Superschalen in Metallclustern

Selbstkonsistente Rechnungen und ihre semiklassische Interpretation

Erik Koch

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

Stuttgart 1995

Superschalen in Metallclustern

Selbstkonsistente Rechnungen und ihre semiklassische Interpretation

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

ERIK KOCH

aus Andernach

Hauptberichter:	Prof. Dr. OLE KROGH ANDERSEN
Mitberichter:	Prof. Dr. MAX WAGNER
Tag der Einreichung:	1.6.1995
Tag der mündlichen Prüfung:	17.7.1995

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

Einführung

Als Cluster bezeichnen wir Aggregate aus endlich vielen Atomen. Es handelt sich also um Systeme auf halbem Wege zwischen dem isolierten Atom auf der einen Seite und den makroskopischen Kondensaten auf der anderen. Aus diesem Grunde ist die theoretische Behandlung von Clustern notorisch schwierig: einerseits setzen sie sich aus zu vielen Atomen zusammen, als daß sie sich wie Moleküle untersuchen ließen, andererseits ist die Zahl der Atome aber auch nicht groß genug, um sie wie Flüssigkeiten statistisch, oder aber wie Festköper unter der Annahme einer perfekten Gitter-Symmetrie behandeln zu können.

Es gilt daher, neue Methoden zu erproben, die in der Lage sind, die spezifischen Eigenschaften mesoskopischer Systeme zu erfassen, ohne detaillierte Informationen über die mikroskopische Struktur zu benötigen. Zu diesem Zwecke sucht man sich natürlich möglichst einfache Systeme, bei denen die interessierenden Effekte praktisch in Reinkultur auftreten. Interessiert man sich etwa für die elektronische Struktur, so bieten sich *Cluster einfacher Metalle* als ideale Testobjekte an: In solchen Systemen sollte das Potential, in dem sich die Valenzelektronen bewegen, nur wenig von der Anordnung der Atome abhängen. Man wird so zum Jellium-Modell geführt, das es erlaubt, die atomare Struktur praktisch völlig zu vernachlässigen, um sich auf Effekte der endlichen Größe des Systems zu konzentrieren.

Ein interessanter mesoskopischer Effekt zeigt sich etwa in der (geeignet geglätteten) Zustandsdichte einer sphärischen Kavität wie sie in Abbildung 0.1 dargestellt ist. Man findet eine regelmäßige Oszillation, deren Amplitude wie bei einer Schwebung moduliert ist. Eine Oszillation in der Zustandsdichte rührt natürlich daher, daß sich die Energieniveaus des Systems zu Gruppen, den sogenannten *Schalen* anordnen. Die schwebungsartige Modulation bezeichnet man als *Superschalen-Struktur*.

Fermionische Schalen sind aus dem Atombau (Periodensystem) sowie der Kernphysik (magische Kerne) bekannt. Aber erst in mesoskopischen Systemen rücken die Energieniveaus so nahe zusammen — ohne jedoch, wie im makroskopischen System, zu einem Kontinuum zu verschmelzen —, daß auch die Superschalen beobachtbar werden. So zeigen sich in den Massenspektren *heißer* Metallcluster Schwebungsmuster, die sich auf Oszillationen in der Stabilität der Cluster als Funktion ihrer Größe zurückführen lassen, welche wiederum mit Oszillationen der *elektronischen* Zustandsdichte zusammenhängen [1, 2]. Dementsprechend nennt man auch die Schwebungen in den Massenspektren Superschalen, die Oszillationen selbst Schalen und die Zahl von Valenzelektronen in besonders stabilen Clustern *magische Zahlen.*

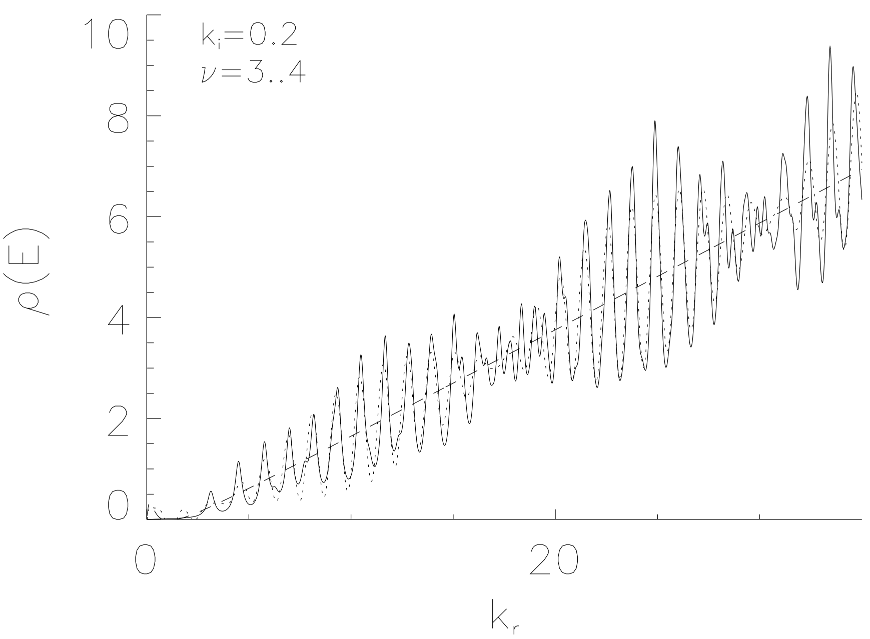


Abbildung 0.1: Lorentz-geglättete Zustandsdichte einer sphärischen Kavität (nach [3], Fig. 17). Die durchgezogene Linie wurde aus dem quantenmechanischen Spektrum bestimmt, die gebrochenen Kurve zeigt eine semiklassische Näherung.

Wie Abbildung 0.1 zeigt, läßt sich die geglättete Zustandsdichte der sphärischen Kavität recht gut semiklassisch beschreiben. Ein besonderer Vorzug der semiklassischen Behandlung ist, daß die Zustandsdichte dabei auf natürliche Weise in einen glatten sowie einen oszillierenden Anteil zerfällt: $\rho(E)\,dE = \big(\bar{\rho}(E) + \tilde{\rho}(E)\big)\,dE$. Damit werden die interessierenden Oszillationen $\tilde{\rho}$ einer direkten Untersuchung zugänglich, ohne vom viel größeren „Untergrund“ $\bar{\rho}$ überdeckt zu werden. Zudem erscheint in Anbetracht ihrer typischen Größe die Semiklassik als die Methode der Wahl zur Behandlung von Elektronen in Metallclustern. Nun stellt jedoch das Fermi-Gas in einer sphärischen Kavität nur ein äußerst grobes Modell der Valenzelektronen in einem Metallcluster dar. Insbesondere ist damit die Materialabhängigkeit von Schalen und Superschalen nicht zu verstehen. Das wiederum kann die Beschreibung im Rahmen selbstkonsistenter Jellium-Modelle leisten. Sie liefern allerdings nur die Gesamtenergie $E(N)$ der Cluster als Funktion ihrer Größe, aus der man den oszillierenden Anteil numerisch extrahieren muß. Dabei geht aber die physikalische Anschauung, welche die Semiklassik bietet, verloren.

In der vorliegenden Arbeit unternehmen wir es, die Verbindung zwischen selbstkonsistenten Rechnungen im Jellium-Modell und der semiklassischen Behandlung derselben Systeme — in Anlehnung an den idealisierten Fall der sphärischen Kavität — herzustellen: Dazu analysieren wir zunächst, wie sich die Materialabhängigkeit im Jellium-Modell bemerkbar macht. Anschießend implementieren wir die relevanten Größen in einer semiklassischen Entwicklung.

Im einzelnen gliedert sich die Arbeit wie folgt:

> Zu Beginn gehen wir der Vermutung nach, daß der Schalenstruktur in Natriumclustern eine gute Quantenzahl (die sog. *Pseudoquantenzahl* [4]) zugrunde liegt. Wäre das der Fall, so hätten wir mit dem zugehörigen exakt lösbaren Modell die optimale Einteilchen-Basis zur Beschreibung von Metallclustern gefunden.

> Die beiden folgenden Kapitel sind Jellium-Rechnungen gewidmet. Zunächst stellen wir das *Jellium-Modell* für Metallcluster [5] vor und beschreiben unsere Implementierung einer Methode zur Behandlung von Clustern mit vielen tausend Elektronen. Für eine Reihe homogener Jellium-Cluster bestimmen wir die Gesamtenergie $E(N)$ als Funktion ihrer Größe und extrahieren den oszillierenden Anteil $\tilde{E}(N)$. Wir geben eine mikroskopische Interpretation der beobachteten Superschalen-Oszillationen und finden mittels einer *Skalenanalyse*, daß die Position der Schalen praktisch materialunabhängig ist, während sich die Superschalen linear mit $1/r_s$ verschieben.

Um dieses Verhalten zu verstehen, bilden wir das selbstkonsistente Verfahren zur Bestimmung von $\tilde{E}(N)$ in guter Näherung auf ein einfaches Eigenwert-Problem ab, welches wir im semiklassischen Limes untersuchen: Ausgehend von der sog. *Periodic Orbit Expansion (POE)* für die Zustandsdichte radialsymmetrischer Potentiale [6] leiten wir eine rasch konvergierende Entwicklung für $\tilde{E}(N)$ her. Den allgemeinen Formalismus veranschaulichen wir dabei am Beispiel der sphärischen Kavität. Als erste Anwendung zeigen wir, wie sich eine Änderung der Dichte mit der Cluster-Größe (eine sog. *Cluster-Kontraktion*), die man mittels EXAFS an adsorbierten Clustern beobachtet hat, auf die elektronischen Schalen und Superschalen auswirkt.

Natürlich eignet sich die sphärische Kavität nicht dazu, die Materialabhängigkeit der Superschalen zu beschreiben. Dennoch gibt ein solcher Potentialtopf den groben Verlauf realistischer Cluster-Potentiale gut wieder. Es bietet sich daher an, eine *leptoderme*[1] *Entwicklung* der POE um den Grenzfall der Kavität zu versuchen. Wie sich zeigt, läßt sich damit die beobachtete Verschiebung der Superschalen sowie die Invarianz der Schalen verstehen.

Die detaillierten Berechnungen von Maslov-Phasen und Wirkungsintegralen, die für die praktische Durchführung, nicht aber für das allgemeine Argument der leptodermen Entwicklung erforderlich sind, finden sich im Anhang.

[1] gr. leptos, dünn, zart; gr. derma, Haut

Kapitel 1

Pseudo-Quantenzahl

Am Beginn der theoretischen Beschreibung einfacher Metallcluster steht die Beobachtung, daß sich die magischen Zahlen[1] für kleine Metall-Cluster direkt aus dem Spektrum einfacher Topfpotentiale ergeben [7, 8]. Dazu modelliert man die Valenzelektronen als ein ideales Fermi-Gas in einem geeignet gewählten Potential $V(\vec{r})$ und bestimmt das Spektrum des zugehörigen Einteilchen Hamiltonoperators $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$. Die Wechselwirkung der Elektronen wird also gänzlich vernachlässigt, lediglich ihre Statistik (in Form des Pauli-Prinzips) geht über ein Aufbauprinzip in das Modell ein: Der Grundzustand des Systems ergibt sich durch Auffüllen der Energieniveaus in der Reihenfolge aufsteigender Energie, wobei jeder Zustand (charakterisiert durch den vollständigen Satz von Quantenzahlen) höchstens einfach besetzt sein darf.

Es liegt nahe, wie in der Kernphysik, ein rotationssymmetrisches, topfartiges Potential $V(N;r)$ anzunehmen, dessen radiale Ausdehnung mit der Zahl der Valenzelektronen skaliert. Ein gutes Beispiel ist das Woods-Saxon Potential

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{(r-R_0)/a}} \quad \text{mit } R_0 = r_s N^{1/3} \tag{1.1}$$

r_s bezeichne dabei den Wigner-Seitz Radius des betrachteten Metalls. Aufgrund der Radialsymmetrie separiert die Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten. Die gebundenen Zustände $|n, l, m_l, m_s\rangle$ lassen sind durch die Quantenzahlen n (Anzahl der Knoten der radialen Wellenfunktion), l (Drehimpuls-Quantenzahl), m_l (magnetische Quantenzahl) und m_s (magnetische Spin-Quantenzahl) vollständig charakterisieren. Das diskrete Spektrum

[1] Als magische Zahlen bezeichnet man die Anzahl an Valenzelektronen in besonders stabilen Clustern.

des Hamiltonoperators ist in den Quantenzahlen m_l und m_s entartet. Man findet also Energieniveaus $\varepsilon_{n,l}$ vom Entartungsgrad $2(2l+1)$, die sogenannten *Subschalen*.

Man sieht sofort, daß ein System mit vollständig gefüllter oberster Subschale stabiler ist als das nächst größere. Dabei ist der Unterschied umso ausgeprägter, je weiter zwei aufeinanderfolgende Energieniveaus auseinanderliegen. Die Grobstruktur des Massenspektrums von Natriumclustern bis zu einer Größe von ca. einhundert Atomen läßt sich auf diese Art befriedigend beschreiben [8].

Nun nimmt der mittlere Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Subschalen mit wachsender Ausdehnung des Potentials ab. Deshalb sollten auch die Stabilitätsunterschiede mit wachsender Cluster-Größe rasch abnehmen. Tatsächlich findet man aber auch im Bereich schwerer Cluster ausgeprägte Strukturen im Massenspektrum. Um das zu verstehen, muß man annehmen, daß sich die höheren Subschalen energetisch zu Gruppen anordnen. Dadurch öffnen sich größere Lücken im Energiespektrum, welche wiederum zu verstärkten Oszillationen in der mittleren Energie führen. Eine solche Gruppierung von Subschalen zu *Schalen* ist aus der Atom- sowie der Kernphysik [9] wohlbekannt. Sie manifestiert sich dort im Auftreten besonders stabiler Atome (Edelgase) bzw. Kerne (magische Kerne). In Anlehnung daran bezeichnet man besonders stabile Cluster als *magische Cluster*, die Zahl der Valenzelektronen darin als *magische Zahlen*.

Kennt man die magischen Zahlen für ein bestimmtes Material, so kann man sich fragen, welche Anordnung der Subschalen dafür verantwortlich sein könnte. Im Fall von Natrium fanden Martin et al. [4, 10], daß eine Gruppierung der Subschalen (n, l), die in der Größe $3n + l$ (im folgenden *Pseudo-Quantenzahl* genannt) übereinstimmen, die beobachteten magischen Zahlen näherungsweise beschreiben. Tabelle 1.1 gibt die experimentell gefundenen und die sich aus der Pseudo-Quantenzahl ergebenden magischen Zahlen sowie eine mögliche Gruppierung der Subschalen wieder.

Nun ist aber bekannt, daß die beiden bekannten exakt lösbaren radialsymmetrischen Probleme einen ähnlichen Entartungstyp aufweisen: beim Coulomb-Problem sind die Subschalen mit festem $n + l$, beim harmonischen Oszillator diejenigen mit festem $2n + l$ entartet[2].

[2] Abweichend von der in der Atomphysik üblichen Nomenklatur bezeichnet die Quantenzahl n hier immer die Zahl der Knoten in der radialen Wellenfunktion. Außerdem betreffen sämtliche Aussagen über das Coulomb-Problem naturgemäß nur das *diskrete* Spektrum.

magische Zahl (Experiment)		Pseudo-Quantenzahl $3n+l$	vorgeschlagene Gruppierung der Subschalen (n,l)	
2		2	2	$(0,0)$
8		8	8	$(0,1)$
18		18	18	$(0,2)$
20			20	$(1,0)$
34		34	34	$(0,3)$
40			40	$(1,1)$
58		58	58	$(0,4)$
90		90	90	$(0,5),(1,2)$
92			92	$(2,0)$
138		132	138	$(0,6),(1,3),(2,1)$
198	± 2	186	198	$(0,7),(1,4),(2,2),(3,0)$
263	± 5	252	268	$(0,8),(1,5),(2,3)$
341	± 5	332	338	$(0,9),(1,6),(3,1)$
443	± 5	428	440	$(0,10),(1,7),(2,4),(3,2),(4,0)$
557	± 5	540	562	$(0,11),(1,8),(2,5),(3,3),(4,1)$
700	± 15	670	704	$(0,12),(1,9),(2,6),(3,4),(4,2)$
840	± 15	820	852	$(0,13),(1,10),(2,7),(3,5)$
1040	± 20	990	1032	$(0,14),(1,11),(2,8),(3,6),(4,3),(5,0)$
1220	± 20	1182	1206	$(0,15),(1,12),(2,9),(4,4),(5,1)$
1430	± 20	1398	1430	$(0,16),(1,13),(2,10),(3,7),(4,5),(5,2)$

Tabelle 1.1: Experimentell gefundene und sich aus der Pseudo-Quantenzahl ergebende magische Zahlen für Natrium Cluster (nach [4], Table 1)

Es stellt sich daher die Frage, ob die Pseudo-Quantenzahl $3n + l$ ebenfalls mit einem exakt lösbaren Problem zusammenhängt. Wäre das der Fall, so hätten wir mit der analytischen Lösung des „Cluster-Problems" natürlich die optimale Einteilchen-Basis zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Metallclustern gefunden. Es lohnt sich also, der Pseudo-Quantenzahl-Vermutung nachzugehen. Dazu untersuchen wir zunächst, ob der vorgeschlagenen Quantenzahl eine „verborgene" Symmetrie zugrunde liegt.

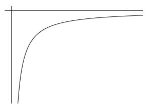
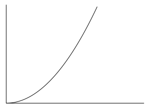
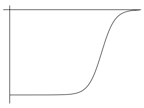
system	potential	QuantumNumber	symmetry
hydrogen atom		$n+l$	$\mathbf{so}(4)$
harmonic oscillator		$2n+l$	$\mathbf{su}(3)$
cluster		$3n+l$	**?**

Abbildung 1.1: Die Pseudo-Quantenzahl-Vermutung

1.1 Klassische Symmetrie

Betrachten wir ein Radialproblem mit dem Hamiltonoperator $H = -\frac{d^2}{dr^2} + U(r)$. Die Rotationssymmetrie des Systems kommt darin zum Ausdruck, daß die Drehimpulsoperatoren L_i mit H kommutieren (Drehimpulserhaltung). Man stellt leicht fest, daß die L_i mit dem quantenmechanischen Kommutator als Lie-Klammer eine *Lie-Algebra* bilden — die sogenannte Drehimpuls-Algebra $su(2)$. Außerdem folgert man aus $[L_i, H] = 0$ sofort, daß die Eigenräume $\mathcal{H}_{\varepsilon_{n,l}}$ des Hamiltonoperators unter den L_i invariant sind; es handelt sich also um *Darstellungsräume* der $\mathbf{su}(2)$. Diese sind im allgemeinen Fall *irreduzibel.* Es sind dann keine zwei Energie-Eigenwerte $\varepsilon_{n,l}$ mit unterschiedlichen Quantenzahlen n und l entartet, man kann also jedem Eigenraum eindeutig eine Drehimpulsquantenzahl zuordnen. Man sagt, die $\mathbf{su}(2)$ ist die *volle Symmetrie* des Systems.

Im Falle des Coulomb-Problems bzw. des isotropen harmonischen Oszillators ist die Situation jedoch eine andere: Hier tragen die Eigenräume *reduzible* Darstellungen der $\mathbf{su}(2)$. Man findet also Entartungen verschiedener Energie-Eigenwerte $\varepsilon_{n,l}$, die durch die „Quantenzahlen“ $n+l$ bzw. $2n+l$ beschrieben werden. Handelte es sich dabei um eine zufällige Entartung, so ließen sich daraus keinerlei Schlüsse über das System ziehen. Die beobachtete Entartung wäre dann aber auch nicht von fundamentaler Bedeutung, da sie schon durch jede noch so kleine Parameteränderung aufgehoben würde[3]. Da die Entar-

[3] Natürlich sind nur solche Parameteränderungen zugelassen, die die Symmetrie des Systems unverändert lassen.

tungen derart einfachen Regeln folgen, liegt jedoch die Vermutung nahe, daß es sich um eine systematische Entartung handelt, der eine „verborgene“, sog. dynamische Symmetrie zugrunde liegt. In der Tat stellt man bei genauerer Betrachtung fest, daß man die Entartungen auf die Existenz je einer weiteren Erhaltungsgröße zurückführen kann. Die zugehörigen Observablen bilden wiederum eine komplexe Lie Algebra: Beim Coulomb-Problem die $\mathbf{so}(4)$ und beim harmonischen Oszillator eine $\mathbf{su}(3)$ [11]. Es handelt sich dabei jeweils um die volle dynamische Symmetrie des Systems, d.h. die Entartungsräume sind irreduzible Darstellungsräume der angegebenen Symmetrien, die durch die „Quantenzahlen“ abgezählt werden.

Wir fragen uns nun, ob für die Pseudo-Quantenzahl $N_3 = 3n + l$ ebenfalls eine solche dynamische Symmetrie existiert; d.h. ob folgende naheliegende Analogie gilt:

Potential	**Entartung**	**Symmetrie**
$-1/r$	$n+l$	$\mathbf{so}(4)$
r^2	$2n+l$	$\mathbf{su}(3)$
„Cluster-Potential“	$3n+l$	„Cluster-Symmetrie“

Gesucht ist also ein Cluster-Hamiltonoperator, dessen Eigenräume irreduzible Darstellungsräume der Cluster-Symmetrie sind. Den Schlüssel zur Identifizierung von Kandidaten für eine Cluster-Symmetrie liefert uns folgende einfache Beobachtung: Die gesuchte Symmetrie muß für jeden Eigenraum der Dimension g_{N_3} eine irreduzible Darstellung derselben Dimension besitzen *(Dimensionsbedingung).* Wir gehen nun nach folgender Strategie vor: Zunächst verschaffen wir uns einen Überblick über die Vielfalt der Lie Algebren und insbesondere die Dimensionen ihrer irreduziblen Darstellungen. Sodann bestimmen wir den Entartungsgrad g_N einer gegebenen Schale mit Pseudo-Quantenzahl N. Mittels der Dimensionsbedingung können wir dann diejenigen Symmetrien aussondern, die als Cluster-Symmetrie *nicht* in Frage kommen.

In der Darstellungstheorie [12, 13] wird gezeigt, daß sich jede Lie Algebra $\mathcal{A}$ aus einem lösbaren $\mathcal{S}$ und einem *halbeinfachen* Anteil $\mathcal{L}$ zusammensetzt. Daraus folgt, daß jede irreduzible Darstellung $\Gamma_\mathcal{A}$ von $\mathcal{A}$ das direkte Produkt einer *eindimensionalen* Darstellung von $\mathcal{S}$ und einer irreduziblen Darstellung von $\mathcal{L}$ ist: $\Gamma_\mathcal{A} = \Gamma_\mathcal{S} \otimes \Gamma_\mathcal{L}$. Die Dimension von $\Gamma_\mathcal{A}$ ist also gerade gleich $dim(\Gamma_\mathcal{L})$. Wir müssen also lediglich die Dimensionen der $\Gamma_\mathcal{L}$ kennen. Glücklicherweise handelt es sich bei den halbeinfachen Lie Algebren $\mathcal{L}$ um mathematische

Objekte, die sehr gut untersucht sind. Insbesondere sind *sämtliche* möglichen Typen klassifiziert: Man findet die vier abzählbaren Serien „klassischer" Symmetrien A_l, B_l, C_l, D_l (sie entsprechen den Algebren $\mathbf{su}(l+1)$, $\mathbf{so}(2l+1)$, $\mathbf{sp}(2l)$ bzw. $\mathbf{so}(2l)$), sowie fünf „exzeptionelle" Algebren G_2, F_4, E_6, E_7, E_8. Dabei gibt der Index l jeweils den Rang der Algebra an, d.h. die maximale Zahl linear unabhängiger, untereinander kommutierender Operatoren $\{L_1, \ldots, L_l\}$ (Cartan-Subalgebra). In jeder endlich-dimensionalen Darstellung kann man diese Operatoren natürlich gleichzeitig diagonalisieren. Man findet zudem, daß die Eigenwerte bei geeigneter Normierung *ganzzahlig* sind. Ist die Darstellung irreduzibel, so ist jeder Eigenvektor eindeutig durch die l Eigenwerte $(n_1, \ldots, n_l)$, sein *Gewicht* bezüglich der L_i charakterisiert. Die irreduzible Darstellung selbst ist genau durch das *höchste Gewicht* (in lexikalischer Ordnung) bestimmt.

