besteht aus der Summe aller möglichen Teilchen-Loch-Anregungen mit Energie $\hbar\omega$ und Impulsübertrag $\hbar q$. Es gibt keine Plasmonanregung. Abb.1 zeigt die möglichen Anregungen (Intrabandübergänge) in einem freien, nicht wechselwirkenden Elektronengas im RPA-Formalismus in einer Auftragung der Anregungsenergie gegen den Impulsübertrag in reduzierten Einheiten. Das Band der möglichen Teilchen-Loch-Anregungen wird von zwei Parabeln begrenzt: $E = (q \pm q_F)^2 - q_F^2$. Die linke Parabel bezeichnet die Anregung eines Elektrons der Fermi-Oberfläche mit $\vec{q} \parallel \vec{q}_F$, die rechte Parabel dagegen die eines Elektrons der Fermioberfläche mit $\vec{q} \parallel (-\vec{q}_F)$. Das Teilchen-Loch-Band wird durch die Anregung aller q zwischen $\vec{q} \parallel (+q_F)$ und $(-q_F)$ aufgespannt. Die einzelnen Kurven sind durch selbsterklärende Symbole in Abb.1 kenntlich gemacht. Die mit $E_p(q)$ bezeichnete Linie gibt die Plasmonanregung längs dem Wellenvektor q wieder, die nur im wechselwirkenden Fall möglich ist.

B. 4 Das homogene Elektronengas mit Coulombwechselwirkung

Benutzt man die obige Näherung so errechnet man für das induzierte Feld:

$$\varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) = (4\pi/q^2) \chi(\vec{q}, \omega) \varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) \quad (34)$$

Für $q \rightarrow 0$ und $\omega \rightarrow 0$ strebt $\chi(\vec{q}, \omega)$ gegen einen endlichen Wert, während für ein endliches $\varphi_{\text{ext}}(0,0)$ die Größe $\varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega)$ über alle Schranken wächst. Das Plasma erweist sich als instabil gegenüber einer beliebigen äußeren Störung; dies ist offensichtlich ein unphysikalisches Resultat. Tatsächlich reagieren die Elektronen nicht nur auf das externe Feld, sondern auch auf das durch sie selbst induzierte Feld. Dieses Feld muß selbstkonsistent ausgerechnet werden.

Man definiert die Antwortfunktion χ neu, und zwar wird die induzierte Ladungsdichte nicht zum externen sondern, zum externen und induzierten Feld, also dem totalen Feld, in Beziehung gesetzt:

$$\langle \rho(\vec{r}, \omega) \rangle = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \varphi_{\text{total}}(\vec{r}', \omega) dr' \quad (35)$$

Die Funktion F , die ja als Antwort auf ein externes Feld definiert war, läßt sich nun in selbstkonsistenter Weise durch die Funktion χ ausdrücken. Für den homogenen Fall erhält man:

$$F(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi(\vec{q}, \omega)}{1 - (4\pi/q^2) \chi(\vec{q}, \omega)} \quad (36)$$

Die Funktion $1 - (4\pi/q^2) \chi(\vec{q}, \omega)$ wurde von Lindhard eingeführt (Lindhard 1954, s. Kap. 8 A). Für das induzierte Feld erhält man:

$$\varphi_{\text{ind}}(\vec{q}, \omega) = \frac{(4\pi/q^2) \chi(\vec{q}, \omega)}{1 - (4\pi/q^2) \chi(\vec{q}, \omega)} \varphi_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) \quad (37)$$

Macht man nun wieder den Übergang $q \rightarrow 0$, $\omega \rightarrow 0$ so erhält man $\varphi_{\text{ind}} = -\varphi_{\text{ext}}$, das heißt, das Plasma schirmt eine langwellige Störung vollständig ab.

Diese Methode des Vorgehens nennt man "Methode des selbstkonsistenten Feldes" ("SCF-method", Ehrenreich und Cohen 1959). Indem man die Bewegung von nach wie vor unabhängigen Elektronen im mittleren totalen Feld der anderen Elektronen betrachtet, hat man die Coulombwechselwirkung allerdings nur approximativ, nämlich nur ihren langreichweitigen Teil, in das Problem eingebracht.

Diese Näherung ist äquivalent zur sogenannten "random phase approximation" (RPA, Pines und Bohm 1952, Bohm und Pines 1953). Sie hat ihre Gültigkeit nur im Grenzfall großer Elektronendichten und Wellenlängen, da dort die kurzreichweitigen Austausch- und Korrelationskräfte keine Rolle spielen.

Die Dichte eines Elektronengases n drückt man durch den Wigner-Seitz Radius aus, der gerade dem halben mittleren Abstand der Elektronen entspricht:

$$r_s = (3/4\pi n)^{-1/3} \quad (38)$$

Der Quotient aus der potentiellen elektrostatischen Energie und der kinetischen Energie eines Elektrons im Elektronengas ist ein Maß für die Stärke der Korrelation. Die potentielle Energie der gegenseitigen Abstoßung fällt mit $1/r_s$, die kinetische Energie mit $1/r_s^2$ ab. Je größer r_s , desto mehr dominieren die Korrelationen im Elektronensystem.

Die RPA ist gültig für $r_s \ll 1$, während die einfachen Metalle Wigner-Seitz-Radien zwischen 1.8 und 5.6 haben. Trotzdem war die RPA in der Lage eine Vielzahl elektronischer Eigenschaften einfacher Metalle zu beschreiben. In der RPA wird die

Verlustfunktion:

$$\text{Im} [-1/\epsilon_m] \sim - (1/q^2) \text{Im} F \sim - (1/q^2) \text{Im} \frac{\chi}{1 - (4\pi/q^2)\chi} \sim \text{Im} [1/\epsilon_L - 1] \quad (39)$$

$$\text{Im} [-1/\epsilon_m] \sim \text{Im} [-1/\epsilon_L] \quad (40)$$

Wegen $\text{Im} [-1/\epsilon_L] = (1/|\epsilon_L|^2) \text{Im} [\epsilon_L]$ enthält das Anregungsspektrum nach wie vor die erwähnten Teilchen-Loch Anregungen. Zusätzlich enthält es die Plasmonanregung, nämlich an der Nullstelle der Lindhard-Funktion $\epsilon_L(\vec{q}, \omega) = 0$ Abb.1 zeigt die möglichen Anregungen in einem freien Elektronengas im RPA-Formalismus. Ein Spektrum, aufgenommen an einem NFE-Metall wie Na bei einem bestimmten q , entspricht in der Abb.11 einem horizontalen Schnitt mit dem Schnittpunkt q auf der Abszisse. Die Energieverlustfunktion ist durch die Lindhardfunktion bestimmt (s. Kap. 8 A). Solche Schnitte sind in den Abb.n 2 und 3 für verschiedene q in einer perspektivischen Hintereinanderstellung gezeigt. Abb.2 zeigt anschaulich die Dispersion des Plasmons und dessen Zerfall beim Eintritt in das Teilchen-Loch-Kontinuum. Im Unterschied zu der Abb.2 ist in der Abb.3 nicht die Verlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon_L)$, sondern die Funktion $(1/q^2) \text{Im}(-1/\epsilon_L)$ aufgetragen, um die Teilchen-Loch-Anregungen bzw. die Intrabandübergänge hervorzuheben. Man erkennt aus dieser Auftragung, daß die Intrabandübergänge für kleine q ungefähr um den Faktor $10^2 \dots 10^4$ schwächere Anregungswahrscheinlichkeiten haben als das Plasmon. Mit zunehmendem q steigt ihre relative Intensität. Bei $q = q_c$ gehen die Plasmonanregung und die (wegen ihrer prägnanten, spektralen Form auch als Lindhardflosse bezeichneten) Intrabandübergänge in ein breites, asymmetrisches Strukturmaximum über.

Die Abb.n 2 und 3 wurden mit den Parametern $r_s = 3.93$ (Na), $0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$, $\Delta q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und $\Gamma = 0.1 \text{ eV}$ errechnet. Experimentell findet man, daß das Na Plasmon breiter ist als 0.1 eV und seine Breite mit q zunimmt. Die obigen Parameter wurden gewählt, damit das Verhalten der einzelnen Anregungen besser sichtbar wird.

Die oben erwähnte Nullstelle tritt für $q \rightarrow 0$ gerade an der Frequenz ω_p auf. Die Entwicklung um ω_p ergibt (Sturm 1982):

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} \varepsilon_L(q, \omega) = 1 - (\omega_p/\omega)^2 [1 + (3q^2 v_F^2/5 - E_q^2)/\omega^2 + O(\omega^4)] \quad (41)$$

Aus der Forderung $\operatorname{Re} \varepsilon_L(q, \omega_p(q)) = 0$ folgt die Dispersionsrelation des Plasmons für kleine Impulsüberträge (Sturm 1982):

$$\hbar\omega_p(q) = \hbar\omega_p(0) + \alpha (\hbar^2/m) q^2 + [(5/12)\alpha - (25/63)\alpha^3] (\hbar^2/mq_F^2) q^4 \quad (42)$$

Die Plasmonen zeigen für kleine q eine quadratische Dispersion, der q^4 Term ist in diesem Bereich vernachlässigbar (auf die Bedeutung des q^4 -Terms wird in Kap. 4 A eingegangen). α ist heißt der Dispersionskoeffizient. Er ist in der RPA gegeben durch:

$$\alpha = (3/5) (E_F / \hbar\omega_p) \quad (43)$$

Für große q gilt diese Gleichung nicht. Ab einem kritischen Wellenvektor q_c hat die Lindhard-Funktion keine Nullstelle mehr. Das Plasmon mündet an dieser Stelle in das Teilchen-Loch Kontinuum ein. Ein Maximum im Strukturfaktor kann man in den Spektren auch noch für $q > q_c$ weiterverfolgen. Die weitverbreitete Interpretation dieses Maximums als Plasmon ist jedoch sehr zweifelhaft. Es ist unsinnig, von einer kollektiven Elektronenbewegung zu sprechen, wenn deren Wellenlänge kleiner ist als der mittlere Elektronenabstand. Die RPA wird überdies gerade für große q besonders unzuverlässig, da für Störungen kleiner Wellenlänge die Austausch- und Korrelationseffekte an Einfluß gewinnen.

B 5 Die Austausch- und Korrelationswechselwirkung

Die RPA war sehr erfolgreich bei der Beschreibung einer Vielzahl metallischer Eigenschaften, weil sie den langreichweitigen Teil der Coulombwechselwirkung gut, im Grenzfall $r_s \rightarrow 0$ exakt behandelt. Die RPA vernachlässigt jedoch die kurzreichweitigen Austausch- und Korrelationseffekte, was sich z.B. daran ablesen läßt, daß die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für kleine Abstände negativ wird. Dies ist nicht die einzige Verletzung von exakt gültigen Selbstkonsistenzbedingungen (s. Kap. 8 B), die sich in einer dielektrischen Formulierung aufstellen lassen. So wird auch in der RPA die Kompressibilitätssummenregel verletzt. Die RPA ist somit nur gültig für große Elektronendichten ($r_s < 1$) wie sie bei Metallen nicht vorkommen.

Für metallische Dichten wäre es erforderlich in der Graphenentwicklung

auch höhere Terme als nur den ersten zu berechnen. Die Berechnung höherer Terme ist sehr aufwendig und führt schnell zu derzeit unlösbaren mathematischen Problemen.

Man wählt deshalb einen anderen Ansatz: Man verbessert die RPA ("mean field theory") durch Berücksichtigung der lokalen Felder. Es existieren eine ganze Reihe von Verbesserungen zur RPA, die man unter der Rubrik "Lokalfeldkorrekturen" zusammenfassen kann.

Statische Lokalfeldkorrekturen

Es handelt sich dabei um einen phänomenologischen Ansatz: Ein Valenzelektron reagiert in erster Näherung auf das externe und das (durch diese Reaktion von allen anderen Elektronen) induzierte Feld. Bei genauerer Betrachtung ist zu beachten, daß dieses Elektron durch Austausch- und Korrelationseffekte seine Umgebung stark verändert, nämlich die Dichte der anderen Elektronen in seiner Nähe ($\sim r_s$) herabsetzt. Das Elektron ist von seinem Austausch- und Korrelations-Loch umgeben. Aufgrund dieser lokalen Dichteänderung spürt das Elektron nur noch den Anteil $[1 - G(q)]$ des induzierten Potentials, wobei G die Lokalfeldkorrektur(funktion) ist. Setzt man den Term $[1 - G(q)]$ φ_{ind} in eine mean field Theorie ein, so erhält man die modifizierten Gleichungen:

$$\chi_G = \frac{\chi}{1 + (4\pi/q^2)\chi G} \quad ; \quad \epsilon_G = 1 - \frac{(4\pi/q^2)\chi}{1 + (4\pi/q^2)\chi G} \quad (44)$$

Die RPA ist als Grenzfall $G \rightarrow 0$ in diesen Gleichungen enthalten.

Der Funktionsverlauf von $G(q)$ ist durch eine Reihe von Selbstkonsistenzbedingungen (s. Kap.8.B) weitgehend festgelegt. Es handelt sich bei $G(q)$ stets um eine Funktion die quadratisch mit q ansteigt und für $q \rightarrow \infty$ einem endlichen Wert zustrebt. Die Wirkung von G läßt sich am besten an dem Beispiel einer statischen Lokalfeldkorrektur demonstrieren die von Hubbard (Hubbard 1957) vorgeschlagen wurde:

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + q_F^2} \quad (45)$$

Man kann zeigen, daß das Einsetzen von G im Hubbard-Modell äquivalent ist mit der Ersetzung von $v_q = (4\pi e^2/q^2)$ durch $v_q(1-G)$. Für große Abstände oder kleine q geht G gegen Null, so daß keine Änderung erfolgt. Bei kleinen Abständen werden durch Austausch die Korrelationseffekte von spinparallelen Elektronen stark reduziert. Dies wird nun im Hubbard-Modell - das nur den Austausch berücksichtigt - dadurch realisiert, daß für große q die Funktion G gegen den Wert $1/2$ geht. Es werden bei der Coulombwechselwirkung dann nur die Hälfte der Elektronen berücksichtigt. Der Term q_F^2 im Nenner der Funktion q sorgt für den Übergang zwischen den beiden Extremen bei Abständen der Größenordnung r_s .

Die lokale Dichteerniedrigung um ein Elektron kann durch die Paarkorrelationsfunktion ausgedrückt werden. Über eine Fouriertransformation erhält man einen Zusammenhang der Paarkorrelationsfunktion mit dem statischen Strukturfaktor (s. Kap. 8.B). Der Strukturfaktor bestimmt die Lokalfeldkorrektur. Die dielektrische Funktion ist ihrerseits eine Funktion der Lokalfeldkorrektur und der Strukturfaktor ist wiederum abhängig von der dielektrischen Funktion. Es liegt also ein Problem vor, das selbstkonsistent zu lösen ist. Dabei startet man beispielsweise mit dem Strukturfaktor aus der Hartree-Fock Näherung.

Entscheidend ist der Ansatz für den expliziten Zusammenhang zwischen $G(q)$ und $S(q)$. Hierzu gibt es eine ganze Reihe von Arbeiten, auf deren umfassende Darstellung hier verzichtet werden muß; stattdessen werden einige wichtige Beispiele herausgegriffen.

Singwi et al. (Singwi et al. 1968) benutzen eine klassische, genäherte Zweiteilchenfunktion und erhalten für das auf ein Valenzelektron wirkende induzierte Feld:

$$\varphi_{\text{ind}}(r,t) = - \int g(r-r') \rho_{\text{ind}}(r',t) (d/dr) [e^2/(r-r')] d^3r' \quad (46)$$

Es wird das durch die induzierten Ladungen hervorgerufene Feld mit der Funktion $g(r-r')$ gewichtet. Dabei ist $g(r-r')$ die ungestörte Paarkorrelationsfunktion. Für große Abstände ist sie auf Eins normiert, für kleine geht sie gegen Null. Die Fouriertransformation liefert:

$$G(q) - 1 = \int (d^3q'/8\pi^3) (\vec{q}\vec{q}'/q^2) g(\vec{q}-\vec{q}') = -(1/n) \int (d^3q/8\pi^3) (\vec{q}\vec{q}'/q^2) [S(\vec{q}-\vec{q}')-1] \quad (47)$$

Durch Vashishta und Singwi (Vashishta und Singwi 1972) wurde die ungestörte Paarkorrelationsfunktion durch die gestörte in erster Ordnung ersetzt:

$$g(r,r',t) = g(r-r') + \rho_{\text{ind}}(r,t) (d/dn) g(r-r') \quad (48)$$

$$G_{\text{VS}}(q) = [1 + a n(d/dn)] (-1/n) \int (d^3q/8\pi^3) (\vec{q}\vec{q}'/q^2) [S(\vec{q}-\vec{q}')-1] \quad (49)$$

Dabei wird der freie Parameter a so gewählt, daß nun auch die Kompressibilitätssummenregel erfüllt wird. Die Werte der Paarverteilungsfunktion werden für kleine Abstände erst bei großen r_s leicht negativ.

Eine weitere Lokalfeldkorrektur (G_{PV}) stammt von Pathak und Vashishta (Pathak und Vashishta 1973). Sie wurde aus einer Hochfrequenzentwicklung der dielektrischen Funktion hergeleitet. Die Paarkorrelationsfunktion $g(0)$ ist stark negativ und die Kompressibilitäts-Summenregel ist verletzt. Trotzdem ist diese Korrektur von Bedeutung, da sie den Grenzfall $\omega \rightarrow \infty$ einer dynamischen Lokalfeldkorrektur gut beschreibt (Niklasson 1974).

Bei den hier aufgeführten Beispielen läßt sich die Funktion $G(q)$ wie folgt analytisch darstellen:

$$G(q,r_s) = A(r_s) (1 - e^{-B(r_s)(q^2/q_F^2)}) , \quad G(q \rightarrow \infty) = A(r_s) \quad (50)$$

$A(r_s)$ und $B(r_s)$ sind tabelliert und können parametrisiert werden.

Dynamische Lokalfeldkorrekturen

Die Vorstellung, die der Einführung einer statischen Lokalfeldkorrektur zugrunde liegt, ist, daß sich das Elektron als Antwort auf eine Störung bewegt und dabei sein Austausch- und Korrelationsloch fest mit sich führt. Dies ist nur dann eine gute Näherung, wenn die Störung zeitlich langsam variiert. Ist dies nicht der Fall, so deformiert sich das Austausch- und Korrelationsloch und vollführt eine dynamische Bewegung. Eine komplexe, frequenzabhängige Lokalfeldkorrektur ist dann vonnöten, um dissipative Effekte, die u.a. zur Verbreiterung der Plasmonen führen, zu beschreiben.

Die Erweiterung auf dynamische Lokalfeldkorrekturen erfordert die Kenntnis der Retardierung der Austausch- und Korrelationseffekte. Eine einfache Näherung stammt von Dabrowski (Dabrowski 1986). In dieser Näherung wird der Imaginärteil der Funktion $G_{Dab}(q, \omega)$ derart parametrisiert, daß über die Kramers-Kronig-Relationen für den Realteil von $G_{Dab}(q, \omega)$ folgende Grenzfälle erreicht werden:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re} G_{Dab}(q, \omega) = G_{VS}(q) \quad (51)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Im} G_{Dab}(q, \omega) = G_{PV}(q) \quad (52)$$

Diese Annahmen für den Realteil wurden gemacht, da G_{VS} die Selbstkonsistenzbedingungen gut erfüllt und G_{PV} den Hochfrequenzfall gut beschreibt.

Mit den angegebenen Parametrisierungen für $\operatorname{Im} G_{Dab}$ und für A und B lassen sich G_{VS} , G_{PV} , G_{Dab} , die Verlustfunktion sowie die Plasmondispersions- und Dämpfung ausrechnen (s. Kap. 8. C).

B 6 Die "nahezu-freie-Elektronen"-Näherung

Die bisherigen Näherungen bezogen sich ausschließlich auf das homogene Elektronengas. Bei Messungen an einkristallinen Filmen zeigt sich eine Anisotropie in der Plasmonendispersion. Der Grund hierfür ist offensichtlich, daß die Valenzelektronen kein homogenes Elektronengas bilden, sondern daß die Elektronendichte durch das Gitterpotential moduliert wird. Die dielektrischen Eigenschaften werden durch die Interbandübergänge und die Lokalfeldeffekte (nicht zu verwechseln mit den durch Austausch und Korrelation verursachten) modifiziert. Ebenso beobachtet man eine Anisotropie in der Dispersion der Plasmonhalbwertsbreite. Diese wurde bisher nur in nicht kubischen Kristallen gefunden, obwohl man sie auch in kubischen Systemen erwartet. Die Ursache hierfür ist bislang unbekannt.

Die Plasmonen zeigen beim Wellenvektor $q = 0$ eine endliche Halbwertsbreite. In der RPA hat das Plasmon für $q < q_c$ die Gestalt einer Deltafunktion; in der Lindhardfunktion ist die Dämpfung gleich Null. Mermin hat die Lindhardfunktion geeignet erweitert (Mermin 1970, s. Kap 8 A) und phänomenologisch eine Dämpfung eingeführt. Ebenso findet man in der Drude-Theorie eine phänomenologische Dämpfungskonstante. Sie wird aus Infrarot-Messungen oder aus Widerstandsmessungen bestimmt und weicht im allgemeinen erheblich von der gemessenen Plasmondämpfung ab. Die Ursache liegt wiederum darin, daß bereits der perfekt geordnete Kristall, indem sein Gitterpotential die Elektronendichte moduliert, zu einer endlichen Plasmonhalbwertsbreite für $q = 0$ Anlaß gibt. Die Beiträge zur Halbwertsbreite, die von Gitterstörungen oder Phononen herrühren, sind dagegen vergleichsweise gering.

Man muß folglich untersuchen, wie die dielektrischen Eigenschaften des freien Elektronengases sich verändern, wenn die Translationssymmetrie des Kristalls reduziert wird. Die Berechnung der dielektrischen Funktion unter Einbeziehung der Bandstruktur ist mit erheblichem numerischen Aufwand verbunden und wurde bisher näherungsweise nur für wenige Metalle durchgeführt. (Na, K: Haque und Kliewer 1972, 1973, Al: Bross 1978 a, b). Im folgenden wird skizziert, wie man die dielektrische Funktion in der "nahezu-freie-Elektronen" Näherung (NFE) berechnet.

Die zugrundeliegende Annahme der NFE-Näherung ist, daß die elektronischen Eigenschaften in niedrigster Ordnung von denen des homogenen Elektronengases ableitbar sind. Die Effekte des effektiven Gitterpotentials werden dann störungstheoretisch erfaßt. Da eine exakte Lösung für die dielektrische Funktion des "jelliums" nicht existiert, startet man von der RPA, d.h. von der Lindhardfunktion. Die Austausch und Korrelationseffekte kommen dann als Korrektur zur Lindhardfunktion hinzu. In der Lindhardfunktion ersetzt man die "Ebene-Wellen"-Zustände und die Energieeigenwerte der parabolischen Bänder durch Blochwellenzustände und die zugehörigen Energieeigenwerte. Die Rumpfelektronen und die Kerne werden durch das Pseudopotential, das die Bandstruktur bestimmt, berücksichtigt. Dies ist für einfache Metalle eine akzeptable Näherung, die dann versagt, wenn die Elektronen lokalisierter sind, wie zum Beispiel in den Übergangsmetallen oder den kovalenten Halbleitern. Es zeigt sich, daß auf Grund der Lokalfeldeffekte man, ausgehend

von der mikroskopischen dielektrischen Funktion, eine mikroskopische dielektrische Matrix erhält, von der die physikalisch meßbare Größe ϵ_m bestimmt werden kann. Und zwar ist auf Grund der Modulation der Elektronendichte die Antwort des Systems ρ_{ind} bei Anlegen einer äußeren Störung $\varphi_{ext} \sim e^{i\vec{q}\vec{r}}$ gegeben durch die Gleichung:

$$\delta \rho_{ind}(\vec{r}) = \delta \rho_{ind,q} e^{i\vec{q}\vec{r}} + \sum_{\vec{G} \neq 0} \delta \rho_{ind,q+\vec{G}} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} \quad (53)$$

d.h. das System antwortet nicht nur mit der Periodizität q der äußeren Störung, sondern auch mit allen anderen, mit der Kristallsymmetrie verträglichen, Periodizitäten $q+\vec{G}$. Für φ_{ind} , das mit ρ_{ind} direkt über die Poissongleichung zusammenhängt, gilt die gleiche Aussage:

$$\varphi_{ind}(\vec{r}) = \varphi_{ind,q} + \sum_{\vec{G} \neq 0} \varphi_{ind,q+\vec{G}} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} \quad (54)$$

Der zweite Term stellt die Lokalfelder dar. Von Adler und Wiser (Adler 1962, Wiser 1963) wurde die dielektrische Matrix

$$\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'} = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\vec{q}+\vec{G}|^2} \sum_{\sigma\sigma'} \frac{f(E_{\sigma'}) - f(E_{\sigma})}{\hbar\omega + i\delta + E_{\sigma} - E_{\sigma'}} \langle \sigma | e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \sigma' \rangle \langle \sigma' | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \sigma \rangle \quad (55)$$

eingeführt. σ, σ' sind die Einteilchen-Blochzustände. Aus der RPA folgt:

$$S(\vec{q}, \omega) = (q^2/4\pi e^2) \text{Im} [\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega)] \quad (56)$$

Die Lindhardfunktion wird also ersetzt durch das geeignete Element der invertierten Matrix. Für alle Alkalimetalle sind die Plasmonen nur in der ersten Brillouinzone definiert ($q_c < G_{min}/2$), so daß gilt: $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ und

$$\text{Im} [-1 / \epsilon_m(\vec{q}, \omega)] = \text{Im} [\epsilon_{00}^{-1}(\vec{q}, \omega)] \quad (57)$$

wobei ϵ_{00}^{-1} ($\neq (\epsilon_{00})^{-1}$!) das 00-Element der invertierten Matrix bedeutet:

$$\epsilon_m(\vec{q}, \omega) = (\epsilon_{00}^{-1})^{-1} = \epsilon_{00}(\vec{q}, \omega) - \sum_{\vec{G}\vec{G}'} \epsilon_{0\vec{G}}(\vec{q}, \omega) M_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \epsilon_{\vec{G}'0}(\vec{q}, \omega) \quad (58)$$

wobei $M_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}$ die Invertierte der Submatrix $M_{\vec{G}\vec{G}'}$ ist, die alle Elemente $\epsilon_{\vec{G}\vec{G}'}$ mit $\vec{G} \neq 0$ und $\vec{G}' \neq 0$ enthält. Die Berechnung der Verlustfunktion in der RPA enthält also folgende Schritte: a. Lösung des Bandstrukturproblems, b. Berechnung der dielektrischen Matrix mit den gefundenen Blochwellenzuständen und c. Invertierung der Matrix um das entsprechende Element ϵ_{00}^{-1} zu erhalten. Dabei wird der numerische Aufwand dadurch bestimmt, wieviele Bänder oberhalb der Fermi-Kante und wieviele reziproke Gittervektoren man in der Rechnung berücksichtigen muß. In der NFE-Näherung behandelt man nun das effektive Gitterpotential als schwache Störung ("Pseudopotential") und kann so für einfache Metalle das Problem erheblich vereinfachen. Wie weiter unten gezeigt wird, erhält

man eine Korrektur $\Delta \epsilon_{bs}$ zur Lindhardfunktion:

$$\epsilon_m(\vec{q}, \omega) = \epsilon_L(\vec{q}, \omega) + \Delta \epsilon_{bs}(\vec{q}, \omega) \quad (59)$$

$\Delta \epsilon_{bs}$ ist eine komplexe Größe, die die reellen und virtuellen Interbandübergänge und die Lokalfeldeffekte widerspiegelt.

Der Bandstrukturbeitrag $\Delta \epsilon_{bs}$ führt zur Dämpfung der Plasmonen und zu einer Verschiebung der Plasmonenergie (Sturm 1982):

$$\Delta E_{1/2}(q) = 2 \hbar \operatorname{Im} \Delta \epsilon_{bs}[q, \omega_p(q)] \left| \left(\frac{d}{d\omega} \epsilon_L [q, \omega(q)] \right) \right|_{\omega=\omega_p}^{-1} \quad (60)$$

$$\Delta E(q) = - \operatorname{Re} \Delta \epsilon_{bs}[q, \omega_p(q)] \left| \left(\frac{d}{d\omega} \epsilon_L [q, \omega(q)] \right) \right|_{\omega=\omega_p}^{-1} \quad (61)$$

Deshalb erwartet man eine Anisotropie nicht nur bezüglich der Plasmonendispersionen, sondern auch bezüglich der Halbwertsbreite, die aber in kubischen Kristallstrukturen bis heute nicht gefunden wurde.

Der langwellige Grenzfall

Die Berechnung von ϵ_m aus Gleichung (58) ergibt in der NFE-Näherung für $q \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \epsilon_m(q \rightarrow 0, \omega) &= \epsilon_{oo}(q \rightarrow 0, \omega) = 1 - [\omega_p^2(0)/\omega^2] \\ &+ i \Delta \epsilon_{intra} + \lim_{q \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{G}} \frac{(\vec{q} \cdot \vec{\mathbf{G}})^2}{q^2 G^2} |V_{\mathbf{G}}|^2 \frac{G^4}{m} [\epsilon_L(\mathbf{G}, \omega) - \epsilon_L(\mathbf{G}, 0)] \end{aligned} \quad (62)$$

$\Delta \epsilon_{intra}$ bezeichnet den Beitrag der Intrabandübergänge, $V_{\mathbf{G}}$ ist die Fourierkomponente G des Pseudopotentials.

Der Einfluß des periodischen Potentials auf die Plasmonhalbwertsbreite für $q \rightarrow 0$ ist abhängig von der Größe der Fourierkomponenten des effektiven Gitterpotentials, wobei nur solche Fourierkomponenten beitragen, für die die Punkte $(\mathbf{G}, \omega_p(0))$ im Teilchen-Loch-Kontinuum liegen; denn es gilt $\operatorname{Im} \epsilon_m(q \rightarrow 0, \omega_p(0)) = \operatorname{Im} \Delta \epsilon_{bs}(q \rightarrow 0, \omega_p(0)) \sim \operatorname{Im} \epsilon_L(\mathbf{G}, \omega_p(0))$. Zum Beispiel ist bei allen Alkalimetallen $\operatorname{Im} \epsilon_L(\mathbf{G}, \omega_p(0))$ nur für die Familie der Gittervektoren G_{110} ungleich null. Die Erfüllung dieser Bedingung beschreibt gerade den Zerfall eines Plasmons in reelle Interbandübergänge. Eine anschauliche Darstellung dieses Sachverhalts gibt die Abb.4. Sie zeigt die möglichen elektronischen Anregungen in einem Elektronensystem mit der Elektronendichte von Na bei Berücksichtigung der Pseudopotentialkomponente V_{110} . Das Pseudopotential spaltet die Ein-Elektronenbänder am Zonenrand auf, so daß das Teilchen-Loch-Kontinuum in zwei Teile zerfällt. Der untere Teil gibt die Intrabandübergänge, der obere Teil die Interbandübergänge wieder. Der Wellenvektor q in Abb.4 ist parallel zum reziproken Gittervektor G_{110} . Das Teilchen-Loch-Kontinuum wurde mit den zwei Vektoren G_{110} und $-G_{110}$ zurückgefaltet

(dies entspricht der Berücksichtigung von nur zwei Zonengrenzen, s. Diagramm oben rechts in Abb.4). Die Plasmonlinie liegt nun im Bereich zurückgefalteter Teilchen-Loch-Kontinua, d.h. das Plasmon kann durch Wechselwirkung mit dem Gitter zerfallen.

Der Einfluß des periodischen Potentials auf die Plasmondispersion ist gegeben durch den Beitrag aller Fourierkomponenten zum $\text{Re } \Delta \epsilon_{\text{bs}}(q \rightarrow 0, \omega_p(0))$. Dieser Beitrag wird bestimmt durch reelle und virtuelle Interbandübergänge. Letztere verursachen nur eine Polarisation und führen zu keinem dissipativen Prozeß. Sie verändern aber die energetische Lage des Plasmons (ähnliches gilt auch für den Einfluß der Rumpfelektronen, s. unten). In Al beispielsweise ist $\Delta \epsilon_{\text{bs}}$ positiv, so daß das Plasmon um ca. 0.3 eV zu niedrigeren Energien verschoben wird.

Der Fall endlicher Wellenlängen

Für $q = 0$ erhält man in einem Kristall Interbandübergänge, die zu einer Plasmondämpfung führen. Für $q > 0$ kann das Plasmon nun auch durch Zerfall in zwei oder mehr Elektronen-Loch-Paare gedämpft werden, wodurch ein quadratischer Anstieg der Halbwertsbreite mit q resultiert. Andererseits ändert sich aber auch die Dämpfung durch die Interbandübergänge: Durch Umklapprozesse mit dem Vektor \vec{G} werden die Plasmonen an das Teilchen-Loch-Kontinuum gekoppelt. Die Stärke der Kopplung wird zum einen bestimmt durch die Elemente $|V_{\vec{G}}|^2$ für die nun die Bedingung gelten muß, daß die Punkte $|\vec{q} + \vec{G}|, \omega_p(q)$ im Teilchen-Loch-Kontinuum liegen. Zum anderen wird die Stärke der Kopplung bestimmt durch den Phasenraum. Das Phasenraumvolumen nimmt für alle Alkalimetalle mit zunehmendem q ab, d.h. mehr und mehr Punkte $|\vec{q} + \vec{G}|, \omega_p(q)$ liegen außerhalb des Teilchen-Loch-Kontinuums, denn bereits der Punkt $G, \omega_p(0)$ liegt sehr nahe der rechten Grenze des Teilchen-Loch-Bereichs (anders ist dies beispielsweise beim Al, hier nimmt das Volumen des Phasenraums zunächst zu). In den Alkalimetallen sollte die Halbwertsbreite mit zunehmendem Impuls quadratisch abnehmen, wenn man nur die Bandstruktureffekte berücksichtigt. Die Pseudopotentialkoeffizienten sind allerdings sehr schwach und durch die zusätzlichen Vielteilcheneffekte erhält man in der Summe einen quadratischen Anstieg der Halbwertsbreite mit dem Wellenvektor q . Li bildet hier eine Ausnahme, da sein Pseudopotential stärker ist als das der anderen Alkalimetalle. Man beobachtet experimentell zunächst eine Abnahme der Halbwertsbreite bis $q < 0.5 q_F$ (Kloos 1973, Gibbons und Schnatterly 1977) und erst bei größeren q eine Zunahme. Die experimentellen Daten in Li und auch in Al konnten sehr gut mit der oben beschriebenen Näherung reproduziert werden (Sturm 1976, 1978a,b). Für die anderen Alkalimetalle sind die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment allerdings erheblich (Sturm und Oliveira 1981). Der Zerfall des Plasmons in Teilchen-Loch-Paare ist ein zu schwacher Effekt, um den gemessenen Anstieg der Halbwertsbreite zu erklären. Übergänge in leere d-Zustände oberhalb der Fermi-Kante mögen hier eine Rolle spielen. Ihr Einfluß wird in einer NFE-Näherung nicht berücksichtigt.

Der Einfluß von durch Phononen induzierten Intra- und Interbandübergängen läßt sich

anhand der Lindhard-Mermin Funktion studieren. Anstelle einer mikroskopischen, das komplette Phononenspektrum berücksichtigenden, sehr aufwendigen Theorie tritt eine Näherung mit einer einzigen, globalen Relaxationszeit τ , ähnlich wie im Drude-Modell. In dieser groben Approximation erhält man für die phoneninduzierte Dämpfung (Sturm 1982):

$$\Delta E_{1/2}^{\text{Phon}}(q) = h/\tau + (16h/15\tau)(E_F^2/h\omega_p^2)(q/q_F)^2 \quad (63)$$

einen endlichen Beitrag für $q = 0$ und einen mit q quadratisch anwachsenden Beitrag. Beide sind jedoch gegenüber den Bandstrukturbeiträgen vernachlässigbar klein.

Hasegawa (Hasegawa 1971) berechnete den Beitrag zur Plasmondämpfung durch den Zerfall eines Plasmons in ein Phonon und ein anderes Plasmon. Dieser Effekt ist sehr klein und führt überdies zu einem linearen Anstieg der Halbwertsbreite.

Bezüglich der Plasmonendispersion wurde von Hasegawa und Watabe (Hasegawa und Watabe 1969) gezeigt, daß innerhalb des Jellium-Modells gilt:

$$\omega_p(q) = \omega_p(0) + (h^2/m) \alpha q^2, \quad (64)$$

wobei eine exakte Berechnung von α nicht existiert. Wie in dem Unterkapitel B4 gezeigt wurde, errechnet man in der RPA (Gl.43) $\alpha = (3/5)(E_F / \omega_p(0))$. Abweichungen von diesem Wert sind ein Maß für Austausch und Korrelationseffekte - insofern nicht Bandstruktureffekte einen starken Einfluß haben. Bei der Bewertung dieses Dispersionskoeffizienten ist es wesentlich zu beachten, wie er bestimmt wurde. In vielen Arbeiten werden Datenpunkte bis zum kritischen Wellenvektor q_c für einen quadratischen Fit der Plasmonendispersion verwendet, während die Datenpunkte bei kleinen q nicht berücksichtigt werden. Die quadratische Auftragung der Plasmondispersion gegen das Quadrat des Wellenvektors zeigt bei vielen Metallen bei kleinen q eine Gerade geringerer Steigung als im Bereich großer q . Dieser Effekt wurde zunächst Bandstruktureffekten zugewiesen (Möller und Otto 1980), folglich müssen Datenpunkte im Bereich kleiner q zur Bestimmung des Dispersionskoeffizienten unberücksichtigt bleiben. In der Folge wurde darauf hingewiesen (Sturm 1981, Möller und Otto 1981 a, b), daß die eh sehr schwachen Bandstruktureffekte sich erst bei größeren q auf die Plasmonendispersion auswirken (auch die experimentell gefundene Anisotropie in der Plasmonendispersion wird erst bei großen q merklich). Des weiteren wurde darauf hingewiesen, daß in der RPA α der Koeffizient einer Entwicklung der Plasmonenergie nach q^2 ist, und daß man bei höheren Impulsen Terme der Ordnung q^4 erwarten muß. Zur Bestimmung von α dürfen deshalb nur Werte aus dem Bereich kleiner q herangezogen werden. Aus dem Vergleich der mit Hilfe der RPA errechneten Dispersionskurve mit der Kurve $\omega_p(q) = \omega_p(0) + (h^2/m) \alpha q^2$, die nur das erste Glied dieser Entwicklung berücksichtigt, kann man ableiten, daß man zur Bestimmung von α sich auf den Bereich $(q/q_F)^2 < 0.1$ beschränken muß (Sturm 1978 b). Die experimentellen Daten scheinen einem Verlauf der Art $A+Bq^2 + O\{q^4\}$ zu widersprechen. Viele Autoren (Kloos 1973, Petri und Otto 1975, Krane 1978, Möller und Otto 1980, 1981 a) finden in den Dispersionskurven vieler einfacher Metalle bei mittleren Impulsen eine deutliche Unstetigkeit in der Steigung, wobei die Daten sowohl unterhalb, als auch oberhalb der jeweiligen Stelle sehr gut einem quadratischem Verlauf

folgen. Der Grund hierfür wird in Kap. 4.A diskutiert. Es hat sich daher eingebürgert zwei Dispersionskonstanten aus dem Experiment zu bestimmen, nämlich eine für den Bereich kleiner q Werte (α_{low}), und eine weitere für den Bereich großer q Werte (α_{high}).

Betrachtet man die Dispersionskurven so findet man für viele Metalle Dispersionskoeffizienten α_{low} kleiner als α_{RPA} (z.B. für Al $\alpha_{low} = 0.5 \alpha_{RPA}$). Eine Ausnahme bildet das In (Krane 1978): Obwohl es eine kleinere Elektronendichte hat als das Al ist $\alpha_{low} \approx \alpha_{RPA}$ und α_{high} sogar etwas größer als α_{RPA} . Dies hat seine Ursache in den in der obigen Näherung vernachlässigten Effekten der Rumpfelektronen.

Sind die Anregungsenergien von Rumpfelektronen weit oberhalb der Plasmonenergie, so läßt sich zur dielektrischen Funktion der Valenzelektronen schlicht ein Term

$$\Delta \epsilon_{core} = 4\pi n_i \alpha(\omega) \quad (65)$$

hinzuaddieren, um den Einfluß der Rumpfelektronen angenähert zu beschreiben (n_i ist die Dichte der Ionen und $\alpha(\omega)$ ist die ionische Polarisierbarkeit, die man durch ihren statischen Wert $\alpha(0)$ approximieren kann). Durch $\Delta \epsilon_{core}$ wird also eine q -unabhängige Absenkung der Plasmonenergie verursacht. Eine solche Näherung wird inadäquat, wenn die Rumpfniveau-Anregungsenergien mit der Plasmonenergie vergleichbar werden, wie beim In. Dann wird $\Delta \epsilon_{core}$ durch Lokalfeldeffekte q -abhängig, selbst wenn die Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ in einer Punktdipolnäherung q -unabhängig ist. Die Dipole können mit den Dichtefluktuationen des Elektronengases wechselwirken und in Resonanz treten. Es kommt so zu einer zusätzlichen Verbreiterung und q -abhängigen Verschiebung des Plasmons, eventuell sogar zu einer weiteren kollektiven Mode, die Core-Plasmon oder abgeschirmte Polarisationswelle genannt wird. Hierin könnte der Grund liegen, warum In nicht dem Trend der monotonen Abnahme von $\alpha_{low} / \alpha_{RPA}$ mit zunehmendem r_s folgt (Allerdings zeigen die Rechnungen, daß dieser Effekt zu klein ist, um die starke Dispersion in In zu erklären).

Bevor man also die Dispersion des Plasmons als Maß für die Stärke von Austausch- und Korrelationseffekten wertet, muß man sich von dem Einfluß anderer Effekte, wie zum Beispielen denen der Rumpfelektronen, ein Bild machen. Dabei ist nicht gesagt, daß diese Effekte getrennt betrachtet werden können. Mögliche Interferenzen zwischen diesen Effekten wurden untersucht und stellten sich als bedeutungslos heraus (Hasegawa 1971, Garik und Ashcroft 1980). Eine Ausnahme bildet die Interferenz zwischen Austausch- und Korrelationseffekten und Bandstruktureffekten, deren Einfluß auf die Plasmonendispersion bisher nicht systematisch untersucht wurde.

B.7 Das Zonenrandplasmon

Im Unterkapitel B 6 wurde nur der Einfluß des Gitterpotentials auf die Dispersion der Plasmonenergie und -halbwidthsbreite betrachtet. Durch die Bandstruktur jedoch wird

nicht nur das Plasmon, sondern das gesamte Spektrum modifiziert. In der Verlustfunktion tauchen Interbandübergänge und sog. Zonenrandplasmonen auf.

Der Einfluß der Bandstruktur soll im folgenden an einem stark vereinfachenden Modell erläutert werden. In diesem Modell nähert man das NFE-Metall durch ein freies Elektronengas an, dessen Elektronendichte durch Berücksichtigung nur eines reziproken Gittervektors \vec{G} moduliert wird. Die Modulation der Elektronendichte mit der Periodizität \vec{G} führt zur Aufspaltung der "Freie-Elektronen"-Parabel bei $\vec{G}/2$ um den Betrag $2|V_G|$. Konsequenterweise öffnet sich dadurch auch eine Energielücke im Teilchen-Loch-Kontinuum (s. Abb.4). Das Teilchen-Loch Band besteht aus einer Schar beliebig dicht gelegener "freie-Elektronen" Parabeln, deren Scheitelpunkt auf einer Parabel $\omega = -q^2 + 2q$ (in reduzierten Einheiten) mit $-q_F < q < +q_F$ liegen (s. Abb.1). Entsprechend erhält man für den ungefähren Verlauf der Lücke im ω - q -Diagramm der Teilchen-Loch Anregungen eine Parabel der Form (\vec{q} parallel \vec{G})

$$\omega = -q (G - q) \quad (66)$$

Die Energielücke verläuft symmetrisch zu $G/2$ (s. Abb.4).

Die Zustände, die ursprünglich in der Energielücke lagen, werden umverteilt und führen zu van-Hove-Singularitäten an dem oberen und unteren Rand der Energielücke. Dadurch ergeben sich van-Hove-Singularitäten in der kombinierten Zustandsdichte für Intra- und Interbandübergänge von Elektronen aus Zuständen unterhalb der Fermienergie in die Zustände knapp oberhalb und unterhalb der Energielücke.

Im Bild der dielektrischen Funktion drückt sich dieser Sachverhalt wie folgt aus: Die Lindhardfunktion wird derart modifiziert, daß ϵ_2 in der Energielücke auf Null abgesenkt wird und an den Rändern einen stark überhöhten Wert bekommt (s. Abb.5a). Die Funktion ϵ_1 , die mit ϵ_2 durch die Kramers-Kronig Relationen zusammenhängt, hat nun zwei zusätzliche Nulldurchgänge (s. Abb.5a). Der erste liegt an einer Stelle auf der ω -Achse wo ϵ_2 stark erhöht ist, der zweite erfolgt jedoch dort, wo $\epsilon_2 = 0$ ist, so daß es zur Ausbildung einer neuen kollektiven Mode, dem sog. Zonenrandplasmon (ZBCS, zone boundary collective state) kommt (s. Abb.5b).

Die Existenz eines ZBCS wurde zuerst von Foo und Hopfield vorgeschlagen (Foo und Hopfield 1968). In den Metallen Li und Be (inelast. Röntgenstreuung) wurden die ZBCS bereits nachgewiesen (Schülke et al. 1984,1987).

Aus $\omega = -q (G - q)$ folgt, daß die Dispersion des ZBCS im wesentlichen durch die Kristallsymmetrie und die Gitterkonstante bestimmt wird. Das ZBCS ist letztlich - wie die Interbandübergänge - eine Folgeerscheinung der Bragg-Reflexion der Valenzelektronen an den Gitterebenen des Kristalls. Ein Interbandübergang wird (abgesehen von dem Einfluß von Matrixelementen) durch eine hohe kombinierte Zustandsdichte zwischen einem besetzten und einem unbesetzten Band verursacht. Dadurch kann bei genügender Oszillatorstärke ebenfalls ein Nulldurchgang in der Funktion ϵ_1 hervorgerufen werden. Man spricht dann von einem Interbandplasmon. Der Name Zonenrandplasmon weist auf den Umstand hin, daß es

sich hier um ein Plasmon handelt, daß durch van-Hove-Singularitäten an den Zonenrändern hervorgerufen wird (d.h. es ist ein kombinierter Effekt von Intra- und Interbandübergängen). Das ZBCS ist damit einem Interbandplasmon weitaus ähnlicher als dem Plasmon des freien Elektronengases. Die Dispersion, die starke Richtungsabhängigkeit, und der Verlauf der Intensität mit q unterscheiden das ZBCS deutlich von dem Plasmon des freien Elektronengases. Die Besonderheiten des ZBCS werden im folgenden näher aufgeführt:

A. Das ZBCS existiert nur im Teilchen-Loch Kontinuum, d.h. es ist nur in einem begrenzten q -Raum beobachtbar. Dies geht schon daraus hervor, daß durch Öffnen einer Energielücke nur dort van Hove Singularitäten entstehen können, wo Zustände zum Umverteilen vorhanden sind. Bei den Alkalimetallen ist $q_F < G_{110}/2$, d.h. erst bei einem Impulsübertrag $q \sim G_{110}/2 - q_F$ wird der Zonenrand erreicht. Die Ausprägung des ZBCS erfolgt erst bei etwas größeren Impulsüberträgen, nämlich dann, wenn die Elektronen des besetzten Bandes parallele unbesetzte Bänder finden. Entsprechend werden für $q > G_{110}/2 + q_F$ ebenfalls keine Zustände am Zonenrand erreicht.

B. Die Berechnung der Funktion $\text{Im}[-1/\epsilon_m]$ ergibt für die Alkalimetalle, daß das ZBCS für $q \ll q_F$ stets am oberen Rand der Energielücke liegt. Die Breite des ZBCS ist von der Größenordnung $2|V_G|$. Dies hat zur Folge, daß man zur Untersuchung des ZBCS auf einen Einkristall mit kleinem "Mosaikspread" angewiesen ist. Liegt \vec{q} nicht exakt parallel zum reziproken Gittervektor \vec{G} so öffnet sich die Energielücke erst bei größeren \vec{q} und entsprechend größeren Energien. Bei einem Einkristall mit großem "Mosaikspread" oder bei Messung mit schlechter Impulsauflösung überlagern sich die Strukturen und interferieren destruktiv. Da für kleine q gilt $\omega = \vec{q} \cdot \vec{G}$, kann man $\Delta q < 2|V_G|/G$ als eine Bedingung für die zulässige Impulsungenauigkeit Δq senkrecht zu \vec{q} und \vec{G} aufstellen, bei deren Einhaltung man das ZBCS noch gut beobachten sollte. Da Δq in vielen Fällen sehr klein ist, ergibt sich eine starke Richtungsabhängigkeit, die das ZBCS deutlich von dem Plasmon des freien Elektronengases unterscheidet.

Erweitert man die bisherigen Gedankengänge auf beliebig viele Gittervektoren, so erhält man eine ZBCS-Bandstruktur. Für jede Familie $\{G_{xyz}\}$ reziproker Gittervektoren existiert ein entsprechendes ZBCS. Die ZBCS zu verschiedenen reziproken Gittervektoren können untereinander interferieren. Mißt man beispielsweise in einem bcc-Einkristall in der 200-Richtung, so erwartet man nicht nur das G_{200} -ZBCS sondern auch das G_{110} -ZBCS, wobei beim letzteren gleich vier reziproke Gittervektoren betragen.

C. Die Stärke der ZBCS-Anregung läßt sich über die f-Summenregel abschätzen:

$$I \sim \Delta\omega \text{Im}[-1/\epsilon_L(q, \omega_{\text{ZBCS}})] \quad (\Delta\omega, \text{Breite der Energielücke}) \quad (67)$$

(Sturm und Oliveira 1984) Da ϵ mit q etwa quadratisch abnimmt, steigt die Stärke der ZBCS-Anregung mit zunehmendem q , während das Plasmon des freien Elektronengases mit q^2 an Intensität verliert. Die Anregungswahrscheinlichkeit des ZBCS ist für $0 < q < q_c$ in der Größenordnung des 10^{-3} bis 10^{-2} -fachen derjenigen des Volumenplasmons. Das ZBCS wird genauso wie das Volumenplasmon durch Gitterstörungen, Phononen und durch

konkurrierende Intra- und Interbandübergänge verbreitert.

Die Breite der Energielücke $\Delta\omega$ ist proportional zum Pseudopotentialkoeffizienten V_G . Daher sind nur solche ZBCS ausgeprägt, für die V_G nicht verschwindet. In Na ist bereits V_{200} sehr klein und man kann nur das G_{110} -ZBCS erwarten. Dadurch sind eine Vielzahl von Interferenzmöglichkeiten ausgeschlossen. Überdies wurde gezeigt (Sturm und Oliveira 1984), daß für \vec{q} parallel \vec{G} die Beiträge der Gittervektoren \vec{G}' senkrecht zu \vec{G} die dielektrische Funktion praktisch nicht verändern. In vielen kubischen Metallen reichen zur Berechnung der ZBCS die Berücksichtigung der zwei reziproken Gittervektoren $+\vec{G}$ und $-\vec{G}$ aus.

Das ZBCS spielt eine wesentliche Rolle bei der Diskussion von Austausch- und Korrelationseffekten im freien Elektronengas. Strukturen in $S(q,\omega)$ im Teilchen-Loch-Kontinuum wurden oft als eine Weiterführung der Volumenplasmonanregung in den Bereich $q > q_c$ auf Grund von Austausch- und Korrelationseffekten interpretiert. Die theoretische Voraussage und die inzwischen experimentell nachgewiesene Existenz von ZBCS zeigt, daß das Teilchen-Loch-Kontinuum keineswegs strukturlos ist. Es ist daher zunächst durch richtungsabhängige Messung an Einkristallen zu überprüfen, ob die in $S(q,\omega)$ für $q > q_c$ gefundenen Strukturen nicht Bandstruktureffekten zugeordnet werden müssen (ZBCS), bevor sie durch Austausch- und Korrelationseffekte gedeutet werden. Durch Interferenzeffekte können auch in Polykristallen ZBCS beobachtet werden, insbesondere wenn sie in irgendeiner Weise texturiert sind.

C. Elektronische Eigenschaften von Clusterproben

C.1 Überblick

Die Physik von Clustern und insbesondere von Metallclustern ist ein Forschungsgebiet, das in den letzten Jahren seit der ersten Konferenz "On Small Metal Particles" in Lyon 1976 einen enormen Aufschwung erfahren hat (s. Proceedings im Literaturverzeichnis). Als Cluster bezeichnet man kleinste Aggregate von einigen 10^1 - 10^3 Atomen oder Molekülen, d.h. Strukturen, die zwar größer als anorganische Moleküle sind, aber noch so klein, daß man nicht von der Existenz einer Translationssymmetrie sprechen kann (Es muß angemerkt werden, daß die Terminologie nicht eindeutig ist. Der Ausdruck 'Cluster' wird auch für kleine Strukturen hinab bis zu Trimeren und Dimeren verwandt. Überdies sind auch viele andere Bezeichnungen im Gebrauch, die ebenfalls keinen eindeutigen Schluß auf die Größe zulassen: 'kleine Ausscheidungen', 'kleine Teilchen', 'kolloidale Teilchen', etc. Die in dieser Arbeit untersuchten Cluster bestehen aus einigen 10^2 bis 10^3 Alkaliatomen.

Das grundlegende wissenschaftliche Anliegen der Clusterphysik ist die Erforschung des Übergangs zwischen der Atom- oder Molekülphysik und der Festkörperphysik, der nicht notwendigerweise stetig erfolgen muß. Wegen der fehlenden Translationsinvarianz erwartet man vielmehr exotische Eigenschaften, die weder bei Molekülen noch im Volumen zu finden sind. Die Ergebnisse der Clusterphysik sind aber auch von fundamentaler Bedeutung für anwendungsorientierte Technologien, wie z.B. in der chemischen Katalyse, der Photochemie und Photographie, und der Nanolithographie bei der Herstellung höchstintegrierter elektronischer Bauelemente.

Der große Aufschwung wurde dadurch verursacht, daß neben der schon seit 30 Jahren bekannten Matrixisolationmethode (Froben 1984) seit wenigen Jahren die Herstellung relativ dichter Clusterstrahlen gelingt, an denen die Messung freier Cluster mit definierter Atomzahl möglich ist. Durch verbesserte theoretische Rechenverfahren und leistungsfähigere Computer sind ab-initio-Rechnungen der Elektronenstruktur sowie Computersimulation der Clusterdynamik für kleine Cluster möglich geworden. Beides hat zum erwähnten Aufschwung der Physik kleiner Teilchen beigetragen.

Cluster bergen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften. Sie sind Vielteilchensysteme und weisen in ihrer Physik Ähnlichkeiten zur Physik von Atomkernen auf. Der experimentelle Nachweis von magischen Zahlen in der Größenverteilung von Clusterstrahlen (Knight et al. 1984) und ihre Interpretation mit einem Schalenmodell belegen dies. Es gibt eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Arbeiten über die magnetischen Eigenschaften, die Supraleitung, die Realstruktur, die spezifische Wärme etc. von Clustern. Da eine allgemeine Einführung über die interessante Physik von Clustern hier nicht gegeben werden kann, wird stattdessen auf eine Reihe von Übersichtsdarstellungen verwiesen (Übersichtsartikel, Konferenzbeiträge, Buchveröffentlichungen o.ä.,s. unter 'Proceedings' im Literaturverzeichnis). Im folgenden wird nur eine Einführung in die Physik von Clustern gegeben, insofern sie deren optische Eigenschaften betreffen.

C.2 Optische Eigenschaften von Clustern

Zu den ersten Beobachtungen der optischen Eigenschaften von Clustern gehört bereits die charakteristische rote Färbung von Gläsern mit kolloidalen Goldausscheidungen um die Jahrhundertwende (Garnett 1904, 1906). Charakteristische Lichtabsorption wird auch von sehr dünnen Filmen mit Inselwachstum hervorgerufen. Die Ursache sind kollektive Schwingungen der Valenzelektronen des Metalls, die über die vorhandenen Oberflächen mit den elektromagnetischen Feldern koppeln. Diese Oberflächen- und Volumenplasmonschwingungen, ihre Anregungswahrscheinlichkeiten, Energien, Halbwertsbreiten etc., sowie die Möglichkeit von Teilchen-Loch-Anregungen, besonders in kleinen Teilchen, sollen im folgenden kurz beschrieben werden.

Gegeben sei ein einzelnes Teilchen mit der homogenen DK

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega) \quad , \text{ wobei} \quad (68)$$

$$\chi(\omega) = \text{Re } \chi(\omega) + i \text{Im } \chi(\omega) \quad (69)$$

die dielektrische Suszeptibilität ist. Dieses Teilchen sei eingebettet in eine Wirtsmatrix mit der DK ε_h . Legt man ein uniformes Feld \vec{E} an, so läßt sich (ohne Retardierung) in einer Theorie des effektiven Mediums die mittlere DK $\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)$ berechnen. Für kleinen Füllfaktor f (Volumen der Teilchen dividiert durch das Volumen der Matrix) ist

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}}(\omega) \approx \varepsilon_h \{ 1 + 4\pi f \chi(\omega) \} \quad (\text{Fuchs 1975}) \quad (70)$$

Für sphärische Teilchen mit der DK $\varepsilon_m(\omega)$ ist (Jackson 1962)

$$4\pi\chi(\omega) = 3 \frac{\varepsilon_m(\omega) - 1}{\varepsilon_m(\omega) + 2} \quad , \text{ so daß} \quad (71)$$

$$\varepsilon_{\text{eff}}(\omega) = \frac{\varepsilon_m(\omega) (2f+1) + 2\varepsilon_h(\omega) (1-f)}{\varepsilon_m(\omega) (1-f) + \varepsilon_h(\omega) (2+f)} \varepsilon(\omega) \quad (72)$$

Dies ist die sog. Garnett-Formel (Garnett 1904, 1906). Der optische Absorptionskoeffizient ist gegeben durch

$$k = (\omega/c) \frac{\text{Im } \varepsilon_{\text{eff}}(\omega)}{\text{Re } \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)}} \approx 4\pi(\omega/c) f \sqrt{\varepsilon_h(\omega)} \text{Im } \chi(\omega) \quad (73)$$

und die Verlustfunktion ist

$$\text{Im} [-1/\varepsilon_{\text{eff}}(\omega)] = 4\pi(f/\varepsilon(\omega)) \text{Im } \chi(\omega) \quad . \quad (74)$$

Ist die Funktion $\varepsilon_h(\omega)$ in einem bestimmten Bereich strukturlos, so wird die Verlustfunktion durch die dielektrische Suszeptibilität der Teilchen bestimmt. Solange also die Teilchen klein sind gegen die Wellenlänge des Lichts ($q \sim 0$), so daß die Retardierung vernachlässigt werden kann, wird das Energiespektrum der optischen Absorption und der inelastischen Neutronenstreuung für kleine f durch $\text{Im } \chi(\omega)$ bestimmt (Fuchs 1975).

Plasmafrequenzen

In der klassischen lokalen Optik ist $\chi(\omega)$ durch

$$\chi_{cl}(\omega) = R^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - 1}{\epsilon_m(\omega) + 2} \quad (75)$$

gegeben. Setzt man für

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (76)$$

das freie Elektronengas ein, so erhält man

$$\text{Im } \chi(\omega) = R^3 \frac{\Gamma\omega\omega_p^2}{(3\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (77)$$

bei $\omega = \omega_p / \sqrt{3}$ die optische Mie-Resonanz (Mie 1908). Γ ist die phänomenologische Dämpfungskonstante der Drudetheorie. Die Mie-Resonanz entspricht der Plasmaresonanzabsorption oder Emission der $l = 1$ Dipolmode bei der Anregung von Kugeloberflächenplasmonen. Neben der Dipolmode können mit Elektronen eine ganze Serie von Plasmonen mit den Frequenzen

$$\omega_l = \omega_p \frac{1}{\sqrt{1 + \epsilon(l+1/l)}} \quad (78)$$

angeregt werden. Für $l \rightarrow \infty$ strebt die Oberflächenplasmafrequenz gegen die Frequenz einer Plasmaschwingung auf einer planaren Oberfläche (Kittel 1963)

C.3 Anregungswahrscheinlichkeiten für Plasmonen

Fujimoto und Komaki haben die Anregungswahrscheinlichkeit für diese Oberflächenschwingungen und die Volumenplasmaschwingung aufgrund hydrodynamischer Blochgleichungen berechnet (Fujimoto und Komaki 1968)

$$P_{VP} = (4\pi/3) R^3 \frac{e^2}{\pi \hbar v_o^2} \frac{1}{q^2} \text{Im} [-1/\epsilon_m(q, \omega)] \quad (79)$$

$$P_{cor} = - \frac{4e^2 R}{\pi \hbar v_o^2} \sum_{l=1}^{\infty} l(2l+1) \frac{j_l^2(qR)}{q^4} \frac{\omega_p^2 \omega \Gamma}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (80)$$

$$P_{SP} = \frac{4e^2 R}{\pi \hbar v_o^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l(2l+1)^3}{l} \frac{j_l^2(qR)}{q^4} \frac{\omega_l^2 \omega \Gamma}{(\omega^2 - \omega_l^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (81)$$

$$P = P_{VP} + P_{cor} + P_{SP} \quad (82)$$

P_{SP} gibt die Anregungswahrscheinlichkeit für Oberflächenplasmaschwingungen (SP) an, P_{VP} ist die Anregungswahrscheinlichkeit für Volumenplasmaschwingungen (VP). P_{VP} wird um die Größe P_{cor} reduziert. Dasselbe Ergebnis + wurde auch von Kohl erhalten (Kohl 1985) durch Ausnützung der f-Summenregel: Je kleiner der Teilchendurchmesser R desto größer ist das Oberfläche-zu-Volumenverhältnis. Die Anregungswahrscheinlichkeit für Oberflächenplasmonen wächst für $R \rightarrow 0$ auf Kosten der Anregungswahrscheinlichkeit für Volumenplasmonen (Die Anregungswahrscheinlichkeit für Oberflächenplasmonmoden auf der Oberfläche sphärischer Hohlräume in einem Metall wurde von Ashley und Ferrell, 1976, berechnet).

Es gibt eine Vielzahl von opt. Absorptionsmessungen, die die Existenz der Dipolmode (der Mie-Resonanz) zeigen. EELS Experimente zeigen die Anregung von Oberflächenplasmonen und des Volumenplasmons (Creuzburg 1966, Fujimoto und Komaki 1967, Kreibig und Zacharias 1970, Kaiser et al. 1985, Achèche 1985 a, b, 1986, Kaiser und Logothetis 1986). Besonders schön sieht man die Anregung des Volumenplasmons an energiegefilterten Bildern in einem Raster-TEM (Batson 1982 a, b, 1985). An Ag-Teilchen wurde die $l = 2$ Oberflächenplasmonmode gefunden (Kreibig und Zacharias 1970). Es gibt jedoch noch keine Untersuchung der q-Abhängigkeit der Anregungsspektren kleiner Teilchen.

C.4 Halbwertsbreite der Plasmonanregungen

Durch die endliche Ausdehnung eines kleinen Teilchens wird die mittlere freie Weglänge der Valenzelektronen reduziert. Im Volumen ist die mittlere freie Weglänge gegeben durch $l_{\infty} = v_F \tau$, wobei τ die Druderelaxationszeit ist. τ ist die mittlere Zeit, in der ein Valenzelektron sich frei bewegt, ohne einen Stoß mit einem Phonon oder einer Gitterfehlstelle zu erleiden. In den kleinen Teilchen wird die Reduzierung der mittlere freie Weglänge durch die Präsenz der Oberfläche verursacht. Man beschreibt dies durch die Einführung einer sog. zusätzlichen "Elektron-Wandstoßzeit τ_{el-w} ". Es ist dann für ein Cluster

$$\tau_{el}^{-1}(R) = \tau_{\infty}^{-1} + \tau_{el-w}^{-1}(R) \quad (83)$$

$$\Gamma_{el}(R) = \Gamma_{\infty} + \Gamma_{el-w}(R) \quad (84)$$

Die mittlere freie Weglänge in einer Ausscheidung mit dem Durchmesser $2R$ wurde von Euler (Euler 1954) berechnet:

$$\Gamma(R) = \Gamma_{\infty} + A \frac{v_F}{R} \quad (85)$$

Es gibt eine Reihe von Theorien, die alle als Ergebnis die obige Abhängigkeit mit $1/R$ zum Ergebnis haben mit wechselnden Koeffizienten A (s. Kap.8, Tab.3 u. Referenzen in Kreibig und Genzel 1985).

Der Term v_F / R erhöht den Wert von $\epsilon_2(\omega)$ (Kreibig 1974):

$$\epsilon_2(\omega, R) = \epsilon_2(\omega, \text{Volumen}) + \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \frac{v_F}{R} \quad (86)$$

aber nicht den Wert von $\epsilon_1(\omega)$, so daß sich durch diesen Effekt die Plasmafrequenzen nicht verschieben.

Die Verbreiterung der Dipol-Plasmonmode (der Mie-Resonanz) wurde bisher in optischer Absorption beobachtet (Doyle 1958, Doremus 1964). Die Volumenplasmonmode wird ebenfalls durch diesen Mechanismus verbreitert, wie Batson nachweisen konnte (Batson 1980).

Optische Absorptionsmessungen haben gezeigt, daß $\Gamma(R)$ bzw. A von der Matrix abhängig sind. (Kreibig und Genzel 1985). Die Ursache hierfür wird klar, wenn man die sehr einfache klassische Darstellung durch eine quantenmechanische Betrachtung ersetzt.

C.5 Teilchen-Loch-Anregungen

Quantenmechanisch betrachtet, fungiert die Oberfläche nicht als eine die Elektronen reflektierende Begrenzung. Der Begriff der mittleren freien Weglänge hat nur einen Sinn, wenn man ein NFE Metall voraussetzen kann. Die Oberfläche jedoch bestimmt die Eigenzustände der im Volumen des Teilchens gebundenen Elektronen. Die endliche Ausdehnung eines Teilchens bedingt die Zerstörung der im Volumen gegebenen Translationssymmetrie, und die endliche Zahl von Atomen N hat unmittelbar die Quantisierung der für die Elektronen erreichbaren Energieniveaus zur Folge. Der ungefähre Niveauabstand ΔE ergibt sich sofort zu E_F / N , bzw. für eine perfekte Kugel, aufgrund der "geometrischen" Entartung von Niveaus, zu (Fröhlich 1937, Sexl 1960, Kubo et al. 1984):

$$\Delta E = E_F / N^{2/3} \quad (87)$$

Die Breite δE dieser Niveaus ist eine Funktion der Temperatur. Sie wird überdies bestimmt durch die Realstruktur, die Irregularitäten der Oberfläche, durch Fehlstellen, durch die Wechselwirkung mit der Matrix etc. Wird mit abnehmendem Teilchenradius der Niveauabstand größer als die Niveaubreite, so erreicht man den Bereich, in dem größenabhängige Quanteneffekte (Quantum Size Effects) auftreten können. Z.B. gibt es keine Elektron-Phonon-Streuung mehr, wenn der Niveauabstand größer wird als die größte Phononenenergie. Generell wird die Elektron-Phonon-Streuung vor Erreichen dieses Punktes abnehmen, da es schwierig wird, Energie- und Impulserhaltungssatz zu erfüllen, wenn Elektronen und Phononen nur noch diskrete Zustände besetzen können.

Mit der Niveaufenspaltung sind auch Elektronenübergänge möglich, für die kein Impulserhaltungssatz gilt (der Impuls ist keine "gute" Quantenzahl mehr), die zum Zerfall

der Plasmonen beitragen. Man hat diesen Mechanismus deshalb den Namen "größenabhängige Landau-Dämpfung" gegeben. Diese Verkürzung der Lebensdauer des Plasmons ist das quantenmechanische Analogon zur klassischen Elektron-Wand-Streuung. (Kababata und Kubo 1966). Rechnungen zeigen, daß die Dämpfung durch die Niveaufspaltung gerade mit $1/R$ wächst. Der Koeffizient der quantenmechanischen Rechnungen ist aber 2-3mal kleiner als im klassischen Fall (Kawabata und Kubo 1966, Ruppin und Yatom 1976).

Theoretisch wurde gezeigt, daß bei sehr kleinen Teilchen, neben der erwähnten größenabhängigen Landau-Dämpfung, die optischen Spektren bis hin zu der Volumenplasmonfrequenz durch Intensitäten von Teilchen-Loch-Anregungen dominiert sein können. Je kleiner das Teilchen, desto größer ist das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und desto größer ist auch das Gewicht von Teilchen-Loch-Anregungen, die durch die Existenz der Oberfläche erzeugt werden.

In diesem Zusammenhang ist es interessant zu erwähnen, daß experimentell eine unerwartet hohe Photoemission, eine hohe Photoelektronenausbeute, sowie eine gegenüber dem klassischen Wert erhöhte statische Polarisierbarkeit gefunden wurden (Schmidt-Ott et al. 1980, Knight et al. 1985). Die EELS tastet das ganze Volumen des Teilchen ab, die optische Absorption tastet nur bis zu der Skintiefe ab. Die Photoemission dagegen ist nur sensitiv in einem Bereich von der Größe der Austrittstiefe des Photoelektrons. Dies zeigt, daß das Gewicht der Teilchen-Loch-Anregungen deutlich zunimmt, wenn man ihren relativen Anteil erhöht, indem man entweder man $R \rightarrow 0$ gehen läßt, oder, indem man eine oberflächensensitive Meßmethode verwendet (Photoemission, Photoyield, A. Schmidt-Ott et al. 1980).

Erst vor kurzem gelang die quantenmechanische Berechnung der dynamischen Antwort eines kleinen Metallteilchens (approximiert durch eine jellium-Kugel) in selbstkonsistenter Weise durch Ekardt (Ekardt 1984-1987). Ekardt benützt die sog. Time-Dependent-Local-Density-Approximation (TDLDA), die von Zangvill und Soven aufgestellt wurde (Zangvill und Soven 1980), und die erfolgreich bisher die atomare und molekulare Photoabsorption beschreiben konnte. Die Theorie enthält dadurch eine realistische, voll selbstkonsistente Lösung für den elektronischen Grundzustand. Wie von Lang und Kohn (Lang und Kohn 1973) gezeigt wurde, ist das Zentrum der induzierten Oberflächenladungen bei Anwesenheit einer Störladung ca. 1.3 a.u. von der planaren Oberfläche entfernt zu finden. Ein ähnlicher Effekt ergibt sich nach Ekardt für sehr kleine sphärische Teilchen. Die Elektronendichte zeigt ein unscharfes Profil senkrecht zur Oberfläche und reicht weit über den eigentlichen Kugelradius hinaus. Die Arbeit von Zaremba und Persson (Zaremba und Persson 1987) zeigt ebenfalls, daß die Berücksichtigung des exakten Elektronendichteverlaufs senkrecht zur Oberfläche sehr wichtig ist. Die statische Polarisierbarkeit wird wesentlich durch das Grundzustandselektronendichteprofil beeinflusst, und es ist daher klar, daß je kleiner R ist, $\chi(\omega)/\chi_{cl}(\omega) > 1$ wird. Die Theorie von Ekardt ist in Übereinstimmung mit den Messungen der statischen Polarisierbarkeit von Knight (Knight et al. 1985), überdies begründet sie auch das Auftreten der gefundenen magischen Zahlen (Knight et al. 1984).

Die gute Beschreibung der Grundzustandseigenschaften durch das Modell des sphärischen Jellium-Teilchens war deshalb der Startpunkt für eine dynamische Erweiterung.

Der langsame Abfall der Elektronendichte an der Oberfläche bedingt eine im Mittel geringere Elektronendichte im Volumen des Teilchens. So zeigen die Oberflächenplasmonenmoden in Ekardts Theorie mit abnehmendem R eine zunehmende Rot-Verschiebung gegenüber dem klassischen Wert. Die theoretischen Spektren zeigen, daß das Volumenplasmon für $q \rightarrow 0$ und $r \rightarrow 0$ verschwindet. Der Bereich unterhalb der Energie der Oberflächenplasmonenmoden und zwischen den Oberflächenplasmonenmoden und dem Volumenplasmon ist angefüllt mit Teilchen-Loch-Anregungen. Der Wegfall des Volumenplasmons korrespondiert mit einer zunehmenden Kopplung der Teilchen-Loch-Anregungen und der kollektiven Schwingungen. Das Volumenplasmon ist in diesem Bereich keine wohldefinierte Anregung mehr. Für kleine sphärische Teilchen ist q keine gute Quantenzahl mehr. In einer weiteren Fassung dieser Theorie verwendet Ekardt deshalb die Beschreibung der Dynamik mit Hilfe von Drehimpulsquantenzuständen l .

Mit einer EELS-Messung regt man z.B. ein Volumenplasmon verschiedenster Drehimpulsmoden an. Für eine theoretische Berechnung des Spektrums müssen deshalb, um eine ausreichende Konvergenz zu erhalten, eine Vielzahl von Teilwellen überlagert werden. Solche Spektren werden in Kapitel 4.B.3.3 mit den Meßdaten verglichen.

Eine vereinfachte Version der Theorie von Ekardt wurde von Zaremba und Persson aufgestellt (Zaremba und Persson 1987) und lieferte sehr ähnliche Ergebnisse.

3. Experimentelles

A Das Spektrometer

Die vorliegende Arbeit wurde am Elektronenenergieverlust-Spektrometer des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Die Abb.n 5 und 6 zeigen eine Funktionsskizze und den schematischen Aufbau des Spektrometers (im Anschluß an die beiden Abb.n findet sich eine Auflistung der Symbole mit ihren Erklärungen). Die Elektronen werden von einer Glühkathode (K) mit einer Energieunschärfe von ca. 0.5 eV emittiert und durch ein darauffolgendes Anodenblech abgezogen. Eine Linsenkombination bildet die Kathode auf den Eintrittsspalt eines elektrostatischen Halbkugelmonochromators ab. Eingangs- und ausgangsseitig befinden sich am Monochromator Verzögerungs- und Beschleunigungs-Linsensysteme. Der Monochromator wird bei kleiner Passenergie betrieben, d.h. bei kleiner kinetische Energie der transmittierten Elektronen. Die Energieauflösung des Monochromators ist in erster Näherung proportional zur Passenergie. Hinter dem Monochromator befindet sich ein Zoomlinsensystem (Z) und der Beschleuniger (B). Die Zoomlinse ermöglicht eine variable Vergrößerung des Monochromator-Austrittsspalts. Zusammen mit dem Beschleuniger, der ebenfalls ein Linsensystem darstellt, wird der Monochromator-Austrittsspalt auf die Probe in der Probenmeßkammer (P) abgebildet. Nach dem Satz von Helmholtz-Lagrange sind mit den unterschiedlichen Vergrößerungen unterschiedliche Strahldivergenzen verbunden, so daß man mit der Zoomlinse die Impulsauflösung variieren kann. Je nach gestellter Meßaufgabe läßt sich die Energieauflösung zuungunsten oder zugunsten der Strahlintensität verbessern oder verschlechtern.

Das Spektrometer arbeitet in Transmission. Der gebündelte, monochromatische Elektronenstrahl durchdringt die Probe, wobei die Elektronen Energie und Impuls an die Probe übertragen können. Hinter der Probe erhält man für die Elektronen eine Energie- und Winkelverteilung (Impulsverteilung), die ein interpretierbarer "Fingerabdruck" der der Probe innewohnenden elektronischen und strukturellen Eigenschaften darstellt. Das Spektrometer gestattet nun die Analyse dieser Verteilung nach Energieverlust und Impulsübertrag: Die Elektronenoptik des Analysatorteils (B,A) ist im Wesentlichen spiegelsymmetrisch zur der der Quelle. Lediglich die Kathode tauscht mit dem Detektor (D, offener Multiplier) den Platz. Elektronen mit bestimmten Energieverlusten werden gemessen, indem man dem Primärstrahl eine entsprechend höhere Energie erteilt. Dies geschieht durch Erhöhen der Beschleunigerspannung durch Zuschalten der sehr präzisen Konstantspannungsquelle (S). Elektronen mit einem bestimmtem Impulsübertrag werden nachgewiesen, indem man das zugehörige Bündel gestreuter Elektronen mit Hilfe von je zwei senkrecht zueinander orientierten, elektrostatischen Ablenkplattenpaaren (AP) auf die optische Achse des Spektrometers zurückzentriert.

Das Spektrometer ist wie folgt ausgelegt: Die Beschleuniger- und Abbremsstrecken werden von derselben Hochspannung gespeist. Lediglich der zu messende Energieverlust wird mit einem Zusatznetzgerät (S), das elektrisch zwischen die beiden Strecken geschaltet ist, eingestellt. So ist die Apparatur unempfindlich gegen Schwankungen der Hochspannung, so lange deren Schwingungsperiode nicht länger ist als die Flugzeit eines

Elektrons von der Quelle bis zum Detektor (20 ns). Die ganze Apparatur ist mit μ -Metall abgeschirmt. Magnetische Restfelder werden mit weiteren Ablenkplatten kompensiert. Damit die Probenkammer während des Experimentes zugänglich ist, befindet sich diese auf Erdpotential, Quelle und Analysator sind folglich auf Hochspannung gelegt. Dies erfordert eine aufwendige Elektronik für die Steuerung der je 20 Netzgeräte (N_M , N_A) zum Betrieb der Linsen im strahlerzeugenden und analysierenden Teil. Die Steuerung erfolgt mit Hilfe eines NOVA II Rechners. Die Steuersignale des Rechners werden parallel zu seriell gewandelt und über Optokoppler in hochspannungsfeste Lichtleiter (LL) eingespeist. Diese sorgen für die Übertragung der Information von der auf Erdpotential liegenden Seite zu den innerhalb eines Faraday-Käfigs auf Hochspannung liegenden Teilen des Spektrometers. Dort erfolgt die umgekehrte Wandlung zurück zur digitalen Information und die Umsetzung in Analogspannungen. Die Versorgung der gesamten auf Hochspannung liegenden Elektronik und der Pumpen wird durch den Hochspannungstrenntrafo (T1) bereitgestellt. Ein weiterer Trenntrafo (T2) dient zur elektrischen Entkopplung des strahlerzeugenden und des analysierenden Teils.

Die Probe befindet sich auf Erdpotential und kann ohne Abschaltung der Hochspannung und der Linsenspannungen gewechselt werden. Das erhöht die Betriebsstabilität der Anlage. Noch wichtiger ist es, daß die Probe während des Meßbetriebs zugänglich bleibt und manipuliert werden kann (aufwärmen, abkühlen, positionieren, etc.)

