Superschalen in Metallclustern

Selbstkonsistente Rechnungen und ihre semiklassische Interpretation

Erik Koch

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Stuttgart 1995

Abstract

In der vorliegenden Arbeit wird das Auftreten von Schalen- und Superschalen-Oszillationen in endlichen Fermionen-Systemen untersucht. Solche Oszillationen machen sich beispielsweise in den Massenspektren großer Metall-Cluster bemerkbar. Dabei legen wir den Schwerpunkt auf die Analyse der Materialabhängigkeit der Schalen und Superschalen im Rahmen des homogenen Jellium-Modells sowie die Interpretation der so gewonnenen Ergebnisse mittels semiklassischer Argumente.

Dazu führen wir selbstkonsistente Rechnungen für eine Reihe verschiedener Jellium-Dichten im Größenbereich von 125 bis 6000 Valenzelektronen durch, aus denen wir den oszillierenden Anteil $\tilde{E}(N)$ der Gesamtenergie extrahieren. Die $\tilde{E}(N)$ zeigen die typischen Schalen und Superschalen-Oszillationen, wobei insbesondere die Superschalen von der Jellium-Dichte abhängen.

Um die Abhängigkeit der Oszillationen $\tilde{E}(N)$ von der Jellium-Dichte zu bestimmen, stellen wir eine Skalen-Analyse an. Dabei finden wir, daß das Cluster-Problem durch zwei Längenskalen charakterisiert ist: die „Volumen-Skala“ r_s und die Ausdehnung der Oberfläche a. Eine Thomas-Fermi Abschätzung legt nahe, daß a praktisch unabhängig von r_s sein sollte. Tragen wir die Schalen- bzw. Superschalen-Minima über dem Skalenparameter $1/r_s$ auf, so finden wir, daß die Schalen praktisch unabhängig vom Wigner-Seitz Radius sind, während die Superschalen linear mit $1/r_s$ verschoben werden. Diese Beobachtung läßt sich im Sinne einer Phasenverschiebung in einer Schwebungsfigur interpretieren.

Wir können diese Interpretation mittels einer semiklassischen Betrachtung konkretisieren. Dazu zeigen wir zunächst, wie sich das selbstkonsistente Problem der Bestimmung von $\tilde{E}(N)$ auf ein einfaches Eigenwertproblem für eine geeignet gewählte Familie von Potentialen abbilden läßt. Sodann begründen wir, warum sich die betrachteten Cluster-Potentiale semiklassisch behandeln lassen. Zur Bestimmung der Zustandsdichte ρ wählen wir einen Pfadintegral-Ansatz à la Gutzwiller, welcher für den oszillierenden Anteil von ρ eine Entwicklung nach periodischen Bahnen (periodic orbit expansion, POE) liefert. Aus den Zustandsdichten für eine gegebene Familie von Cluster-Potentialen bestimmen wir schließlich $\tilde{E}(N)$. Dabei zeigt sich, daß die POE für $\tilde{E}$ wesentlich schneller konver-

giert als diejenige für den oszillierenden Anteil der Zustandsdichte. Auf die sonst übliche Einführung künstlicher Dämpfungs-Terme kann daher verzichtet werden. Die Konvergenz unserer Entwicklung demonstrieren wir am Beispiel der sphärischen Kavität.

Als erste Anwendung des semiklassischen Formalismus betrachten wir die Auswirkung einer Kontraktion der Cluster als Funktion ihrer Größe. Eine Verringerung des Nächste-Nachbar-Abstands war in einigen EXAFS-Messungen beobachtet worden und wird auch durch ein einfaches Kontinuumsmodell nahegelegt. Wir zeigen, daß eine solche Kontraktion praktisch keine Auswirkung auf die Lage der Schalen bzw. Superschalen hat. Wir können daher bei der Bestimmung von $\tilde{E}(N)$ von einer etwaigen Cluster-Kontraktion absehen.

Schließlich untersuchen wir die Abhängigkeit des oszillierenden Anteils der Gesamtenergie von der Potential-Form an der Cluster-Oberfläche. Die Grundidee besteht dabei darin, realistische Cluster-Potentiale um den Grenzfall der sphärischen Kavität zu entwickeln (leptoderme Entwicklung). Wir zeigen allgemein, daß eine Änderung des Potentials an der Cluster-Oberfläche in führender Ordnung lediglich eine Phasenverschiebung in der Entwicklung nach periodischen Bahnen hervorruft, sofern nur die radiale Wirkung eine Entwicklung nach der Ausdehnung a des Potential-Randes besitzt. Für Potentiale vom Woods-Saxon Typ geben wir die entsprechende Entwicklung konkret an und leiten Ausdrücke für die Phasenverschiebungen her. Um zu zeigen, daß die leptoderme Entwicklung im physikalisch relvanten Bereich anwendbar ist, vergleichen wir die Ergebnisse der Semiklassik mit den Resultaten unserer Jellium-Rechnungen. Haben wir uns so von der Gültigkeit der leptodermen Entwicklung überzeugt, können wir nun umgekehrt aus unseren semiklassischen Formeln ablesen, durch welche Eigenschaften des Cluster-Potentials die Schalen bzw. Superschalen bestimmt sind.

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen

$\hat{a}$	reduzierter Randparameter $\hat{a} = a/R_0$
a_0	Bohrscher Radius
DFT	DichteFunktional-Theorie
$E(N)$	Gesamtenergie eines Systems mit N Elektronen
$\bar{E}(N)$	glatter Anteil von E; $\bar{E}(N) = a_1\,N + a_2\,N^{2/3} + \cdots$
$\tilde{E}(N)$	oszillierender Anteil der Gesamtenergie $E = E - \bar{E}$
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GGA	Generalized Gradient Approximation
HJM	Homogenes Jellium Modell
l	Drehimpulsquantenzahl
$\hat{L}$	reduzierter Drehimpuls $\hat{L} = \frac{L}{pR_0}$
LDA	Local-Density-Approximation
n	Knotenzahl der radialen Wellenfunktion
P	$P = \sqrt{\frac{E+V_0}{V_0}}$
P_F	$P_F = \sqrt{\frac{E_F+V_0}{V_0}}$
P_L	$P_L = P\,\sqrt{1-\hat{L}^2}$
PO	Periodic Orbit
POE	Periodic Orbit Expansion
$\hat{r}$	reduzierte Radialvariable $\hat{r} = r/R_0$
R_0	Ausdehnung eines unkontrahierten Clusters $R_0 = r_s\,N^{1/3}$
Ry	Rydberg
$\hat{S}$	reduzierte Wirkung $\hat{S} = \frac{S}{pR_0}$
V_0	Tiefe des Potentials