Wir interessieren uns nun also für die Dimensionen der irreduziblen Darstellungen halbeinfacher Lie Algebren. Diese sind gerade durch die *Weylsche Dimensionsformel* gegeben:

$$\dim\Big(\Gamma_{\mathcal{L}}(m_1, \ldots, m_l)\Big) = \prod_{\alpha \in \Delta_+} \left(\frac{\sum\limits_{j=1}^{l} c_j^{(\alpha)} m_j}{\sum\limits_{j=1}^{l} c_j^{(\alpha)}} + 1 \right) \tag{1.2}$$

Dabei sind die Konstanten $c_j^{(\alpha)}$ sowie die Menge der positiven Wurzeln Δ_+ allein vom Typ der Algebra bestimmt. Die Höchstgewichte $(m_1, \ldots, m_l) \in \mathbb{N}^l$ zählen dagegen *sämtliche* irreduziblen Darstellungen der Algebra ab. Für die Algebren vom Rang 2 findet man so die folgenden Dimensionen:[4]

$$\dim\Big(\Gamma_{A_2}(m_1, m_2)\Big) = (m_1+1)(m_1+m_2+2)(m_2+1)/2 \tag{1.3}$$

$$\dim\Big(\Gamma_{B_2}(m_1, m_2)\Big) = (m_1+1)(m_1+m_2+2)(2m_1+m_2+3)(m_2+1)/6 \tag{1.4}$$

$$\dim\Big(\Gamma_{D_2}(m_1, m_2)\Big) = (m_1+1)(m_2+1) \tag{1.5}$$

$$\begin{aligned}\dim\Big(\Gamma_{G_2}(m_1, m_2)\Big) = {} & \\ (m_1+1)(m_1+m_2+2)&(2m_1+3m_2+5)(m_1+2m_2+3)(m_1+3m_2+4)(m_2+1)/120\end{aligned} \tag{1.6}$$

Bestimmen wir nun den Entartungsgrad einer gegebenen Schale mit „Quantenzahl" $\alpha n + l$. Dazu zählen wir einfach die entarteten Subschalen auf und addieren ihre Dimensionen:

[4] Die Algebra C_2 ist isomorph zur B_2. Es gilt also insbesondere $\dim(\Gamma_{C_2}) = \dim(\Gamma_{B_2})$.

Quantenzahl $N_1 = n + l$ (Coulomb-Problem)

$$\text{entartete Subschalen: } (n,l) \in \Big\{(0,N_1),(1,N_1-1),\ldots,(N_1,0)\Big\}$$

$$\rightsquigarrow g_{N_1} = \sum_{l=0}^{N_1}(2l+1) = (N_1+1)^2$$

Quantenzahl $N_2 = 2n + l$ (harmonischer Oszillator)

$$\text{entartete Subschalen: } (n,l) \in \left\{(0,N_2),(1,N_2-2),\ldots,\begin{matrix}\Big(\quad N_2/2 \quad ,0\Big)\\ \Big((N_2-1)/2\,,1\Big)\end{matrix}\right\}$$

$$\rightsquigarrow g_{N_2} = \left\{\begin{matrix}\displaystyle\sum_{\lambda=0}^{N_2/2} \Big(2(2\lambda) \quad +1\Big) \\ \displaystyle\sum_{\lambda=0}^{(N_2-1)/2} \Big(2(2\lambda+1)+1\Big)\end{matrix}\right. = \frac{(N_2+1)(N_2+2)}{2}$$

Quantenzahl $N_3 = 3n + l$ (Cluster-Problem)

$$\text{entartete Subschalen: } (n,l) \in \left\{(0,N_3),(1,N_3-3),\ldots,\begin{matrix}\Big(\quad N_3/3 \quad ,0\Big)\\ \Big((N_3-1)/3\,,1\Big)\\ \Big((N_3-2)/3\,,2\Big)\end{matrix}\right\}$$

$$\rightsquigarrow g_{N_3} = \left\{\begin{matrix}\displaystyle\sum_{\lambda=0}^{N_3/3} \Big(2(3\lambda) \quad +1\Big) & = & \dfrac{(N_3+1)(N_3+3)}{3} \\ \displaystyle\sum_{\lambda=0}^{(N_3-1)/3} \Big(2(3\lambda+1)+1\Big) & = & \dfrac{(N_3+2)^2}{3} \\ \displaystyle\sum_{\lambda=0}^{(N_3-2)/3} \Big(2(3\lambda+2)+1\Big) & = & \dfrac{(N_3+1)(N_3+3)}{3}\end{matrix}\right.$$

Beim Abzählen der entarteten Subschalen zur Quantenzahl $N = \alpha n + l$ muß man also jeweils α Fälle (N MOD $\alpha = 0,\ldots,(\alpha-1)$) betrachten. Man sieht nun leicht, daß die Fälle N MOD $\alpha = \rho$ und N MOD $\alpha = (\alpha-1)-\rho$ Entartungsformeln derselben Form liefern. Das liegt daran, daß die g_N quadratisch in N sind. Für $\alpha \in \{1,2\}$ ist g_{N_α} daher durch eine geschlossene Formel gegeben; um g_{N_3} zu bestimmen, muß man dagegen eine *Fallunterscheidung* treffen:

$$g_{N_1} = (N_1+1)^2 \tag{1.7}$$

$$g_{N_2} = (N_2+1)(N_2+2)/2 \tag{1.8}$$

$$g_{N_3} = \begin{cases} (N_3+2)^2/3 & , \text{für } N \text{ MOD } 3 = 1 \\ (N_3+1)(N_3+3)/3 & , \text{sonst} \end{cases} \tag{1.9}$$

Vergleichen wir die Ausdrücke (1.7) und (1.5) bzw. (1.8) und (1.3), so finden wir

$$\begin{aligned} g_{N_1} &= \dim\Big(\Gamma_{D_2}(N_1, N_1)\Big) \\ g_{N_2} &= \dim\Big(\Gamma_{A_2}(N_2, 0)\Big) \end{aligned}$$

D.h. die Entartungsräume des Coulomb-Problems sind möglicherweise irreduzible Darstellungsräume der D_2 mit Höchstgewichten $(m_1, m_2) = (N_1, N_1)$. Im Falle des harmonischen Oszillators (1.8) könnte es sich um die Serie der irreduziblen Darstellungen der A_2 mit $(m_1, m_2) = (N_2, 0)$ handeln (Diese Vermutungen treffen, wie oben bereits angedeutet, tatsächlich zu.). Für die Pseudo-Quantenzahl $3n + l$ liegt jedoch eine völlig andere Situation vor: Man findet keine geschlossene Formel zur Beschreibung der Entartungsgrade mehr. Andererseits liest man von der Weylschen Dimensionsformel (1.2) ab, daß die Dimensionen der irreduziblen Darstellungen komplexer Lie Algebren sämtlich durch geschlossene Ausdrücke in den Höchstgewichten $(m_1, \ldots, m_l)$ gegeben sind. *Die Pseudo-Quantenzahl N_3 kann also nicht algebraisch mit den Höchstgewichten einer Symmetrie-Algebra in Verbindung gebracht werden.*

1.2 Supersymmetrie

Die Pseudo-Quantenzahl $3n + l$ hängt also nicht mit einer dynamischen Symmetrie im Sinne von [14] zusammen. Es gibt jedoch noch andere Methoden, exakt lösbare Probleme zu untersuchen. Eine besonders elegante stellt die *supersymmetrische Quantenmechanik* [15] dar. Wir wollen daher versuchen, ob sich mit ihrer Hilfe ein Potential mit der geforderten $3n + l$-Entartung konstruieren läßt. Dazu gehen wir von einem eindimensionalen Einteilchen Hamiltonoperator aus

$$H^- = -\frac{d^2}{dx^2} + V^-(x)$$

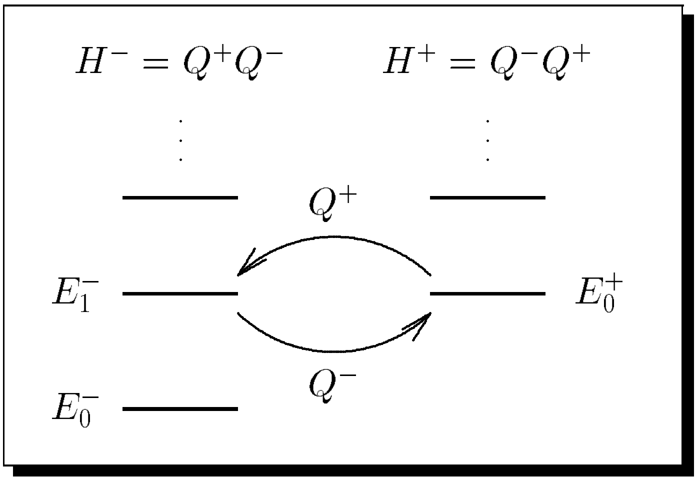


Abbildung 1.2: Supersymmetrische Quantenmechanik

Wählt man den Grundzustand ψ_0^- als Energienullpunkt, so gilt

$$V^-(x) = \frac{(\psi_0^-)''}{\psi_0^-}$$

und H^- läßt sich faktorisieren

$$H^- = Q^+Q^- \qquad \text{mit} \quad Q^\pm = \left(\mp\frac{d}{dx} - \frac{(\psi_0^-)'}{\psi_0^-}\right) \tag{1.10}$$

Ganz analog kann man dann einen zweiten Hamiltonoperator $H^+ = Q^-Q^+$ definieren. Er ist mit H^- über die *Intertwining-Relationen*

$$\begin{aligned} H^-Q^+ &= Q^+H^+ \\ H^+Q^- &= Q^-H^- \end{aligned}$$

verknüpft. Die Operatoren $Q^\pm$ vermitteln also eine Abbildung zwischen den Eigenzuständen von H^- und H^+. Nur ψ_0^- verschwindet unter Q^-; für die anderen (normierten) Eigenvektoren findet man

$$\begin{aligned} \psi_n^+ &= \frac{1}{\sqrt{E_{n+1}^-}} Q^-\psi_{n+1}^- \\ \psi_n^- &= \frac{1}{\sqrt{E_{n-1}^+}} Q^+\psi_{n-1}^+ \quad , \text{für } n > 0 \end{aligned}$$

Die Spektren sind natürlich aufgrund der Intertwining-Relation entartet: $E_n^+ = E_{n+1}^-$ (*Supersymmetrie-Entartung*). Die beiden Potentiale

$$V^\mp = \left(W(x)^2 \mp W'(x)\right) \qquad \text{mit} \quad W(x) = -\frac{(\psi_0^-)'}{\psi_0^-} \tag{1.11}$$

besitzen also (bis auf den Grundzustand $E_0^- = 0$ von H^-) identische Energieniveaus. Im allgemeinen wird es sich natürlich um ganz verschiedene Potentiale handeln.

Sind sie jedoch von derselben Form, d.h. unterscheiden sie sich nur in Potentialparametern und der Lage des Energienullpunktes[5] (*Forminvarianzbedingung*)

$$V^+(a_0, x) = V^-(a_1, x) + R(a_0) \tag{1.12}$$

so definieren sie ein *exakt lösbares Modell* [16]. Das Spektrum läßt sich dann auf elementare Weise bestimmen: Durch sukzessives Ausnutzen der Supersymmetrie-Entartung und Anwendung der Forminvarianzbedingung

$$\begin{aligned} E_n^+(a_k) &= E_{n+1}^-(a_k) \\ V^+(a_k, x) &= V^-(a_{k+1}, x) + R(a_k) \end{aligned}$$

findet man

$$E_{n+1}^-(a_k) = E_n^+(a_k) = E_n^-(a_{k+1}) + R(a_k) \tag{1.13}$$

Da laut Konstruktion für die Potentiale V^- gerade die Grundzustandsenergie E_0^- als Nullpunkt gewählt ist, kann man mittels (1.13) direkt sämtliche Eigenwerte von $V^-(a_0)$ bestimmen:

$$\begin{array}{lclclcl} E_0^-(a_0) & & & & & = & 0 \\ E_1^-(a_0) & = & E_0^-(a_1) + R(a_0) & & & = & R(a_0) \\ E_2^-(a_0) & = & E_1^-(a_1) + R(a_0) & = & E_0^-(a_2) + R(a_1) + R(a_0) & = & R(a_0) + R(a_1) \\ & \vdots & & & & & \end{array}$$

Induktion liefert dann:

$$E_n^-(a_0) = \sum_{k=0}^{n-1} R(a_k) \tag{1.14}$$

Soweit der allgemeine Formalismus. Wir fragen nun speziell, welche Potentiale $U(r)$ systematische Entartungen von Energieniveaus mit unterschiedlichen Drehimpulsquantenzahlen l aufweisen, d.h. welche Bedingungen $U(r)$ erfüllen muß, damit zwei Radialpotentiale vom Typ

$$V(l; r) = U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \tag{1.15}$$

[5] V^- muß laut Konstruktion immer so gewählt werden, daß $E_0^- = 0$.

forminvariant sind. Wir haben hier also den besonders einfachen Fall vorliegen, daß die Drehimpulsquantenzahl der einzige Potentialparameter ist, der in der Forminvarianzbedingung (1.12) explizit auftritt:

$$V^+(l;r) = V^-(l',r) + R(l) \tag{1.16}$$

Mit (1.15) läßt sich daraus die Gleichung

$$V^+(l;r) = V^-(l;r) + \frac{2\lambda_l}{r^2} + 2\beta_l \tag{1.17}$$

mit $2\lambda_l = l(l+1) - l'(l'+1)$ ableiten. Durch Vergleich mit (1.11) finden wir eine Differentialgleichung erster Ordnung für $W(l;r)$, deren Lösung

$$W(l;r) = -\frac{\lambda_l}{r} + \alpha_l + \beta_l r \tag{1.18}$$

uns den allgemeinsten Ansatz für das gesuchte Potential liefert:

$$\begin{aligned}
V^-(l;r) &= (\alpha_l + \beta_l r)^2 - \frac{2\lambda_l\alpha_l}{r} + \frac{\lambda_l(\lambda_l - 1)}{r^2} - (2\lambda_l + 1)\beta_l \\
V^+(l;r) &= (\alpha_l + \beta_l r)^2 - \frac{2\lambda_l\alpha_l}{r} + \frac{\lambda_l(\lambda_l + 1)}{r^2} - (2\lambda_l - 1)\beta_l
\end{aligned}$$

Uns interessieren natürlich nur Potentiale, die gebundene Zustände besitzen. Aus der Forderung, daß H^- einen gebundenen Grundzustand $\psi_0^-(r) = A\exp(-\int W(l;r)\,dr)$ besitzen soll (*Normierbarkeitsbedingung*), folgern wir: $\lambda_l > -1/2$ sowie ($\beta_l > 0$ oder $\beta_l = 0,\ \alpha_l > 0$). Damit $V^-(l;r)$ ein Potential zum Drehimpuls l ist, müssen wir also $\lambda_l = l+1$ wählen. Dann gilt

$$\begin{aligned}
V^+(l;r) = V^-(l+1,r) &+ \left\{(\alpha_l + \beta_l r)^2 - (\alpha_{l+1} + \beta_{l+1} r)^2\right\} \\
&+ \left\{-\frac{2(l+1)\alpha_l}{r} + \frac{2(l+2)\alpha_{l+1}}{r}\right\} \\
&+ \left\{-(2l+1)\beta_l + (2l+5)\beta_{l+1}\right\}
\end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich finden wir genau zwei Fälle, in denen (1.16) erfüllt ist. An diesem Punkt könnten wir eigentlich aufhören, da leicht einzusehen ist, daß es sich dabei um die beiden bekannten Fälle handeln muß. Die Rechnung ist jedoch instruktiv genug, um sie zu Ende zu führen:

Fall 1: $\alpha_l = \dfrac{q}{2(l+1)}$ und $\beta_l \equiv 0$

Das Potential und die Forminvarianzgleichung lauten:

$$\begin{aligned} V^-(l;r) &= -\frac{q}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{q^2}{4(l+1)^2} \\ V^+(l;r) &= V^-(l+1,r) + \frac{q^2}{4}\left(\frac{1}{(l+1)^2} - \frac{1}{(l+2)^2}\right) \end{aligned}$$

Damit folgt das Spektrum $E_{n,l}$ für das Potential $V(\vec{r}) = -\dfrac{q}{r}$ (Coulomb-Problem):

$$\begin{aligned} E^-_{0,l} &= 0 & \rightsquigarrow \quad E_{0,l} &= -\frac{q^2}{4(l+1)^2} \\ E^-_{n,l} &= \sum_{k=0}^{n-1} \frac{q^2}{4}\left(\frac{1}{(l+k+1)^2} - \frac{1}{(l+k+2)^2}\right) & \rightsquigarrow \quad E_{n,l} &= -\frac{q^2}{4(\mathbf{n}+\mathbf{l}+1)^2} \end{aligned}$$

Fall 2: $\alpha_l \equiv 0$, $\beta_l \equiv \omega/2$

Das Potential und die Forminvarianzgleichung lauten:

$$\begin{aligned} V^-(l;r) &= \frac{\omega^2 r^2}{4} + \frac{l(l+1)}{r^2} - (l+3/2)\omega \\ V^+(l;r) &= V^-(l+1,r) + 2\omega \end{aligned}$$

Damit folgt das Spektrum $E_{n,l}$ für das Potential $V(\vec{r}) = \dfrac{\omega^2 r^2}{4}$ (harmonischer Oszillator):

$$\begin{aligned} E^-_{0,l} &= 0 & \rightsquigarrow \quad E_{0,l} &= (l+3/2)\omega \\ E^-_{n,l} &= \sum_{k=0}^{n-1} 2\omega & \rightsquigarrow \quad E_{n,l} &= (\mathbf{2n}+\mathbf{l}+3/2)\omega \end{aligned}$$

Supersymmetrie liefert also genau zwei exakt lösbare Radial-Probleme — nämlich die beiden bekannten. *Darüberhinaus gibt es kein weiteres Potential, welches die Forminvarianz-Bedingung für Radial-Probleme erfüllt.*

1.3 Numerische Optimierung

Wir können also weder die Pseudo-Quantenzahl $3n+l$ mit einer dynamischen Symmetrie in Verbindung bringen noch mittels Supersymmetrie ein Radialpotential mit der geforderten Entartung konstruieren. Dennoch läßt sich nicht völlig ausschließen, daß ein exakt lösbares Problem (allerdings völlig neuer Art) mit einer Quantenzahl $3n + l$ existiert. Um diese

Frage zu klären, gehen wir das Problem numerisch an. Das hat den Vorteil, daß wir keine Annahmen über den Mechanismus, der die Entartung verursacht (z.B. dynamische Symmetrie oder Supersymmetrie), machen müssen.
Wir beginnen mit einem Woods-Saxon Potential

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{(r-R_0)/a}} \tag{1.19}$$

Um das Energiespektrum *numerisch* zu bestimmen, müssen wir das Potential auf ein endliches Gitter übertragen: $V(r) \to V_i$. Dabei wird das quantenmechanische Eigenwertproblem in guter Näherung in eine endlichdimensionale Aufgabe überführt, d.h. wir können die Energie-Eigenwerte nun als Funktionen der endlich vielen Variablen V_i auffassen:

$$\varepsilon_{n,l}[V(r)] \approx \varepsilon_{n,l}(\{V_i\}) \tag{1.20}$$

Das Auffinden eines Systems mit entarteten Energieniveaus läßt sich nun als einfaches Optimierungsproblem formulieren: Wir definieren dazu eine Kostenfunktion, welche die Abweichungen von der gewünschten Schalenstruktur mißt, und minimieren diese. Damit (1.20) weiterhin gilt, müssen wir natürlich als Nebenbedingung fordern, daß die untersuchten Potentiale $\{V_i\}$ glatt sind.

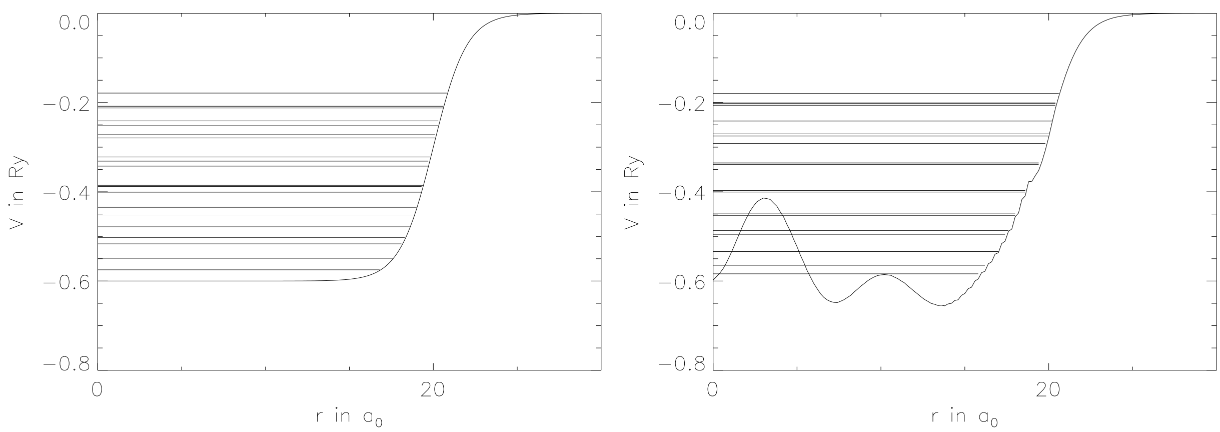


Abbildung 1.3: Optimierung eines Woods-Saxon Potentials (links, $R_0 = 20\,a_0$, $a = 1\,a_0$ und $V_0 = 0.6\,Ry$) auf Schalenbildung gemäß einer Pseudoquantenzahl $3n + l$

Abbildung 1.3 zeigt das Ergebnis einer solchen Optimierung auf maximale Entartung gemäß der Pseudo-Quantenzahl $3n + l$ für ein relativ kleines Woods-Saxon Potential (die gewählten Parameter entsprechen etwa einem Natrium-Cluster aus 100 Atomen). Wie man an den großen Lücken im Spektrum sieht, läßt sich die gewünschte Schalenstruktur hier recht gut erreichen.

Auch bei größeren Systemen lassen sich noch akzeptable Schalen erzielen, das optimierte Potential wird dabei aber immer unrealistischer. Ein typisches Beispiel zeigt Abbildung 1.4.