Neben der Probenmeßkammer (P) befindet sich die Probencharakterisierungskammer (C) mit einer Ionenkanone, einer Röntgenröhre und einer Elektronenkanone für Auger-Spektroskopie, sowie einem Energieanalysator für Auger- und Photoelektronen. Dahinter folgt die Schleuse (SL) zur Aufbewahrung von Proben im UHV und die Präparationskammer (PP) mit mehreren Verdampferöfen, Schichtdickenwaagen und einem Probenofen. Es lassen sich somit im UHV luftempfindliche Proben herstellen, charakterisieren und messen.

Die Bewegung der Proben im UHV erfolgt über Transfermanipulatoren, die von außen über Magnetkupplungen bedient werden können.

Die Daten des Spektrometers sind:

Primärenergie :		170 keV
Meßbereich :	Energie	.1 - 2000 eV
	Impuls	.04 \AA^{-1} - 10 \AA^{-1}
Auflösung :	Energie	.08 - .7 eV
	Impuls	.04 \AA^{-1} - .3 \AA^{-1}
Strahlstrom* :		1 - 200 nA
Vakuum :		10^{-7} Pa/ 10^{-12} bar

* je nach Einstellung der Zoomlinse und der Passenergie

B Die Probenherstellung und Charakterisierung

Für die Versuche an Alkalimetall-Volumenproben wurden Alkalimetalle der Reinheit 99.95% der Firma Ventron verwendet. Die Aufdampfversuche wurden in der Präparationskammer des Spektrometers durchgeführt. Wenige Kubikzentimeter des jeweiligen Alkalimetalls wurden dazu unter Argon in eine Quarzampulle eingefüllt. Die Quarzampulle wurde evakuiert, zugeschmolzen und in den thermischen Verdampfer der Präparationskammer, einen beheizbaren Metallhohlzylinder, eingesetzt. Die Ampulle wurde dann im UHV mittels einer Vakuumdurchführung aufgeschlagen. Die eingefüllte Menge des Alkalimetalls genügte für 10 bis 20 Aufdampfversuche.

Zum Verdampfen wurde der thermische Verdampfer binnen einer halben bis vollen Stunde auf eine Endtemperatur von 200 °C - 410 °C gebracht. 20 cm oberhalb des Verdampfers wurde die Probe positioniert.

Bei der Probe handelt es sich um ein Metallnetz (Cu,Mo etc.) mit 3mm Durchmesser (wie es auch in der Transmissionselektronenspektroskopie Verwendung findet), bespannt mit einem sehr dünnen, transparenten Film als Aufdampfsubstrat. Als Substrat dienten 100 Å dicke Kohlenstofffilme, 100 Å dicke Polymerfilme (Pioloform), und MgO-Schichten von etwa 700 Å Dicke.

Das Substrat konnte mit der vorhandenen Apparatur nicht direkt gekühlt werden. Das Aufdampfen von Na und K war problemlos; dagegen sind die Dampfdrücke von Rb und Cs bei Raumtemperatur bereits so hoch, daß die Schichten während der Präparation und dem Transfer zum Kryostaten der Meßkammer vollständig sublimierten. Dieses Problem wurde überwunden, indem alle Spektrometerteile von der Präparationskammer bis zur Probenmesskammer durch Vereisung von außen auf eine tiefere Temperatur gebracht wurden.

Die Proben wurden im Kryostaten der Meßkammer auf 100 K abgekühlt. Da die Proben nur im UHV zu handhaben sind, war die Charakterisierung nur mit dem Spektrometer selbst möglich. Elastische Spektren gaben Aufschluß über die Struktur, die Textur und die ungefähre Korngröße der Proben, aus der Beobachtung der Oberflächenplasmonen konnte auf die eventuelle Verunreinigung der Oberfläche geschlossen werden. Die Schichtdicke, die beim Aufdampfen mit Hilfe von Schwingquarzen gemessen wurde, konnte anhand der Doppelstreuintensitäten überprüft werden. Bei keinerlei der aufgedampften Proben (Schichtdicke 300 Å - 500 Å, Dampftrate 2-5 Å/s) konnten Oxyde beobachtet werden. Die auf Kohlenstoff- oder Polymer substraten aufgedampften Schichten waren durchweg sehr feinkörnig (Korngröße ~ 200 Å) und polykristallin. Beim Aufdampfen von Na und K auf MgO Schichten wurde einkristallines Na (mit Na [200] parallel MgO [200]) und einkristallines K (mit K [200] parallel MgO [310]) erhalten (s. Abb.7). Dabei war es extrem wichtig, vorab die Oberfläche des MgO-Substrats durch Glühen (z.B. bei 600 °C, 5-10 Stunden) zu säubern. Die Herstellung einkristalliner Filme gelang nicht immer. Wurde die Schicht polykristallin, so konnte die Schicht im Falle des Na durch kurzzeitiges Aufschmelzen auf dem einkristallinen MgO - Substrat und langsames Abkühlen

auskristallisiert werden (Allerdings war dann Na [110] parallel MgO [200]. Der Mosaikspread war größer als im erstgenannten Fall).

Auch die MgO-Schichten wurden durch Aufdampfen hergestellt. In einer UHV-Apparatur wurde 99.99% reines MgO (Firma Balzers), als gesintertes Material in Tablettenform, in einem wassergekühlten Kupfertiegel mit einer Elektronenstrahlkanone erhitzt. Nachdem alle gelösten Gase und absorbierten Hydroxide entfernt waren, wurde das MgO bei Weißglut (ca. 2500°C) zum Sublimieren gebracht. 15 cm oberhalb des Tiegels befand sich ein speziell präpariertes Aufdampfsubstrat. Bei diesem Substrat handelte es sich um einen frisch gespaltenen NaCl-Einkristall mit einer (100)-Oberfläche. Dieser wurde bei 450°C eine halbe Stunde lang getempert, um H₂ und adsorbiertes H₂O zu entfernen. Auf diesen Kristall wurden 300 Å LiF bei einer Substrattemperatur von 360°C und einer Dampftrate von 10 Å/s aufgedampft. MgO-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 420°C und bei einer Dampftrate von 5 Å mit Schichtdicken zwischen 700 Å und 1200 Å hergestellt. Dieses Verfahren ähnelt in seinen Grundzügen dem von Reichelt (K.Reichelt 1973) Vorgeschlagenen.

Die Schichtdicken der MgO-Schichten wurden nach dem Aufdampfen mit Hilfe einer Rutherford-Rückstreu-Messung (RBS, Rutherford backscattering) überprüft. Zur Erzeugung von Alkaliclustern wurde im nächsten Schritt die Probe in einer Ionenimplantationsanlage mit ca. 10¹⁶ Ionen pro cm² mit Energien von ca. 10¹ bis 10³ keV bestrahlt. Im Anschluß daran wurde mit einer erneuten RBS Messung das Implantationsprofil bestimmt. Dabei zeigte sich, daß das theoretisch vorausberechnete Profil für die Verteilung der Alkalimetallionen (TRIM-Programm), insbesondere bezüglich der Breite der Verteilung keinerlei Übereinstimmung mit den RBS Spektren aufwies. Die erforderlichen Implantationsparameter wurden daraufhin in mehreren Versuchen empirisch bestimmt. Da die Verteilungen sehr breit sind, genügte die Bestrahlung mit einer festen Energie um ein angenähert homogenes Implantationsprofil zu erreichen. Die MgO-Schichten wurden dann in destilliertem H₂O vom NaCl/LiF-Substrat abgelöst, auf Metallnetze (Mo) aufgefangen und im UHV des Spektrometers getempert, um kleinste Ausscheidungen zu erhalten.

Bei der Präparation waren einige Schwierigkeiten zu überwinden. Im Gegensatz zu der Präparation duktiler Metallfilme hat man es beim MgO mit einem sehr spröden Material zu tun, das beim Ablösen in H₂O vergleichsweise einer 1000 Å dünnen Glasscheibe in unzählige Scherben zerspringt, oder gar pulverisiert. Das Fixieren der Schicht durch Aufdampfen von Kohlenstoff auf das MgO oder durch Verwendung von Plastikspray führte nicht zum Erfolg, da die Entfernung der Fixierung nicht ohne Zerstörung der Schichten möglich war. Es hat sich aber durch begleitende Untersuchungen (TEM) herausgestellt, daß mit abnehmender Versetzungsdichte der MgO-Schichten sich diese immer besser ablösen ließen.

Anfangs versagten unzählige Proben und zeigten nach ihrer Temperung keinerlei Metallausscheidungen. TEM Untersuchungen haben gezeigt, daß die MgO-Schichten nach dem Aufdampfen stark gestört sind (Subkorn Grenzen, hohe Versetzungsdichte). Im Moment der Implantation sind die Alkaliionen sehr beweglich und können noch nach ihrer

Thermalisierung 500 Å - 1000 Å Strecke zurücklegen (strahlungsbegünstigte Diffusion, radiation enhanced diffusion). Ist nun das Material stark gestört, so werden die implantierten Ionen von den Störzentren eingefangen. Es kommt dann bei der nachfolgenden Temperung zu keiner Ausscheidung mehr, da die dekorierten Subkorn Grenzen und Versetzungen ihrerseits bereits stabile Ausscheidungen darstellen. Eine wesentliche Forderung war deshalb die Präparation möglichst perfekter MgO-Schichten. Das oben beschriebene Verfahren erbrachte die besten Ergebnisse. Es wurden einkristalline Schichten erhalten, allerdings mit einer immer noch beachtlichen Versetzungsdichte, die eine direkte Beobachtung der Metallausscheidungen in den zur Verfügung stehenden Elektronenmikroskopen unmöglich machte. Die Schichten waren gut ablösbar, und durch Implantation bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs konnten auch die zuletzt genannten Schwierigkeiten überwunden werden.

Der Vollständigkeit halber seien auch die anderen Verfahren, die ausprobiert wurden, erwähnt.

Beim Aufdampfen von MgO direkt auf NaCl erhält man bei Optimierung der Aufdampf Temperatur (420°C) mäßig ablösbare polykristalline Schichten. Die thermischen Spannungen zwischen dem NaCl und dem MgO lassen bereits beim Abkühlen der Schicht von 420°C auf Raumtemperatur diese in viele Kacheln zerspringen.

NaBr und CsF eignen sich sehr gut als Substrat, da ihre Gitterkonstante sehr genau das $\sqrt{2}$ -fache der des MgO beträgt. Es ergibt sich ein rotationsepitaktisches Wachstum. Allerdings sind diese Materialien weitaus hygroskopischer als das NaCl, so daß die Präparation sehr schwierig wird; die Proben sind an Luft nur kurze Zeit beständig.

MgO läßt sich auch gut auf verschiedene Metalle wie z.B. Mo aufdampfen. Im Gegensatz zur Verwendung von NaCl kann man nun versuchen, die Schichten bei hohen Temperaturen zu rekristallisieren. Die Schichten lassen sich allerdings nicht zerstörungsfrei vom Substrat ablösen.

Das gleiche gilt für Versuche auf Quarzglas. Während die MgO-Preßlinge dem Angriff von HF standhalten, wird eine 1000 Å dünne MgO-Schicht zerstört. MgO wächst sehr gut auf LiF-Einkristallen. Diese Einkristalle lösen sich jedoch nur in HF und nicht in H₂O, währenddessen sich eine 300 Å LiF-Schicht fast vollständig in H₂O auflöst. Diese Beobachtung führte zu dem am Anfang beschriebenen Verfahren.

Es wurde auch versucht, die abgelösten Schichten auszuheilen. Daß dies gelingt, läßt sich z.B. anhand der in den EELS Spektren beobachtbaren Intensitäten von Störstellenanregungen nachweisen (s. Kap. 4 B 1.2). Jedoch lassen sich die freitragenden Schichten nicht zerstörungsfrei implantieren. Die fehlende Wärmeableitung über ein Substrat führt zudem zu lokalen thermischen Erhitzungen (thermal spikes) deren Einfluß auf das Ausscheidungsverhalten nicht kontrolliert werden kann. Mikrotomschnitte von MgO-Einkristallen lassen sich zerstörungsfrei implantieren, jedoch zeigen TEM Aufnahmen, daß das Material durch den mechanischen Vorgang des Schneidens stark gestört wird.

4 Ergebnisse

Die Präsentation der experimentellen Ergebnisse gliedert sich, wie im Kapitel "Theoretische Grundlagen", in zwei Teile. Zunächst werden die Auswertung und die Resultate an Alkali-Metall-Volumenproben beschrieben. In einem zweiten Teil wird auf die Alkalimetallcluster eingegangen.

A Volumenproben

Es Na-, K-, Rb- und Cs-Polykristalle, sowie ein Na-Einkristall untersucht. Für alle diese Alkali-Metalle wurden die Eigenschaften der Plasmonanregung studiert: Die Energie, die Halbwertsbreite, die Dispersion der Energie und der Halbwertsbreite mit dem Wellenvektor q , das Auftreten von Unstetigkeiten in der Steigung der Dispersionskurven der Plasmonenergie und ihre Relation zu Bandstruktureffekten, die Abweichungen von der RPA und erweiterten Theorien, sowie der Einfluß der Core-Polarisation werden im folgenden diskutiert. Die numerischen Daten und die Ergebnisse sind in den Tabellen 1-9 im Kap.8 zusammengefaßt.

Am Na-Einkristall konnten zusätzlich die Intradbandübergänge (s. Kap.4.A.3) und das Auftreten des Zonenrandplasmons (s. Kap.4.A.4) beobachtet und untersucht werden. Die Eigenschaften der Plasmonanregungen werden in den folgenden beiden Unterkapiteln behandelt.

A.1 Die Dispersion der Plasmonenergie

Der Übersichtlichkeit halber ist die Reihenfolge der darzustellenden und zu diskutierenden Ergebnisse bezüglich der Dispersion der Plasmonenergie für jedes Alkalimetall gleichgehalten:

- a) Darstellung der experimentell bestimmten Dispersion der Plasmonenergie
- b) Phänomenologische Beschreibung durch Anpassung von stückweise quadratischen Funktionen an die Daten
- c) Phänomenologische Beschreibung durch Anpassung einer Funktion der Form $A+Bq^2+Cq^4$ an die Daten.
- d) Vergleich der Daten mit theoretisch berechneten Dispersionskurven. Es sind dies im einzelnen die Dispersionskurven
 - i) des freien Elektronengases im RPA-Formalismus mit der Lindhard-Mermin Relaxationszeitnäherung (LM)
 - ii) des freien Elektronengases (s.o.), mit zusätzlicher Berücksichtigung der Lokalfeldkorrektur nach Vashishta und Singwi (VS)
 - iii) des freien Elektronengases, wie unter ii), mit zusätzlicher Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Atomrümpfe (C).

Natrium

Abb. 9 zeigt die Dispersion der Plasmonenergie als Funktion des Wellenvektors q . Auf der Abszisse ist der Wellenvektor quadratisch in der Einheit \AA^{-2} und auf der Ordinate die Energie des Plasmons in eV aufgetragen. Die Datenpunkte sind das Mittel mehrerer Messungen von $q = 0 \text{ m\AA}^{-1}$ bis $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$, in Abständen von $\Delta q = 25 \text{ m\AA}^{-1}$ (s.Tab.3, Kap.8)

Aus jeder Meßkurve wurde die Lage des Maximums bestimmt. Die Fehlerbalken resultieren bei kleinen q -Werten allein aus der begrenzten Auflösung (bestenfalls 0.140 meV) des Spektrometers. Mit zunehmendem q wachsen sie an, da das Plasmon breiter wird und die Untergrundintensität ansteigt. Doppelstreubeiträge, die ab $q \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ in den Spektren sich bemerkbar machen, können im Fall von Na problemlos abgetrennt werden.

Die Doppelstreuintensitäten rühren in erster Linie von einem elastischen und einem inelastischen Stoßprozeß her. Ein Spektrum, das bei einem endlichen q aufgenommen wird, enthält stets einen Anteil von Energieverlustprozessen, die ohne diesen Impulsübertrag stattgefunden haben, nämlich Verlustprozesse, bei welchen solche Elektronen inelastisch gestreut werden, die bereits vorher einen elastischen Stoßprozeß mit dem Impulsübertrag $\sim q$ erlitten haben. Diese Doppelstreubeiträge dominieren bei großem q , $q \approx q_c$, da hier die Streuintensität der Einfachstreuung gemäß dem q^{-2} -Abfall bereits sehr gering ist. Bei großem q erhält man im Spektrum neben dem zu höheren Energien dispergierten Plasmon ein weiteres, das bei etwa der Plasmonenergie für den Wert $q = 0$ auftritt. Gerade die Dispersion des Plasmons erlaubt die unproblematische Abtrennung dieser Doppelstreubeiträge. Dazu paßt man die bei $q = 0$ gemessene Plasmonlinie an die Doppelstreulinie an und subtrahiert die so gewonnene Korrekturfunktion von dem Meßspektrum.

Die starke Abnahme der Intensität mit zunehmendem q und die starke Verbreiterung des Plasmons für $q > q_c = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (durch Zerfall in Teilchen-Loch-Anregungen) erlaubte die Messung der Plasmonendispersion nur bis $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$. Für höhere q sind Messungen mit inelastischer Röntgenstreuung erforderlich.

Die Dispersion zeigt, wie von der RPA vorausgesagt, für kleine q einen quadratischen Verlauf. Bei $q^2 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-2}$ oder $q = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ scheint die Dispersionskurve eine un stetige Ableitung zu haben, um für $0.45 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $0.2 \text{ \AA}^{-2} < q^{-2} < .64 \text{ \AA}^{-2}$ ebenfalls einen quadratischen Verlauf zu nehmen. Gleiches gilt für den Verlauf im Bereich $q > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $q > 0.64 \text{ \AA}^{-2}$.

Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Existenz von zwei oder vielleicht nur einem Datenpunkt etwas abseits von der zu erwartenden Dispersionskurve bereits für die Augen des Betrachters das Auftreten einer Unstetigkeit in der Ableitung der Dispersionskurve suggeriert. Bei diesen und allen früheren Dispersionsmessungen ist es aufgrund der erreichten q -Auflösung nicht möglich gewesen, diese ausgezeichnete Stelle der Dispersionskurve mit mehr als einem oder zwei Datenpunkten aufzulösen.

Bereits von daher erscheint die Existenz einer Unstetigkeit in der Ableitung der Dispersionskurve sehr fraglich. Man kann die Daten zumindest phänomenologisch gut durch die Angabe dreier Dispersionskoeffizienten α_{low} , α_{high} und $\alpha_{\text{p-h}}$ ($q > q_c$) beschreiben. Tatsächlich wurde dieser Weg bereits beschritten, da sich auch in anderen Metallen wie Al die Ableitung der Dispersionskurve eine Unstetigkeit aufzuweisen schien. Dies ist in Abb.10 für Al gezeigt.

Diese Unstetigkeit in der Steigung der Plasmondispersionskurve wurde in der physikalischen Literatur heftig diskutiert. Möller und Otto (Möller und Otto 1980, 1981 a, b) schrieben die veränderte Dispersion Bandstruktureffekten zu, die sich bei kleinem q auswirken sollten. Der Wert des Dispersionskoeffizienten, der mit den Daten aus dem Bereich kleiner q bestimmt wird, ist demnach nicht repräsentativ für die Dispersion eines freien Elektronengases. Sturm (Sturm 1978, 1981) hat dagegen darauf hingewiesen, daß der verwendete Dispersionskoeffizient nur den ersten Term einer Entwicklung der Plasmonenergie nach kleinen q darstellt. Für größere q (Sturm gab das Kriterium $q^2/q_F^2 > 0.1$) wird der q^4 -Term (und dann höhere Glieder) wichtig. Folglich sind ausschließlich Daten im Bereich kleiner q zur Bestimmung des Dispersionskoeffizienten zu verwenden. In der Folge dieses ungeklärten Streits gingen die Experimentatoren dazu über, separate Dispersionskoeffizienten für verschiedene q -Bereiche anzugeben.

Für Na sind die Werte $\alpha_{\text{low}} = 0.205 \pm 0.02$ ($\alpha[\hbar^2/m] = 1.6 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$), $\alpha_{\text{high}} = 0.33 \pm 0.02$ und $\alpha_{\text{p-h}} = 0.26 \pm 0.02$. Zum Vergleich $\alpha_{\text{RPA}} = 0.32$. Der Wert α_{low} ist gegenüber dem erwarteten Wert α_{RPA} erheblich reduziert. Erst für größere q zeigt α_{high} Übereinstimmung mit α_{RPA} , aber wie oben ausgeführt, sollte der in diesem q -Bereich bestimmte Wert gerade nicht den RPA-Wert wiedergeben.

Es gibt nur einige, wenig detaillierte Messungen der Plasmondispersion von anderen Autoren. Diese zeigen ebenfalls eine mit dem Wellenvektor q quadratisch ansteigende Dispersionskurve, die im Teilchen-Loch-Kontinuum abflacht. Die Dispersionskoeffizienten (allerdings im Bereich $0 < q < q_c$ bestimmt!) liegen zwischen 0.2 und 0.3 (s. z.B. Kloos 1973, Gibbons et al. 1976).

Die Abb.11a zeigt das Ergebnis eines Fits der Na-Daten mit einer Funktion der Form $A+Bq^2+Cq^4$. Diese Funktion wurde gewählt, da die RPA einen Verlauf dieser Art, abgesehen von Termen höherer Ordnung als q^4 , voraussagt. Eine Anpassung (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergibt $E(q) = 5.77 \text{ eV} + 1.32 \text{ eV}\text{\AA}^2 q^2 + 1.55 \text{ eV}\text{\AA}^4 q^4$. Durch die Hinzunahme eines q^4 -Terms hat sich der Definitionskoeffizient $\alpha = 0.173$ ($1.32 \text{ eV}\text{\AA}^{-2}$) etwas erniedrigt. Abb.11b zeigt die Differenz der Fit- und Meßdaten. Die Daten werden erstaunlich gut von der gewählten Funktion beschrieben. Angesichts der geringen Abweichungen erscheint die Existenz einer Unstetigkeit in der Steigung der Dispersionskurve bei $q^2 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-2}$ und der quadratische Verlauf unterhalb und oberhalb von q für widerlegt.

Dagegen tritt eine deutliche Abweichung an der Stelle $q^2 = q_c^2 \sim 0.55 \text{ \AA}^{-2}$ (s. Abb.11) ein. Die Dispersionskurve hat im Teilchen-Loch-Bereich eine deutlich geringere Steigung. Sie repräsentiert in diesem Bereich nicht mehr die Dispersion eines Plasmons in einem freien

Elektronengas, sondern die Dispersion des Maximum des dynamischen Strukturformfaktors der gekoppelten Teilchen-Loch- und Plasmonanregungen.

Der Versuch einer ähnlichen phänomenologischen Beschreibung ergab sich aus der in der RPA errechneten Formel (42). Die Koeffizienten des q^2 - und des q^4 -Terms sind jeweils durch den Dispersionskoeffizienten α ausgedrückt. Da diese Formel der RPA entspringt, ist hier für α der Wert α_{RPA} einzusetzen. Wie oben bereits gezeigt wurde, ist der Wert α_{RPA} bereits für Na ($r_s = 3.93$) zu groß. Als eine erste Näherung, um eine einfache phänomenologische Beschreibung der Daten zu finden, wurde versucht, diese Formel mit einem reduzierten α zu verwenden. Der Koeffizient des q^4 -Terms ist dann automatisch durch den Koeffizienten des q^2 -Terms vorgegeben. Das reduzierte α entnimmt man aus einem Fit der Meßdaten für kleine q ($\alpha=0.205$) oder aus dem $A+Bq^2+Cq^4$ -Fit ($\alpha=0.17$).

Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Vorgehen physikalisch nicht begründet ist, sondern nur ein Test ist, ob die oben erwähnte RPA-Formel - unter Verwendung eines modifizierten α - eine gute Näherung zur Beschreibung der Meßdaten darstellt. Mit dem modifizierten Dispersionskoeffizienten ergeben sich folgende Kurven: $E(q) = 5.76 + 1.6 \text{ eV} \tilde{\Lambda}^2 q^2 + 0.75 \text{ eV} \tilde{\Lambda}^4 q^4$ bzw. $E(q) = 5.76 + 1.32 \text{ eV} \tilde{\Lambda}^2 q^2 + 0.63 \text{ eV} \tilde{\Lambda}^4 q^4$. Der q^4 -Term beider Kurven ist kleiner als bei der Anpassung (s.o.). Die Kurven sind in Abb.n 12a und 12b dargestellt. Die Differenz der Fit- und Meßdaten ist in Abb.n 6c und 6d dargestellt. Je nach Art des Fits gibt es verschieden starke Abweichungen unterschiedlichen Vorzeichens, die deshalb keine Aussagekraft haben. Das Abflachen der Dispersionskurve im Teilchen-Loch-Bereich ist nicht mehr deutlich erkennbar. Der Vergleich zeigt, daß eine phänomenologische Beschreibung mit der RPA-Formel unter Verwendung eines reduzierten α die Zusammenhänge eher verdeckt. Es hat sich zudem gezeigt, daß bei K, Rb und Cs, d.h., mit zunehmendem r_s , die Fehlanpassung des q^4 -Terms zunimmt, und die Daten im Vergleich zum Fall des Na erheblich von einer, auf die beschriebene Weise genäherten, Kurve abweichen. In den Diskussionen der K-, Rb- und Cs-Daten wurde deshalb auf eine Beschreibung der Daten in dieser Art verzichtet.

Ein physikalisch begründetes Verfahren ist die Berechnung der DK des Elektronengases der Alkalimetalle und das Aufsuchen der Nullstelle der Funktion $\epsilon_1(\omega)$. Bei der Berechnung der DK müssen, wie in Kapitel 2 beschrieben, einschneidende Näherungen gemacht werden. Es ist von daher und aus dem oben Gezeigten klar, daß die theoretisch gefundenen Dispersionskurven nicht in der Lage sein werden, die Meßdaten zu beschreiben. Wie weiter unten gezeigt werden wird, gilt die gleiche Aussage auch für die über die RPA hinausgehenden, erweiterten Theorien. Der Vergleich der Meßdaten mit theoretisch errechneten Kurven ist trotz alledem sinnvoll, weil sie - insbesondere entlang der Variation des Parameters r_s - zeigen, wo Diskrepanzen auftreten, und wo neue Vielteilchentheorien anzusetzen haben.

Die beste Beschreibung der Meßdaten bleibt die phänomenologische Art der Anpassung an ein Polynom der Form $A+Bq^2+Cq^4$. Abb.13 zeigt in einer Auftragung der Plasmonenergie über den Wellenvektor q vier Kurven. Die Kurve mit den Fehlerbalken repräsentiert die Meßdaten. Die strichpunktierte Kurve repräsentiert die Dispersion des Plasmons eines freien Elektronengases mit der Dichte der Na-Valenzelektronen in der Relaxationszeitnäherung nach Lindhardt-Mermin (LM, s. Kap.2.B.4 und Kap.8.A). Sie

beginnt bei 6.05 eV, zeigt dann einen quadratischen Verlauf gemäß $\alpha_{\text{RPA,Na}} = 0.32$. Für sehr große q -Werte werden sehr hohe Energien erreicht, die in dieser Darstellung nicht mehr berücksichtigt sind. Die Steigung nimmt jedoch nicht monoton zu, sondern die Kurve flacht im Teilchen-Loch-Bereich ab. Das gleiche gilt für die Dispersionskurve des Plasmons des freien Elektronengases mit der Lokalfeldkorrektur nach Vashishta und Singwi (VS, gestrichelte Kurve). Sie beginnt mit einer kleineren Steigung entsprechend dem reduzierten Dispersionskoeffizienten. Für höhere q verläuft sie jedoch parallel zur LM-Kurve und nähert sich dieser sogar, bevor sie bei vergleichsweise geringen Impulsüberträgen (nicht mehr gezeigt) im Teilchen-Loch-Kontinuum abflacht. Diese Kurve beginnt ebenfalls bei $E(q=0) = 6.05$ eV. Die gemessenen Daten weisen aber den Wert 5.76 eV bei $q = 0$ auf. Die Ursache für diese Diskrepanz sind Bandstruktureffekte und die Tatsache, daß die Atomrümpfe polarisierbar sind und für langwellige Anregungen die Plasmaschwingung teilweise abschirmen. Da die Anregungsenergien für Rumpf-Elektronen sehr viel größer sind als die Energie der Plasmonschwingungen, ist es gerechtfertigt, die Rumpf-Polarisation durch einen q -unabhängigen, statischen Beitrag zur DK des freien Elektronengases zu approximieren (Sturm 1983). Als statischen Beitrag verwendet man die ionische Polarisierbarkeit eines Alkaliatoms ohne sein Valenzelektron. Da die 3s-Zustände der Alkalimetalle in Alkalihalogeniden, an denen diese ionischen Polarisierbarkeiten experimentell bestimmt wurden, bei höheren Energien liegen, sind die ionischen Polarisierbarkeiten zu groß. Der Beitrag $\Delta\epsilon = 4\pi\alpha(0)$ ist positiv und reell und führt zu einer Erniedrigung der Plasmonenergie (C, durchgezogene Kurve). Die errechnete Plasmonenergie bestimmt bei Berücksichtigung der zu großen Polarisierung nur einigermaßen mit der gemessenen Energie bei $q = 0$ überein. Der erwähnte statische Beitrag wurde zur Lindhardfunktion addiert (addiert man ihn zur Lindhard-Merminfunktion so erhält man nahezu die gleichen Resultate), bevor die Lokalfeldkorrektur ausgerechnet wurde. Dies hat seinen Grund darin, daß die durch Austausch und Korrelation verursachten lokalen Effekte auch die Wechselwirkung mit den Rumpfdipolen herabsetzen. Anhand der Abb.13 kann man zwei wichtige Dinge ablesen:

- i) Der Einfluß der Rumpf-Polarisationsbeiträge (durchgezogene Kurve) ist nur bei kleinem q wirksam. Für große q wird die Wechselwirkung mit den Rumpfdipolen durch die lokalen Effekte abgeschwächt, so daß sich diese Kurve derjenigen des freien Elektronengases mit Lokalfeldkorrektur (VS) nähert. Man kann feststellen, daß die theoretische Dispersion des freien Elektronengases selbst unter Einschluß der Lokalfeldkorrektur und der Rumpf-Polarisation für den Fall des Na nur eine schlechte Beschreibung der experimentellen Dispersion darstellt.
- ii) Daß die Core-Polarisation für kleine q die Dispersionskurve merklich absenkt, während sie für große q etwa den Verlauf der VS-Kurve annimmt, bedeutet, daß im mittleren q -Bereich die Steigung der C-Kurve erheblich anwachsen muß. Dieser Effekt ist für Na bei $q^2 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-2}$ deutlich zu beobachten und könnte dafür verantwortlich sein, daß viele Autoren (Kloos 1973, Petri und Otto 1975, Krane 1978, Möller und Otto 1980, 1981 a) geneigt waren, hier eine Unstetigkeit in der Steigung der Dispersionskurve zu postulieren.

Natrium-Einkristall

Abb.14 zeigt die Plasmonendispersion eines Na-Einkristalls in zwei verschiedenen, ausgezeichneten Richtungen : längs einer kubischen Achse [200] , obere Kurve und in Richtung auf die nächstgelegene Brillouin-Zonengrenze [110] , untere Kurve. Aufgetragen ist die Plasmonenergie gegen das Quadrat des Impulsübertrags (s.auch Kap.8, Tab.5).

Der Einkristall bietet die Möglichkeit, Bandstruktureffekte durch richtungsabhängige Messungen sichtbar zu machen. Ein Bandstruktureffekt ist das Auftreten des sog. Zonenrandplasmons. Dieser Punkt wird in einem späteren Unterkapitel behandelt. Ein weiterer Bandstruktureffekt ist die in verschiedene Raumrichtungen unterschiedliche Dispersion. Abb.15 zeigt die Differenz der Plasmonenergien für die [110]- und [200]-Richtung. Mit zunehmendem q ist eine stete Zunahme der Differenz zu beobachten, wenn sie auch mit 0.03 bis 0.04 eV bei großem q absolut nur sehr kleine Werte erreicht (s. Kap.8, Tab.4, die erste Spalte für $\Delta E_{110-200}$ ist das Ergebnis einer graphischen Bestimmung, die zweite das einer rechnergestützten Bestimmung der exakten Plasmonenergien). Dazu ist allerdings zu bemerken, daß nur sehr schwache Bandstruktureffekte im Na zu erwarten sind. Die Elektronen im Na sind nahezu frei, der Pseudopotentialkoeffizient V_{110} ist mit 0.25 eV (Ashcroft 1966) sehr klein, alle weiteren Pseudopotentialkoeffizienten können vernachlässigt werden.

Richtungsabhängige Dispersionskurven wurden auch an anderen Metallen in Halbleitern aufgenommen. (Al: Urner-Wille und Raether 1976, Petri und Otto 1975, Petri et al. 1976, Sprösser et al. 1988; Mg: Zeppenfeld 1969, Venghaus 1975, Chen 1976; Si: Stiebling und Raether 1978, Chen et al. 1980; PbS: Buechner 1977; InSb: Manzke 1978 1980; GaAs: Manzke 1980)

Die Daten lassen sich wie im Polykristall hervorragend mit einer Kurve der Form $A+Bq^2+Cq^4$ fitten, s.Abb.n 16a und 16b. Die Abweichungen der Meßdaten von der Fitkurve, dargestellt in den Abb.n 16c und 16d sind äußerst gering. Es ergeben sich folgende Funktionen: Na(110): $E(q) = 5.67 \text{ eV} + 1.67 \text{ eV}\text{\AA}^2q^2 + 0.95 \text{ eV}\text{\AA}^4q^4$. Na(200): $E(q) = 5.68 \text{ eV} + 1.6 \text{ eV}\text{\AA}^2q^2 + 0.94 \text{ eV}\text{\AA}^4q^4$. Entsprechend der unterschiedlichen Plasmondispersion findet man eine Differenz für die Koeffizienten der q^2 -Terme: $\alpha_{110} = 0,22$ bzw. $\alpha_{200} = 0,21$. Diese Differenz ist wiederum sehr gering. Im Vergleich dazu ergab sich für den Koeffizienten des q^2 -Terms im Falle des Na-Polykristalls der Wert $\alpha = 0.17$. Da der Pseudopotentialkoeffizient V_{110} nahezu Null ist, erwartet man, daß der Wert α für den Polykristall dem Wert α_{200} nahekommt. Die Differenz der beiden Werte zeigt die Streuung an, die sich bei der Anpassung einer Funktion der Form $A + Bq^2 + Cq^4$ ergibt. Eine Variation des Koeffizienten des q^4 -Terms durch eine Streuung der Meßdaten für hohe q bei verschiedenen Messungen wirkt empfindlich auf den Koeffizienten des q^2 -Terms zurück. Die geringe Differenz zwischen α_{110} und α_{200} kann daher quantitativ nicht ausgewertet werden (im Gegensatz zur Energieaufspaltung).

Für Na wurde die Dispersion in [110]- und [200]-Richtung von Oliveira (Oliveira 1983) berechnet. Nach seiner Rechnung liegt der [200]-Zweig energetisch höher als der [110]-Zweig. Die Größenordnung in der absoluten Differenz stimmt erstaunlich gut mit dem

Experiment überein, jedoch findet man experimentell, daß der [110]-Zweig energetisch über dem [200]-Zweig liegt. Ein anschauliches und sehr einfaches Argument macht diese experimentelle Beobachtung verständlich: die Dispersionskonstante α ist proportional dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Valenzelektronen gemäß

$$\omega_p^2 = \omega^2 + q^2 \langle v^2 \rangle \quad (88)$$

$$E_{VP}(q) = E_{VP}(q=0) + (\hbar/2\omega) \langle v^2 \rangle q^2 \quad (89)$$

In den Richtungen zum nächstgelegenen Zonenrand (nämlich $\langle 110 \rangle$) wird die Fermikugel verzerrt, sie bekommt Ausstülpungen und nimmt die Form eines "Morgensterns" an. Im Falle von Na sind diese Ausstülpungen nur minimal. In diesen Richtungen ist jedoch der Term $\langle v^2 \rangle q^2$ größer als in allen anderen Richtungen. Eine Abschätzung ergibt einen Unterschied von etwa 2%. Dieser Wert ist in grober Übereinstimmung mit der gefundenen Energieaufspaltung von 0.03 eV - 0.04 eV bei $q^2 \approx 0.5 \text{ \AA}^{-2}$. Von Haque und Klierer (Haque und Klierer 1973) wurde die Plasmonendispersion in der [110] und der [200] Raumrichtung für Na ausgerechnet. Zur Bestimmung der Wellenfunktionen wurde die Augmented-Plane-Wave-Methode (APW) benutzt. Die Matrixelemente wurden an 1024 des irreduziblen Teils der Brillouinzone, die Energieeigenwerte an ca 10^6 Punkten der BZ berechnet. Haque und Klierer finden eine starke Anisotropie in der [110] ($\alpha=0.24$) und in der [200] ($\alpha=0.08$) Richtung. Diese Aussage kann auf Grund der Meßergebnisse eindeutig negiert werden. Nach Haque und Klierer erniedrigen die Interbandübergänge die Plasmonenenergie relativ zu ihrem "freie-Elektronen"-Wert. Dies leistet aber bereits im Wesentlichen die Rumpfpolarisation, die in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde.

An Hand der Messung am Einkristall kann überprüft werden, ob die von verschiedenen Autoren postulierten Unstetigkeiten in der Steigung der Dispersionskurve evtl. durch Bandstruktureffekte verursacht sind. Betrachtet man den Na-[110]-Dispersionszweig in der Abb.14, so läßt sich eine Änderung der quadratischen Steigung etwa bei dem Punkt $q = 0.425 \text{ \AA}^{-1}$ ($q^2 = 0.18 \text{ \AA}^{-2}$) annehmen. Bei der Dispersionskurve in der [200]-Richtung ließen sich drei Abschnitte verschiedener Steigung, die etwa bei den Punkten $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ($q^2 = 0.12 \text{ \AA}^{-2}$) und bei $q = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ ($q^2 = 0.30 \text{ \AA}^{-2}$) wechselt, annehmen. Wie paßt dies nun zu einem Bild, in dem die Plasmonendispersion durch die Bandstruktureffekte modifiziert wird?

Abb.1 ist die bekannte Darstellung der möglichen Anregung eines freien Elektronengases. Aufgetragen ist die Anregungsenergie über den Impulsübertrag in reduzierten Einheiten. Zwei Parabeln spannen den Bereich der möglichen Intrabandübergänge auf. Die Plasmonanregung ist durch den Zweig $E_p(q)$ dargestellt. Im freien Elektronengas gibt es keine Interbandübergänge. Erst durch das Anschalten des Pseudopotentials und damit durch Rückfalten des Teilchen-Loch-Bandes an den Stellen $G/2$ werden Interbandübergänge in diesem Bild möglich. In Abb.4 ist dies für G_{110} durchgeführt. Die Abb.17 stellt nun einen horizontalen Schnitt auf der Höhe des Schnittpunktes der Linie $E_p(q)$ mit Begrenzung des Teilchen-Loch-Kontinuums durch die Abb.1 bzw. 4 dar, nach Erweiterung dieser Figur auf zwei Dimensionen und nach Rückfaltung des Teilchen-Loch-Bandes mit allen Vektoren der Familie G_{110} und G_{200} senkrecht zu G_{002} .

Die konvexen Linien begrenzen den Bereich der q -Werte, indem das Plasmon durch Umklappprozesse mit dem Vektor G_{110} zerfallen kann. Für $q > OC$ gibt es keinen Interbandübergang mehr für einen beliebigen Elektron des Fermisees unter Zuhilfenahme des Vektors $G_{\bar{1}10}$. Die konkaven Linien begrenzen umgekehrt den Bereich der q -Werte, in dem keine Interbandübergänge mit Hilfe eines der vier G_{200} -Vektoren möglich sind. Erst für $q > OD$ ist der Zerfall des Plasmons in Interbandübergänge mit Hilfe eines G_{200} -Vektors oder eines G_{020} -Vektors möglich.

In erster Näherung läßt sich der Einfluß eines Interbandübergangs auf die Plasmonendispersion im Drude-Modell verstehen. Die reelle DK eines Metalls wird durch einen monoton aufsteigenden Zweig, der bei der Plasmafrequenz die Abszisse kreuzt, wiedergegeben. Ein Interbandübergang erscheint additiv als ein Lorentz-Oszillator auf dieser Kurve und vermag je nach Oszillatorstärke und energetischem Abstand von der Plasmonlage diesen Nulldurchgang, und dadurch die Energie des Plasmons, zu verschieben. Die zu erwartenden Effekte im Na sind sehr klein. In diesem einfachen Modell wird jedoch klar, daß unstete Änderungen in der Steigung der Dispersionskurve dann plausibel sind, wenn gerade an den vermeintlichen "Knickstellen" Interbandübergänge über geeignete G -Vektoren aus- bzw. einsetzen.

Die Tabelle 8 zu Abb.17 gibt für alle Alkalimetalle für die Raumrichtungen $[110]$ und $[200]$, die entsprechenden q -Werte, bei denen sich die Zerfallskanäle öffnen bzw. bestehende schließen.

Die Übereinstimmung mit denen evtl. aus den Messungen (s. Abb.14) deutbaren Unstetigkeiten ist nicht überzeugend: In der $[200]$ -Richtung öffnet sich für $q > OA$ der G_{200} -Kanal und für $q > OB$ schließen sich der $G_{\bar{1}10}$ - und der $G_{1\bar{1}0}$ -Kanal. Die entsprechenden Werte sind $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Aus den Messungen sind die Werte $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ und 0.55 \AA^{-1} abzulesen. In der $[110]$ -Richtungen schließt sich für $q > OC$ der $G_{\bar{1}10}$ -Kanal ($q = 0.46 \text{ \AA}^{-1}$) und bei $q > OD$ öffnen sich der G_{200} - und der G_{020} -Kanal ($q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$). Aus den experimentellen Daten läßt sich nur eine Unstetigkeit in der Steigung bei $q \sim 0.425 \text{ \AA}^{-1}$ entnehmen. Ein zweiter "Knick" bei höherem q läßt sich durch die Daten ausschließen.

Die Beschreibung solcher Unstetigkeiten in dem obigen Modell aufgrund der Bandstruktur ergibt kein konsistentes Bild: Ist in der 200 -Richtung für $q = OA$ eine Unstetigkeit in der Steigung der Dispersionskurve zu beobachten, müßte in 110 -Richtung bei $q = OD$ ebenfalls eine solche Stelle zu sehen sein, und zwar ausgeprägter als im ersten Fall, da sich hier gleichzeitig zwei Kanäle öffnen. Das gleiche gilt für die Punkte $q = OB$ und OC . Für diese Punkte findet man im Experiment für $q = OC$ ($[110]$ -Zweig) eine stärkere Änderung der Steigung als für den Punkt $q = OB$ ($[200]$ -Zweig), im Gegensatz zu den obigen Überlegungen.

Zusammenfassend muß man feststellen, daß die Bandstruktureffekte im Na sehr schwach sind und Na deshalb kein prädestiniertes Metall ist, solche Effekte zu untersuchen. Trotz alledem kann man in den Raumrichtungen $[110]$ und $[200]$ verschiedene Dispersionen verifizieren. Die Existenz von Unstetigkeitsstellen in der Steigung der Dispersionskurven

erscheint zweifelhaft, und sind, falls sie existieren, im Gegensatz zu Behauptungen von verschiedenen Autoren, kein Bandstruktureffekt. Vielmehr scheint es sehr wahrscheinlich, daß diese Beobachtung durch den Einfluß der Rumpf-Polarisation erklärt werden muß. Bei deren Berücksichtigung, z.B. durch auch nur einen statischen Rumpf-Polarisationsterm, wird die Dispersionskurve für große q nur wenig modifiziert, während für q nahe Null die Plasmonenergie merklich reduziert wird. Dies hat zur Folge, daß die Dispersionskurve gegenüber derjenigen ohne Berücksichtigung der Rumpf-Polarisation ein größeres α zeigt (s. Tab.1) und für mittlere q stark ansteigt, um sich der unkorrigierten Kurve zu nähern. Gerade diese Stelle der Kurve bei mittlerem q ist prädestiniert, bei einer diskreten Messung den Eindruck entstehen zu lassen, daß sich ihre Steigung unstetig ändere. Wie oben bereits erwähnt, bedarf es dazu unter Umständen nur eines einzigen, innerhalb der Messungenauigkeiten von der zu erwartenden Dispersionskurve abweichenden Meßpunktes, da der Anstieg der Meßkurve im Vergleich mit der zur Zeit erreichten q -Auflösung sehr rapide erfolgt.

Mit dem Zonenrandplasmon wird im folgenden Unterkapitel neben der Dispersionsanisotropie ein weiterer, echter Bandstruktureffekt behandelt, an dem man unter anderem ermessen kann, wie klein die Bandstruktureffekte im Na tatsächlich sind.

Kalium

Abb.18 zeigt die Dispersion der Plasmonenergie entlang dem Quadrat des Wellenvektors q . Die Daten stammen aus einer Auswertung der Lagen der Energieverlustmaxima mehrerer Messungen im Bereich $0 < q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ in einem Abstand $\Delta q = 50 \text{ m\AA}^{-1}$ (s. auch Kap.8, Tab.5). Dabei konnten, dank der positiven Dispersion des K-Plasmons die Doppelstreubeiträge mühelos identifiziert und abgezogen werden.

Die Dispersion zeigt wie beim Na einen quadratischen Verlauf. Die Auswertung im Bereich $0 < q < 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt den Wert $\alpha_{\text{low}} = 0.05 \pm 0.02$. Bei $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ($q^2 = 0.12 \text{ \AA}^{-2}$) scheint die Dispersionskurve einen anderen Wert anzunehmen. Im Bereich $0.35 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich $\alpha_{\text{high}} = 0.15 \pm 0.02$, und in Teilchen-Loch-Bereich $q > 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ $\alpha_{\text{p-h}} = 0.07 \pm 0.03$. Von Kunz (Kunz 1966) und Kloos (Kloos) wurde die Plasmondispersion gemessen und die Dispersionskoeffizienten $\alpha = 0.15$ bzw. 0.12 (allerdings für $0 < q < q_c$) bestimmt.

Auch hier muß man feststellen, daß die Existenz einer Unstetigkeitsstelle in der Steigung der Dispersionskurve lediglich durch einen Datenpunkt, nämlich den bei $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ nahegelegt wird. Dagegen zeigen die Abb.n 19a und 19b, daß die Daten erstaunlich gut durch den Ansatz einer Funktion der Form $A+Bq^2+Cq^4$, $A = 3.79 \text{ eV}$, $B = 0.57 \text{ eV\AA}^2$ und $C = 1.09 \text{ eV\AA}^4$ beschrieben werden können. Es gibt jedoch zwei deutliche Abweichungen. Zum einen ist dies das Abflachen der Dispersionskurve beim Eintritt ins Teilchen-Loch-Kontinuum bei $q \sim 0.65 \text{ \AA}^{-1}$. Zum anderen ist in dem $(A+Bq^2+Cq^4)$ -Fit der q^2 -Term zu groß. Die Daten zeigen zunächst einen geringeren quadratischen Anstieg der Energie mit q an. Der Koeffizient des q^2 -Terms in diesem Fit liefert $\alpha = 0.075$.

Sowohl dieser Wert, als auch der Wert α_{low} in der stückweise quadratischen Anpassung der Dispersionskurve sind erheblich kleiner im Vergleich zu $\alpha_{RPA} = 0.29$.

Abb.20 zeigt (analog zu der Abb.13 für Na) die K-Meßdaten in einer Auftragung der Plasmonenergie gegen das Quadrat des Wellenvektors im Vergleich mit theoretisch berechneten Kurven für die Dispersion eines Plasmons in einem freien Elektronengas mit der Dichte der K-Valenzelektronen. Der quadratische Anstieg der LM-Kurve ist annähernd gleich steil wie beim Na ($\alpha_{RPA,Na} = 0.32$, $\alpha_{RPA,K} = 0.29$). Die Reduzierung des Dispersionskoeffizienten bei höherem r_s ($r_{s,Na} = 3.93$, $r_{s,K} = 4.86$) ist dagegen ausgeprägter.

Dessenungeachtet zeigt die Kurve mit Lokalfeldkorrektur (VS) das gleiche Verhalten wie im Fall von Na, sie nähert sich für große q der LM-Kurve. Das gleiche gilt für die Kurve (C), bei der zusätzlich die Rumpf-Polarisation berücksichtigt ist. Da die Polarisierbarkeit entlang der Reihe der Alkalimetalle zunimmt, fällt im Vergleich zu Na die Reduzierung der "freie-Elektronen"-Plasmonenergie stärker aus. Dadurch wird wiederum das α gegenüber dem α der Lokalfeldkorrektur erhöht. Man ist noch mehr als beim Na geneigt, die rapide Zunahme der Steigung der C-Kurve bei $q \sim 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ als die Ursache für das vermeintliche Auftreten einer Unstetigkeitsstelle in der Dispersionskurve anzusehen. Stellt man wiederum den Vergleich mit den durch die Bandstruktur ausgezeichneten q -Werten dar, so ergibt sich abermals kein konsistentes Bild. Der Wert $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ fällt zwar in den Bereich der Werte $OA = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ und $OC = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$, aber es bleibt die Frage, warum dann bei $q \sim 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ nicht eine weitere Unstetigkeit in der Steigung der Dispersionskurve auftaucht.

Die Abb.20 zeigt erhebliche Diskrepanzen zwischen den theoretischen Kurven und der experimentellen. Es ist unwahrscheinlich, daß Bandstruktureffekte für diese Diskrepanzen verantwortlich sind, da selbst ihr Einfluß auf die Feinstruktur der Dispersionkurve in Frage gestellt werden muß. Diese Diskrepanzen sind vielmehr darin begründet, daß die Eigenschaften eines korrelierten Elektronengases - zumindest bezüglich der kollektiven Schwingungen - von den bislang verfügbaren Theorien auch nicht annähernd erfaßt werden. Austausch- und Korrelationseffekte machen sich auf die Plasmonendispersion in einem viel stärkeren Maß bemerkbar, als dies von den vorhandenen Theorien vorausgesagt wird.

Die Alkalimetalle Rb und Cs, die noch größere r_s -Werte besitzen und damit noch stärkere Austausch- und Korrelationseffekte aufweisen sollten, sind damit potentielle Kandidaten für das Studium des Einflusses von Austausch- und Korrelationseffekten auf die Plasmonendispersion.

Rubidium

Die Messungen an Rubidium-Volumenproben waren ursprünglich als Referenzmessungen zu Rb-Cluster-Spektren vorgenommen worden. Deshalb finden sich in der Abb.21 die Rb-Daten in dem relativ groben Abstand $\Delta q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ in der gewohnten Auftragung der Plasmonenergie gegen das Quadrat des Wellenvektors (s. auch Kap.8, Tab.6). Die Daten brechen bei $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ab, da bei $q = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ die Doppelstreuung einsetzte.

Die Daten zeigen, daß das Rb-Plasmon praktisch nicht dispergiert. Dies macht die Identifizierung der Doppelstreubeiträge in der oben beschriebenen Weise unmöglich, da sich nun Einfach- und Doppelstreubeiträge bei etwa der gleichen Energie überlagern. Es wurde deshalb ein anderes Verfahren erdacht: Die Intensität des Plasmons fällt mit q^{-2} ab, und bei Annäherung an q_c ist der Abfall noch rapider. Bei Rb ($q_c = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$) konnte beobachtet werden, daß bei $q \sim 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ die Abnahme der Intensität mit steigendem q wieder geringer wurde. Diese Anomalie ist ein sicheres Zeichen für das Auftreten von Doppelstreubeiträgen. Sie sagt allerdings nichts über die Intensität dieser Doppelstreubeiträge aus, sondern zeigt nur an, daß in diesem Bereich die Daten ohne Doppelstreukorrektur nicht mehr zuverlässig sind. Folglich wurden alle Daten für $q > 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ in Abb.21 fortgelassen. Um ein konsistentes Bild vergleichbarer Parameter für alle Alkalimetalle zu erhalten, wurde für Rb die gleiche Auswertungsprozedur durchgeführt wie im Fall von Na und K. So ergibt die stückweise quadratische Anpassung α_{low} ($0 < q < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) $\alpha = 0.00 \pm 0.02$ und α_{high} ($q > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$) $= 0.04 \pm 0.02$, bzw., für einen Fit der Form $A + Bq^2 + Cq^4$: $A = 3.39 \text{ eV}$, $B = 0.348 \text{ eV\AA}^2$ und $C = 0.503 \text{ eV\AA}^4$ (Abb.22).

Eine detailliertere und damit aussagekräftigere Auswertung der Rb-Plasmondispersion bedingt eine erneute Messung an mehreren Rb-Filmen mit kleinerem Abstand der q -Werte, eine präzisere Bestimmung der Plasmonlage und die Überwindung des Doppelstreuproblems. Die Messung von Rb-Polykristallen mit inelastischer Röntgenstreuung wäre ein ideales und zudem sehr einfaches Experiment zur Bestimmung der Plasmadispersion für $q > q_c$.

Der Vergleich mit den theoretisch berechneten Kurven ist in Abb.22 gezeigt. Die LM-Kurve steigt steil an, gemäß dem Dispersionskoeffizienten $\alpha_{RPA,Rb} = 0.28$, der nahezu dem von K oder Na entspricht. Demgegenüber ist der Dispersionskoeffizient nach der Lokalfeldkorrektur noch deutlicher als beim K abgesenkt. Generell läßt sich sagen, daß alle typischen Merkmale (Abflachen der Dispersionskurven im Teilchen-Loch-Band, Einfluß der Core-Polarisation etc.) die schon bei Na und K sichtbar waren sich auch beim Rb einstellen, wobei sie auf Grund des nochmals erhöhten r_s Wertes noch ausgeprägter sind. Die Diskrepanz zwischen theoretischer Vorhersage (dispergierendes Plasmon) und dem Experiment (nicht-dispergierendes Plasmon) tritt markant zu Tage.

Cäsium

Abb.23 zeigt die Plasmondispersion des Cs in der gewohnten Auftragung der Energie gegen das Quadrat des Wellenvektors (s. auch Kap.8, Tab.7).

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß für dieses n.f.e. Metall erstmalig eine negative Dispersion beobachtet werden kann. Alle anderen Metalle (abgesehen vom Rb) zeigen eine positive, quadratische Dispersion. Eine negative Dispersion wurde bisher nur in dem eindimensionalen organischen Leiter TTF - TCNQ beobachtet (Ritsko et al. 1975). Hierbei handelt es sich aber um die Dispersion eines Interbandplasmons.

Für die Auswertung wurde wie oben vorgegangen. Da die Resultate am Cs nichts mehr mit den Voraussagen der RPA gemein haben, muß noch stärker als beim Rb bezweifelt werden, ob die Bestimmung einer Dispersionskonstanten oder der Fit mit einer Funktion der Form $A + Bq^2 + Cq^4$ physikalisch sinnvoll ist. Die Angabe dieser Daten liefert jedoch eine knappe, phänomenologische Beschreibung der experimentellen Meßergebnisse, die für eine vergleichende Darstellung von Nutzen ist. Die Daten lassen sich, wie in Abb.24 gezeigt, recht gut mit der Funktion $E_{VP}(q) = 2.91 \text{ eV} - 1.4 \text{ eV}\text{\AA}^2q^2 + 2.66 \text{ eV}\text{\AA}^4q^4$ beschreiben. Bei großen $q > q_c$ (Cs: $q_c = 0.59 \text{ \AA}^{-1}$) im Teilchen-Loch-Bereich erkennt man wieder die typischen Abweichungen. Ob diese allerdings signifikant sind, muß im Falle des Cs offen gelassen werden. Erstens ist die Beschreibung mit einem Polynom rein phänomenologisch, und zweitens könnte die Bestimmung der Energielage des Plasmons durch Doppelstreubeiträge verfälscht sein. Wegen der auch im Falle des Cs nicht abtrennbaren Doppelstreubeiträge wurden die Daten für $q > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ fortgelassen, da in diesem Bereich die Plasmonintensität Abweichungen vom erwarteten Verhalten zeigte. Jedoch ist nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen, daß auch für $q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ die Cs-Spektren geringe Doppelstreubeiträge enthalten. Entsprechend groß sind die Fehlerbalken bei großen q . Im Falle von Cs ist wegen der anomalen Dispersion eine Messung mit inelastischer Röntgenstreuung noch interessanter als beim Rb.

Abb.25 zeigt den Vergleich der Meßdaten mit den theoretischen Kurven. Die schon bei den leichteren Alkalimetallen beschriebenen Charakteristika sind für Cs ($r_s = 5.62$) noch deutlicher. Der Widerspruch zwischen Theorie und Experiment ist voll ausgeprägt.

Zusammenfassung

In der Abb.26a sind die Resultate für die Dispersionskoeffizienten α für alle Alkalimetalle dargestellt. Da, wie bereits erwähnt wurde, die Ursache für die anomale Plasmondispersion in den schweren Alkalimetallen in den Austausch- und Korrelationseffekten zu suchen ist, wurde eine Darstellung des Dispersionskoeffizienten (normiert auf α_{RPA}) gegen den Wigner-Seitz-Radius r_s gewählt. Die vollen Kreise bezeichnen die Werte α_{low} , die Dreiecke stehen für die Werte α_{high} und die offenen Kreise beziehen sich auf die Bestimmung des Dispersionskoeffizienten durch andere Autoren für Li, Na und K (Kunz 1966, Kloos 1973, Gibbons et al. 1976). Letztere zeigen erhebliche Streuung, die vor allen Dingen in der unterschiedlichen Art und Weise der Bestimmung des Dispersionskoeffizienten begründet ist. Bis auf den Wert $\alpha_{high,Na}$ zeigen alle Dispersionskoeffizienten dieser Arbeit starke Abweichungen zu dem zugehörigen Wert α_{RPA} . In der ähnlichen Abb.26b sind statt der Koeffizienten α_{low} die q^2 -Koeffizienten der $(A + Bq^2 + Cq^4)$ -Fits eingezeichnet (volle Kreise mit Fehlerbalken) und den errechneten Koeffizienten bei Berücksichtigung der Rumpf-Polarisierbarkeit für das jeweilige Alkalimetall

gegenübergestellt (offene Kreise; die durchgezogene und die gestrichelte Linie entsprechen den Linien III und IV in Abb.26a, s.u.). Offensichtlich unabhängig von dem detaillierten Verfahren der Bestimmung des Dispersionskoeffizienten stellen sich wieder starke Abweichungen ein, die bei Einschluß der Rumpf-Polarisierbarkeit noch gravierender sind.

Wie nun gezeigt wird, weisen die experimentellen Resultate insbesondere für große r_s ebenso starke Abweichungen von den Dispersionskoeffizienten auf, die mit Hilfe von über die RPA hinausgehenden, verbesserten Theorien berechnet werden können. Während der letzten drei Jahrzehnte hat es eine Vielzahl von Versuchen gegeben, die Theorie der DK eines freien Elektronengases durch Einbeziehung von Austausch- und Korrelationseffekten mittels verschiedener Lokalfeldkorrekturfunktionen zu verbessern (s. Kap. 2.B.5). Die alle diesen Theorien gemeinsame Reduzierung des Dispersionskoeffizienten entlang dem Parameter r_s ist für einige statische Lokalfeldkorrekturen in Abb.26a durch die durchgezogenen Linien gezeigt. (I: Nozieres und Pines 1958, II: Pathak und Vashishta 1973, IV: Vashishta und Singwi 1972). Ebenso gibt es verschiedene Versuche, dynamische Lokalfeldkorrekturen aufzustellen. Allerdings ist über das Frequenzverhalten der Funktion $G(\omega, q)$ wenig bekannt, mit Ausnahme einiger Randbedingungen, die diese Funktion erfüllen muß. Abb.26a zeigt als ein Beispiel die Funktion $\alpha(r_s)$ auf Grund einer dynamischen Lokalfeldkorrektur, die erst kürzlich von Dabrowski (III: Dabrowski 1986) vorgeschlagen wurde. Die Berechnung der Funktion $\alpha(r_s)$ in einem Programm ist im Anhang dokumentiert). Die Funktion $G(q, \omega)$ von Dabrowski basiert auf den statischen Lokalfeldkorrekturen von Vashishta und Singwi, sowie von Pathak und Vashishta, da von diesen bekannt ist, daß sie für verschiedene Grenzfälle exakt sind (s. Kap.2.B.5). Es ist daher nicht verwunderlich, daß die Funktion $\alpha(r_s)$ mit der Korrektur von Dabrowski nicht wesentlich von dem Verlauf der anderen gezeigten Funktionen abweicht. Zur Zeit gibt es keine statische oder dynamische Lokalfeldkorrektur, die die gemessenen Dispersionen annähernd erklären könnte. Da die Funktion $G(q, \omega)$ eine Reihe von Randwert- oder Selbstkonsistenzbedingungen erfüllen muß, ist fraglich, ob sich überhaupt eine solche Funktion finden läßt, die die experimentellen Ergebnisse beschreiben kann. Zweifellos kann man den Weg beschreiben, alle Meßspektren einer Kramers-Kronig-Analyse zu unterwerfen, um dann mit Hilfe der gefundenen Funktionen $\epsilon_1(\omega)$ und $\epsilon_2(\omega)$ für einen Satz von q -Werten das $G(q, \omega)$ zu konstruieren. Solche Versuche wurden für die NFE-Metalle Na und Al unternommen (Gibbons et al. 1976). Die resultierende Funktion $G(q, \omega)$ erfüllt aber dann keineswegs die erwähnten Selbstkonsistenzbedingungen; ihr physikalischer Wert bleibt unklar. Angesicht dieser Erfahrung bleibt die Frage, ob der Ansatz einer Lokalfeldkorrekturfunktion zur Beschreibung von Austausch- und Korrelationseffekten in NFE-Metallen, zumindestens im Falle von Rb und Cs, nicht schon überfordert ist. Für eine adäquatere Beschreibung müssen wahrscheinlich neue Wege beschritten werden.

In Abb.27 ist nun der Vergleich der Meßdaten mit einer Theorie für große q durchgeführt. Im Unterschied zu den Abb.n 13, 20, 22 und 25 ist hier die Plasmonenergie $E_{VP}(q)$ (normiert auf $E_{VP}(0)$) linear gegen den Impulsübertrag aufgetragen. Die Rauten (Na), Dreiecke (K), Kreise (Rb) und Vierecke (Cs) bezeichnen die Meßdaten an den vier Alkalimetallen. Die durchgezogenen Kurven beschreiben die Plasmondispersion für ein freies Elektronengas verschiedener Dichte ($r_s = 2 \dots 20$) unter Berücksichtigung der Lokalfeldkorrektur nach Singwi et al. (Singwi 1968, es handelt sich um die der

Vashishta-Singwi-Arbeit vorausgegangene Arbeit). Diese Lokalfeldkorrektur ist bemerkenswert, da sie für $r_s < 6$ eine negative Dispersion des Plasmons hervorruft. Dies ist ebenfalls der Fall bei der LFK von Hubbard (Hubbard 1957). Bei diesen LFK ist zu beachten, daß diese Funktionen die erwähnten Randbedingungen nicht oder nur schlecht erfüllen (z.B. die Kompressibilität-Summenregel) im Vergleich zu der LFK von Vashishta und Singwi. Das zweite Bemerkenswerte ist, daß die experimentellen und theoretischen Kurvenformen erstaunliche Ähnlichkeiten besitzen. Es besteht eine qualitative, wenn auch keine quantitative Übereinstimmung. Eine theoretische Kurve, die sich etwa mit den gemessenen Cs-Daten decken würde, besäße den Parameter $r_s \sim 12$. Ein Elektronengas dieser Dichte ($n \sim r_s^{-3}$) ist weit entfernt vom Cs-Valenzelektronengas. Man kann zeigen, daß auch die LFK von Vashishta und Singwi für große r_s eine negative Dispersion hervorruft. Die LFK hat die Form $G(q) = A(1 - e^{-Bq^2})$ wobei A und B Funktionen von r_s sind. Von Vashishta und Singwi wurden $A(r_s)$ und $B(r_s)$ für Werte bis $r_s = 6$ tabelliert. Abb.28a zeigt die mögliche Extrapolation dieser Funktionen. In Abb.28b ist für $r_s = 15$ die theoretische Dispersionskurve auf Grund der jeweilig gewählten Extrapolation gezeigt. Es läßt sich folgendes feststellen: i) Es ist nicht bekannt, ob die Funktion $G(q)$ mit extrapolierten Werten für $A(r_s)$ und $B(r_s)$ für $r_s > 6$ noch den besagten Selbstkonsistenzbedingungen genügt. ii) Je nach der gewählten Extrapolation ergeben sich Dispersionskurven, die relativ zueinander sehr stark "streuen", so daß quantitative Aussagen nicht möglich sind. Die einzige Aussage, die gemacht werden kann, ist, daß mit der LFK von Vashishta und Singwi eine negative Dispersion wie im Falle des Cs erst bei noch größeren Werten r_s , im Vergleich zur LFK von Singwi et al., eintritt. Dies bedeutet, daß trotz der Verbesserung der Theorie von Singwi et al. die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment noch zugenommen haben.

Wählt man die umgekehrte Betrachtungsweise, so könnte man (zumindestens bezüglich der Plasmonenanregungen) sagen, daß sich das Elektronengas des NFE-Metalls Cs innerhalb der Theorien der Lokalfeldkorrekturen verhält wie ein freies Elektronengas mit einer Dichte entsprechend $r_s \approx 12...15$. Es ist an dieser Stelle bemerkenswert, daß bereits 1937 von Wigner (Wigner und Seitz 1934, Wigner 1934, 1938)) vorausgesagt wurde, daß in einem sehr stark korrelierten Elektronengas die Elektronen in ein Raumgitter kondensieren. Es gibt viele Arbeiten, die sich mit der Wigner-Kristallisation beschäftigt haben (Nozières und Pines 1958 a, d, de Wette 1964, Van Horn 1967, Singwi et al. 1968, Care und March 1975, Shore et al. 1978, u.a.) und die notwendige Verdünnung eines freien Elektronengases abschätzten. Die Ergebnisse streuten erheblich, es wurden r_s -Werte zwischen 10 und etwa 100 ermittelt. In Anbetracht des obigen Argument könnte man spekulieren, ob nicht das Elektronengas des Cs einer Wigner-Kristallisation überraschend nahe ist. In einem Wigner-Kristall wäre die Plasmaschwingung das Analogon zum optischen Phonon des Kristallgitters der Atome. Ein optisches Phonon hat im q-Raum eine negative Dispersion. Eine negative Dispersion wird gerade experimentell für Cs beobachtet.

Tabelle 1 zeigt auf einen Blick alle wichtigen Daten für die vier betrachteten Alkalimetalle. Die Werte α für das freie Elektronengas mit LFK und Rumpf-Polarisation wurden aus Abb.29 gewonnen. Die Abb.29 ist eine Zusammenstellung der Abb.n.13, 20, 22 und 25 in einem gespreizten Maßstab für kleine q.

A.2 Plasmonhalbwertsbreite

Abb.30 zeigt die Dispersion der Plasmonhalbwertsbreite der vier Alkalimetalle mit dem Wellenvektor q . Auf der Ordinate ist die Halbwertsbreite in eV aufgetragen (s.auch Kap.8 Tab. 3, 5-7, in den Daten ist eine Korrektur für die endliche Energieauflösung des Spektrometers bereits berücksichtigt). Man beachte, daß auf der Abszisse der Impulsübertrag in verschiedenen Potenzen von q aufgetragen ist. Die Halbwertsbreite zeigte bei allen bisher untersuchten Metallen eine quadratische q -Abhängigkeit der Form $\Delta E_{1/2}(q) = \Delta E_{1/2}(0) + Bq^2$, wobei bei etwa $q = q_c$ der q^2 -Koeffizient wechselt. Für $q > q_c$ kann das Plasmon in Teilchen-Loch-Paare zerfallen. Dieser Mechanismus wird Landau-Dämpfung genannt. Dieser zusätzliche Zerfallskanal führt zu einem verstärkten Anstieg der Dämpfung für $q > q_c$. Unterhalb von q_c wird die Dämpfung des Plasmons im wesentlichen durch Interbandübergänge, als auch durch Elektron-Elektron-Stöße, Phononen und Störstellenstreuung verursacht. Der Wert $\Delta E_{1/2}(0)$ dagegen ist ein Maß für die Stärke des Gitterpotentials (der Phononenbeitrag ist relativ klein).

Im einzelnen ergab die Auswertung folgende Resultate:

i) Die Halbwertsbreite als Funktion von q beim Na folgt einem quadratischen Gesetz, $\Delta E_{1/2}(0) = 0.275 \pm 0.02$ eV, $B = 0.784 \pm 0.05$ eVÅ² für $q < q_c$ und $B_{p-h} = 4.38 \pm 0.1$ eVÅ² für $q > q_c$.

ii) Für K ergibt sich ebenfalls ein quadratischer Verlauf: $\Delta E_{1/2}(0) = 0.24 \pm 0.02$ eV, $B = 2.2 \pm 0.1$ eVÅ² und $B_{p-h} = 4.6 \pm 0.1$ eVÅ².

iii) Im Falle von Rb waren die Daten für die Halbwertsbreite mit einem quadratischen Term nur schlecht beschreibbar. Es wurde deshalb eine Anpassung in der Form $\Delta E_{1/2}(0) = A + Cq^x$ mit variablem x versucht. Die beste Anpassung wurde für $x = 1.5 \pm 0.2$ erreicht. Die Werte sind $\Delta E_{1/2}(0) = 0.39$ eV und $C = 1.2 \pm 0.15$ eVÅ^{-1.5}.

iv) Im Falle des Cs erwies sich der Verlauf der Halbwertsbreite mit q in nahezu idealer Weise als linear bis zu $q = 0.8$ Å⁻¹, also $q > q_c$: $\Delta E_{1/2}(q) = \Delta E_{1/2}(0) + Dq$. Die Werte sind $\Delta E_{1/2}(0) = 0.77$ eV und $D = 0.66 \pm 0.05$ eVÅ⁻¹.

v) Für die Halbwertsbreite der Plasmonanregung in den Alkalimetallen sind nur einige, wenig detaillierte Messungen anderer Autoren bekannt (Kunz 1966, Kloos 1973, Gibbons et al. 1976, 1977, Gibbons 1981). Im Falle von Rb und Cs gab es bislang keine Messung der Dispersion der Halbwertsbreite. Die existierenden Daten sind in qualitativer Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit vorgelegten. Die Halbwertsbreite der Plasmonen für $q \rightarrow 0$ war bei vielen früheren Messungen erheblich größer, was zum einen durch eine geringere Probenqualität (geringere Korngröße), zum anderen durch eine schlechtere Auflösung der Meßapparatur bedingt ist. Ältere Messungen der Dispersion der Halbwertsbreite in Na zeigten zudem einen stark erhöhten Dispersionskoeffizienten.

Die Plasmonbreite für $q = 0$ (in der RPA, angewandt auf ein freies Elektronengas ist sie Null) wird hauptsächlich durch Interbandübergänge verursacht. Sie ist damit ein Maß für

die Stärke des Gitterpotentials. Von Bandstrukturrechnungen ist zu erwarten, daß in allen hier betrachteten Alkalimetallen nur der V_{110} Pseudopotentialkoeffizient von Bedeutung ist. Es sollte somit ein Zusammenhang zwischen der Linienbreite und dem Betragsquadrat des Koeffizienten V_{110} bzw. dem Quadrat der Energieaufspaltung am N-Punkt der Brillouinzone bestehen. Abb.31 zeigt diesen Zusammenhang. Aufgetragen ist die Linienbreite (korrigierte Werte) gegen $|V_{110}|^2$. Die Punkte mit Fehlerbalken spiegeln die Messungen anderer Autoren wieder (Gibbons 1977, und Referenzen darin). Die offenen Kreise (die Breite der Punkte beinhaltet bereits den Fehler auf der Energieskala) geben die oben erwähnten Werte wieder. Man erkennt deutlich, daß mit den neuen Werten eine wesentliche Verbesserung der bisher nur ungenau bestimmten Halbwertsbreiten erzielt worden ist. Der lineare Zusammenhang zwischen der Linienbreite und dem Quadrat des Pseudopotentialkoeffizienten ist evident. Für Na und K weichen die Werte der Halbwertsbreite für $q = 0$ zu höheren Energien ab. Dies hat seine Ursache darin, daß für Na und K der Pseudopotentialkoeffizient V_{110} sehr klein ist, so daß andere, zusätzliche Dämpfungsmechanismen wirksam werden können. Die Diskrepanz wird neben dem Beitrag von der Streuung an Phononen und an Defekten durch den Beitrag der Korngrenzenstreuung zur Dämpfung verursacht. Ein analoger Mechanismus ist auch bei den Clustern zu beobachten (s. Kap. 4.B.3.1). Die aufgedampften Na und K waren sehr feinkristallin; aus der Linienbreite der Bragg-Reflexe des Na bzw. des K konnte grob die Korngröße abgeschätzt werden. Sie beträgt ca. 200 Å. Dieser Mechanismus führt gerade zu der beobachteten Erhöhung der Linienbreite. Die beobachteten Halbwertsbreiten sind auch in guter Übereinstimmung mit den Rechnungen von Paasch für Na (0.10 eV), K (0.15 eV), Rb (0.64 eV) und Cs (0.96 eV) (G.Paasch 1970). Man kann allerdings feststellen, daß für Rb und Cs diese theoretischen Werte sicherlich zu groß sind.

Sturm und Oliveira (Sturm und Oliveira 1981) haben den Interbandbeitrag für $q > 0$ zur Halbwertsbreite ausgerechnet. Das Resultat ist eine negative quadratische Dispersion auf Grund des abnehmenden Phasenraumes für den Zerfall des Plasmons durch eine Umklappstreuung mit Hilfe eines der Vektoren der Familie G_{110} . Dagegen errechneten sie, daß die simultane Anregung von zwei Teilchen-Loch-Paaren einen positiven quadratischen Beitrag ergibt. Wegen des schwachen Pseudopotentials von Na und K überwiegt der letzte Beitrag den ersten (s.Abb.32). Mit den Daten von Sturm und Oliveira läßt sich ausrechnen, daß diese Beiträge sich für Rb und Cs ungefähr aufheben. Die lineare Dispersion in Cs bedingt dann einen weiteren, bislang noch unbekanntem Dämpfungsmechanismus, der eine lineare Dispersion hervorruft. Die Dispersion der Halbwertsbreite mit dem Term $q^{1.5}$ bei Rb könnte in diesem Bild durch eine Überlagerung eines solchen linearen Anteils und eines verbliebenen, nicht kompensierten quadratischen Anteils erklärt werden. Der einzige bis jetzt bekannte Dämpfungsmechanismus, der eine lineare Dispersion verursacht, ist der Zerfall eines Plasmons in ein weiteres bei gleichzeitiger Emission oder Absorption eines Phonons (Hasegawa 1971). Die Rechnungen zeigen aber, daß dieser Beitrag zu klein ist um die, experimentellen Daten zu erklären.

Die Situation ist aber auch im Fall von Na und K nicht besser (s.Abb.32). Zwar sagt die Theorie eine positive, quadratische Dispersion voraus, aber die Diskrepanz, insbesondere beim K, zwischen den Meßdaten und den theoretischen Werten ist erheblich. Zusätzliche Beiträge zur Linienbreite können von Übergängen der Valenzelektronen in die unbesetzten

d-Zuständen herrühren, die in der Reihe der Alkalimetalle aufwärts dem Fermi-niveau näherrücken. Diese d-Zustände sind in der NFE-Theorie von Sturm und Oliveira nicht enthalten. Eine die Bandstruktur miteinbeziehende, d.h. eine hinreichende Zahl von unbesetzten Bändern oberhalb der Fermienergie berücksichtigende, Theorie ist hier vonnöten. Solche Rechnungen sind sehr aufwendig. Beispielsweise wurde die DK von Kupfer von Mekki berechnet (Mekki 1986); die Rechnung zeigte, daß es notwendig war eine große Anzahl unbesetzte Bänder zu berücksichtigen.

Die zusätzliche Dämpfung, die theoretisch bei der dynamischen Lokalfeldkorrektur von Dabrowski (Dabrowski 1986) errechnet werden kann, ist viel zu klein und ist nicht in der Lage, die experimentellen Daten zu erklären. Zur Zeit gibt es keine zufriedenstellende Theorie, um die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Plasmonen vom Wellenvektor q in den Alkalimetallen, insbesondere die lineare q -Abhängigkeit im Falle des Cs, zu erklären. Die Parallellität zu der Entwicklung der Dispersion der Plasmonenergie mit zunehmendem r_s , nämlich die zunehmenden drastischen Abweichungen von den bei kleinen r_s bekannten Eigenschaften, legt den Schluß nahe, daß die anomale Dispersion der Halbwertsbreite ebenfalls durch Austausch- und Korrelationseffekte verursacht wird.

A.3 Die Intrabandübergänge

Durch Messungen am Na-Einkristall konnten die Intrabandübergänge erstmalig eindeutig experimentell nachgewiesen werden. (Der Einkristall erlaubt die Identifizierung und die Abtrennung der Bandstrukturbeiträge von den nicht raumrichtungsabhängigen Intrabandübergängen). Die Spektren bei verschiedenen q sind in Abb.33 aufgetragen, ohne das irgendeine Korrektur für den Untergrund oder den Primärstrahl vorgenommen wurde. Man erkennt das Auftreten einer Struktur bei $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$, die bei $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich ausgeprägt ist, und die dann bei höheren q zunehmend ausgewaschen wird. Die Identifikation dieser Struktur als Summe von Intrabandübergängen wird durch folgende Beobachtung verifiziert:

i) Theoretisch erstreckten sich die Intrabandübergänge für $q < q_c$ in einem Energiefenster $0 < E < (\hbar^2/2m) (q^2 + 2qq_F)$. Die obere Grenze, $(\hbar^2/2m) (q^2 + 2qq_F)$ ist in Abb.33 durch die schräg nach oben verlaufende Parabel gekennzeichnet. Es handelt sich um die gleiche Parabel wie in Abb.1, die das Teilchen-Loch-Kontinuum linksseitig begrenzt. Sie ist hier spiegelverkehrt, da in den Abb.n 1 und 33 die E- und q-Achsen vertauscht sind. Die Schnittpunkte dieser Parabel mit den Kurven der Spektren erfassen gerade die rechten Fußpunkte der Verlustmaxima; die Übereinstimmung ist nahezu perfekt.

ii) Die Kurvenform der beobachteten Struktur entspricht der mit der LM-Funktion vorausgerechneten. Dies ist besonders bei den Spektren für $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. 0.35 \AA^{-1} , bei denen diese Struktur am besten ausgeprägt ist, sichtbar.

iii) Abb.34 zeigt den Vergleich des Meßspektrums für $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer theoretischen Berechnung der Intrabandübergänge mit den Werten $r_s = 3.93$ (Na), $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, $\Gamma = 0.4 \text{ eV}$ und $\chi = 0.01$. Der Vergleich bei $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ erwies sich als besonders günstig, da hier einerseits die Struktur noch gut ausgeprägt ist, und andererseits die relative Untergrundintensität - insbesondere vom Primärstrahl - vernachlässigt werden kann. Der Vergleich zeigt, daß die gemessene Struktur nicht nur in der Energielage und der Linienform, sondern auch in ihrer Intensität mit der theoretischen Kurve übereinstimmt. Dabei wurden die Plasmonintensitäten des theoretischen und experimentellen Spektrums aufeinander normiert. Eine gewisse Verzerrung tritt dadurch ein, daß das Plasmon im RPA-Formalismus mit LFK und Rumpf-Polarisation bei $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ eine etwas zu hohe Energie hat (s.Abb.13).