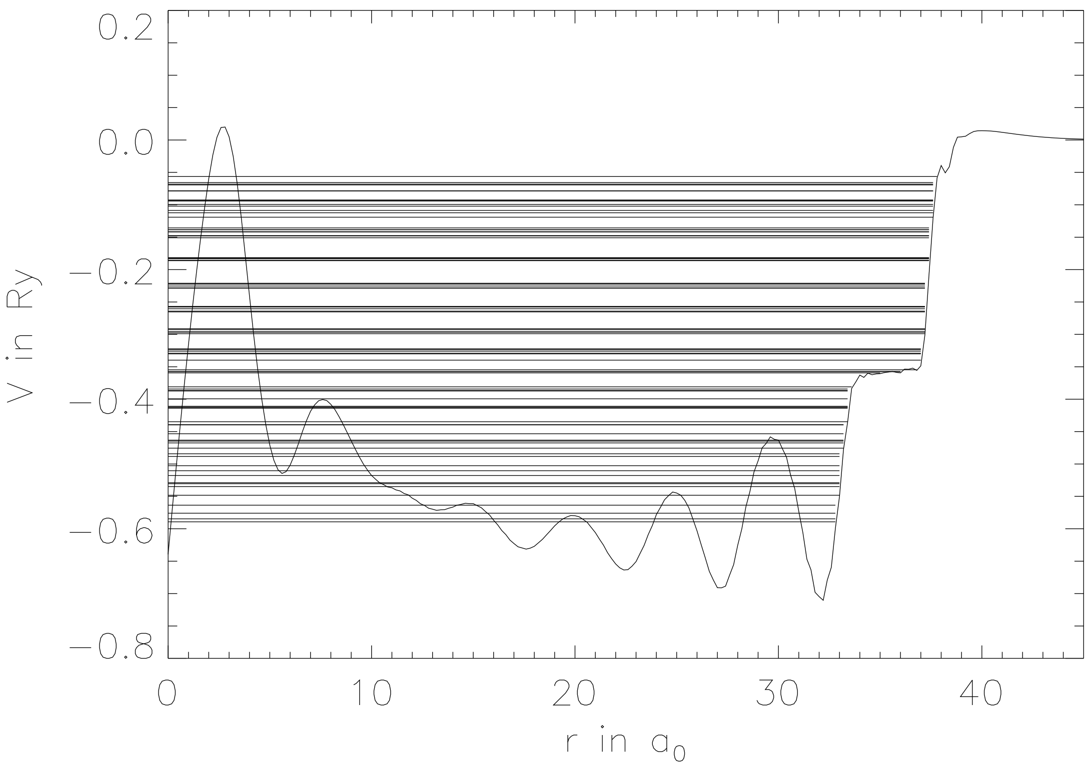


Abbildung 1.4: Resultat der Entartungs-Optimierung eines Woods-Saxon Potentials mit $R_0 = 35\,a_0$, $a = 1\,a_0$, $V_0 = 0.6\,Ry$ (entspricht etwa einem Na_{700}).

Als Ergebnis unserer Bemühungen schließen wir, daß es kein „Cluster-Potential" mit (exakter oder näherungsweiser) Entartung gemäß einer Quantenzahl $3n+l$ gibt. Tatsächlich wird sich bei den weiteren Untersuchung zeigen, daß nur für mäßig große Cluster eine näherungsweise $3n + l$ Entartung vorliegt, welche für größere Systeme von einer $4n + l$ Entartung abgelöst wird.

Kapitel 2

Jellium-Modell

Hätten wir, auf welche Weise auch immer, ein geeignetes Modell-Potential gefunden, das die Stabilität von Metall-Clustern gut beschreibt, so wären wir am Ziel. Wie so oft fehlt es dazu aber an Glück beziehungsweise physikalischer Intuition. Erfreulicherweise existiert jedoch eine äußerst erfolgreiche Methode ein solches Potential zu konstruieren: die *Dichtefunktional-Theorie (DFT)* [17, 18, 19].

In Ermangelung einer besseren Idee kann man im Vertrauen auf die physikalischen Gesetze eine ab-initio Beschreibung der Cluster ansetzen: Man spezifiziert alle beteiligten (Elementar-)Teilchen nebst ihrer Wechselwirkungen und minimiert die Gesamtenergie als Funktion aller Freiheitsgrade. Natürlich läßt sich eine solche mikroskopische Beschreibung in der Praxis *nie* durchführen. Man ist also gezwungen geeignete Näherungen zu machen, etwa [20]:

- nichtrelativistische Formulierung des Problems (relativistische Effekte werden höchstens via Störungstheorie (in v/c) berücksichtigt),
- Beschränkung auf elektromagnetische Wechselwirkung, in der Regel Elektrostatik; Beschreibung der Atomkerne als massive Punktladungen,
- Born-Oppenheimer Entkopplung von Kern- und elektronischen Freiheitsgraden; oft wird die Kerndynamik gänzlich vernachlässigt.

Schließlich können wir einen Teil der Elektronen den Atomkernen zuschlagen und ihren Einfluß auf die verbleibenden Valenzelektronen mittels eines Pseudopotentials beschreiben [21]. Jetzt muß „nur noch“ der Grundzustand des Valenzelektronensystems im Feld der

Ionenrümpfe bestimmt werden, sofern die Kernpositionen im Cluster bekannt sind. Kennt man sie nicht, so gibt es natürlich wiederum eine allgemeine Methode, um sich das fehlende Wissen zu beschaffen: die *Strukturoptimierung*, d.h. Minimierung der Gesamtenergie des Systems als Funktion der Kernkoordinaten. Es ist offensichtlich, daß auch das schon für Cluster moderater Größe praktisch nicht mehr durchführbar ist. Eine radikale Lösung dieses Problems ist es, von der ionischen Struktur völlig abzusehen: Man beschreibt die Anordnung der Ionenrümpfe einfach durch eine homogene Ladungsverteilung, das sog. *Jellium*. Im einfachsten Fall wählt man eine homogene Jellium-Dichte; die einzigen Materialparameter des Modells sind dann die Zahl Z_v der Valenzelektronen pro Atom und natürlich die Dichte n_I des Jelliums (üblicherweise geben wir den Wigner-Seitz Radius r_s an: $n_I = 3\,Z_v/4\pi r_s^3$). Die Hauptaufgabe des Jelliums besteht darin, das Cluster-Volumen zu definieren und die Elektronenladungen zu kompensieren.

Es ist bekannt, daß das Jellium-Modell die Bulk-Eigenschaften einfacher Metalle sehr gut wiedergibt, anderseits sagt es aber für hohe Elektronendichten ($r_s < 2.5\,a_0$) negative (!) Oberflächenenergien voraus [22]. Diesen Defekt kann man jedoch durch gemittelte Wiedereinführung der ionischen Struktur in Form einer Madelung-Korrektur beheben. Schließlich kann man das Modell durch gemittelte Berücksichtigung von Pseudopotentialen weiter verbessern [23].

Wir interessieren uns hier nur für den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie

$$\tilde{E}(N) = E(N) - \bar{E}(N) \tag{2.1}$$

d.h. wir subtrahieren von der Gesamtenergie $E(N)$ den asymptotischen Anteil

$$\bar{E}(N) = a_1\,N + a_2\,N^{2/3} + \cdots$$

der gerade die problematische Oberflächenenergie enthält [24]:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{N}{V}\,a_1 \quad && \text{(Volumenenergie)} \\ \sigma &= \frac{N^{2/3}}{A}\,a_2 \quad && \text{(Oberflächenenergie)} \end{aligned}$$

wobei V das Volumen und A die Oberfläche des Clusters bezeichnen.

Da wir uns zudem auf „heiße“ Cluster konzentrieren, bei denen per definitionem keine energetisch favorisierten Anordnungen der Ionen auftreten (diese machen sich in den Massenspektren „kalter“ Metall-Cluster als sog. geometrische Schalen bemerkbar [25]) scheint also die Jellium-Näherung als erster Ansatz brauchbar.

Fragen wir nun nach der Form des Jelliums: Zunächst bemerkt man, daß Cluster aufgrund der (positiven !) Oberflächenenergie eine möglichst kleine Oberfläche anstreben — sie sollten also sphärisch sein. Zumindest in kleinen, offenschaligen Clustern sind jedoch Deformationen im Sinne des Jahn-Teller Effektes zu erwarten. Da wir uns hier auf Schaleneffekte konzentrieren, genügt es aber, ausschließlich radialsymmetrische Cluster zu betrachten [26]. Damit verlieren wir zwar die Feinstruktur in $\tilde{E}(N)$ *zwischen* den Schalen und überschätzen seine *Amplitude*, die *Position* der Schalen wird aber nicht beeinflußt, da es sich bei den magischen Clustern um Systeme mit abgeschlossenen elektronischen Schalen handelt [27]. Wir beschreiben also das ionische System der betrachteten Metall-Cluster durch ein *homogenes sphärisches Jellium* [5, 28].

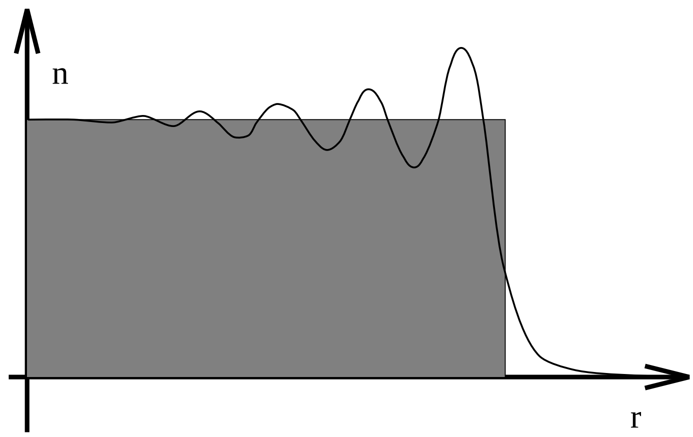


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des homogenen Jellium-Modells für sphärische Cluster: Der schattierte Bereich stellt die positive Jellium-Dichte, die Kurve die (selbstkonsistent zu bestimmende) Elektronendichte dar.

Ein solches Modell ist zwar, wie oben angedeutet, weit davon entfernt, eine exakte mikroskopische Beschreibung der Metall-Cluster zu liefern, dafür ist es aber einfach genug, um auch für Cluster mit mehreren tausend Valenzelektronen praktisch handhabbar zu sein. Es bietet andererseits gegenüber den noch einfacheren Modellpotential-Rechnungen, bei denen man das Potential explizit angeben muß, den Vorteil, daß das effektive Potential für die Elektronen nur sehr indirekt über die physikalisch motivierbare Jellium-Dichte bestimmt ist. Darüberhinaus ist das homogene sphärische Jellium-Modell elementar genug, um damit typische Selbstkonsistenz-Effekte als Funktion der Cluster-Größe und des Materialparameters r_s studieren zu können (was wir in Kapitel 3 unternehmen).

2.1 Dichtefunktional-Theorie

Die Energie eines Jellium-Clusters läßt sich als die Summe aus der Energie des Valenz-Elektronengases im (durch das Jellium definierten) äußeren Potential $V_{ext}(\vec{r})$ und der elektrostatischen Selbstenergie der Jellium-Ladung schreiben:

$$E_{jellium} = E_{e^-} + E_I$$

Für das homogene sphärische Jellium mit $n_I(\vec{r}) = n_I\,\Theta(R_0 - r)$ finden wir (in Rydberg!)

$$\begin{aligned} V_{ext}(r) &= -\frac{1}{2}\int d^3r'\,\frac{n_I(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} = -2\pi n_I \begin{cases} R_0^2 - \dfrac{r^2}{3} & ;\ r \le R_0 \\ \dfrac{2R_0^3}{3r} & ;\ r \ge R_0 \end{cases} \\ E_I[n_I] &= -\frac{1}{2}\int d^3r\ V_I(\vec{r})\,n_I(\vec{r}) = \frac{8\pi^2 n_I^2}{15} R_0^5 \end{aligned}$$

E_{e^-} läßt sich als Minimum eines Funktionals der Elektronendichte $n(\vec{r})$

$$E[n] = F[n] + \int d^3r\ V_{ext}(\vec{r})\,n(\vec{r})$$

unter der Nebenbedingung konstanter Teichenzahl bestimmen [17, 29]. Die Grundzustandsdichte $n_0(r)$ für ein System mit N Elektronen ergibt sich also aus der Variationsgleichung

$$\frac{\delta E[n] + E_F\Big(N - \int d^3r\ n(\vec{r})\Big)}{\delta n(\vec{r})} = 0 \tag{2.2}$$

Man macht nun den Ansatz

$$F[n] = T_0[n] + E_{xc}[n] + E_{Hartree}[n] \tag{2.3}$$

wobei $E_{Hartree}[n]$ für die elektrostatische Selbstenergie der elektronischen Ladungsdichte steht. Die beiden anderen Terme bleiben zunächst undefiniert. Interpretiert man das Funktional $T_0[n]$ als die kinetische Energie eines nichtwechselwirkenden Fermi-Gases mit Elektronendichte $n(\vec{r})$ (wodurch dann via (2.3) automatisch auch $E_{xc}[n]$ festgelegt ist), so entspricht die Variationsgleichung (2.2) derjenigen eines idealen Fermi Gases in einem äußeren Potential

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2}\int d^3r'\,\frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} + V_{xc}(\vec{r}) \tag{2.4}$$

[30]. Sämtliche Komplikationen des Vielelektronen-Problems stecken jetzt natürlich im sog. Austausch-Korrelations-Term

$$E_{xc}[n] \quad \text{bzw.} \quad V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \tag{2.5}$$

Der Erfolg dieses Ansatzes beruht darauf, daß sich sehr gute Ausdrücke für $E_{xc}[n]$ angeben lassen.

Schreibt man die Variationsgleichung für $E[n]$ als Variation nach den N Einteilchen-Wellenfunktionen $\Psi_\mu(\vec{r})$ des oben eingeführten idealen Fermi Gases, nun unter der Nebenbedingung, daß die Ψ_μ normiert sein sollen, so erhält man die Kohn-Sham-Gleichung

$$\Big(-\Delta + V_{KS}(\vec{r})\Big)\Psi_\mu(\vec{r}) = \varepsilon_\mu \Psi_\mu(\vec{r}) \tag{2.6}$$

welche die Form einer Schrödinger-Gleichung besitzt, wobei die „Eigenenergien" die Lagrangeparameter der Normierungs-Nebenbedingung sind. Die kinetische Energie des idealen Systems ergibt sich dann aus

$$T_0[n] = -\sum_{\mu=1}^{N} \int d^3r\, \overline{\Psi_\mu(\vec{r})}\, \Delta\, \Psi_\mu(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^{N} \varepsilon_\mu \; - \int d^3r\, V_{KS}(\vec{r})\, n(\vec{r}) \tag{2.7}$$

Da die Kohn-Sham-Gleichung die gesuchte Elektronendichte $n(\vec{r})$ schon enthält, muß man sie in der Regel ausgehend von einem geeigneten Startpotential $V_{KS}^{(0)}(r)$ iterativ lösen, bis der gesuchte Fixpunkt $V_{KS}^{(i+1)} = V_{KS}^{(i)}$ gefunden ist, d.h. bis sich die *variationell* bestimmte Energie

$$\begin{aligned} E^{(i+1)} &= \sum_\mu \varepsilon_\mu^{(i+1)} - \int d^3r\, V_{KS}^{(i)}(\vec{r})\, n^{(i+1)}(\vec{r}) + E_{xc}[n^{(i+1)}] \\ &\quad + E_{Hartree}[n^{(i+1)}] + \int d^3r\, V_{ext}(\vec{r})\, n^{(i+1)}(\vec{r}) + E_I \end{aligned} \tag{2.8}$$

nicht mehr ändert.

2.2 Greensche Funktionen

Im Fall des sphärischen Jellium-Modells ist das externe Potential radialsymmetrisch. Um auch das Kohn-Sham-Potential radialsymmetrisch zu halten, machen wir die *Zentralfeld-Näherung* [31], d.h. wir nehmen an, daß auch die Elektronendichte radialsymmetrisch ist. Die Kohn-Sham-Gleichung hat dann die Form einer radialen Schrödinger-Gleichung für radiale Wellenfunktionen $u_{n,l}(r)$, aus denen sich die dreidimensionalen Wellenfunktionen gemäß

$$\Psi_\mu(\vec{r}) = \frac{u_{n,l}(r)}{r}\, Y_l^m(\hat{r}) \tag{2.9}$$

ergeben. Für vollbesetzte Subschalen $\varepsilon_{n,l}$ ist die Zentralfeld Näherung wegen

$$\sum_{m=-l}^{l} |Y_l^M(\hat{r})|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}$$

exakt. Die Näherung ist also für die Untersuchung elektronischer Schalen und Superschalen problemlos.

Statt das Kohn-Sham-Eigenwertproblem explizit zu lösen, benutzen wir in unserem Computer-Code die Greenschen Funktionen

$$g_l(E;r,r') = \sum_n \frac{u_{n,l}(r)\overline{u_{n,l}(r')}}{E-\varepsilon_{n,l}} \tag{2.10}$$

der radialen Kohn-Sham-Gleichungen. Faßt man g_l als Funktion *komplexer* Energien auf, so lassen sich die Elektronendichte $n(r)$ und $\sum_\mu \varepsilon_\mu$ durch Kontur-Integration in der komplexen Energie-Ebene bestimmen:

$$n(r) = \sum_l \frac{2(2l+1)}{4\pi r^2} \frac{1}{2\pi i} \oint_{E_F} g_l(E;r,r)\, dE \tag{2.11}$$

$$\sum_\mu \varepsilon_\mu = 4\pi \int_0^\infty dr\, r^2 \sum_l \frac{2(2l+1)}{4\pi r^2} \frac{1}{2\pi i} \oint_{E_F} g_l(E;r,r)\, E\, dE \tag{2.12}$$

Der Integrationsweg muß dabei alle Pole, die besetzten Zuständen entsprechen, umfassen. Dieses Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß der Rechenaufwand unabhängig von der Zahl der besetzten Zustände ist. Um bei der Integration die Pole auf der reellen Achse zu vermeiden, führen wir eine Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_{FD}(E_F,T;E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/kT}} \tag{2.13}$$

ein. Wir ersetzen also das Integral $\oint_{E_F} \cdot\, dE$ durch $\oint_{E_F} \cdot\, f_{FD}(E_F,T;E)\, dE$, wobei nun die Integrationskontur *alle* Pole der Greenschen Funktion umschließen muß. In der (numerischen) Praxis wird der Integrand jedoch einige kT oberhalb von E_F beliebig klein, man kann also den in Abbildung 2.2 gezeigten Integrationsweg wählen, wobei γ_1 praktisch nicht zum Integral beiträgt. Zudem verhilft uns f_{FD} zu fraktionalen Besetzungszahlen, was Oszillationen in der Niveaubesetzung während der Iteration (2.8) verhindert. Der Preis für diese Vorteile sind die Matsubara Pole der Fermi-Dirac Verteilung

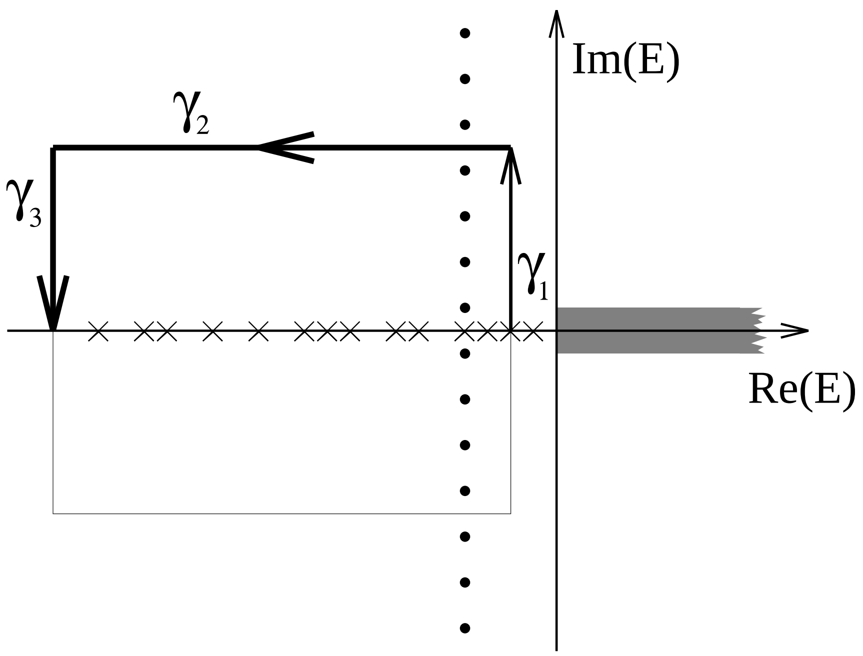


Abbildung 2.2: Integrationsweg zur Bestimmung der Elektronen- und Einteilchenenergie-Dichte. Die Pole der Greenschen Funktion $g_l(E; r, r)$ sind als Kreuze dargestellt. Punkte bezeichnen die Matsubara Pole, die sich aus der Fermi-Dirac Verteilung bei endlicher Temperatur ergeben.

bei $E = E_F + (2n+1)\pi i k T$ (n ganzzahlig), deren Beitrag zum Integral wir natürlich subtrahieren müssen. Daher wählen wir die fiktive Temperatur T in f_{FD} so groß, daß möglichst wenige Pole innerhalb der Integrationskontur liegen, andererseits so klein, daß die Schalenstruktur im beobachteten Bereich gegenüber $T = 0$ unverändert ist.

Wie Abbildung 2.3 zeigt, ist die Greensche Funktion für Energien mit endlichem Imaginärteil außerordentlich glatt. Daher läßt sich das Umlaufintegral problemlos auswerten. Darüber hinaus können wir unter Ausnutzung der Symmetrie des Integranden unter komplexer Konjugation

$$f_{FD}(E_F, T; \overline{E})\, g_l(\overline{E}; r, r) = \overline{f_{FD}(E_F, T; E)\, g_l(E; r; r)} \tag{2.14}$$

das komplexe Konturintegral in zwei reelle Integrale umschreiben:

$$\frac{1}{2i} \oint_{E_F} f_{FD}\, g_l\, dE = \Im\left(\int_{\gamma_2} f_{FD}\, g_l\, dE\right) + \Re\left(\int_{\gamma_3} f_{FD}\, g_l\, dE\right) \tag{2.15}$$

Die Darstellung (2.10) der Greenschen Funktion eignet sich hervorragend, um die obigen Formeln herzuleiten. In der Praxis berechnen wir g_l jedoch aus den bei $r = 0$

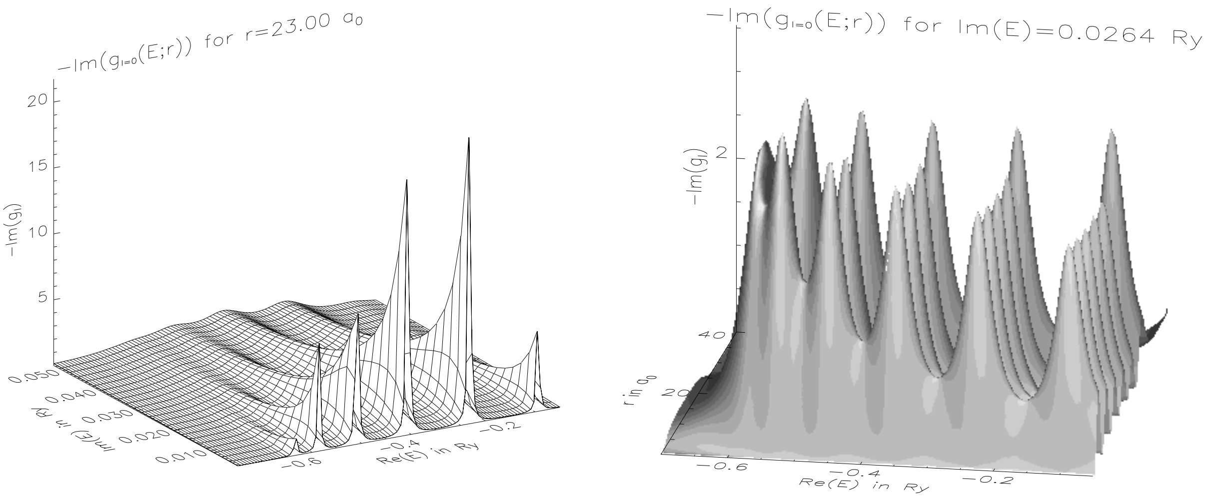


Abbildung 2.3: Imaginärteil der radialen Greenschen Funktion $-\Im\Big(g_{l=0}(E;r)\Big)$ für ein Woods-Saxon Potential ($R_0 = 25\,a_0$, $a = 1\,a_0$ und $V_0 = 0.6\,Ry$). Das linke Bild zeigt $-\Im\Big(g_{l=0}(E;r)\Big)$ bei festgehaltenem r in der komplexen Energie-Ebene; für $\Im(E) \to 0$ erkennt man die Pole bei den (reellen) Eigenenergien. Im linken Bild ist $-\Im\Big(g_{l=0}(E;r)\Big)$ für festgehaltenen Imaginärteil der Energie als Funktion von $\Re(E)$ und r dargestellt. Man erkennt deutlich die Abfolge der Eigenzustände mit wachsender Energie $\Re(E)$: 1, 2, 3, ... Extrema in der radialen Wellenfunktion.

beziehungsweise $r \to \infty$ regulären Lösungen $u_l^<(E;r)$ und $u_l^>(E;r)$ der radialen Kohn-Sham Gleichung zur (komplexen) Energie E:[1]

$$g_l(E;r,r) = -\frac{u_l^<(E;r)u_l^>(E;r)}{W(E)} \tag{2.16}$$

wobei

$$W(E) = u_l^{<\prime}(E;r)\,u_L^>(E;r) - u_l^<(E;r)\,u_l^{>\prime}(E;r)$$

die (r-unabhängige) Wronski-Determinante der Differentialgleichung ist. Wie man leicht sieht, verschwindet $W(E)$ genau dann, wenn E ein Eigenwert der Differentialgleichung ist („matching“). Für das Gelingen der Konturintegration ist es von entscheidender Bedeutung, die numerische Integration der Schrödinger-Gleichung so zu starten, daß die

[1] Der Zusammenhang der beiden Darstellungen ergibt sich aus dem Satz von Mittag-Leffler (siehe z.B. [32]).