Aus der Übereinstimmung kann man schließen, daß die Bandmasse der Na-Valenzelektronen nahezu eins ist, wie es für ein freies Elektronengas auch sein sollte. Bei einer größeren Bandmasse hätte die Parabel in Abb.33 eine größere Steigung (vertauschte Skalen!) und die Übereinstimmung wäre hinfällig. Das heißt, daß auch die Fermienergie nahe dem Wert von 3.23 eV für ein freies Elektronengas sein muß. Aus der Abb.33 kann man ablesen, daß die maximale Abweichung bezüglich der Bandmasse bzw. der Fermienergie kleiner als 5% ist. Dieses Ergebnis ist sehr interessant im Hinblick auf jüngste Veröffentlichungen, die den Na-Valenzelektronen eine erhöhte Bandmasse bzw. eine reduzierte Fermienergie zuschreiben. Photoemissionsdaten von Jensen und Plummer (Jensen und Plummer 1985) wiesen auf die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle hin, die die Ursache für eine erhöhte Bandmasse $m^* = 1.28m$ ($E_F^* = 2.5 \text{ eV}$) ist. In Abb.33 ist die zu $m^* = 1.28m$ gehörige Parabel eingezeichnet, in Abb.34 gibt der horizontale Strich die zugehörige Obergrenze der Intrabandübergänge für $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ wieder. Der Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit ist deutlich. Eine weitere Arbeit (K.W.-K. Shung 1987) sagt theoretisch eine Bandmasse $m^* = 1.11m$ ($E_F^* = 2.87 \text{ eV}$) auf Grund von Selbstenergiebeiträgen voraus. Auch wenn die Bedeutung von Selbstenergiekorrekturen für Na nicht außer acht gelassen werden sollte, so scheint jedoch der Wert $m^* = 1.11m$ außerhalb des Bereiches zu liegen, der mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen verträglich ist. Zweifellos ist Na eines der "besten" n.f.e. Metalle.

A.4 Das Zonenrandplasmon

Na hat ein schwaches Gitterpotential, das an den Brillouin-Zonenrändern zu einer Aufspaltung der freien Elektronenbänder führt. Die Aufspaltung ist am stärksten für die der Fermikugel nächste Brillouinzonengrenze, nämlich in den [110]-Richtungen. Der Pseudopotentialkoeffizient $V_{110} \sim 0.27 \text{ eV}$ (Ashcroft 1966) führt am N_1 -Punkt zu einer Aufspaltung in der Größe $2|V_{110}|$. Abb.35 zeigt den E-q-Zusammenhang für Na-Valenzelektronen für $q \parallel G_{110}$. Aufgetragen ist E über q in Fermieinheiten. Die Zonengrenze liegt bei $G/2 = 1.13$. Da die Zonengrenze sehr nahe bei q_F liegt ($q_F = 0.92 \text{ \AA}^{-1}$, $G_{110}/2 = 1.04 \text{ \AA}^{-1}$), gibt es für $q < (G_{110}/2 - q)$ keine parallelen Bänder, weil die Steigung der Kurve E(q) von der Fermigrenze zum Zonenrand hin bereits wieder abnimmt. Parallele Bänder gibt es erst für $q > G_{110}/2$ für Interbandübergänge von der Fermikante zum nächsten Band, d.h. für $q > 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ (s.Pfeil im kleinen Diagramm der Abb.35).

Abb.36 zeigt das Ergebnis der Messung im Bereich der Teilchen-Loch-Anregungen (0.2 eV - 6.0 eV) für $\vec{q} \parallel G_{110}$ (durchgezogene Linien) und für $q \nparallel G_{110}$ ([100] und [210] Richtungen, durchgezogene Linien). Gezeigt sind mehrere Spektren für Impulsüberträge zwischen $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Man erkennt für $q \parallel G_{110}$ das Auftreten einer zusätzlichen Struktur, die gerade als das theoretisch vorausgesagte ZBCS identifiziert werden konnte. Es wurden auch Spektren für $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ und $q > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommen. Bei $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ konnte diese Struktur nicht gefunden werden, bei $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ waren die Differenzen in den Spektren für die verschiedenen Raumrichtungen nicht signifikant. Für sehr große q verbreitert sich diese Struktur erheblich, so daß sie für $q = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ebenfalls nicht mehr zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Abb.37 zeigt die zur Abb.36 gehörigen Differenzspektren für ausgewählte q -Werte, für die besonders lange Meßzeiten angewandt wurden, um die Statistik der Daten zu verbessern. Man beobachtet eine zunehmende Verbreiterung der Struktur. Die Ursache dafür ist die folgende: Bei der Abb.4 ist zu beachten, daß sie nur für $q \parallel G_{110}$ gilt. Ist q gegenüber G_{110} geringfügig verkippt, so öffnet sich die Lücke im Teilchen-Loch-Band - da in allen anderen Richtungen als G_{110} der Zonenrand von Γ -Punkt weiter entfernt ist - in einem Bereich oberhalb der in Abb.4 gezeigten Lücke. Die Lücke wird bestimmt durch den Pseudopotentialkoeffizienten V_{110} . Da V_{110} sehr klein ist, ist auch die Aufspaltung gering. Das durch diese Aufspaltung verursachte Zonenrandplasmon ist folglich auf der Energieachse eine nur wenig ausgedehnte Struktur. Das ZBCS hat etwa die Breite in der Größenordnung der Bandaufspaltung am N_1 -Punkt. Dies bedeutet, daß diese Struktur sehr empfindlich ist gegen Abweichungen von der 110-Raumrichtung. Da der hier gemessene Na-Einkristall einen Mosaikspread von 5.5° hat, ergibt sich unweigerlich mit zunehmendem Impulsübertrag eine Auswaschung dieser Struktur. Die Auswaschung dieser Struktur ist auch der Grund, warum nicht mit zunehmendem q eine Intensitätssteigerung des ZBCS, wie es aus der Theorie folgt, beobachtet werden kann.

Eine verbesserte Messung bedürfte eines Einkristalls mit geringerem Mosaikspread. Von erheblichem Vorteil wäre es auch, die Messung nicht an einem Na- sondern einem Li-Einkristall vorzunehmen, da hier das Pseudopotential ($V_{110, Li} = 1.5 \text{ eV}$, Heine et al. 1970) wesentlich stärker und damit das ZBCS wesentlich ausgeprägter ist. In den Differenzspektren der Abb.37 konnte oberhalb und unterhalb des ZBCS wegen der mangelnden Statistik keine signifikante Erniedrigung der Verlustwahrscheinlichkeit, wie es die Abb.5b zeigt und wie es auf Grund der f-Summenregel zu erwarten ist, nachgewiesen werden. Bei Messungen an einem Einkristall mit geringem Mosaikspread sollte dies aber experimentell verifizierbar sein.

In Abb.36 sind im Diagramm unten rechts als schwarze Punkte die Maxima der gefundenen Struktur eingezeichnet. Sie folgen genau dem Verlauf der Lücke und belegen damit die Deutung dieser Struktur als das vorausgesagte ZBCS. Es handelt sich bei diesen Messungen um den ersten Nachweis eines ZBCS in Na und auch die erste Beobachtung eines ZBCS mit EELS überhaupt. Möglich wurde sie durch die erstmalig gelungene Präparation einer einkristallinen 500 \AA -Schicht. Das ZBCS wurde erstmalig von Schülke mit inelastischer Röntgenstreuung am einem Li-Einkristall für große Impulsüberträge beobachtet (Schülke et al. 1984). Die theoretische Postulation des ZBCS und der experimentelle Nachweis ihrer Existenz stehen in engem Zusammenhang mit der

Diskussion um den Einfluß und die Stärke von Austausch- und Korrelationseffekten im vorhergehenden Abschnitt. Je nach der Anzahl nicht vernachlässigbarer Pseudopotentialkoeffizienten gibt es eine ganze Familie von Zonenrandplasmonen. Das Kristallpotential stört die Homogenität des Elektronengases und die innerhalb des RPA-Formalismus relativ strukturlose Verlustfunktion im Teilchen-Loch-Kontinuum wird somit durch eine Zonenrandplasmon-Bandstruktur strukturiert. Die zugehörigen Strukturmaxima im Teilchen-Loch-Kontinuum, die gerne als Austausch- und Korrelationseffekte gedeutet werden, sind evtl. durch Bandstruktureffekte verursacht.

B Clusterproben

B.1 Einführung

B 1.1 Die MgO-Matrix

Abb.38 zeigt das EELS-Spektrum einer nicht-implantierten MgO-Probe im niederenergetischen Bereich von 0.5 eV bis 40.5 eV für $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Unten links in der Abb.38 ist das Ergebnis einer LMTO (Linear Muffin Tin Orbital) Bandstrukturrechnung von Taurian et.al. wiedergegeben (Taurian et al. 1985) Die Nomenklatur der Symbole Γ , X, W, K, L wird durch die rechtsstehende Abb. der Brillouinzone eines fcc-Gitters verdeutlicht. MgO ist eine II-IV Verbindung mit Kochsalzstruktur. Die Elektronenstruktur von MgO kann man in erster Näherung erhalten, indem man zunächst nur die O 2p und die Mg 3s Valenzelektronen betrachtet und alle anderen Elektronen als in Rumpfständen gebunden ansieht. Die zwei Mg 3s-Elektronen füllen dann die Sauerstoff 2p-Schale auf, man bekommt einen nichtleitenden Ionenkristall der Art $\text{Mg}^{++}\text{O}^{--}$. Die Bandstrukturrechnungen zeigen, daß die besetzten Valenzbänder unterhalb E_F tatsächlich im wesentlichen O 2p Charakter haben, während die unbesetzten Valenzbänder oberhalb E_F im wesentlichen Mg 3s-artig sind. Am Γ -Punkt haben p-Bänder ihr Energiemaximum und s-Bänder ihr Minimum. MgO ist somit ein Isolator mit direkter Bandlücke am Γ -Punkt. Das Gap hat, wie aus der Bandstruktur oder aus dem Energieverlustspektrum zu erkennen ist, am Γ -Punkt eine Breite von 7.7 eV. Oberhalb dieser Lücke befinden sich die Spin-Bahn-aufgespaltenen $\Gamma_{3/2}$ und $\Gamma_{1/2}$ -Excitonen (7.69 und 7.76 eV), die allerdings durch das EELS-Spektrometer nicht aufgelöst werden können. Die direkte Bandlücke am Γ -Punkt erlaubt somit prinzipiell die Beobachtung von Plasmonen und p-h-Anregungen aller Alkalimetallausscheidungen mit Ausnahme des Li ($E_{Vp,Li} \sim 7.1 \text{ eV}$ für $q = 0$) für $q = 0$ bis $q > q_c$. Die Bindungsenergie des Γ -Excitons beträgt 0.08 eV; es handelt sich also um ein Wannier-Exciton mit großem Radius (für $n=1$ ist $r=30 \text{ \AA}$) (Roessler und Walker 1967). Die einzelnen Maxima zwischen 10 eV und 30 eV sind das MgO-Plasmon (bei 22.45 eV) bzw. entsprechen Interbandübergängen auf Grund einer Reihe von van Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte der MgO-Bandstruktur (Roessler und Walker 1967). Frühere EELS-Messungen an MgO und die Bestimmung der optischen Konstanten wurden von Venghaus (Venghaus 1971) beschrieben.

B 1.2 Defekte

Das Spektrum in der Abb.39 unten ist an einer Probe aufgenommen worden, die 4h lang bei 1000°C getempert wurde. Ab etwa 900°C setzt in MgO merklich die Rekristallisation ein, so daß diese Probe durch Anlassen bei 1000°C diese ausgeheilt werden kann. Sämtliche aufgedampfte MgO-Schichten (s. Kap. 3. B) zeigen ein mit dem in Abb.39 unten gezeigten nicht vergleichbares Spektrum. Die aufgedampften Proben haben im ungetemperten Zustand eine Vielzahl von Defekten. Das Spektrum (Abb.39, 30°C) zeigt in der Lücke die Anregung von V- und F-Farbzentren. Dem V-Zentrum entspricht eine

Mg-Leerstelle und dem F-Zentrum eine O-Leerstelle. Die Identifikation dieser Anregungen erfolgt durch den Vergleich ihrer Energielage (2.1 eV und 5.0 eV) mit theoretischen Voraussagen und optischen Experimenten (Treilleux 1982, Treilleux et al. 1985, 1987). Die Farbzentren sind lokalisierte Punkt-Defekte, was bedeutet, daß ihre Anregungen keine Dispersion im q-Raum zeigen sollten. Dies konnte bis zum Impuls $q=1,5 \text{ \AA}^{-1}$ für die Anregungen in der Lücke bei 2.1 eV und 5.0 eV verifiziert werden. Abb.40 zeigt ein Beispiel einer ungetemperten und mit Na implantiertem MgO-Probe für $0 \leq q \leq 1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Durch die Implantation von Na wird die Defektdichte noch einmal gegenüber der reinen MgO-Probe erheblich gesteigert.

Neben den Farbzentren besitzen die aufgedampften MgO-Schichten eine erhebliche Versetzungsdichte. Dies konnte mit Hilfe von TEM-Aufnahmen überprüft werden. Der hohe Störgrad führt zur Dämpfung des weit ausgedehnten Wannier-Excitons. Ebenso sind, wie in den Abb.n 39 und 41 zu sehen, die in dem Spektrum einer ausgeheilten Probe beobachtbaren scharfen Interbandübergänge und die kantennahen Strukturen der Mg-L_{II,III} Kante in einer ungetemperten oder gar in einer implantierten Probe verbreitert. Die Abb.n 39 und 41 zeigen, daß diese Defekte mit zunehmender Anlaßtemperatur ausheilen. Anhand der Farbzentren und der Oszillatorstärke des Γ -Excitons konnten die MgO-Proben, die bei den verschiedensten Aufdampfbedingungen hergestellt wurden, bezüglich ihrer relativen Defektdichte charakterisiert werden.

In systematischen Untersuchungen hat es sich gezeigt, daß eine Minimierung der Defektdichte eine Grundvoraussetzung für die kontrollierte Ausscheidung implantierter Alkali-Ionen zu kleinen Clustern ist. Abb.42 zeigt im Vergleich zwei TEM-Aufnahmen mit der Vergrößerung 100.000x eines auf NaCl aufgedampften MgO-Films (a) und eines anderen auf NaCl und LiF aufgedampften MgO-Films (b). In den Proben der ersten Art kam es zu keiner kontrollierten und reproduzierbaren Ausscheidung, in den Proben der 2. Art waren die Ausscheidungen bei gleicher Wärmebehandlung reproduzierbar. Die Auswertung der TEM-Bilder ergibt eine etwa 100-fach geringere Versetzungsdichte für die auf NaCl und LiF aufgedampften MgO-Schichten.

Abb.43 zeigt die Entwicklung des Energieverlustspektrums mit der Temperung der implantierten Probe. Gezeigt ist für den Impulsübertrag $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ das Spektrum im niederenergetischen Bereich nach jeweils einstündiger Temperung einer mit Na implantierten Probe (Implantationsdaten s. Tab.2, Kap. 5) bei den Temperaturen 360°C, 640°C und 710°C. Die unterste Kurve zeigt das Spektrum der Probe vor der Implantation. Man erkennt in dieser Probe die Farbzentrenanregungen bei 2.1 eV und 5.0 eV sowie das gedämpfte Exciton bei 7.7 eV. Die nächstobere Kurve gibt das Spektrum nach der Implantation der Probe wieder. Die Intensität der Farbzentren ist deutlich gewachsen, das Exciton ist nicht mehr erkennbar. Nach der ersten einstündigen Temperung bei 360°C kann man eine geringfügige Abnahme der Farbzentrenanregungsintensitäten feststellen. Bei 500°C-Temperung (nicht gezeigt) heilen die Farbzentren aus, die excitonische Anregung tritt wieder hervor. Nach der Temperung bei 640°C erhält man erstmalig Strukturen im Spektrum, die der Na-Clusterbildung zugeschrieben werden können. Diese Strukturen nehmen mit weiterer Temperung an Ausprägung zu. Sie sind der Gegenstand der nächsten beiden Unterkapitel.

B.2 Klassische Effekte

Abb.44 zeigt die Entwicklung des Energieverlustspektrums einer MgO-Schicht mit ausgeschiedenen Na-Teilchen (Implantationsdaten und Anlaßtemperaturen, s. Tab.2, Kap.5) mit zunehmendem Wellenvektor q . Im Spektrum für $q = 0$ sind verschiedene Anregungen zu sehen: i) Im Bereich 1.5 eV bis 3.0 eV liegen die Na-Kugeloberflächenplasmonen. Sie werden im Kap.4. B. 3.2 behandelt. ii) Bei 7.7 eV liegt die Bandkante mit dem Γ -Exciton. Mit zunehmendem q wandert die Bandkante zu höheren Energien, da es sich um eine direkte Lücke am Γ -Punkt handelt (s. Kap.4. B. 1.1). iii) Bei der Energie $E \sim 6$ eV findet man die Na-Volumenplasmonanregung. Daß es sich bei dieser Anregung tatsächlich um die Na-Volumenplasmaschwingung handelt, wird durch folgende Beobachtungen bewiesen: i) Beim Anlassen der Probe kann man beobachten, wie mit zunehmender Temperatur die genannte Anregung bei 6 eV an Intensität gewinnt. Das Auftreten dieser Anregung erfolgt etwa bei derselben Temperatur, bei der die Ausbildung eines zusätzlichen Maximums im elastischen Spektrum stattfindet, welches als der Na [110]-Bragg-Reflex gedeutet werden kann (s.u.). Die Anregung bei 6 eV ist also korreliert mit der Ausscheidung von Na in der Probe. ii) Diese Beobachtung läßt sich bei allen Alkalimetallausscheidungen machen. Bei K-Ausscheidungen findet man diese Anregung allerdings bei ca. 4 eV, bei Rb-Ausscheidungen bei etwa 3.5 eV. Diese Anregung ist somit spezifisch für das implantierte Element. iii) Die Energien der beobachteten Anregungen für MgO-Na, -K und -Rb Proben stimmen nahezu mit den Plasmonenergien der Na-, K- und Rb-Volumenproben überein. iv) Die Anregungen zeigen eine Dispersion im q -Raum, ähnlich der Dispersion im Volumen. v) Für $0.2 \text{ \AA}^{-1} < q < q_c$ zeigen diese Anregungen einen Intensitätsabfall proportional q^{-2} (Im Bereich kleinerer Impulsüberträge treten im Intensitätsverlauf charakteristische Abweichungen auf, die im Kap. 4. B. 3.2 behandelt werden).

Natrium

In Abb.45 ist die Dispersion des Na-Volumenplasmons gegen das Quadrat des Wellenvektors q aufgetragen (s. auch Tab.10, Kap.5). Die vollen Kreise entstammen der Auswertung der Abb.44, die offenen Kreise geben die Dispersion im Volumen wieder.

Für $q \leq 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ besitzt die Dispersionskurve der Na-Teilchen zwei Zweige. Wie in Abb.44 zu erkennen ist, hat das Na-Volumenplasmon bei kleinen q eine Doppelstruktur. Das Maximum mit kleinerer Energie verliert relativ zum Maximum mit größerer Energie mit zunehmendem q rasch an Intensität und ist bei $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ nicht mehr nachweisbar. Auf der Grundlage des Kap. 4. B. 3.2 (s.u.) kann dieser Effekt gedeutet werden: Die Probe besitzt eine bimodale Größenverteilung von Na-Ausscheidungen. Neben Na-Ausscheidungen von ungefähr 50 \AA im Durchmesser gibt es in dieser Probe noch einen kleinen Anteil wesentlich größerer Ausscheidungen.

Ähnlich wie bei Edelgasblasen in Festkörpern generiert die jedes Teilchen umgebende Matrix eine der Krümmung entsprechende Oberflächenspannung. Nimmt man in einfachster Näherung die Kugelgestalt für die Na-Teilchen an, so läßt sich der Druck in einem Teilchen mit Radius r berechnen: $p > (2\gamma/r)$. Hierbei ist γ die freie Oberflächenenergie. Wegen der bei Clustern sehr kleinen Teilchenradien ist der allein durch die Oberflächenspannung generierte Druck sehr hoch, nämlich im Bereich von einigen kbar. Das '>'-Zeichen gibt an, daß der Druck, unter dem die Ausscheidungen stehen können, durchaus das Zwei- bis Dreifache des Wertes $(2\gamma/r)$ betragen kann. Dieser Wert gibt nur den thermischen Gleichgewichtsdruck an; eine Ausscheidung stellt jedoch einen metastabilen Zustand dar, und die Ausscheidungen können sich somit auch im Überdruckzustand befinden, wie dies auch bei Edelgasblasen in Metallen der Fall ist (vom Felde et al. 1984). Der Druck bewirkt eine Kompression des Teilchens: Die Auswertung der elastischen Spektren ergibt, daß die Gitterkonstante der Na-Ausscheidungen im Mittel um 4% verkürzt ist.

Abb.46 zeigt das elastische Spektrum der MgO-Na Probe im Bereich $0.3 \text{ \AA}^{-1} < q < 3.6 \text{ \AA}^{-1}$ für verschiedene Temperaturen. Die unterste Kurve stellt die MgO Probe vor der Implantation dar. Sie zeigt bei 2.58 \AA^{-1} und bei 2.98 \AA^{-1} die MgO [111] und MgO [200] Reflexe des flächenzentriert-kubischen Gitters, sowie bei 1.29 \AA^{-1} (halber Wert des Vektors G_{111}) ein Strukturmaximum auf Grund von Versetzungen, die die Stapelordnung ABABAB des fcc-Gitters stören. Nach der Implantation und der Temperung (Kurve 30°C) erhält man ein Spektrum, das deutlich eine Erhöhung der Defektintensität erkennen läßt. Bei $q = 2.16 \text{ \AA}^{-1}$ gibt es ein zusätzliches Maximum mit folgenden Eigenschaften: i) Dieses Maximum hat verschiedene q -Werte je nach dem welche Alkali-Ionen implantiert wurden. ii) Dieses Maximum verschiebt sich nach kleineren q , wenn die Temperung der Probe mit höherer Temperatur fortgesetzt wird. iii) Die Erwärmung der MgO-Na Probe während der Messung bringt dieses Maximums bei etwa 125°C , d.h. etwa 25°C oberhalb des Schmelzpunktes von Na zum Verschwinden. Dieser Vorgang ist reversibel. Die beobachtete Schmelzpunkterhöhung ist konsistent mit dem in den Na-Teilchen erwarteten Druck. Aus diesen drei Gegebenheiten kann sicher geschlossen werden, daß die in den elastischen Spektren beobachteten, zusätzlichen Maxima den Alkalimetall-Bragg-Reflexen zuzuordnen sind. Für das Elektronen stark streuende Rb wurde auch eine Anzahl höherer Reflexe wie Rb [220], Rb [310] oder Rb [400] nachgewiesen.

Mit der Gitterverkürzung erhöht sich die Dichte um ca.12% und die Plasmafrequenz steigt wegen $\omega_p \sim \sqrt{n}$ um ca. 6% an. Man erhält dann für $q = 0$ die Plasmonenergie 6.1 eV, anstelle von 5.75 eV, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Zweig der Dispersionskurve der Na-Ausscheidungen, der bei 5.75 eV für $q = 0$ beginnt, repräsentiert die Plasmaschwingungen in den größeren Ausscheidungen, die wegen ihrer Größe nicht unter einem vergleichbaren Druck stehen und deren Dichte deshalb mehr der des Volumens ähnelt. Dies wird auch durch die Dispersion des unteren Zweiges nahegelegt, die sich annähernd mit der im Volumen gemessenen deckt. Allerdings konnte keine zugehörige Intensität in den elastischen Spektren gefunden werden. Es ist möglich, daß es sich um große Ausscheidungen an den Korngrenzen der MgO-Schicht handelt, die keine saubere Kristallstruktur ausbilden. Auch bei Edelgasblasen in Metallen konnte festgestellt werden, daß lokale "Schwachstellen" wie Korngrenzen Einfangzentren für die implantierten Fremdatome darstellen, an denen die Blasen besonders leicht wachsen und große Radien

erreichen können. Die bimodale Größenverteilung zeigt, daß in dieser MgO Probe die Defektdichte eine kritische Größe erreicht. Da es sich bei dieser Probe um die einzige mit Na-Ausscheidungen handelt, und gerade der Vergleich der Ergebnisse für verschiedene Alkalimetall-Ausscheidungen aufschlußreich ist, soll hier nicht auf die Ergebnisse dieser Messungen verzichtet werden, auch wenn sie auf Grund des hohen Störgrades weniger zuverlässig sind als die bei den MgO-K und MgO-Rb Proben gewonnenen. Die K- und Rb-Ausscheidungen wurden in später hergestellten MgO-Schichten erzeugt, die eine wesentlich geringere Defektdichte besaßen.

Aus Abb.45 erkennt man, daß die Dispersion von Volumenplasmonen in kleinen Teilchen sehr ähnlich der im ausgedehnten Kristall verläuft. Es hat den Anschein, als ob der bei 6.1 eV beginnende Dispersionszweig sich der Volumendispersionskurve nähert. Ein Elektronengas größerer Dichte als der vom Na (wegen der Kompression ist $r_s \sim 3.77$) müßte eine geringfügig stärkere Dispersion zeigen ($\alpha = 0.33$). Der Abstand beider Kurven für Cluster- und Volumenproben müßte mit zunehmendem q gleich bleiben, bzw. geringfügig zunehmen. Der Abstand beider Kurven ist tatsächlich bis $q \geq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ einigermaßen konstant. Verlängert man die Dispersionskurve für Clusterproben zu kleinen q , so erhält man den Wert 5.85 eV für $q = 0$. In dieser Betrachtung könnte man vermuten, der Druck generiere nur eine Verschiebung des Plasmons um 0.09 eV, während auf Grund der endlichen Größe der Cluster für kleine q eine Blauverschiebung von ca. 0.25 eV erfolgt. Ein solche Blauverschiebung wird in der Theorie von Ekardt vorausgesagt (s. Kap.4. B.3.3). Diese Interpretation ist aber inkonsistent mit der beobachteten Gitterverkürzung, die in diesem Falle nur etwa 1% betragen dürfte.

Kalium

Abb.47 zeigt die Plasmondispersion dreier MgO-Proben mit verschiedenen großen K-Ausscheidungen (s. auch Tab.11, Kap.5). Die offenen Kreise geben die Plasmonendispersion im Volumen wieder. Die vollen Kreise stellen die Ergebnisse an einer MgO-Schicht dar, die 40 Minuten bei 800°C getempert wurde und die K-Ausscheidungen etwa in der Größe der oben behandelten Na-Ausscheidungen enthält.

Wieder ist zu erkennen, daß die Plasmonenergie erhöht ist. Die Erhöhung der Plasmonenergie ist nicht so groß, wie auf Grund des aus den zugehörigen elastischen Spektren bestimmbar Druckes zu erwarten ist. Der Fehler, mit dem der mittlere Druck aus der Verschiebung der K [110] Reflexes bestimmt werden kann, ist sehr groß, so daß die Abweichung der Plasmonenergie vom Erwartungswert nicht signifikant ist. Bei zwei weiteren Proben, die bei geringerer Temperatur getempert wurden, ergeben sich abermals erhöhte Plasmonenergien (Rechtecke, Dreiecke), die jetzt aber signifikant kleiner sind als die erwarteten Werte. Der Grund hierfür ist unklar. Er ist nicht notwendigerweise ein größenabhängiger Quanteneffekt, der bei kleinen q zu einer Rotverschiebung führt, sondern kann beispielsweise darin zu suchen sein, daß bei der Kompression des Alkalimetalls die unbesetzten d-Bänder mit den s-Zuständen am Fermi-niveau zunehmend hybridisieren und damit die Plasmonenergie modifizieren (Tups 1982, Takamura und Syassen 1983, 1983, Syassen und Takamura 1985, bes. Fig.3). Ein weiterer Grund ist, daß bei kleinen Teilchen

die Elektronendichte über den eigentlichen Teilchenradius hinausragt, und damit die mittlere Elektronendichte im Volumen des Teilchens geringer ist. Dieser Effekt nimmt mit abnehmendem Teilchenradius zu.

Wie bei den Na-Ausscheidungen, hat es auch im Fall der K-Ausscheidungen den Anschein, als ob die Dispersionskurve des K-Plasmons in den kleinen Teilchen für große q sich der Dispersionskurve des Volumens näherte. Da bei den größten Ausscheidungen die Dispersion am zuverlässigsten bestimmt werden kann, kommt der Kurve (800°C) das größte Gewicht zu, während die Daten der Kurven (700°C) und (650°C) bereits erhebliche Streuung zeigen. Dies liegt daran, daß mit abnehmender Ausscheidungsgröße das Volumenplasmon keine ausgeprägte lorentzähnliche Glockenkurve mehr ist, sondern nur noch eine kleine Struktur auf hohem Untergrund. Deshalb wurden Daten für noch kleinere Ausscheidung in Abb.47 nicht mehr eingetragen. Generell ist festzustellen, da es sich hier um Proben mit wenigen Prozent Fremdatomen handelt, alle beobachtbaren Effekte sehr klein sind. Die dadurch begründete schlechte Statistik setzt der Auswertegenauigkeit Grenzen, bzw. erlaubt die quantitative Auswertung oft nur bis zu mittleren $q \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1} - 0.6 \text{ \AA}^{-1}$.

Rubidium

Die Abb.48 zeigt die Dispersion des Rb-Volumenplasmons in kleinen Ausscheidungen und in Volumenproben (s. auch Tab.12, Kap.5) Die Situation ähnelt sehr der im Falle der K-Ausscheidungen. Die Plasmonenergien sind für kleine Ausscheidungen zu höherern Energien verschoben, aber die Verschiebungen sind geringer als dies von den Drücken in den Ausscheidungen zu erwarten ist. Die Dispersion ist sehr ähnlich der im Volumen. Sie ist in beiden Fällen praktisch Null.

Zusammenfassung

Auch wenn die Bestimmung der Größe der Teilchen (s. Kap.4. B.3.1 und 3.2) sehr ungenau ist, so läßt sich feststellen, daß bis hin zu einer Teilchengröße von wenigen 10 \AA Durchmesser

- i) Volumenplasmonanregungen beobachtbar sind, die abgesehen von einer druckinduzierten Blauverschiebung (weitere Beiträge zu einer Blauverschiebung sind hier möglich)
- ii) sehr ähnliche Dispersionen zeigen wie in Volumenproben. Von daher läßt sich ableiten, daß ab einer Zahl von 10^2 bis 10^3 clusternder Alkaliatome bereits metallische Eigenschaften erreicht werden. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend. Beispielsweise ist bekannt, daß ein anderes Vielteilchensystem, nämlich das eines schweren Atomkerns ($\sim 10^2$ Nukleonen), kollektive Anregungen zeigen kann.

B.3 Größenabhängige Quanteneffekte

B.3.1 Die Plasmonhalbwertsbreite

Die Abb.n 49, 50 und 51 zeigen den Vergleich der Dispersion der Halbwertsbreite der Plasmonanregung in Cluster- und in Volumenproben. Wegen der geringen Intensitäten der Plasmonen der Cluster war eine zuverlässige Bestimmung der Fehlerbalken bzgl. der Halbwertsbreite nicht durchführbar (eine realistische Größe für den Fehler ist ± 0.05 eV für kleine und ± 0.10 eV für große q).

Natrium

In Abb.49 ist die Halbwertsbreite gegen das Quadrat des Wellenvektors q aufgetragen (s. auch Tab.13, Kap.5). Die offenen Kreise zeigen die Dispersion, gemessen an einer Na-Volumenprobe, die geschlossenen Kreise geben die Dispersion, gemessen an kleinen Na-Clustern, wieder.

Die Messungen an der Volumenprobe sind vergleichsweise präzise; die Auswertung der Messungen an der Na-Clusterprobe ist ungleich schwieriger, da die Probe nur wenige Prozent des Alkalimetalls enthält und der Plasmonpeak (verglichen mit der Volumenprobe) nur schwach ausgeprägt ist. Zudem hat das Na-Plasmon eine Doppelstruktur, so daß die Halbwertsbreite erst korrigiert werden muß, um die Halbwertsbreite des 6.1 eV-Plasmons wiederzugeben. Beide Umstände bedingen große Fehlerbalken. Der Vergleich der Ergebnisse beider Messungen zeigt, daß der Wert für $\Delta E_{1/2}(q=0)$ für Cluster mit 0.58 eV wesentlich größer ist als im Fall des Volumens (0.275 eV). Diese Verbreiterung wurde mit EELS an Volumenplasmonen in Al-Teilchen von Batson (Batson 1980, 1982 a, b, 1985) und in zahlreichen optischen Experimenten bzgl. der Mie-Resonanz beobachtet. Die Verbreiterung ist ein Effekt der durch die Oberfläche induzierten Elektronenstreuung (s.Kap.2.C.4). Nimmt man $A = 1$ an, so ergibt sich aus der gemessenen Verbreiterung $\Gamma_{el-w} = 0.3$ eV gemäß

$$\Gamma_{el-w} = v_F / r \quad \text{bzw.} \quad r = v_F / \Gamma_{el-w} \quad (\Gamma \text{ in } s^{-1})$$

für den mittleren Radius, bzw. den Durchmesser der Teilchen $r = 20 \text{ \AA}$, bzw. $\Phi = 40 \text{ \AA}$. Trotz der nur sehr ungenau durchführbaren Bestimmung der Halbwertsbreite bietet dieser Effekt die Möglichkeit, den mittleren Teilchendurchmesser größenordnungsmäßig zu bestimmen; es sind weniger die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Halbwertsbreite, als die Unkenntnis des Koeffizienten A , die eine exakte Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers verhindert. Da der Koeffizient außerdem durch die Matrix beeinflusst sein kann, liefert dieser Effekt immer nur größenordnungsmäßige, qualitative Aussagen. So läßt sich mit diesem Effekt feststellen, ob der mittlere Teilchendurchmesser in einer Probe größer ist als in einer anderen.

Der Verlauf der Halbwertsbreite mit q für Cluster ist sehr ähnlich dem für das Volumen. Für große $q \leq q_c$ scheinen die Kurven sich zu nähern, aber auf Grund der erwähnten Fehlerquellen ist dieser Trend nicht sicher belegbar.

Kalium

Abb.50 zeigt in einer Auftragung der Halbwertsbreite gegen das Quadrat des Wellenvektors q die Dispersion der Halbwertsbreiten an einer Volumenprobe (offene Kreise) und an zwei MgO-K Proben, die bei 700°C (Rechtecke) und bei 800°C (volle Kreise) 40 Minuten lang getempert wurden (s. auch Tab.14, Kap.5). Im Gegensatz zu der sehr präzisen Volumenmessung sind die Daten, die an den K-Clustern bestimmt wurden, naturgemäß (wie bei den Na-Clustern) mit einer größeren Streuung behaftet.

Tempert man die MgO-K Probe bei 900°C, so verläßt das K die Probe. Die bei 800°C getemperte Probe (volle Kreise) stellt somit eine Probe dar, bei der bereits die Auscheidungen eine maximale Größe erreicht haben (die gleiche Aussage gilt auch für die MgO-Na Probe). Neue Daten gewinnt man also nur, wenn man zu geringeren Temperaturen bei der Temperung übergeht. Es wurden Proben bei 600°C, 650°C und 700°C getempert. Verringert man die Temperatur so darf man kleinere Auscheidungen erwarten. Die Plasmonanregung an kleineren Auscheidungen besitzen eine geringere Intensität (d.h. eine schlechtere Statistik) auf einem höheren Untergrund. Bereits bei der Probe, die bei 700°C getempert wurde, ist die Plasmonanregung keine lorentzähnliche Anregung mehr, sondern nur ein relatives Strukturmaximum auf einem hohen Untergrund. Die Halbwertsbreite eines solchen Maximums ist nicht mehr wohldefiniert. Die Daten bei 700°C sind in Abb.50 noch gezeigt, die Daten der 650°C Probe wurden aus diesen Gründen weggelassen. An der 600°C Probe konnte überhaupt kein Volumenplasmon beobachtet werden. Auch wenn die Daten der 700°C mit Vorsicht zu betrachten sind, kann man folgendes feststellen. i) Beide Proben zeigen eine deutliche Verbreiterung der Halbwertsbreite für $q = 0$ von ca. 0.35 eV bzw. 0.4 eV (Dies weist auf Teilchendurchmesser (für $A=1$) der Größe 30 Å hin). ii) Die Halbwertsbreiten, gemessen an der 700°C-Probe, sind stets größer als die an der 800°C-Probe gemessenen. Obwohl aus den Daten der 700°C-Kurve keine quantitativen Aussagen abgeleitet werden können, ist dies ein experimenteller Nachweis, daß in der 700°C Probe der mittlere Teilchendurchmesser kleiner ist. iii) Für große q scheinen sich auch die Kurven für Volumen- und Clusterproben zu nähern. Für mittlere q ist die Parallelität der Kurven, wie sie bei Na-Clustern beobachtet wurden, fraglich.

Rubidium

Abb.51 zeigt die Dispersion der Halbwertsbreite in einer Auftragung gegen die Potenz 1.5 des Wellenvektors an einer Rb-Volumenprobe (offene Kreise) sowie an zwei MgO-Rb Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden (volle Dreiecke und Rechtecke). Ebenfalls gezeigt ist die Dispersion an einer dritten MgO-Probe (volle Kreise), die mit ein höheren Dosis implantiert wurde. Folgende Feststellungen können getroffen werden: i) Wie bereits bei den Na- und K-Clustern beobachtet wurde, kommt es zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite für $q = 0$, infolge der endlichen Ausdehnung der

Teilchen. Die Größenabhängigkeit dieses Effektes ist bei diesen Proben ausgeprägter. Die bei 700°C getemperte Probe zeigt den doppelten Effekt im Vergleich zu der bei 800°C getemperten Probe. ii) Man kann beobachten, daß eine stärker implantierte Probe nach der Temperung bei einer Temperatur von 750°C etwa gleich große Auscheidungen liefert, wie eine weniger stark implantierte Probe nach der Temperung bei der höheren Temperatur von 800°C. iii) Die Dispersionskurven, gemessen im Volumen und an Rb-Clustern, sind in dem ausgewerteten q -Bereich parallel.

Zusammenfassung

Die sog. Elektron-Wand-Streuung kann an Alkali-Clustern als größenabhängiger Effekt nachgewiesen werden. Es handelt sich um die erste q -abhängige Untersuchung dieses Effektes. Die im Volumen und an Clustern bestimmten Dispersionskurven der Halbwertsbreite scheinen für kleine q parallel zu sein und nähern sich bei größeren q . Diese Beobachtung ist in Einklang mit den Ergebnissen des Kap.4.B.3.2: Die Volumenplasmonen werden hauptsächlich durch den Zerfall in Oberflächenplasmonanregungen gedämpft. Da die dielektrische Funktion der Wirtsmatrix in der Energielücke strukturlos ist, hat sie keinen Einfluß auf die q -Abhängigkeit dieses Effektes. Die Verbreiterung der Plasmonen ist noch kein Beweis für die Existenz klassisch nicht erlaubter Teilchen-Loch-Anregungen. Die Unkenntnis des Koeffizienten A und des Einflusses der MgO-Matrix verhindern eine direkte Zuordnung des mittleren Teilchendurchmessers zur Größe der Verbreiterung Γ_{el-w} .

B 3.2 Anregungswahrscheinlichkeiten

Abb.44 zeigt für verschiedene Impulsüberträge das Spektrum der MgO-Na Probe. Auffällig ist der Intensitätsverlauf des Volumenplasmons mit zunehmendem q . Die Intensität der Volumenplasmonanregung zeigt im Volumen einen Abfall proportional q^{-2} . Die Abb.44 zeigt, daß für kleine q die Intensität der Volumenplasmonanregung noch sehr gering ist, um dann mit zunehmendem q anzuwachsen und für $q \geq 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ wieder abzufallen. Dabei ist zu beachten, daß die verschiedenen Spektren in der Abb.44 auf die Höhe der Bandkante normiert sind. Die Höhe der Bandkante fällt in etwa proportional q^{-2} ab. Die Plasmonintensität wächst daher mit zunehmendem q absolut nicht, sondern es ergibt sich der in Abb.52 gezeigte Verlauf. In Abb.52 ist in einer doppelt-logarithmischen Auftragung die Intensität des Na- Volumenplasmons gegen das Produkt qr (r wurde zu 25 \AA gewählt) aufgetragen. Dazu wurden die Spektren der Abb.44 auf die Intensität des MgO-Volumenplasmons bei 22.45 eV und $q = 0$ normiert. Die Daten wurden zusätzlich mit dem sog. Entfaltungswert (das Meßspektrum ist eine Faltung des "wahren" Spektrums mit der Spektrometerfunktion) für die endliche q -Auflösung des Spektrometers korrigiert. Diese Korrekturwerte wurden in einem hinreichend feinen E - q -Raster mit einem Computerprogramm errechnet (s. Kap.8.C). Die durchbrochene Gerade in Abb.52 gibt den das Volumen kennzeichnenden q^{-2} Abfall wieder.

Die Daten zeigen, daß zu kleinen q hin die Intensität der Volumenplasmonanregungen nicht mehr ansteigt, sondern einen Sättigungswert anstrebt. Für mittlere q folgen die Daten

einem q^{-2} Gesetz, für große q ergeben sich Abweichungen von diesem Gesetz, die allerdings bereits im Volumen beobachtbar sind. In der Nähe $q \sim q_c$ zerfallen die Plasmonen durch Interbandübergänge, und infolgedessen tritt bereits für $q \leq q_c$ eine stärkere Abnahme der Intensität der Volumenplasmonanregungen auf. Die vertikalen Fehlerbalken spiegeln die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Intensität der Volumenplasmonanregungen wieder, die horizontalen Fehlerbalken geben die q -Auflösung des Spektrometers wieder. Man erkennt, daß insbesondere für kleine q die endliche Impulsauflösung eine präzisere Bestimmung des Intensitätsverhaltens erschwert. Die MgO-Na Messungen wurden mit einer Impulsauflösung von 100 m\AA^{-1} durchgeführt. Später hergestellte Proben, die mit K bzw. Rb implantiert waren, und die nicht nur eine geringere Defektdichte aufwiesen, sondern auch besser ablösbar und damit großflächiger waren, konnten mit einem höher auflösenden File ($\Delta q = 40 \text{ m\AA}^{-1}$) gemessen werden. Abb.53 zeigt als Beispiel den an einer Rb-Probe (MgO 18 GLN) bestimmten Intensitätsverlauf. Dieses Charakteristikum im Verhalten der Intensität mit q konnte an allen Cluster-Proben, die eine Plasmonanregung zeigten, reproduziert werden.

Abb.54 b zeigt den von Kohl (Kohl 1985, s. Kap.2.C.3) theoretisch errechneten Verlauf der Intensität (identisch mit den Ergebnissen von Fujimoto und Komaki 1968, Kohl private Mitteilung) der Volumenplasmonanregung. Das Auftreten der Sättigung bei einem bestimmten q skaliert mit $1/r$. Die Anpassung der theoretischen an eine experimentell bestimmte Kurve ergibt folglich die Möglichkeit, den Teilchenradius zu bestimmen. Der Grund für die Unterdrückung der Volumenplasmonanregung in kleinen Teilchen für kleine q (bzw. kleine r), gezeigt in Abb.54 c, ist der Zerfall des Plasmons in Teilchen-Loch-Anregungen und in Oberflächenplasmonanregungen, der durch die Existenz der Oberfläche ermöglicht wird (s. Kap.2.C.5). Die durchgezogenen Kurven in Abb.52 und 53 zeigen den theoretischen Verlauf der Intensität mit q . Der Radius $r = 25 \text{ \AA}$ bzw. $r = 40 \text{ \AA}$ wurde so gewählt, daß sich die beste Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Kurven ergab. Der Vergleich zeigt, daß die experimentell bestimmten Datenpunkte nicht gut mit der theoretischen Kurve zur Deckung zu bringen sind. Der experimentell bestimmte Intensitätsverlauf scheint auf kürzerem Abstand auf der q -Achse vom Sättigungsbereich in den q^{-2} -Bereich überzuwechseln. Die Bestimmung des mittleren Teilchenradius mit dieser Methode ist daher nur mit großem Fehler möglich. Es handelt sich bei diesen Daten um den ersten experimentellen Nachweis dieses von Kohl (Kohl 1985) und Fujimoto und Komaki (Fujimoto 1968) vorausberechneten, größenabhängigen Quanteneffektes.

Die Unterdrückung der Volumenplasmonanregung bei kleinen q und kleinen r führt zu einer sehr charakteristischen Erscheinung in den Cluster-Spektren, die an dem Beispiel einer MgO-Rb Probe in Abb.55 gezeigt ist. Die Spektren in Abb.55 zeigen im Energiebereich 0.4 eV bis 4.4 eV die Anregungen verschiedenster Oberflächenplasmonmoden (s.u.) und bei 3.4 eV das Rb- Volumenplasmon. Das Maximum der sich überlagernden Oberflächenplasmonmoden zeigt wie das Oberflächenplasmon einer planaren Volumenprobe einen Abfall proportional q^{-3} (s. Kap.4.B.3.3). Dies bedeutet, daß für sehr kleine q das Schwergewicht der Oszillatorstärke in den Oberflächenplasmonmoden liegt, während das Volumenplasmon nur schwach angeregt wird. Mit zunehmendem q kehrt sich die Verteilung der Intensitäten vollständig um.

Das besondere Intensitätsverhalten der Volumenplasmonintensität mit dem Wellenvektor q ist noch kein Beweis (s. auch die Schlußbemerkung zum Unterkapitel B.3.1) für die Existenz von klassisch nicht erlaubten Teilchen-Loch-Anregungen. Überzeugend ist nur der direkte Nachweis von Anregungen in klassisch verbotenen Energiezonen, der im nächsten Unterkapitel erfolgt.

B.3.3 Oberflächenplasmonen und Teilchen-Loch-Anregungen

Bisher wurden die Maxima die beispielsweise in der Abb.44 im Energiebereich zwischen 1.0 eV und 2.5 eV auftauchen, nicht behandelt. Es wird im folgenden gezeigt, daß diese Maxima die erwarteten Oberflächenplasmonmoden sind. Folgende Beobachtung führen zu diesem Schluß: i) Bei allen Proben die Auscheidungen enthalten findet man Anregungen im Energiebereich 1.0 eV bis 3.0 eV, nichtimplantierte Proben zeigen lediglich bei 2.1 eV die Anregungen von V-Zentren, die bei etwa bei einer Anlaßtemperatur von 500°C ausheilen. ii) Die Energielage dieser Anregungen, die sich nach der Formel (78, s. Kap.2.C.2) berechnen lassen, sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Energielagen. iii) Das Intensitätsverhalten dieser Anregungen als Funktion von q entspricht dem theoretisch vorausgesagten. In Abb.54a ist in einer doppelt-logarithmischen Auftragung das Intensitätsverhalten der verschiedenen Oberflächenplasmonmoden in Abhängigkeit vom Wellenvektor q aufgetragen. Ihre Intensität nimmt mit der Periodizität bestimmter Besselfunktionen (Gl. 81, Kap.2.C.2) ab. Wenn man die durch die Besselfunktionen (s. Kap.2.C.3) bedingten Oszillationen herausmittelt nimmt die Intensität für jede Mode schneller als mit q^{-4} ab. In der Aufaddition aller Moden entspricht das Intensitätsverhalten als Funktion von q dem q^{-3} Abfall eines Oberflächenplasmons einer planaren Volumenprobe. Dies ist in Abb.56 für eine Rb-Probe gezeigt.

Natrium

In Abb.44 erkennt man im Energiebereich zwischen 1.0 eV und 3.0 eV mehrere Anregungen. Diese Probe besitzt eine bimodale Clustergrößenverteilung. Bei kleinen Clustern ist die Anregungswahrscheinlichkeit für die Dipolmode am größten. Für größere Cluster werden höhere Moden wichtig; bei großen Clustern dominiert die $l = \infty$ Mode. Man erwartet daher in dieser Probe dominant die Anregung der $l = 1$ Dipolmode an der Oberfläche der kleinen Cluster und die Anregung der $l = \infty$ Mode auf Grund der Existenz von großen Clustern in der Probe. Die klassisch errechenbaren Energien der $l = 1$ Mode (für $\omega_p = 6.1$ eV) und der $l = \infty$ Mode (für $\omega_p = 5.75$ eV) sind in Abb.44 eingezeichnet. Der Vergleich ergibt, daß das niederenergetische Maximum eine etwas geringere Energie hat als der theoretische Wert der Dipolmode und daß die Intensität bei höherer Energie eine etwas höhere Energie als die $l = \infty$ Mode hat.

In Anbetracht der zu erwartenden Teilchen-Loch-Anregungen ist es nun sehr interessant, Abweichungen von den klassischen Oberflächenplasmonenergien, d.h. Intensitäten außerhalb des klassischen Energiebereichs für Oberflächenplasmonen genauer zu untersuchen.

Da die Matrix entweder eine Blau- oder Rotverschiebung der Plasmafrequenzen bewirken kann, ist trotz der gefundenen, allerdings sehr kleinen Abweichungen die Interpretation dieser Strukturen als Oberflächenplasmonmoden durchaus berechtigt. Erst die vergleichende Untersuchung ein und derselben Probe nach verschiedenen Temperaturbehandlungen (d.h. mit verschiedenen mittleren Teilchendurchmessern) kann Aufschluß darüber geben, in welchem Maße klassisch nicht erlaubte Teilchen-Loch-Anregungen die Cluster-Spektren modifizieren. Eine solche Untersuchung wurde an Rb- und K-Clustern durchgeführt.

Rubidium

Die Abb.57 zeigt die Spektren an der Probe MgO 18 GLN. Die hohe Implantationsdosis und die Temperung bei 750°C haben in dieser Probe große Auscheidungen erzeugt: Bei 1.3 eV sieht man ein starkes Maximum, daß eine Mischung vieler Oberflächenplasmonmoden von $l = 1$ bis $l = \infty$ darstellt. Dies zeigt sich an der Asymmetrie dieses Maximums, die mit q zunimmt. Die Spitze dieses Maximums liegt bereits für $q = 0$ energetisch höher als die Energie der Dipolmode. Sie wandert mit zunehmenden q in Richtung der Energie der Quadrupolmode. In diesen Spektren gibt es keinen Hinweis auf Teilchen-Loch-Anregungen.

Abb.58 zeigt die Spektren der Probe MgO 28 Rb-C (niedrige Implantationsdosis, Anlaßtemperatur 800°C). Hier zeigt sich bereits ein anderes Verhalten. Die Teilchen sind offensichtlich kleiner, bei kleinen q dominiert die Dipolmode. Der Schwerpunkt dieser Intensität wird mit zunehmendem q zu höheren Energien verschoben. Zusätzlich gibt es energetisch oberhalb der Energie der $l = \infty$ Mode Intensitäten, die noch bis zu mittleren q erkennbar sind. Die Frage ist nun, ob diese Intensitäten mit den klassisch nicht erlaubten Teilchen-Loch-Anregungen zusammenhängen. Dazu wurde dieselbe Probe nach der Temperung bei 700°C und bei 600°C untersucht.

Abb.59 zeigt die Spektren der Probe MgO 28 Rb-I, getempert bei 700°C. Die Volumenplasmonintensität ist im Vergleich zu der 800°C-Probe kleiner. Wieder gibt es eine dominante Dipolmode bei kleinen q , und der Schwerpunkt der Oberflächenplasmonanregungen verlagert sich mit zunehmendem q zu höheren Energien. Oberhalb der Energie der $l = \infty$ Mode erkennt man zusätzliche Intensitäten, die im Vergleich zu der 800°C nun ausgeprägter sind.

Abb.60 zeigt die Spektren der Probe MgO 28 Rb-H, getempert bei 600°C. Das Volumenplasmon ist kaum ausgeprägt (ob sich in dieser Probe absolut gesehen weniger Alkali-Ionen ausgeschieden haben als in der 700°C Probe kann wegen der unterschiedlichen Untergrundintensität nicht beantwortet werden). Die 600°C-Probe läßt wieder eine ausgeprägte Dipolmode bei kleinen q erkennen, während zu größeren q hin höherer Moden an Gewicht gewinnen. Zusätzliche Intensitäten im Energiebereich zwischen den Oberflächenplasmonmoden und der Volumenplasmonanregung tauchen im Vergleich zu der 700°C-Probe erst bei größeren q auf.

Die Abb.n 61 und 62 zeigen für $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ und $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ nochmals einen direkten Vergleich der Spektren an der Probe MgO 28 Rb, die nach der Temperung bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde. Die kleinen, vertikalen Striche markieren den Bereich der Oberflächenplasmonmoden von $l = 1$ bis $l = \infty$. Man erkennt deutlich, daß man mit abnehmender Anlaßtemperatur kleinere Auscheidungen erhält. Während die Oberflächenplasmonmoden in diesen Spektren etwa ähnliche Intensitäten haben, wird das Volumenplasmon mit abnehmender Auscheidungsgröße relativ immer weniger angeregt. Für $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ist kein klares Anzeichen für die Existenz von klassisch verbotenen Anregungen zu beobachten. Für $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ kann man beobachten, daß im Energiebereich zwischen den Oberflächenplasmonmoden und der Volumenplasmonanregung Intensität vorhanden ist. Bei 1.3 eV steigt die Intensität auf Grund der Anregung der Dipolmode an, fällt aber oberhalb der $l = \infty$ Mode nicht wieder ab. Dies ist bei der Probe MgO 18 GLN bei $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ (und selbst bei $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$, nicht gezeigt) nicht der Fall. Die Beobachtungen an den Rb-Clustern sind aber noch zu vage, um Aussagen über den Charakter dieser klassisch nicht erlaubten Anregungen zu machen. In nochmals verbesserten MgO-Schichten wurde schließlich K implantiert, um die beschriebenen Effekte besser herauszuarbeiten.

Kalium

Die Abb. 63, 64 und 65 zeigen die Spektren der MgO 29 K-Probe nach der Temperungen bei verschiedenen Temperaturen: 800°C, 700°C und 650°C.

Abb. 63 zeigt für $q = 0.06 \text{ \AA}^{-1} - 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ die Spektren der bei 800°C getemperten Probe. Die Spektren und ihre Entwicklung sind sehr ähnlich den an Rb-Clustern aufgenommenen Spektren. Für kleine q gibt es eine starke Dipolmode und Quadrupolmode, für größere q verlagert sich das spektrale Gewicht zu höheren Moden. Man erkennt deutlich zusätzliche Intensitäten oberhalb der Energie der $l = \infty$ Mode.

Abb. 64 zeigt für dieselben q -Werte wie in Abb. 63 die Spektren der bei 700°C getemperten Probe. Neben den Oberflächenplasmonmoden sind nun deutlich Anregungen im Energiebereich zwischen den Oberflächenplasmonmoden und der Volumenplasmonanregung erkennbar. Diese zusätzlichen Anregungen besitzen eine geringe, positive Dispersion und werden mit zunehmendem q auf der Energieachse breiter. Interessant ist zu vermerken, daß das relative Gewicht dieser Anregungen im Vergleich zu dem Gewicht der Oberflächenplasmonmoden mit zunehmendem q stark anwächst. Abb. 65 zeigt für dieselben q -Werte wie in den Abb. 63 und 64 die Spektren der bei 650°C getemperten Probe. Auch hier sind zusätzliche Anregungen im Energiebereich 2.0 eV bis 3.0 eV sichtbar, die nun relativ ein noch stärkeres Gewicht haben. Die Temperung der MgO 29 K-Probe bei 600°C zeigte keine Auscheidungen, insofern dies von elastischen und inelastischen Spektren beurteilt werden konnte.

Die Abb. n 66, 67 und 68 zeigen im Vergleich die Spektren der Proben MgO 29 K nach der Temperung bei drei verschiedenen Temperaturen, 800°C, 700°C und 650°C für die q -Werte 0.1 \AA^{-1} (a), 0.2 \AA^{-1} (b) und 0.3 \AA^{-1} (c). Die folgende, wichtige Feststellung kann

getroffenen werden: Die Intensität der Anregungen in der klassisch verbotenen Energiezone (die sehr schwachen Teilchen-Loch-Anregungen im ausgedehnten Kristall sind hier vernachlässigt) zwischen den Oberflächenplasmonmoden und der Volumenplasmonanregung wächst i) mit abnehmendem Teilchendurchmesser (d.h. abnehmender Anlaßtemperatur) und ii) mit zunehmendem q .

Um die Bedeutung der experimentellen Resultate sichtbar zu machen, werden diese nun den Voraussagen der Theorie gegenübergestellt. Die Abb.69, 70 und 71 zeigen die theoretisch berechneten Verlustspektren (Ekardt, im Druck) für die Anregung eines Na-Clusters ($r_s = 4$), bestehend aus 92 Atomen, für die Impulsüberträge $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, 0.4 \AA^{-1} und 0.6 \AA^{-1} . Die Spektren wurden mit einer Gaußfunktion gefaltet deren Halbwertsbreite (0.2 eV) in etwa der experimentellen Energieauflösung des Spektrometers entspricht. Die Energieskala ist auf die klassische Energie der Dipolmode normiert. Ein direkter, quantitativer Vergleich zwischen den gerechneten und experimentellen Spektren ist aus mehreren Gründen nicht möglich: i) Die Hintergrunds-DK der MgO-Matrix ($\epsilon_{\text{MgO}} = 3$) senkt die Oberflächenplasmonenergien relativ zu der Volumenplasmonenergie ab. Bei der Rechnung von Ekardt ist eine umgebendes Medium nicht berücksichtigt, die Hintergrunds-DK ist $\epsilon = 1$. Überdies ist bei den experimentellen Spektren der Einfluß der Matrix unbekannt. Die Elektronendichte kann für einen freien Cluster viel weiter aus der Jellium-Kugel hinausreichen als bei einem matrixisolierten Cluster, da es keine repulsiven Kräfte von den Elektronenschalen der Nachbaratome gibt (Lang und Kohn 1973). ii) Die Größe der in den MgO-Proben isolierten Cluster kann nur sehr ungenau angegeben werden. Hinzu kommt, daß man es in einem solchen Experiment mit einer Größenverteilung von Clustern zu tun hat. Über die Schärfe dieser Verteilungen kann ohne TEM-Aufnahmen keine Aussage gemacht werden. Der von Ekardt gerechnete Cluster hat einen Durchmesser von ca. 20 \AA . iii) Ein quantitativer Vergleich ist schon deshalb unmöglich, da in der Rechnung von Ekardt eine Elektronendichte angenommen wurde, die in etwa der der Na-Valenzelektronen entspricht ($r_s = 4$). Für K- und Rb-Auscheidungen ist $r_s = 4.86$ bzw. 5.20 - von druckinduzierten Änderungen abgesehen. Trotz dieser Einschränkungen ist ein qualitativer Vergleich möglich und, wie sich zeigt, sehr aufschlußreich.

Wie die Spektren gezeigt haben, ergibt sich in allen betrachteten Fällen (Na, K und Rb) ein identisches, charakteristisches Verhalten: i) Die Volumenplasmonschwingung wird für kleine Auscheidungen und/oder kleine Impulsüberträge q kaum angeregt. ii) Für kleine Auscheidungen und kleine q tritt eine dominante Dipolmode auf. Der Schwerpunkt der Oberflächenplasmonmoden verschiebt sich mit zunehmendem q zu höheren Energien. iii) Zusätzliche Anregungen tauchen im klassisch verbotenen Energiebereich zwischen den Oberflächenplasmonmoden und der Volumenplasmonanregung auf. Sie bilden ein Maximum aus, daß zum einen mit dem Wellenvektor q dispergiert und zum anderen mit zunehmendem q und abnehmendem mittlerem Teilchendurchmesser an relativer Intensität gegenüber den kollektiven Moden gewinnt. Überdies kann man selbst noch bei großen q beobachten, daß im Energiebereich zwischen den Oberflächenplasmonmoden und der Volumenplasmonanregung, wo klassisch keine Anregungen erlaubt sind, d.h., wo im Spektrum eine Lücke zu finden sein sollte, diese mit Intensität aufgefüllt ist. Die bei allen Proben zu beobachtende Tatsache, daß diese zusätzlichen Anregungen mit zunehmendem

Impuls an relativem spektralem Gewicht gewinnen, zeigt, daß es sich bei diesen Anregungen nicht um kollektive Oberflächenschwingungen im klassischen Sinne handeln kann, die eventuell infolge besonderer, nicht sphärischer Geometrien eines Teiles der Auscheidungen höhere Anregungsenergien haben.

Demgegenüber können aus der Rechnung von Ekardt für eine Jellium-Kugel folgende Trends abgeleitet werden:

i) Die Volumenplasmonmode wird für kleine q kaum angeregt. Bei dem 0.9-fachen der klassischen Dipolfrequenz existiert eine leicht rot-verschobene, starke Oberflächenplasmaschwingung (Der Grund für die Rotverschiebung ist das über den Radius der Jellium-Kugel weit hinausragende Elektronendichteprofil.). Das Gewicht von Teilchen-Loch-Anregungen unterhalb und oberhalb dieser kollektiven Anregungen ist für kleine q noch sehr gering (Abb.69).

ii) Vergrößert man q (s. Abb.70, $q=0.4 \text{ \AA}^{-1}$), so wächst deutlich die Intensität der Volumenplasmonanregung. Oberhalb der klassischen Dipolfrequenz entstehen mehrere intensive Anregungsbanden, die den Energiebereich zwischen der Dipolresonanz und dem Volumenplasmon ausfüllen. Unterhalb der Dipolmode wächst die Intensität von Teilchen-Loch-Anregungen, während die Intensität der Dipolmode stark nachläßt.

iii) Mit weiterer Zunahme des Impulses (s. Abb.71, $q=0.6 \text{ \AA}^{-1}$) wird die Dipolresonanz ausgelöscht. Die Anregungsbanden oberhalb der Dipolmode zeigen in gewissem Sinne eine Dispersion, insofern sich die Intensität der einzelnen Banden mit zunehmendem q zu höheren Energien verschiebt, wobei die Energielage jeder einzelnen Bande fixiert bleibt. Die Intensitäten der Teilchen-Loch-Anregungen im niederenergetischen Bereich haben zugenommen.

Man findet zwischen den experimentell und den theoretisch gewonnenen Ergebnissen in mehrfacher Weise qualitative Übereinstimmung. Zu einem betrifft dies die Volumenplasmonschwingung, die in beiden Fällen für kleine Impulsüberträge und/oder kleine Cluster kaum angeregt wird. Zum anderen findet man in experimentellen und theoretischen Spektren zusätzliche Anregungen in der klassisch verbotenen Energiezone, die mit zunehmendem Impuls und abnehmender Teilchengröße an Intensität gewinnen und so den gesamten Energiebereich zwischen Dipolresonanz und Volumenplasmon ausfüllen. Im Experiment findet man nur eine einzelne, breite Struktur, deren Schwerpunkt aber ebenfalls zu höheren Energien mit zunehmendem q dispergiert.

Diese theoretisch berechneten Anregungsbanden sind gekoppelte Teilchen-Loch- und Oberflächenanregungen. Aus der Betrachtung der Phasen der komplexen dynamischen Polarisierbarkeit des Clusters, bzw. aus einem Vergleich der Antwortfunktionen des Clusters für wechselwirkende und nicht wechselwirkende Valenzelektronen im Cluster, gewinnt man Aussagen darüber, in welchem Maß die Ladungsdichteanregungen im Cluster kollektiven oder Teilchen-Loch-Charakter haben. So läßt sich feststellen, daß für kleine q die rotverschobene Dipolmode eine kollektive Anregung ist; die Teilchen-Loch-Anregungen haben für kleine q eine noch geringes Gewicht. Mit zunehmendem q verliert die Dipolmode an Intensität, die entstehenden Anregungsbanden bei höheren Energien koppeln bereits stark an die Teilchen-Loch-Anregungen an. Es handelt sich um keine Oberflächenplasmonen im klassischen Sinn, die ja mit zunehmendem q gegen die Frequenz

einer planaren Oberflächenflächenschwingung konvergieren. Man kann sagen, daß in dem Maße, wie diese Anregungsbanden über die klassische Grenzfrequenz für $l = \infty$ hinauswachsen, sie zunehmend von Teilchen-Loch-Charakter sind. Diese Entwicklung ist Ausdruck der Tatsache, daß in sehr kleinen Clustern kollektive Oberflächen- und Volumenschwingungen nicht mehr wohldefiniert (z.B. nicht mehr rein transversal und longitudinal) sind und somit alle Anregungen im Cluster (incl. den Teilchen-Loch-Anregungen) miteinander koppeln. Die auftretende Dispersion der Anregungsbanden (s.o.) ist das Analogon zur Dispersion des Intensitätsmaximums der klassischen Teilchen-Loch-Anregungen in einem ausgedehnten Kristall (s. Kap.4. A.3).

Die Tatsache, daß die in den Spektren beobachteten zusätzlichen Anregungen in klassisch verbotenen Energiezonen liegen und daß ihr spektrales Gewicht mit abnehmender Teilchengröße gewinnt, weist sie als größenabhängigen Quanteneffekt aus.

5. Tabellen

Tabelle 1 Alkalimetall-Volumenproben

Größe	Na	K	Rb	Cs	Einheiten
r_s	3.93	4.86	5.20	5.62	-
a_o (5K)	4.225	5.225	5.585	6.045	Å
G110/2	1.045	0.845	0.780	0.730	Å
E_F	3.24	2.12	1.85	1.59	eV
q_F	0.92	0.75	0.70	0.65	Å ⁻¹
q_C (RPA)	0.75	0.65	0.62	0.59	Å ⁻¹
E_{VP} (RPA)	6.05	4.40	3.97	3.54	eV
$\alpha(o)$	0.01	0.0175	0.023	0.03	-
E_{VP} (RPA, χ)	5.70	3.97	3.50	3.02	eV
E_{VP} (exp.)	5.73	3.80	3.40	2.90	eV
α_{low} (RPA)	0.32	0.29	0.28	0.27	-
α_{low} (RPA, VS)	0.20	0.14	0.12	0.105	-
α_{low} (RPA, VS, χ)	0.225	0.20	0.20	0.18	-
α (exp., $A+Bq^2+Cq^4$)					
	0.17	0.075	0.045	-0.18	-
α_{low} (exp.)	0.205	0.05	0.00	-0.12	-
α_{high} (exp.)	0.33	0.15	0.04	-	-
α_{p-h} (exp.)	0.26	0.07	-	-	-
$\Delta E_{1/2}(o, RPA)$	0.0	0.0	0.0	0.0	eV
$\Delta E_{1/2}(o, Paasch)$	0.10	0.15	0.64	0.96	eV
$\Delta E_{1/2}(o, Sturm)$	0.12	0.17	-	-	eV
$\Delta E_{1/2}(o, exp.)$	0.275	0.24	0.39	0.77	eV
B_{low} (Sturm)	0.19	0.15	-	-	eVÅ ²
B_{low} (exp.)	0.78	2.2	(1.2)	(0.66)	eVÅ ²
B_{p-h} (exp.)	4.4	4.6	-	-	eVÅ ²

Tabelle 2

Implantationsdaten

Alkali-Ion	Probe	Dicke (Å)	Energie (keV)	Dosis $10^{16}/\text{cm}^2$	Strom $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Impl.temp. K
Na ⁺	MgO	1600	10	0.4	0.4	300
			20	0.6	0.5	300
			30	0.2	0.8	300
			40	1.5	1.5	300
K ⁺	MgO 29	1500	80	1.2	< 0.4	77
Rb ⁺	MgO 18	2000	300	2.0	< 0.8	77
	MgO 28	1500	200	1.0	< 0.4	77

<u>Temperung</u>	<u>Zeit</u>	<u>Anlaßtemp.</u>
MgO-Na	60 min	710° C
MgO 29 K-C	40 min	800° C
-B	40 min	700° C
-G	40 min	650° C
-E	40 min	600° C
MgO 18 Rb-GLN	60 min	750° C
MgO 28 Rb-C	40 min	800° C
-I	40 min	700° C
-H	40 min	600° C

Tabelle 3 Natrium-Volumenprobe

Meßfile	q (Å ⁻¹)	q ² (Å ⁻²)	E _p (eV)	ΔE (eV)	L-M (eV)	VS (eV)	C (eV)
52	0.050	0.0025	5.76 ± 0.02	0.225 ± 0.02	-	-	-
53	0.075	0.0056	5.77 ± 0.02	0.230 ± 0.02	-	-	-
54	0.100	0.01	5.77 ± 0.02	0.225 ± 0.02	6.08	6.06	5.72
55	0.125	0.0156	5.78 ± 0.02	0.255 ± 0.02	-	-	5.725
56	0.150	0.0225	5.80 ± 0.02	0.255 ± 0.02	-	-	5.74
57	0.175	0.0306	5.81 ± 0.02	0.255 ± 0.02	-	-	5.755
58	0.200	0.04	5.83 ± 0.02	0.260 ± 0.02	6.145	6.105	5.77
59	0.225	0.0506	5.83 ± 0.02	0.265 ± 0.02	-	-	-
60	0.250	0.0625	5.86 ± 0.02	0.275 ± 0.02	-	6.145	5.815
61	0.275	0.0756	5.88 ± 0.02	0.290 ± 0.02	-	-	-
62	0.300	0.09	5.90 ± 0.02	0.290 ± 0.02	6.275	6.19	5.87
63	0.325	0.106	5.94 ± 0.02	0.295 ± 0.02	-	-	-
64	0.350	0.1225	5.95 ± 0.02	0.340 ± 0.02	-	6.245	5.94
65	0.375	0.141	5.98 ± 0.02	0.340 ± 0.02	-	-	5.98
66	0.400	0.16	6.01 ± 0.02	0.365 ± 0.02	6.47	6.32	6.025
67	0.425	0.181	6.03 ± 0.02	0.380 ± 0.02	-	-	6.07
68	0.450	0.203	6.11 ± 0.02	0.410 ± 0.02	-	6.41	6.125
69	0.475	0.225	6.15 ± 0.02	0.420 ± 0.02	-	-	6.185
70	0.500	0.25	6.20 ± 0.03	0.445 ± 0.02	6.74	6.515	6.25
71	0.525	0.276	6.24 ± 0.03	0.480 ± 0.02	-	-	-
72	0.550	0.303	6.30 ± 0.03	0.515 ± 0.02	-	6.65	6.405
73	0.575	0.331	6.37 ± 0.03	0.570 ± 0.02	-	-	-
74	0.600	0.36	6.45 ± 0.03	0.610 ± 0.02	7.11	6.815	6.59
33	0.625	0.391	6.50 ± 0.03	0.680 ± 0.02	-	-	-
23	0.650	0.423	6.60 ± 0.03	0.760 ± 0.03	-	7.02	6.82
34	0.675	0.456	6.70 ± 0.04	0.870 ± 0.03	-	-	-
24	0.700	0.49	6.77 ± 0.04	0.940 ± 0.04	7.61	7.275	7.11
35	0.725	0.526	6.90 ± 0.04	1.070 ± 0.06	-	-	-
25	0.750	0.563	7.00 ± 0.05	1.320 ± 0.06	-	7.60	-
36	0.775	0.601	7.05 ± 0.05	1.470 ± 0.10	-	-	-
26	0.800	0.64	7.15 ± 0.07	1.530 ± 0.15	8.305	8.02	7.925
37	0.825	0.681	7.22 ± 0.07	1.810 ± 0.20	-	-	-
38	0.850	0.723	7.25 ± 0.10	2.030 ± 0.25	-	8.47	-
39	0.875	0.766	7.40 ± 0.10	2.200 ± 0.25	-	-	-
27	0.900	0.81	7.50 ± 0.15	2.300 ± 0.25	9.27	8.86	8.71
28	1.000	1.000	7.80 ± 0.25	-	10.23	9.47	9.28

Tabelle 4 Natrium-Einkristall

Meßfile	q	q ²	E (110) (eV)	E (200) (eV)	$\Delta E_{110-200}^*$	
	(Å ⁻¹)	(Å ⁻²)			(eV)	(eV)
73/74	0.100	0.01	5.710	5.710	0.000	0.002
17/18	0.200	0.04	5.750	5.750	0.000	0.012
19/20	0.225	0.0506	5.760	5.760	0.000	0.001
21/22	0.250	0.0625	5.780	5.780	0.000	0.003
23/24	0.275	0.0756	5.810	5.810	0.000	0.002
25/26	0.300	0.09	5.830	5.825	0.005	0.013
27/28	0.325	0.1056	5.860	5.855	0.005	0.003
29/30	0.350	0.1225	5.880	5.875	0.005	0.006
31/32	0.375	0.1406	5.920	5.915	0.005	0.005
33/34	0.400	0.16	5.960	5.950	0.010	0.005
35/36	0.425	0.1806	6.000	5.985	0.015	0.008
37/38	0.450	0.2025	6.030	6.025	0.005	0.006
39/40	0.475	0.2256	6.095	6.080	0.015	0.007
41/42	0.500	0.25	6.150	6.125	0.025	0.012
43/44	0.525	0.2756	6.195	6.180	0.015	0.017
45/46	0.550	0.3025	6.250	6.225	0.025	0.019
47/48	0.575	0.3306	6.330	6.310	0.020	0.019
49/50	0.600	0.36	6.400	6.370	0.030	0.023
51/52	0.625	0.3906	6.470	6.460	0.010	0.022
53/54	0.650	0.4225	6.560	6.525	0.035	0.032
55/56	0.675	0.4506	6.650	6.600	0.050	0.033
57/58	0.700	0.49	6.750	6.700	0.050	0.032
59/60	0.725	0.5206	6.800	6.800	0.000	0.031
61/62	0.750	0.5625	6.950	6.900	0.050	0.026
63/64	0.775	0.6006	7.000	6.950	0.050	0.030
65/66	0.800	0.64	7.100	7.050	0.050	0.037

* s. S.47

Tabelle 5 Kalium-Volumenprobe

Meßfile	q (Å ⁻¹)	q ² (Å ⁻²)	E (eV)	ΔE (eV)	L-M (eV)	VS (eV)	C (eV)
6	0.000	0.000	3.80 ± 0.02	0.240 ± 0.02	-	-	-
7	0.050	0.0025	3.80 ± 0.02	0.250 ± 0.02	-	-	-
-	0.100	0.01	-	-	4.42	4.405	4.00
-	0.125	0.0156	-	-	-	-	4.005
8	0.150	0.0225	3.80 ± 0.02	0.290 ± 0.02	-	4.42	4.02
-	0.175	0.0306	-	-	-	-	4.03
9/29	0.200	0.04	3.81 ± 0.02	0.38 ± 0.02	4.49	4.44	4.05
10	0.250	0.0625	3.82 ± 0.03	0.420 ± 0.02	-	4.47	4.09
11	0.300	0.09	3.84 ± 0.03	0.460 ± 0.02	4.61	4.51	4.14
12	0.350	0.1225	3.85 ± 0.03	0.530 ± 0.02	-	4.56	4.21
13	0.400	0.16	3.90 ± 0.03	0.600 ± 0.02	4.795	4.625	4.295
14	0.450	0.2025	3.95 ± 0.03	0.700 ± 0.025	-	-	4.405
15	0.500	0.25	4.00 ± 0.05	0.800 ± 0.03	5.065	4.82	4.55
16	0.550	0.3025	4.07 ± 0.05	0.930 ± 0.03	-	-	4.73
17	0.600	0.36	4.15 ± 0.05	1.090 ± 0.07	5.455	5.16	4.97
18	0.650	0.4225	4.20 ± 0.05	1.290 ± 0.10	-	-	5.29
19	0.700	0.49	4.33 ± 0.07	1.600 ± 0.185	6.025	5.77	5.64
20	0.750	0.5625	4.30 ± 0.08	2.000 ± 0.25	-	-	-
21	0.800	0.64	4.43 ± 0.10	2.380 ± 0.39	6.83	6.39	6.205
22	0.825	0.681	4.38 ± 0.125	2.540 ± 0.40	-	-	-
23	0.850	0.7225	4.38 ± 0.125	2.690 ± 0.40	-	-	-
24	0.875	0.766	4.43 ± 0.125	3.000 ± 0.45	-	-	-
25	0.900	0.81	4.46 ± 0.125	3.160 ± 0.45	7.61	6.80	6.57
26	0.925	0.856	4.52 ± 0.15	3.400 ± 0.60	-	-	-
28	0.950	0.9025	4.53 ± 0.15	3.600 ± 0.70	-	-	-
39	0.975	0.951	4.50 ± 0.15	3.65 ± 0.70	-	-	-
5	1.000	1.000	4.65 ± 0.15	3.95 ± 0.70	8.305	7.04	6.82

Tabelle 6 Rubidium-Volumenprobe

Meßfile	q (Å ⁻¹)	q ² (Å ⁻²)	E (eV)	ΔE (eV)	L-M (eV)	VS (eV)	C (eV)
59	0.050	0.0025	3.40 ± 0.02	0.430 ± 0.025	-	-	-
58	0.100	0.01	3.40 ± 0.02	0.425 ± 0.025	3.995	3.985	3.515
-	0.125	0.0156	-	-	-	-	3.525
-	0.150	0.0225	-	-	-	3.995	3.535
-	0.175	0.306	-	-	-	-	3.55
57	0.200	0.04	3.40 ± 0.02	0.455 ± 0.035	4.06	4.015	3.565
-	0.250	0.0625	-	-	-	4.04	3.61
56	0.300	0.09	3.40 ± 0.02	0.605 ± 0.04	4.18	4.075	3.665
-	0.350	0.1225	-	-	-	4.125	3.735
55	0.400	0.16	3.45 ± 0.03	0.705 ± 0.05	4.365	4.19	3.825
54	0.500	0.25	3.45 ± 0.04	0.810 ± 0.06	4.635	4.39	4.10
49	0.600	0.36	3.45 ± 0.05	0.960 ± 0.07	5.04	4.755	4.58
50	0.700	0.49	3.40	0.940	5.64	5.38	5.21
51	0.800	0.64	3.4	0.730	6.42	5.875	5.64
-	0.900	0.81	-	-	7.115	6.17	5.915
-	1.000	1.00	-	-	7.77	6.35	6.13

Tabelle 7 Cäsium-Volumenprobe

Meßfile	q (Å ⁻¹)	q ² (Å ⁻²)	E (eV)	ΔE (eV)	L-M (eV)	VS (eV)	C (eV)
4	0.050	0.0025	2.90 ± 0.02	0.81 ± 0.02	-	-	-
15	0.100	0.01	2.90 ± 0.02	0.83 ± 0.02	3.56	3.545	3.035
-	0.150	0.0225	-	-	-	3.555	3.050
9	0.200	0.04	2.85 ± 0.02	0.91 ± 0.02	3.62	3.57	3.08
-	0.250	0.0625	-	-	-	3.595	3.125
10	0.300	0.09	2.80 ± 0.02	0.97 ± 0.02	3.735	3.63	3.185
-	0.350	0.1225	-	-	-	3.675	3.26
11	0.400	0.16	2.75 ± 0.03	1.04 ± 0.03	3.92	3.74	3.36
13	0.450	0.2025	2.725 ± 0.03	1.07 ± 0.03	-	-	-
5	0.500	0.25	2.725 ± 0.04	1.11 ± 0.04	4.20	3.945	3.665
14	0.550	0.3025	2.725 ± 0.04	1.12 ± 0.04	-	-	-
12	0.600	0.36	2.75 ± 0.04	1.17 ± 0.05	4.62	4.36	4.205
16	0.650	0.4225	2.80 ± 0.05	1.20 ± 0.05	-	-	-
17	0.700	0.49	2.85 ± 0.05	1.26 ± 0.05	5.26	4.93	4.705
18	0.750	0.5625	2.85 ± 0.07	1.27 ± 0.07	-	-	-
7	0.800	0.64	2.90 ± 0.10	1.29 ± 0.10	5.975	5.48	5.23
19	0.850	0.7225	2.90	1.30	-	-	-
21	0.900	0.81	2.85	1.14	6.61	5.48	5.23
22	0.950	0.9025	2.90	0.98	-	-	-
8	1.000	1.000	2.90	0.92	7.18	5.63	5.45

Tabelle 8

Erlaubte und verbotene Bereiche im q-Raum für Interbandübergänge mit Hilfe der reziproken Gittervektoren der Familien $\langle 110 \rangle$ und $\langle 200 \rangle$

$$x = G_{110}/2$$

$$y = (2q_F + q_c)/q_F$$

$$OA = \sqrt{2} x - y$$

$$OB = \sqrt{y - (x^2/2)} - x/\sqrt{2}$$

$$OC = y - x$$

$$OD = x - \sqrt{y^2 - x^2}$$

	Natrium q/q _F q(Å ⁻¹)		Kalium q/q _F q(Å ⁻¹)		Rubidium q/q _F q(Å ⁻¹)	
OA [200]	0.436	0.40	0.425	0.32	0.443	0.31
OB [200]	0.652	0.60	0.639	0.48	0.623	0.44
OC [110]	0.500	0.46	0.490	0.37	0.477	0.33
OD [110]	0.676	0.62	0.659	0.49	0.690	0.48

Tabelle 9 Zonenrandplasmon

q (\AA^{-1})	q/q_F (\AA^{-1})	E (eV)	E / E_F
0.300	0.326	2.25	0.69
0.350	0.380	2.45	0.76
0.400	0.435	2.75	0.85
0.450	0.489	3.00	0.925
0.500	0.543	3.15	0.97
0.550	0.598	3.30	1.02
0.600	0.652	3.50	1.08
0.700	0.761	3.65	1.13

Tabelle 10 Plasmonenergien der Natrium-Cluster

Impuls	Na	
q (\AA^{-1})	E_{VP} (eV)	E_{VP} (eV)
0.000	5.75	6.1
0.050	5.7	6.1
0.100	5.75	6.1
0.150	5.8	6.1
0.200	5.8	6.1
0.250	5.8	6.1
0.300	5.8	6.15
0.350	5.9	6.2
0.400	-	6.2
0.500	-	6.35
0.550	-	6.5
0.600	-	6.6
0.650	-	6.8
0.700	-	6.8
0.750	-	7.1
0.800	-	7.25
 Braggreflex: Na_{110} (\AA^{-1})	-	2.160

Tabelle 11 Plasmonenergien der Kalium-Cluster

Impuls	K-C (800°C)	K-D (700°C)	K-G (650°C)
q (\AA^{-1})	E_{VP} (eV)	E_{VP} (eV)	E_{VP} (eV)
0.050	3.9	4.1	-
0.060	3.9	4.1	-
0.080	3.9	4.1	-
0.100	3.95	4.1	4.1
0.125	3.9	4.1	-
0.150	3.95	4.1	4.1
0.175	3.95	4.05	-
0.200	3.95	4.05	4.15
0.225	-	4.1	-
0.250	3.95	4.1	4.15
0.275	-	4.1	-
0.300	3.95	4.15	4.2
0.350	4.0	4.1	4.1
0.400	4.0	4.1	4.2
0.450	4.0	4.2	4.1
0.500	4.05	4.25	4.1
0.550	4.0	4.25	-
0.600	4.1	4.3	-
Braggreflex: K_{110} (\AA^{-1})	1.760	1.870	1.900

Tabelle 12 Plasmonenergien der Rubidium-Cluster

Impuls	Rb-GLN (750°C)	Rb-C (800°C)	Rb-I (700°C)	Rb-H (600°C)
q (\AA^{-1})	E_{VP} (eV)	E_{VP} (eV)	E_{VP} (eV)	E_{VP} (eV)
0.040	3.4	-	-	-
0.050	3.4	-	3.6	-
0.060	3.35	3.4	3.6	3.6
0.080	3.4	-	3.6	3.6
0.100	3.4	3.4	3.6	3.6
0.125	3.4	3.4	3.6	3.6
0.150	3.4	3.4	3.6	3.6
0.175	3.4	3.4	3.6	3.65
0.200	3.4	3.4	3.6	3.6
0.250	-	3.4	3.6	3.6
0.300	3.4	3.4	3.5	3.6
0.350	-	3.4	-	-
0.400	3.5	3.4	3.6	3.6
0.450	-	3.5	-	-
0.500	3.5	3.5	-	-
0.550	-	3.5	-	-
0.600	3.5	3.5	-	-
Braggreflex: Rb ₁₁₀ (\AA^{-1})	1.660	1.660	1.800	1.820

Tabelle 13 Plasmonhalbwertsbreite der Natrium-Cluster

Impuls	Na
q (\AA^{-1})	$\Delta E_{1/2}$ (eV)
0.000	0.58 ± 0.05
0.050	0.58 ± 0.05
0.100	0.62 ± 0.05
0.150	0.68 ± 0.05
0.200	0.70 ± 0.05
0.250	0.74 ± 0.06
0.300	0.77 ± 0.07
0.350	0.78 ± 0.07
0.400	0.81 ± 0.07
0.500	0.86 ± 0.08
0.550	0.91 ± 0.09
0.600	1.00 ± 0.10
0.650	1.11 ± 0.12
0.700	1.20 ± 0.15

Tabelle 14 Plasmonhalbwertsbreite der Kalium-Cluster

Impuls	K-C (800°C)	K-D (700°C)	K-G (650°C)
q (\AA^{-1})	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)
0.050	0.60	0.6	-
0.060	0.58	0.65	-
0.080	0.58	0.61	-
0.100	0.60	0.66	-
0.125	0.60	0.62	-
0.150	0.61	0.63	-
0.175	0.61	0.64	-
0.200	0.60	0.70	-
0.225	-	0.65	-
0.250	0.66	0.67	-
0.275	-	0.72	-
0.300	0.68	0.75	-
0.350	0.67	0.7	-
0.400	0.68	0.74	-
0.450	0.76	0.85	-
0.500	0.82	0.97	-
0.550	0.9	1.0	-
0.600	1.1	1.2	-

Tabelle 15 Plasmonhalbwertsbreiten der Rubidium-Cluster

Impuls	Rb-GLN (750°C)	Rb-C (800°C)	Rb-I (700°C)	Rb-H (600°C)
q (\AA^{-1})	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)	$\Delta E_{1/2}$ (eV)
0.040	0.68	-	-	-
0.050	0.65		1.0	-
0.060	0.70	0.70	0.95	-
0.080	0.74	0.66	0.85	-
0.100	0.65	0.68	0.90	-
0.125	0.65	0.69	0.95	-
0.150	0.60	0.69	0.95	-
0.175	0.68	0.69	0.94	-
0.200	0.70	0.74	0.98	-
0.250	-	0.74	0.95	-
0.300	0.8	0.8	1.0	-
0.350	-	0.86	-	-
0.400	0.8	0.87	1.08	-
0.450	-	0.91	-	-
0.500	0.95	1.02	-	-
0.550	-	1.00	-	-
0.600	1.1	1.07	-	-

6. Abbildungen

Abb.1: Entstehung des Teilchen-Loch-Kontinuums durch Überlagerung quasi unendlich vieler Ein-Elektron-Parabeln. Die Kreise oben rechts symbolisieren jeweils die Fermikugel und die Lage der Elektronen in der Fermikugel in einer Fläche normal zum Impulsvektor, die Anlaß zu der jeweilig dick ausgezogenen Parabel von möglichen Anregungen geben. Die gestrichelten ausgeführten Bereiche geben Anregungen wieder, die nur mit Elektronen in der Nähe der Fermioberfläche möglich sind. Die Linie $E_p(q)$ bezeichnet die Lage der Volumenplasmonanregungen.