Asymptotik der Greenschen Funktion

$$g_l(E;r,r) \stackrel{r\to\infty}{\longrightarrow} -\frac{1}{\sqrt{-E}}$$

richtig beschrieben wird.

2.3 Rechnungen

Da wir nicht an der Gesamtenergie $E(N)$ selbst, sondern an dem viel kleineren oszillierenden Anteil $\tilde{E}(N)$ interessiert sind, müssen die Jellium-Rechnungen eine beträchtliche Genauigkeit aufweisen (vgl. Abbildung 2.4). Dazu müssen vor allem Fehler bei der Bestimmung des Coulomb-Potentials vermieden werden. Wir behandeln daher die Jellium- und die Elektronenladung gemeinsam und integrieren die radiale Poisson-Gleichung mit Newton-Cotes Formeln [33], die wir speziell auf die Unstetigkeit der Ladungsdichte am Jellium-Rand zugeschnitten haben.

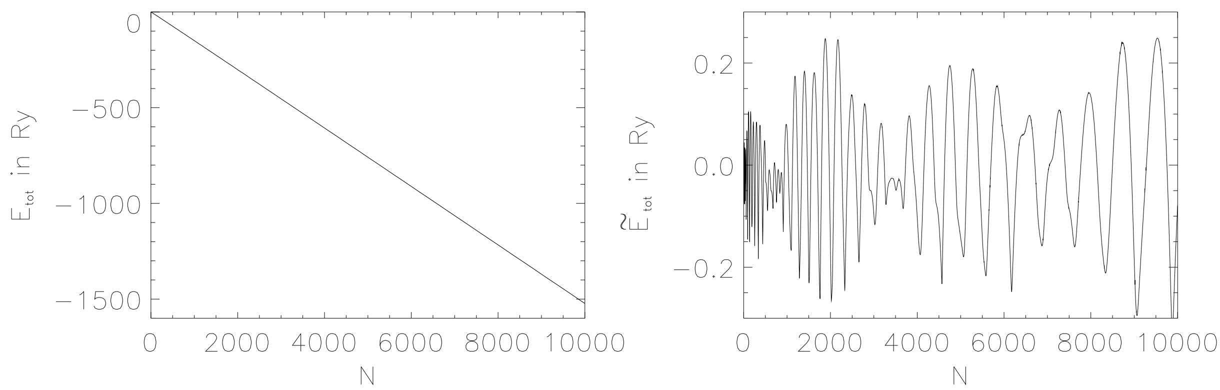


Abbildung 2.4: Größenvergleich der Gesamtenergie $E(N)$ mit ihrem oszillierenden Anteil $\tilde{E}(N)$. Man beachte den Unterschied der Energieskalen um bis zu vier Größenordnungen.

Bei der Iteration (2.8) treten charakteristische Probleme auf. Zum einen kommt es bei Systemen mit eng beieinanderliegenden Energieniveaus — also insbesondere bei großen Clustern — häufig zu Umordnungen der Niveaufolge von einer Iteration zur nächsten. Füllt man nun die Niveaus gemäß dem Aufbauprinzip mit Elektronen, so kann eine solche Umordnung im Verlauf der Iterationen zu Oszillationen in den Besetzungszahlen der betroffenen Energieniveaus führen. In unseren Rechnungen wird diese Komplikation durch fraktionale Besetzungen gemäß einer Fermi-Dirac Verteilung umgangen.

Ein weiteres Problem stellt das Auftreten radialer Ladungsfluktuationen im Verlauf der Iteration dar. Dabei handelt es sich um einen Effekt, der einer physikalischen Monopol-Mode entspricht: Ist das anfängliche Kohn-Sham-Potential im Cluster-Inneren zu niedrig, so wird sich die Elektronendichte dort im nächsten Iterationsschritt erhöhen. Dadurch steigt V_{KS} an, sodaß in der folgenden Iteration die Elektronendichte wieder sinkt. Damit ist das Potential im Cluster-Inneren aber wieder zu niedrig. Um diese Oszillationen zu unterdrücken, iterieren wir nicht gemäß (2.8), sondern bestimmen das neue Kohn-Sham-Potential durch Mischen des neu berechneten Potentials mit Potentialen aus früheren Iterationen [34].

Abbildung 2.5 zeigt das typische Resultat einer Jellium-Rechnung. Man erkennt wie die Elektronendichte aufgrund des Fermi-Dirac Drucks über den Jellium-Rand hinausreicht („spill-out“). So bildet sich an der Oberfläche eine Dipolschicht, die im Cluster-Inneren zu einem negativen Coulomb Potential führt, welches dem spill-out entgegenwirkt. Für Metalle mit nicht zu kleinem Wigner-Seitz-Radius sieht man ausgeprägte Friedel-Oszillationen in der Elektronendichte. Ihr Auftreten läßt sich als Interferenzeffekt der Einteilchen-Wellenfunktionen verstehen, der dann auftritt, wenn die Phasen der Wellenfunktionen an einem Punkt (hier an der steilen Potentialflanke der Cluster-Oberfläche) korreliert sind. Die Oszillationen von $n(r)$ im Cluster-Ursprung hängen von der Besetzung der Energieniveaus mit $l = 0$ ab. Das selbstkonsistente Potential spiegelt die Oszillationen in der Elektronendichte in stark abgeschwächter Form wider.

2.4 Gradientenkorrekturen

Üblicherweise bestimmt man die Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}[n]$ in der Lokalen-Dichte-Näherung (LDA), welche für den Grenzfall einer homogenen Elektronendichte exakt ist. Für nichthomogene Dichten sollte sich die Näherung durch Berücksichtigung von Dichtegradienten verbessern lassen. Eine naive Gradienten-Entwicklung liefert jedoch unbrauchbare Resultate, da sie exakte Relationen (Summenregeln) verletzt, die für E_{xc} gelten, und welche die LDA erfüllt. In letzter Zeit wurden jedoch verallgemeinerte Gradienten-Entwicklungen (GGAs) konstruiert, die die Summenregeln erfüllen, und im

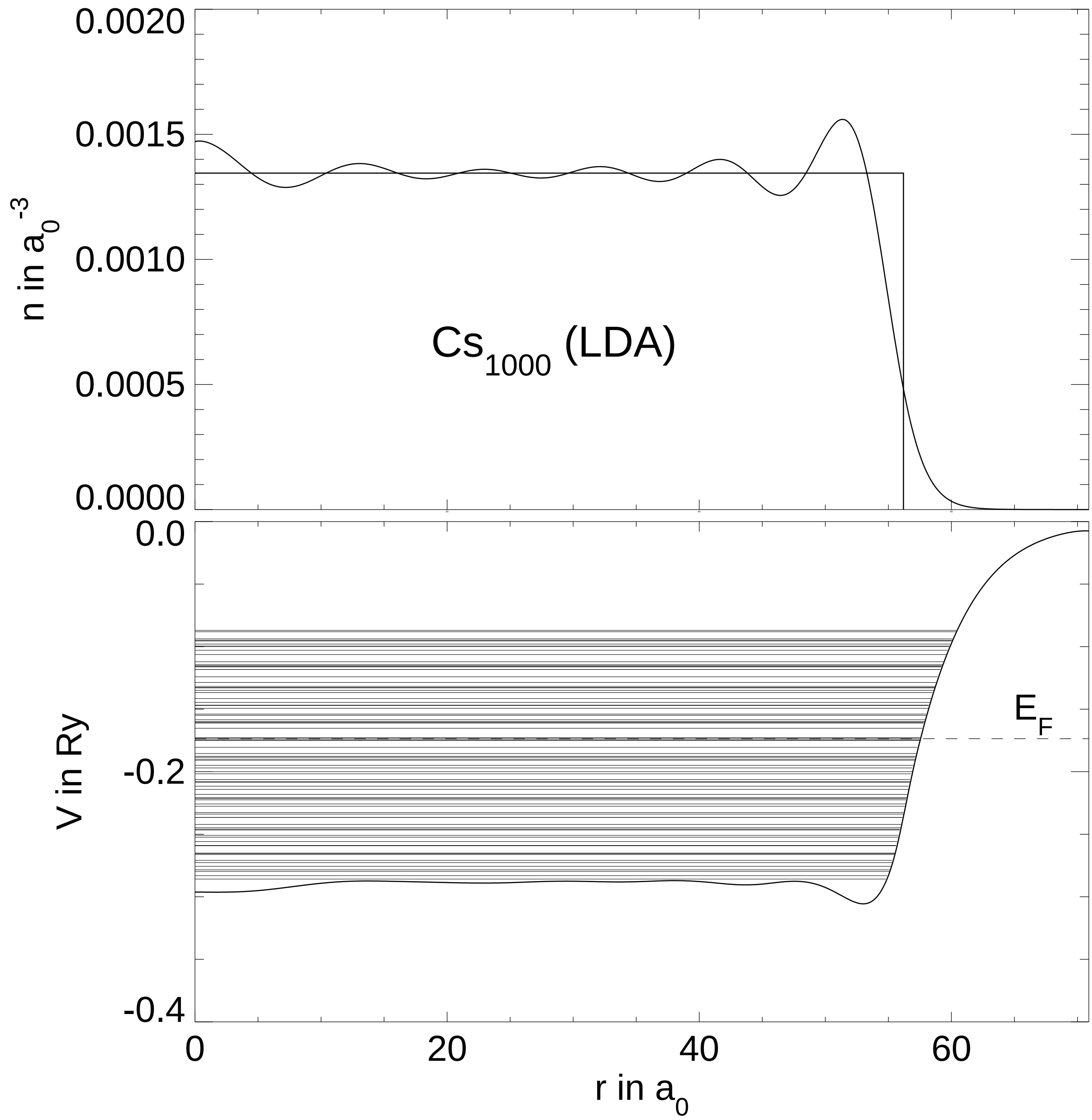


Abbildung 2.5: Cs_{1000} Jellium: Im oberen Bild ist die selbstkonsistente Elektronendichte dargestellt. Zum Vergleich ist die homogene Jellium-Dichte unterlegt. Das untere Diagramm zeigt das selbstkonsistente Potential. Die eingezeichneten Linien geben die Kohn-Sham-Energieniveaus sowie die Fermi-Energie wieder.

allgemeinen bessere Resultate als die LDA liefern sollen.

Da die Elektronendichte in unseren Jellium-Clustern an der Oberfläche stark inhomogen ist, scheint es angebracht, die vorgeschlagenen Gradiententwicklungen zu testen. Die Abbildungen 2.6 und 2.7 zeigen die selbstkonsistenten Potentiale, die mit der LDA [35]

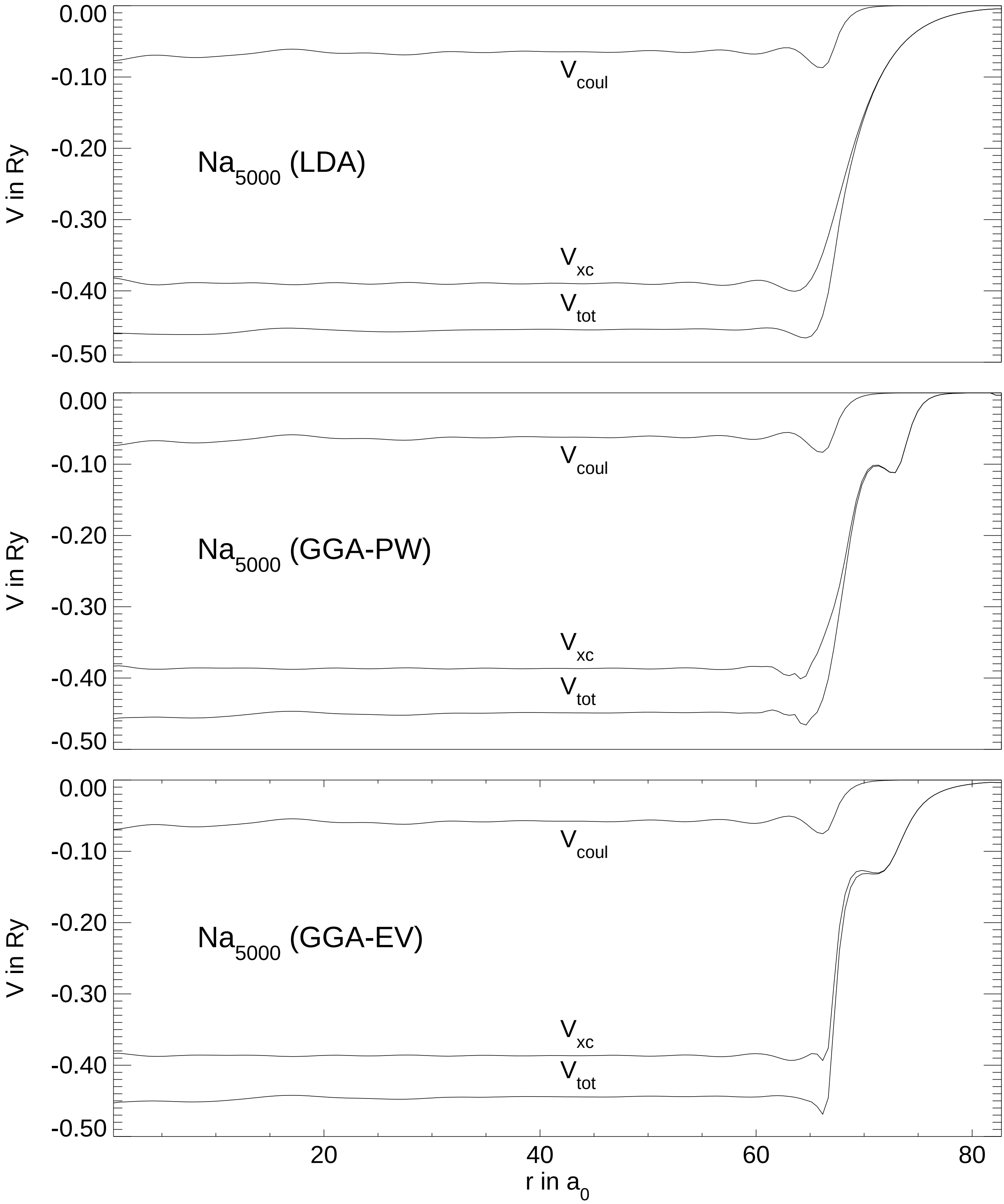


Abbildung 2.6: Selbstkonsistente Potentiale $\left(V_{tot} = V_{coul} + V_{xc}\right)$ für ein homogenes Na_{5000} Jellium. Die Rechnungen unterscheiden sich nur in der Behandlung des Austausch-Korrelations-Terms: LDA (Vosko-Wilk-Nusair [35]), GGA-PW (Perdew-Wang [36]), GGA-EV (Engel-Vosko [37]).

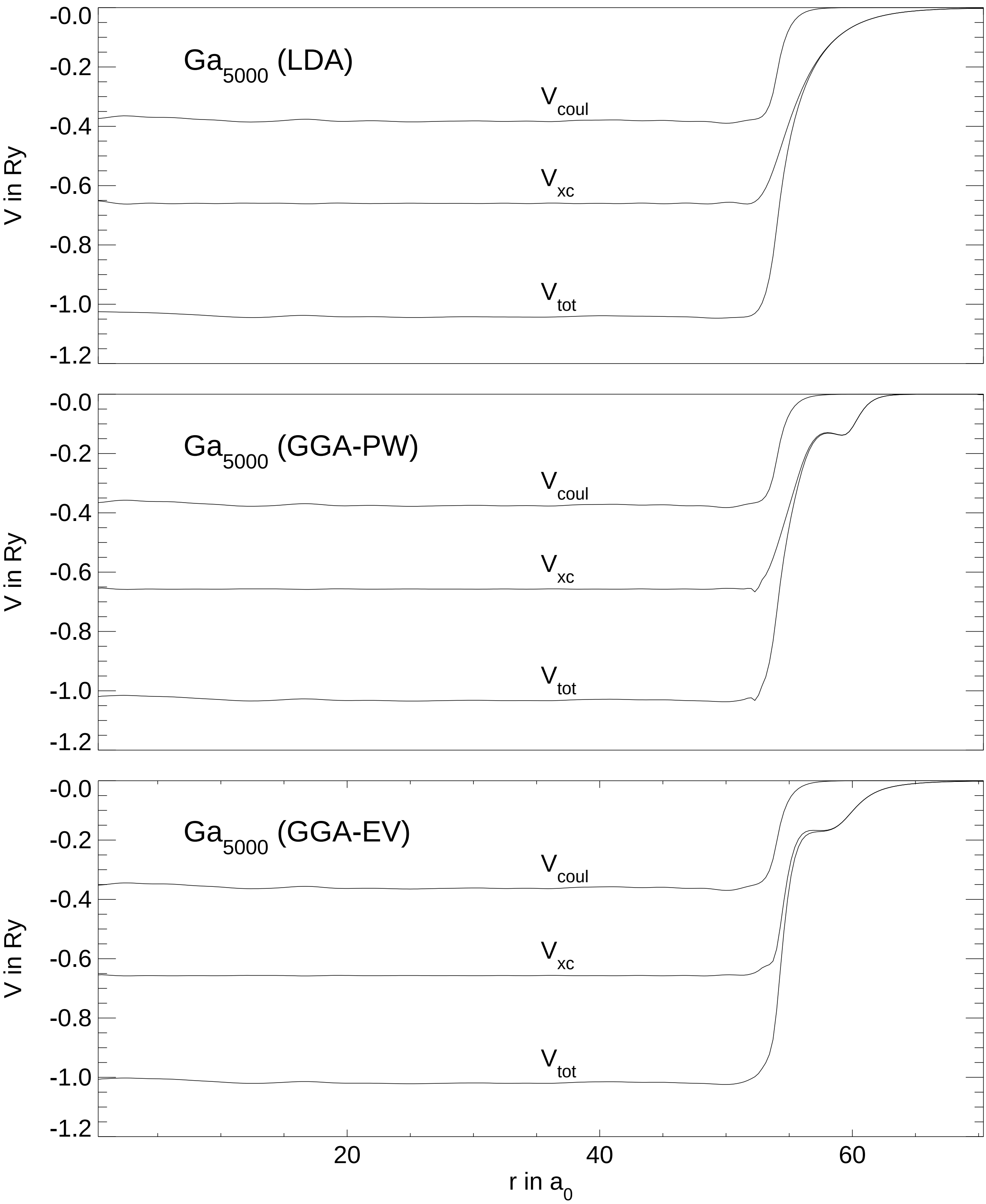


Abbildung 2.7: Selbstkonsistente Potentiale für ein homogenes Ga_{5000} Jellium (vgl. auch Abb. 2.6).

beziehungsweise zwei Varianten der GGA [36, 37] bestimmt wurden. Bei den GGA-Potentialen fällt besonders ein „Überschwinger“ an der Cluster-Oberfläche auf. Außerdem ist das Potential im Bereich der Friedel-Depression nicht glatt, Merkmale die sich auch im selbstkonsistenten Potential einer ebenen Jellium-Oberfläche finden [36]. Da diese Strukturen unphysikalisch sind (wahrscheinlich sind sie darauf zurückzuführen, daß die GGAs für typische *bulk*-Gradienten optimiert wurden), führen wir alle unsere Rechnungen in der Lokalen-Dichte Näherung durch.

Kapitel 3

Jellium Ergebnisse

Um die Stabilitätsunterschiede von Clustern zu untersuchen, bestimmen wir die Gesamtenergie $E(N)$ homogener, sphärischer Jellium-Cluster als Funktion ihrer Größe. Betrachtet werden Dichten im Bereich $r_s = 2 \ldots 6\, a_0$, als konkrete Werte wählen wir die Wigner-Seitz Radien der Metalle der ersten und dritten Hauptgruppe (Li, Na, K, Rb, Cs; Al, Ga, In, Tl) sowie Cu und Au aus der Nebengruppe IB:

	Cs	Rb	Na	K	Li	Au	Cu	Tl	In	Ga	Al
r_s $[a_0]$	5.62	5.20	4.86	3.93	3.25	3.01	2.67	2.48	2.41	2.19	2.07

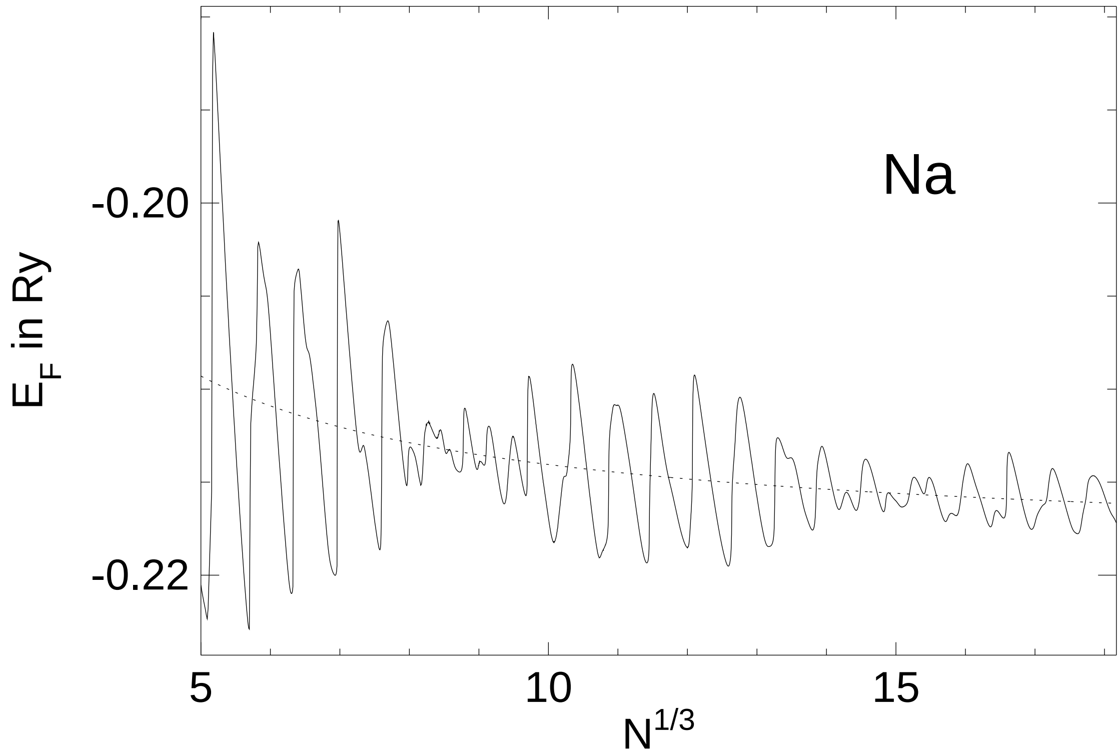
Tabelle 3.1: Wigner-Seitz-Radien für die Jellium-Rechnungen

Die Größe der untersuchten Cluster reicht jeweils von 125 bis 6000 Valenzelektronen N. Wie sich zeigt, umfaßt dieser Bereich für alle betrachteten Dichten die ersten beiden Superschalen.

Die starke Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Cluster-Größe, besonders für kleine Cluster, wird bereits an den ausgeprägten Oszillationen der Fermi-Energie $E_F(N)$ um ihren asymptotischen Verlauf

$$\bar{E}_F(N) = c_1 + c_2\, N^{-1/3} + \cdots \tag{3.1}$$

deutlich. Es ist klar, daß diese Oszillationen von der Existenz diskreter Energieniveaus herrühren. Den mittleren Verlauf kann man aus Thomas-Fermi-artigen Modellen, welche



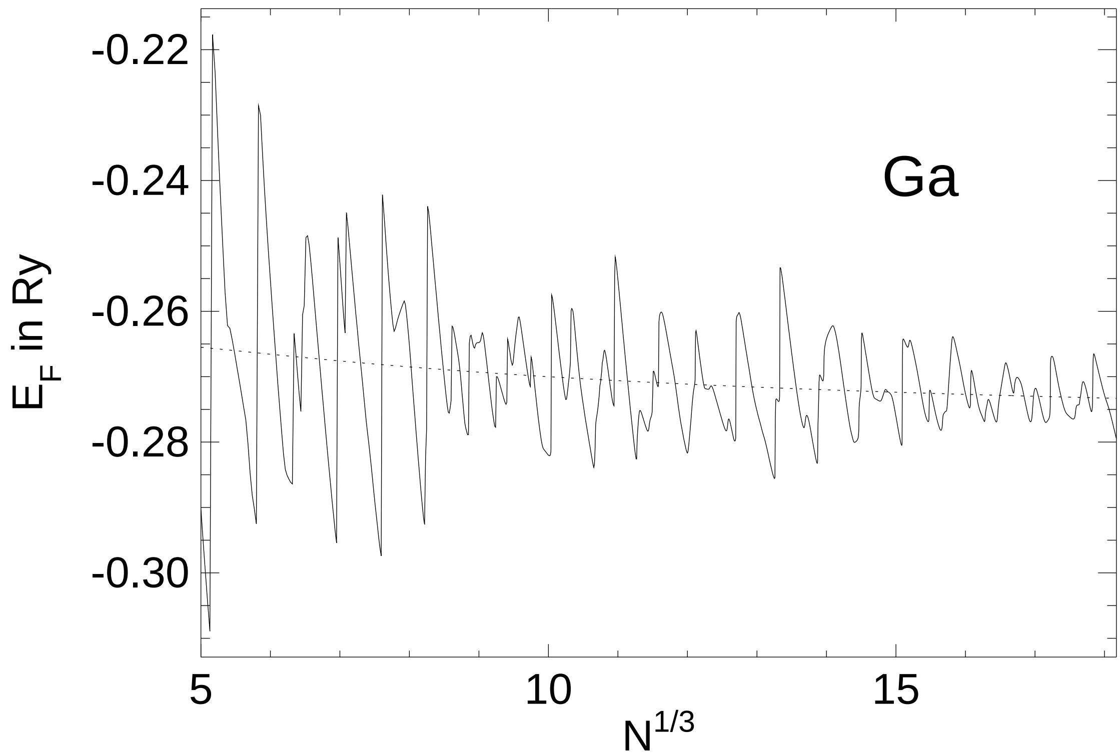


Abbildung 3.1: Fermi Energie für Jellium Cluster als Funktion ihrer Größe. Die unterlegte gestrichelte Kurve gibt den asymptotischen Verlauf von $E_F(N)$ wieder.

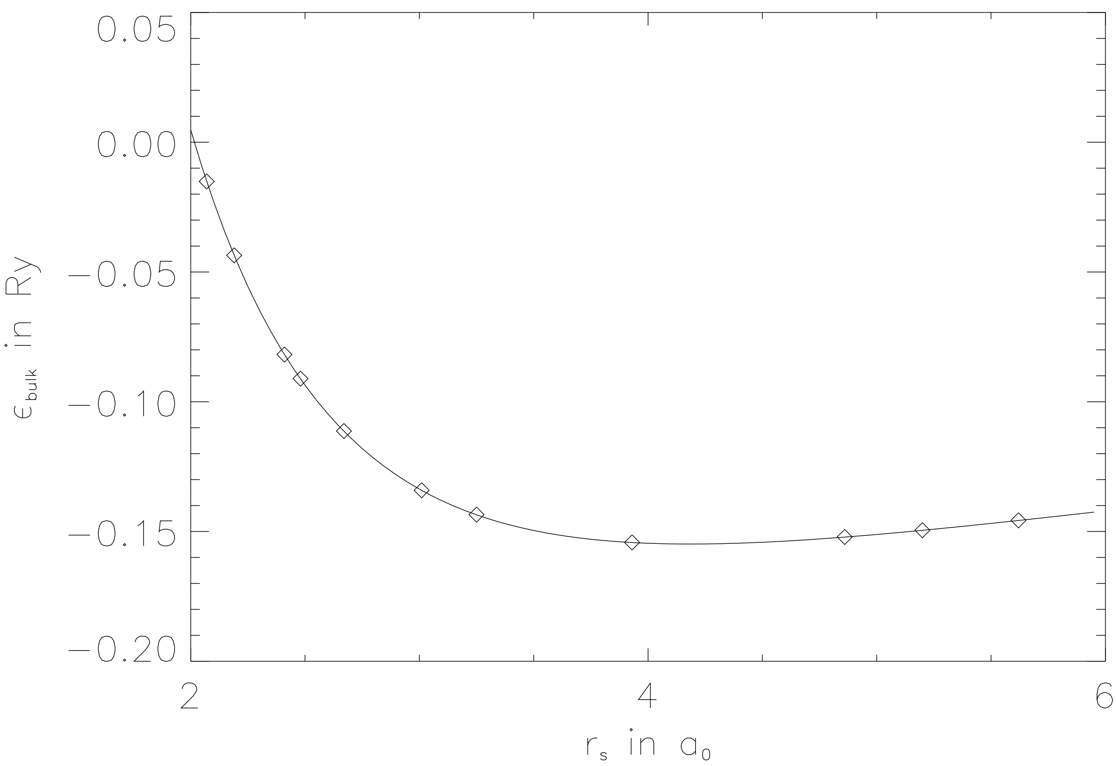


Abbildung 3.2: Bulk-Energie des neutralisierten Elektronengases (durchgezogene Linie) sowie Entwicklungskoeffizienten a_1 aus unseren Jellium Rechnungen

von der Diskretheit des Spektrums absehen, gewinnen [38].

Um die *Stabilität* der Cluster als Funktion ihrer Größe zu untersuchen, müssen wir die Gesamtenergie $E(N)$ betrachten. Auch hierfür existiert eine asymptotische Entwicklung

$$\bar{E}(N) = a_1\, N + a_2\, N^{2/3} + \cdots \tag{3.2}$$

um welche die Gesamtenergie oszilliert. Wir bestimmen $\bar{E}(N)$ durch die numerische Anpassung einer Funktion der Form (3.2) an die Jellium-Daten $E(N)$. Indem wir die Fitparameter mit physikalischen Größen in Verbindung bringen, können wir die Güte des Fits abschätzen:

1. Im Limes $N \to \infty$ dominiert der a_1-Term. Es muß sich dabei also um die bulk-Energie pro Teilchen des neutralisierten Elektronengases

   $$a_1 \stackrel{!}{=} \epsilon_{bulk} = \frac{3}{5} k_F^2 + \epsilon_{xc}(r_s)$$

   handeln (siehe Abb. 3.2). Wie in den Jellium-Rechnungen selbst verwenden wir für ϵ_{xc} die von Vosko, Wilk und Nusair angegebene Parametrisierung [35].

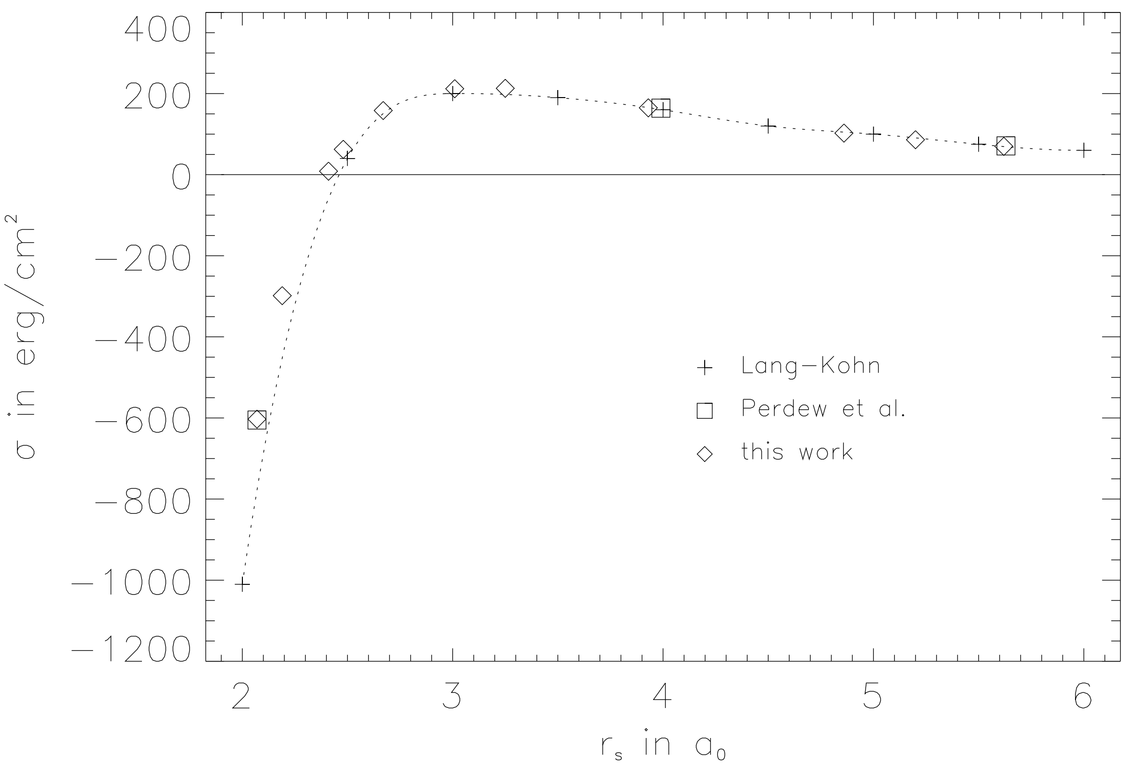


Abbildung 3.3: Oberflächenenergie für Jellium-Oberflächen.

2. Der Term der Ordnung $N^{2/3}$ gibt an, wie die Gesamtenergie von der Größe der Oberfläche (im Fall der Jellium-Kugel: $A = 4\pi r_s^2 N^{2/3}$) abhängt. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen a_2 und der Oberflächenenergie σ:

$$\sigma = \frac{a_2}{4\pi r_s^2}$$

In Abb. 3.3 vergleichen wir die Oberflächenenergien, die sich aus unserem Fit ergeben, mit denjenigen, welche Lang und Kohn [22] beziehungsweise Perdew et al. [36] angeben. Der Vergleich mit [22] ist nicht völlig gerechtfertigt, da dort ein anderes Austausch-Korrelations Funktional $E_{xc}[n]$ verwendet wurde.

Wie sich zeigt, liefert unser least-square Fit also die erwarteten Entwicklungskoeffizienten für $\bar{E}(N)$. Im weiteren betrachten wir nun gerade die Abweichungen der Gesamtenergie $E(N)$ von diesem mittleren Verlauf:

$$\tilde{E}(N) = E(N) - \bar{E}(N) \tag{3.3}$$

Die oszillierenden Anteile der Gesamtenergie, die sich so aus unseren Jellium-Rechnungen ergeben, sind in den Abb. 3.4 wiedergegeben. Wir interessieren uns insbesondere für die *Minima* in $\tilde{E}(N)$, welche besonders stabilen Clustern entsprechen. Die zugehörigen magischen Zahlen N sind in den Plots angegeben und zusätzlich in Tabelle 3.2 aufgeführt. Unsere Ergebnisse stimmen mit den in [39, 40] publizierten Resultaten für Natrium, Lithium und Aluminium überein.

Die Quantifizierung der Superschalen ist etwas komplizierter: Um die Knoten in $\tilde{E}(N)$ zu bestimmen, müssen wir die Minima in der *Amplitude der Schalenoszillationen* finden. Dazu bestimmen wir die Einhüllende von $\tilde{E}(N)$, indem wir die schnellen Schalenoszillationen mittels eines Tiefpasses aus dem Absolutbetrag $|\tilde{E}(N^{1/3})|$ herausfiltern. Die Lage der Minima dieser Einhüllenden definieren wir als Position der Superschalen-Knoten. Die so bestimmten Werte sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Aufgrund der Filterung weisen sie eine Unschärfe $\Delta N^{1/3}$ in der Größenordnung der Schalenfrequenz auf. Wir wählen $\Delta N^{1/3} = \pm 0.2$ als typischen Fehlerbalken (vgl. Abb. 3.11).

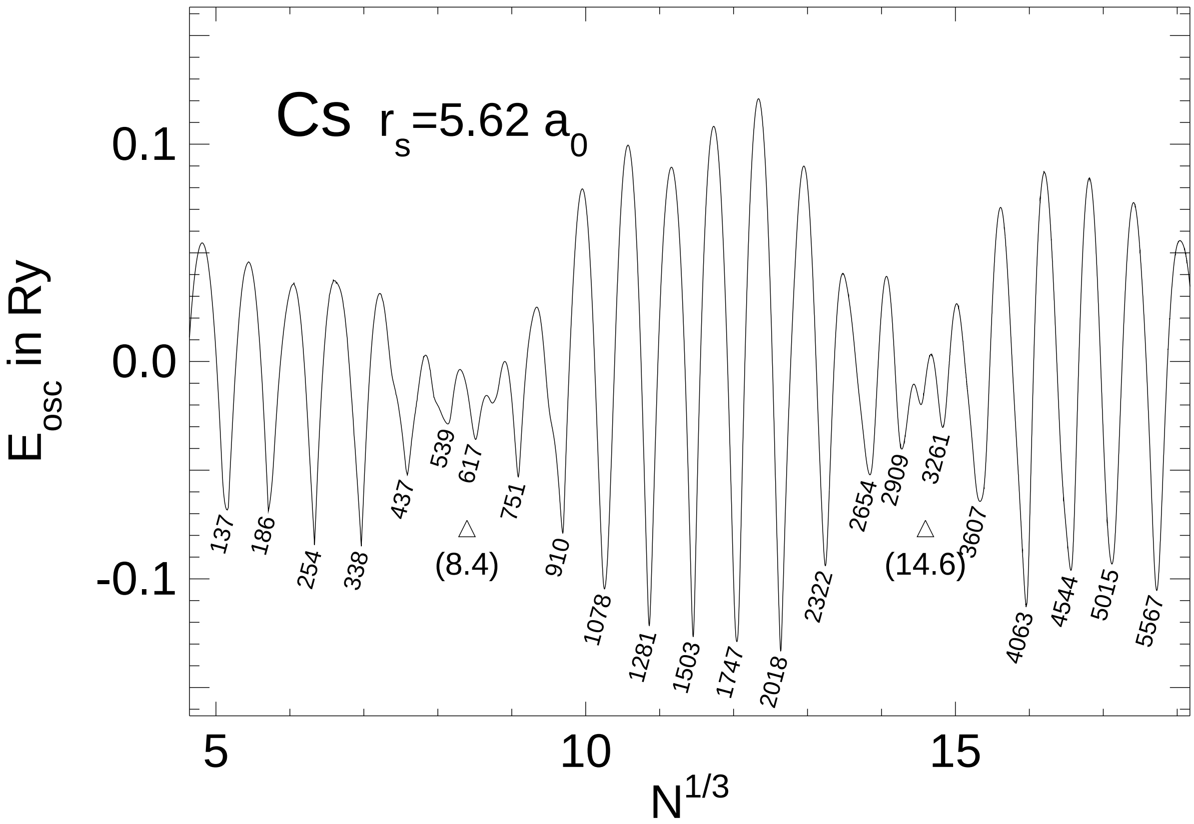
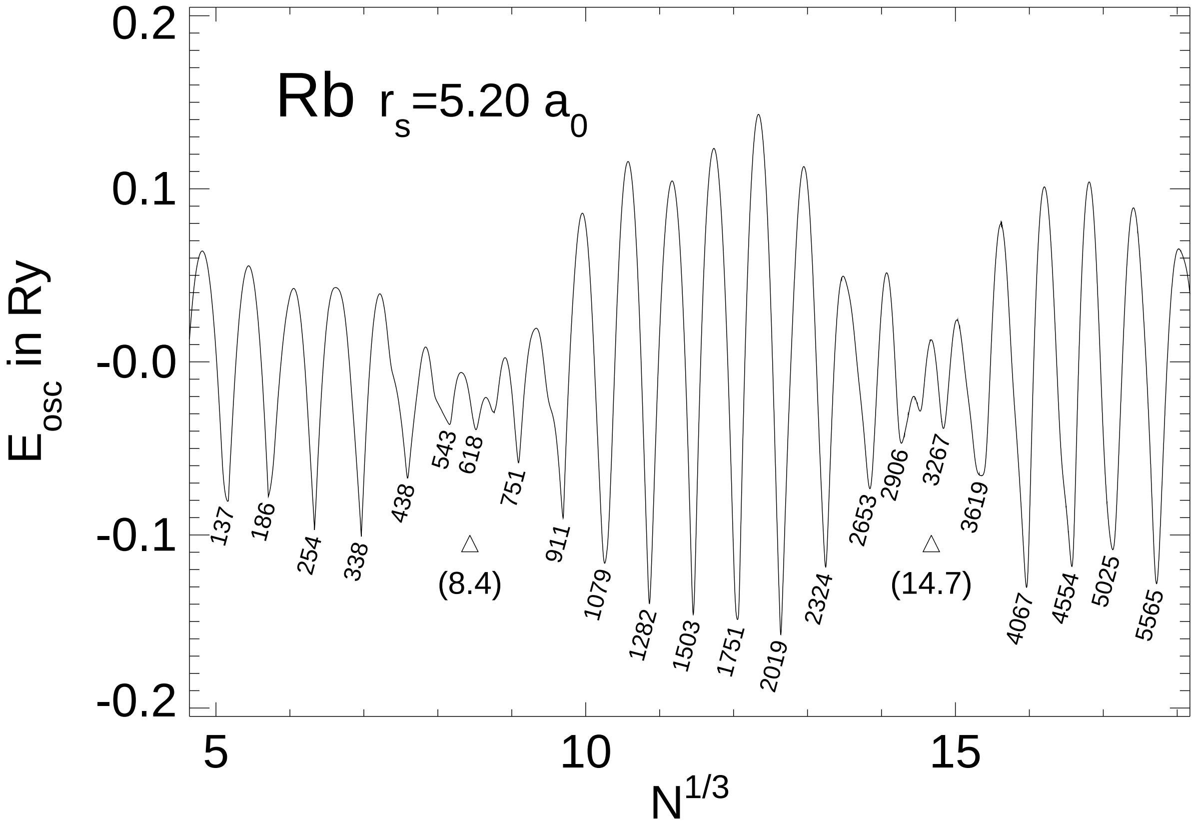
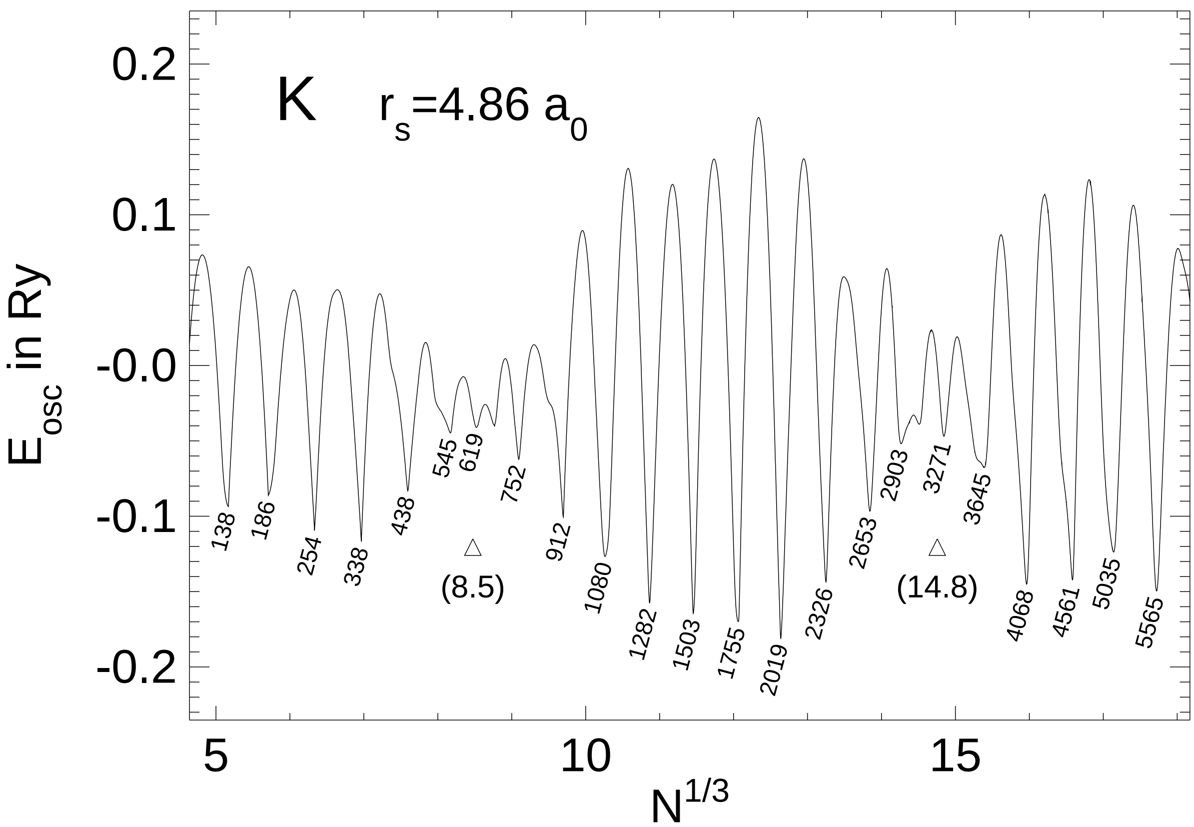
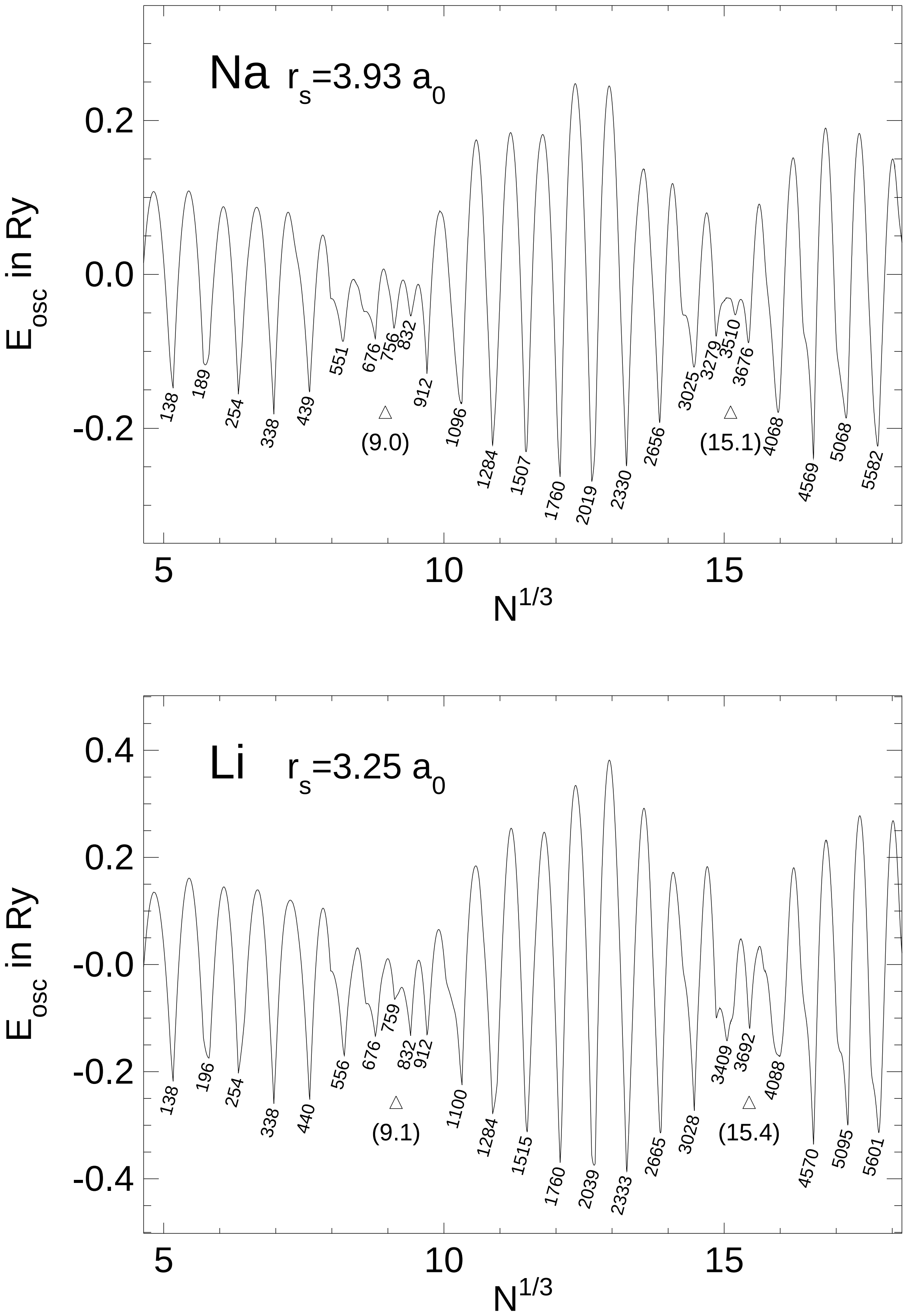
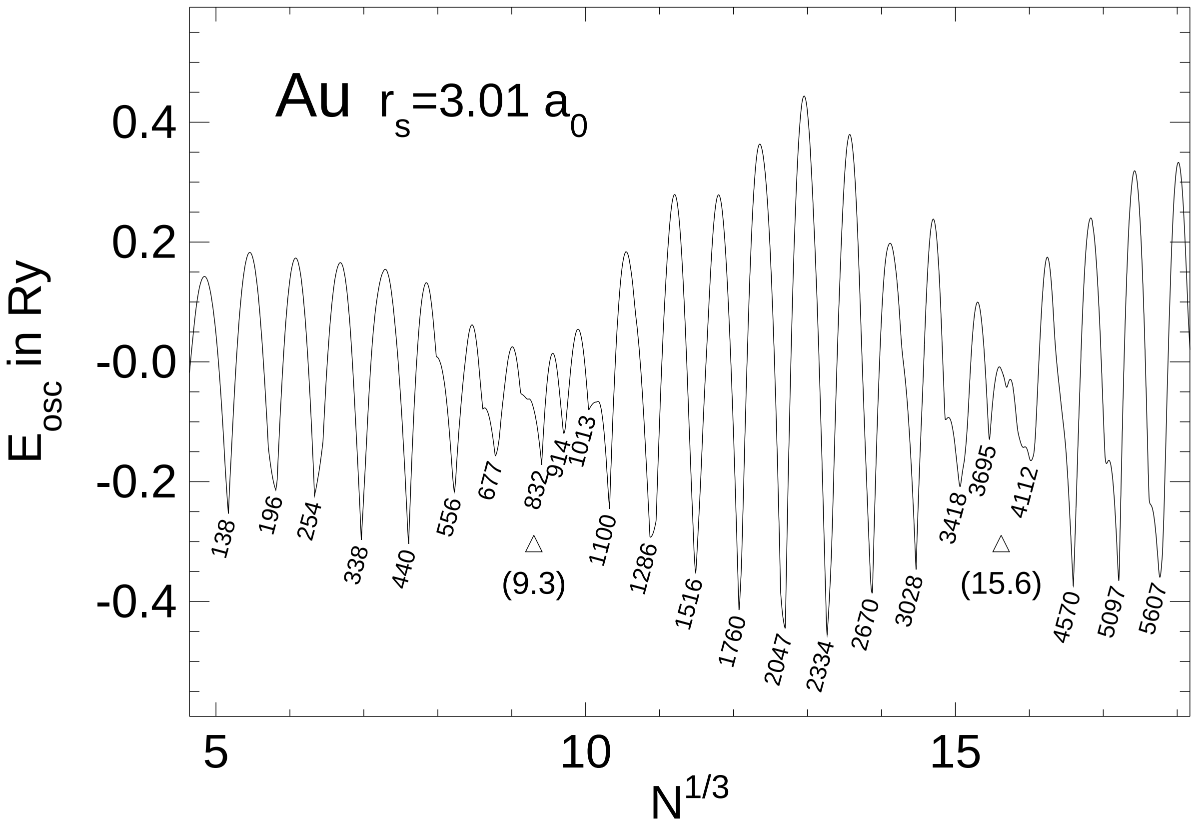