Abb.2: Lindhard-Mermin-Verlustfunktion als Funktion der Energie und des Impulsübertrages, berechnet für die Elektronendichte von Na mit einer angenommenen Dämpfung von $\Gamma = 0.1$ eV. Das Maximum bei 6 eV ist das Volumenplasmon des freien Elektronensystems.

Abb.3: Lindhard-Mermin-Verlustfunktion, multipliziert mit q^{-2} , berechnet für die Elektronendichte von Na mit einer angenommenen Dämpfung von $\Gamma = 0.1$ eV. Das Maximum bei 6 eV ist das Volumenplasmon des freien Elektronensystems; zusätzlich sind im Gegensatz zu der Darstellung in Abb.2 nun auch die Intrabandübergänge (Teilchen-Loch-Anregungen) zu sehen, die bei $q \approx q_c$ mit dem Plasmon zu einem Strukturmaximum verschmelzen.

Abb.4: Elektronische Anregungen in Na bei Berücksichtigung des schwachen Pseudopotentials. Das schwache Pseudopotential führt zu einer Aufspaltung des Teilchen-Loch-Kontinuums und dessen Rückfaltung mit den Vektoren G und $-G$. Der Wellenvektor liegt parallel zum Gittervektor G , G hat die Richtung $[110]$. Das kleine Diagramm oben rechts zeigt (nicht maßstabsgetreu) die Lage der Fermikugel und der Zonenränder.

Abb.5 a: Realteil und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen für Na für $q \parallel [110]$, $q = 0.7 q_F$. Die gestrichelten Linien geben den Verlauf für freie Elektronen wieder (Lindhard-Mermin-Funktion), die durchgezogenen Linien zeigen die Modifikation der dielektrischen Funktion nach Einschalten des Pseudopotentials. b. Strukturfaktor für Na für $q \parallel [110]$ für freie Elektronen (gestrichelte Linie) und bei Berücksichtigung des Pseudopotentials (durchgezogene Linien). Die Diagramme sind der Arbeit von Foo und Hopfield entnommen (Foo und Hopfield 1968).

Abb.6: Funktionsskizze des Spektrometers

Abb.7: Aufbauplan des Spektrometers. Auf der folgenden Seite findet sich ein Legende für die in den Abb.n 6 und 7 verwandten Symbole.

Abb.8: Na $[110]$ Braggreflex in einer Auftragung gegen den Azimutwinkel φ . Der Einkristall hat einen Mosaikspread von 5.5° .

Abb.9: Plasmondispersion im Na-Polykristall. Aufgetragen ist die Plasmonenergie gegen das Quadrat des Wellenvektors. Der mit q_c indizierte Pfeil gibt die theoretische Lage (RPA) des kritischen Wellenvektors an. Die drei durch die Meßpunkte gelegten Geraden sind das Ergebnis von Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ($A+Bq^2$) im Bereich kleiner, mittlerer und hoher Impulsüberträge.

Abb.10: Plasmondispersion von Al. Die offenen Symbole stammen von Kloos (Kloos 1973), die geschlossenen Symbole von Petri und Otto (Petri und Otto 1975). Gestrichelte Linien: quadratischer Fit von Kloos und Petri und Otto. Durchgezogenen Linien: quadratischer Fit von Sturm (Sturm 1978 b, die Abb. ist dieser Arbeit entnommen).

Abb.11 a: Plasmondispersion im Na-Polykristall, wie in Abb.9, nun approximiert mit einer Funktion der Form $A+Bq^2 + Cq^4$. b: Abweichung der Fitkurve von der Meßkurve.

Abb.12 a und b: Plasmondispersion im Na-Polykristall, wie in Abb.11, im Vergleich mit den theoretischen Dispersionskurven bei Verwendung der RPA mit reduzierten Dispersionskoeffizienten. c und d: Abweichungen der Meßpunkte von den gerechneten Werten.

Abb.13: Plasmondispersion im Na-Polykristall im Vergleich mit theoretischen Dispersionskurven. Punkte mit Fehlerbalken: Meßwerte (die feine, durchgezogene Linien gibt die Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einer Funktion $A+Bq^2 + Cq^4$ wieder), strichpunktierte Linie: Dispersionskurve in der RPA (Lindhard-Mermin-Funktion), gestrichelte Linie: Dispersionskurve in der RPA mit Lokalfeldkorrektur (Vashishta und Singwi 1972), durchgezogene, breite Linie: Dispersionskurve mit zusätzlicher Berücksichtigung einer Rumpfelektronenpolarisierbarkeit.

Abb.14: Plasmondispersion im Na-Einkristall für zwei verschiedene Raumrichtungen. Die eingezeichneten Geraden geben stückweise quadratische Anpassungen wieder.

Abb.15: Differenz der Plasmondispersion für $\vec{q} \parallel [110]$ gegenüber $\vec{q} \parallel [200]$.

Abb.16 a und b: Anpassung der Plasmondispersion für $\vec{q} \parallel [110]$ und $\vec{q} \parallel [200]$ mit Funktionen der Form $A+Bq^2 + Cq^4$. c und d: Abweichungen der Meßpunkte von den gerechneten Werten.

Abb.17: Mögliche Interbandübergänge für den Zerfall eines Plasmons. Das obere Diagramm gibt die Ebene senkrecht zur Richtung $[001]$ des reziproken Raumes wieder. Um jeden Gitterpunkt ist der Bereich der möglichen Teilchen-Loch-Anregungen mit der Energie der Plasmaschwingung (die geringe Variation der Plasmonenergie zwischen $q = 0$ und $q = q_c$ kann hier vernachlässigt werden) eingezeichnet. Es ergeben sich jeweils zwei konzentrische Kreise mit den Radien q_c und $q_c + 2q_F$, zwischen denen die möglichen Teilchen-Loch-Anregungen liegen. Die Figur bildet einen horizontalen Schnitt durch die Figur der Abb.1 bei der Energie $\sim E_p(q)$, wenn diese mit den Vektoren der Familien $\{110\}$ und $\{200\}$ zurückgefaltet wird. Das untere Diagramm zeigt einen Ausschnitt aus der erwähnten Ebene des reziproken Raumes bei $\vec{q} = (0,0,0)$. Die Plasmonen, die im Bereich

OA und OC lokalisiert sind, können nur über (110)-Kanäle zerfallen. Für Plasmonen mit Wellenvektoren größer als OA (OD) in der [200] Richtung ([110] Richtung) öffnet sich der Zerfallskanal über einen (zwei) der {200} Gittervektoren. Für Plasmonen mit Wellenvektoren größer als OC (OB) in der Richtung [110] ([200]) ist der Zerfall nur noch mit der Hilfe von dreien (zweien) der vier (110) Gittervektoren möglich.

Abb.18: Plasmondispersion im K-Polykristall. Aufgetragen ist die Plasmonenergie gegen das Quadrat des Wellenvektors. Der mit q_c indizierte Pfeil gibt die theoretische Lage (RPA) des kritischen Wellenvektors an. Die drei durch die Meßpunkte gelegten Geraden sind das Ergebnis von Anpassungen ($A+Bq^2$) im Bereich kleiner, mittlerer und hoher Impulsüberträge.

Abb.19 a: Plasmondispersion im K-Polykristall, wie in Abb.18, nun approximiert mit einer Funktion der Form $A+Bq^2 +Cq^4$. b: Abweichung der Fitkurve von der Meßkurve.

Abb.20: Plasmondispersion im K-Polykristall im Vergleich mit theoretischen Dispersionskurven. Punkte mit Fehlerbalken: Meßwerte (die feine, durchgezogene Linien gibt die Anpassung mit einer Funktion $A+Bq^2 +Cq^4$ wieder), strichpunktierte Linie: Dispersionskurve in der RPA (Lindhard-Mermin-Funktion), gestrichelte Linie: Dispersionskurve in der RPA mit Lokalfeldkorrektur (Vashishta und Singwi 1972), durchgezogene, breite Linie: Dispersionskurve mit zusätzlicher Berücksichtigung einer Rumpfelektronenpolarisierbarkeit.

Abb.21: Plasmondispersion im Rb-Polykristall. Aufgetragen ist die Plasmonenergie gegen das Quadrat des Wellenvektors. Der mit q_c indizierte Pfeil gibt die theoretische Lage (RPA) des kritischen Wellenvektors an. Die zwei durch die Meßpunkte gelegten Geraden sind das Ergebnis von Anpassungen ($A+Bq^2$) im Bereich kleiner und mittlerer Impulsüberträge.

Abb.22: Plasmondispersion im Rb-Polykristall im Vergleich mit theoretischen Dispersionskurven. Punkte mit Fehlerbalken: Meßwerte (die feine, durchgezogene Linien gibt die Anpassung mit einer Funktion $A+Bq^2 +Cq^4$ wieder), strichpunktierte Linie: Dispersionskurve in der RPA (Lindhard-Mermin-Funktion), gestrichelte Linie: Dispersionskurve in der RPA mit Lokalfeldkorrektur (Vashishta und Singwi 1972), durchgezogene, breite Linie: Dispersionskurve mit zusätzlicher Berücksichtigung einer Rumpfelektronenpolarisierbarkeit.

Abb.23: Plasmondispersion im Cs-Polykristall. Aufgetragen ist die Plasmonenergie gegen das Quadrat des Wellenvektors. Der mit q_c indizierte Pfeil gibt die theoretische Lage (RPA) des kritischen Wellenvektors an. Die durch die Meßpunkte gelegte Gerade ist das Ergebnis einer Anpassung ($A+Bq^2$) im Bereich kleiner Impulsüberträge.

Abb.24: Plasmondispersion im Cs-Polykristall, wie in Abb.23, nun approximiert mit einer Funktion der Form $A+Bq^2 +Cq^4$.

Abb.25: Plasmondispersion im Cs-Polykristall im Vergleich mit theoretischen

Dispersionskurven. Punkte mit Fehlerbalken: Meßwerte (die feine, durchgezogene Linien gibt die Anpassung mit einer Funktion $A+Bq^2 +Cq^4$ wieder), strichpunktierte Linie: Dispersionskurve in der RPA (Lindhard-Mermin-Funktion), gestrichelte Linie: Dispersionskurve in der RPA mit Lokalfeldkorrektur (Vashishta und Singwi 1972), durchgezogene, breite Linie: Dispersionskurve mit zusätzlicher Berücksichtigung einer Rumpfelektronenpolarisierbarkeit.

Abb.26 a: Plasmondiskoeffizient α relativ zu α_{RPA} als Funktion des Wigner-Seitz-Radius (in Einheiten des Bohrschen Radius): Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Voraussagen verschiedener Fermiflüssigkeitstheorien auf der Grundlage von Lokalfeldkorrekturfunktionen (I. Nozières 1958 d, II Pathak 1973, IV Vashishta 1972). Die gestrichelte Linie gibt die gerechnete Dispersionskurve (s.Programmanhang) auf der Grundlage einer dynamischen Lokalfeldkorrektur (III Dabrowski 1986) wieder. Die offenen Kreise bezeichnen die Dispersionskoeffizienten auf Grund von Messungen anderer Autoren (s.Raether 1980 und Ref. darin). Die geschlossenen Kreise (Dreiecke) geben die Koeffizienten α_{low} (α_{high}) wieder. b: Die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie entspricht der Kurve IV bzw. III der Abb. 26 a. Die geschlossenen Kreise geben nun den q^2 -Koeffizienten der Anpassungen mit einer Funktion der Form $A+Bq^2 +Cq^4$ wieder. Die offenen Kreise bezeichnen den theoretischen q^2 -Koeffizienten bei Berücksichtigung der Rumpfpolarisierbarkeit zusätzlich zur Lokalfeldkorrektur nach Vashishta und Singwi.

Abb.27: Volumenplasmondispersion (normiert auf die Plasmonenergie für $q = 0$) für verschiedene Werte des Wigner-Seitz-Radius r_s . Die durchgezogenen Kurven zeigen die Rechnungen von Singwi et. al. (Singwi et al. 1968), die Symbole repräsentieren die experimentellen Daten für Na ($r_s = 3.93$, Rauten), K ($r_s = 4.86$, Dreiecke), Rb ($r_s = 5.20$, Kreise) und Cs ($r_s = 5.62$, Rechtecke).

Abb.28 a: Mögliche Extrapolation der Koeffizienten $A(r_s)$ und $B(r_s)$ der Lokalfeldkorrektur von Vashishta und Singwi (Vashishta und Singwi 1972) und b: zugehörige, theoretische Plasmondiskoeffizienten für $r_s = 15$, normiert auf die Plasmonenergie bei $q = 0$ (a: A_{min} , B_{min} b: A_{av} , B_{min} c: A_{min} , B_{av} d: A_{av} , B_{av} e: A_{max} , B_{av} f: A_{av} , B_{max} g: A_{max} , B_{max}).

Abb.29: Theoretisch berechnete Plasmonenergien für q nahe Null (vgl. Abb.n 13, 20, 22 und 25). Die Gerade geben die Steigungen dieser Dispersionskurven im Grenzfall $q \rightarrow 0$ wieder. Obere Gerade: RPA, mittlere Gerade: RPA mit Lokalfeldkorrektur und untere Gerade: mit zusätzlicher Berücksichtigung der Rumpfelektronenpolarisierbarkeit.

Abb.30: Dispersion der Halbwertsbreite der Plasmonen in den vier Alkalimetallen Na, K, Rb und Cs, aufgetragen gegen unterschiedliche Potenzen des Wellenvektors q . Die Geraden geben Anpassungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die Meßpunkte wieder. Für Na und K wurde der Fit jeweils im Bereich oberhalb und unterhalb des kritischen Wellenvektors durchgeführt.

Abb.31: Plasmonhalbwertsbreite für $q = 0$, aufgetragen gegen das Quadrat des

Fourierkoeffizienten V_{110} des Pseudopotentials der Alkalimetalle. Die Punkte mit Fehlerbalken repräsentieren die Messungen anderer Autoren (s. Gibbons und Schnatterly 1977 und Ref. darin). Die offenen Symbole bezeichnen die Messungen dieser Arbeit. Die horizontale Ausdehnung der Symbole gibt bereits den Fehler in der Halbwertsbreite wieder.

Abb.32: Plasmonhalbwertsbreite (normalisiert auf den Wert für $q = 0$) auf Grund von theoretischen Berechnungen (Sturm 1981). BS: Dispersion der Halbwertsbreite bei Berücksichtigung von Bandstruktureffekten, BS+CE: Dispersion der Halbwertsbreite bei Berücksichtigung von Bandstruktureffekten und Elektron-Elektron-Streuung; Punkte mit Fehlerbalken: Meßwerte.

Abb.33: Dispersion der Intrabandübergänge in Na. Die Spektren sind an einem Na-Einkristall aufgenommen worden. Gezeigt sind die Messungen für $q \parallel [100]$; die gefundenen Strukturen sind jedoch im q -Raum mit Ausnahme der Richtungen $q \parallel \{110\}$ isotrop. Die Spektren sind unkorrigiert: Der Anstieg bei niedriger Energie wird durch den Nullstrahl, der bei hoher Energie durch die Plasmonanregung verursacht. Die durchgezogene Parabel (spiegelverkehrt!) gibt die Begrenzung des Teilchen-Loch-Kontinuums wieder (s. Abb.1) für die Bandmasse der Valenzelektronen des Na $m=1$, die gestrichelte Linie für eine Bandmasse $m^* = 1.28m$ (s. Diskussion im Text).

Abb.34: Vergleich der Linienform und der Intensität der Intrabandübergänge in Na zwischen Theorie und Experiment bei $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Die für die theoretische Rechnung angenommene Dämpfung ($\Gamma = 0.4 \text{ eV}$) entspricht annähernd der gemessenen Plasmonhalbwertsbreite bei $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ($\Gamma = 0.365 \text{ eV}$). Der vertikale Strich gibt die Obergrenze der Energie für Intrabandübergänge wieder für eine Bandmasse der Valenzelektronen $m^* = 1.28m$.

Abb.35: Aufspaltung der Ein-Elektronen-Parabel am Zonenrand für Na. Kleines Diagramm: Vergrößerte Darstellung der Aufspaltung am Zonenrand. Der Pfeil zeigt den minimalen notwendigen Impuls $q=0.21 \text{ \AA}^{-1}$ für Elektronenübergänge zwischen parallelen Bändern für Elektronen der Fermioberfläche. Da der Zonenrand nahe beim Fermivektor liegt, findet sich keine parallele Bandstelle auf dem unteren Band.

Abb.36: Zonenrandplasmon in Na und experimentelle Spektren der Interbandübergänge für $q \parallel [110]$ (durchgezogene Linien) und $q \nparallel \langle 110 \rangle$ (gestrichelte Linien). Die Differenz der Intensitäten wird durch das Zonenrandplasmon verursacht. Die Dispersion dieses Plasmon ist in dem kleinen Diagramm rechts durch die Punkte wiedergegeben (vgl. Abb.12).

Abb.37: Dispersion des Zonenrandplasmons. Gezeigt sind für verschiedene Wellenvektoren die Differenz der Spektren für $q \parallel [110]$ und $q \nparallel \langle 110 \rangle$

Abb.38: Energieverlustspektrum einer nichtimplantierten, aufgedampften MgO-Probe für $q = 0$. In der Abb. unten links ist eine Bandstrukturrechnung für MgO wiedergegeben (Taurian et al. 1985). Die Lage der Hochsymmetriepunkte im q -Raum wird rechts in der Darstellung der fcc-Brillouinzone veranschaulicht.

Abb.39: Verbreiterung der Verlustmaxima durch Gitterfehlordnung und Ausheilen der Defekte durch Temperung der Probe. Die unterste Kurve zeigt das Spektrum einer MgO-Probe mit niedriger Defektdichte (nach der Temperung von 4h bei 1000°C). Die darüberliegende Kurve zeigt das Spektrum der Probe nach der Implantation von Na-Ionen. Die Probe ist stark gestört, sichtbar an der Verbreiterung sämtlicher Verlustmaxima. Diese Maxima (Pfeile) werden wieder ausgeprägter mit zunehmender Ausheilung durch sukzessives Tempern der Probe (jeweils 1h bei der angegebenen Temperatur).

Abb.40: Farbzentren in implantierten MgO-Proben. Die V-Zentren (2.1 eV) und F-Zentren (5.0 eV) sind lokalisierte Punktdefekte, deren Anregungen keine Dispersion im q-Raum zeigen. Das Maximum bei ca. 3 eV und kleinen q ist ein Artefakt des Spektrometers und entsteht durch unerwünschte Reflexionen im Analysator.

Abb.41: Verbreiterung der Verlustmaxima durch Gitterfehlordnung und Ausheilen der Defekte durch Temperung der Probe, demonstriert an der Mg L_{2,3}-Kante, vgl. Abb.39.

Abb.42: Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von auf NaCl (oben) und auf NaCl+LiF (unten) aufgedampften MgO-Schichten. Die Vergrößerung beträgt x100.000; 1 cm im Bild entspricht 1000 Å.

Abb.43: Veränderung des Energieverlustspektrums einer mit Na implantierten Probe (die unterste Kurve zeigt das Spektrum vor der Implantation) bei der Ausscheidung der Fremdatome zu Clustern (Temperung jeweils 1h bei der angegebenen Temperatur).

Abb.44: Verlustspektren der Na-Cluster für verschiedene Wellenvektoren q, normiert auf die jeweilige Höhe der Bandkante. Die feinen, senkrechten Linien geben die Lagen der l = 1 und der l = ∞ Oberflächenplasmonmoden für zwei verschiedene Volumenplasmonfrequenzen (5.75 eV und 6.1 eV) wieder.

Abb.45: Volumenplasmondispersion in der Na-Volumenprobe (offene Kreise) und in der Na-Cluster-Probe (volle Kreise), aufgetragen über das Quadrat des Wellenvektors q.

Abb.46: Elastische Spektren (Beugungsspektren) der Na-Cluster-Probe. Die unteren beiden Kurven zeigen die Darstellung einer Messung bei Raumtemperatur in zwei verschiedenen Maßstäben. Die oberen Kurven geben Messungen bei erhöhten Temperaturen wieder. Der Na [110] Bragg-Reflex bei $q = 2.16 \text{ \AA}^{-1}$ verschwindet bei etwa 125°C. Dieser Vorgang ist reversibel.

Abb.47: Kalium-Volumenplasmondispersion im Volumen (offene Kreise) und in Clustern (volle Kreise, Rechtecke und Dreiecke), die verschiedenen Temperungen erfahren haben (s. Kap.5, Tab.2).

Abb.48: Rubidium-Volumenplasmondispersion im Volumen (offene Kreise) und in Clustern (volle Kreise, Rechtecke und Dreiecke), die verschieden implantiert wurden und die verschiedene Temperungen erfahren haben (s. Kap.5, Tab.2).

Abb.49: Halbwertsbreite des Volumenplasmons in der Na-Volumenprobe (offene Kreise) und in der Na-Cluster-Probe (geschlossene Kreise), als Funktion des Wellenvektors q zum Quadrat.

Abb.50: Halbwertsbreite des K-Volumenplasmons im Volumen und in zwei unterschiedlich getemperten K-Cluster-Proben (s. Kap.5, Tab.2), als Funktion des Wellenvektors q zum Quadrat.

Abb.51: Halbwertsbreite des Rb-Volumenplasmons im Volumen und in drei unterschiedlich implantierten bzw. getemperten Rb-Cluster-Proben (s. Kap.5, Tab.2), als Funktion des Wellenvektors q zum Quadrat.

Abb.52: Doppelt-logarithmische Auftragung der Intensität des Volumenplasmons in der Na-Cluster-Probe gegen das Produkt aus dem Wellenvektor q und dem mittleren Clusterradius. Die horizontale Breite der Fehlerbalken entspricht der Impulsauflösung des Spektrometers. Die durchgezogene Gerade gibt den q^{-2} Abfall der Volumenplasmonintensität mit zunehmendem Wellenvektor q , wie man sie im Volumen findet, wieder. Die durchgezogene Kurve repräsentiert den theoretisch vorhergesagten Verlauf, wenn man den mittleren Clusterradius zu $r = 25 \text{ \AA}$ wählt (Kohl 1985, vgl. Abb.54 b).

Abb.53: Doppelt-logarithmische Auftragung der Intensität des Volumenplasmons in der Rb-Cluster-Probe (MgO18-GLN-Rb) gegen das Produkt aus dem Wellenvektor und dem mittleren Clusterradius. Die horizontale Breite der Fehlerbalken entspricht der Impulsauflösung des Spektrometers. Diese Messung erfolgte mit einem höher auflösendem File im Vergleich zu der in Abb.52 gezeigten. Die durchgezogene Gerade gibt den q^{-2} Abfall der Volumenplasmonintensität mit zunehmendem Wellenvektor q , wie man sie im Volumen findet, wieder. Die durchgezogene Kurve repräsentiert den theoretisch vorhergesagten Verlauf, wenn man den mittleren Cluster-Radius zu $r = 40 \text{ \AA}$ wählt (Kohl 1985, vgl. Abb. 54 b).

Abb.54 a: Theoretische Voraussagen für die Anregungswahrscheinlichkeiten von Oberflächenplasmonmoden (a) und die damit verknüpfte Sättigung der Volumenplasmonintensität für kleine Radien R_S und kleine Impulsüberträge K (b). Das Diagramm (c) zeigt das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten für Volumenplasmonen in Teilchen und im Volumen als Funktion des Produkts KR . Die drei Diagramme sind der Arbeit von Kohl entnommen (Kohl 1985).

Abb.55: Experimentell bestimmte, relative Oszillatorstärken für Oberflächen- und Volumenplasmonanregungen, demonstriert an einer Rb-Cluster-Probe (MgO18-GLN), als Funktion des Impulsübertrages. Charakteristisch für kleine Teilchen ist die ausgeprägte Verschiebung der Oszillatorstärke zwischen den kollektiven Anregungen.

Abb.56: Doppelt-logarithmische Auftragung der integrierten Intensität der Oberflächenplasmonmoden gegen den Wellenvektor q , demonstriert an einer Rb-Cluster-Probe (MgO18-GLN). Die Datenpunkte folgen in etwa einem Abfall proportional

q^{-3} (durchgezogene Gerade).

Abb.57: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an Rb-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.58: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an Rb-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.59: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an Rb-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.60: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an Rb-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.61: Energieverlustspektren an Rb-Clustern für einen Impulsübertrag für drei verschiedene mittlere Clustergrößen (800°C, 700°C, 600°C).

Abb.62: Energieverlustspektren an Rb-Clustern für einen Impulsübertrag für drei verschiedene mittlere Clustergrößen (800°C, 700°C, 600°C).

Abb.63: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an K-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.64: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an K-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.65: Energieverlustspektren bei verschiedenen Impulsüberträgen an K-Clustern. Die senkrechten Linien zeigen von links nach rechts die Energielagen der $l = 1, 2, 3, 4$ und der $l = \infty$ Oberflächenplasmonmoden.

Abb.66: Energieverlustspektren an K-Clustern für einen Impulsübertrag für drei verschiedene mittlere Clustergrößen (800°C, 700°C, 650°C).

Abb.67: Energieverlustspektren an K-Clustern für einen Impulsübertrag für drei verschiedene mittlere Clustergrößen (800°C, 700°C, 650°C).

Abb.68: Energieverlustspektren an K-Clustern für einen Impulsübertrag für drei verschiedene mittlere Clustergrößen (800°C, 700°C, 650°C).

Abb.69: Theoretisches Energieverlustspektrum einer Jellium-Kugel mit der Elektronendichte von Na und der Größe von 92 Atomen für einen Impulsübertrag $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ (Ekardt, im Druck).

Abb.70: Theoretisches Energieverlustspektrum einer jellium-Kugel mit der Elektronendichte von Na und der Größe von 92 Atomen für einen Impulsübertrag $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (Ekardt, im Druck).

Abb.71: Theoretisches Energieverlustspektrum einer jellium-Kugel mit der Elektronendichte von Na und der Größe von 92 Atomen für einen Impulsübertrag $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ (Ekardt, im Druck).

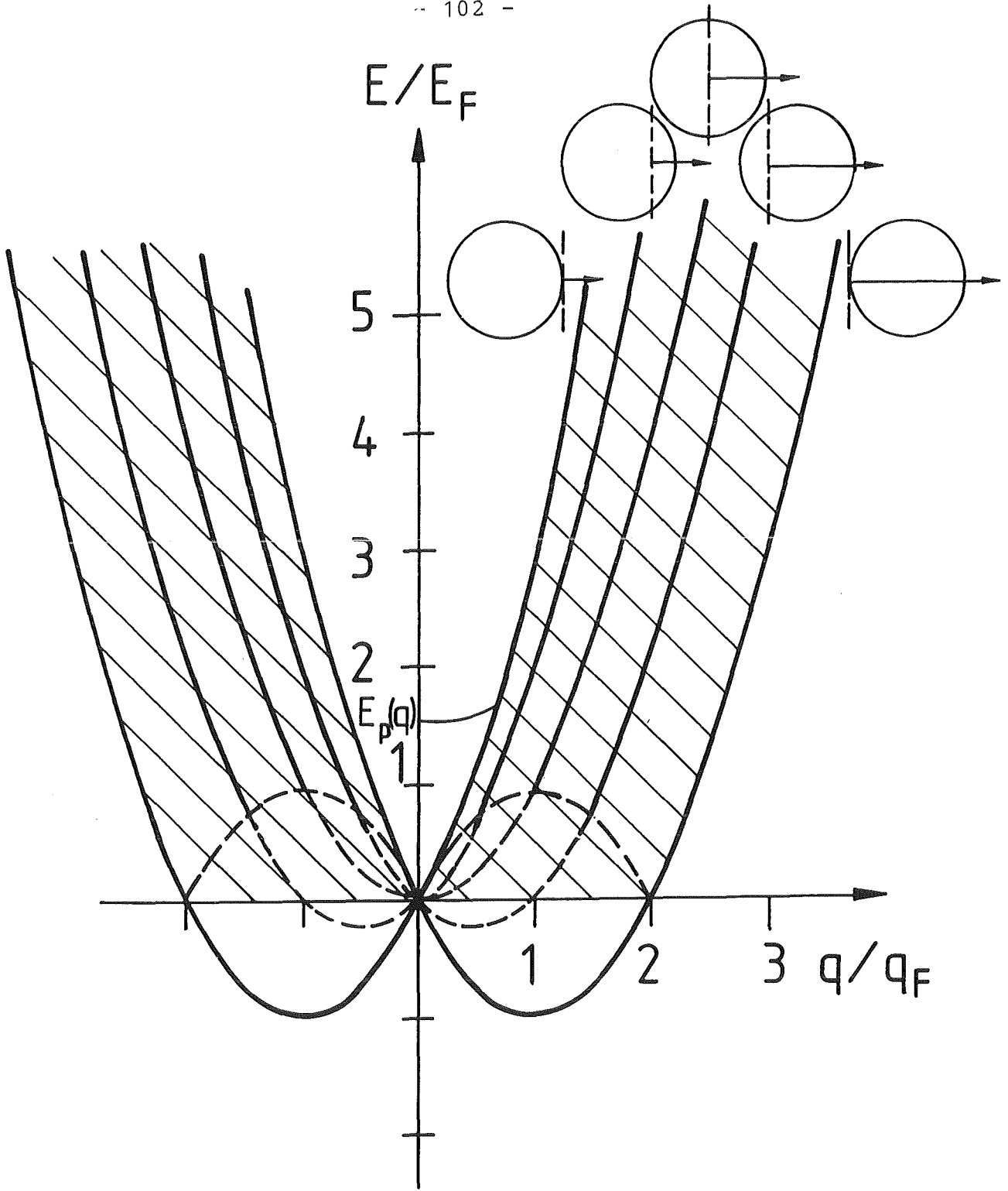


Abb. 1

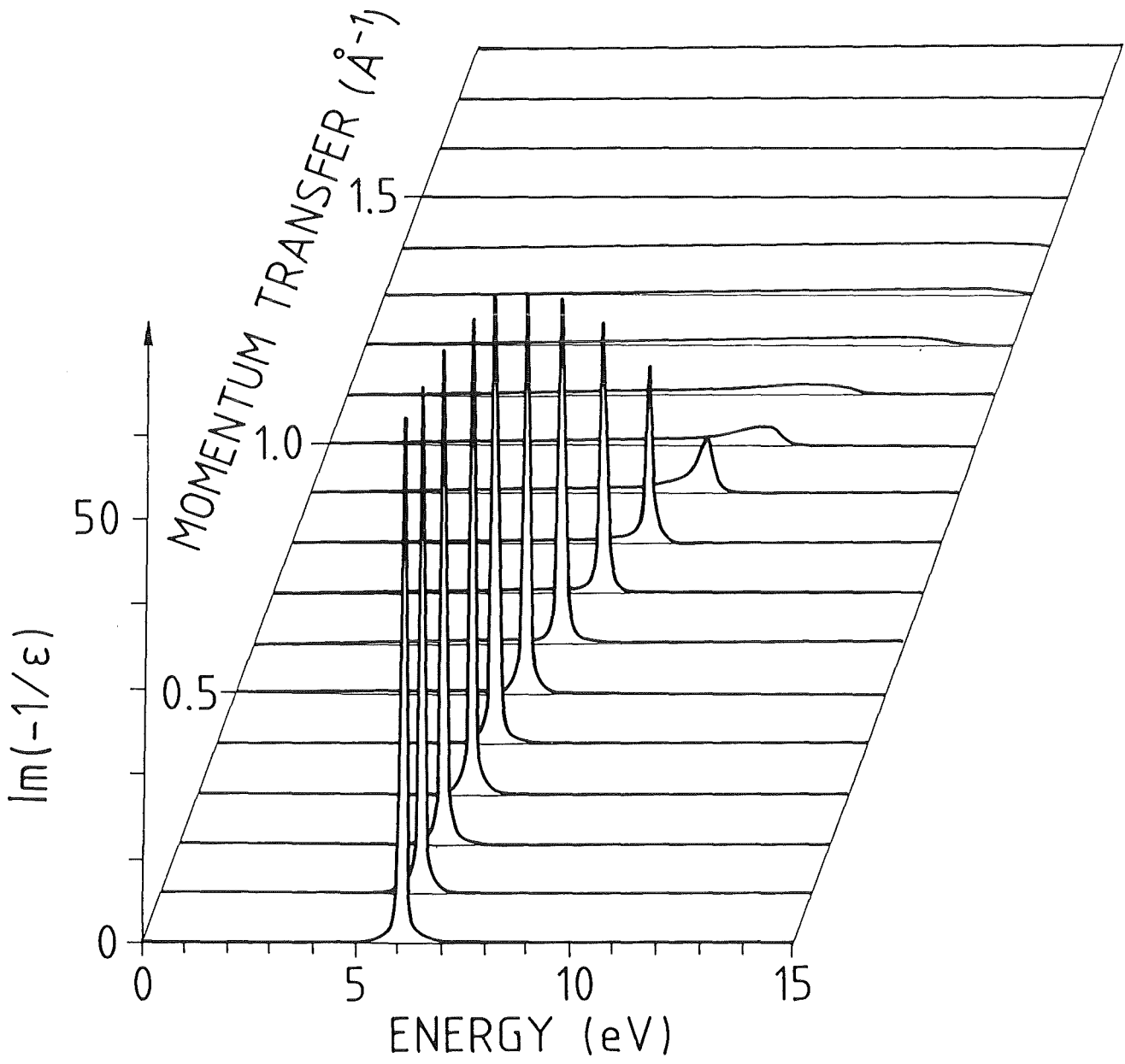


Abb. 2

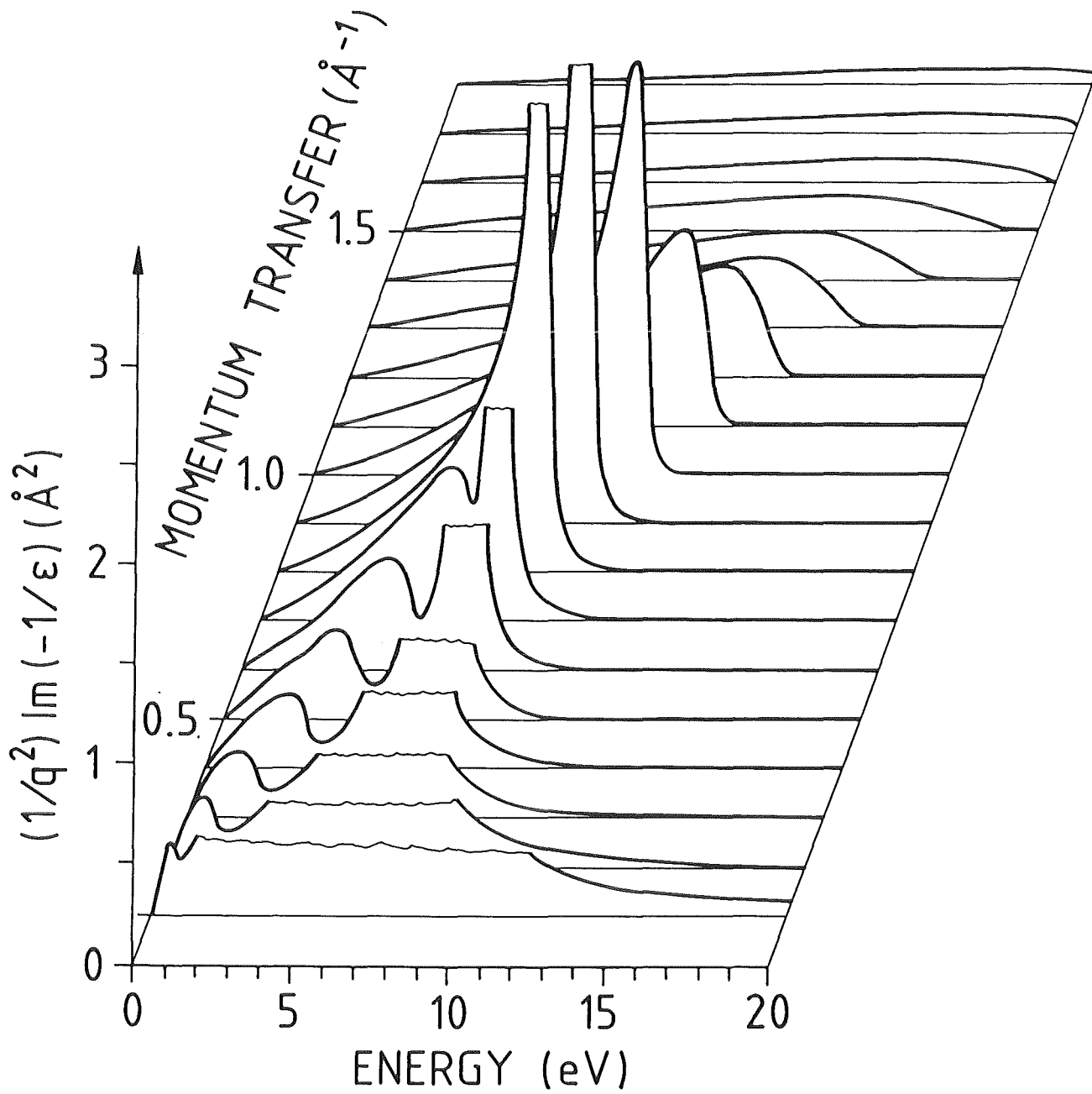


Abb. 3

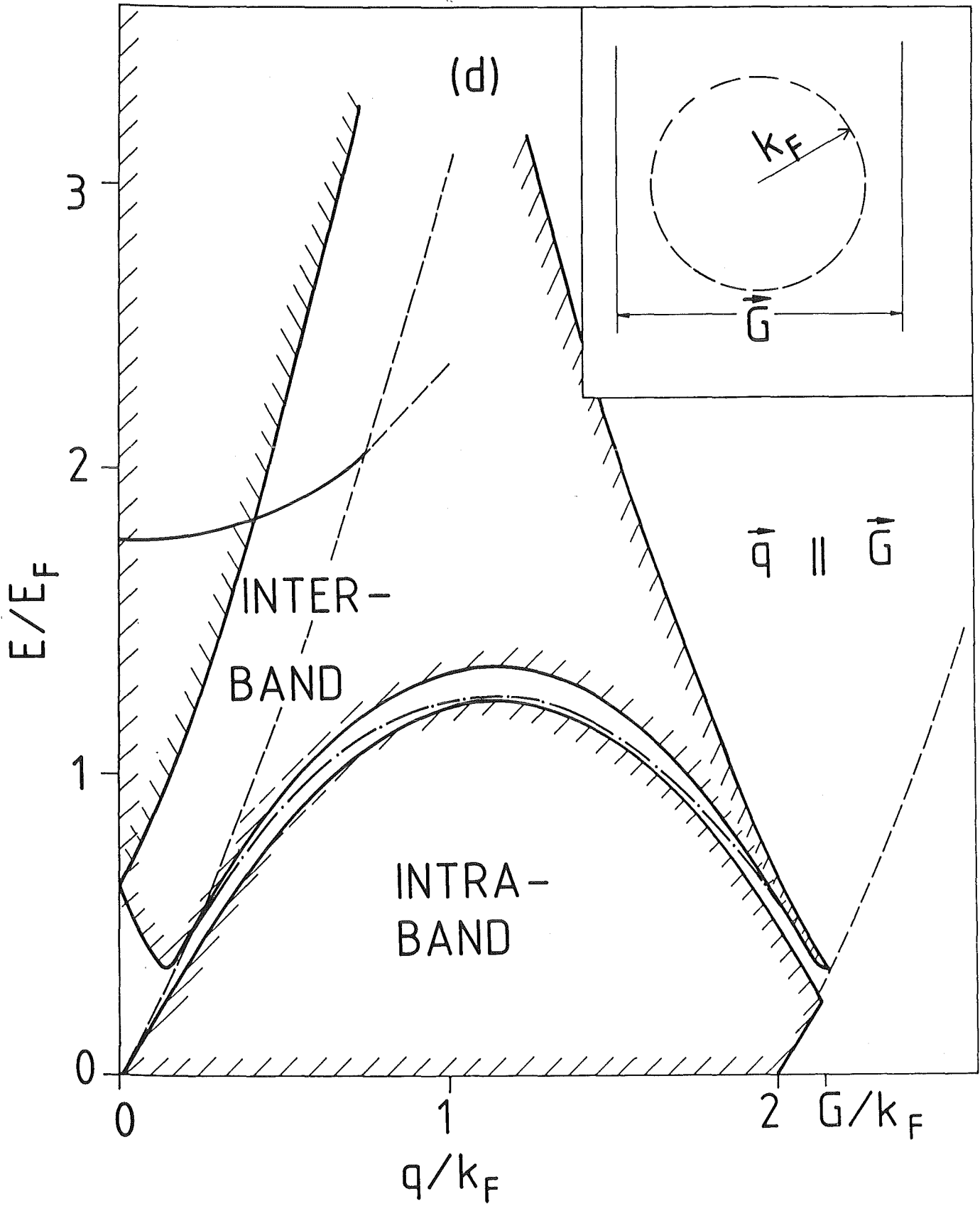
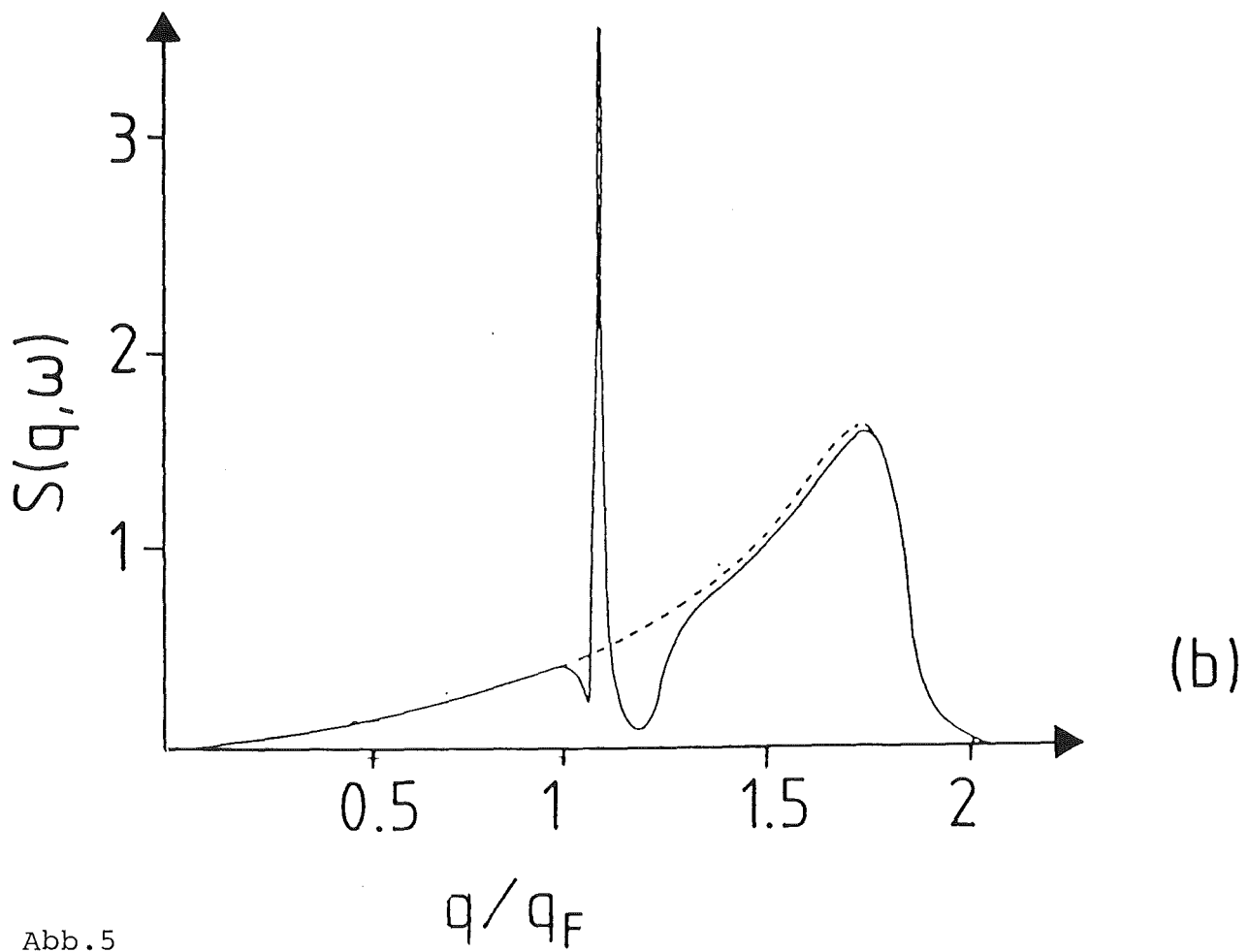
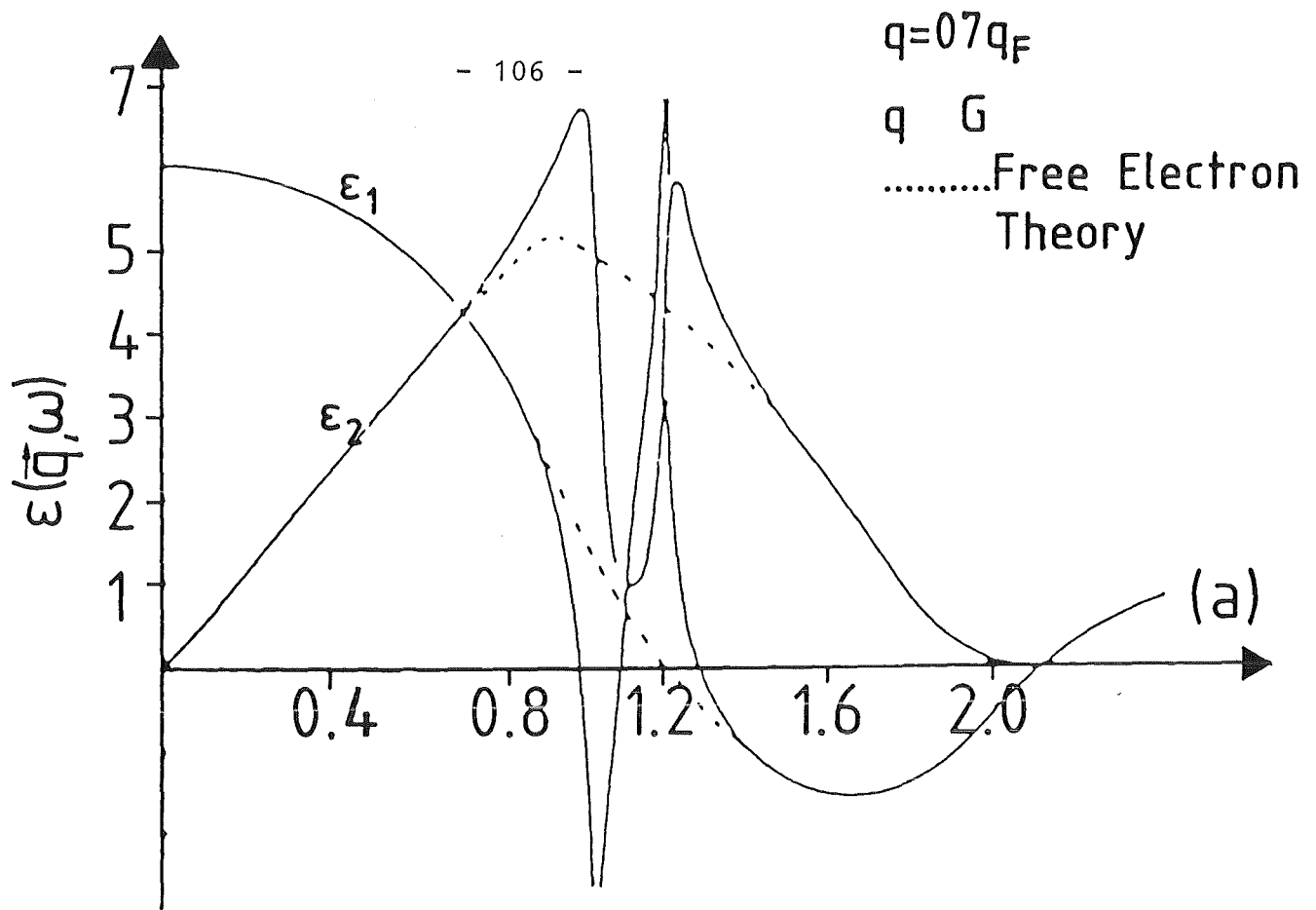


Abb. 4



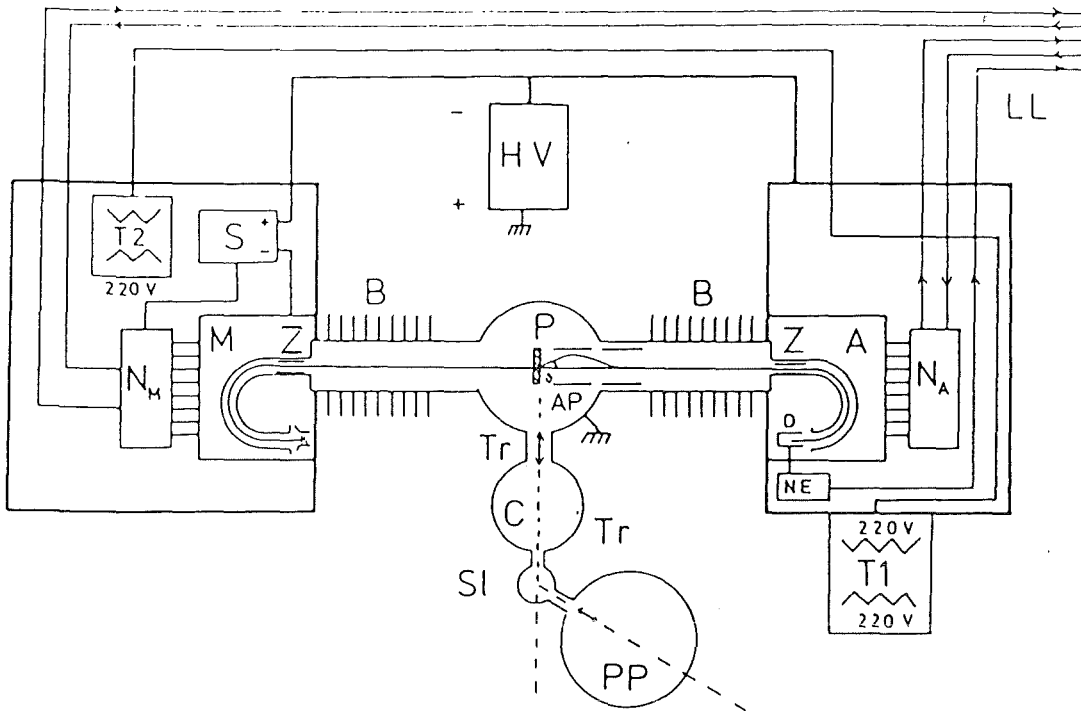


Abb.6 Funktionsskizze des Spektrometers

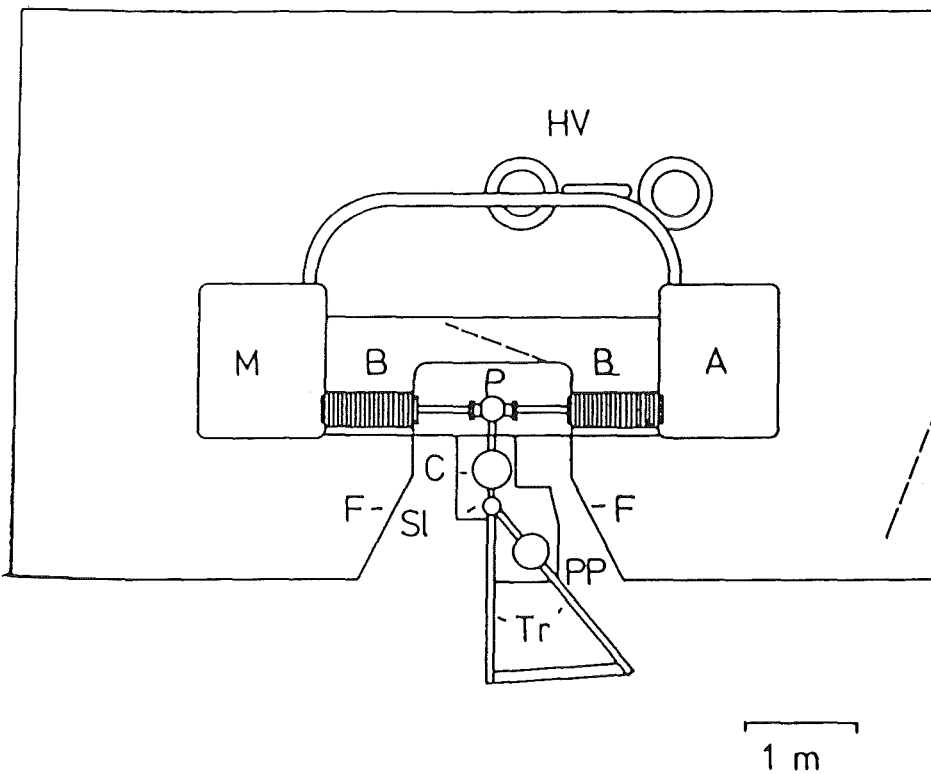


Abb.7 Aufbauplan des Spektrometers

ERKLÄRUNG DER SYMBOLE

- A: *Analysator*
- AP: *Ablenkplatten. Elektronen, die um einen Winkel Θ gestreut wurden, werden durch geeignete elektrische Felder in den beiden Plattenpaaren auf die optische Achse zurückgelenkt.*
- B: *Beschleuniger*
- C: *Charakterisierung: Augerspektrograph, Ionenrückstreuung, Sputterkanone, röntgeninduzierte Photoemission*
- D: *Elektronendetektor: Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)*
- F: *Faradaykäfig. Er umgibt alle hochspannungsführenden Teile*
- HV: *Hochspannungsversorgung 0-300 kV*
- K: *Kathode*
- LL: *Lichtleiter zum Experimentrechner. Über sie erfolgt der Datentransfer zu und von den Spannungsversorgungen im Monochromator und Analysator, sowie die Übertragung des Meßsignals*
- M: *Monochromator*
- N_A, N_M : *Spannungsversorgungen für die elektrostatischen Linsen und die Ablensysteme in Monochromator und Analysator. Die Spannungen können über Lichtleiter eingestellt und ausgelassen werden.*
- NE: *Nachweiselektronik für den SEV*
- P: *Probenmeßkammer*
- PP: *Probenpräparation, Aufdampfkammer*
- S: *Sweepspannung*
- Sl: *Schleuse*
- T1: *300 kV Trenntransformator für die Stromversorgung aller auf Hochspannung liegenden Pumpen und Elektronik*
- T2: *10 kV Trenntransformator für die galvanische Trennung der Stromverbraucher im Monochromator.*
- TR: *Transfermanipulatoren. Mit ihnen können Proben im UHV zwischen Präparationskammer, Analyse-kammer, Schleuse und Meßkammer beliebig transferiert werden.*

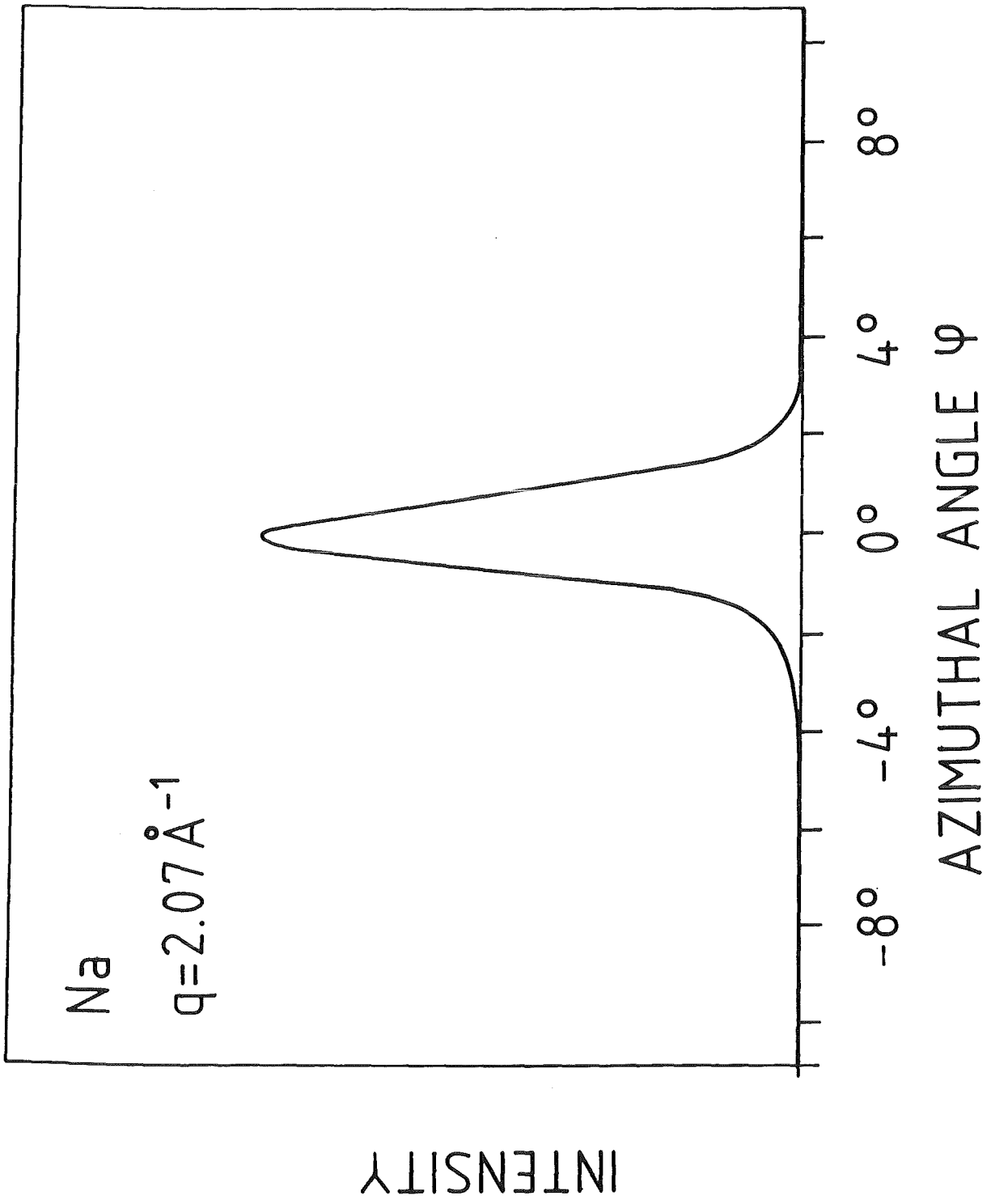


Abb. 8

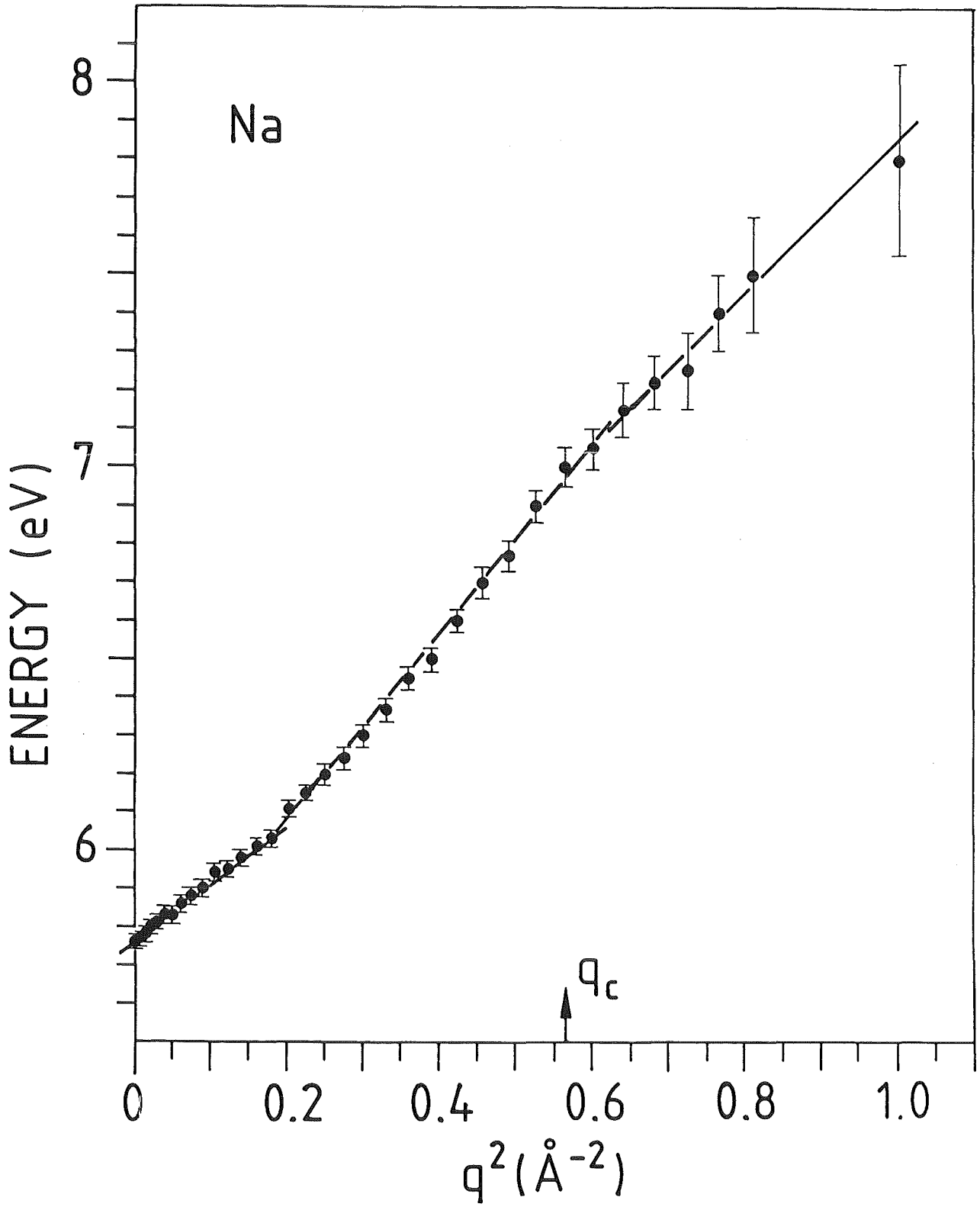


Abb. 9

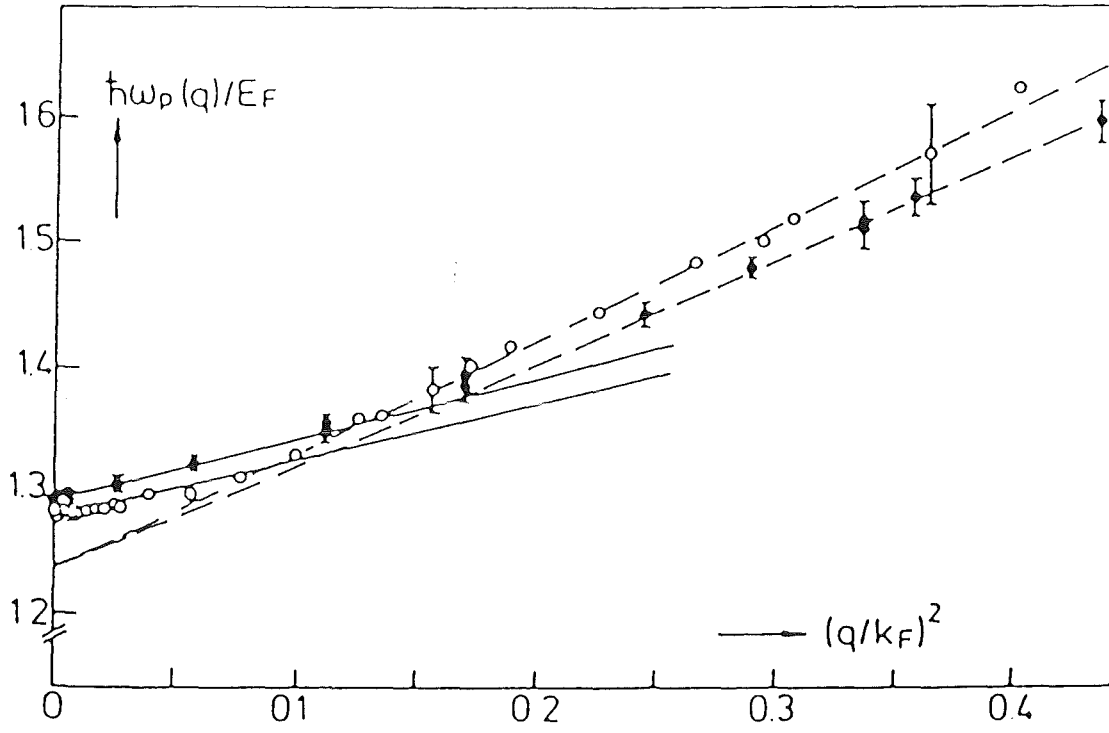
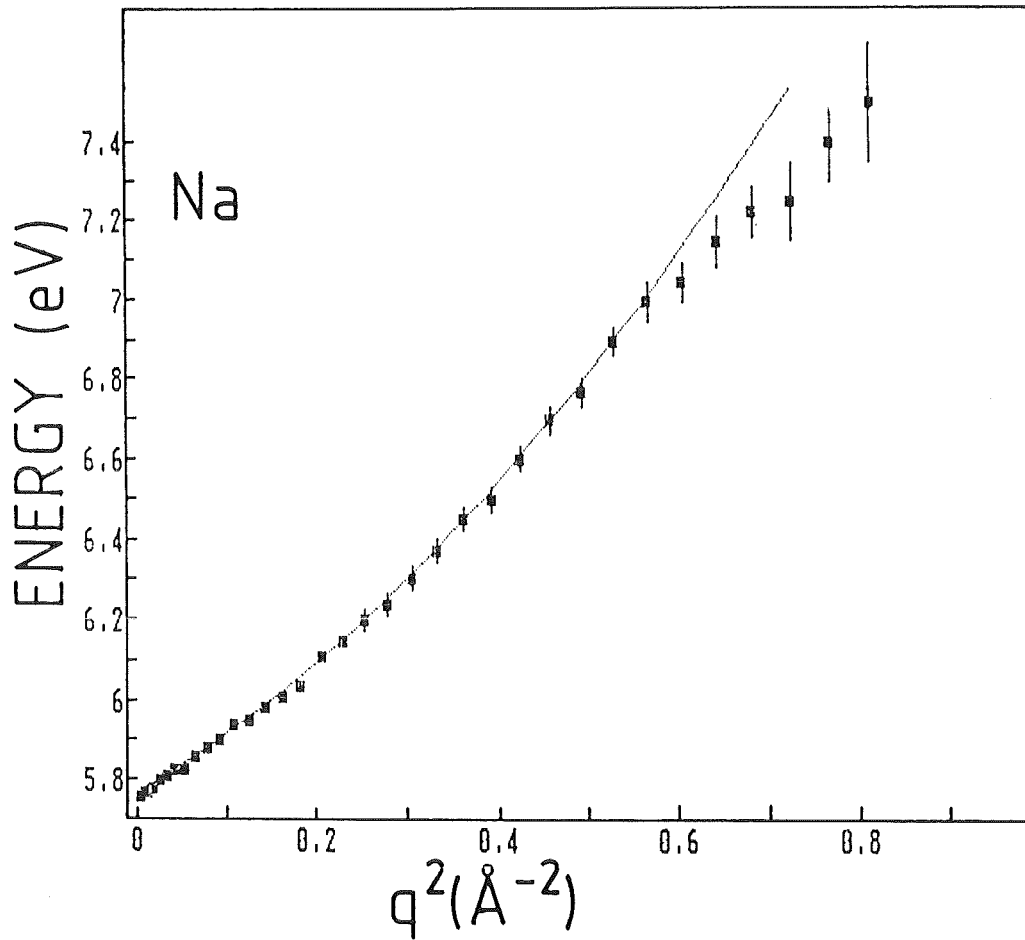
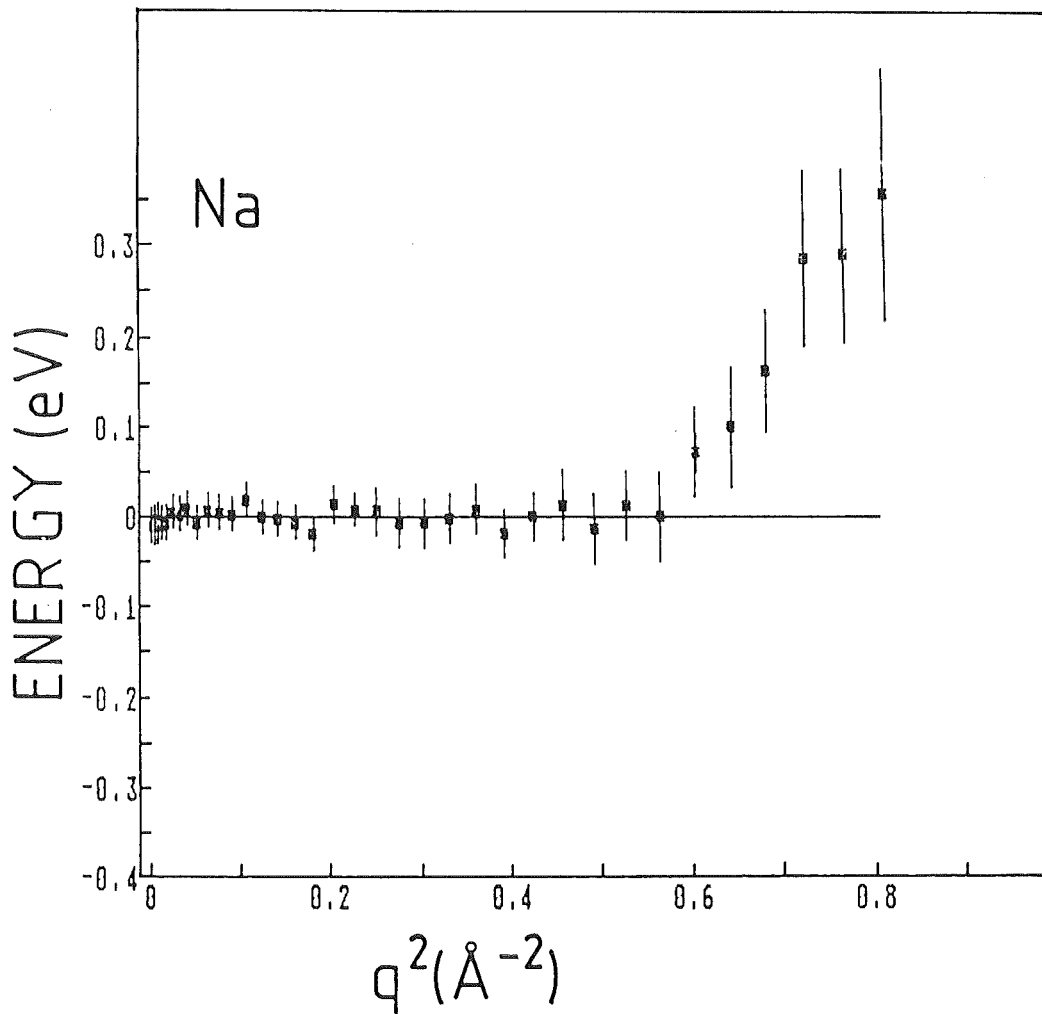