Abbildung 3.4: Oszillierender Anteil $\tilde{E}(N)$ der Gesamtenergie für Jellium Cluster. An den Minima ist die entsprechende Zahl der Valenzelektronen angegeben. Die Position der Superschalen-Knoten ist ebenfalls notiert (vgl. auch Tabellen 3.2 und 3.3).

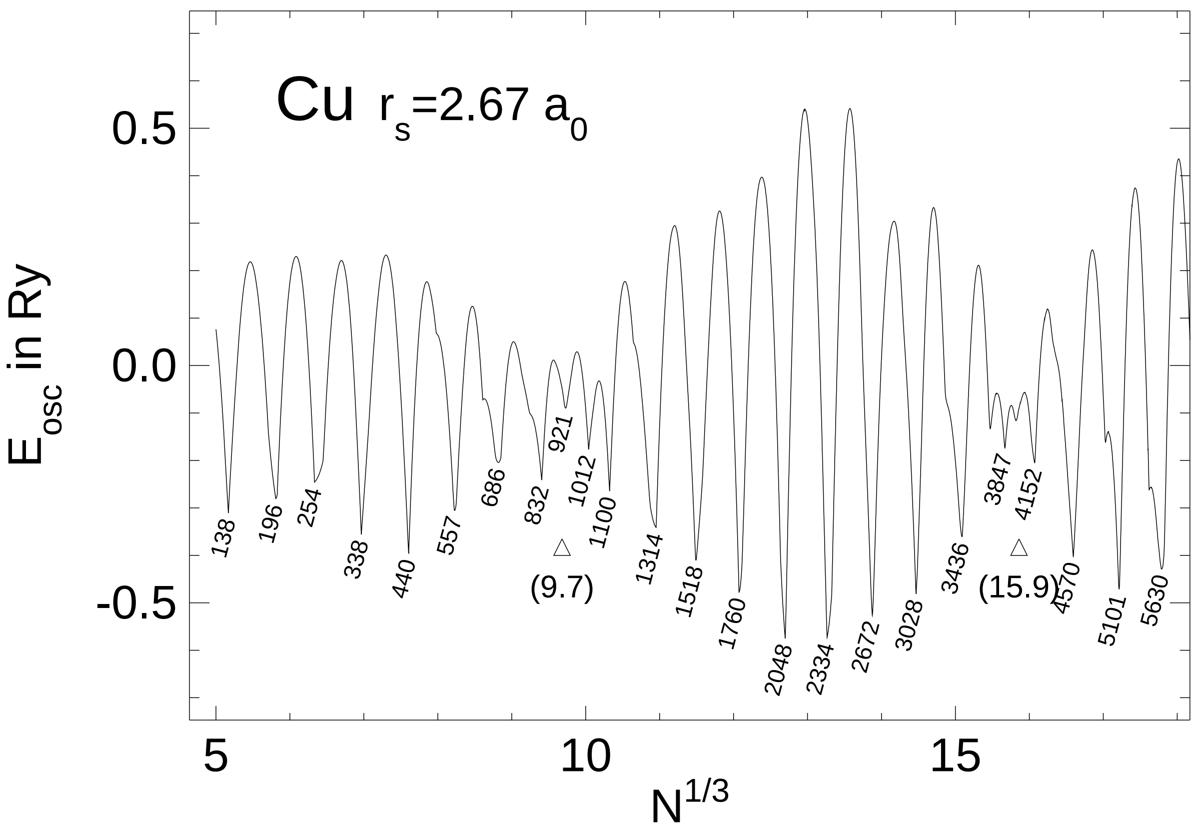

Rb r_s=5.20 a_0
E_{osc} in Ry
0.2
0.1
-0.0
-0.1
-0.2
5
10
15
$N^{1/3}$
137
186
254
338
438
543
618
751
911
1079
1282
1503
1751
2019
2324
2653
2906
3267
3619
4067
4554
5025
5565
(8.4)
(14.7)


K r_s=4.86 a_0
E_{osc} in Ry
0.2
0.1
-0.0
-0.1
-0.2
5
10
15
$N^{1/3}$
138
186
254
338
438
545
619
752
912
1080
1282
1503
1755
2019
2326
2653
2903
3271
3645
4068
4561
5035
5565
(8.5)
(14.8)

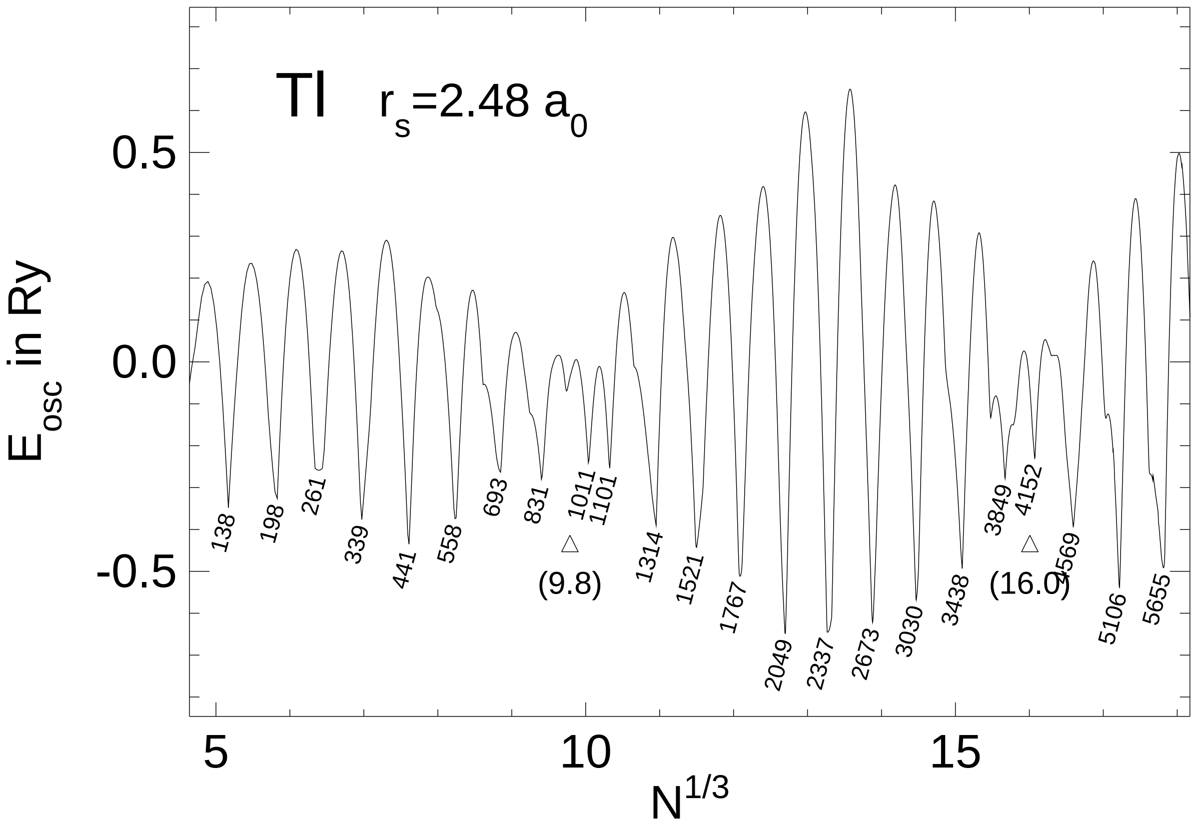

Na r_s=3.93 a_0
E_{osc} in Ry
0.2
0.0
-0.2
138
189
254
338
439
551
676
756
832
912
1096
1284
1507
1760
2019
2330
2656
3025
3279
3510
3676
4068
4569
5068
5582
(9.0)
(15.1)
5
10
15
$N^{1/3}$
Li r_s=3.25 a_0
E_{osc} in Ry
0.4
0.2
-0.0
-0.2
-0.4
138
196
254
338
440
556
676
759
832
912
1100
1284
1515
1760
2039
2333
2665
3028
3409
3692
4088
4570
5095
5601
(9.1)
(15.4)
5
10
15
$N^{1/3}$



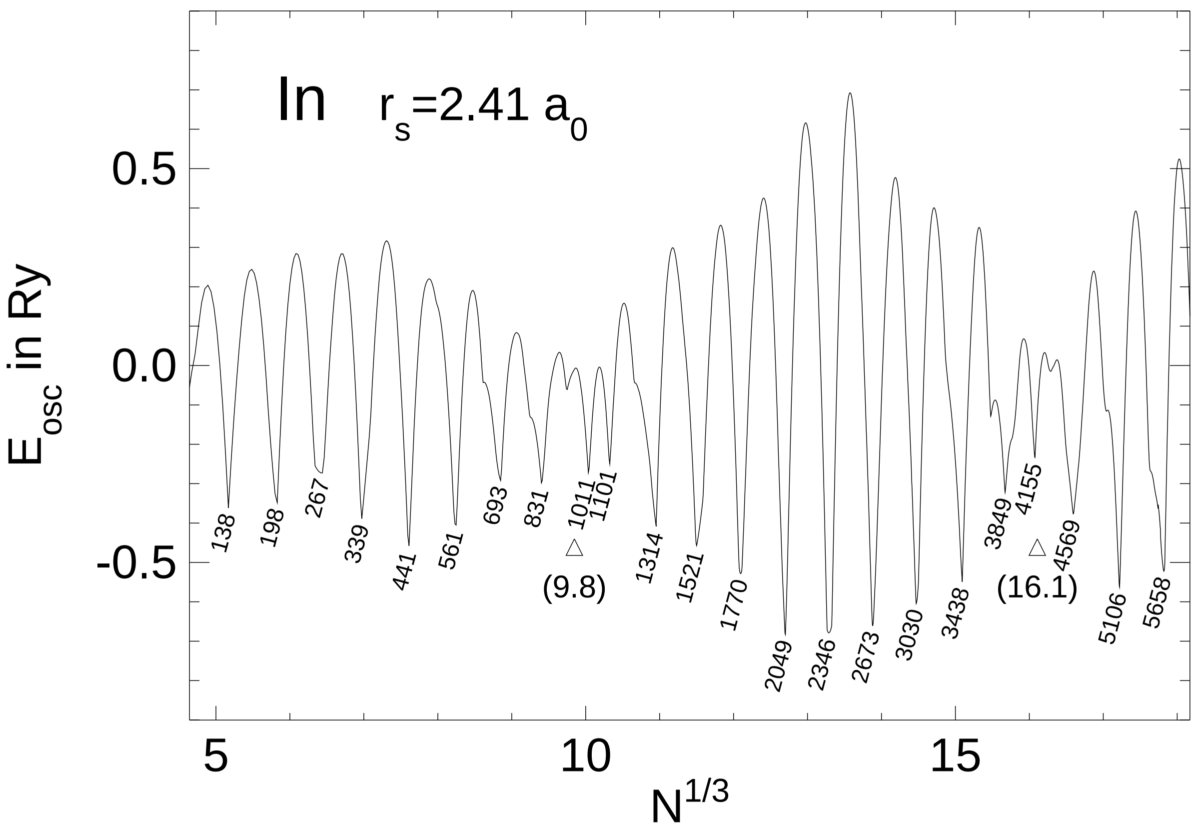
Au r_s=3.01 a_0
E_{osc} in Ry
0.4
0.2
-0.0
-0.2
-0.4
138
196
254
338
440
556
677
832
914
1013
(9.3)
1100
1286
1516
1760
2047
2334
2670
3028
3418
3695
4112
(15.6)
4570
5097
5607
5
10
15
$N^{1/3}$



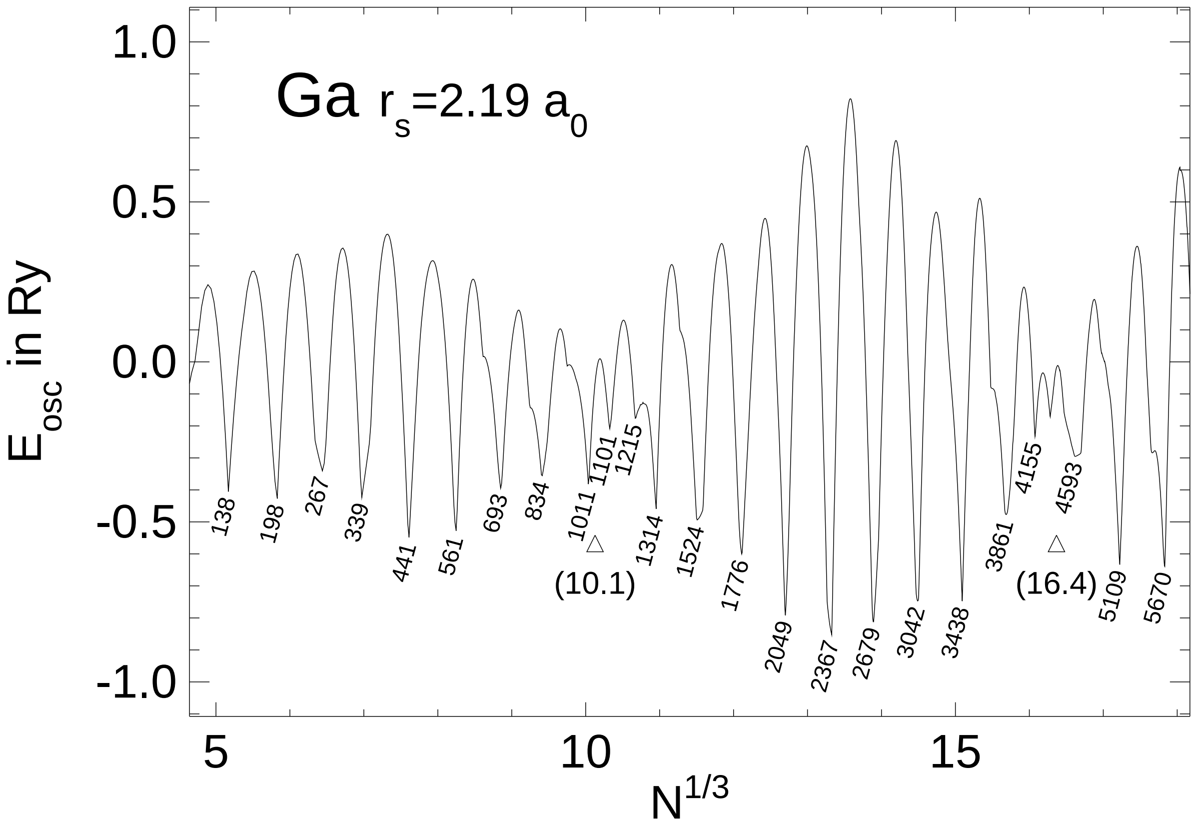
Cu r_s=2.67 a_0
E_{osc} in Ry
0.5
0.0
-0.5
138
196
254
338
440
557
686
832
921
1012
1100
(9.7)
1314
1518
1760
2048
2334
2672
3028
3436
3847
4152
(15.9)
4570
5101
5630
5
10
15
$N^{1/3}$

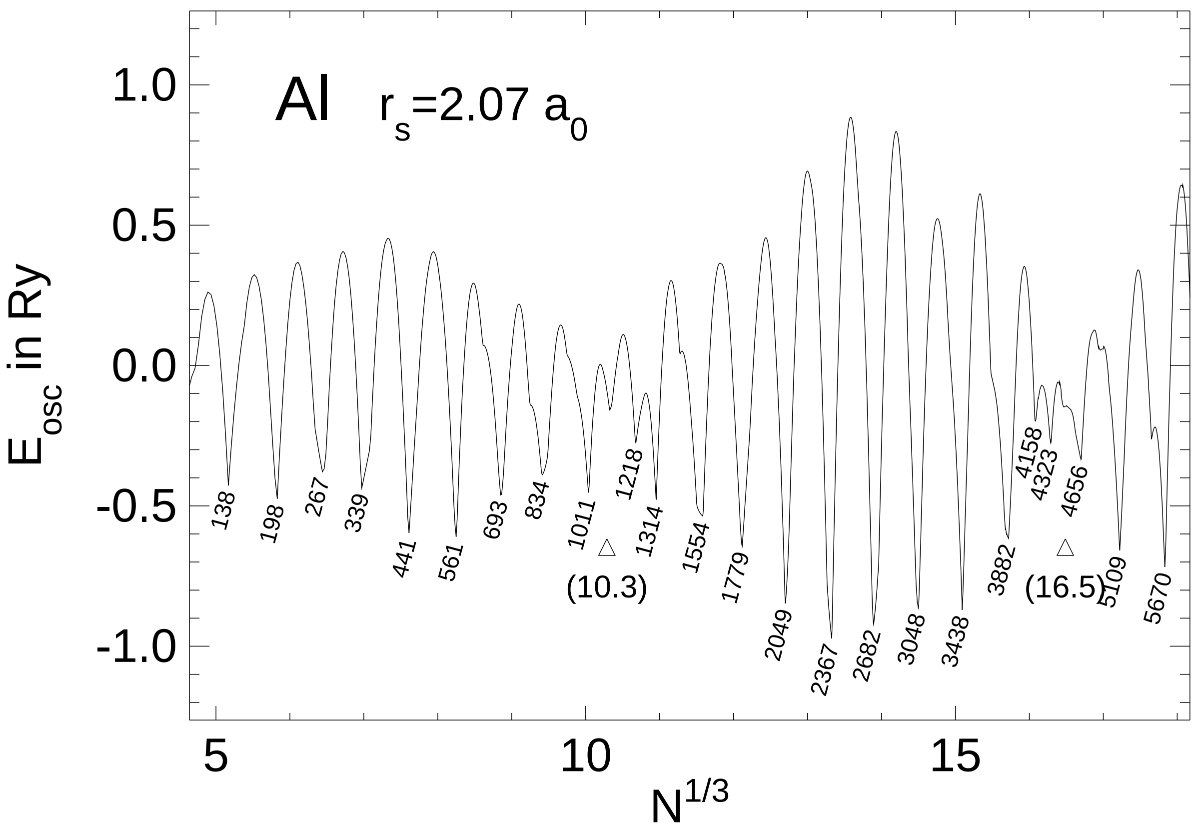


Tl
r_s=2.48 a_0
E_{osc} in Ry
0.5
0.0
-0.5
138
198
261
339
441
558
693
831
1011
1101
(9.8)
1314
1521
1767
2049
2337
2673
3030
3438
3849
4152
(16.0)
4569
5106
5655
5
10
15
$N^{1/3}$



In
r_s=2.41 a_0
E_{osc} in Ry
0.5
0.0
-0.5
138
198
267
339
441
561
693
831
1011
1101
(9.8)
1314
1521
1770
2049
2346
2673
3030
3438
3849
4155
(16.1)
4569
5106
5658
5
10
15
$N^{1/3}$


Ga r_s=2.19 a_0
E_{osc} in Ry
$N^{1/3}$
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
5
10
15
138
198
267
339
441
561
693
834
1011
1101
1215
1314
1524
1776
2049
2367
2679
3042
3438
3861
4155
4593
5109
5670
(10.1)
(16.4)


Al r_s=2.07 a_0
E_{osc} in Ry
$N^{1/3}$
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
5
10
15
138
198
267
339
441
561
693
834
1011
1218
1314
1554
1779
2049
2367
2682
3048
3438
3882
4158
4323
4656
5109
5670
(10.3)
(16.5)

Cs	Rb	K	Na	Li	Au	Cu	Tl	In	Ga	Al
137	137	138	138	138	138	138	138	138	138	138
186	186	186	189	196	196	196	198	198	198	198
254	254	254	254	254	254	254	261	267	267	267
338	338	338	338	338	338	338	339	339	339	339
437	438	438	439	440	440	440	441	441	441	441
539	543	545	551	556	556	557	558	561	561	561
617	618	619	634	640	638	638	639	639	639	
668	673	674	676	676	677	686	693	693	693	693
751	751	752	756	759	783					
			832	832	832	832	831	831	834	834
910	911	912	912	912	914	921	924	927	927	
					1013	1012	1011	1011	1011	1011
1078	1079	1080	1096	1100	1100	1100	1101	1101	1101	1101
									1215	1218
1281	1282	1282	1284	1284	1286	1314	1314	1314	1314	1314
1503	1503	1503	1507	1515	1516	1518	1521	1521	1524	1554
1747	1751	1755	1760	1760	1760	1760	1767	1770	1776	1779
2018	2019	2019	2019	2039	2047	2048	2049	2049	2049	2049
2322	2324	2326	2330	2333	2334	2334	2337	2346	2367	2367
2654	2653	2653	2656	2665	2670	2672	2673	2673	2679	2682
2909	2906	2903	2913							
3070	3063	3056	3025	3028	3028	3028	3030	3030	3042	3048
3261	3267	3271	3279	3283	3288					
				3409	3418	3436	3438	3438	3438	3438
			3510							
3607	3619	3645	3676	3692	3695		3708	3708		
					3865	3847	3849	3849	3861	3882
4063	4067	4068	4068	4088	4112	4152	4152	4155	4155	4158
							4332	4320	4317	4323
4544	4554	4561	4569	4570	4570	4570	4569	4569	4593	4656
5015	5025	5035	5068	5095	5097	5101	5106	5106	5109	5109
						5471			5511	5502
5567	5565	5565	5582	5601	5607	5630	5655	5658	5670	5670

Tabelle 3.2: Position der Schalen-Minima (magische Zahlen) für Jellium-Cluster. Angegeben sind nicht die Anzahl der Atome im Cluster, sondern die Zahl der Valenzelektronen.