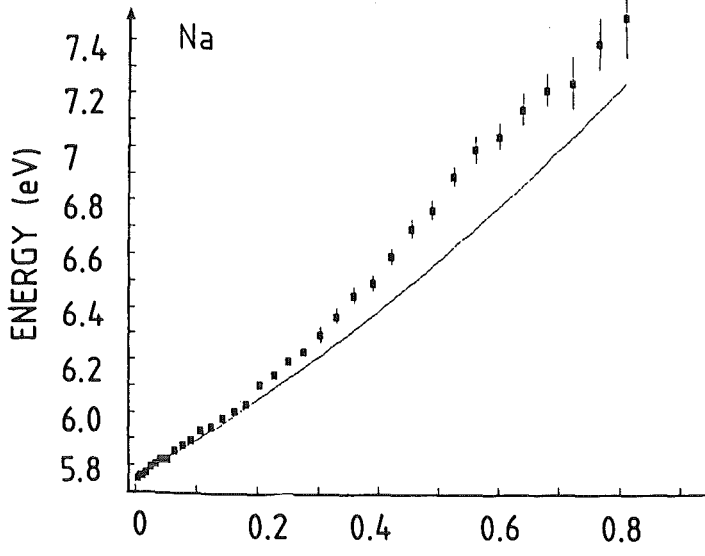
Abb. 10



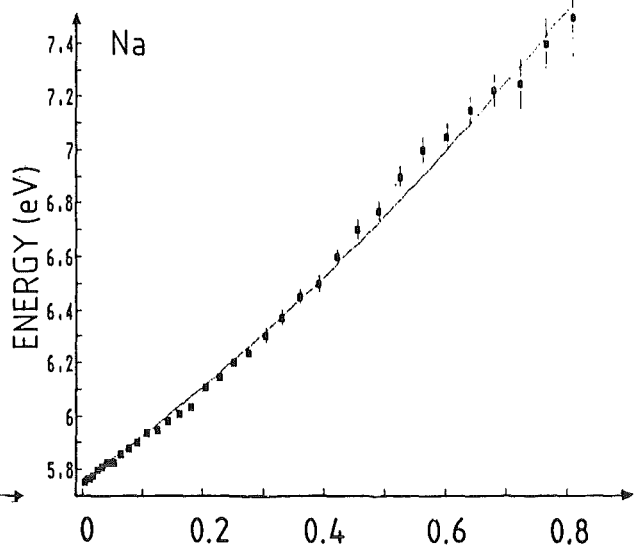
a



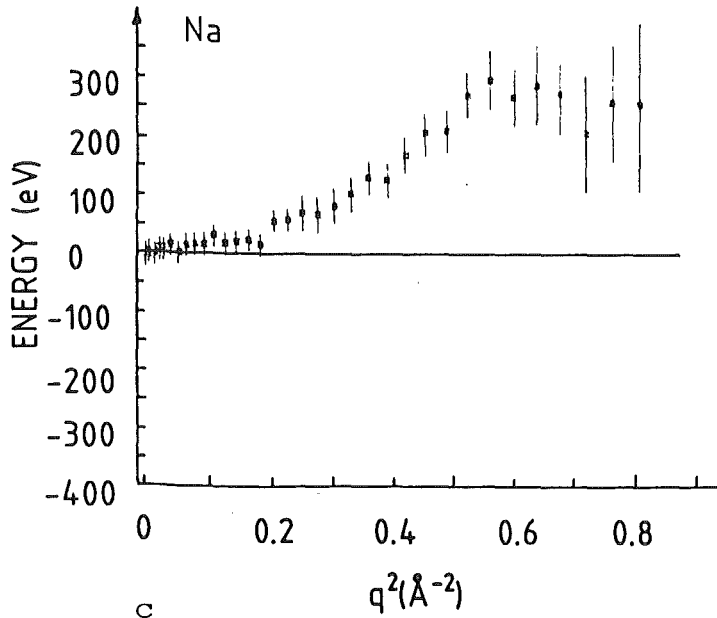
b



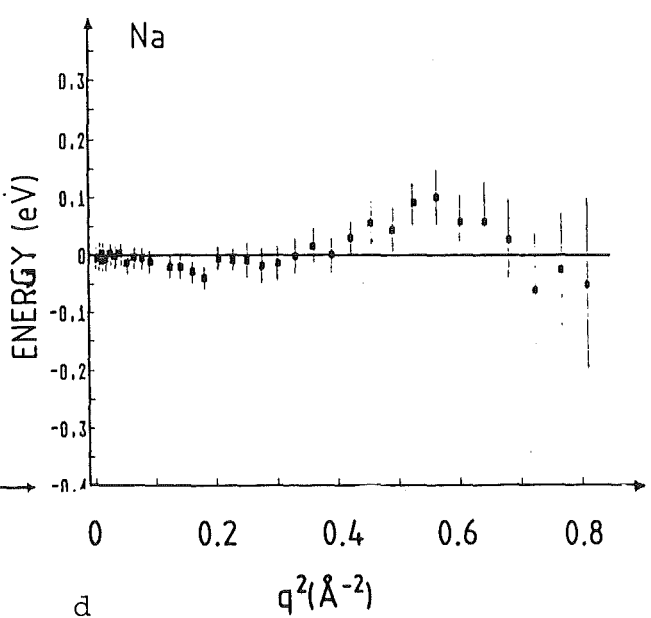
a



b



c



d

Abb. 12

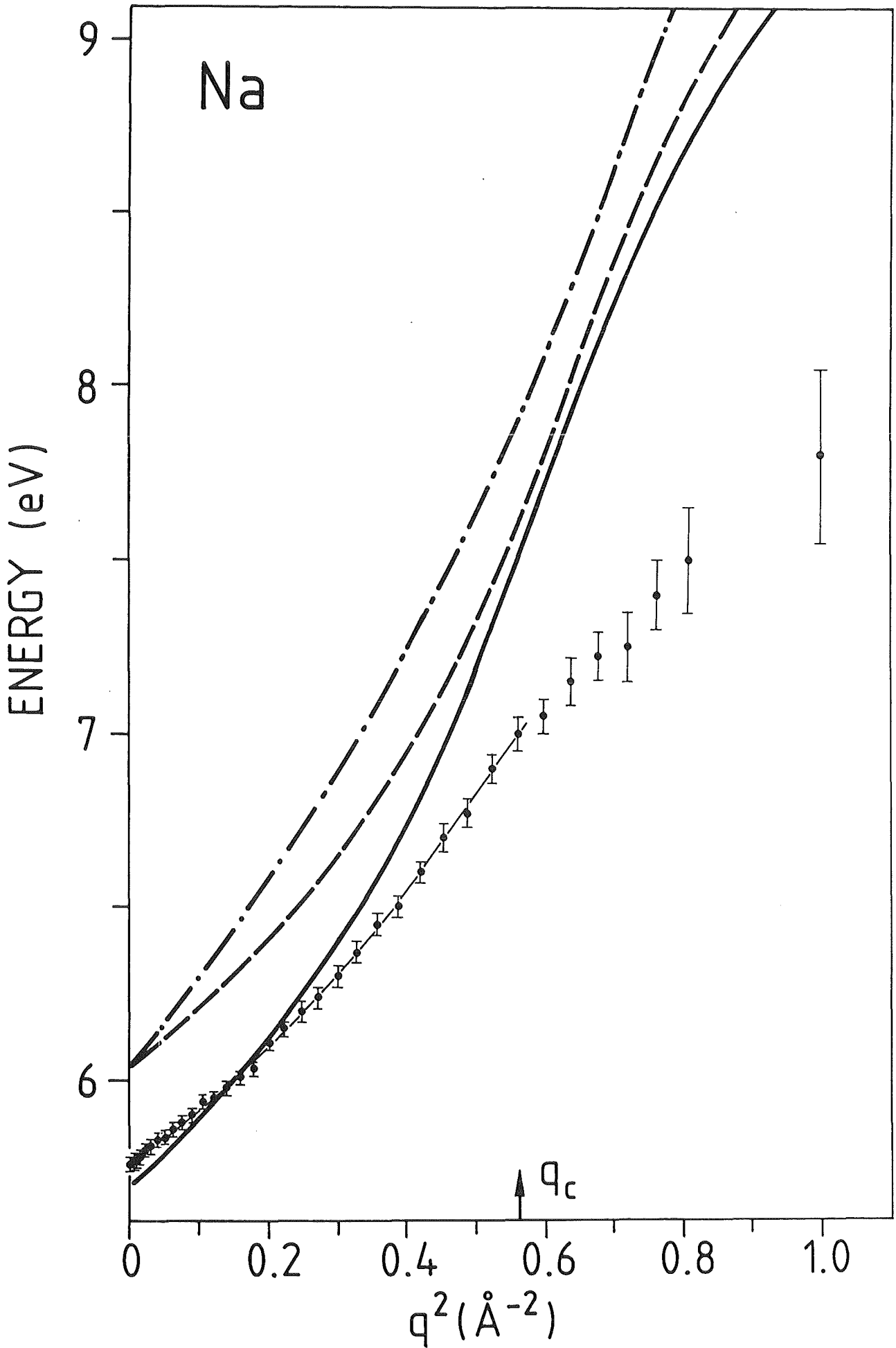


Abb. 13

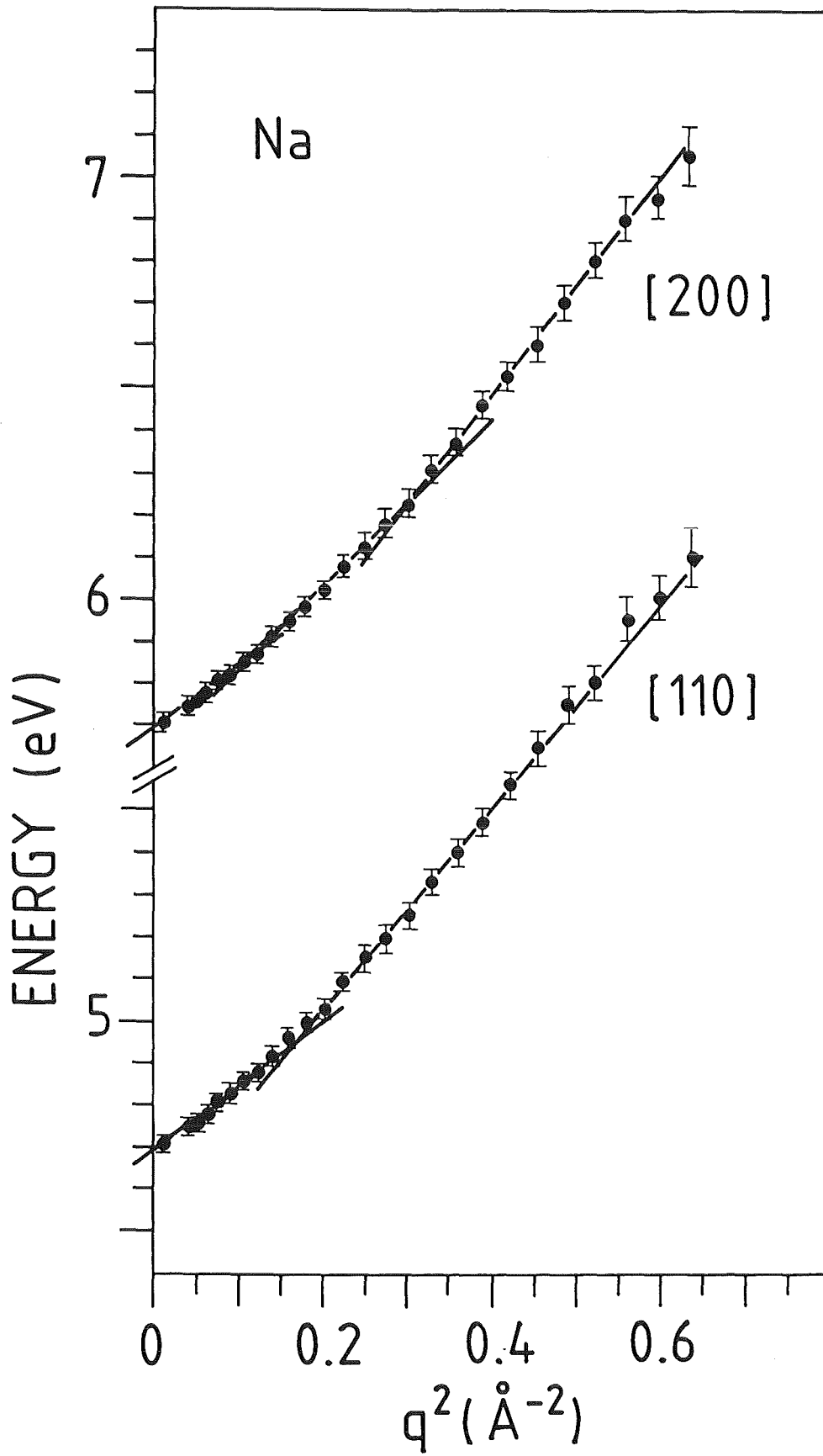


Abb. 14

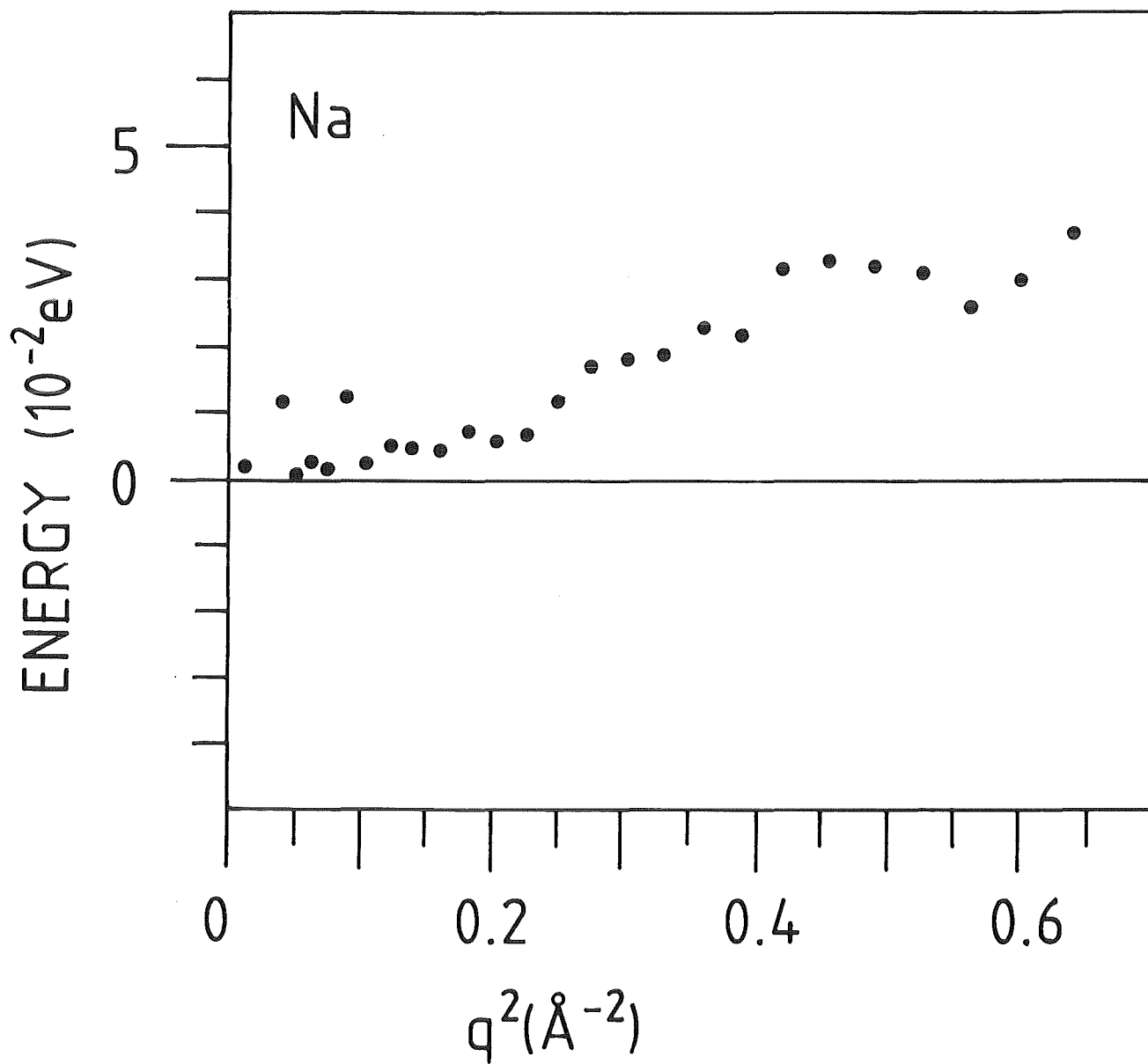


Abb. 15

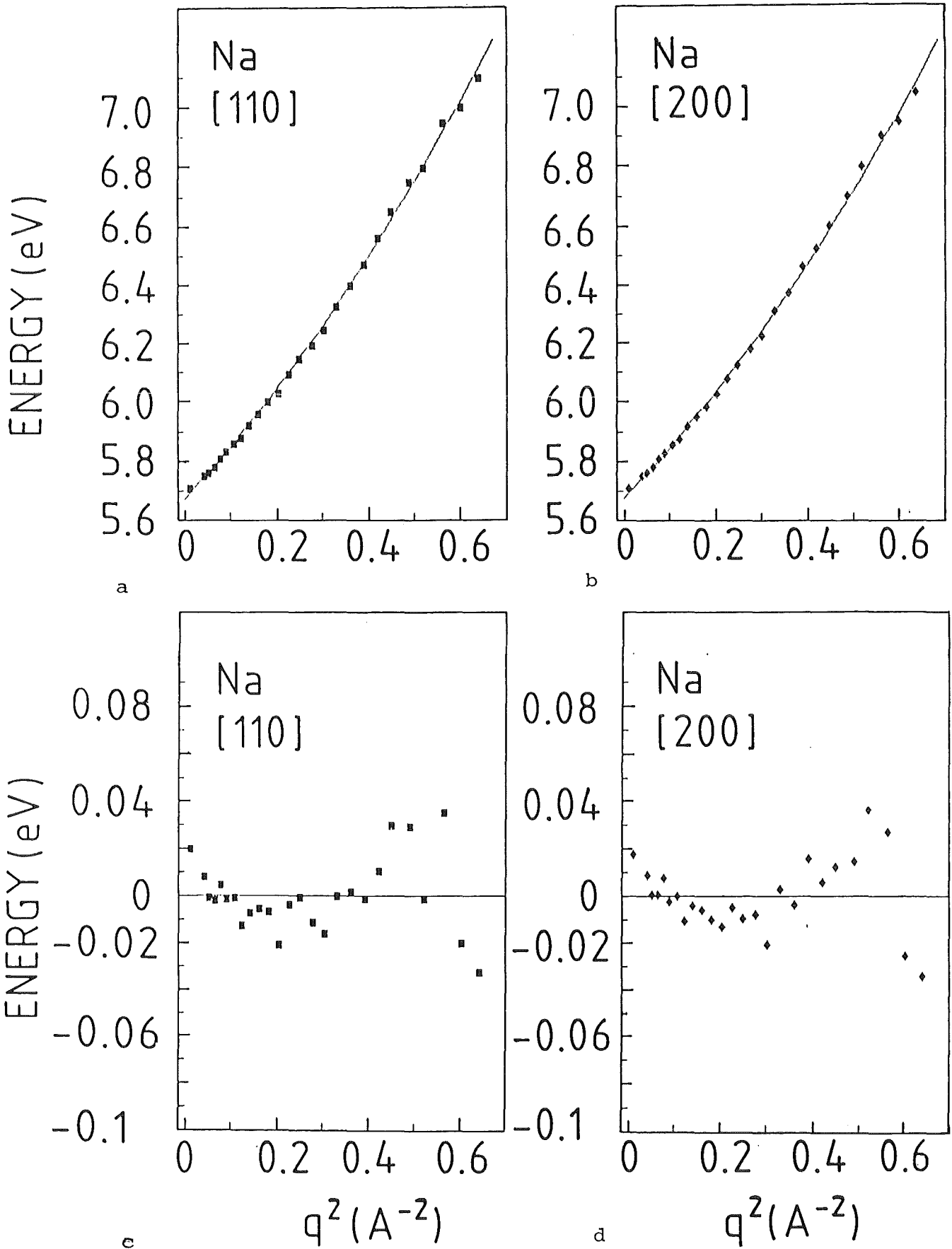


Abb. 16

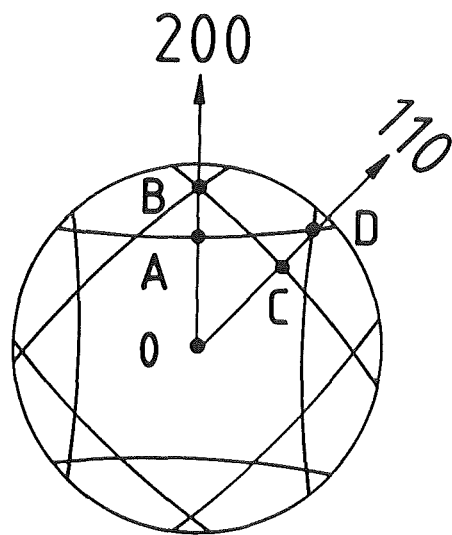
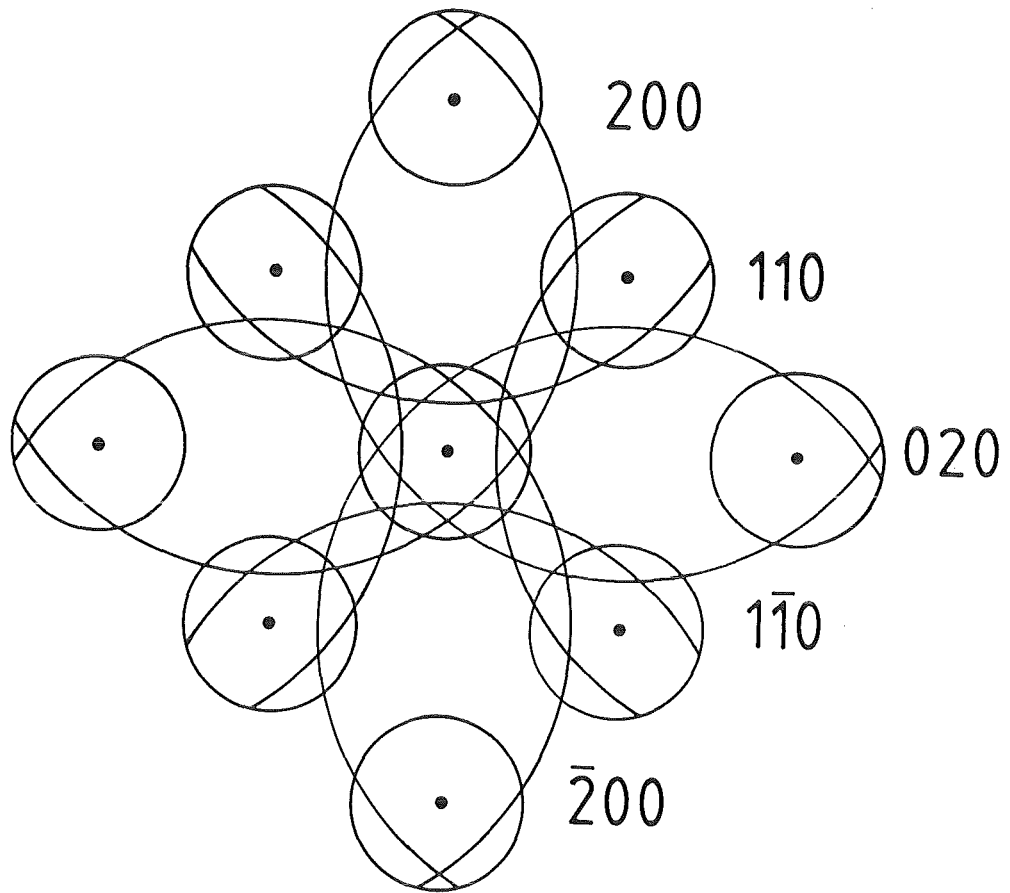


Abb. 17

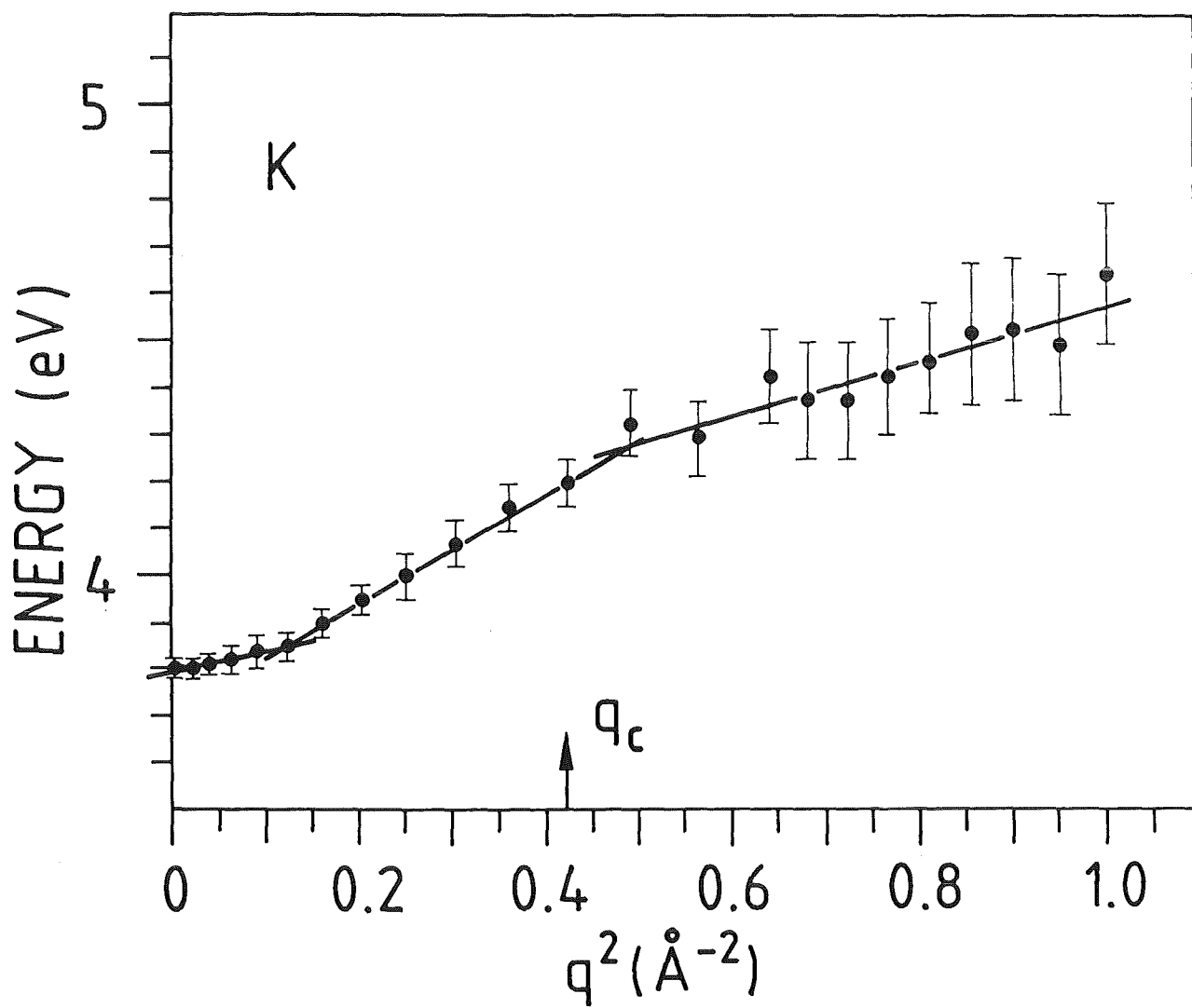
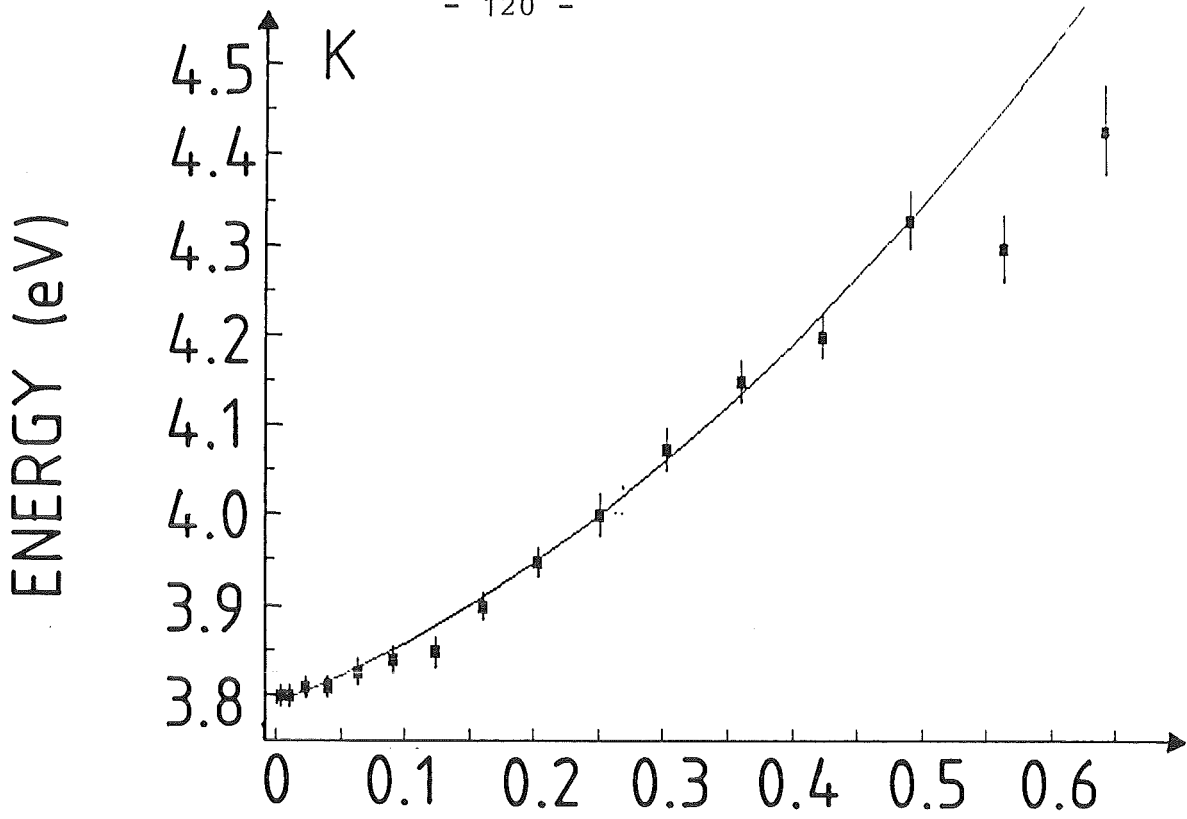
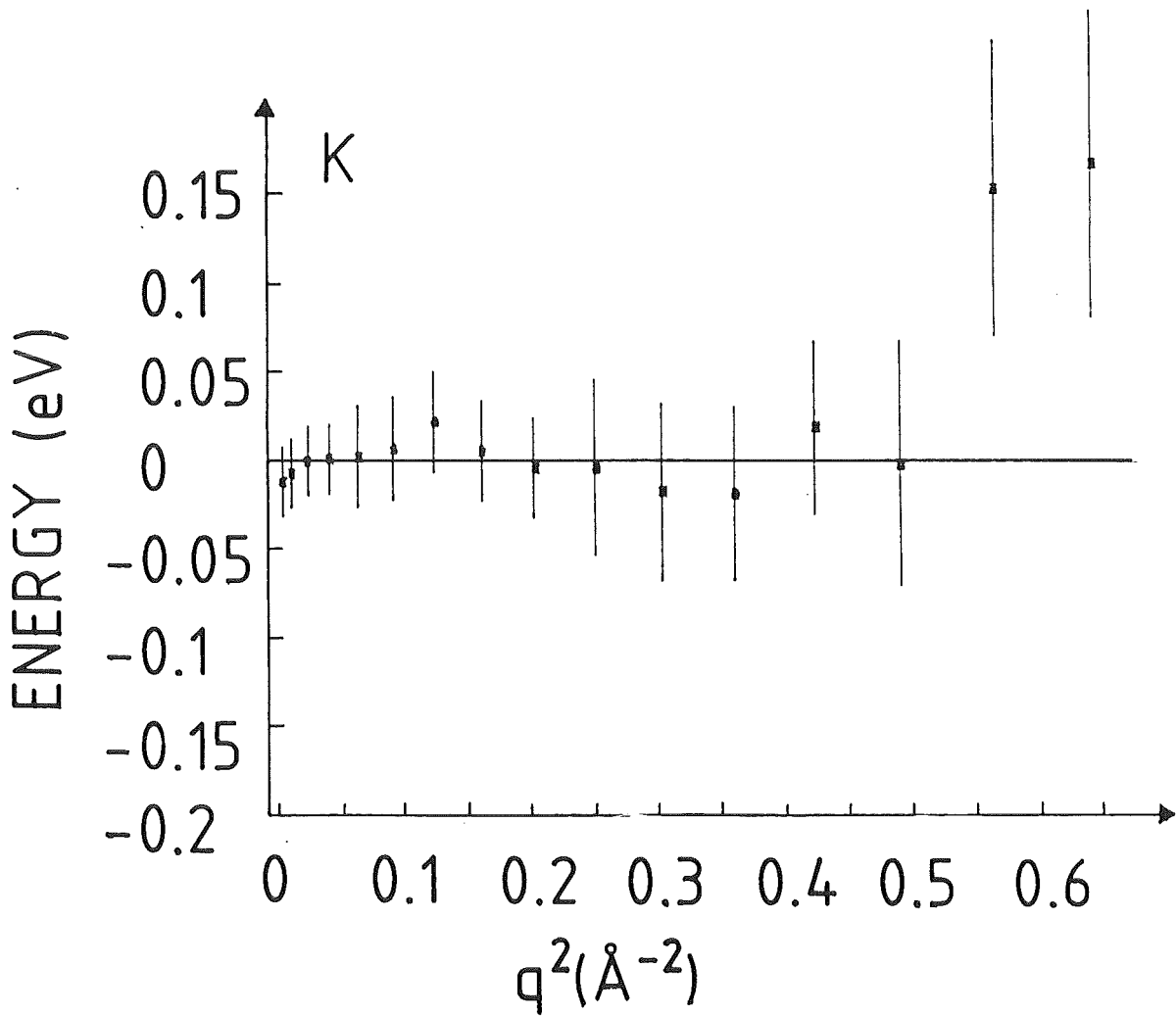