	Cs	Rb	K	Na	Li	Au	Cu	Tl	In	Ga	Al
$N_1^{1/3}$	8.39	8.43	8.47	8.95	9.15	9.30	9.68	9.79	9.85	10.13	10.29
$N_2^{1/3}$	14.59	14.67	14.75	15.11	15.45	15.62	15.86	16.01	16.11	16.37	16.49

Tabelle 3.3: Position der Superschalen-Knoten für Jellium-Cluster. N bezeichnet die Zahl der Valenzelektronen.

3.1 Mikroskopische Betrachtung

Testen wir nun die Überlegung aus Kapitel 1, wonach der oszillierende Anteil $\tilde{E}(N)$ der Gesamtenergie auf die (Fast-)Entartung von Subschalen zurückzuführen ist. Da die Besetzungen in unseren Rechnungen gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung

$$N_{\varepsilon_{n,l}} = \frac{2(2l+1)}{1+e^{(\varepsilon_{n,l}-E_F)/kT}}$$

erfolgen, werden (fast-)entartete[1] Energieniveaus gleichzeitig besetzt. Es bietet sich daher an, die Auffüllung der $2(2l+1)$-fach entarteten Energieniveaus mit wachsender Zahl von Valenzelektronen N zu untersuchen.

Abb. 3.5 zeigt die Änderung in der Besetzungszahl N_l von Energieniveaus mit Drehimpuls l als Funktion der Cluster-Größe $N^{1/3}$. Für festes l (horizontale Linien) erkennt man an der Abfolge der kleinen „Höcker" deutlich die sukzessive Besetzung von Energieniveaus mit wachsender Knoten-Quantenzahl $n = 0, 1, 2, \ldots$ Darüber hinaus sieht man, daß sich die Höcker mit gegebenem n zu Linien anordnen. Das wird verständlich, wenn man sich daran erinnert, daß $N^{1/3}$ den Cluster-Radius R_0 mißt und daß die Fermi-Energie $p_F^2/2m$ in nullter Näherung konstant ist: Der maximale klassische Drehimpuls eines Elektrons im Cluster ist dann durch

$$L_{max}(N) = p_F\, R_0 \tag{3.4}$$

gegeben; d.h. der Maximalwert der Drehimpulsquantenzahl sollte in nullter Näherung proportional zu $N^{1/3}$ sein. Die n-Abhängigkeit der „Besetzungslinien" läßt sich mit Hilfe der Bohr-Sommerfeldschen Quantisierungsbedingung für eine sphärische Kavität vom Ra-

[1] Die relevante Energieskala, um zu beurteilen, ob zwei Energieniveaus fast entartet sind, ist dabei natürlich kT

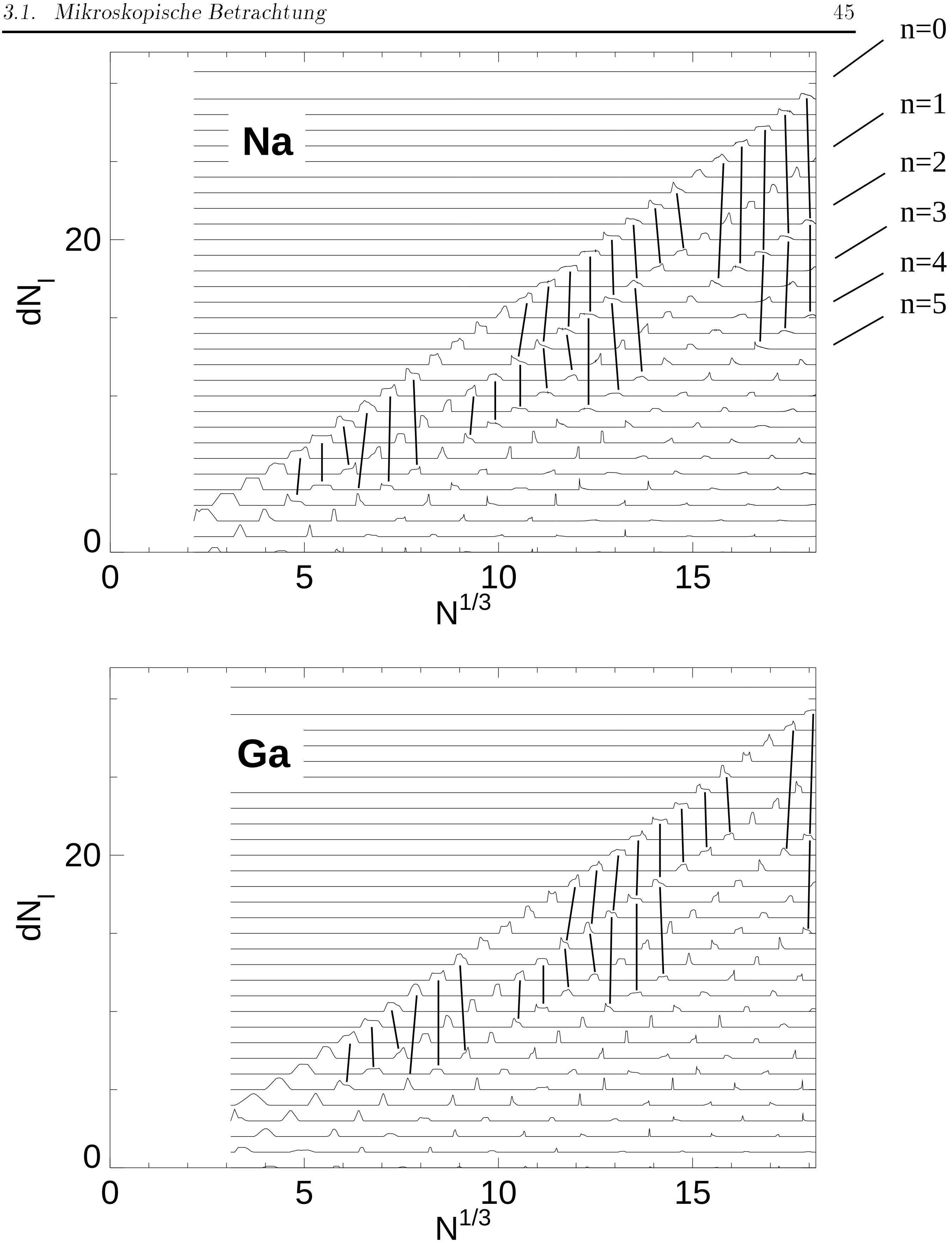


Abbildung 3.5: Besetzung der Energieniveaus mit wachsender Clustergröße. Auf jeder horizontalen Linie l sind die Änderungen in der Besetzungszahl N_l von Energieniveaus mit Drehimpuls l als Funktion der Zahl an Valenzelektronen N angegeben. Zustände, die gleichzeitig besetzt werden, sind markiert.

dius R_0 [41]

$$\left(l+\frac{1}{2}\right)\left(\sqrt{\frac{1}{\gamma^2}-1}-\arccos(\gamma)\right)=\pi\left(n+3/4\right) \qquad \text{mit } \gamma=\frac{l+1/2}{k_F R_0} \tag{3.5}$$

verstehen. Wegen (3.4) können wir die Quantisierungsbedingung um $\gamma = 1$ entwickeln. In nullter Ordnung ergibt sich dann (3.4), in erster Ordnung finden wir:

$$l+\frac{1}{2}\approx k_F R_0-\frac{\left(3\pi(n+3/4)\right)^{2/3}}{2}\,(k_F R_0)^{1/3} \tag{3.6}$$

Die Qualität der Näherung für $n \ll l$ läßt sich aus dem Vergleich des Ausdrucks (3.6) mit den quantenmechanischen Eigenwerten der sphärischen Kavität ersehen:

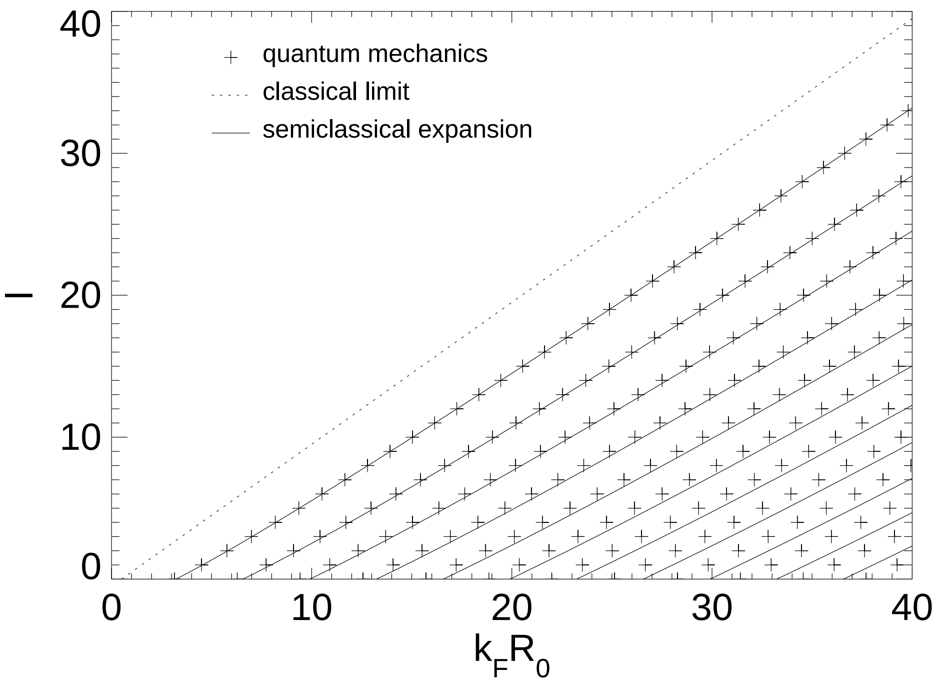


Abbildung 3.6: Vergleich der quantenmechanischen Eigenzustände mit der semiklassischen Entwicklung (3.6)

Sieht man von der Variation der Fermi-Energie mit der Cluster-Größe ab

$$k_F R_0 \approx \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} N^{1/3}$$

so kann man die Kreuze in Abb. 3.6 mit den Höckern in Abb. 3.5 identifizieren: Jeder Zustand, der an der Fermi-Energie liegt, wird auch besetzt. Man erkennt, daß die Steigung der Besetzungslinien mit wachsender Knotenzahl n sinkt, d.h. daß zum Beispiel die $n = 0$ Niveaus im Vergleich zu den $n = 1$ Zuständen schneller aufgefüllt werden. Mit wachsendem Cluster-Radius sind daher die $n = 0$ und $n = 1$ Zustände periodisch miteinander entartet. Bereiche, in denen solche Entartungen auftreten, sind in Abb. 3.5 markiert: Zunächst sind die $n = 0$ und $n = 1$ Niveaus mit $\Delta l = 3$ entartet[2]. Mit wachsender Cluster-Größe „überholen" die $n = 1$-Zustände die $n = 0$-Niveaus. Die Entartung verschwindet, um schließlich als $\Delta l = 4$-Entartung wieder aufzutauchen[3]. Dieser Prozeß setzt sich immer weiter fort und tritt auch für die anderen n auf. Wie erwartet ist die Amplitude von $\tilde{E}(N)$ genau dort minimal, wo sich gerade keine entarteten Niveaus finden; und sie wird genau dort besonders groß, wo Niveaus mit kleinem n (also großem Gewicht $2(2l+1)$) miteinander entartet sind. So führt die Entartung von $n = 0, 1$-Niveaus mit $\Delta l = 3$, gefolgt von $n = 0, 2$ mit $\Delta l = 6$ zum ersten „Schwebungs-Bauch" von $\tilde{E}(N)$ in der Gegend von $N^{1/3} \approx 6$. Der nächste Bauch, der etwa bei $N^{1/3} \approx 13$ liegt, wird durch ein komplizierteres Entartungsmuster mit $\Delta l = 3, 4$ und 6 verursacht. Es fällt auf, daß die Entartungsmuster in 3.5 praktisch unabhängig vom betrachteten Jellium sind, außer daß sie für verschiedene r_s auf der $N^{1/3}$-Skala leicht gegeneinander verschoben sind.

3.2 Skalenanalyse

Wir wollen nun die Abhängigkeit der Schalen und Superschalen vom Jellium-Parameter r_s untersuchen. Ein solcher Vergleich der physikalischen Eigenschaften verschiedener gleichartiger Systeme wird im allgemeinen dann besonders übersichtlich, wenn man *reduzierte Größen* vergleicht. Dazu muß man natürlich die charakteristischen Skalen für die betrachteten Systeme identifizieren.

Offensichtlich definiert der Wigner-Seitz Radius die natürliche Längenskala für ein Jellium-Cluster. Es bietet sich daher an, die Kohn-Sham-Gleichung für das Cluster in Einheiten von r_s zu schreiben und dadurch dimensionslos zu machen:

$$-\Delta\Psi(\vec{x}) + r_s^2\Big(V(\vec{x}) - E\Big)\Psi(\vec{x}) = 0 \qquad , \ \vec{x} = \vec{r}/r_s \tag{3.7}$$

Wir lesen daraus ab, daß $1/r_s^2$ eine charakteristische Energieskala definiert. Wir können

[2] Das ist die $3n + l$-Entartung aus Kapitel 1.

[3] $4n + l$-Entartung

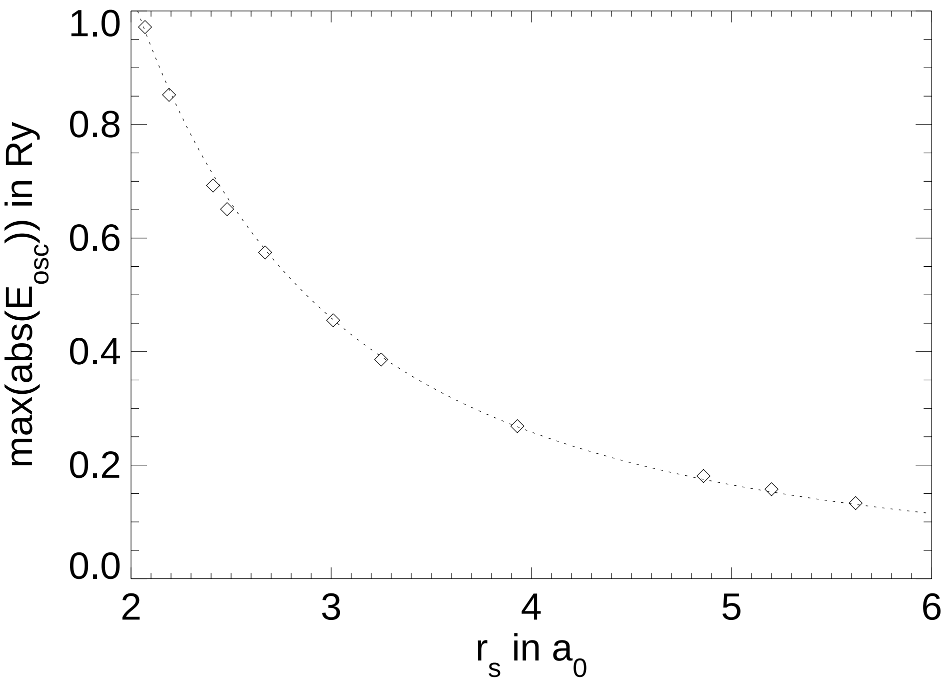


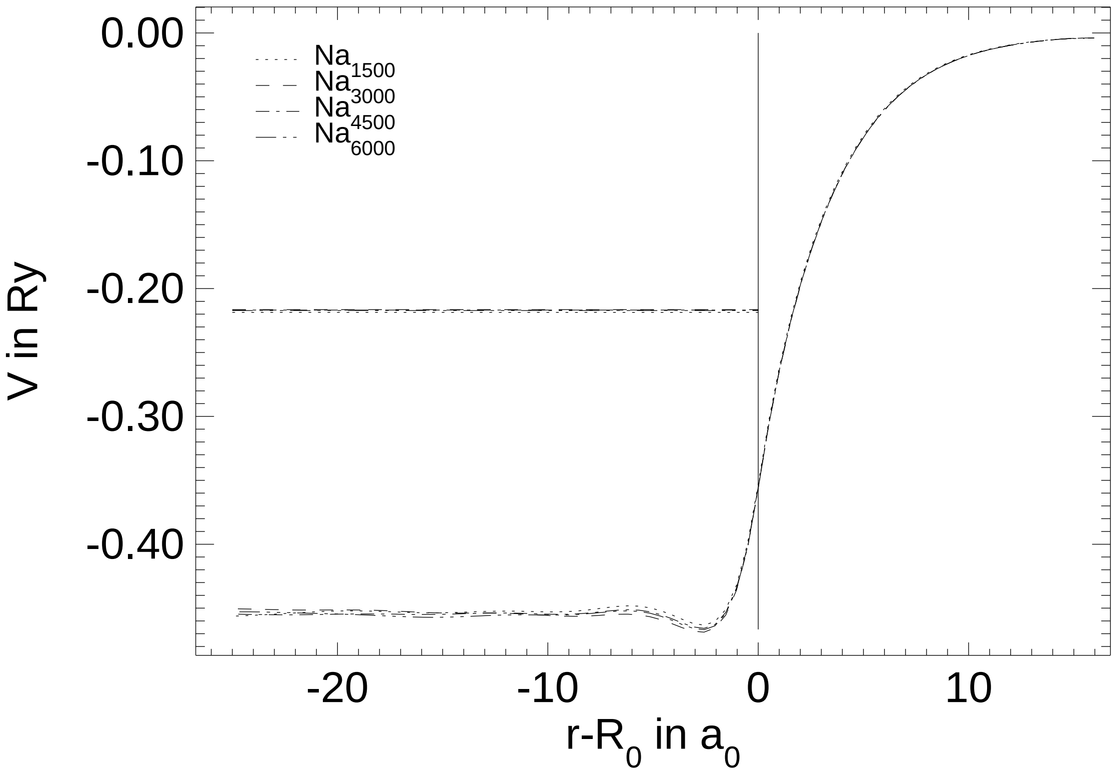
Abbildung 3.7: Skalierung der Amplitude von $\tilde{E}(N)$ mit r_s. Die Punkte geben die aus $\tilde{E}(N)$ ermittelten maximalen Amplituden wieder, die Kurve zeigt einen Fit der Form $const/r_s^2$.

daher vermuten, daß für die Amplitude des oszillierenden Teils der Gesamtenergie gilt:

$$\tilde{E}(r_s; N) \propto \frac{1}{r_s^2}$$

Um diese Vermutung zu überprüfen, bestimmen wir die maximale Amplitude für jedes $\tilde{E}(r_s; N)$ und tragen sie über r_s auf (Abb. 3.4). Wie sich zeigt, skalieren diese Energien tatsächlich wie $1/r_s$.

Wenden wir uns nun der Form der Kohn-Sham-Potentiale zu. Für gegebenen Wigner-Seitz Radius skaliert die Ausdehnung der Potentiale offensichtlich mit der Cluster-Größe $R_0 = r_s N^{1/3}$. Um die Potentialform verschieden großer Cluster miteinander zu vergleichen, bietet es sich an, die Potentiale so übereinander zu legen, daß die jeweiligen Jellium-Kanten aufeinander fallen (vgl. Abb. 3.8). Dabei erkennen wir, daß die Form der Potentiale — abgesehen von leichten Oszillationen im Cluster-Inneren — praktisch unabhängig von der Cluster-Größe ist. Wir können die Potentiale daher grob durch *zwei Längenskalen* charakterisieren: den Wigner-Seitz Radius, der bei gegebener Zahl von Valenzelektronen N die Ausdehnung des Potentials bestimmt, und die typische Breite des



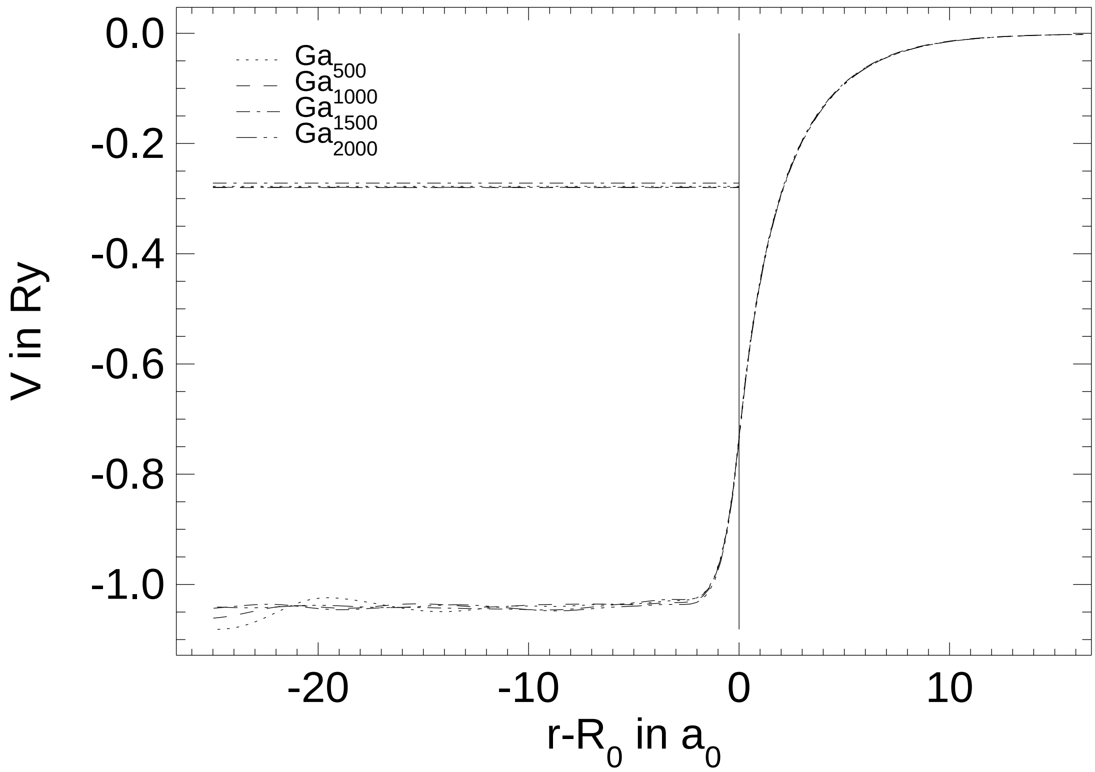


Abbildung 3.8: Vergleich der selbstkonsistenten Potentiale für Jellium-Cluster verschiedener Größe. Als Nullpunkt wurde jeweils der Jellium-Rand gewählt.