Abb. 18



a



b

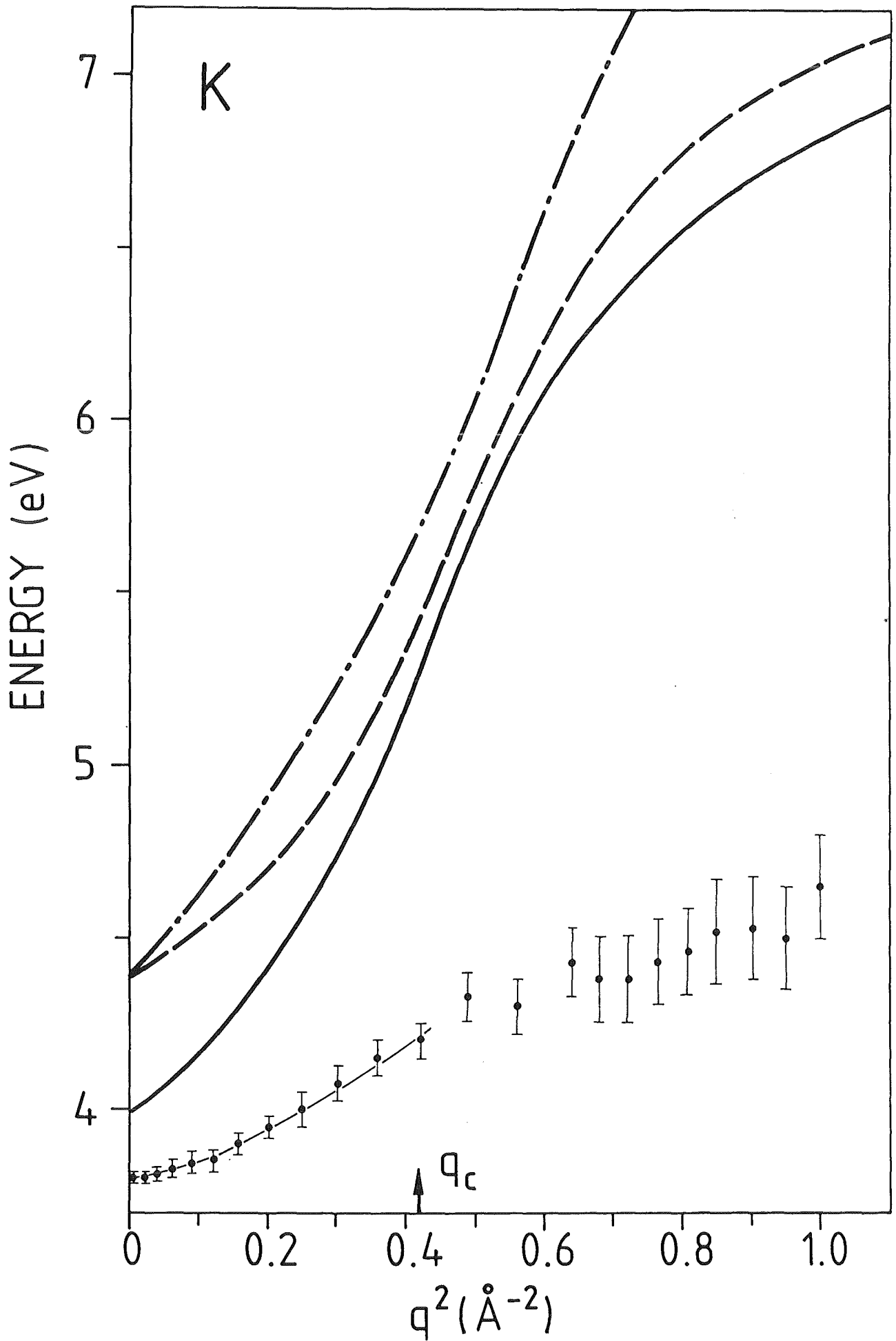


Abb. 20

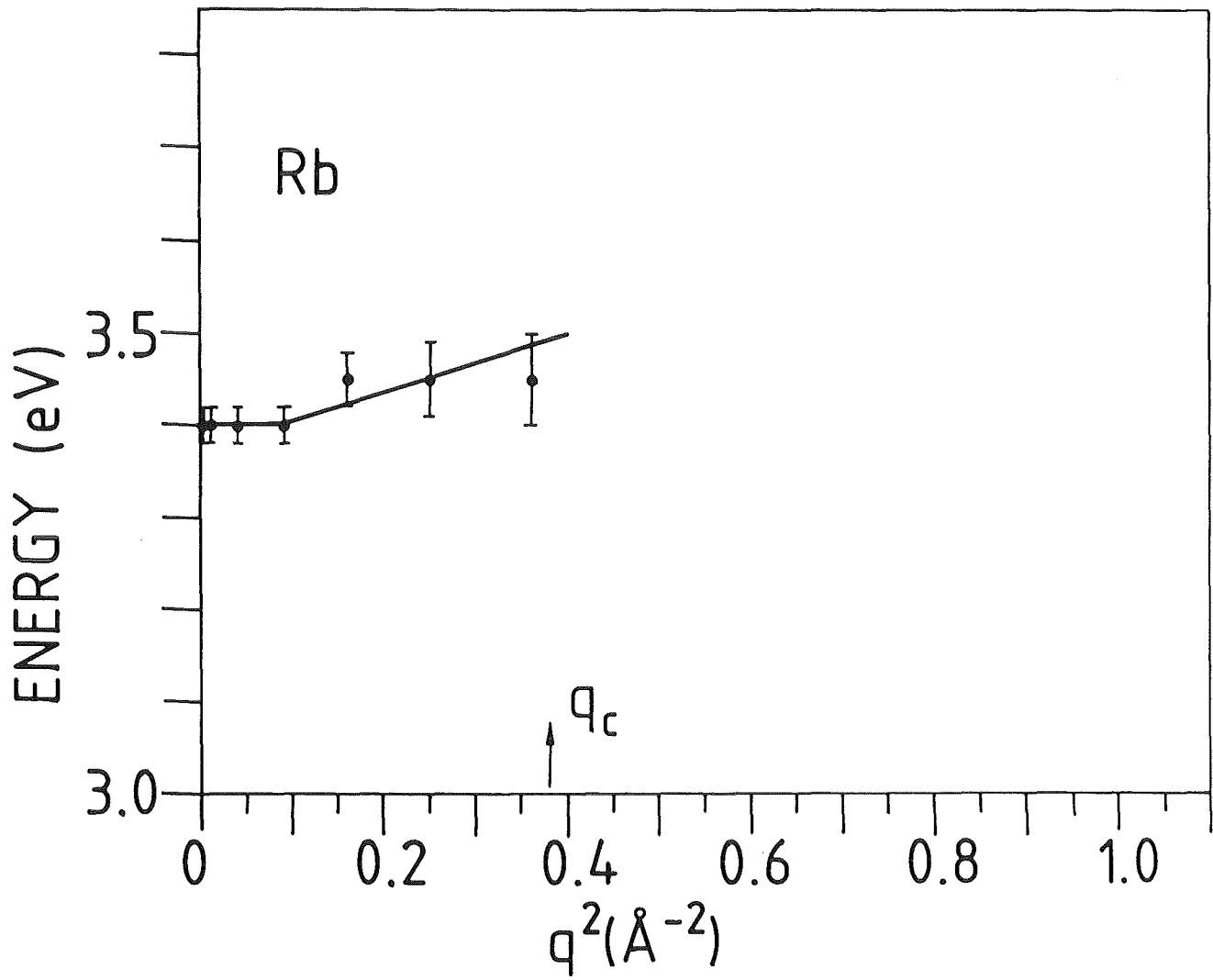


Abb. 21

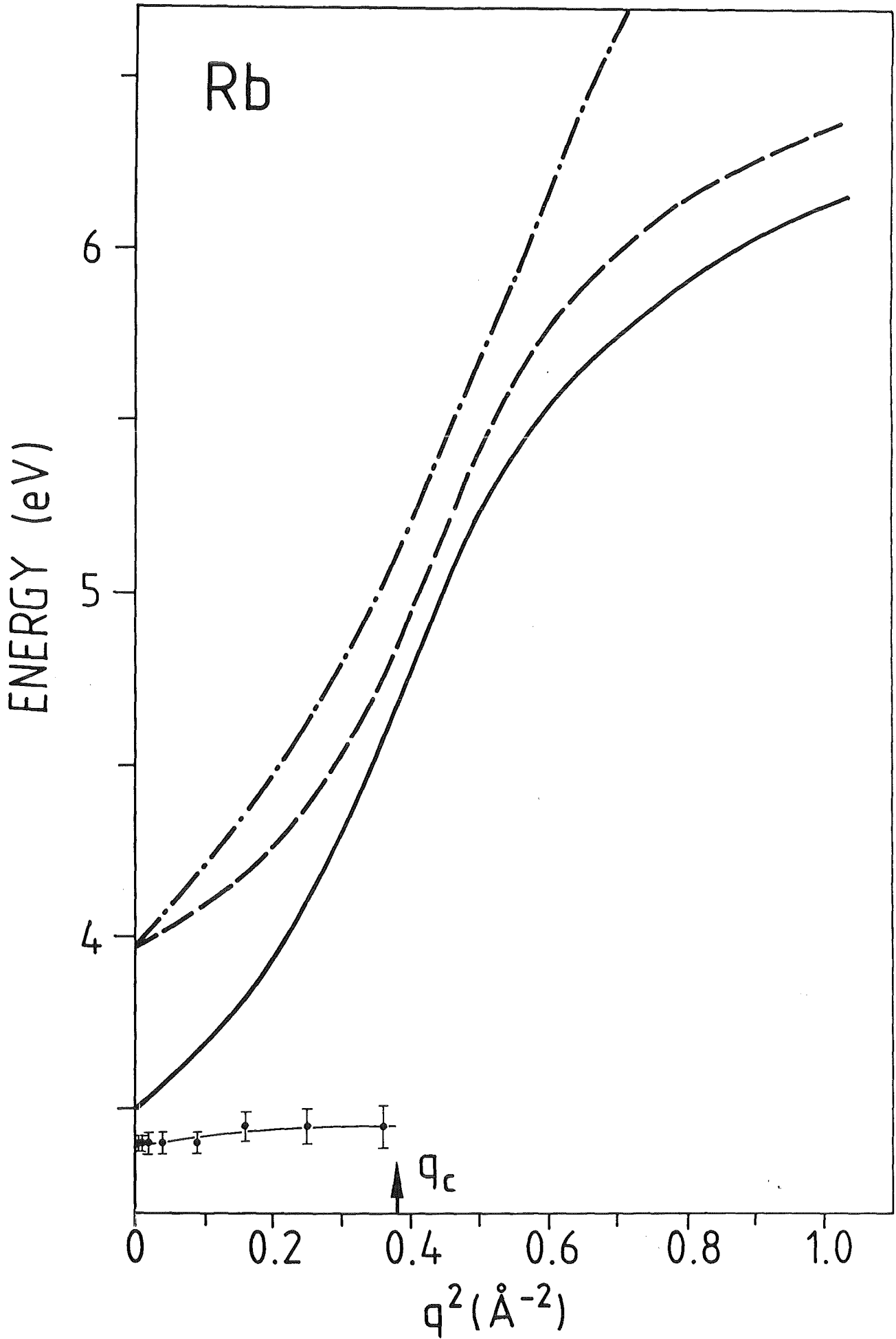


Abb. 22

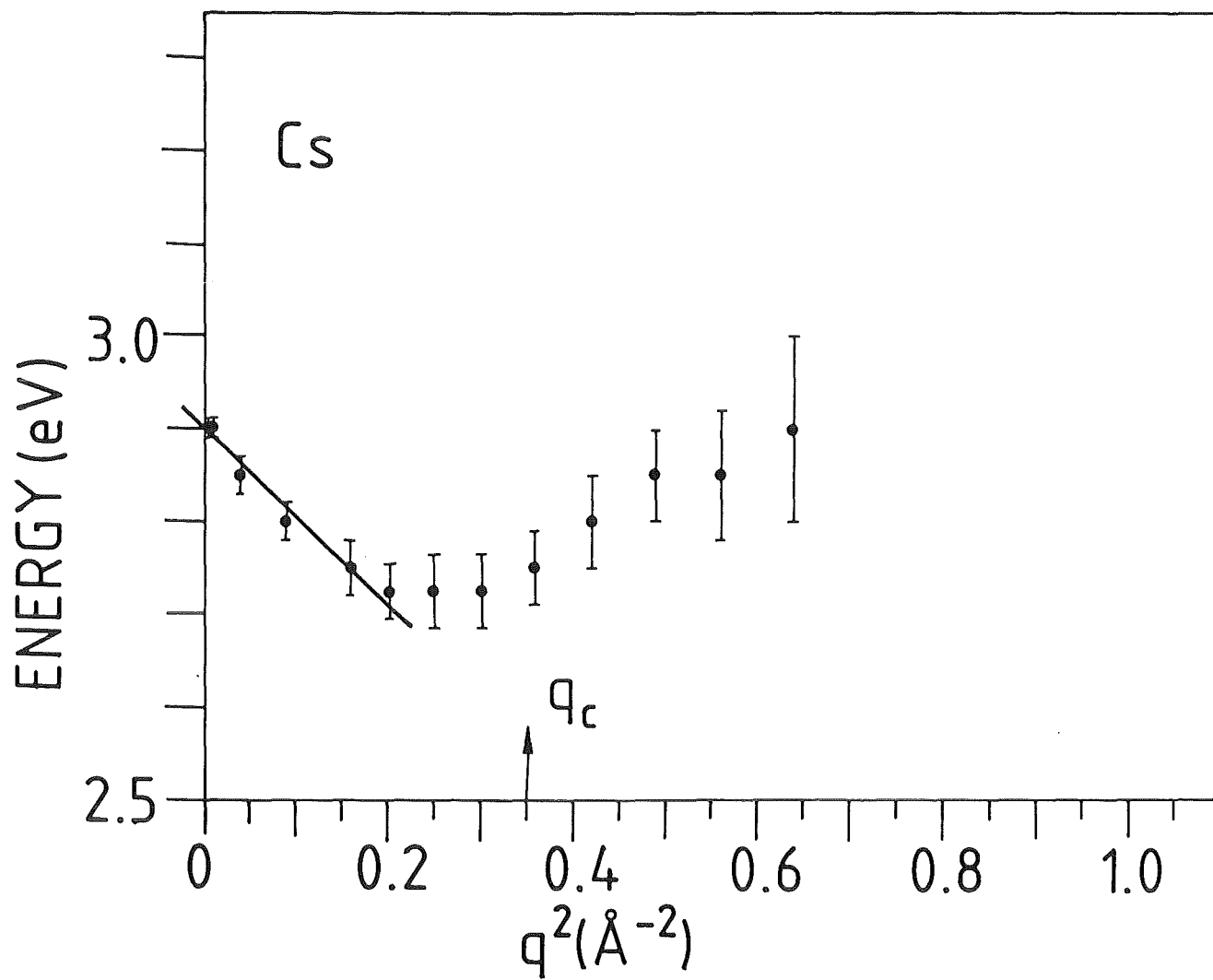


Abb. 23

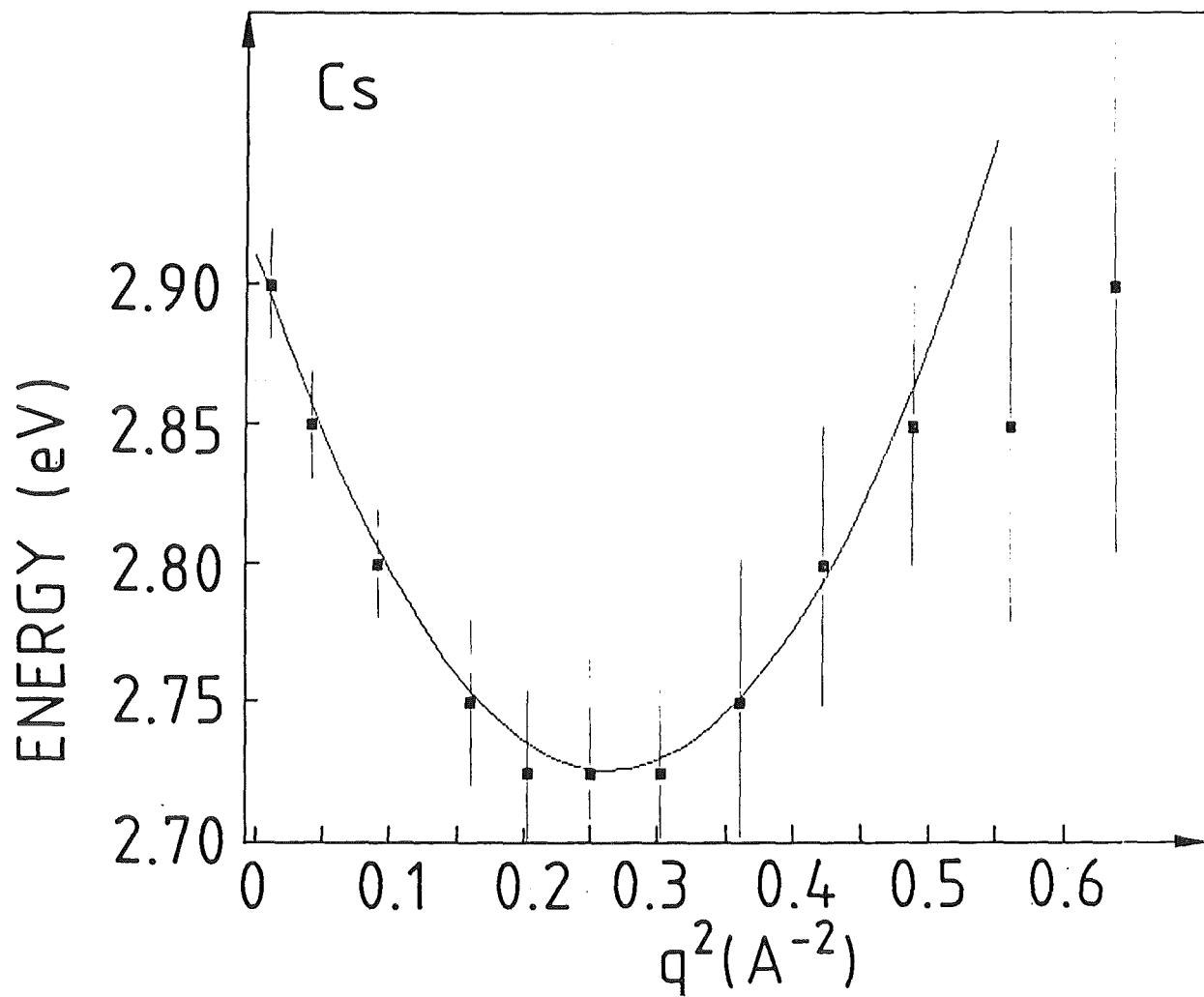


Abb. 24

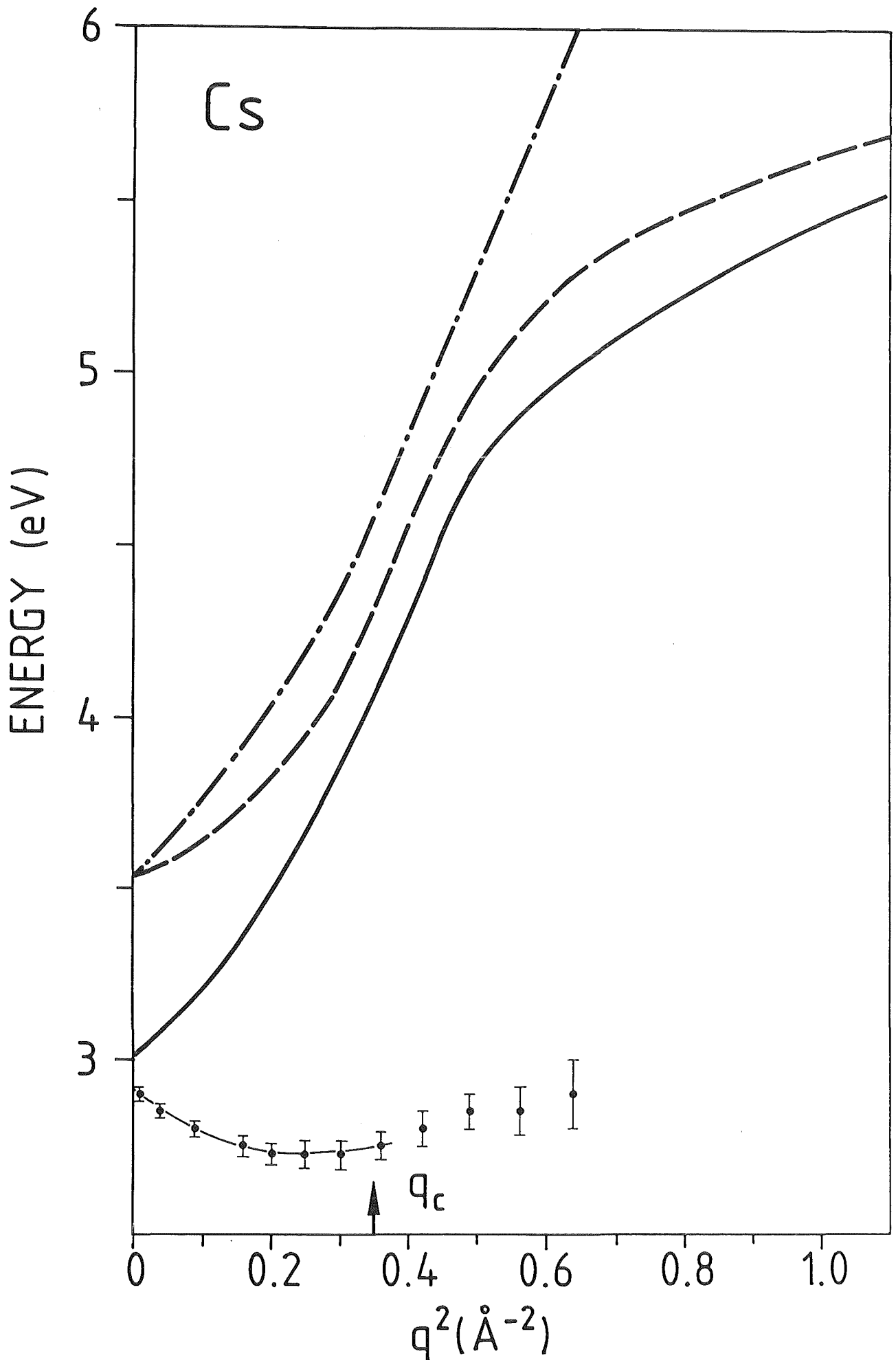


Abb. 25

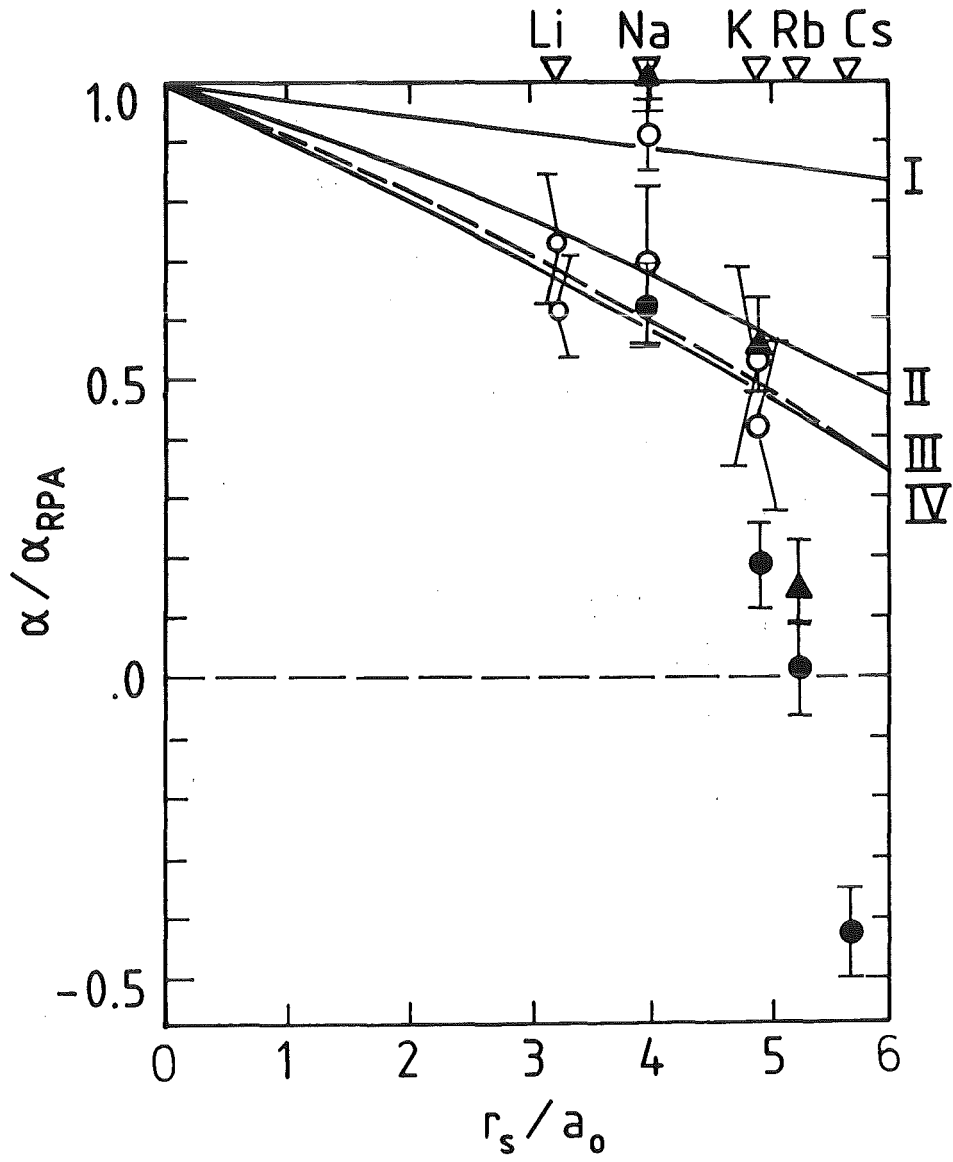


Abb. 26a

Li Na K Rb Cs

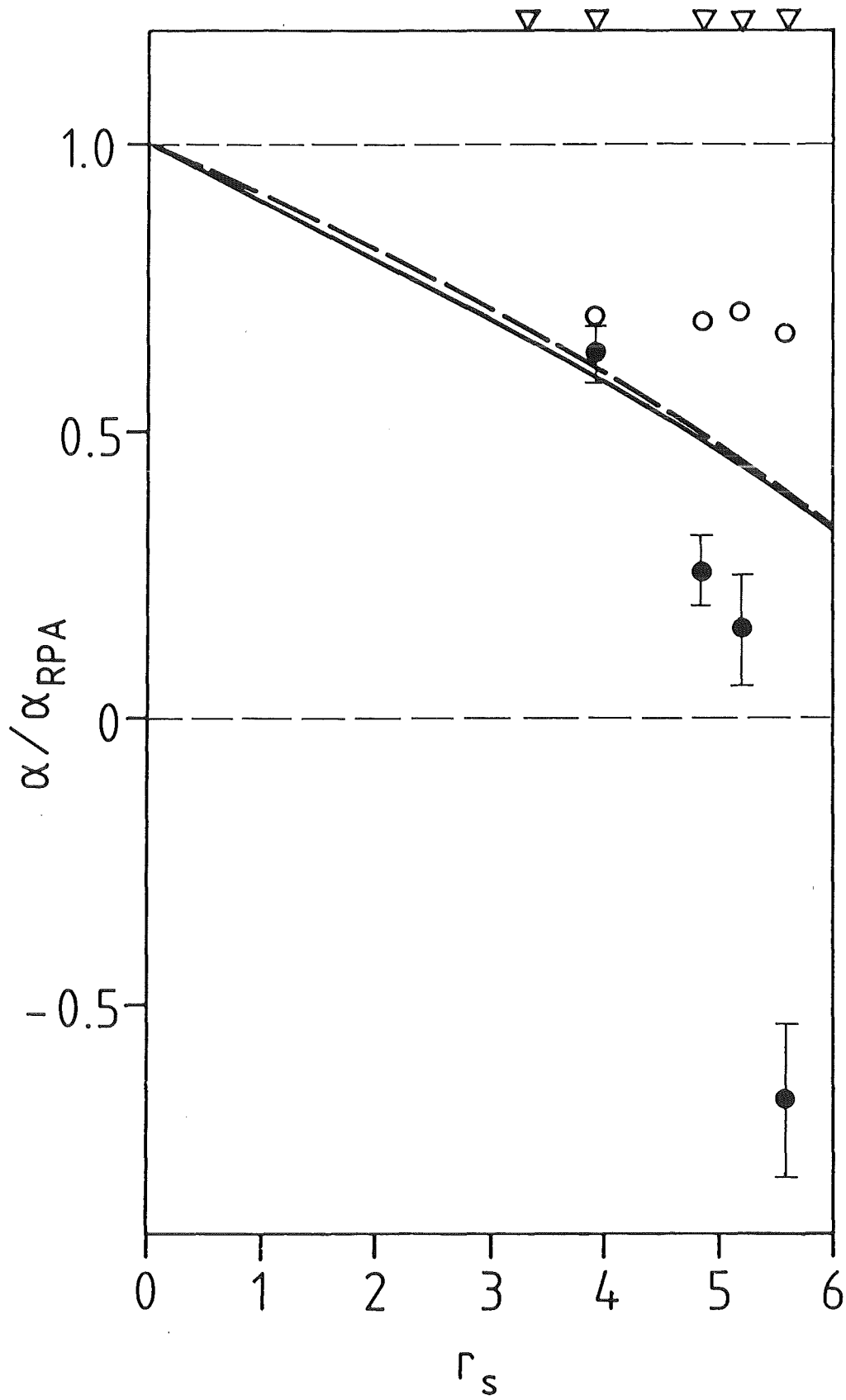


Abb. 26b

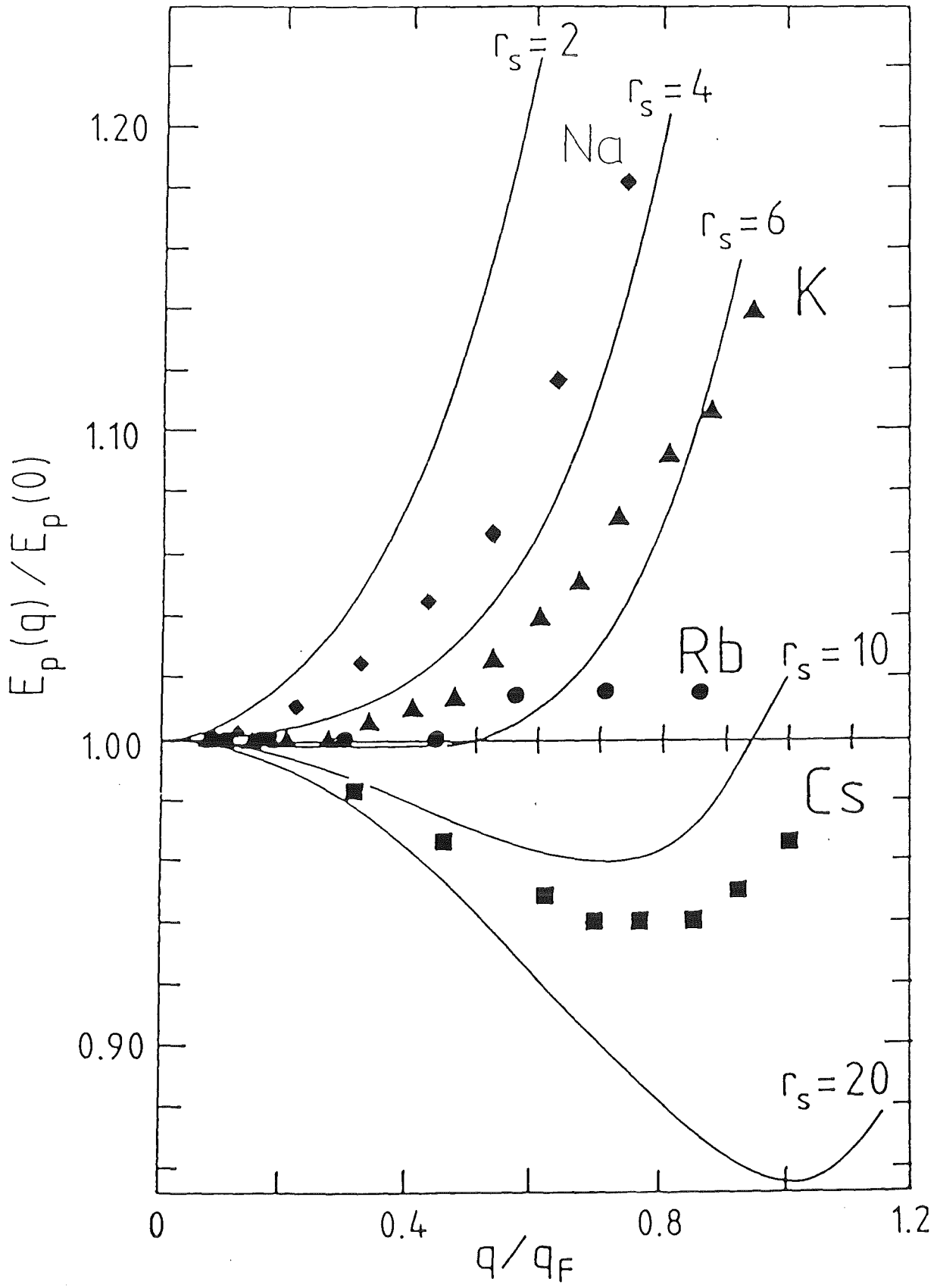


Abb. 27

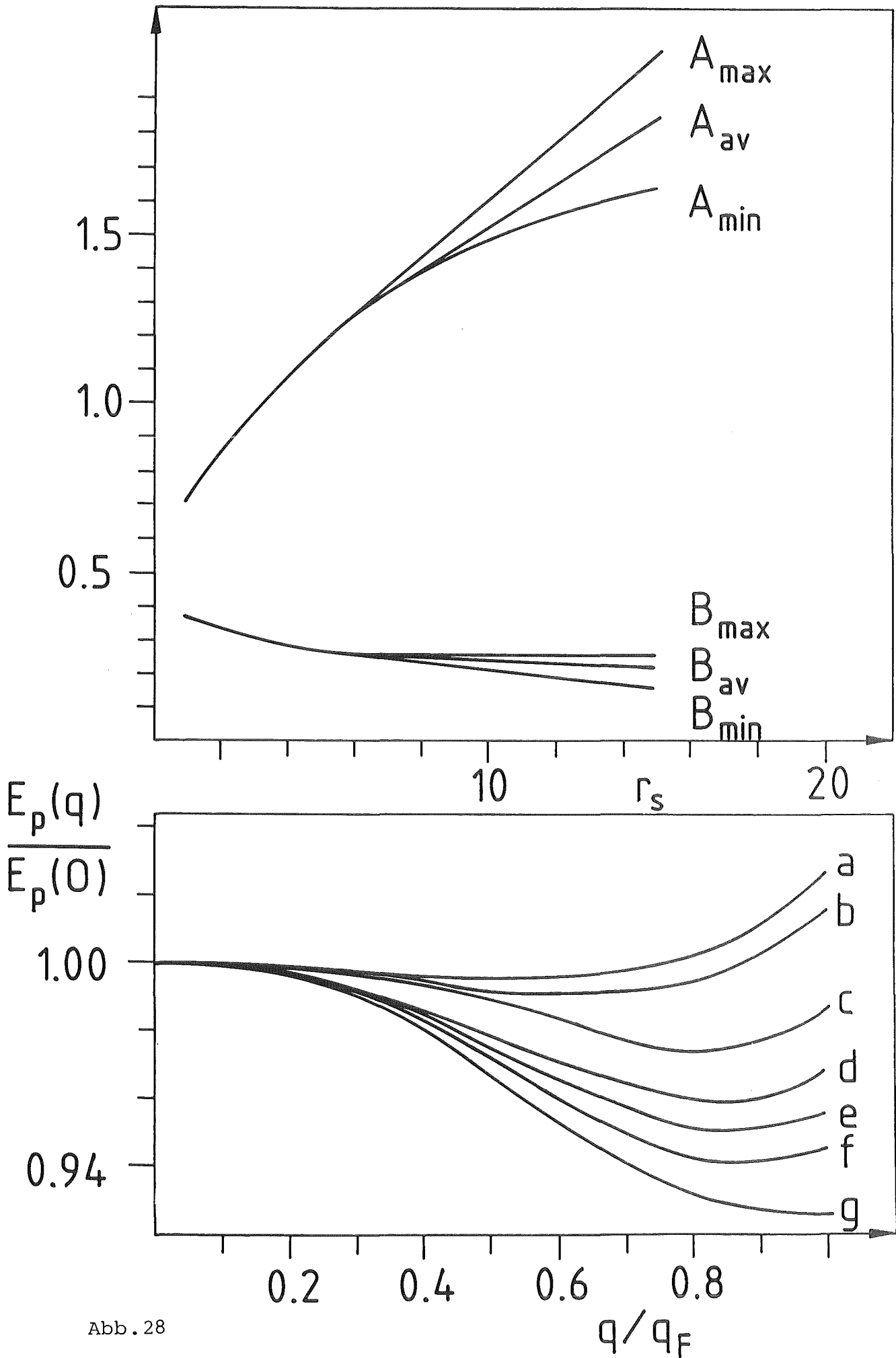


Abb. 28

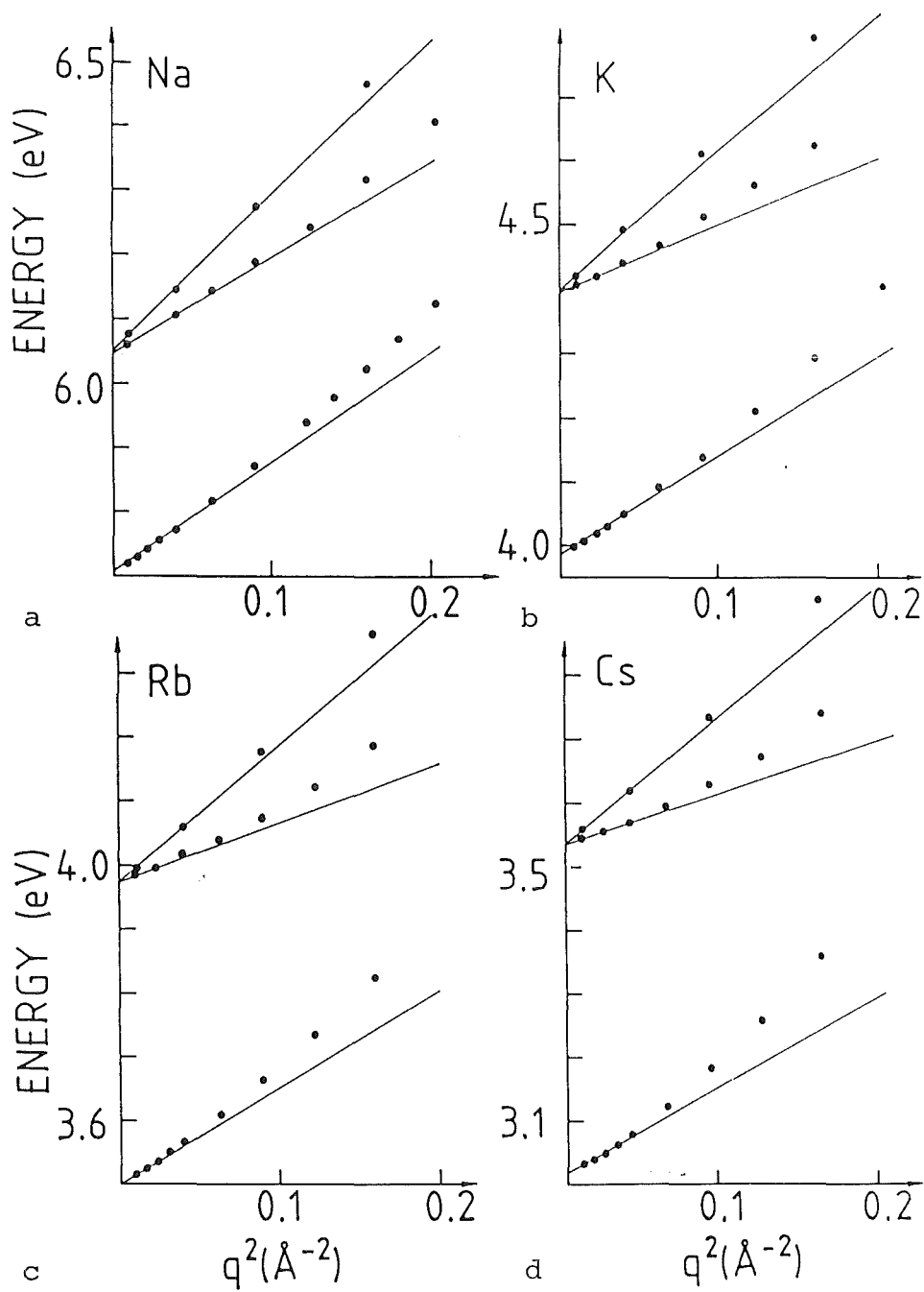


Abb. 29

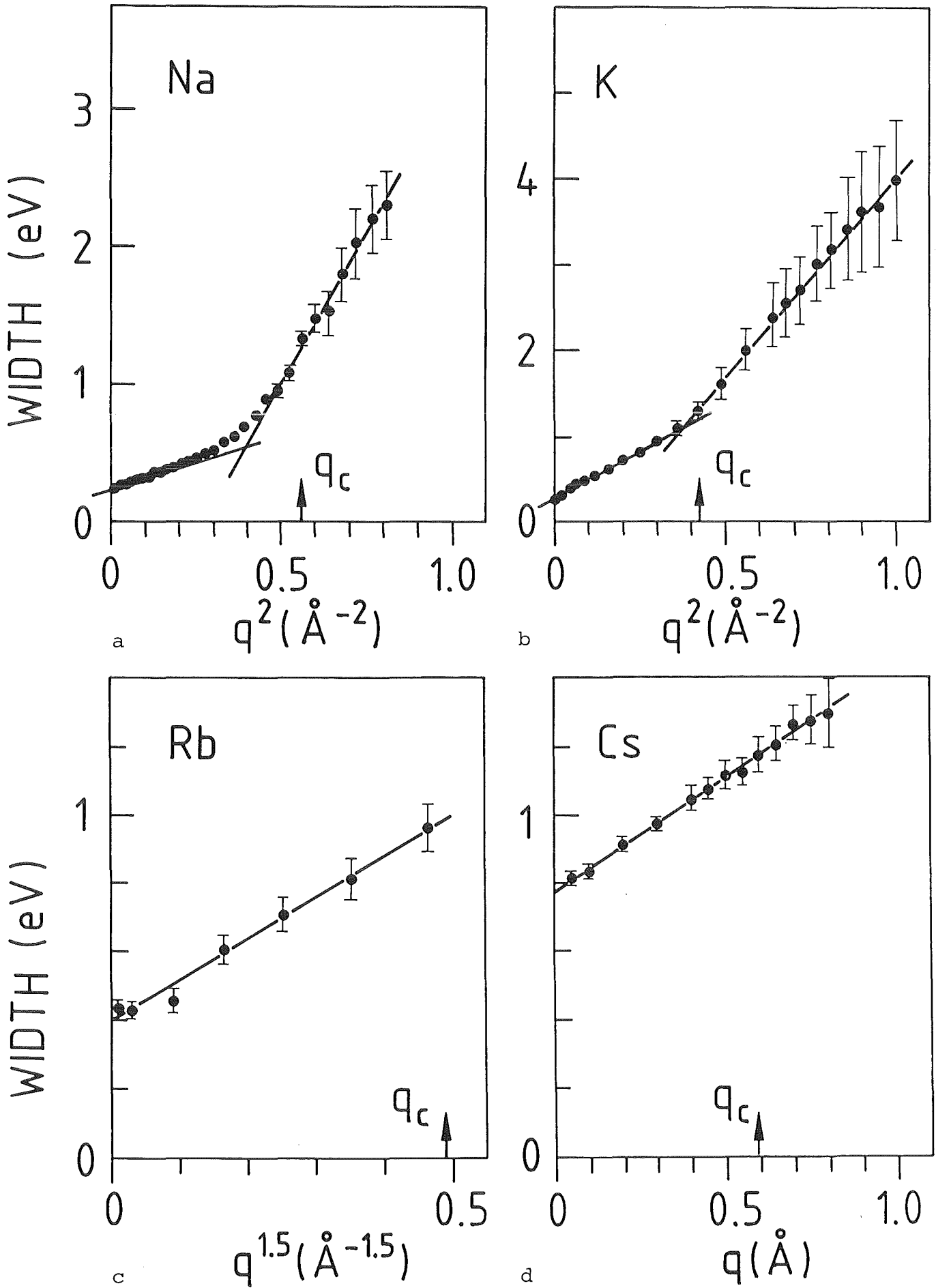


Abb. 30

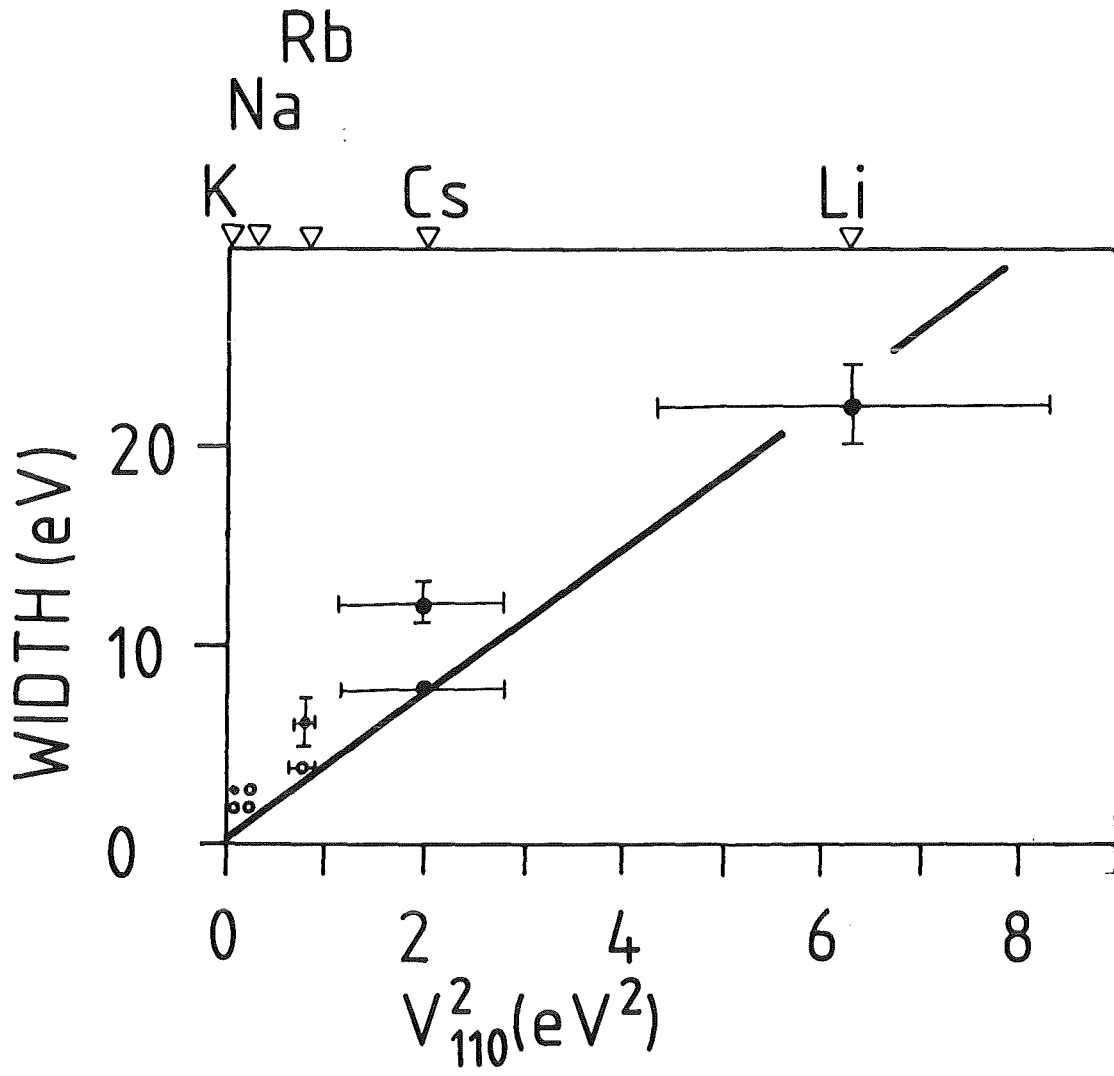


Abb. 31

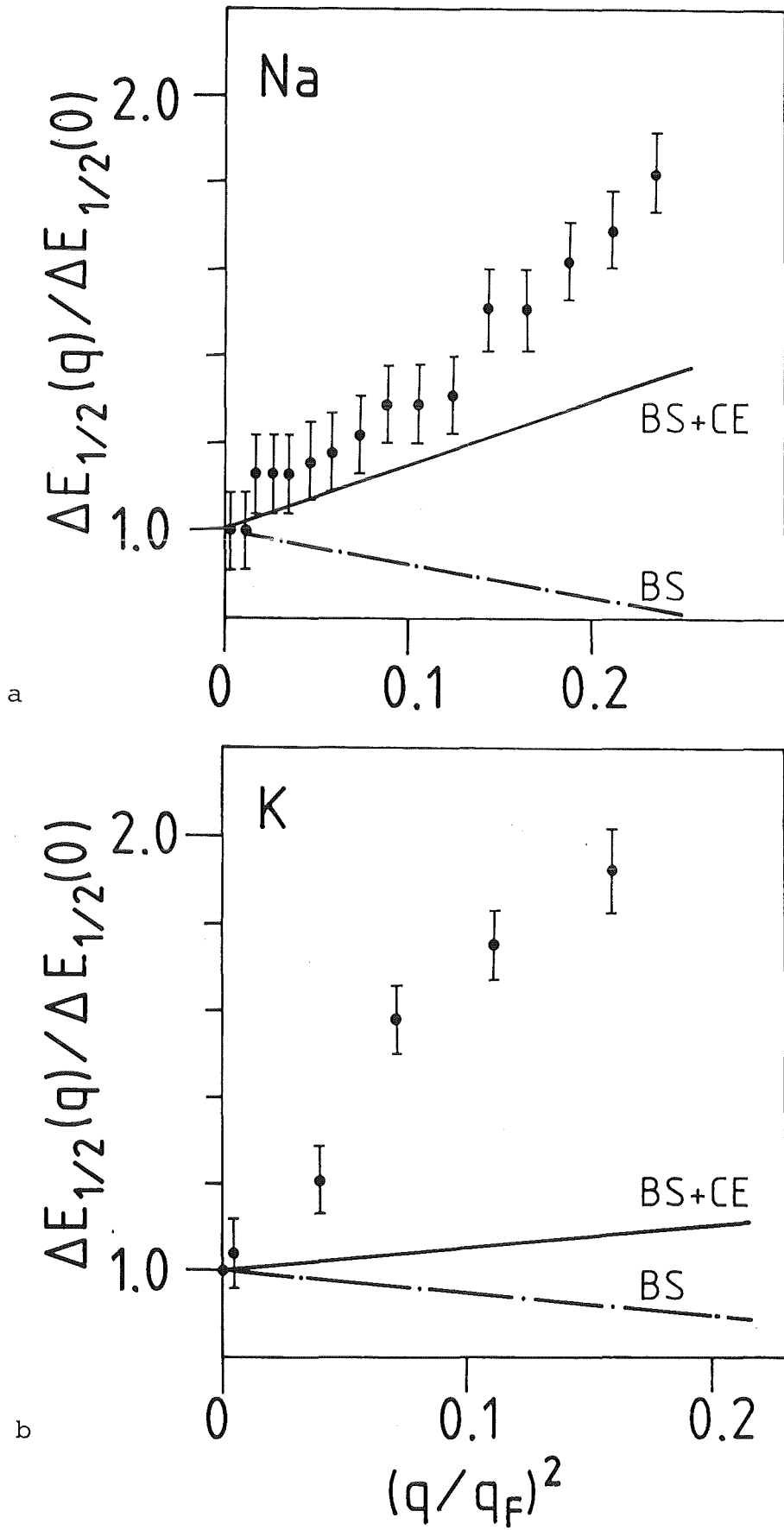


Abb. 32

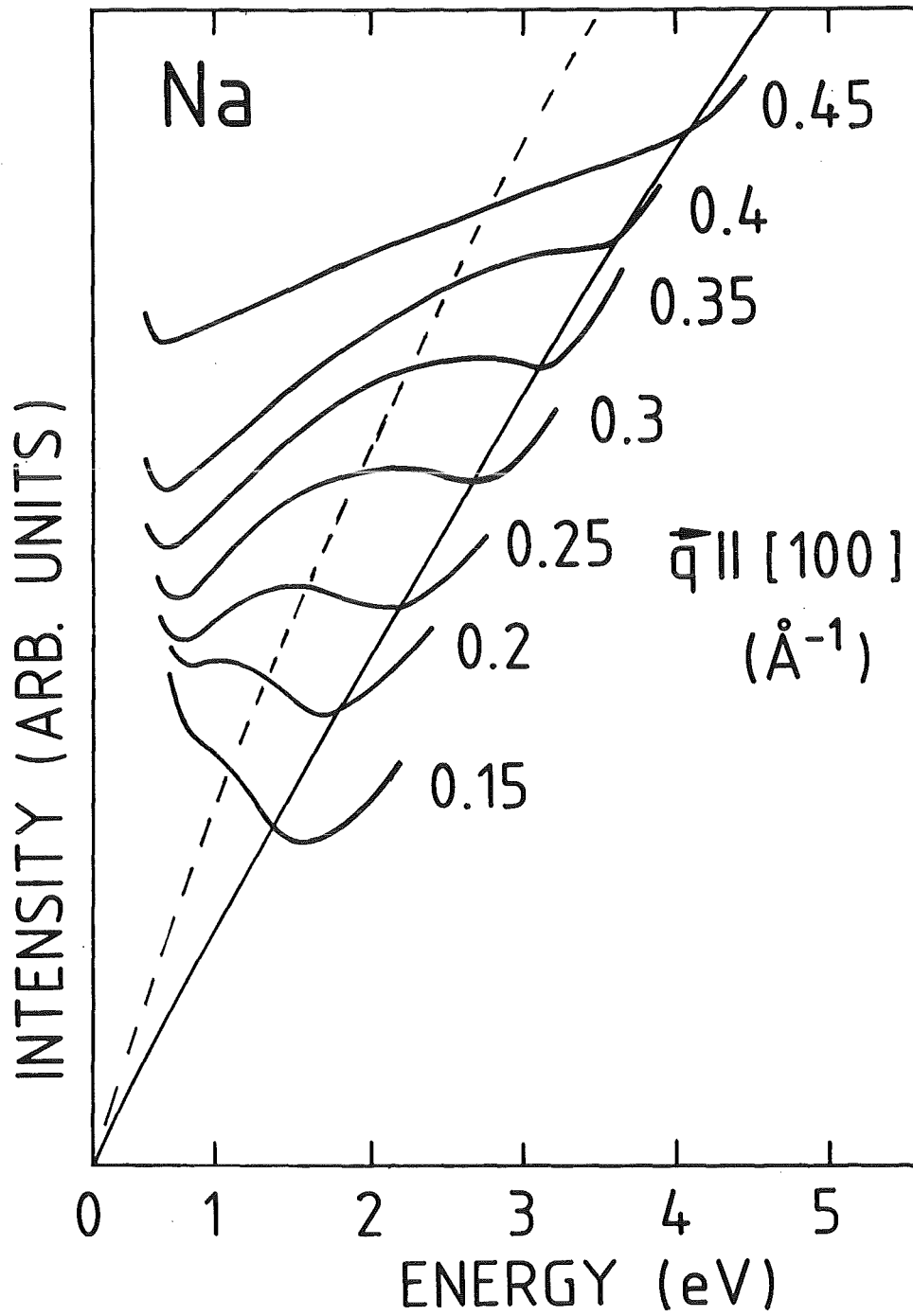


Abb. 33

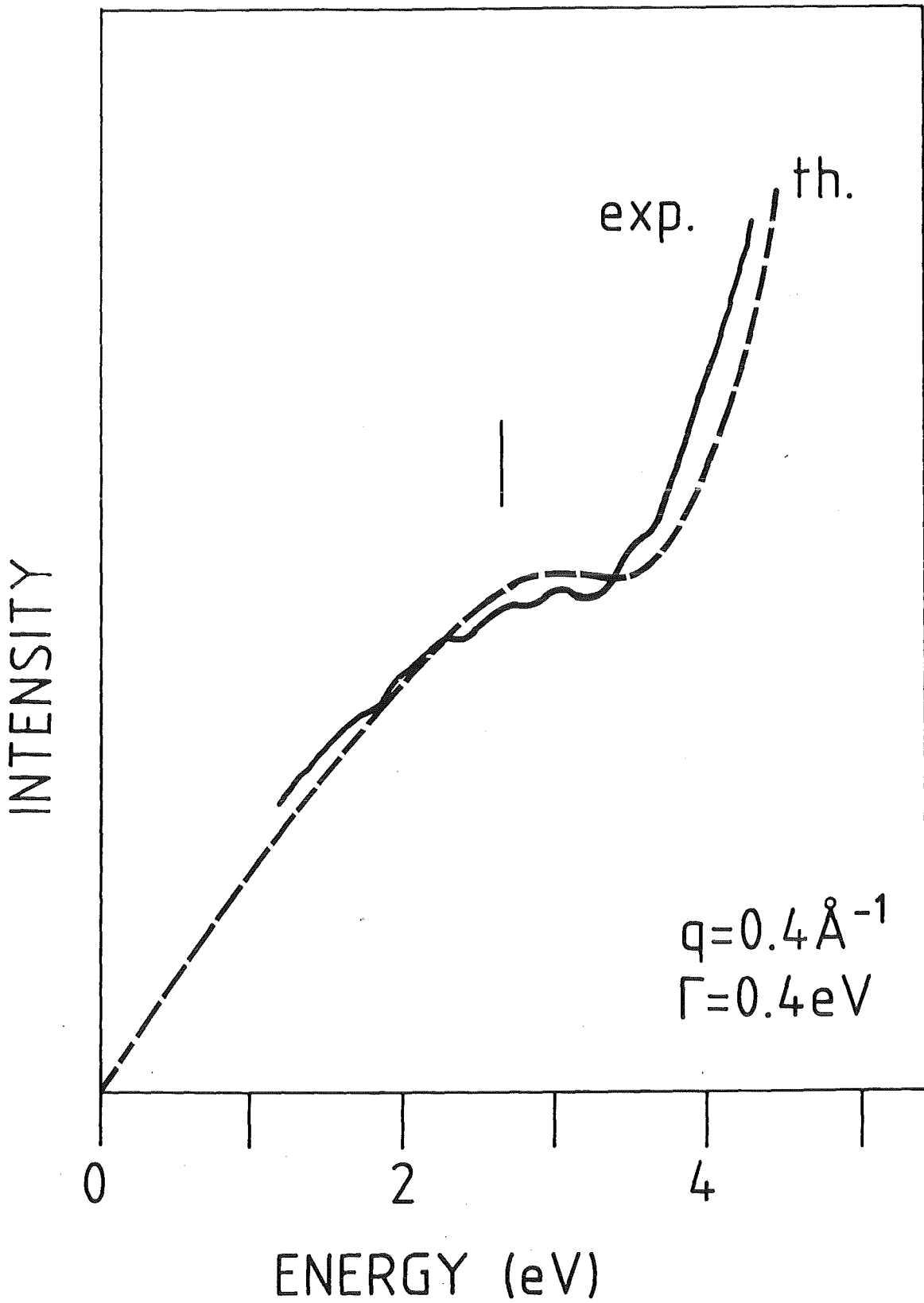


Abb. 34

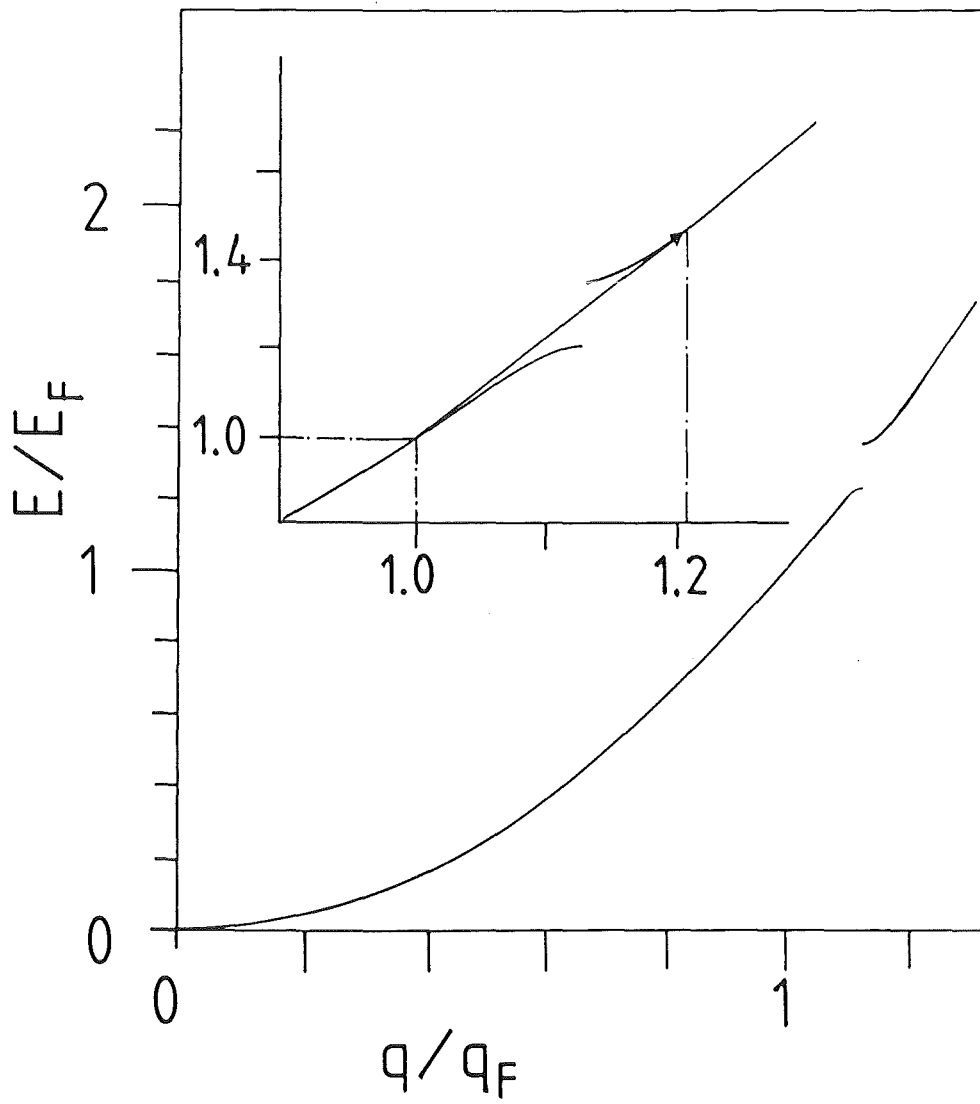


Abb. 35

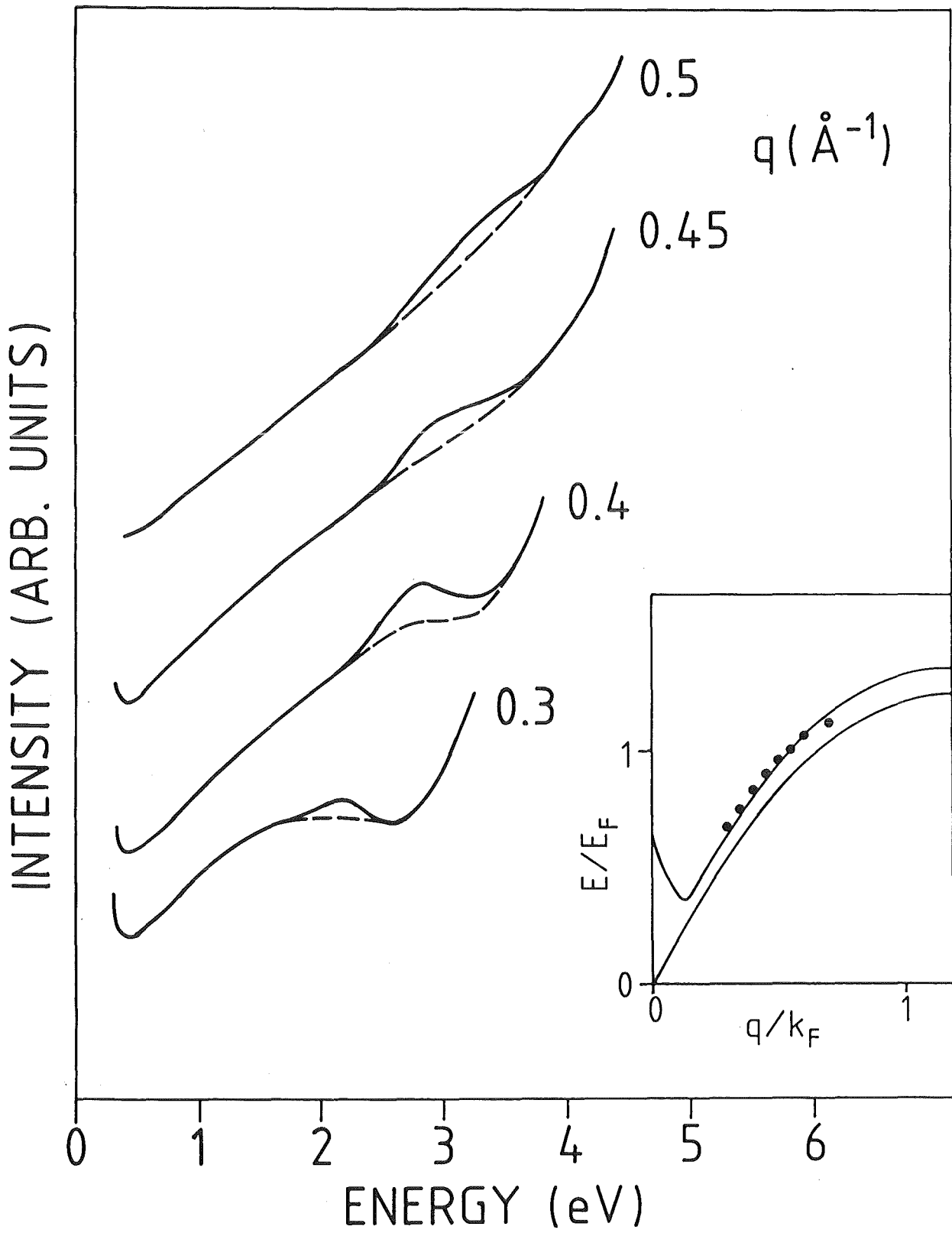


Abb. 36

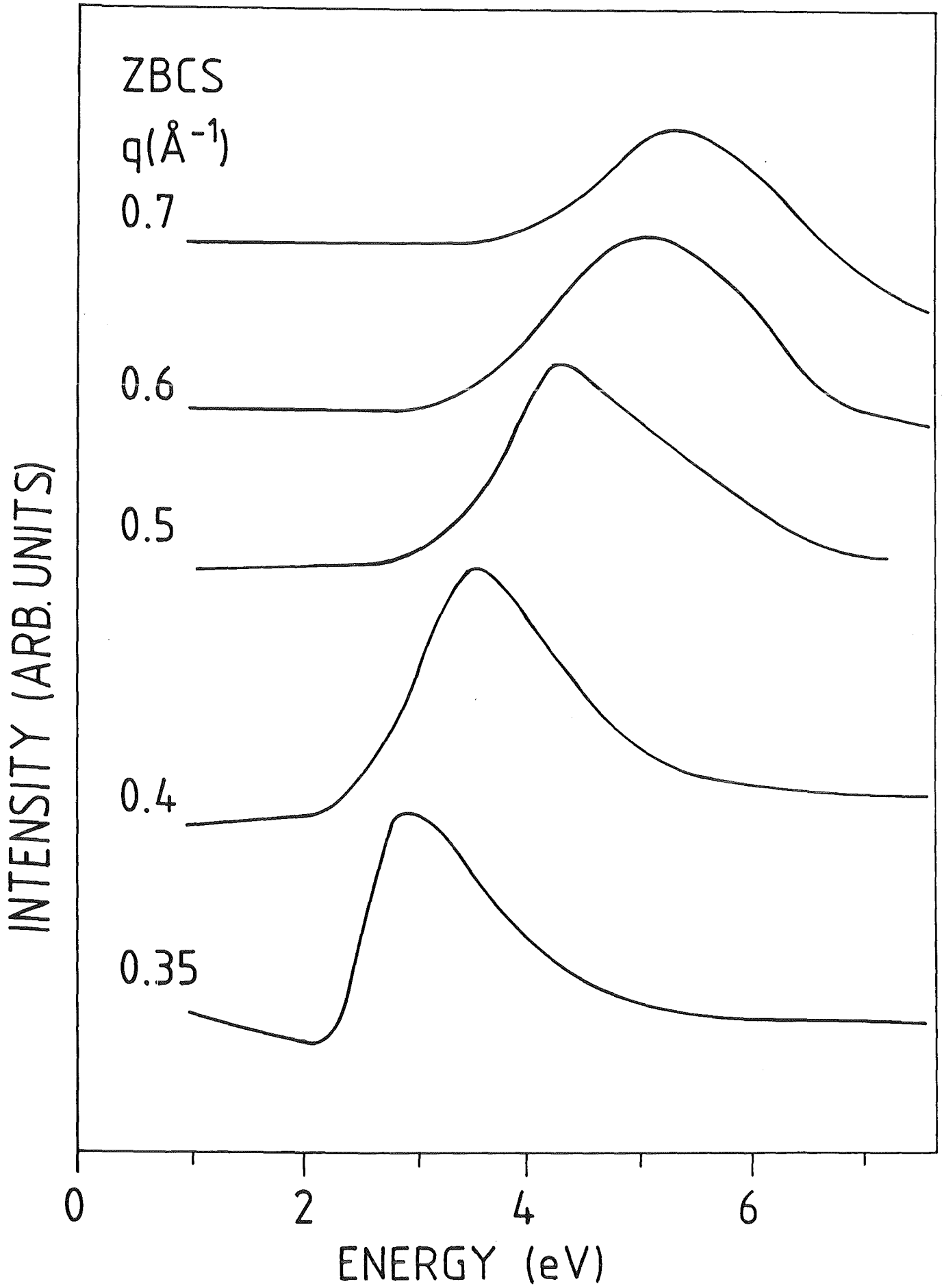


Abb. 37

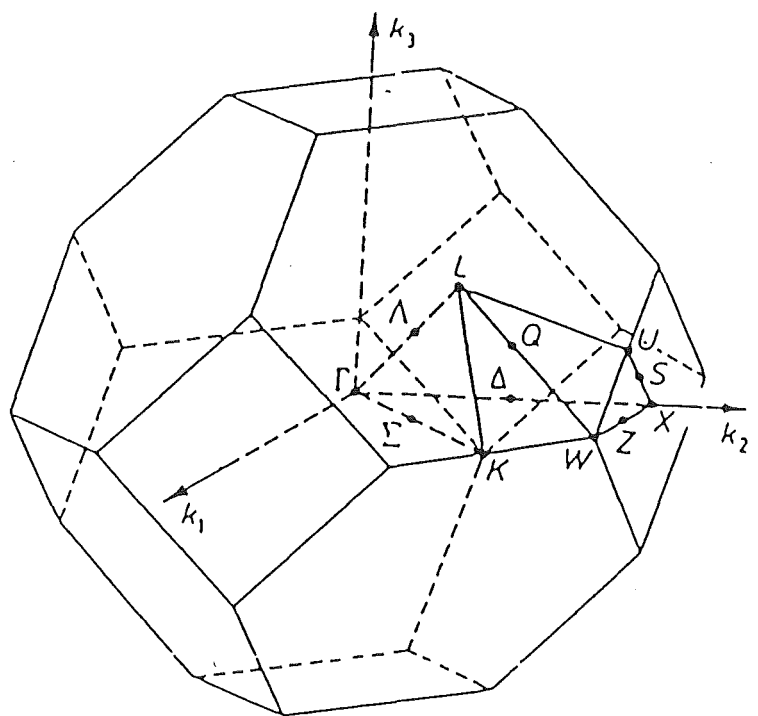
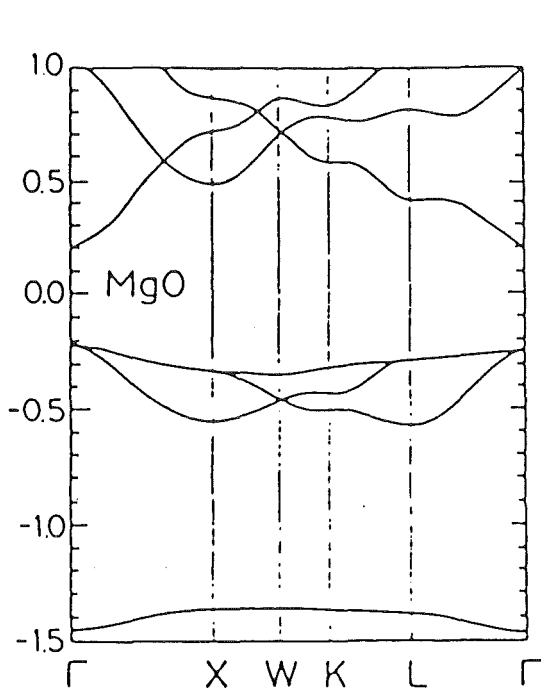
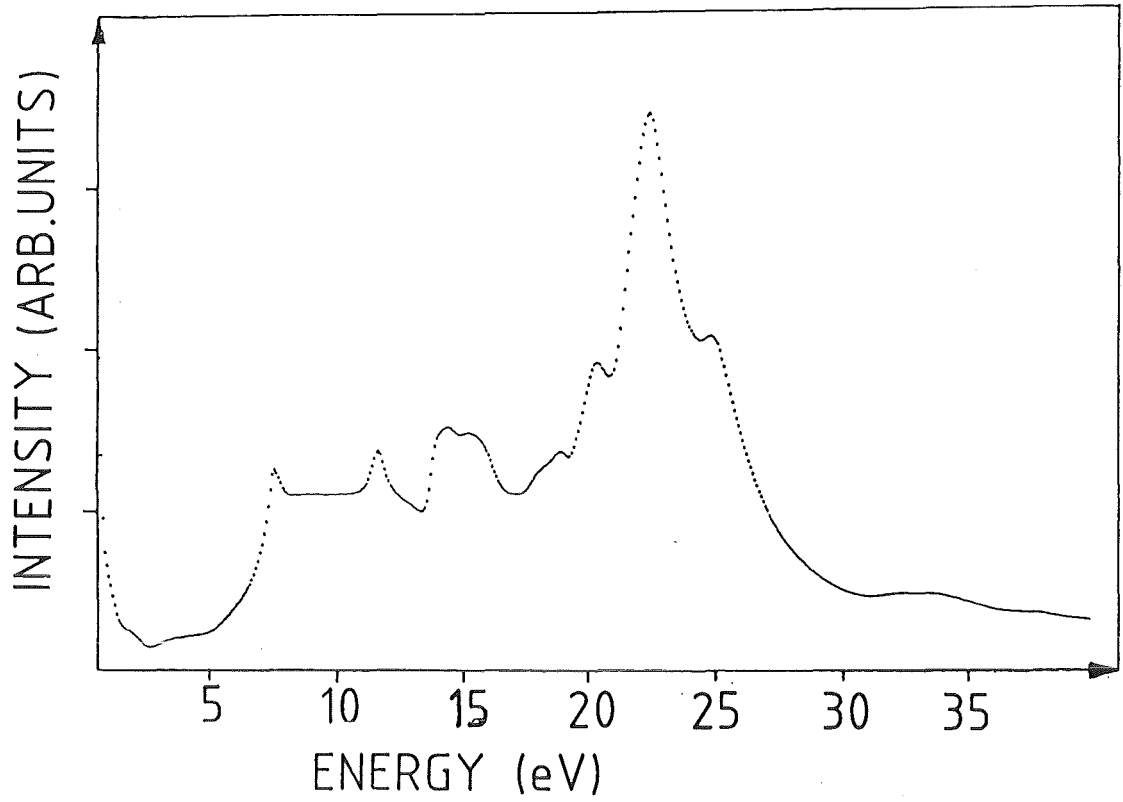


Abb. 38

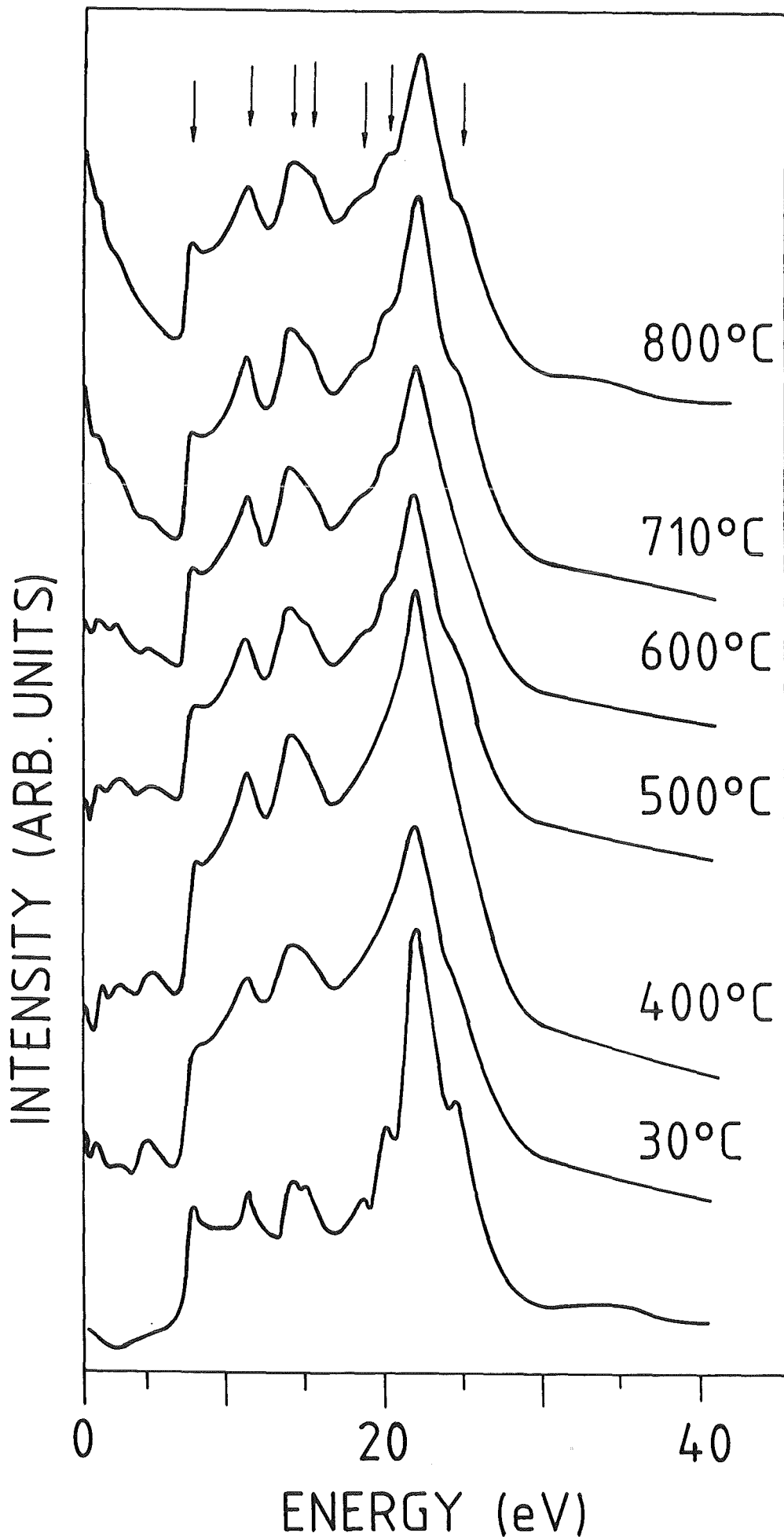


Abb. 39

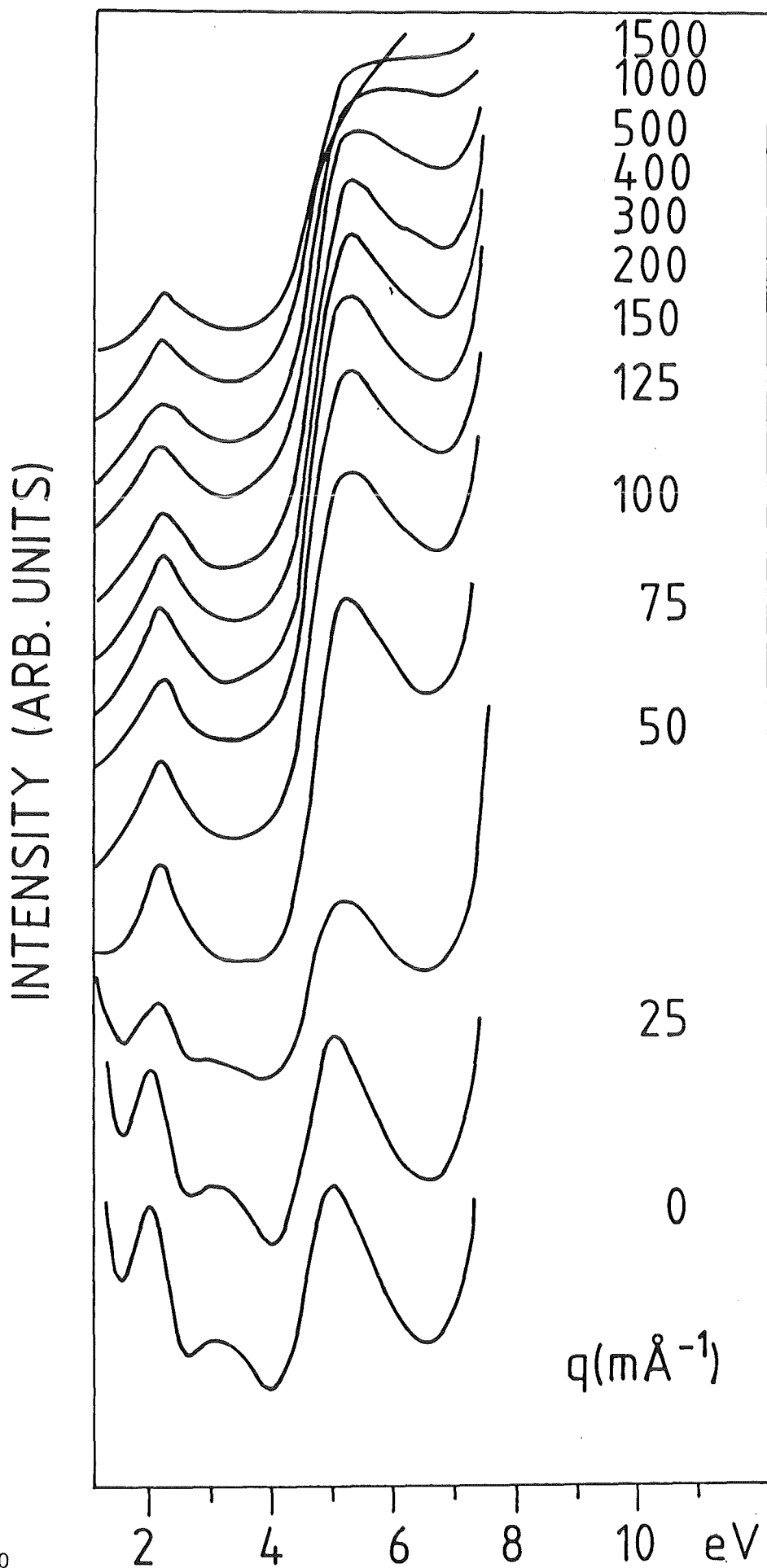


Abb. 40

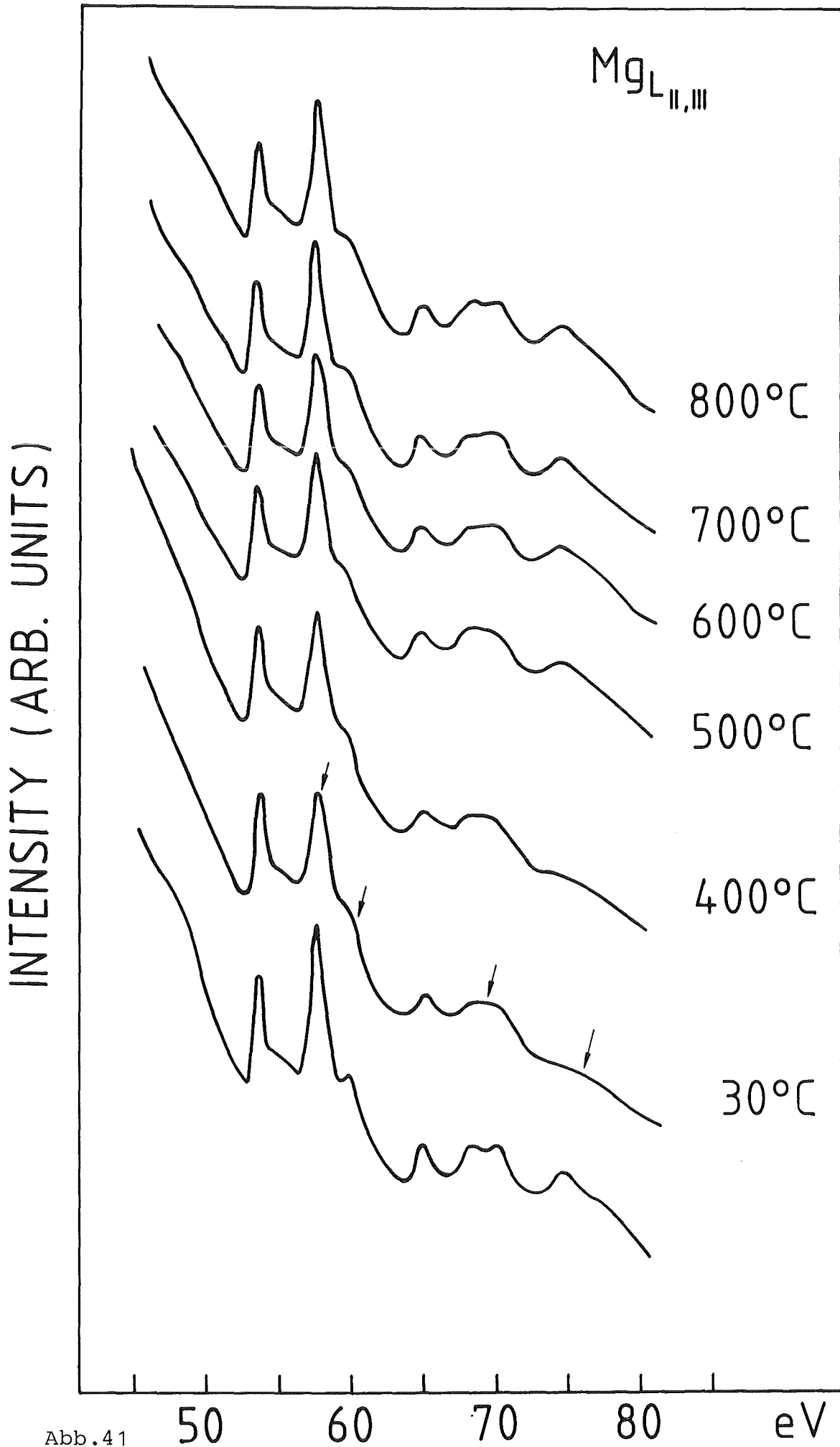
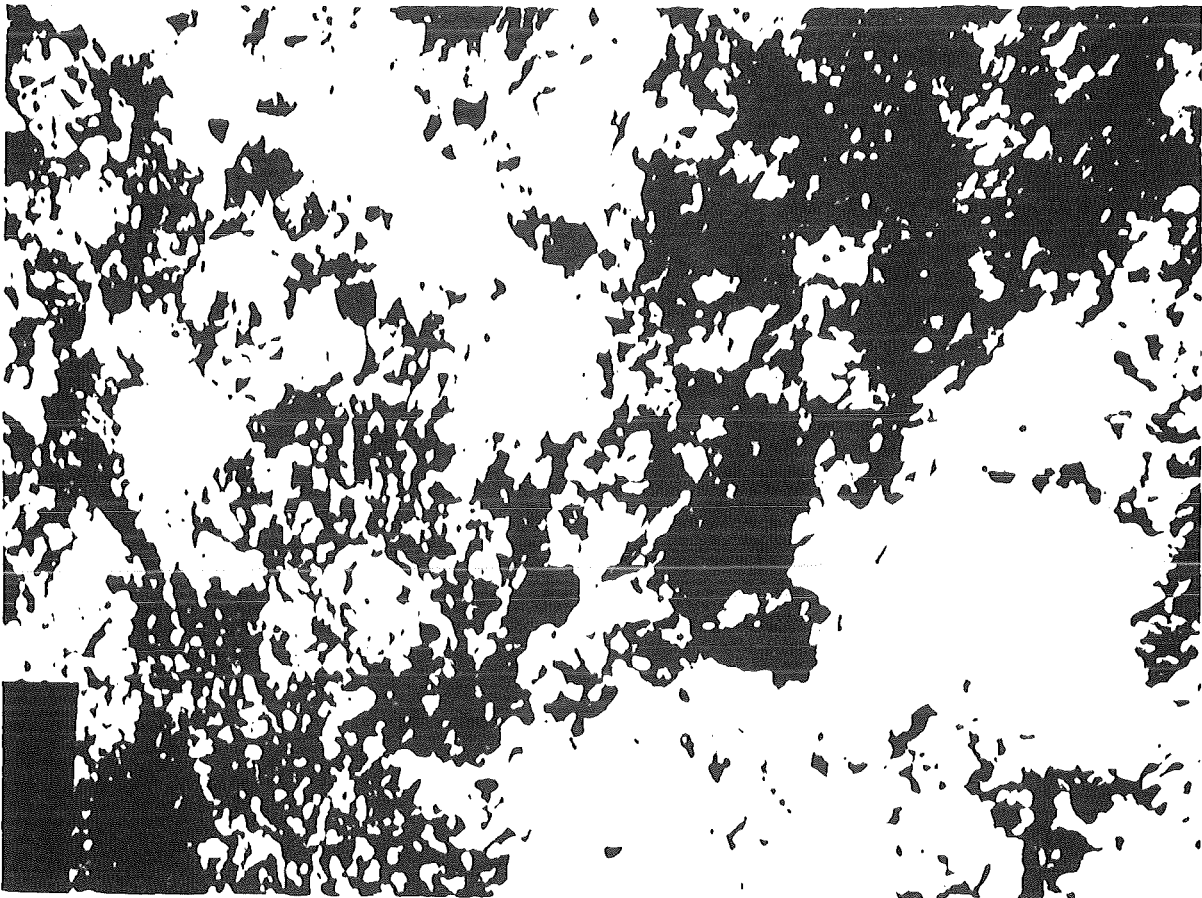
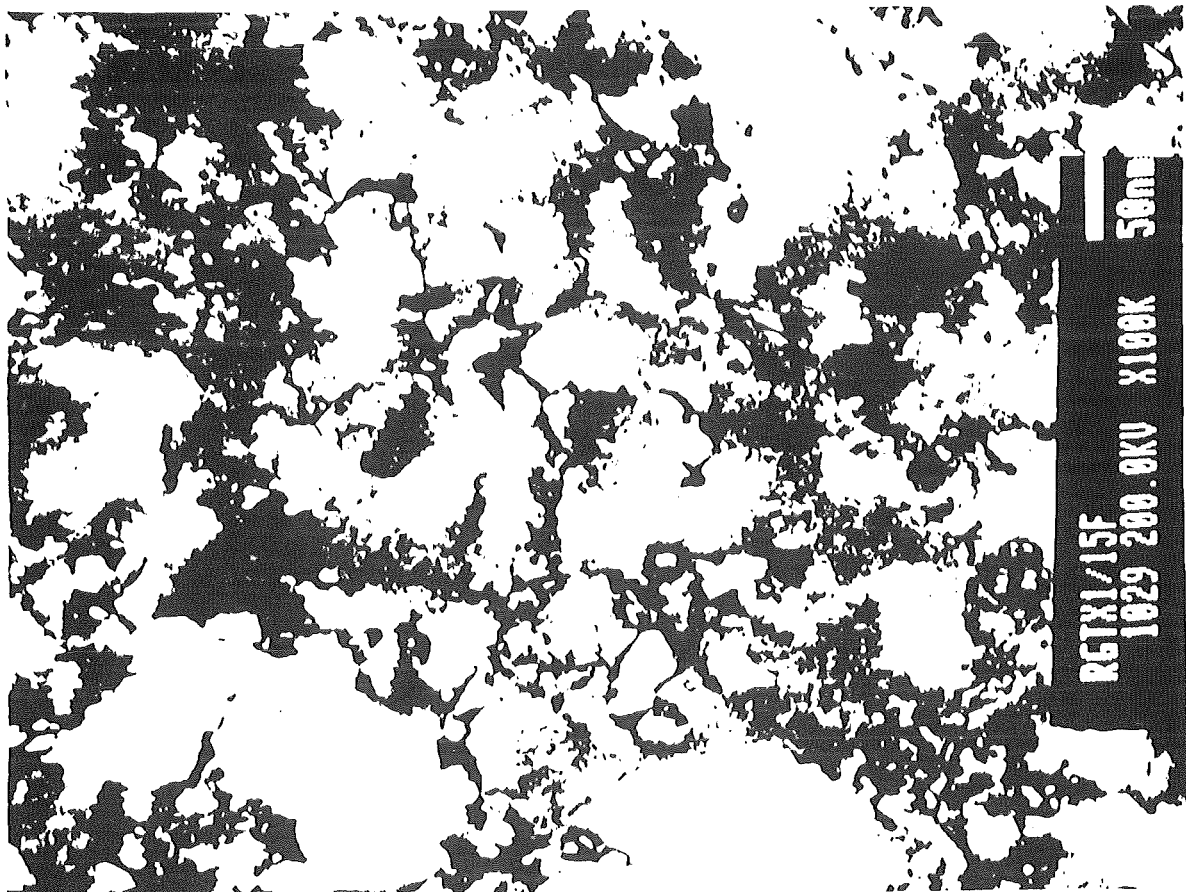


Abb. 41



a



b

Abb. 42

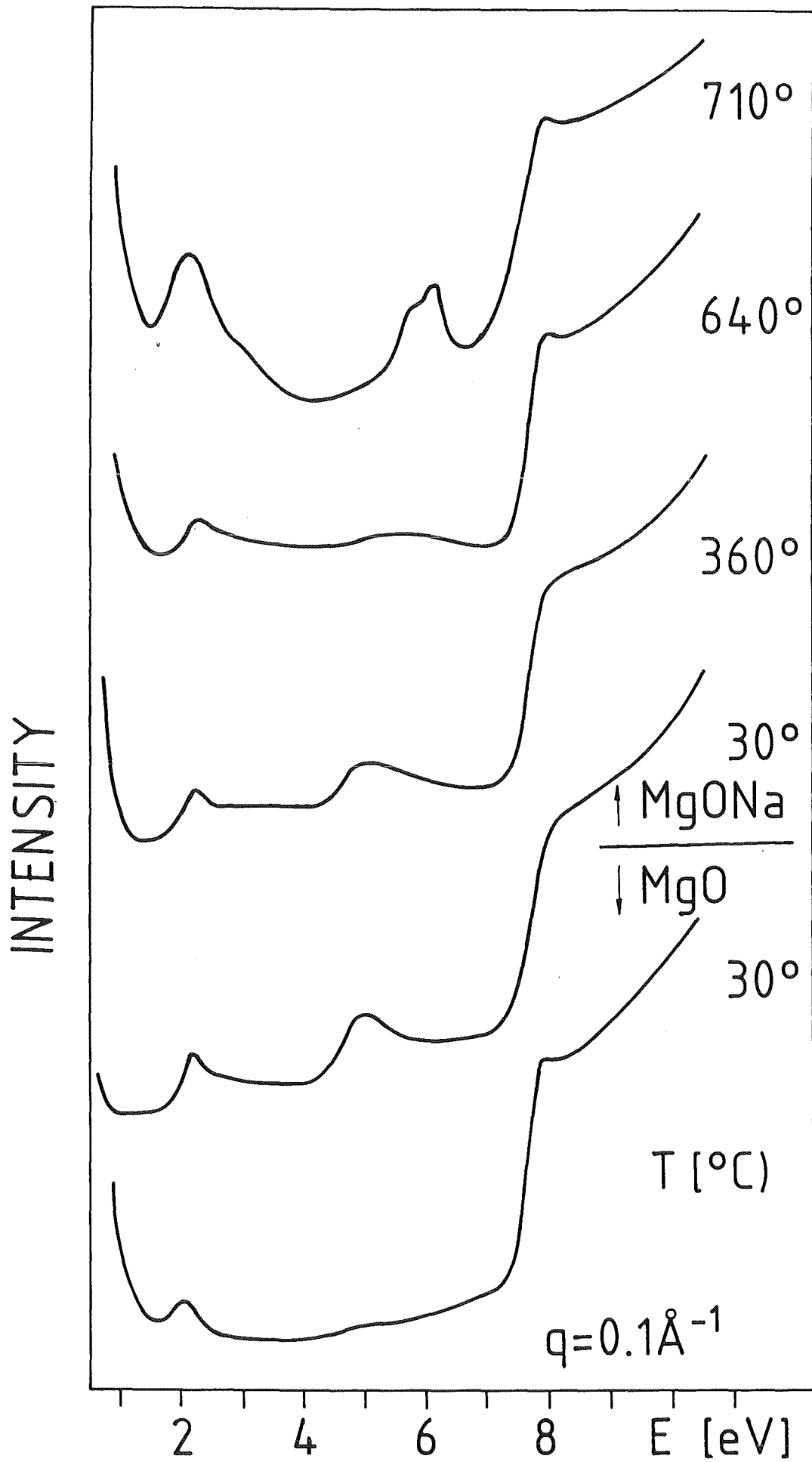


Abb. 43

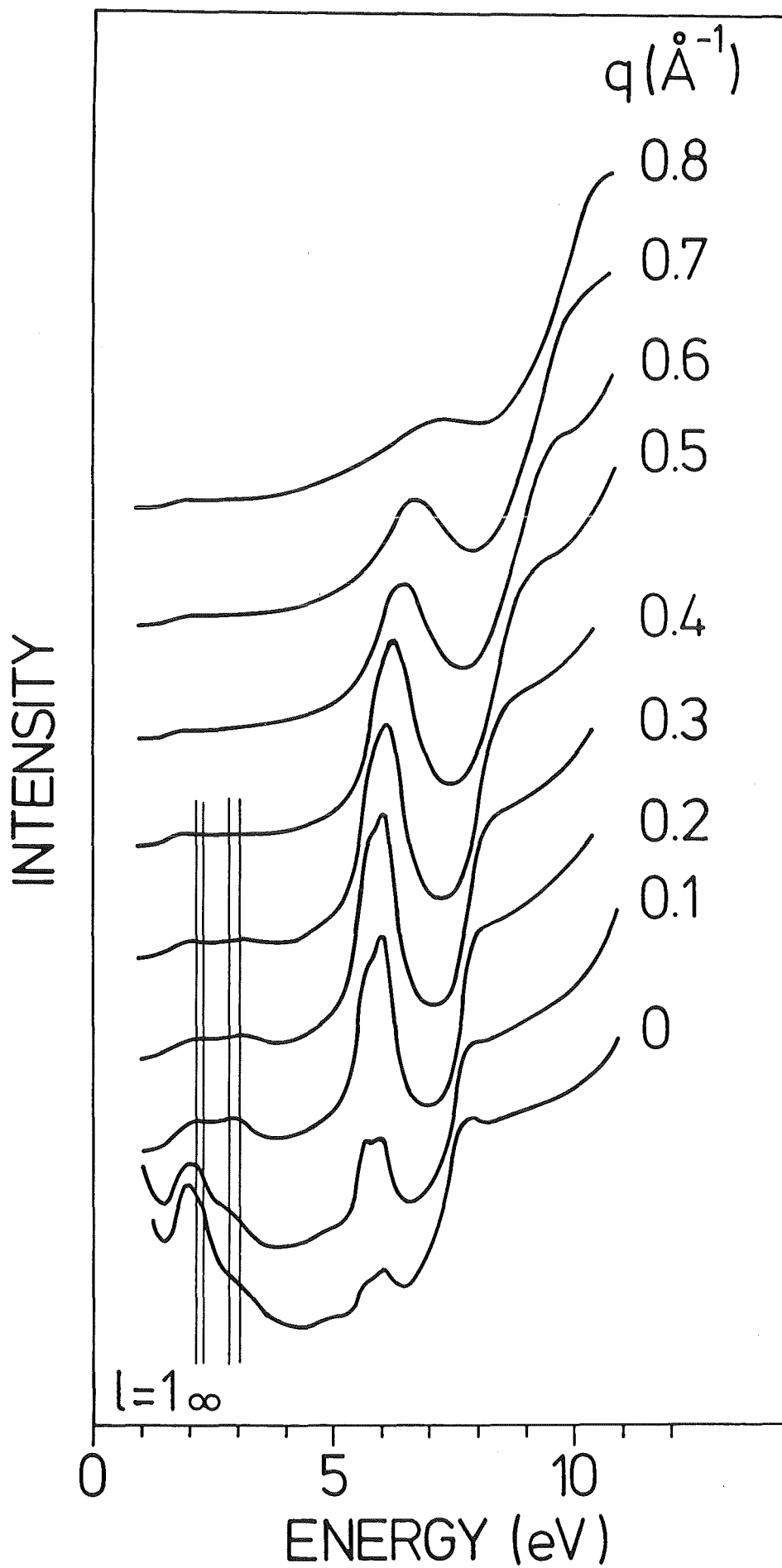


Abb. 44

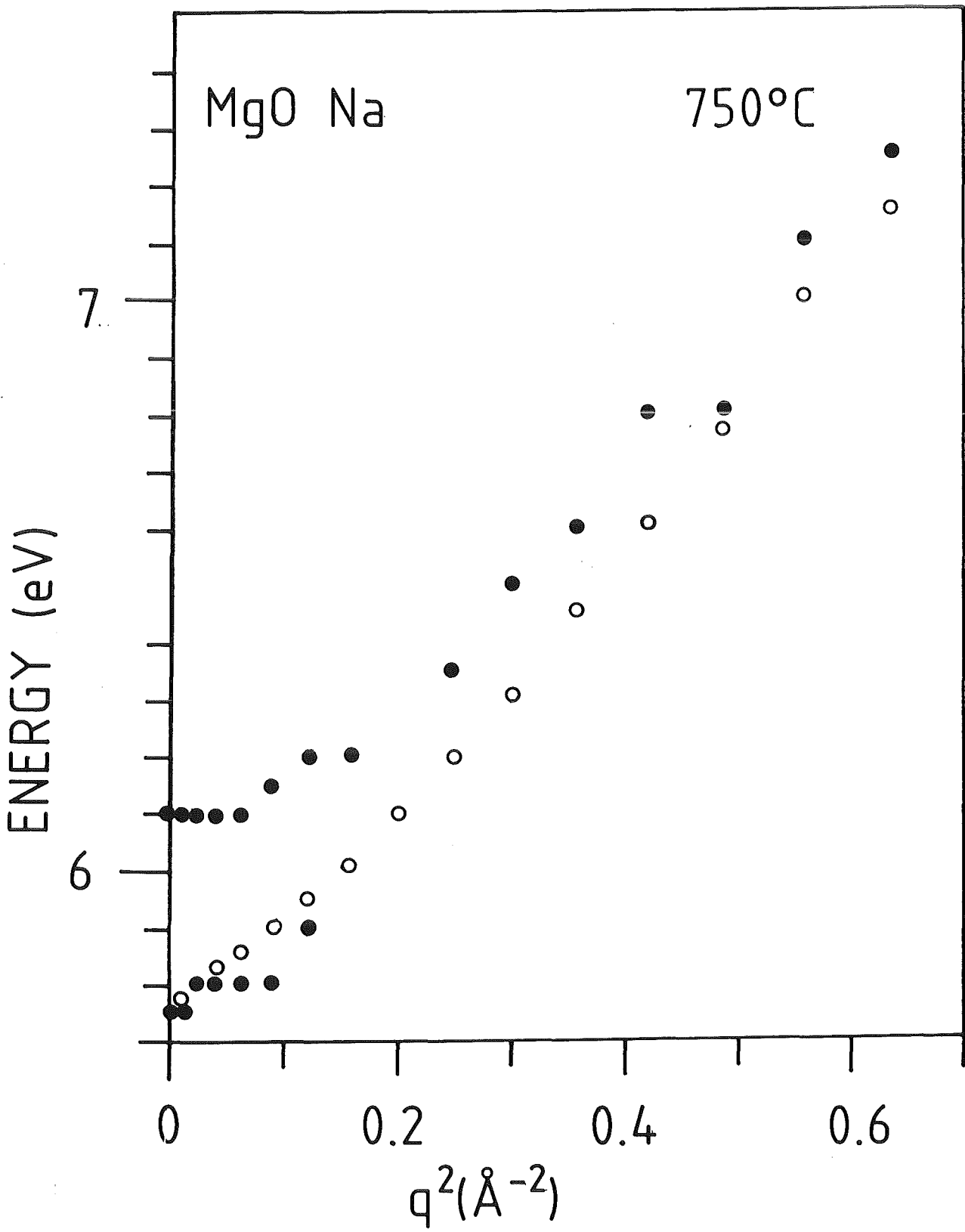


Abb. 45

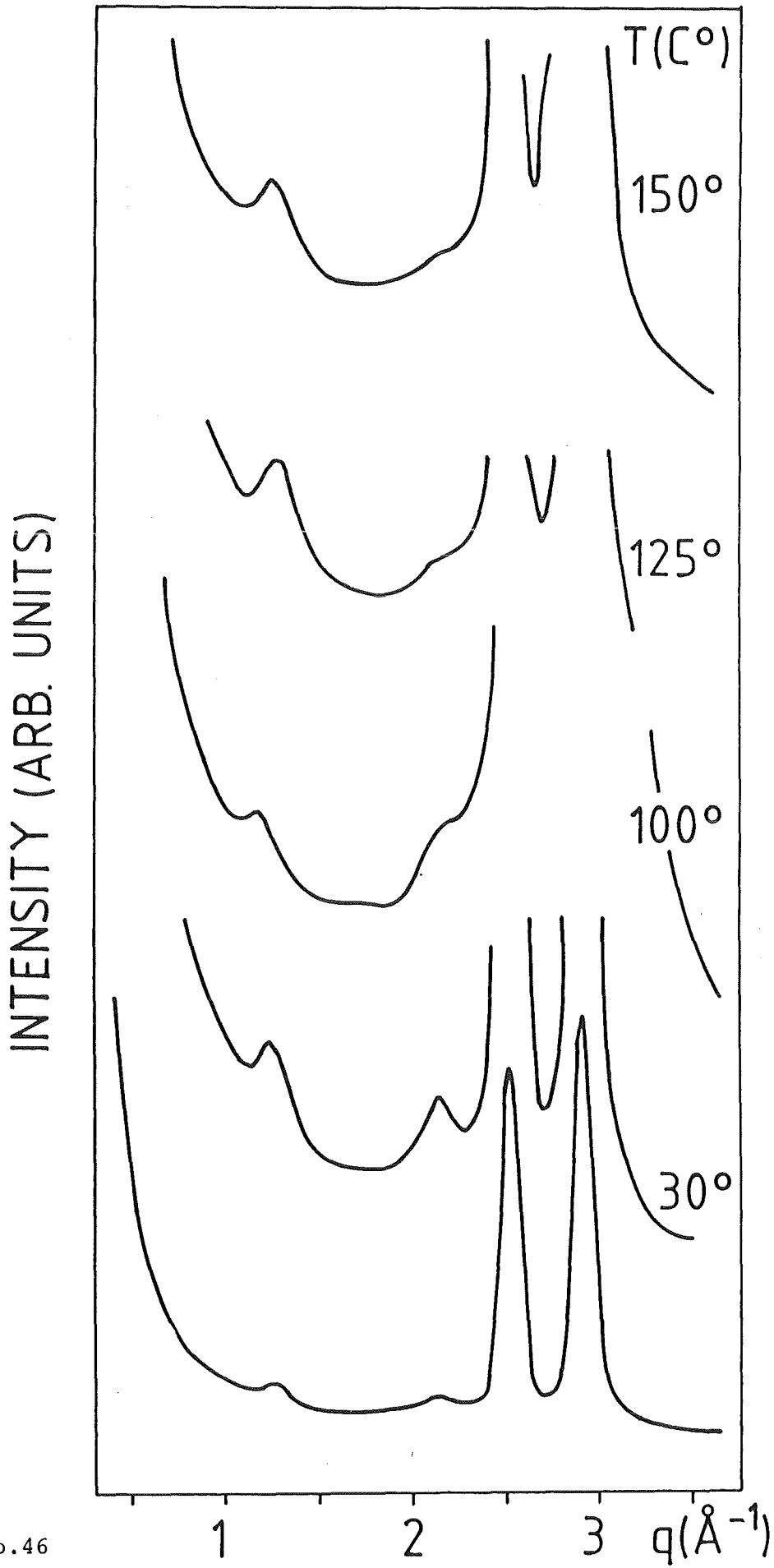


Abb. 46

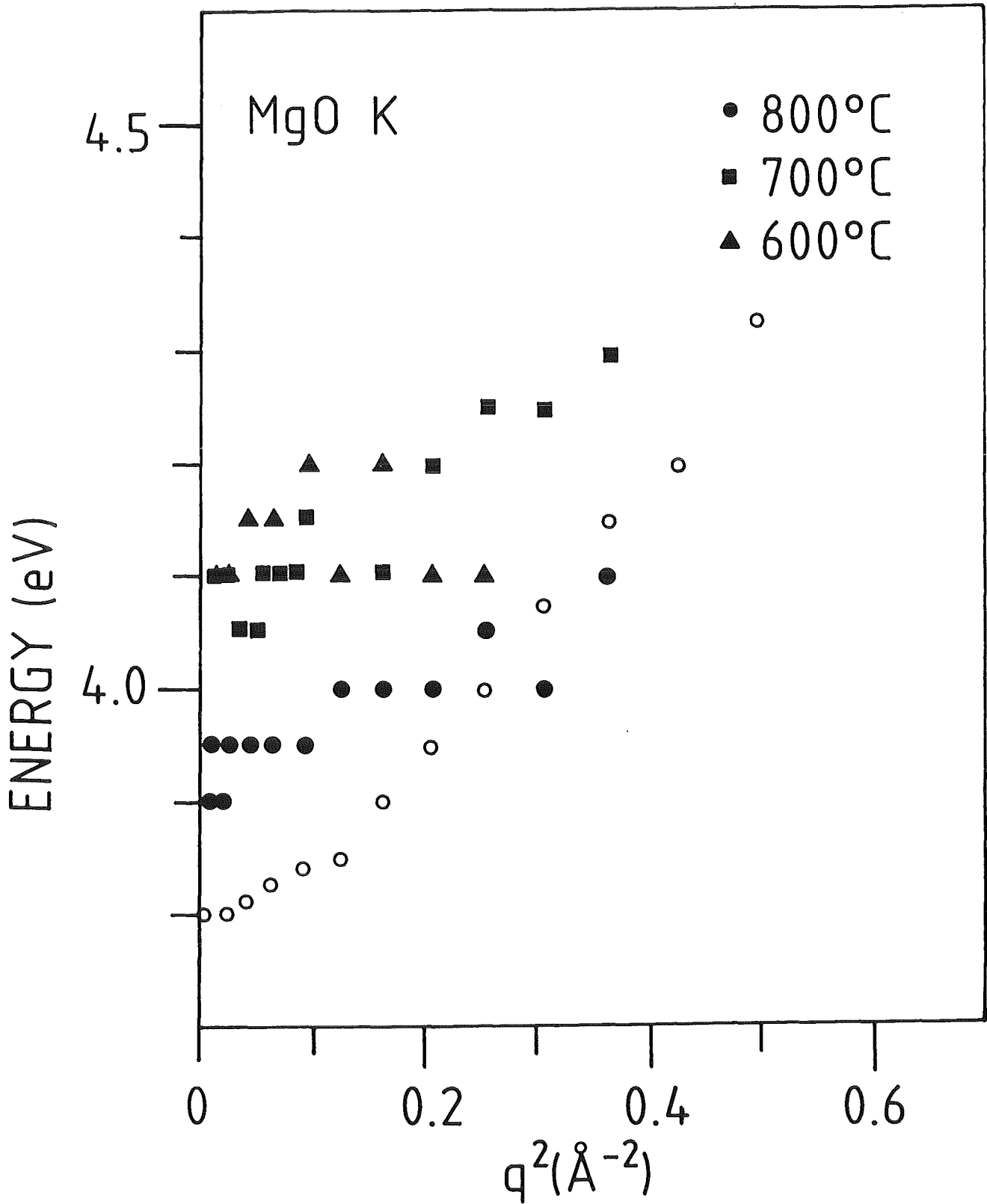


Abb. 47

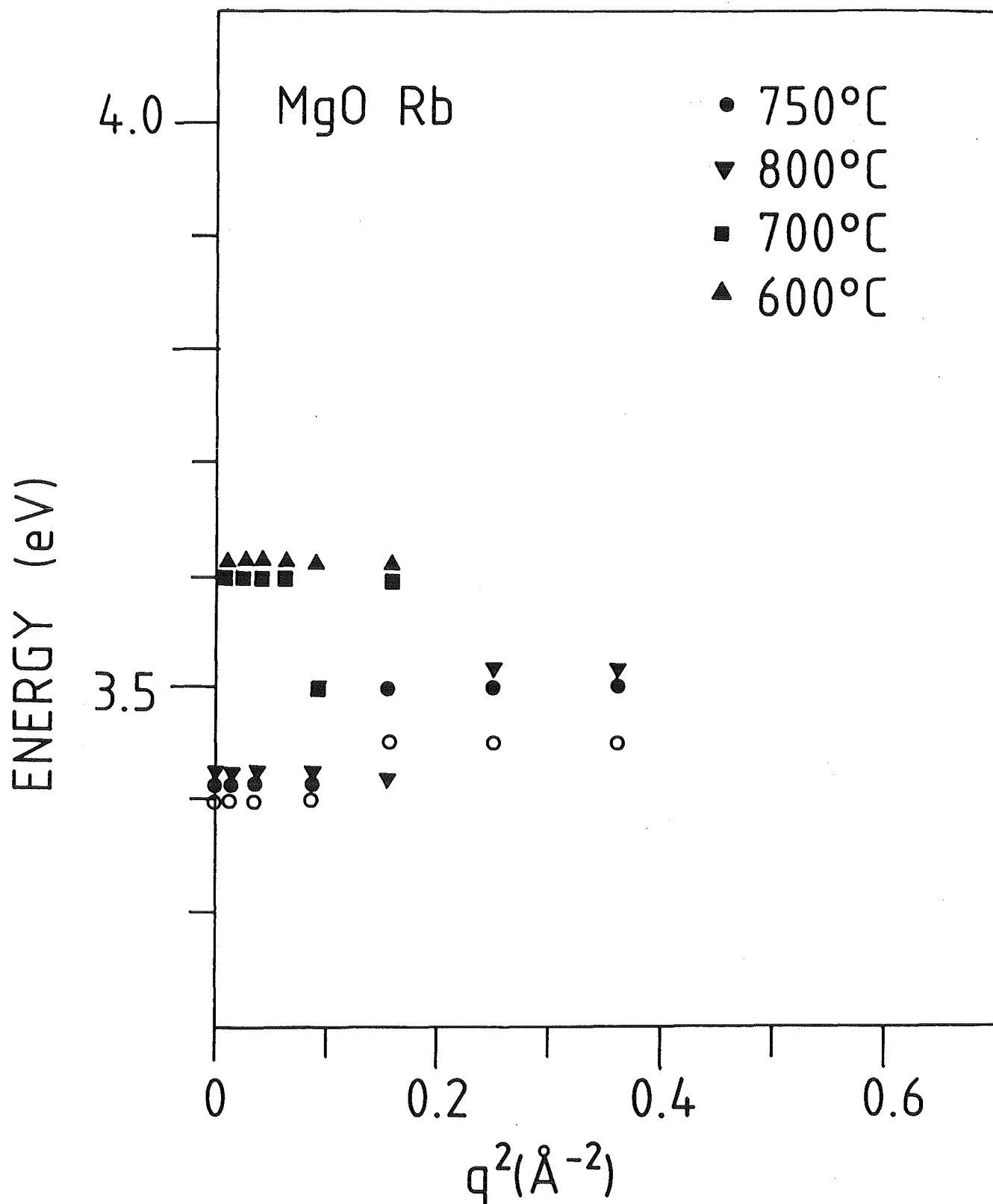


Abb. 48

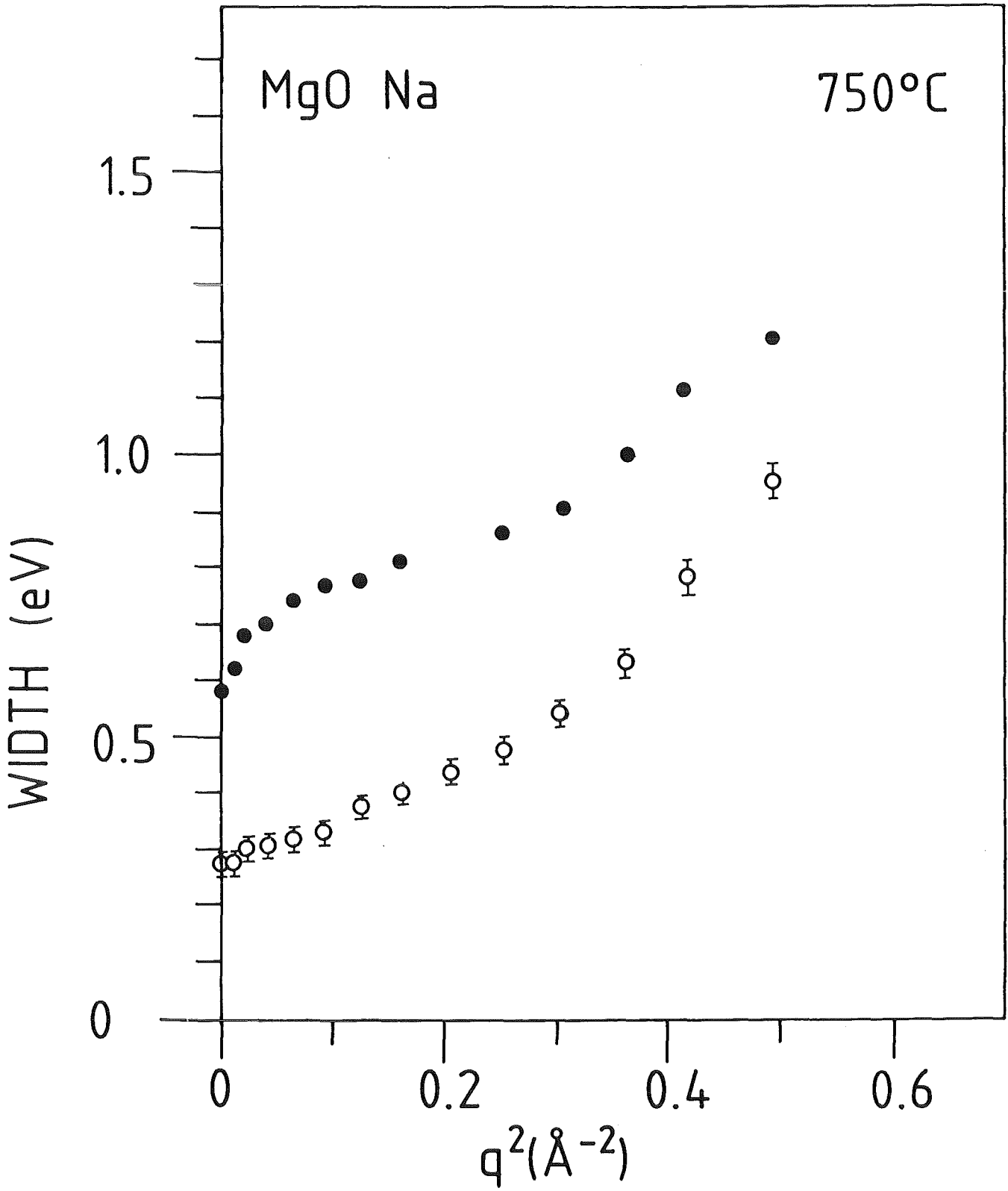


Abb. 49

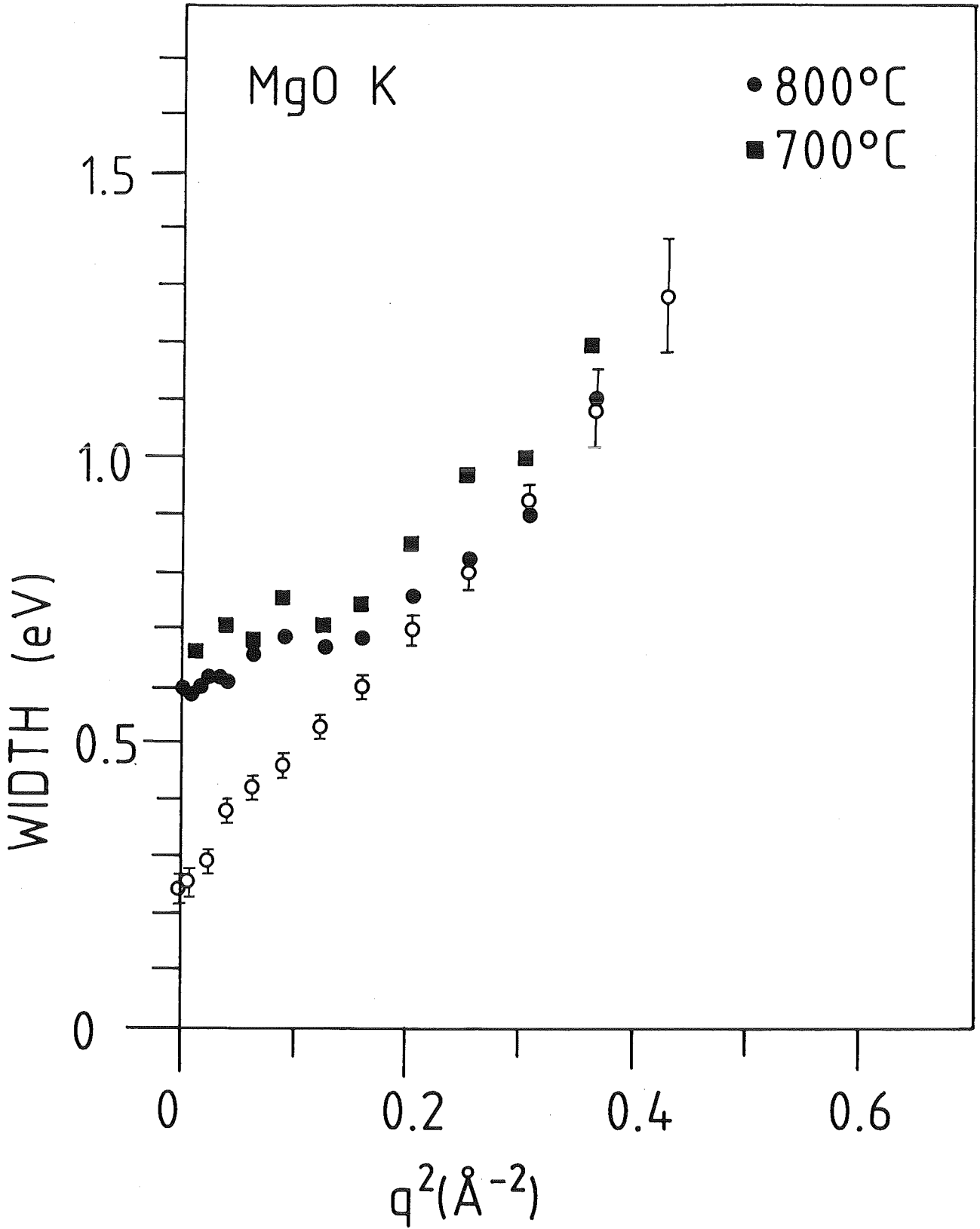


Abb. 50

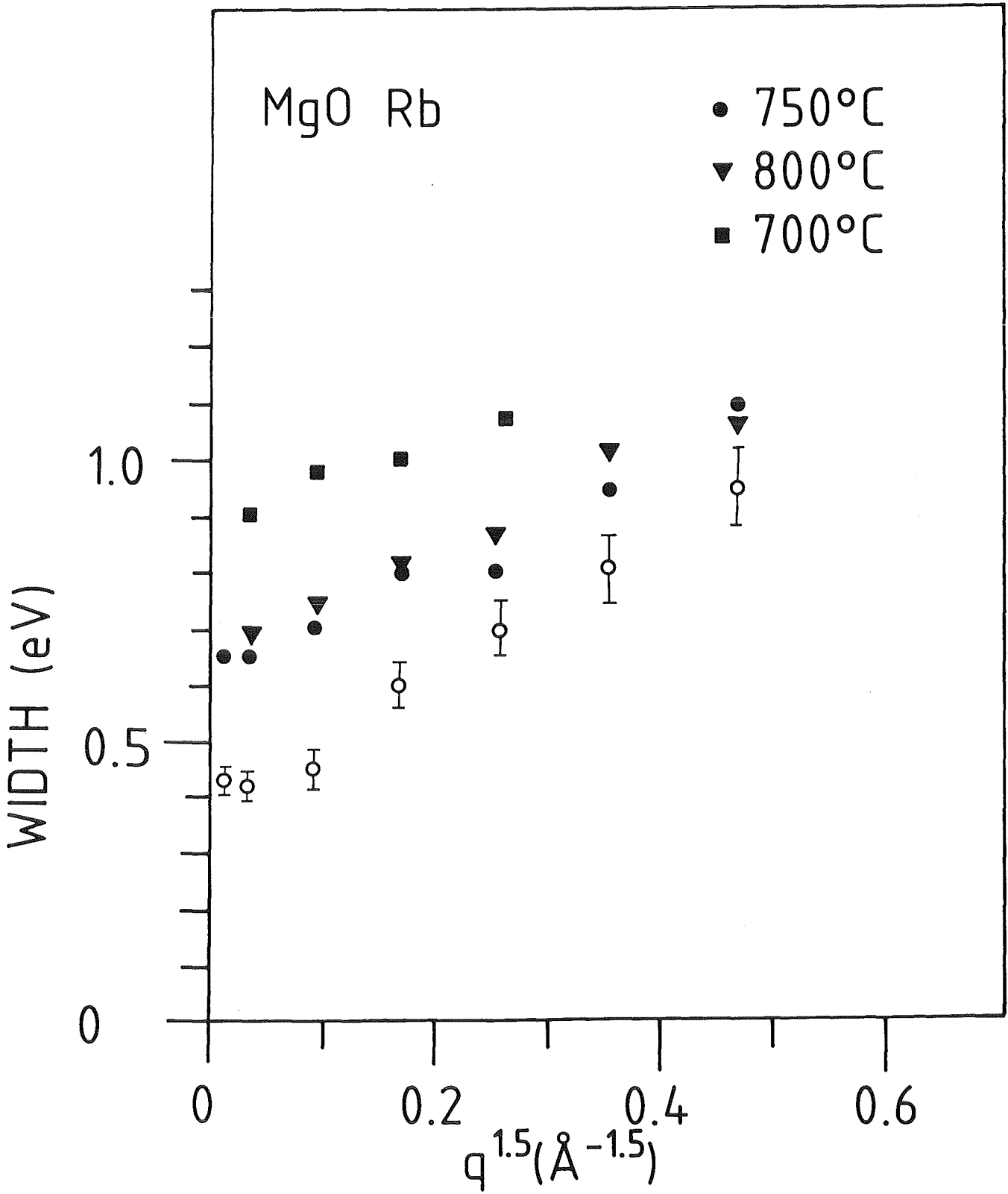


Abb. 51

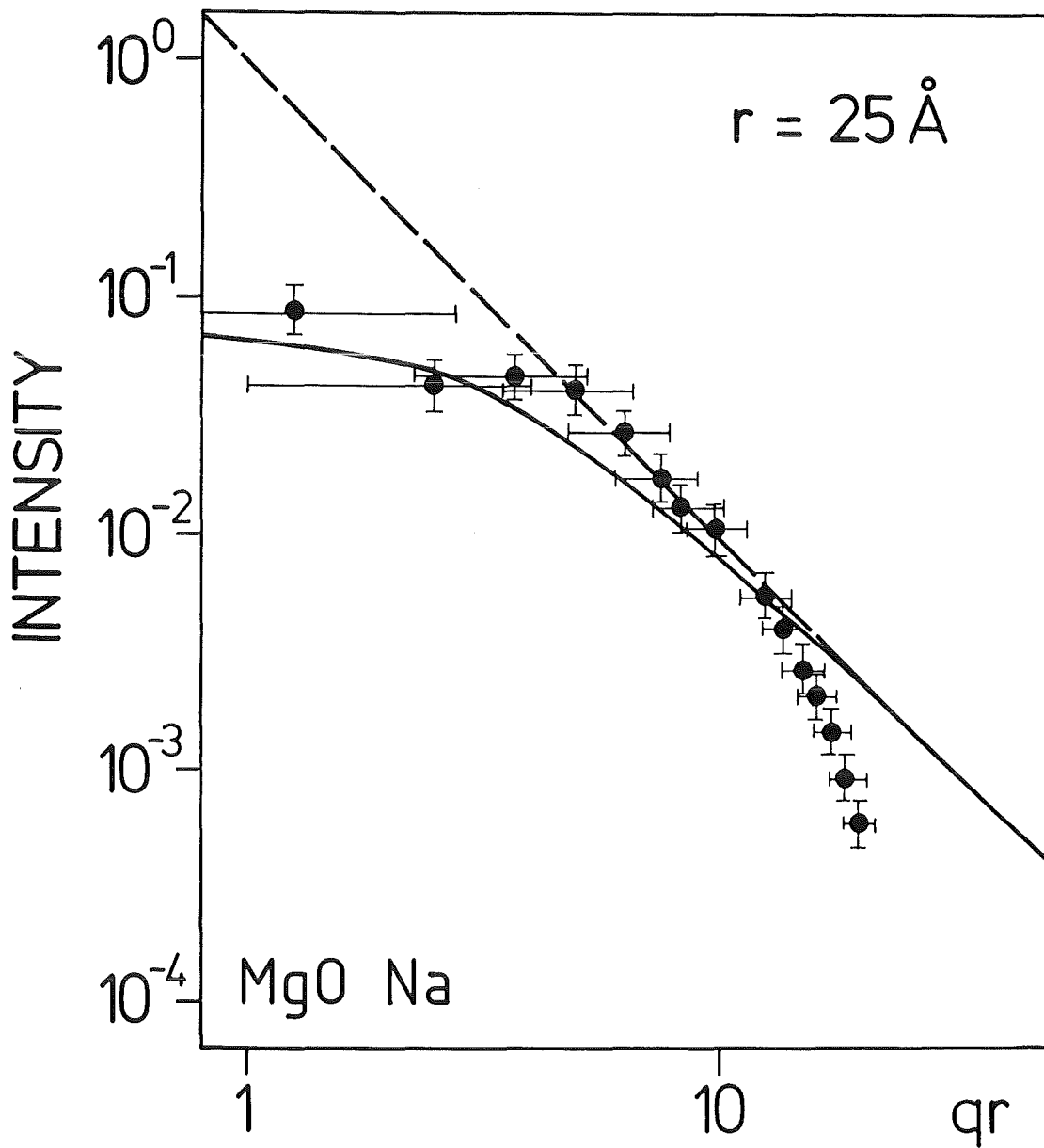


Abb. 52

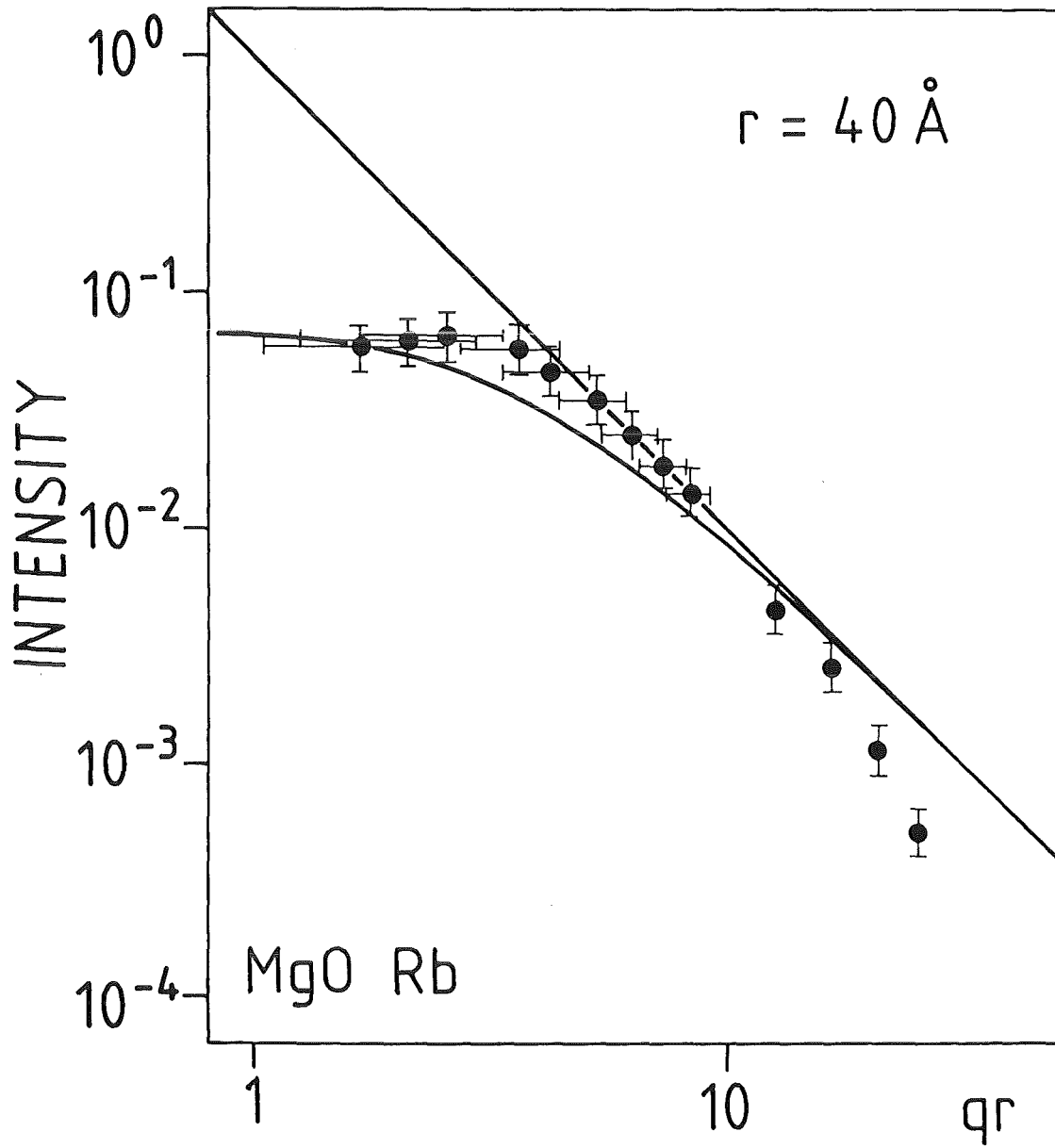


Abb. 53

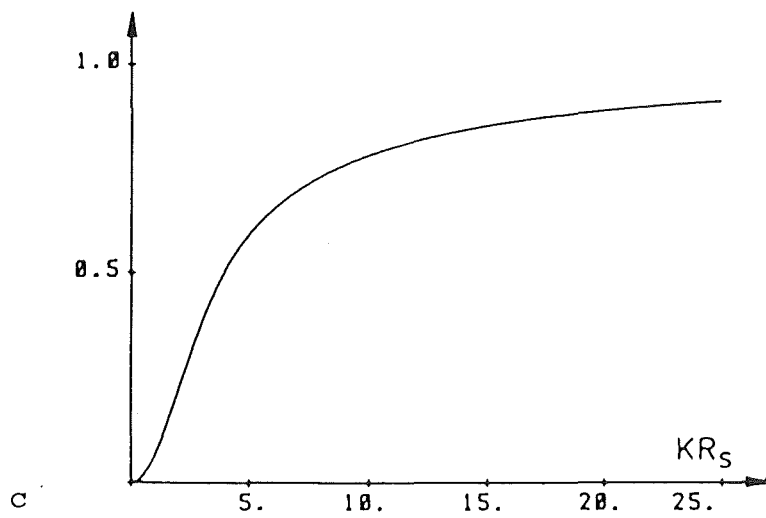
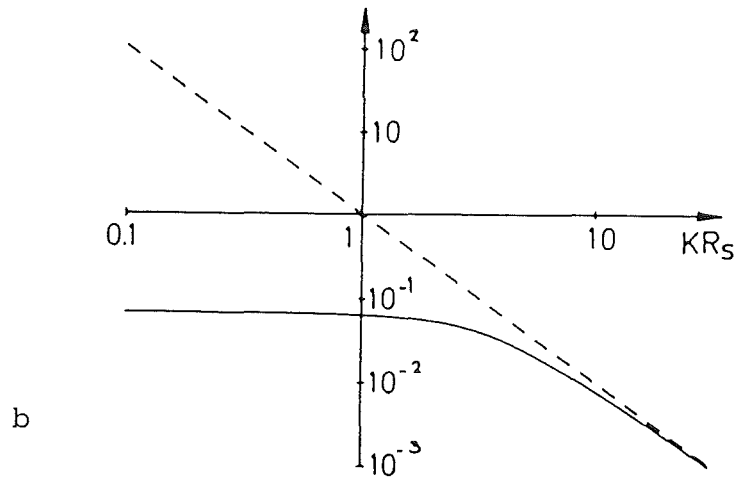
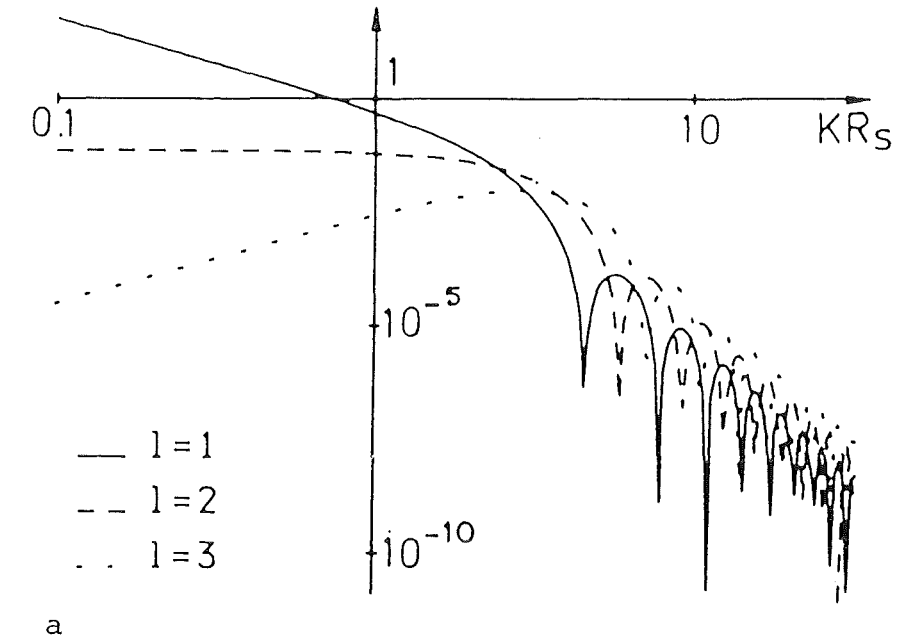


Abb. 54

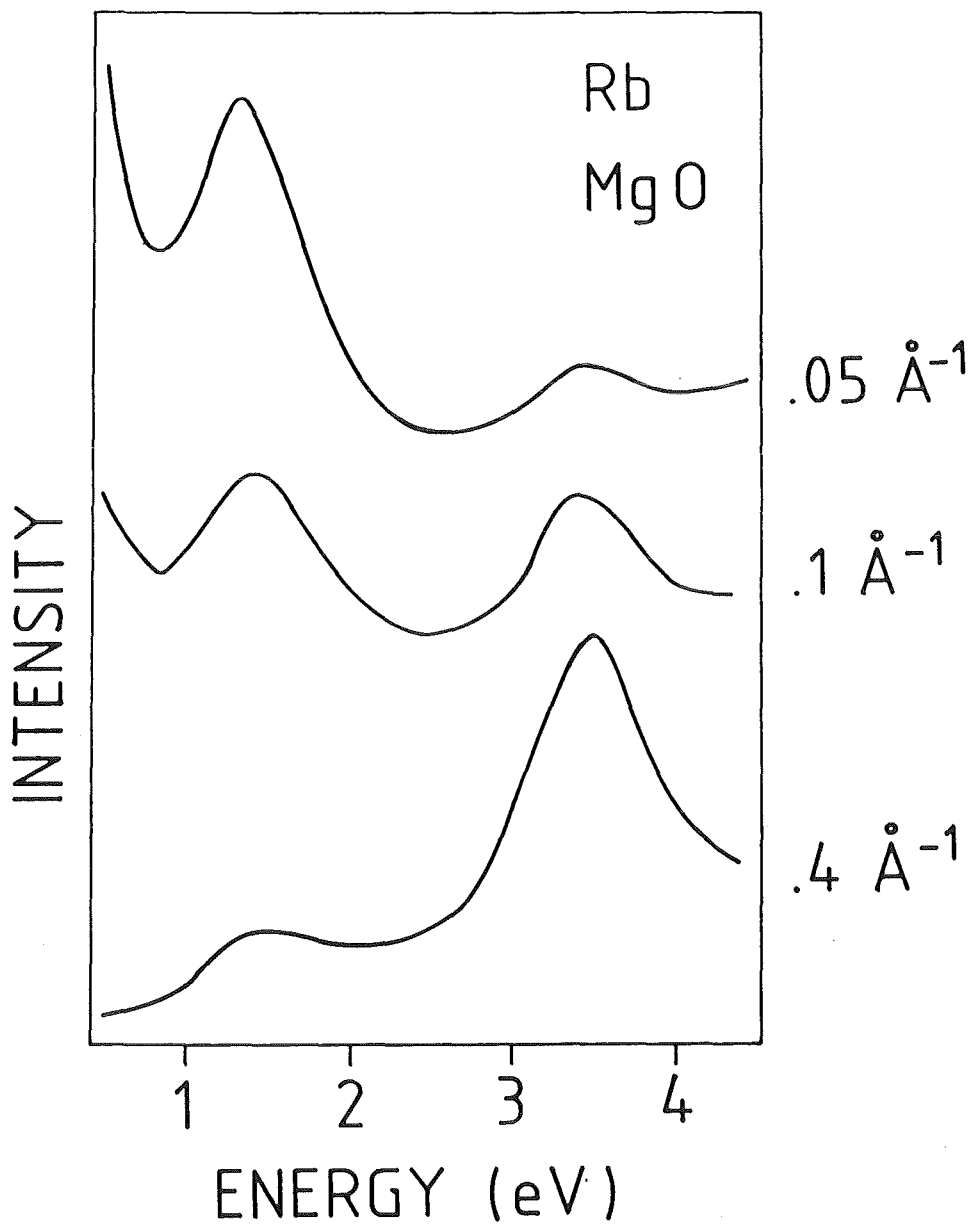


Abb. 55

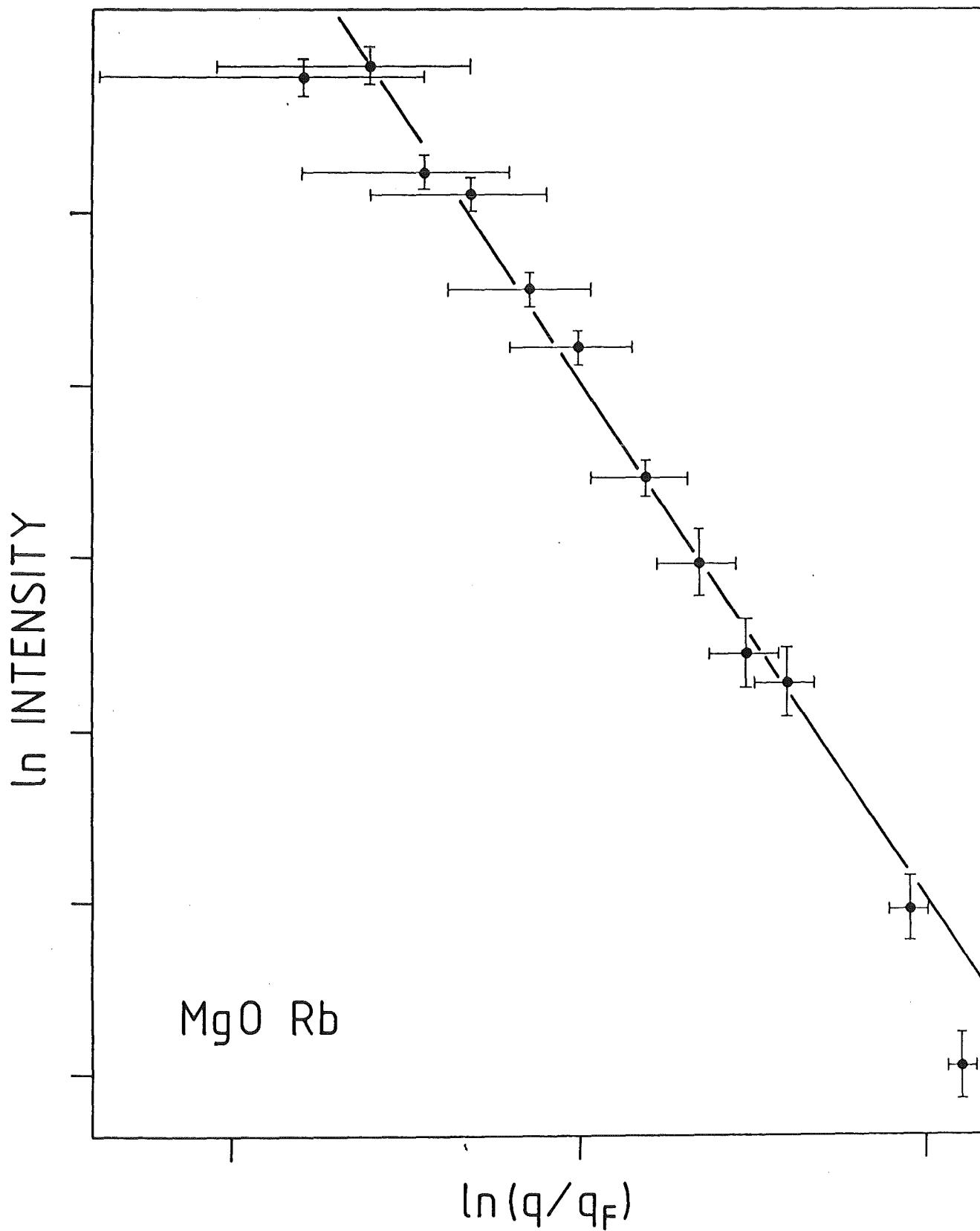


Abb. 56

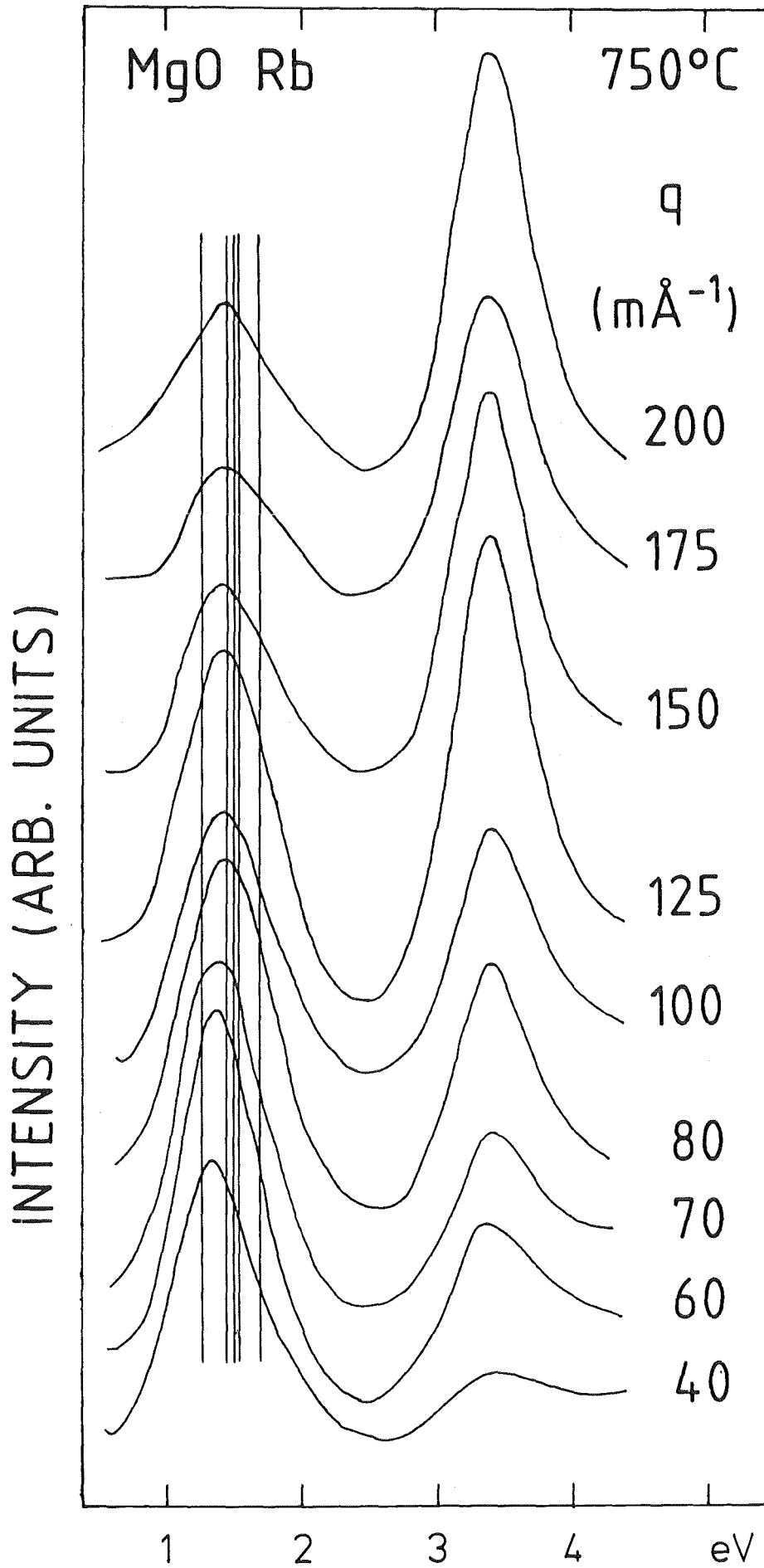


Abb. 57

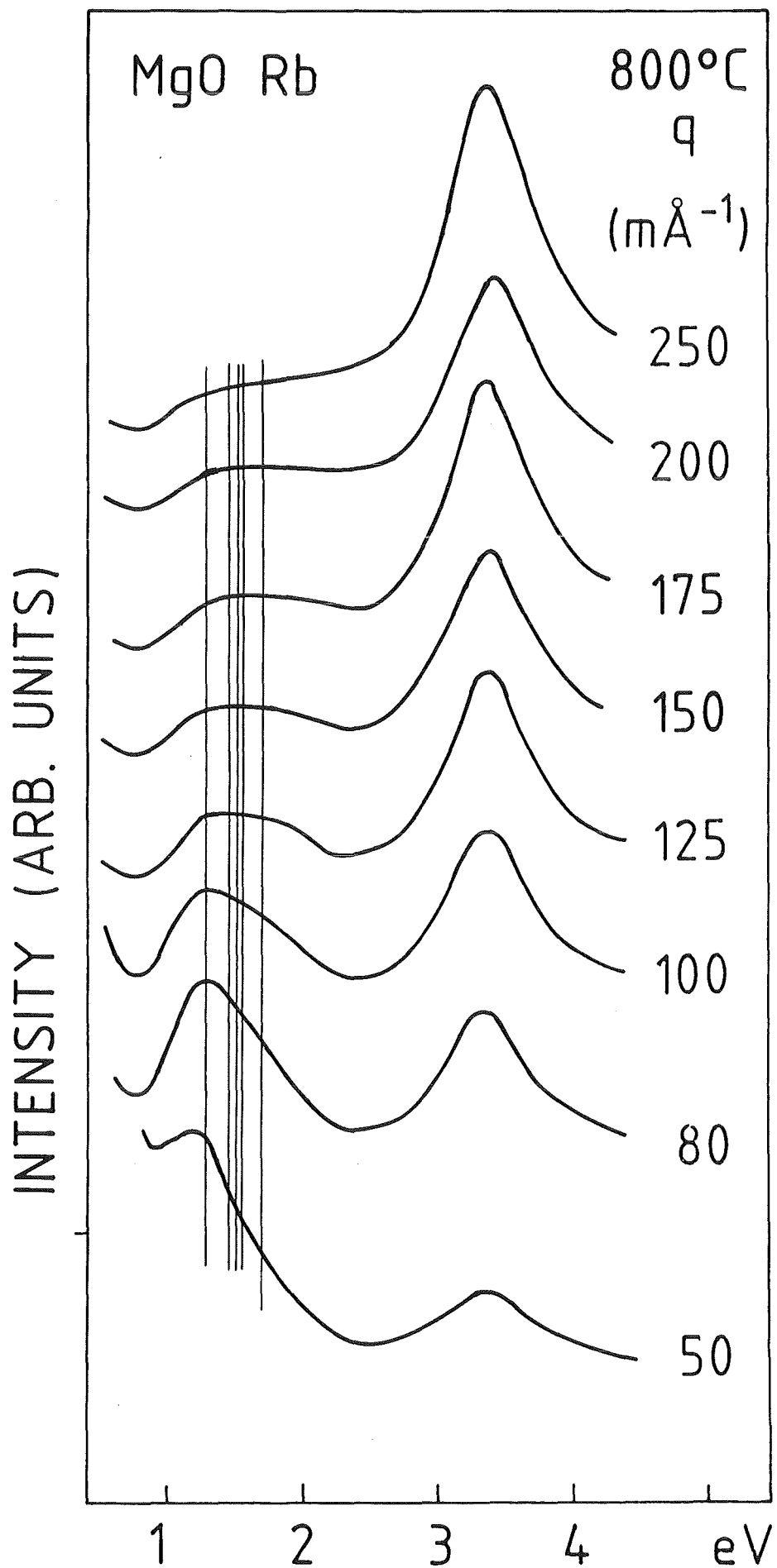


Abb. 58

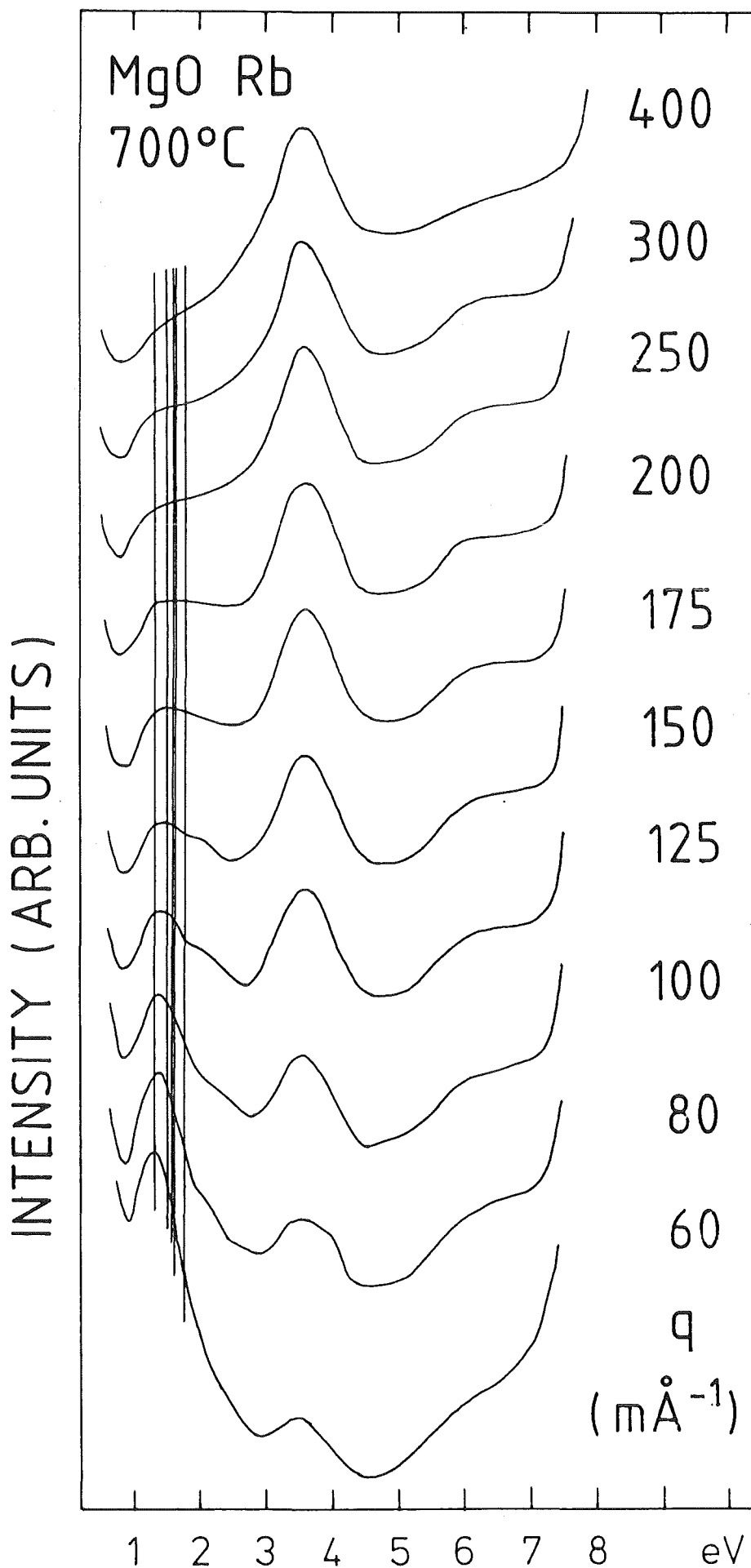


Abb. 59

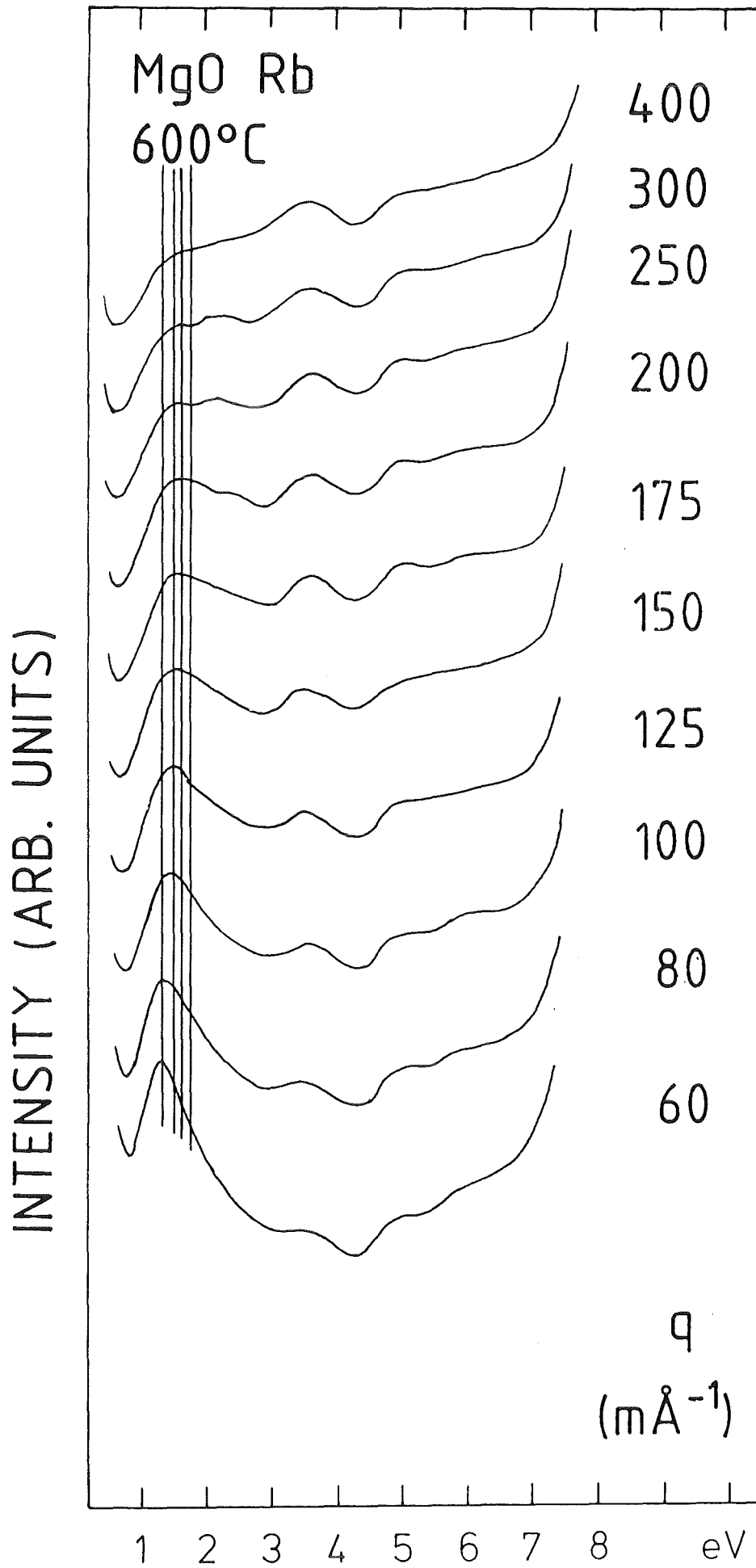


Abb. 60

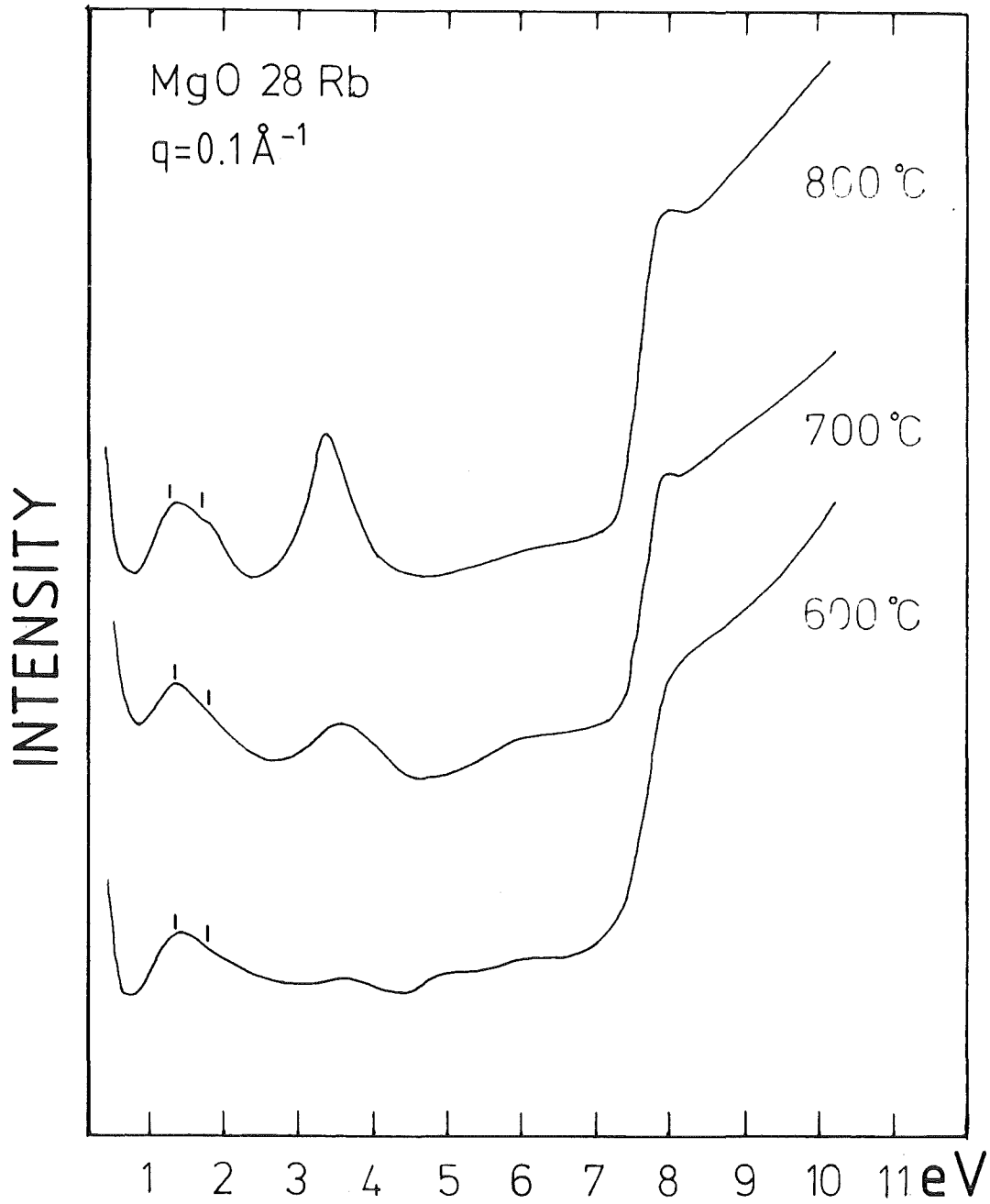


Abb. 61

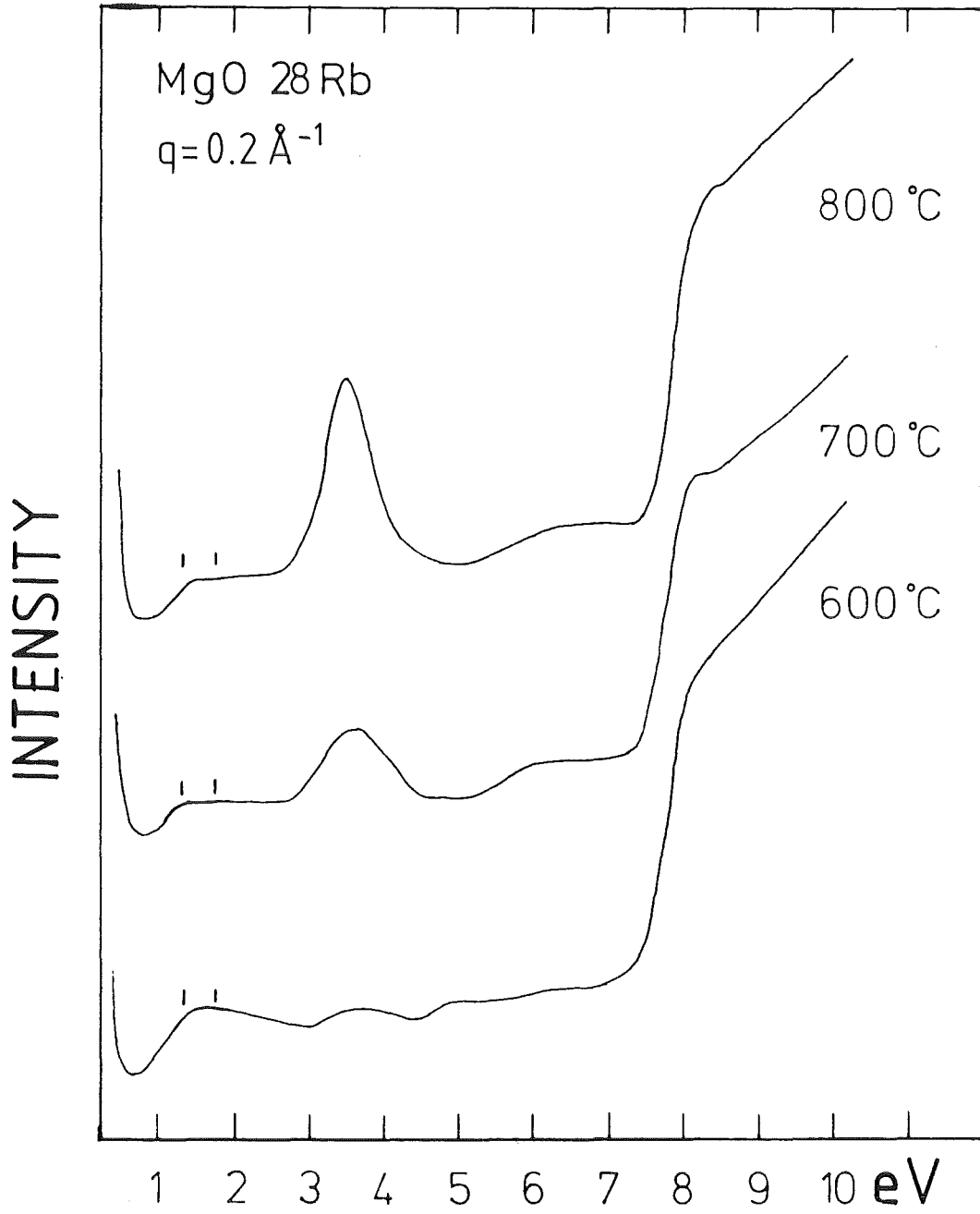


Abb. 62

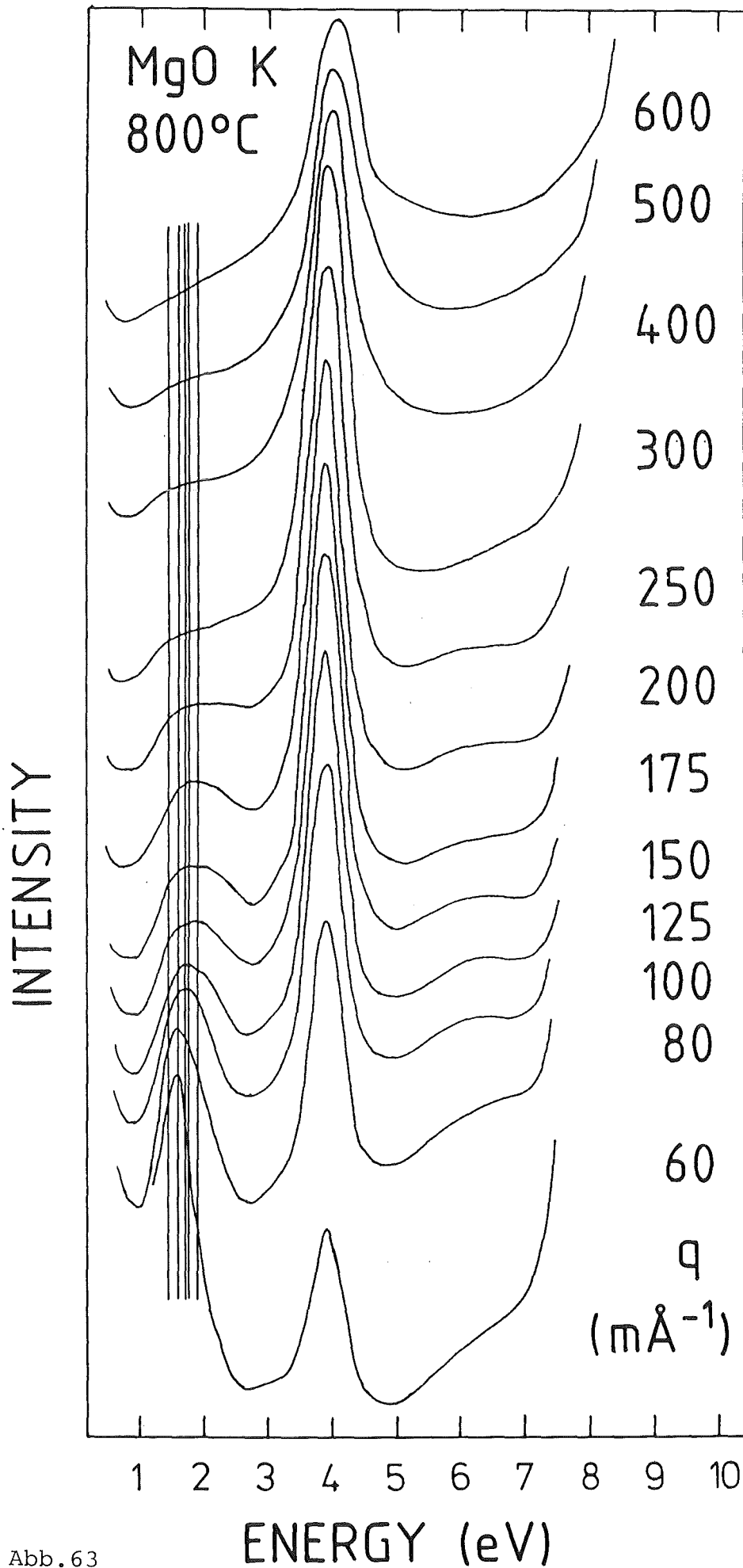


Abb. 63

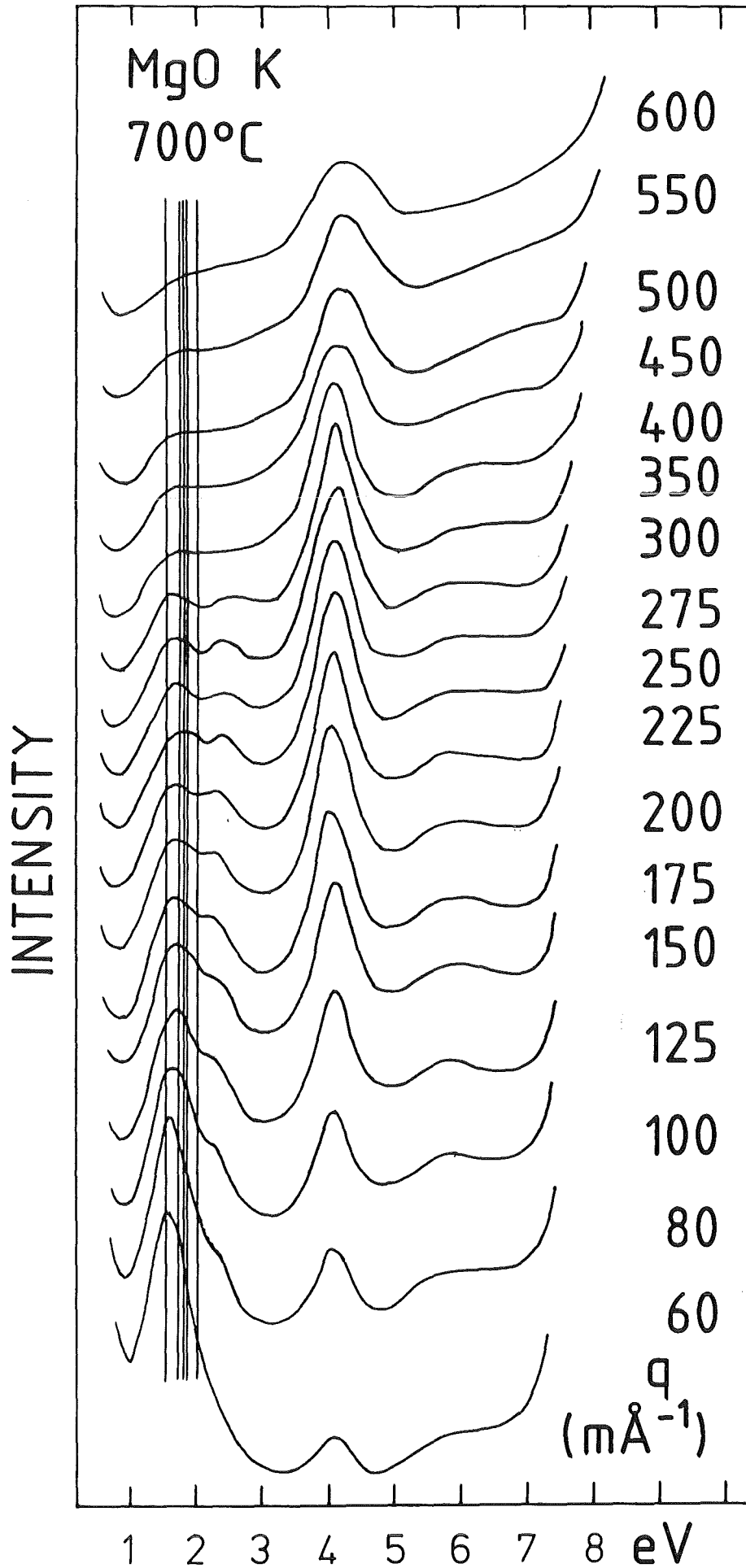


Abb. 64

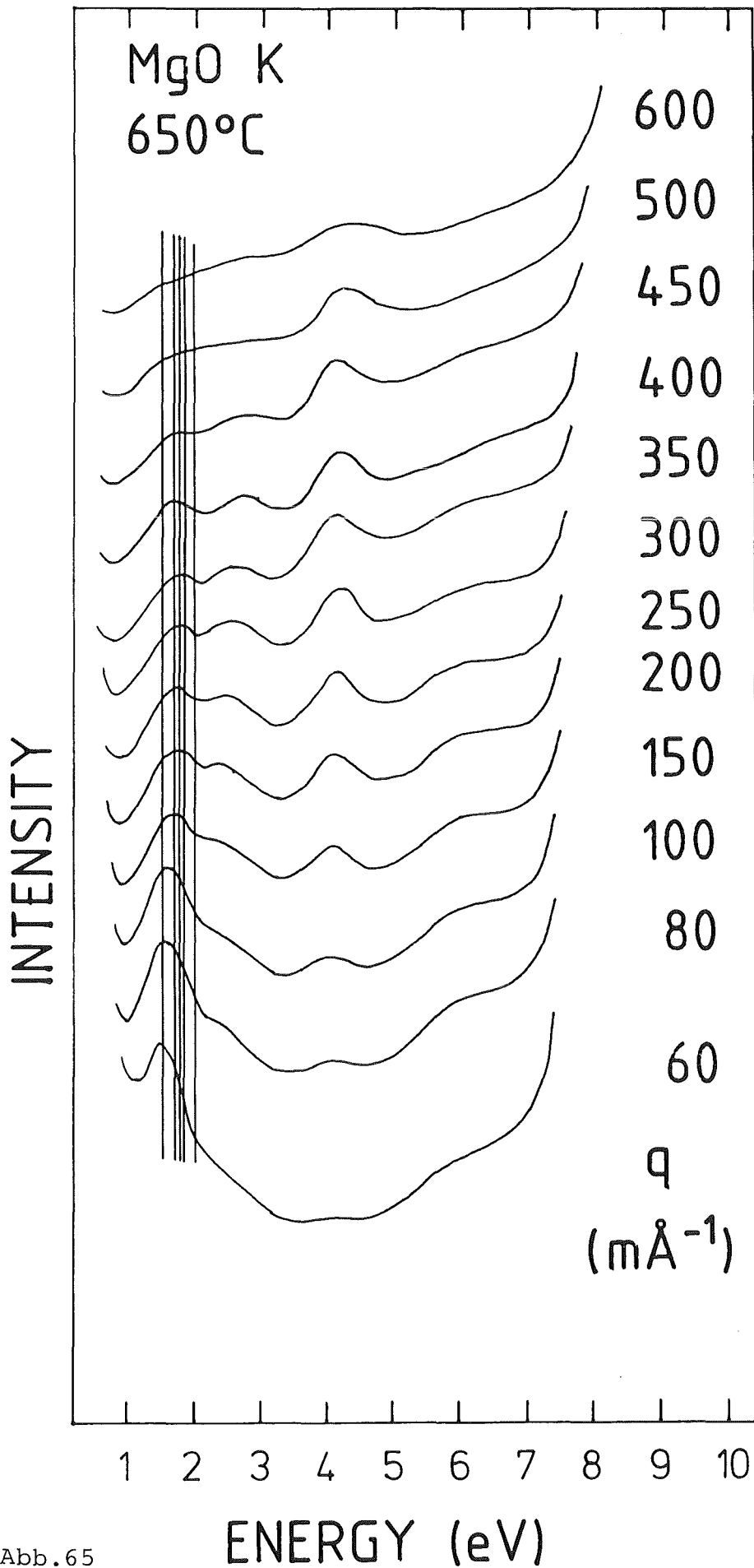


Abb. 65

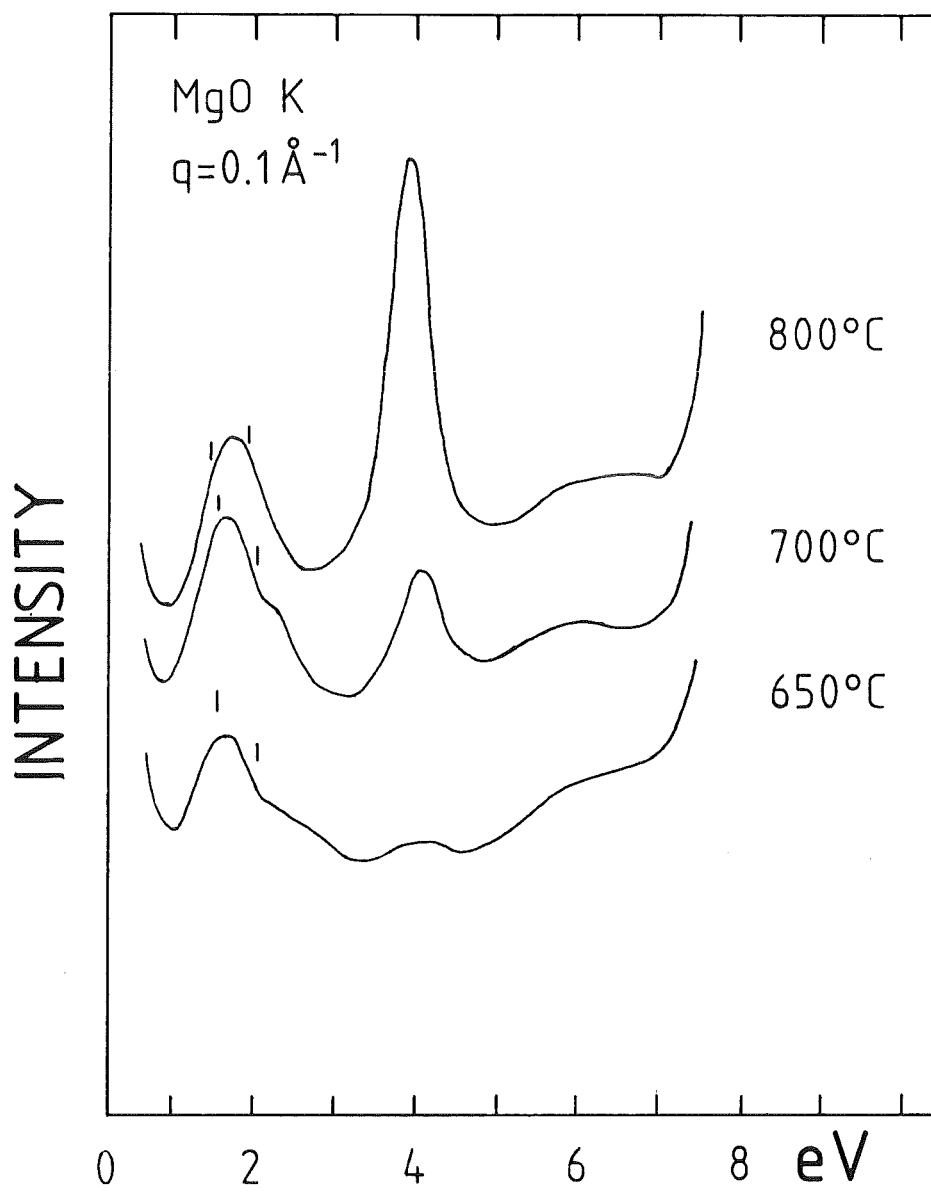


Abb. 66

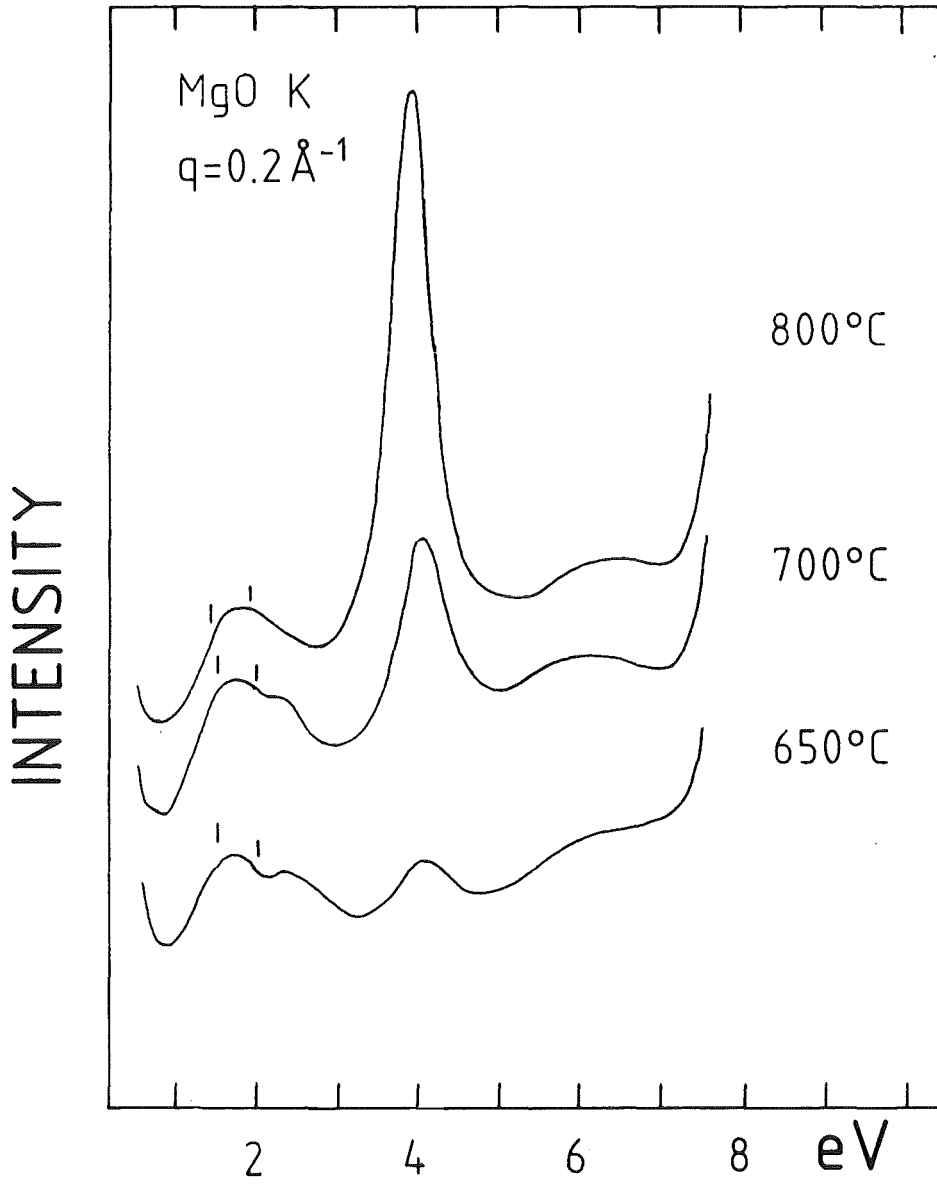


Abb. 67

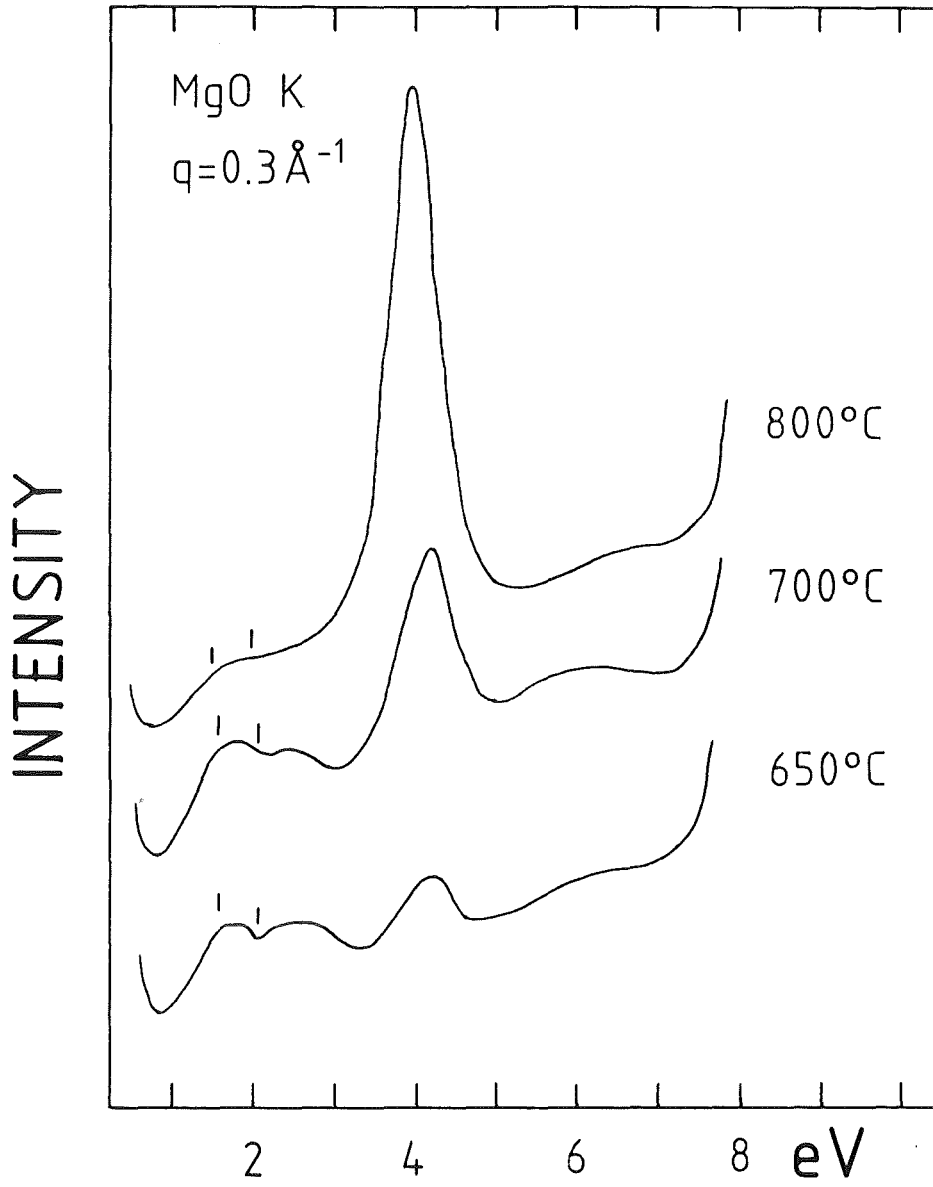


Abb. 68

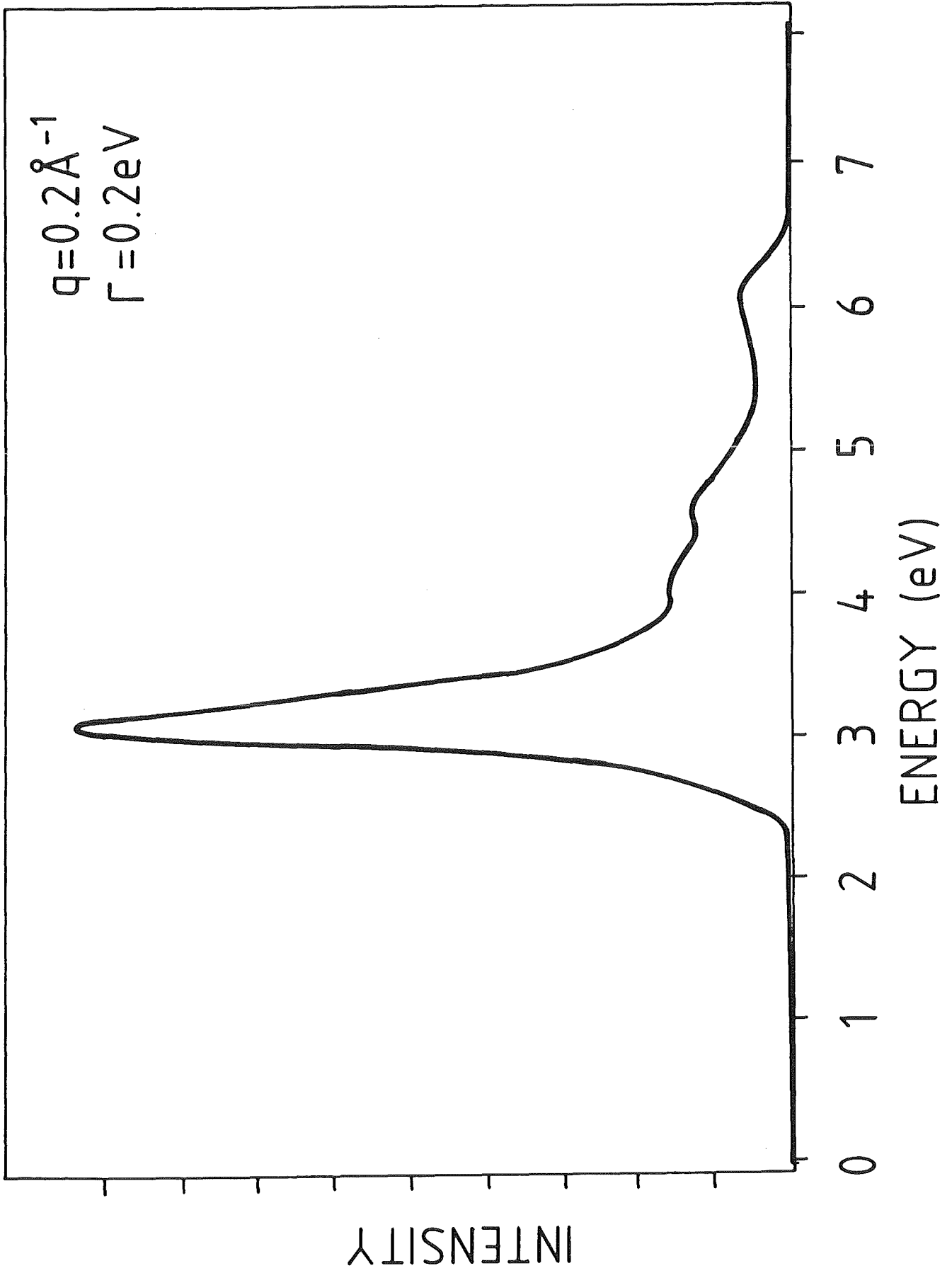


Abb. 69

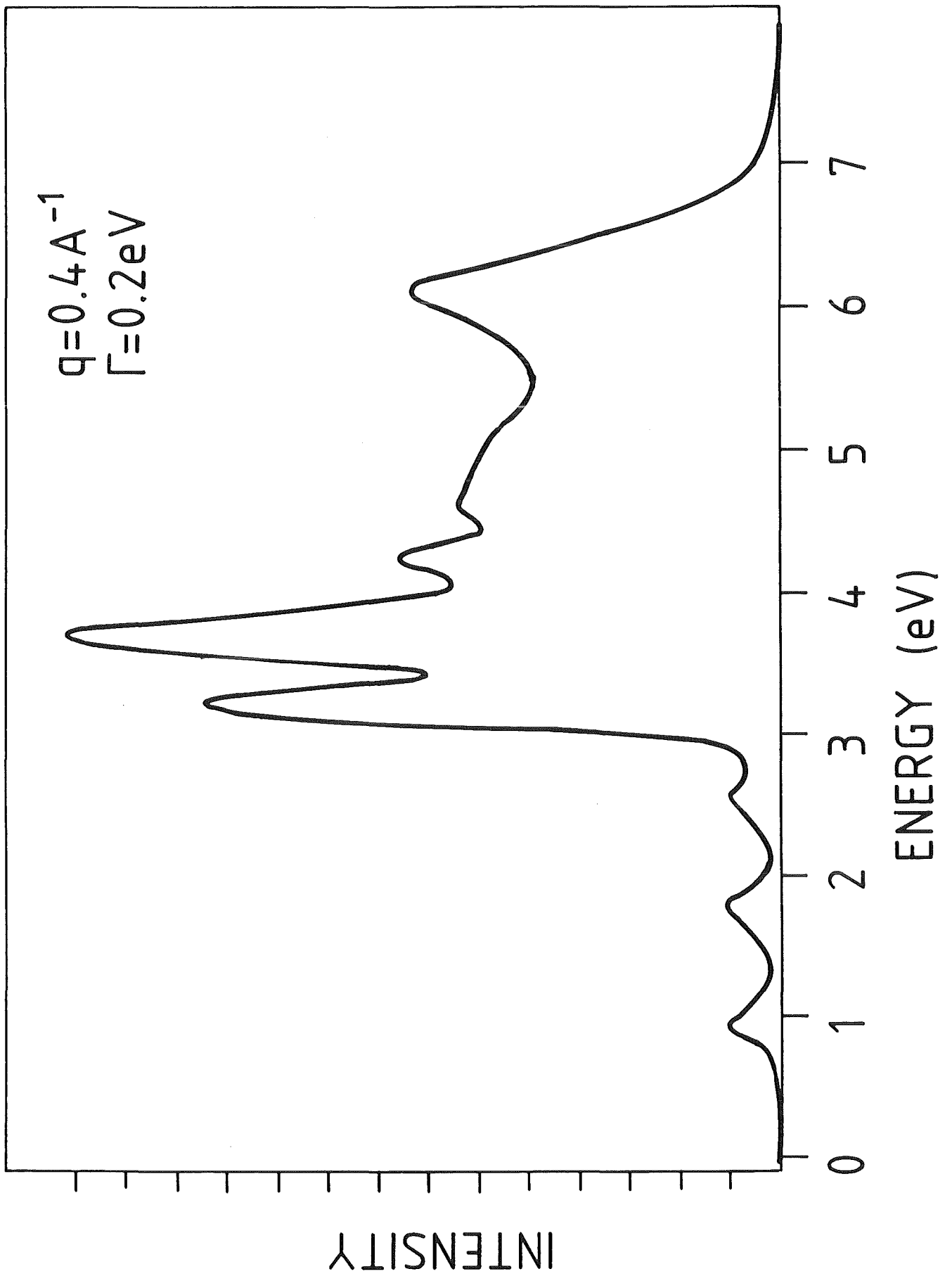


Abb. 70

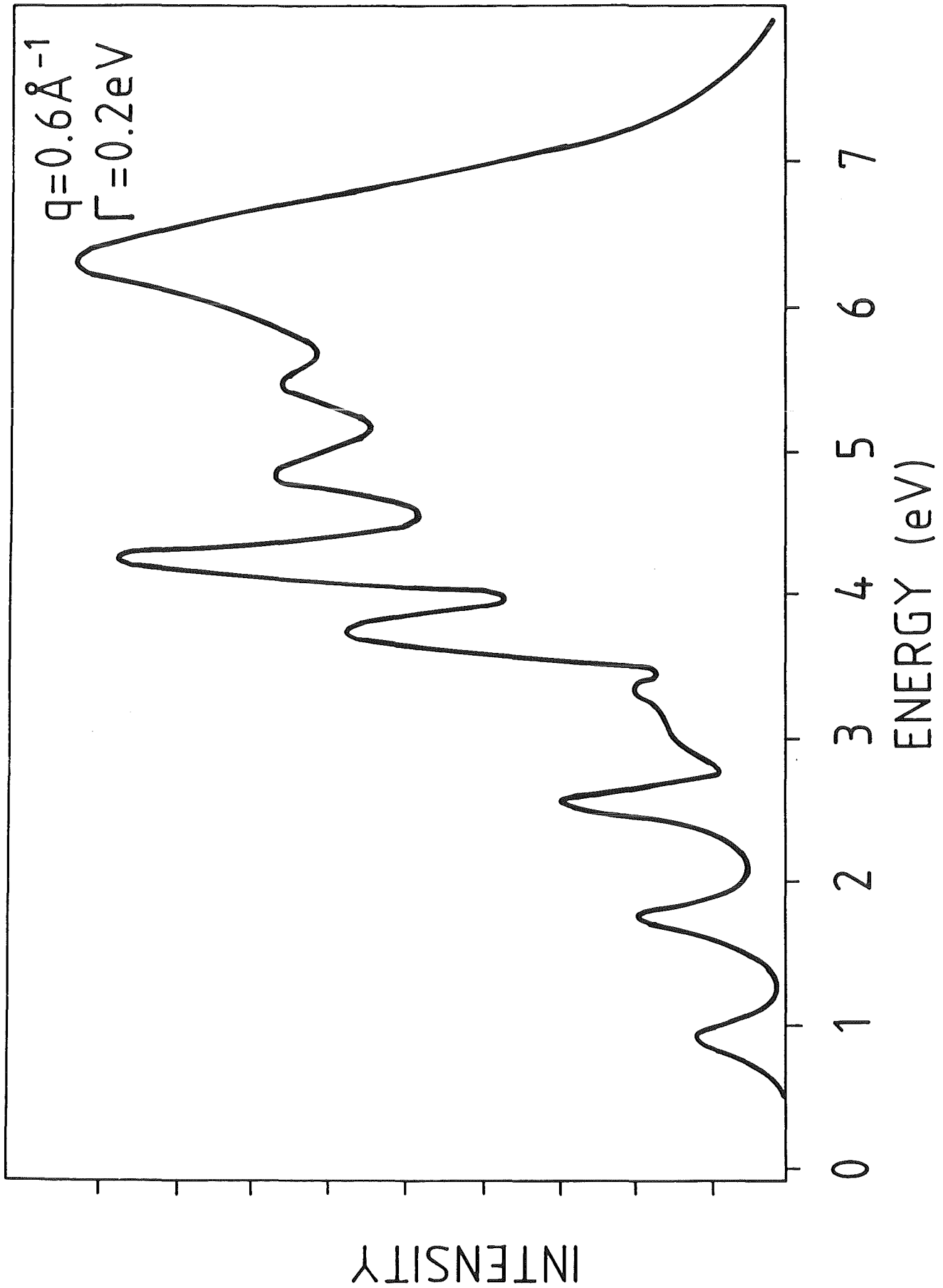


Abb. 71

7. Literaturverzeichnis

- M. Achèche, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **10**, 425 (1985a)
M. Achèche, C. Colliex und P. Trebbia, *Scanning Electron Microscopy* 1986(1) p.25-32, im Text zitiert als "Achèche 1985b"
M. Achèche, *Ultramicroscopy* **20**, 99 (1986)
- S.L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962)
- A.O.E. Animalu und V. Heine in *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, hrsg. v. W. Harrison und W.A. Benjamin, New York (1966)
- N.W. Ashcroft, *Phys. Lett.* **23**, 48 (1966)
- J.C. Ashley und T.L. Ferrell, *Phys. Rev. B* **14**, 3277 (1976)
- P.E. Batson, *Sol. State. Comm.* **34**, 477 (1980)
P.E. Batson, *Ultramicroscopy* **9**, 277, (1982a)
P.E. Batson, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 936 (1982b)
P.E. Batson, *Surf. Sci.* **156**, 720 (1985)
- D. Bohm und D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953)
- H. Bross, *Phys. Lett.* **64A**, 418 (1978a)
H. Bross, *J. Phys. F: Metal Physics* **8**, 2631 (1978b)
- U. Buechner, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, L127 (1977)
- C.M. Care und N.H. March, *Adv. Phys.* **24**, 101 (1975)
- C.H. Chen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, L321 (1976)
C.H. Chen, A.E. Meixner und B.M. Kincade, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 951 (1980)
- M. Kreuzburg, *Z. Phys.* **194**, 211 (1967)
- B. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **34**, 4989 (1986)
- J. Daniels, C. von Festenberg, H. Raether und K. Zeppenfeld in *Springer Tracts in Modern Physics*, hrsg. v. G. Höhler, Bd. **54**, 77 (1970)
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1. Arbeitsbericht über das Schwerpunktprogramm "Physik anorganischer Cluster" (1987)
- R.H. Doremus, *J. Chem. Phys.* **40**, 2389 (1964)
- W.T. Doyle, *Phys. Rev.* **111**, 1067 (1958)

- W. Ekardt, Phys. Rev. Lett. 52, 1925 (1984)
W. Ekardt, Phys. Rev. B31, 6360 (1985)
W. Ekardt, Phys. Rev. B32, 1961 (1985)
W. Ekardt, Phys. Rev. B33, 8803 (1986)
W. Ekardt, Phys. Rev. B, im Druck
- H. Ehrenreich und M. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959)
- J. Euler, Z. Phys. 137, 318 (1954)
- A. vom Felde, J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, G. Linker und D. Kaletta, Phys. Rev. Lett, 53, 922 (1984)
- J. Fink, in "Advances of Electronics and Electron Physics", im Druck
- E-Ni Foo und J. J. Hopfield, Phys. Rev. 173, 635 (1968)
- F. W. Froben, Phys. Blätter 40, 382 (1984) und darin genannte Übersichtsartikel
- H. Fröhlich, Physica 6, 406 (1937)
- R. Fuchs, Phys. Rev. B11, 1732 (1975)
- F. Fujimoto und K. Komaki, J. Phys. Soc. Jpn. 23, 1186 (1967)
F. Fujimoto und K. Komaki, J. Phys. Soc. Jpn. 25, 1679 (1968)
- P. Garik und N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B21, 391 (1980)
- J. C. M. Garnett, Philos. Trans. Soc. London 203, 385 (1904); 205, 237 (1906)
- J. Geiger, in "Elektronen und Festkörper", Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1961
- P. C. Gibbons, S. E. Schnatterly, J. J. Ritsko und J. A. Fields, Phys. Rev. B13, 2451 (1976)
P. C. Gibbons und S. E. Schnatterly, Phys. Rev. B15, 2420 (1977)
- M. S. Haque und K. L. Kliewer, Phys. Rev. Lett. 29, 1461 (1972)
M. S. Haque und K. L. Kliewer, Phys. Rev. B7, 2416 (1973)
- W. P. Halperin, Rev. Mod. Phys. 58, 533 (1986)
- M. Hasegawa und M. Watabe, J. Phys. Soc. Jpn. 27, 1393 (1969)
M. Hasegawa, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 649 (1971)
- V. Heine, M. L. Cohen und D. Weaire, Sol. State Phys., Vol.24, hsg. von H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull

- J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. London 68, 976 (1955)
J. Hubbard, Proc. Phys. Soc. London 243, 336 (1957)
- J. P. Jackson, "Classical Electrodynamics", 2nd. Ed., J. Wiley & Sons, Inc. New York, S.151 (1962)
- E. Jensen und E. W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 55, 1912 (1985)
- W. J. Kaiser, E. M. Logothetis und L. E. Wegner, J. Phys. C18, L837 (1985)
W. J. Kaiser und E. M. Logothetis, Sol. State Comm. 58, 83 (1986)
- A. Kawabata und A. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1765 (1966)
- C. Kittel, "Quantum Theory of Solids", J. Wiley & Sons, Inc. New York, S.48 (1963)
- T. Kloos, Z. Phys. 265, 225 (1973)
- W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou und M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 52, 2141 (1984)
W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer und W. A. Saunders, Phys. Rev. B31, 2539 (1985)
- H. Kohl, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 10, 431 (1985)
- K. J. Krane, J. Phys. F8, 2133 (1978)
- U. Kreibig und P. Zacharias, Z. Phys. 231, 128 (1970)
U. Kreibig, J. Phys. F4, 999 (1974)
U. Kreibig und L. Genzel, Surf. Sci. 156, 678 (1985)
- R. Kubo, Can. J. Phys. 34, 1274 (1956) R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 12, 570 (1957)
R. Kubo, A. Kawabata und S. Kobayashi, Ann. Rev. Mat. Sci. 14, 49 (1984)
- C. Kunz, Z. Phys. 196, 311 (1966)
- L. D. Landau und M. Lifschitz, Quantenmechanik Bd.3, S.161 ff., S.497ff., 2. Auflage, Akademie-Verlag Berlin (1965)
- N. D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B7, 3541 (1973)
- J. Lindhard, Dan. Mat. Fys. Medd. 28, (8), (1954)
- R. Manzke, J. Phys. C10, L349 (1978) R. Manzke, J. Phys. C13, 911 (1980)
- B. Mekki, Dissertation, München (1986)

N. D. Mermin, Phys. Rev. B1, 2362 (1970)

G. Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908)

H. Möller und A. Otto, Phys. Rev. Lett. 45, 2140 (1980)

H. Möller und A. Otto, Phys. Rev. Lett. 46, 789 (1981a)

H. Möller und A. Otto, Phys. Rev. Lett. 46, 1707 (1981b)

P. Nozières und D. Pines, Phys. Rev. 109, 741 (1958a)

P. Nozières und D. Pines, Phys. Rev. 109, 762 (1958b)

P. Nozières und D. Pines, Phys. Rev. 109, 1062 (1958c)

P. Nozières und D. Pines, Phys. Rev. 111, 442 (1958d)

G. Niklasson, Phys. Rev. B10, 3052 (1974)

L. W. Oliveira, J. Phys. F13, 465 (1983)

G. Paasch, Phys. Stat. Sol. 38, K123 (1970)

K. N. Pathak und P. Vashishta, Phys. Rev. B7, 3649 (1973)

A. Perez, M. Treilleux, P. Thevenard, G. Abouchacra, G. Marest, L. Fritsch und J. Serughetti, in "Metastable Materials Formation by Ion Implantation", hsg. von S. D. Picraux und W. J. Choyke, North-Holland, S.159 (1982), sowie andere Beiträge und Ref. in diesem Buch

E. Petri und A. Otto, Phys. Rev. Lett. 34, 1283 (1975)

E. Petri, A. Otto und W. Hanke, Sol. State. Comm. 19, 411 (1976)

D. Pines und D. Bohm, Phys. Rev. 85, 338 (1952)

P. M. Platzman und P. A. Wolff, in "Waves and Interactions in Solid State Plasmas", Chapter 2, Academic Press, New York (1972)

Proceedings of three international meetings "On Small Metal Particles", Lyon (1976), publiziert in J. Phys. (Paris) Coll. C2 (1977), Lausanne (1980) publiziert in Surf. Sci. 106 (1981), Berlin (1984), publiziert in Surf. Sci. 156 (1985)

Proceedings of the Int. Symp. Heidelberg (1986), publiziert in "Metal Clusters", hsg. von F. Träger und G. zu Putlitz, Springer (1986)

Proceedings of the 1st. NEC Symp., Hakone/Kawasaki, Jpn. (1986), publiziert in "Microclusters", hsg. von S. Sugano, Y. Nishina und S. Ohnishi, Springer Series in Material Science 4 (1987)

H. Raether, in "Springer Tracts in Modern Physics", 38, 84 (1965) H. Raether, in "Springer Tracts in Modern Physics", Vol.88 (1980)

J. J. Ritsko, D. J. Sandmann, A. J. Epstein, P. C. Gibbons, S. E. Schnatterly und J. Fields, Phys. Rev. Lett. 34, 1330 (1975)

D. M. Roessler und W. C. Walker, Phys. Rev. 159, 733 (1967)

R. Ruppin und H. Yatom, Phys. Stat. Sol. b 74, 674 (1976)

A. Schmidt-Ott, P. Schurtenberger und H. Siegmann, Phys. Rev. Lett. 45, 1284 (1980)

S. E. Schnatterly, in "Inelastic Electron Scattering Spectroscopy", Solid State Physics", 34, 275 (1979)

R. Sexl, Acta Physica Austriaca 13, 478 (1960)

H. B. Shore, E. Zaremba, J. H. Rose und L. Sander, Phys. Rev. B12, 6506 (1978)

K. W.-K. Shung, B. E. Sernelius und G. D. Mahan, Phys. Rev. B 36, 4499 (1987)

K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land und S. J. Sjölander, Phys. Rev. 176, 489 (1968)

J. Stiebling und H. Raether, Phys. Rev. Lett. 40, 1293 (1978)

K. Sturm, Z. Phys. B25, 247 (1976)

K. Sturm, Sol. State Comm., 25, 797 (1978a)

K. Sturm, Sol. State Comm. 27, 645 (1978b)

K. Sturm, Phys. Rev. Lett. 46, 1706 (1981)

K. Sturm, L. E. Oliveira, Phys. Rev. B24, 3054 (1981)

K. Sturm, Adv. Phys., 31, 1 (1982) K. Sturm, Sol. State Comm. 48, 29 (1983)

K. Sturm, L. E. Oliveira, Phys. Rev. B30, 4351 (1984)

W. Schülke, H. Nagasawa und S. Mourikis, Phys. Rev. Lett. 52, 2065 (1984)

W. Schülke, U. Bonse, H. Nagasawa, S. Mourikis und A. Kaprolat, Phys. Rev. Lett. 59, 1361, (1987)

K. Syassen, K. Takamura und H. Tups, in "Solid State Physics under Pressure", hsg. von S. Minomura, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, S. 55 (1985)

K. Takamura und K. Syassen, Sol. State Comm. 44, 1161 (1982)

K. Takamura und K. Syassen, Phys. Rev. B28, 1193 (1983)

O. E. Taurian, M. Springborg und N. E. Christensen, Sol. State. Comm. 55, 351 (1985); weitere, parameterfreie, selbstkonsistente Bandstrukturrechnungen sind unter den Ref. 1 - 5 zu finden.

- J. R. Tessman und A. H. Kahn, Phys. Rev. 92, 890 (1953)
- M. Treilleux, Th`ese, Lyon (1982)
- M. Treilleux und P. Thevenard, Nucl. Instr. & Meth. B7/8, 601 (1985) und Ref. darin
- M. Treilleux, J. P. Dupin, G. Fuchs und P. Thevenard, Nucl. Instr. & Meth. B19/20, 713 (1987) und Ref. darin
- H. Tups, K. Takamura und K. Syassen, Phys. Rev. Lett. 49, 1776 (1982)
- M. Urner-Wille und H. Raether, Phys. Lett. 58A, 265 (1976)
- H. M. Van Horn, Phys. Rev. 157, 342 (1967)
- P. Vashishta und K.S. Singwi, Phys. Rev. B6, 875 (1972)
- H. Venghaus, Optics Comm. 2, 447 (1971) H. Venghaus, Phys. Stat. Sol. b 71, 609 (1975)
- F. W. de Wette, Phys. Rev. 135, A287 (1964)
- E. P. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509 (1934)
- E. P. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934)
- E. P. Wigner, Trans. Farad. Soc. 34, 678 (1938)
- N. Wiser, Phys. Rev. 129, 62 (1963)
- A. Zangvill und P. Soven, Phys. Rev. A21, 1561 (1980)
- A. Zaremba und B. N. J. Persson, Phys. Rev. B35, 596 (1987)
- K. Zeppenfeld, Promotion, Hamburg (1969)

8. Anhang

A Lindhardfunktion, Lindhard-Merminfunktion und Lokalfeldkorrektur

Die Lindhard-Funktion kann über zwei verschiedene Wege hergeleitet werden. Der eine Weg ist die Methode der Bewegungsgleichung, bzw. die Methode des selbstkonsistenten Feldes ("equation of motion method", "selfconsistent field method" oder "SCF-method", Ehrenreich und Cohen 1959), bei der die Bewegungsgleichung des Dichteoperators für ein System gelöst wird, das durch einen Hamiltonian beschrieben wird, der aus dem kinetischen Term und einem selbstkonsistenten Potential zusammengesetzt ist. In diesem Hamiltonian gibt es explizit keinen Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterm. Ein Elektron spürt das mittlere Feld aller anderen Elektronen, Fluktuationen um diesen Mittelwert werden vernachlässigt, da sich ihre Phasen in erster Näherung gegenseitig auslöschen ("random phase approximation", RPA). Dies ist der Grund, warum die RPA eine gute Näherung für den Fall großer Elektronendichten (schwach korrelierter Plasmen) ist. In einem solchen System befinden sich um ein gegebenes Elektron viele andere Elektronen ($n_0 \lambda_{TF} \gg 1$, λ_{TF} Thomas-Fermi Abschirmlänge) und das durch die Elektronen generierte mittlere Feld ist nicht sehr verschieden vom instantanen Feld. Der zweite Weg benutzt die Methode der Greens-Funktionen. Der RPA entspricht hier die Näherung, nur den ersten Term des exakten Polarisationsdiagramms zu berücksichtigen (Mahan 1981).

Die Lindhard-Funktion lautet (reduzierte Einheiten, $\epsilon_q = \hbar^2 q^2 / 2m$):

$$\epsilon_1(q, \omega) = 1 + (1/2)(q_{TF}/q)^2 C$$

$$C = 1 +$$

$$(m^2/2q_F q^3) [4E_F \epsilon_q - (\epsilon_q + \omega)^2] \ln \left| \frac{\epsilon_q + qv_F + \omega}{\epsilon_q - qv_F + \omega} \right|$$

+

$$(m^2/2q_F q^3) [4E_F \epsilon_q - (\epsilon_q - \omega)^2] \ln \left| \frac{\epsilon_q + qv_F - \omega}{\epsilon_q - qv_F - \omega} \right|$$

Für $q < 2q_F$

$$\epsilon_2(q, \omega) = \pi q_{TF}^2 (e^2 m^2 / q^3) \omega \quad qv_F - \epsilon_q > \omega > 0$$

$$(\pi/2) q_{TF}^2 (e^2 m^2 / q^3) [q_F^2 - (m/q)^2 (\omega - \epsilon_q)^2], \quad qv_F + \epsilon_q > \omega > qv_F - \epsilon_q$$

0

$$\omega > qv_F + \epsilon_q$$

Für $q > 2 q_F$

$$\varepsilon_2(q, \omega) = (\pi/2) q_{TF}^2 (e^2 m^2 / q^3) [q_F^2 - (m/q)^2 (\omega - \varepsilon_q)^2], \quad qv_F + \varepsilon_q > \omega > \varepsilon_q - qv_F$$

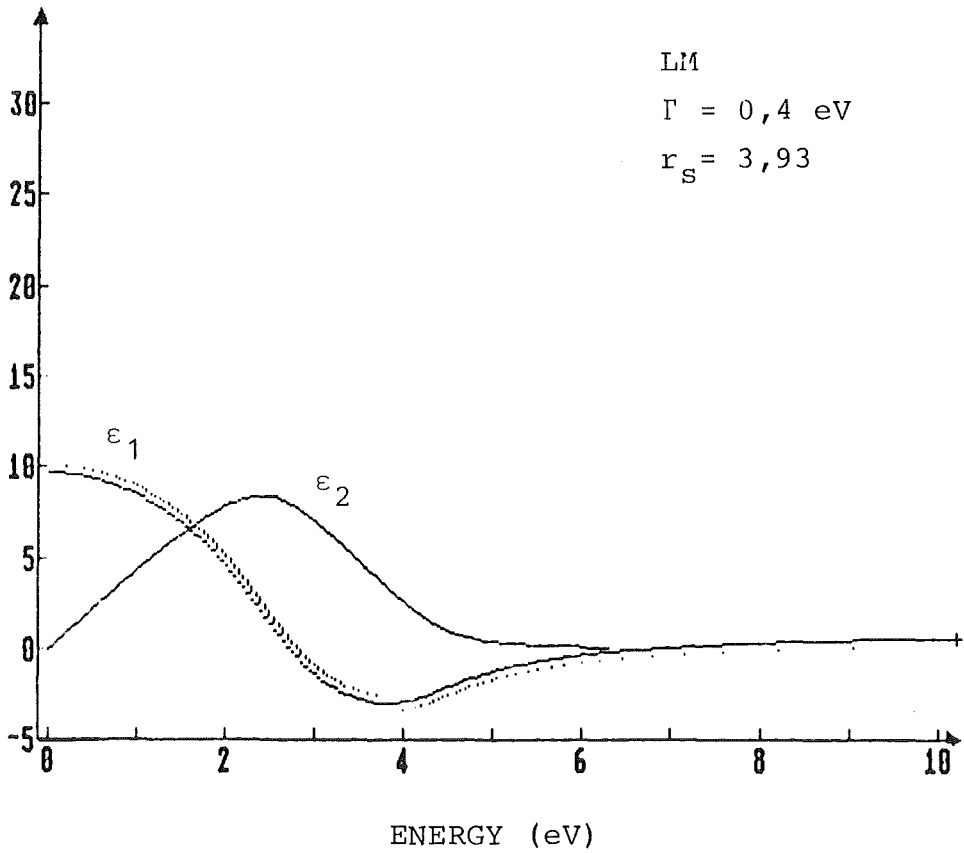
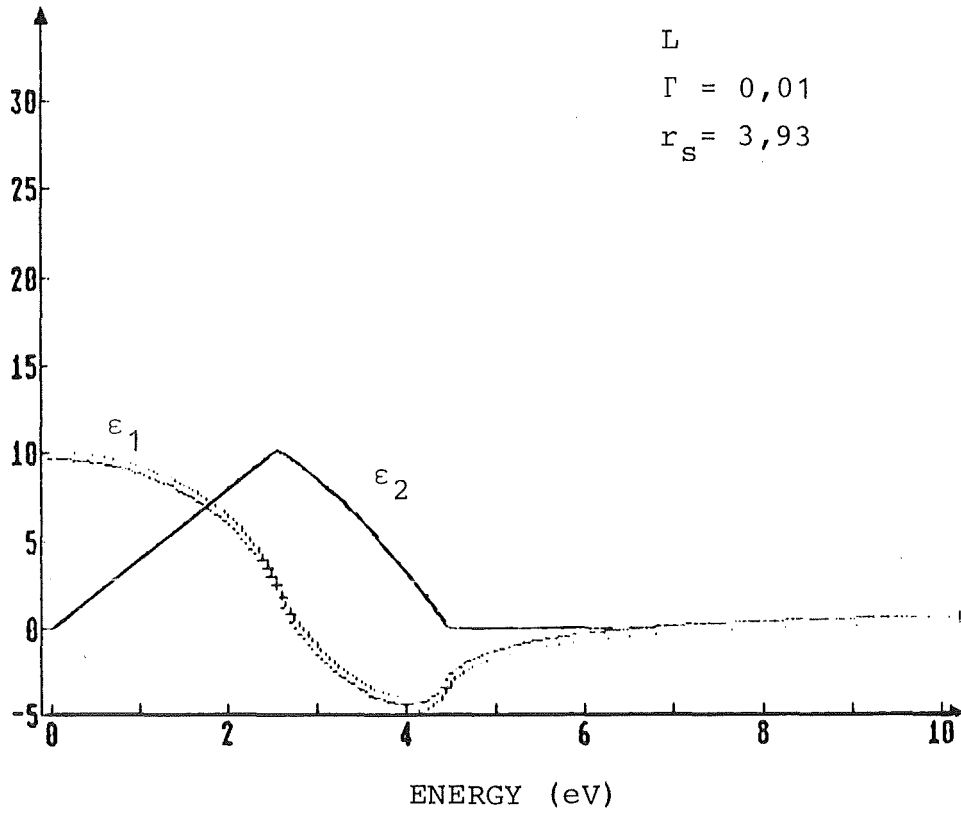
Die Lindhard-Funktion beschreibt die Anregung und die Dispersion des Plasmons im freien Elektronengas, wobei das Plasmon eine δ -Funktion ist. Die korrekte Beschreibung der Lebensdauererweiterung des Plasmons kann nicht durch eine Ersetzung $\omega \Rightarrow \omega + i\Gamma$ erfolgen, da sonst lokal die Teilchenzahlerhaltung verletzt wird. Eine Näherung, die die Verletzung der Teilchenzahl vermeidet, wurde von Mermin angegeben (Mermin 1970):

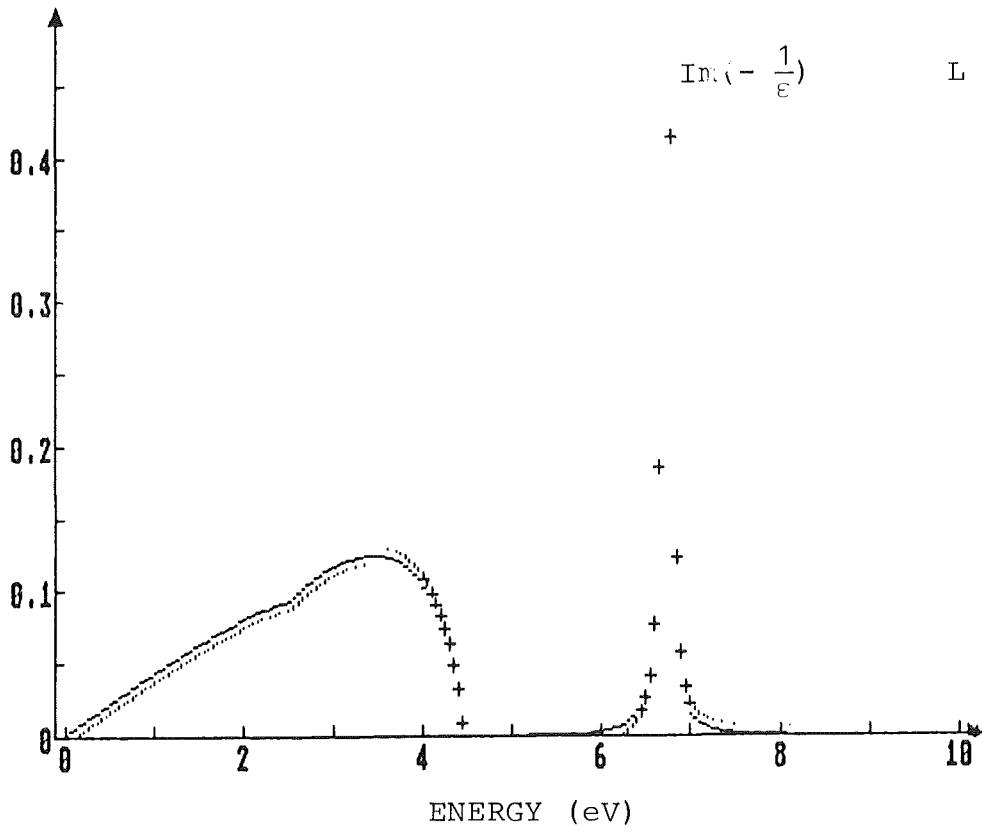
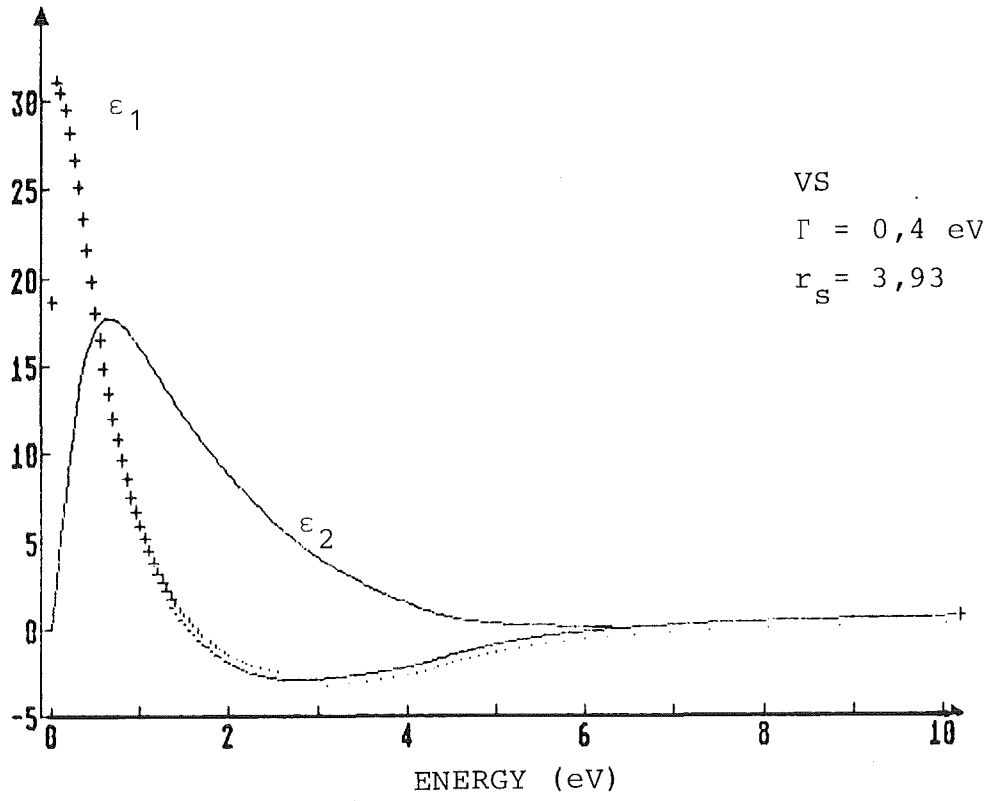
$$\varepsilon(q, \omega) = 1 + \frac{\left(1 + \frac{i\Gamma}{\omega}\right) (\varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma) - 1)}{1 + \frac{i\Gamma}{\omega} \left(\frac{\varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma) - 1}{\varepsilon_L(q, 0) - 1}\right)}$$

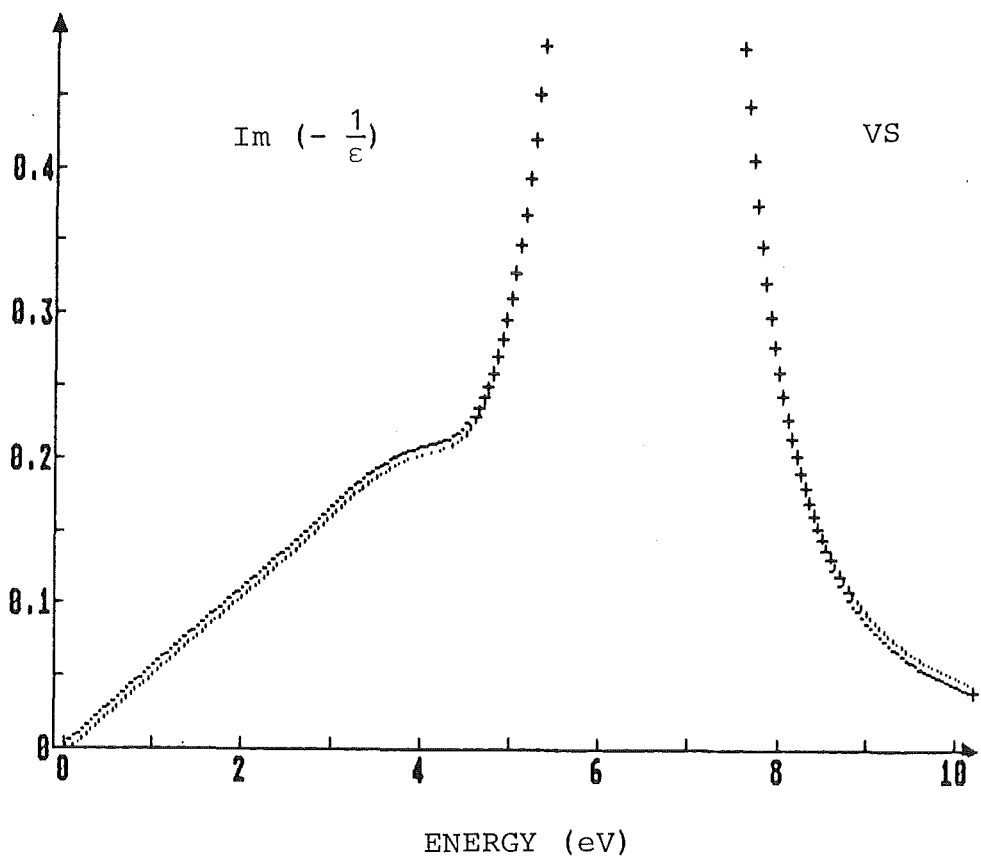
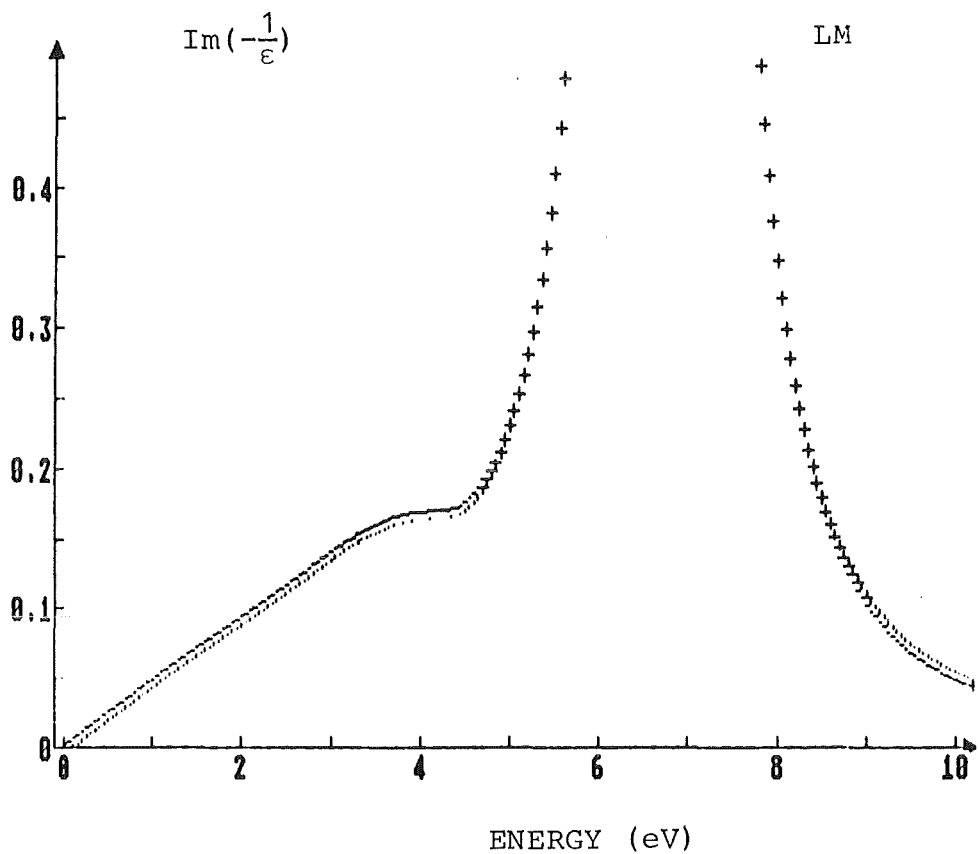
Die folgenden Abbildungen zeigen die ε_1 , ε_2 und $\text{Im} [-1/\varepsilon]$, berechnet in verschiedenen Näherungen: Lindhard (L), Lindhard-Mermin (LM) und Lindhard-Mermin mit zusätzlicher Berücksichtigung der Lokalfeldkorrektur (Vashishta und Singi 1972, VS). Man beachte:

- i) L : Das Plasmon ist eine δ -Funktion.
 LM : Das Plasmon hat eine endliche Breite (hier wurde $\Gamma = 0.4 \text{ eV}$ gesetzt).
 VS : Das Plasmon wird zu niedrigerer Energie verschoben.

- ii) L : Die Lindhardflosse der Funktion ε_2 hat den Wert Null für $\omega > qv_F + \varepsilon_q$.
 LM : Die Lindhardflosse wird abgerundet und ist ungleich Null für $\omega > qv_F + \varepsilon_q$.
 VS : Die Funktionen ε_1 und ε_2 ändern sich drastisch, aber die Verlustfunktion ist nahezu ungeändert.







B Austausch- und Korrelationswechselwirkung

In diesem Anhangteil sollen die Selbstkonsistenzbedingungen, die sich in einer dielektrischen Formulierung für das freie Elektronengas aufstellen lassen, aufgeführt werden. Dazu ist es nötig, zunächst die Größen γ_0 und γ_∞ einzuführen und einige Betrachtungen über die Grundzustandsenergie des freien Elektronengases anzustellen.

Der statische Strukturfaktor $S(q)$ steht in Beziehung zur radialen Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ über die Fouriertransformation:

$$S(\vec{q}) - 1 = n \int_0^\infty [g(r) - 1] e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3r$$

Die Paarkorrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein anderes Elektron in einem Abstand r von einem gegebenen Elektron zu finden. $g(r)$ ist normiert, so daß $g(r \rightarrow \infty) = 1$ ist. $S(q)$ ist das ω -Integral über $S(q, \omega)$:

$$S(\vec{q}) = (h^2 q^2 / 4\pi^2 n e^2) \int_0^\infty \text{Im} [-1/\epsilon(\vec{q}, \omega)] d\omega$$

Man definiert

$$(1/5q_F) \int_0^\infty [1 - S(q)] dq = \gamma_\infty(r_S)$$

Die Grundzustandsenergie pro Elektron ist dann:

$$E(r_S) = E_0(r_S) - (10/\pi \lambda r_S^2) \int_0^\infty \gamma_\infty(r_S) dr_S$$

mit $\lambda = \sqrt[3]{(4/9\pi)}$ und $E_0(r_S) = (3/5\lambda^2 r_S^2) = 2.21/r_S^2$ in Ry.

Für $r_S \rightarrow 0$ besteht die Austausch- und Korrelationswechselwirkung nur aus dem durch das Pauliprinzip verursachten Austauschterm. Nach Hartree-Fock erhält man für $S(q)$:

$$S_{HF}(q) = 1 \quad \text{für } q > 2q_F, \text{ bzw. } S_{HF}(q) = (3/4)(q/q_F) - (1/16)(q/q_F)^3$$

sonst. Daraus ergibt sich:

$$\gamma_\infty^{HF}(r_S) = (3/20)$$

Daraus folgt

$$E_{HF} = (3/5\lambda^2 r_S^2) - (3/2\pi \lambda r_S) = 2.21/r_S^2 - 0.916/r_S \text{ in Ry.}$$

Die Korrelationsenergie E_c ist definiert als die Differenz der "wahren" Grundzustandsenergie und der in Hartree-Fock genäherten Grundzustandsenergie:

$$E_c(r_s) = E(r_s) - E_{HF}(r_s) = (10/\pi\lambda r_s^2) \int_0^\infty [(3/20) - \gamma_\infty(r_s)] dr_s$$

Eine Anzahl von exakt gültigen Randbedingungen wurden für die dielektrische Funktion hergeleitet. Sie dienen zur Überprüfung der Selbstkonsistenz einer dielektrischen Formulierung für das freie Elektronengas.

Kompressibilitätssummenregel:

$$\kappa_o/\kappa = 1 - (4\lambda r_s/\pi) \gamma_o(r_s)$$

wobei $\kappa_o = (2/3 E_F n)$ die Kompressibilität des freien, nicht wechselwirkenden Elektronengases ist. Diese Regel läßt sich auch durch die dielektrische Funktion ausdrücken:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \epsilon(q, 0) = 1 + (q^2/q_{TF}^2) (\kappa/\kappa_o)$$

Die Kompressibilität läßt sich aber auch durch zweifache Ableitung der Grundzustandsenergie nach dem Volumen gewinnen:

$$\kappa_o/\kappa = 1 - (\lambda r_s/\pi) + (\lambda^2/6r_s^6) (d/dr_s) [r_s^{-2} (d/dr_s) E_c(r_s)]$$

Die Kompressibilitätssummenregel liefert damit eine Selbstkonsistenzbedingung. Es muß gelten:

$$\gamma_o(r_s) = 1/4 - (\pi\lambda/24) [r_s^3 (d^2/dr_s^2) E_c(r_s) - 2r_s^2 (d/dr_s) E_c(r_s)]$$

$$\gamma_\infty(r_s) = 3/20 - (\pi\lambda/10) [r_s^2 (d/dr_s) E_c(r_s) + 2r_s E_c(r_s)]$$

1/4 und 3/20 sind die Hartree-Fock Werte für den Fall $r_s \rightarrow 0$. Man kann auch γ_o durch γ_∞ ausdrücken:

$$\gamma_o(r_s) = (-5/2) \gamma_\infty(r_s) + (5r_s/12) (d/dr_s) \gamma_\infty(r_s) + (25/6r_s) \int_0^{r_s} \gamma_\infty(r_s) dr_s$$

Das langwellige Verhalten der dielektrischen Funktion ist verknüpft mit der dielektrischen Funktion im gesamten $q-\omega$ Raum, da γ_∞ eine Funktion von $\epsilon(q, \omega)$ ist und weil gilt:

$$\lim_{q \rightarrow 0} G(q) = \gamma_o(r_s) (q^2/q_F^2) \quad ; \quad \gamma_o(r_s) = A(r_s) B(r_s)$$

Stimmt der Wert von γ_0 , den man aus der Grundzustandsenergie herleiten kann, nicht mit dem γ_0 in der Lokalfeldkorrektur überein, so sagt man die Kompressibilitätssummenregel sei verletzt.

Hochfrequenzverhalten:

Benutzt man eine dynamische Korrektur $G(q, \omega)$, so läßt sich durch eine Hochfrequenzentwicklung von $1/\varepsilon(q, \omega)$ zeigen, daß

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G(q, \omega) = \gamma_{\infty}(r_s) (q^2/q_F^2)$$

ist. Da γ_{∞} durch das Integral über $[1-S(q)]$ festgelegt ist, hat man eine weitere Überprüfungsmöglichkeit für $G(q, \omega)$. Aus dem Moment der Hochfrequenzentwicklung erhält man den folgenden Zusammenhang:

$$\int_0^{\infty} \text{Im} [1/\varepsilon(q, \omega)] \omega d\omega = \pi \omega_p^2 / 2$$

Diese Gleichung hat den Namen f-Summenregel.

Paarkorrelationsfunktion:

Die Funktion $g(r)$ bezeichnet eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, so daß immer gelten muß:

$$g(r) \geq 0$$

In der RPA ist die Paarkorrelationsfunktion selbst für kleine Werte von r_s negativ. In der Hubbard-Näherung wird $g(r)$ für $1 < r_s < 2$ negativ. Eine wesentliche Verbesserung dieses Mißstandes wird erst in den späteren Arbeiten, in denen die Lokalfeldkorrektur selbstkonsistent berechnet wird, erreicht. Der Zusammenhang zwischen den Größen $g(r)$, $G(q)$ und $S(q)$ ist wie folgt:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} G(q) = 1 - g(0)$$

$$g(r) = 1 + (1/n) \int_0^{\infty} (1/8\pi^3) e^{i\vec{q}\vec{r}} [S(q) - 1] d^3q$$

FORTRAN 77

V10L20

DATE 86.03.19 TIME 17.16.14

```
C
C   WINKELENTFALTUNG ERZEUGT AM 21.2.1986, VOM FELDE
C
C   ERKLAERUNG DER VARIABLEN ERFOLGT IM TEXT
C   N           IST DIE ZAHL DER EINZUGEBENDEN MESSWERTE DER IMPULS
C               VERTEILUNG
C   RATE        HEISST DAS FELD IN DAS DIE MESSWERTE DER IMPULSVERTEILUNG
C               EINGELESEN WERDEN. ES IST ZUR SICHERHEIT GROESSER
C               GEWAHLT ALS JEDES REALISTISCHE N.
C
C   NF          IST DIE ZAHL DER MESSWERTE EINER FIKTIVEN
C               FEINEREN IMPULSVERTEILUNG
C   FEIN        IST DAS ZUEHODERIGE FELD DER FEINVERTEILTEN MESSWERTE
C
C
C   DOUBLE PRECISION Q, EA, DE, DTHETA, DFEIN, D, DEC, QE2, COR, FALT
C   DOUBLE PRECISION Q2, BRUCH, DENOM, WINK2, WINKEL, ZAHLER, GRAND
C   DIMENSION RATE(1000)
C   DIMENSION FEIN(200000)
C   INTEGER*4 J, I, K, L
C   READ(10, 90) N
90  FORMAT(I4)
C   WRITE(6, 100) N
100 FORMAT(1H1, 4X, ' DIE ZAHL DER EINZUGEBENDEN MESSWERTE
C   IDER IMPULSVERTEILUNG BETRAEGT ', I4, ' . ')
C   READ(10, 101) (RATE(I), I=1, N)
101 FORMAT(4E16. 6)
C   WRITE(6, 102) (RATE(I), I=1, N)
102 FORMAT(/, 4X, ' MESSWERT ', E16. 6, '+++++')
C   Q           IST DER GEWUENSCHTE IMPULSUEBERTRAG FUER DEN DIE
C               ENTFALTUNGSWERTE AUSGERECHNET WERDEN SOLLEN
C               EINHEIT : ANGSTROEM-1
C   EA          IST DIE ERSTE ENERGIE FUER DIE EIN ENTFALTUNGSWERT
C               ERRECHNET WIRD
C   DE          IST DAS ENERGIEINKREMENT
C   DTHETA      IST DER ABSTAND DER MESSWERTE DER IMPULSVERTEILUNG
C               IN ANGSTROEM-1
C   DFEIN       IST DER ABSTAND DER FEINVERTEILTENMESSWERTE
C               IN ANGSTROEM-1
C   READ(10, 203) Q, EA, DE, DTHETA, DFEIN
203 FORMAT(5E16. 6)
C   WRITE(6, 304) Q, EA, DE, DTHETA, DFEIN
304 FORMAT(1H1, 2X, ' IMPULSUEBERTRAG = ', D16. 6, ' ANGSTROEM-1', /,
C   14X, 'ANFANGSENERGIE = ', D16. 6, /,
C   14X, 'ENERGIEINKREMENT = ', D16. 6, /,
C   14X, 'ABSTAND DER MESSWERTE', D16. 6, ' ANGSTROEM-1', /,
C   14X, 'ABSTAND DER FEINVERTEILTEN MESSWERTE ', D16. 6, ' ANGSTROEM-1')
C
C   DIE WERTE Q, DTHETA, DFEIN WERDEN AUF WINKELGROESSEN UMGERECHNET.
C   DABEI WIRD EINE PRIMAERENERGIE VON 170 KV BZW. EIN PRIMAERIMPULS
C   VON 228.0744 ANGSTROEM-1 ANGENOMMEN.
C   Q           =      Q/228.0744
C   DTHETA      = DTHETA/228.0744
C   DFEIN       = DFEIN/228.0744
C
C
C   WRITE(6, 307) Q, DTHETA, DFEIN
307 FORMAT(2X, ' IMPULSUEBERTRAG = ', D16. 6, ' RAD', /,
```

```
14X, 'ABSTAND DER MESSWERTE', D16. 6, ' RAD', /,
14X, 'ABSTAND DER FEINVERTEILTEN MESSWERTE ', D16. 6, ' RAD')
C
C
C   NUN FOLGT EINE INTERPOLATIONS - ROUTINE ZUR BELEGUNG DES
C   FELDES 'FEIN'.
C
C   ZUNAECHEST WIRD NF AUTOMATISCH ERRECHNET
C
NF = N * (INT((DTHETA/DFEIN))+1)
WRITE(6, 310) NF
310  FORMAT(/, 2X, 'DIE ZAHL DER FEINVERTEILTEN WERTE IST ', I6, '. ')
FEIN(1) = RATE(1)
DO 11 I=1, NF
DEC = DFEIN * I
D   = DEC/DTHETA + .0000000001
K   = INT(D) + 1
D   = D + 1.
FEIN(I+1) = (RATE(K+1)-RATE(K))*(D-FLOAT(K))+RATE(K)
C   WRITE(6, 320) DEC, FEIN(I+1)
C320  FORMAT(/, 2X, 'BEI THETA FEIN = ', F20. 10, ' A IST BETRAEGT DIE
C   1ZAEHLRATE ', F20. 10, '. ')
11   CONTINUE
C
C
C
Q2 = Q**2
DO 1 I=1, 6
C   GRAND   IST DER WERT DES INTEGRANDEN
GRAND = .0
C   E       IST DIE JEWEILIGE ENERGIE FUER DIE NUN DER ENTFALTUNGS
C   WERT BERECHNET WIRD.
E = EA + (I-1)*DE
C   QE2     IST DAS QUADRAT DES Q - PARALELLEN IMPULSUEBERTRAGES
QE2 = ( E/340000. )**2
L = 0
DO 2 J=1, NF
WINKEL = ( J-1 ) * DFEIN
WINK2  = WINKEL**2
DENOM  = SQRT(4*QE2*Q2+(QE2+WINK2-Q2)**2)
ZAHLER = FEIN(J) * WINKEL * DFEIN
BRUCH  = ZAHLER/DENOM
GRAND  = GRAND + BRUCH
C   WRITE BEFEHL ZUR AUSLOTUNG DER RIEMANNSUMME DER SINGULARITAET
C   FUER Q UNGLEICH 0
C   BZW. FUER Q GLEICH 0
C   COR =SQRT(4. 04*QE2*Q2)
C   COR =SQRT(1. 01*QE2**2)
C   IF(DENOM. GT. COR) GO TO 2
C   L = L + 1
C   IF(L. GT. 10) GO TO 2
C   WRITE(6, 405) DENOM, ZAHLER, BRUCH, GRAND
C405  FORMAT(1X, ' DENOM = ', F30. 20, /, ' ZAHLER = ', F30. 20, /,
C   1' BRUCH = ', F30. 20, /, ' GRAND = ', F30. 20, ' @@@@@@')
C   WRITE(6, 408) J, FEIN(J), WINKEL, DFEIN
C408  FORMAT(3X, ' FEIN(', I6, ') = ', F10. 5, ' WINKEL = ', F30. 20,
C   1' DFEIN = ', F30. 20)
2     CONTINUE
```

```
FALT = 1./GRAND
WRITE(6,510) I,E, GRAND,FALT
510 FORMAT(3X,' I =',I3,' VERLUST E = ',F10.5,
1' EV ENTF-WERT = ',F20.10,' FALT-WERT = ' F10.5' .')
1 CONTINUE
STOP
END
```

```

program main
                                BRAGG.FOR
*****
*
*   Dieses Programm berechnet den Verlauf der Bandenergie *
*   in einem "Ein-reziproker-Gittervektor" Modell      *
*
*
*****
real g,q,v,dq,e,f
integer max
character*1 skomm
character*6 sdata,sende
skomm = ','
sdata = 'data:'
sende = 'end'
write(*,*) ' Pseudopotentialkoeffizient V (E-Fermi) : '
read(*,*) v
write(*,*) ' Eingabe des reziproken Gittervektors G (q-Fermi):
read (*,*) g
write (*,*) ' Eingabe des Abstandes der q-Werte dq (q-Fermi) :
read(*,*) dq
open (1,file='bragg.dat',status='old',form='formatted')
write(1,*) ' Pseudopotentialkoeffizient V(wp) ',v
write(1,*) ' reziproker Gittervektor G (q-Fermi) ',g
write(1,*) ' Abstand der q-Werte (q-Fermi) ',dq
*****
max = int(2*g/dq+.6)
write(1,*) ' Zahl der Punkte ',max
write(1,*) sdata
do 10 i=1,max
q = (i-1)*dq
if(q.lt.g/2) then
e = .5*(q*q+(q-g)*(q-g))
f = .5*(q*q-(q-g)*(q-g))
f = f*f + v*v
f = sqrt(f)
e = e - f
11 write(1,11) q,skomm,e
format(1x,f10.4,a1,f10.4)
else
e = .5*(q*q+(q-g)*(q-g))
f = .5*(q*q-(q-g)*(q-g))
f = f*f + v*v
f = sqrt(f)
e = e + f
21 write(1,21) q,skomm,e
format(1x,f10.4,a1,f10.4)
endif
10 continue
write(1,*) sende
stop
end

```

```

program main          LINDCOMP.FOR
*****
*
*   dieses programm berechnet real- und imaginlrteil
*   epsilon sowie im(-1/eps(q,w)) nach Lindhard
*
*****
double precision q,w,rs,reps,imeps,h1,h2,sqw,wp,deltaw,wf
*   Das Programm Lindhard - Plot entstammt dem Programm Lind-
*   hard-For. Es berechnet die Lindhardfunktion und speichert
*   den Datensatz auf eine Basicdatei, die mit Data. beginnt
*   und die die Werte moeglichst formartiert, durch Komma
*   getrennt und in der Reihenfolge x,y enthalten soll.
character*1 skomm
character*6 sdata,sende
sdata   = 'data:'
skomm   = ','
sende   = 'end'
OPEN (1,file='lindot',status='new',form='formatted')
write(*,*) 'Eingabe von rs in a0 '
read(*,*) rs
write(*,*) 'Eingabe von q in 1/A'
read(*,*) q
q      = q*rs/3.63d0
write(*,*) 'Eingabe des Abstands der w-Werte in eV '
read(*,*) deltaw
wf     = .501d2/(rs*rs)
wp     = .9405d0*dsqrt(rs)*wf
max    = int((wp/deltaw)-.6d0)
write(1,*) 'rs = ',rs,' deltaw = ',deltaw,' max = ',max
write(1,*) 'q = ',q,' wf = ',wf,' wp = ',wp
write(1,*) 'Epsilon1   Epsilon2   Im(-1/eps(q,w)) '
write(1,*) sdata
do 10 i=1,max
w      = i*(deltaw/wf)
h1     = reps(q,w,rs)
w      = w*wf
write(1,11) w,skomm,h1
11 format(1x,f10.4,a1,e10.5)
10 continue
write(1,*) sende
do 20 i=1,max
w      = i*(deltaw/wf)
h2     = imeps(q,w,rs)
w      = w*wf
write(1,21) w,skomm,h2
21 format(1x,f10.4,a1,e10.5)
20 continue
write(1,*) sende
do 30 i=1,max
w      = i*(deltaw/wf)
h1     = reps(q,w,rs)
h2     = imeps(q,w,rs)
sqw    = h2/(h1*h1+h2*h2)
w      = w*wf
write(1,31) w,skomm,sqw
31 format(1x,f10.4,a1,e10.5)
30 continue
write(1,*) sende
close (1)

```

```
stop
end
*****
double precision function imeps(q,w,rs)
double precision q,w,rs,d,imp0,v0
d=imp0(q,w,rs)
v0=rs/(3.015d0*q*q)
imeps=v0*d
imeps=-imeps
end
*****
double precision function reps(q,w,rs)
double precision q,w,rs,c,rep0,v0
c=rep0(q,w,rs)
v0=rs/(3.015d0*q*q)
reps=v0*c
reps=1.0d0-reps
end

double precision function rep0(q,w,rs)
*****
* diese routine berechnet den realteil des rpa-chi fuer reelle
* frequenzen .(version 14.1.87)
*****
double precision q,w,rs,hilf1,hilf2
hilf1=dlog(dabs((w+2.0d0*q-q*q)/(w-2.0d0*q-q*q)))
hilf1=hilf1*(1.0d0-(w/(2.0d0*q)-.5d0*q)*(w/(2.0d0*q)-.5d0*q))
hilf2=dlog(dabs((w-2.0d0*q+q*q)/(w+2.0d0*q+q*q)))
hilf2=hilf2*(1.0d0-(w/(2.0d0*q)+.5d0*q)*(w/(2.0d0*q)+.5d0*q))
rep0=(hilf1+hilf2)/(2.0d0*q)-1.0d0
end

double precision function imp0(q,w,rs)
*****
* diese routine berechnet den imaginaerteil des rpa-chi fuer
* reelle frequenzen . (version :20.1.87)
*****
double precision q,w,rs,pi
pi=3.141592653d0
if (w.le.q*2.0d0-q*q) then
  imp0=-pi*w/(2.0d0*q)
elseif((w.gt.q*q-2.0d0*q).and.(w.le.q*2.0d0+q*q)) then
  imp0=-pi/(2.0d0*q)*(1.0d0-((w/(2.0d0*q)-q/2.0d0)**2))
else
  imp0=0.0d0
endif
end
```

```
program main                                NDMERMIN.FOR
*****
*
*   Dieses Programm berechnet den Realteil, den Imaginarteil
*   sowie die Verlustfunktion der Lindhard - Dielektrizitäts-
*   funktion fuer komplexe Frequenzen (  $w + i\gamma$  ).
*   Aus der Lindhardfunktion wird in einem Unterprogramm die
*   Lindhardfunktion in der Relaxationszeit-Naeherung nach
*   N.D.Mermin berechnet. Der Frequenzbereich kann in Viel-
*   fachen der Plasmafrequenz gewaehlt werden.
*   Das Programm speichert seine Ausgabedaten auf eine Basic-
*   datei die mit ' DATA:' eroeffnet werden muss, in der die
*   Werte moeglichst formattiert sind und durch Komma abge-
*   trennt werden. Dazu dienen die CHARACTERS skomm, sdata,
*   sende. Der Basicdatei wird die Ausgabeunitnummer 1 zu-
*   gewiesen, der Name der Basicdatei ist MERMIN.DAT ; sie
*   wird bei jeder erneuten Programmausfuehrung ueberschrieben.
*
*****
complex cw,merm
real q,w,gamma,rs,deltaw,wf,wp,reprs,imeps,sqw,x
character*1 skomm
character*6 sdata,sende
sdata = 'data:'
skomm = ','
sende = 'end'
*****
open (1,file='mermin.dat',status='old',form='formatted')
*****
*
*   Es folgt die Eingabe der Werte fuer den Impulsuebertrag
*   ( in  $1/A$  ), den Imaginarteil  $\gamma$ 
*   der Frequenz ( in eV ), fuer den Abstand der
*   Frequenzpunkte, an denen die Funktion berechnet werden
*   soll ( ebenfalls in eV ) und fuer den Wigner-Seitz Radius
*   ( in Bohr'schen Radien ).
*   Des weiteren wird der gew@nschte Frequenzbereich bestimmt.
*
*****
write(*,*) ' Eingabe von rs in a0 '
read(*,*) rs
write(*,*) ' Eingabe von q in 1/A '
read(*,*) q
write(*,*) ' Eingabe von Gamma in eV '
read(*,*) gamma
write(*,*) ' Eingabe von deltaw in eV '
read(*,*) deltaw
write(*,*) ' eingabe bis zum x-fachen von E-Fermi
read(*,*) x
*****
*
*   Es werden nun die Fermi-Energie und die Plasmaenergie
*   in eV berechnet, der Impulsuebertag auf den Fermi-Impuls
*   umgerechnet, und die Zahl 'max' der Funktionsargumente
*   ausgerechnet. Es erfolgt eine Ausgabe dieser Werte.
*   Die Daempfung  $\gamma$  wird auf die Fermienergie umgerechnet.
*
*****
wf = .501e2/(rs*rs)
wp = .9405e0*sqrt(rs)*wf
```



```

max = int(x*wp/deltaw)
write(1,*) ' rs = ',rs,' E-Fermi = ',wf,' E-Plasmon = ',wp
write(1,*) ' q = ',q,' Abstand = ',deltaw
write(1,*) ' Zahl der Argumente ',max
write(1,*) ' Daempfung in eV = ',gamma
q = q*rs/3.63e0
gamma = gamma/wf
deltaw=deltaw/wf
*****
write(1,*) sdata
do 10 i=1,max
w = (i-1)*deltaw
cw = cmplx(w,gamma)
reps=real(merm(q,cw,rs))
w = w*wf
write(1,11) w,skomm,reps
11 format(1x,f10.4,a1,e10.4)
10 continue
write(1,*) sende
write(1,*) sdata
do 20 i=1,max
w = (i-1)*deltaw
cw = cmplx(w,gamma)
imeps = aimag(merm(q,cw,rs))
w = w*wf
write(1,21) w,skomm,imeps
21 format(1x,f10.4,a1,e10.4)
20 continue
write(1,*) sende
write(1,*) sdata
do 30 i=1,max
w = (i-1)*deltaw
cw = cmplx(w,gamma)
sqw = aimag((-1.0,.0)/merm(q,cw,rs))
w = w*wf
write(1,31) w,skomm,sqw
31 format(1x,f10.4,a1,e10.4)
30 continue
write(1,*) sende
close (1)
stop
end
*****
complex function merm(q,cw,rs)
complex cw,ceps,cnull,pre,help1,help2
real gamma,w,help0,help3
w = real(cw)
gamma = aimag(cw)
help0 = gamma/w
pre = cmplx(.0,help0)
help1 = (ceps(q,cw,rs)-(1.0,.0))
help3 = real(ceps(q,(.0,.0),rs))
help2 = help3-(1.0,.0)
merm = ((1.0,.0)+pre)*help1
merm = merm/((1.0,.0)+pre*(help1/help2))
merm = (1.0,.0)+merm
end
*****
complex function ceps(q,cw,rs)
complex cw,cep0
real q,rs,v0
ceps = cep0(q,cw,rs)
v0 = rs/(3.015e0*q*q)

```

```
ceps = v0*ceps
ceps = (1.0,.0)-ceps
end
*****
complex function cep0(q,cw,rs)
complex cw,hilf1,hilf2
real q,rs
hilf1 = ((cw+2.0e0*q-q*q)/(cw-2.0e0*q-q*q))
hilf1 = clog(hilf1)
hilf1=hilf1*((1.0,.0)-(cw/(2.0e0*q)-.5e0*q)*(cw/(2.0e0*q)-.5e0*q))
hilf2 = ((cw-2.0e0*q+q*q)/(cw+2.0e0*q+q*q))
hilf2 = clog(hilf2)
hilf2=hilf2*((1.0,.0)-(cw/(2.0e0*q)+.5e0*q)*(cw/(2.0e0*q)+.5e0*q))
cep0 = (hilf1+hilf2)/(2.0e0*q)-(1.0,.0)
end
```

program main GQCORMER.FOR

```
*****
*
*   Dieses Programm berechnet den Realteil, den Imaginaerteil
*   sowie die Verlustfunktion der Lindhard - Dielektrizitaets-
*   funktion fuer komplexe Frequenzen ( w + i*Gamma ).
*
*   Die Lindhard DK wird erweitert durch einen reellen Core-
*   Polarisationssterm.
*
*
*   Aus der Lindhardfunktion wird in einem Unterprogramm die
*   Lindhardfunktion in der Relaxationszeit-Naehierung nach
*   N.D.Mermin berechnet. Der Frequenzbereich kann in Viel-
*   fachen der Plasmafrequenz gewaehlt werden.
*
*   Die Mermin DK wird erweitert mit der Lokalfeldkorrektur
*   von Vashista-Singwi.
*
*   Das Programm speichert seine Ausgabedaten auf eine Basic-
*   datei die mit ' DATA:' eroeffnet werden muss, in der die
*   Werte moeglichst formattiert sind und durch Komma abge-
*   trennt werden. Dazu dienen die CHARACTERS skomm, sdata,
*   sende. Der Basicdatei wird die Ausgabeunitnummer 1 zu-
*   gewiesen, der Name der Basicdatei ist MERMIN.DAT ; sie
*   wird bei jeder erneuten Programmausfuehrung ueberschrieben.
*
*****
complex cw,vsmerm
real q,w,gamma,rs,deltaw,wf,wp,reprs,imeps,sqw,x,chi
character*1 skomm
character*6 sdata,sende
sdata = 'data:'
skomm = ','
sende = 'end'
*****
open (1,file='mermin.dat',status='old',form='formatted')
*****
*
*   Es folgt die Eingabe der Werte fuer den Impulsuebertrag
*   ( in 1/A ), den Imaginaerteil Gamma
*   der Frequenz ( in eV ), fuer den Abstand der
*   Frequenzpunkte, an denen die Funktion berechnet werden
*   soll ( ebenfalls in eV ) und fuer den Wigner-Seitz Radius
*   ( in Bohr'schen Radian ).
*   Des weiteren wird der gew@nschte Frequenzbereich bestimmt.
*
*****
write(*,*) ' Eingabe von rs in a0 '
read(*,*) rs
write(*,*) ' Eingabe von q in 1/A '
read(*,*) q
write(*,*) ' Eingabe von Gamma in eV '
read(*,*) gamma
write(*,*) ' Eingabe von deltaw in eV '
read(*,*) deltaw
write(*,*) ' eingabe bis zum x-fachen von E-Fermi '
read(*,*) x
write(*,*) ' Eingabe der Core-Polarisierbarkeit '
read(*,*) chi
```

```

*****
*
*   Es werden nun die Fermi-Energie und die Plasmaenergie
*   in eV berechnet, der Impulsuebertag auf den Fermi-Impuls
*   umgerechnet, und die Zahl 'max' der Funktionsargumente
*   ausgerechnet. Es erfolgt eine Ausgabe dieser Werte.
*   Die Daempfung Gamma wird auf die Fermienergie umgerechnet.
*
*****
  wf = .501e2/(rs*rs)
  wp = .9405e0*sqrt(rs)*wf
  max = int(x*wp/deltaw)
  write(1,*) ' rs = ',rs,' E-Fermi = ',wf,' E-Plasmon = ',wp
  write(1,*) ' q = ',q,' Abstand = ',deltaw
  write(1,*) ' Zahl der Argumente ',max
  write(1,*) ' Daempfung in eV = ',gamma
  write(1,*) ' Core-Polarisierbarkeit = ',chi
  q = q*rs/3.63e0
  gamma = gamma/wf
  deltaw=deltaw/wf
*****
  write(1,*) sdata
  do 10 i=1,max
  w = (i-1)*deltaw
  cw = cmplx(w,gamma)
  reps=real(vsmerm(q,cw,rs,chi))
  w = w*wf
  write(1,11) w,skomm,reps
11 format(1x,f10.4,a1,e10.4)
10 continue
  write(1,*) sende
  write(1,*) sdata
  do 20 i=1,max
  w = (i-1)*deltaw
  cw = cmplx(w,gamma)
  imeps = aimag(vsmerm(q,cw,rs,chi))
  w = w*wf
  write(1,21) w,skomm,imeps
21 format(1x,f10.4,a1,e10.4)
20 continue
  write(1,*) sende
  write(1,*) sdata
  do 30 i=1,max
  w = (i-1)*deltaw
  cw = cmplx(w,gamma)
  sqw = aimag((-1.0,.0)/vsmerm(q,cw,rs,chi))
  w = w*wf
  write(1,31) w,skomm,sqw
31 format(1x,f10.4,a1,e10.4)
30 continue
  write(1,*) sende
  close (1)
  stop
  end
*****
  complex function vsmerm(q,cw,rs,chi)
  complex cw,merm,hilf,g
  double precision gvs,hilf1,hilf2
  hilf1 = dble(q)
  hilf2 = dble(rs)
  g = cmplx (gvs(hilf1,hilf2))
  write(1,*) ' g ',g
  hilf = merm(q,cw,rs,chi) - (1.0,.0)
  vsmerm = (1.0,.0) + hilf/((1.0,.0)-g*hilf)
  write(1,*) ' vsmerm ',vsmerm
  end

```

```
*****
double precision function gvs(q,rs)
double precision q,rs,a,b,alfa,beta,gam,eps,hilf,
* avs,bvs
a = avs(rs)
b = bvs(rs)
eps=3.0d-5
gam = -.0872d0
beta = 266.4d0*log((1.9d0*q+3.6d0)/1.7d0)
alfa = -.017d0*dexp(beta/256.0d0)
hilf = 1.0d0 + alfa*dexp(-beta/(q**8))
hilf = hilf + gam*dexp(-eps*((q+2.0d0)**10))
gvs = 1.0d0 - dexp(-b*q*q)
gvs = gvs * a * hilf
write(1,*) ' gvs ',gvs
end
*****
double precision function avs(rs)
double precision rs
write(1,*) ' rs ',rs
avs = .536d0 + .187d0*rs - .015d0*rs*rs + 7.7d-4*rs*rs*rs
write(1,*) ' avs ',avs
end
*****
double precision function bvs(rs)
double precision rs
write(1,*) ' rs ',rs
bvs = .419d0 - .057d0*rs + 7.7d-3*rs*rs - 4.4d-4*rs*rs*rs
write(1,*) ' bvs ',bvs
end
*****
complex function merm(q,cw,rs,chi)
complex cw,ceps,pre,help1,help2
real gamma,w,help0,help3
w = real(cw)
gamma = aimag(cw)
help0 = gamma/w
pre = cmplx(.0,help0)
help1 = (ceps(q,cw,rs,chi)-(1.0,.0))
help3 = real(ceps(q,(.0,.0),rs,chi))
help2 = help3-(1.0,.0)
merm = ((1.0,.0)+pre)*help1
merm = merm/((1.0,.0)+pre*(help1/help2))
merm = (1.0,.0)+merm
write(1,*) ' merm ',merm
end
*****
complex function ceps(q,cw,rs,chi)
complex cw,cep0,core
real q,rs,v0,chi
ceps = cep0(q,cw,rs)
v0 = rs/(3.015e0*q*q)
ceps = v0*ceps
core = cmplx((4*3.14159*chi),.0)
ceps = (1.0,.0)-ceps + core
write(1,*) ' chi ',chi
write(1,*) ' core ',core
write(1,*) ' ceps ',ceps
end
*****
```

```
complex function cep0(q,cw,rs)
complex cw,hilf1,hilf2
real q,rs
hilf1 = ((cw+2.0e0*q-q*q)/(cw-2.0e0*q-q*q))
hilf1 = clog(hilf1)
hilf1=hilf1*((1.0,.0)-(cw/(2.0e0*q)-.5e0*q)*(cw/(2.0e0*q)-.5e0*q)
hilf2 = ((cw-2.0e0*q+q*q)/(cw+2.0e0*q+q*q))
hilf2 = clog(hilf2)
hilf2=hilf2*((1.0,.0)-(cw/(2.0e0*q)+.5e0*q)*(cw/(2.0e0*q)+.5e0*q)
cep0 = (hilf1+hilf2)/(2.0e0*q)-(1.0,.0)
write(1,*) ' cep0 ',cep0
end
```

```

program test                                PLASDISP,FOR
*****
*
*   Dieses Programm berechnet in einem q-Raster von .025 in einer
*   Schleife die Nullstelle des Realteils der dielektrischen
*   Funktion (d.h. nicht die exakte Plasmafrequenz).
*   Berechnet wird die dielektrische Funktion nach der Theorie
*   von Dabrowski, als Input werden Interpolationsfunktionen
*   fuer die Lokalfeldkorrekturen von Pathak/Vashsishta und
*   Vashishta/Singwi genommen.
*   Die Eingaben erfolgen reduzierten Einheiten (Fermi-Impuls,
*   Fermi-Energie, Bohrscher Radius). Die Ausgabe erfolgt auf dem
*   Bildschirm : q der betrachtete Impuls, wp die Nullstelle
*   vom Realteil der DK, hilf1 und hilf2 sind die Werte des Real-
*   teils um die Nullstelle, ihr Abstand ist 0.02 (in E-Fermi)
*
*****
double precision q,w,rs,reps,hilf1,hilf2,wu,qmax,wp
integer k,max
write(*,*) 'Eingabe von qmax: '
read(*,*) qmax
write(*,*) 'Eingabe von wu(in Ef ): '
read(*,*) wu
write(*,*) 'Eingabe von rs : '
read(*,*) rs
max=int(qmax/.025d0+.5d0)
do 10 k= 1,max
q=k*.025d0
hilf1=reps(q,wu,rs)
hilf2=reps(q,wu+.02d0,rs)
if (dabs(hilf1).le.1.0d-5) goto 1000
if (dabs(hilf2).le.1.0d-5) goto 1000
if (.dsign(1.0d0,hilf1).eq.dsign(1.0d0,hilf2)) goto 1000
wp=.02d0/(1.0d0-(hilf2/hilf1))+wu
10 write(*,*) 'q=',q,' wp= ',wp
1000 stop
end
*****
double precision function reps(q,w,rs)
double precision reg,img,rep0,imp0,q,w,rs,a,b,v0,c,d,e,f
c=rep0(q,w,rs)
d=imp0(q,w,rs)
e=reg(q,w/2.0d0,rs)
f=img(q,w/2.0d0,rs)
v0=rs/(3.015d0*q*q)
a=1.0d0+v0*(e*c-f*d)
b=v0*(e*d+f*c)
reps=a*v0*c+v0*b*d
reps=reps/(a*a+b*b)
reps=1.0d0-reps
end

double precision function img(q,w,rs)
*****
*   diese routine berechnet den imaginaerteil von g nach
*   dabrowski. (version : 16.12.86
*****
double precision q,w,rs,as,b,c,d
c=1.570797d0*as(q,rs)
d=b(q,rs)
img=c*w/((1.0d0+d*w*w)**1.25d0)
end

```

```

double precision function rep0(q,w,rs)
*****
*   diese routine berechnet den realteil des rpa-chi fuer reelle *
*   frequenzen .(version 14.1.87) *
*****
double precision q,w,rs,hilf1,hilf2
hilf1=dlog(dabs((w+2.0d0*q-q*q)/(w-2.0d0*q-q*q)))
hilf1=hilf1*(1.0d0-(w/(2.0d0*q)-.5d0*q)*(w/(2.0d0*q)-.5d0*q))
hilf2=dlog(dabs((w-2.0d0*q+q*q)/(w+2.0d0*q+q*q)))
hilf2=hilf2*(1.0d0-(w/(2.0d0*q)+.5d0*q)*(w/(2.0d0*q)+.5d0*q))
rep0=(hilf1+hilf2)/(2.0d0*q)-1.0d0
end

double precision function imp0(q,w,rs)
*****
*   diese routine berechnet den imaginaerteil des rpa-chi fuer *
*   reelle frequenzen .(version :20.1.87) *
*****
double precision q,w,rs,pi
pi=3.141592653d0
if (w.le.q*2.0d0-q*q) then
    imp0=-pi*w/(2.0d0*q)
elseif((w.gt.q*q-2.0d0*q).and.(w.le.q*2.0d0+q*q)) then
    imp0=-pi/(2.0d0*q)*(1.0d0-((w/(2.0d0*q)-q/2.0d0)**2))
else
    imp0=0.0d0
endif
end

double precision function reg(q,wn,rs)
*****
*   diese routine berechnet durch simpsonintegration die local- *
*   field-korrektur in der dabrowsky-parametrisierung fuer die *
*   frequenz w mit as,b.(realteil von g.nach:16.12.86) *
*****
double precision rs,q,wn,u,o,h,hilf,kern1,as,b,c,d,gpv,p1,p2,x,
*kern2,o1,u1,int1,int2,int3,delta
integer k,n
kern1(x,p1,p2)=(1.0d0-p1/(2.0d0*(x+p1)))/((1.0d0+p2*x*x)**1.25d0)
kern2(x,p1,p2)=1.0d0/(2.0d0*(x-p1)*((1.0d0+p2*x*x)**1.25d0))
u=0.0d0
o=350.0d0
n=10*(o-u)
if (n.lt.10) n=10
h=(o-u)/(2.0d0*n)
c=as(q,rs)
d=b(q,rs)
int1=kern1(u,wn,d)+kern1(o,wn,d)
hilf=0.0d0
do 10 k=0,n-1
10 hilf=hilf+kern1(u+(2*k+1)*h,wn,d)
int1=int1+4.0d0*hilf
hilf=0.0d0
do 20 k=1,n-1
20 hilf=hilf+kern1(u+2*k*h,wn,d)
int1=int1+2.0d0*hilf
int1=int1*h/3.0d0
int1=int1+2.0d0/(3.0d0*(d**1.25d0)*(o**1.5d0))
int1=int1*c+gpv(q,rs)
*****
delta=.03d0
o1=wn-delta
u1=wn+delta
hilf=0.0d0

```



```

n=10*(o1-u)
if (n.lt.10) n=10
h=(o1-u)/(2.0d0*n)
int2=kern2(u,wn,d)+kern2(o1,wn,d)
do 30 k=0,n-1
30 hilf=hilf+kern2(u+(2*k+1)*h,wn,d)
int2=int2+4.0d0*hilf
hilf=0.0d0
do 40 k=1,n-1
40 hilf=hilf+kern2(u+2*k*h,wn,d)
int2=int2+2.0d0*hilf
int2=int2*h/3.0d0*wn*c
hilf=0.0d0
n=10*(o-u1)
if (n.lt.10) n=10
h=(o-u1)/(2.0d0*n)
int3=kern2(u1,wn,d)+kern2(o,wn,d)
do 50 k=0,n-1
50 hilf=hilf+kern2(u1+(2*k+1)*h,wn,d)
int3=int3+4.0d0*hilf
hilf=0.0d0
do 60 k=1,n-1
60 hilf=hilf+kern2(u1+2*k*h,wn,d)
int3=int3+2.0d0*hilf
int3=int3*h/3.0d0
int3=int3+2.0d0/(3.0d0*(d**1.25d0)*(o**1.5d0))
int3=int3*wn*c
reg=int1+int2+int3
end

```

```

double precision function b(x,rs)
*****
* diese routine berechnet das b(q,rs) fuer die integration *
* zu g an imaginaeren frequenzen .version:11.12.86 *
*****
double precision x,rs,gvs,gpv,hilf
b=12.2894d0/(rs**(4.0d0/3.0d0))
hilf=(gvs(x,rs)-gpv(x,rs))/(x*x)
hilf=hilf**(4.0d0/3.0d0)
b=b*hilf
end

```

```

double precision function as(x,rs)
*****
* diese routine berechnet die groesse aschlang(q,rs) *
* welche als vorfaktor vor die w-integration kommt *
* version : 11.12.86 (siehe aufzeichnungen) *
*****
double precision x,rs,gvs,gpv,hilf
as=2.9259d0/(rs**(2.0d0/3.0d0))
as=as/(x**(4.0d0/3.0d0))
hilf=gvs(x,rs)-gpv(x,rs)
hilf=hilf**(5.0d0/3.0d0)
as=as*hilf
end

```

```

double precision function gpv(x,rs)
*****
* diese routine berechnet g nach pathak-vashishta *
* parametrisierung vom 10.12.86 (siehe aufzeichnung) *
*****
double precision x,rs,a,b,apv,bpv
a=apv(rs)
b=bpv(rs)
gpv=a*(1.0d0-dexp(-b*x*x))
end

```

```
double precision function gvs(x,rs)
*****
* diese routine berechnet g nach vashishta-singwi *
* parametrisierung vom 4.12.86 (siehe aufzeichnung*
*****
double precision x,rs,a,b,alfa,beta,gamma,eps,hilf,
* avs,bvs
a=avs(rs)
b=bvs(rs)
eps=3.0d-5
gamma=-.0872d0
beta=266.4d0*log((1.9d0*x+3.6d0)/1.7d0)
alfa=-.017d0*dexp(beta/256.0d0)
hilf=1.0d0
hilf=hilf+alfa*dexp(-beta/(x**8))
hilf=hilf+gamma*dexp(-eps*((x+2.0d0)**10))
gvs=1.0d0-dexp(-b*x*x)
gvs=gvs*a*hilf
end
```

```
double precision function avs(x)
*****
* diese routine bestimmt das a fuer die parametri- *
* sierung des gvs(q) in der version vom 4.12.86 *
* siehe aufzeichnungen *
*****
double precision x
avs=.536d0+.187d0*x-.015d0*x*x+7.7d-4*x*x*x
end
```

```
double precision function apv(x)
*****
* diese routine bestimmt das a fuer die parametri- *
* sierung des gpv(q) in der version vom 10.12.86 *
* siehe aufzeichnungen *
*****
double precision x
apv=.44d0+.1d0*x-5.0d-3*x*x
end
```

```
double precision function bvs(x)
*****
* diese routine bestimmt das b fuer die parametri- *
* sierung des gvs(q) in der version vom 4.12.86 *
* siehe aufzeichnungen *
*****
double precision x
bvs=.419d0-.057d0*x+7.7d-3*x*x-4.4d-4*x*x*x
end
```

```
double precision function bpv(x)
*****
* diese routine bestimmt das b fuer die parametri- *
* sierung des gpv(q) in der version vom 10.12.86 *
* siehe aufzeichnungen *
*****
double precision x
bpv=.378d0-.027d0*x+1.75d-3*x*x
end
```