Potential-Randes a. Es ist daher anzunehmen, daß die dimensionslose Zahl a/r_s (nennen wir sie „Cluster-Konstante“) eine charakteristische Größe für ein Jellium-Cluster ist. Cluster mit vergleichbarer Cluster-Konstante sollten demnach ähnliche Eigenschaften besitzen. Es liegt also nahe, die interessierenden Größen (hier die Position der Schalen-Minima bzw. Superschalen-Knoten) über a/r_s aufzutragen.

Nun kennen wir die Ausdehnung a der Randschicht der Cluster-Potentiale jedoch nicht explizit. Ein Vergleich der Potentiale für Na ($r_s = 3.93\,a_0$) bzw. Ga ($r_s = 2.07\,a_0$) Cluster läßt jedoch schon vermuten, daß $a(r_s)$ kaum mit r_s variiert. Um die Abhängigkeit der Randdicke a von r_s abzuschätzen, betrachten wir ein einfaches Thomas-Fermi Modell einer ebenen Jellium-Oberfläche $n_I(z) = n_I\,\Theta(-z)$. Dazu minimieren wir das Oberflächenenergie-Funktional

$$\sigma[n(z)] = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Big(\epsilon(n(z))\,n(z) - \epsilon(n_I(z))\,n_I(z)\Big)\,dz}{A} \tag{3.8}$$

wobei $\epsilon(n)$ die kinetische Energie in Thomas-Fermi Näherung mit Kirzhnits-Gradienten-

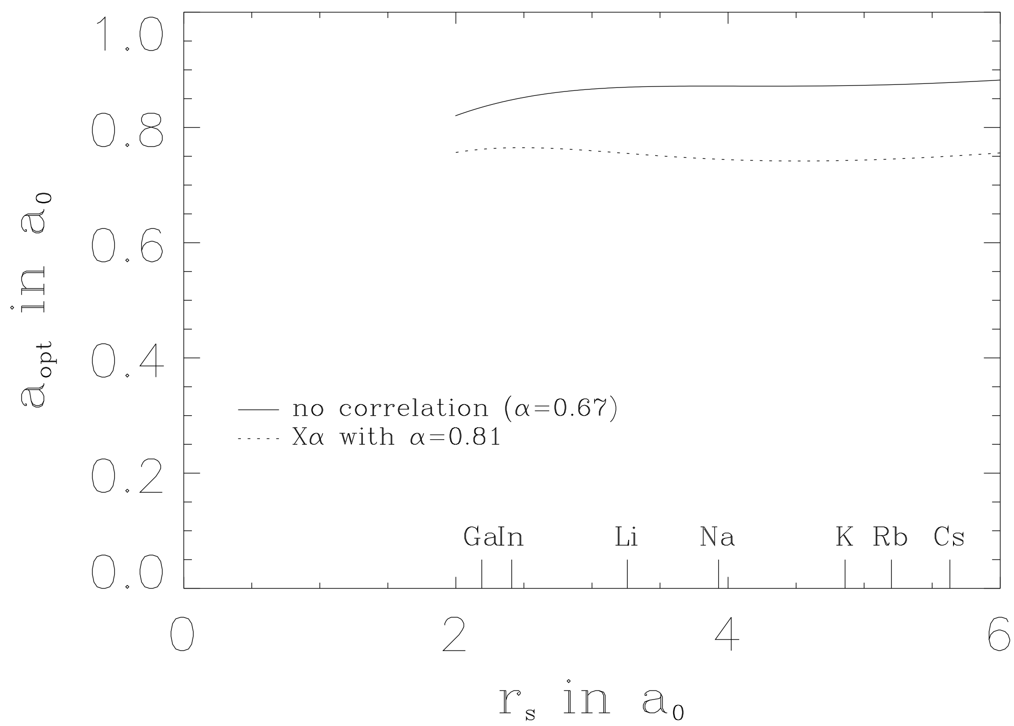


Abbildung 3.9: Oberflächen-Weite a als Funktion der Jellium-Dichte r_s. Thomas-Fermi Rechnung mit Gradientenkorrektur für eine parametrisierte Elektronendichte.

korrektur [42], die Austauschenergie (evtl. Korrelation in Slaters X_α-Näherung [43]) sowie die Coulomb Energie der Ladungen enthält.

Um die Rechnung möglichst einfach zu halten, betrachten wir nur parametrisierte Elektronendichten. Dabei lassen wir nur einen Parameter zu: die gesuchte Längenskala a der Randschicht.

$$n(z) = n_I\, f(z/a) \text{ und } n_I(z) = n_I\, \Theta(-z) \tag{3.9}$$

Dann läßt sich der Parameter a aus allen Integralen in (3.8) heraustransformieren und die Variationsgleichung wird quadratisch in a. Wählen wir für die Elektronendichte die Parametrisierung [44]

$$f(z) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2}e^{z} & , \; z < 0 \\ \frac{1}{2}e^{-z} & , \; z \geq 0 \end{cases}$$

so finden wir, *daß der Parameter a, der $\sigma[n]$ minimiert praktisch unabhängig von r_s ist,*

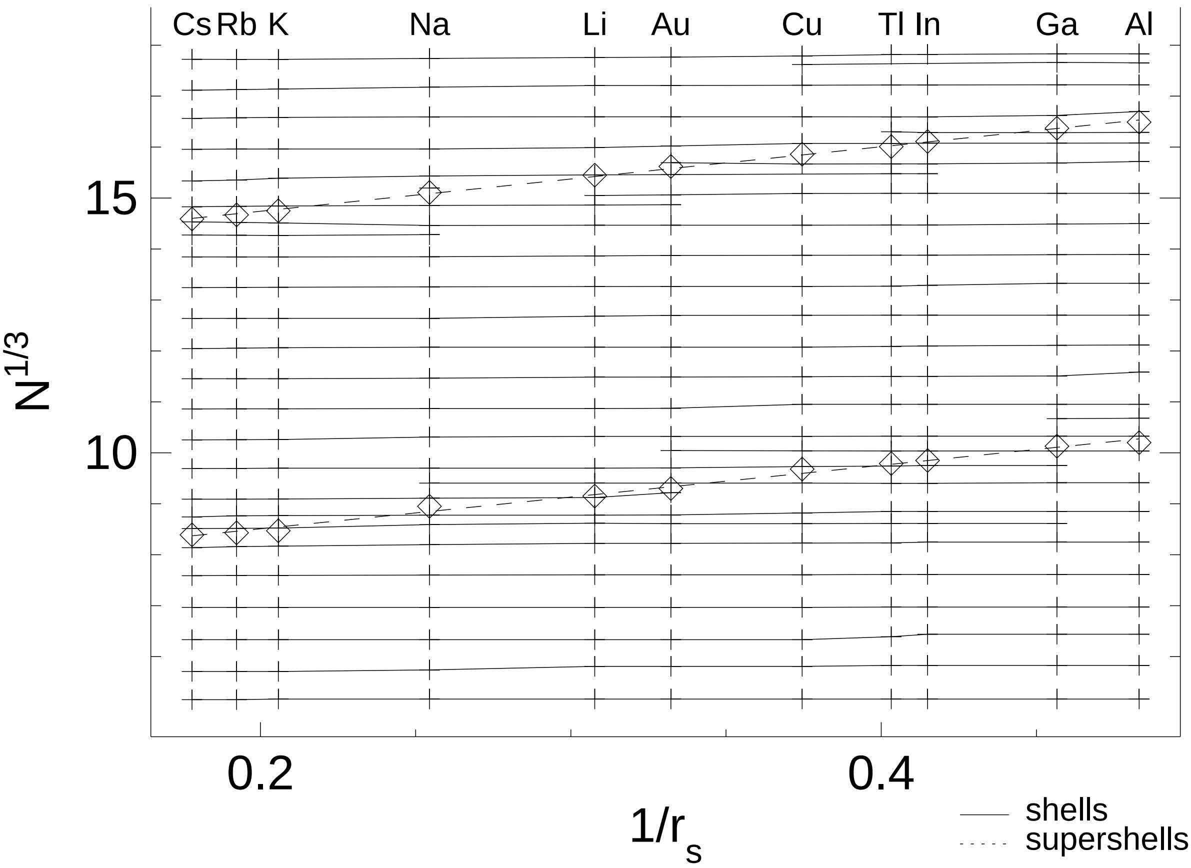


Abbildung 3.10: Position der Schalen-Minima (korrespondierende Schalen-Minima verschiedener Cluster sind mit durchgezogenen Linien verbunden) und der Superschalen-Knoten (durch gestrichelte Linien verbunden) als Funktion des Skalenparameters $1/r_s$

d.h.:

$$\boxed{\frac{a}{r_s} \quad \propto \quad \frac{1}{r_s}} \tag{3.10}$$

Daran ändert auch die Berücksichtigung der Korrelation in X_α Näherung nichts (vgl. Abb. 3.9). Andere Parametrisierungen der Elektronendichte liefern qualitativ gleiche Resultate.

Wegen (3.10) brauchen wir a also nicht explizit zu kennen, um die gewünschte Auftragung der Schalen- und Superschalen Positionen über der Cluster-Konstante a/r_s anfertigen zu können. Das Resultat unserer Analyse ist erstaunlich einfach (Abb. 3.10 und 3.11):

Die magischen Zahlen sind praktisch unabhängig vom Wigner-Seitz Radius; die Superschalen werden linear in $1/r_s$ verschoben.

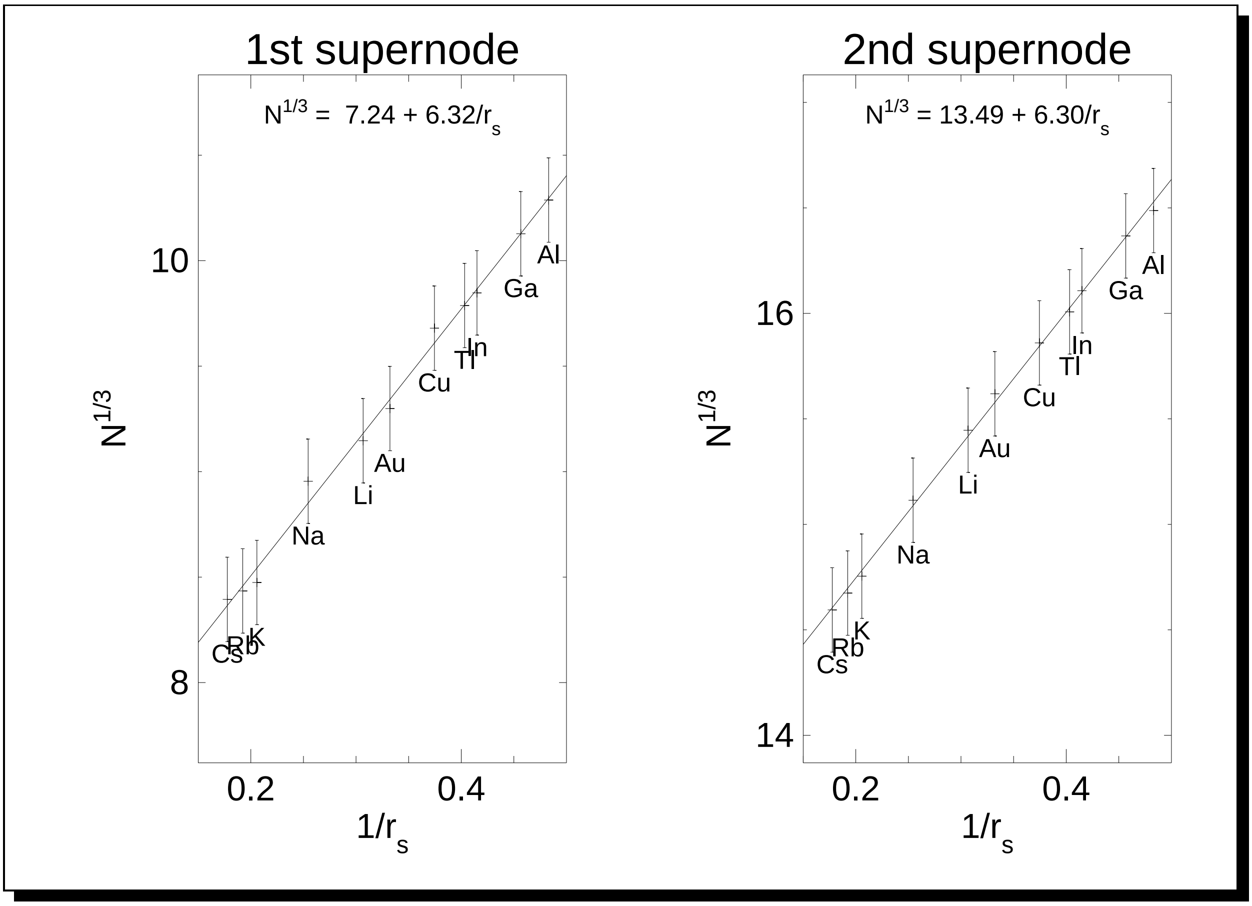


Abbildung 3.11: Position des ersten bzw. zweiten Superschalen-Knotens als Funktion von $1/r_s$ für verschiedene Jellium-Cluster. Die durchgezogene Linie zeigt eine aus den Daten gewonnene Ausgleichsgerade, deren Parameter im jeweiligen Plot angegeben sind.

Wir können diese Beobachtung interpretieren, wenn wir den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie (siehe Abb. 3.4) als Schwebungsfigur

$$\begin{aligned}\tilde{E}(N) &= \cos\left(f_1 N^{1/3} - \varphi_1\right) + \cos\left(f_2 N^{1/3} - \varphi_2\right) \\ &= 2\ \underbrace{\cos\left(\frac{f_1 - f_2}{2} N^{1/3} - \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}\right)}_{\text{Superschalen}}\ \underbrace{\cos\left(\frac{f_1 + f_2}{2} N^{1/3} - \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}\right)}_{\text{Schalen}}\end{aligned} \tag{3.11}$$

beschreiben. Die Position des n-ten Schalen-Minimums ist dann durch

$$N_n^{1/3} = \frac{2(2n+1)\pi}{f_1 + f_2} + \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{f_1 + f_2} \tag{3.12}$$

diejenige des k-ten Superschalen-Knotens durch

$$N_k^{1/3} = \frac{(2k+1)\pi}{f_1 - f_2} + \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{f_1 - f_2} \tag{3.13}$$

gegeben. Da wir praktisch keine Änderungen der Schalen bzw. Superschalen-„Frequenzen“ (d.h. der Abstände zwischen den Minima) beobachten, sollten die Frequenzen f_1 und f_2 unabhängig von r_s sein. Die Position der Schalen-Minima variiert ebenfalls nicht mit der Jellium-Dichte. Daher sollte auch die Summe $\varphi_1 + \varphi_2$ praktisch nicht vom Wigner-Seitz Radius abhängen. Die Verschiebung der Superschalen-Knoten ließe sich dagegen durch $\varphi_1 - \varphi_2 \propto 1/r_s$ erklären.

Kapitel 4

Semiklassik

Wir versuchen nun, die Resultate unserer selbstkonsistenten Rechnungen auf möglichst einfache Weise zu verstehen. Dazu zeigen wir zunächst, wie sich $\tilde{E}(N)$ in guter Näherung direkt (d.h. ohne Selbstkonsistenz) und ohne Kenntnis der Elektronendichte $n(N;r)$ bestimmen läßt. Wir müssen lediglich die Summe der Einteilchen-Energien $\sum_{\mu}^{N} \varepsilon_{\mu}$ für eine Familie fest vorgegebener Potentiale $V(N;r)$ kennen. Anschließend begründen wir, warum sich das verbleibende Eigenwertproblem für große Cluster-Radien semiklassisch behandelt läßt. In Abschnitt 4.2 erinnern wir daran, wie die Zustandsdichte $\rho(N;E)$ für ein gegebenes Potential im semiklassischen Limes aus dem Pfadintegral berechnet werden kann. Dabei zerfällt ρ auf ganz natürliche Weise in einen glatten $\bar{\rho}$ und einen oszillierenden $\tilde{\rho}$ Anteil; letzterer ergibt sich aus einer Summation über periodische klassische Pfade (Periodic Orbit Expansion, POE). Mit Hilfe eines Resultats von Gutzwiller finden wir die POE für radialsymmetrische Potentiale. Als wichtiges Beispiel reproduzieren wir damit die Ergebnisse von Balian und Bloch für eine sphärische Kavität. Schließlich bestimmen wir aus den semiklassischen Zustandsdichten für eine ganze Familie von Cluster-Potentialen $V(N;r)$, den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie. Natürlich ist auch $\tilde{E}(N)$ wieder durch eine POE gegeben, welche aber wesentlich rascher konvergiert als diejenige für die Zustandsdichte.

4.1 Reduktion des Problems

Wir können die Energie eines Clusters mit N Valenzelektronen bestimmen, indem wir eine Elektronendichte $n_0(\vec{r}\,)$ erraten und die Kohn-Sham-Gleichung mit

$$V_{KS}(\vec{r}\,) = V_{ext}(\vec{r}\,) + \int d^3r' \, \frac{n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + V_{xc}(\vec{r}\,)$$

lösen[1]. Mit den so bestimmten Energie-Eigenwerten ε_μ und Eigenzuständen $\Psi_\mu(\vec{r}\,)$ finden wir die Gesamtenergie aus dem variationellen Ausdruck (vgl. 2.8)

$$\begin{aligned} E = \sum_\mu \varepsilon_\mu - \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n_0(\vec{r}\,)\, n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} &- \int d^3r \; V_{xc}[n_0](\vec{r}\,)\, n(\vec{r}\,) - \int d^3r \; V_{ext}(\vec{r}\,)\, n(\vec{r}\,) + E_I \\ + \frac{1}{2} \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n(\vec{r}\,)\, n(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} &\qquad + E_{xc}[n] \qquad\qquad + \int d^3r \; V_{ext}(\vec{r}\,)\, n(\vec{r}\,) \end{aligned} \tag{4.1}$$

wobei $n(\vec{r}\,) = \sum_\mu |\Psi_\mu(\vec{r}\,)|^2$. Ist $n_0(\vec{r}\,)$ nahe der Selbstkonsistenz gewählt, so unterscheidet sich die neue Elektronendichte nur wenig von der anfänglichen Dichte

$$n(\vec{r}\,) = n_0(\vec{r}\,) + \delta n(\vec{r}\,)$$

Wir können dann eine Entwicklung in $\delta n(\vec{r}\,)$ betrachten. Mittels der trickreichen Umformung

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n\, n}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} &= +\frac{1}{2} \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n_0\, n_0}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n_0\, \delta n}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + \mathcal{O}^2(\delta n) \\ &= -\frac{1}{2} \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n_0\, n_0}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n_0\, n}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} + \mathcal{O}^2(\delta n) \end{aligned}$$

und der Entwicklung

$$E_{xc}[n] = E_{xc}[n_0] + \int d^3r \; \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[n_0]}{\delta n}}_{=V_{xc}[n_0](\vec{r}\,)} \; \delta n(\vec{r}\,) + \mathcal{O}^2(\delta n)$$

können wir (4.1) bis $\mathcal{O}^2$ allein durch die Eigenwerte ε_μ und die *anfängliche* Elektronendichte n_0 ausdrücken:

$$E = \sum_\mu \varepsilon_\mu - \frac{1}{2} \int d^3r \, d^3r' \, \frac{n_0(\vec{r}\,) n_0(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} - \int d^3r \; V_{xc}[n_0](\vec{r}\,)\, n_0(\vec{r}\,) + E_I \tag{4.2}$$

Nun haben wir aber in Kapitel 3 gesehen, daß die selbstkonsistenten Kohn-Sham-Potentiale, und damit natürlich auch die Elektronendichten, aus denen sie hervorgehen,

[1] Im Gegensatz zu 2.4 wählen wir hier (und nur hier) Hartree statt Rydberg als Energie-Einheit.

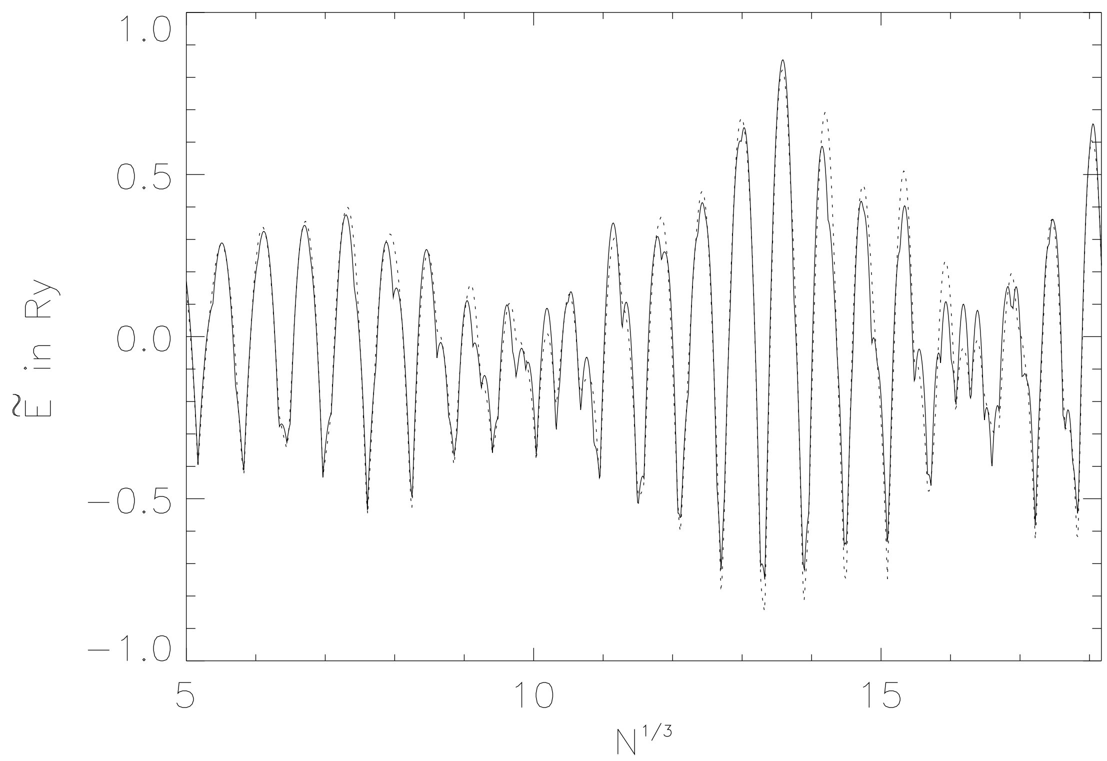


Abbildung 4.1: Vergleich des selbstkonsistent berechneten oszillierenden Anteils der Gesamtenergie (gepunktete Kurve) mit dem aus einer Einteilchen-Rechnung bestimmten (durchgezogene Kurve) für Gallium-Cluster

mit der Cluster-Größe praktisch nur ihre Ausdehnung, nicht aber ihre Form ändern (vgl. Abb.3.8). Wir können also $n_0(N;\vec{r})$ bzw. $V_{KS}(N;\vec{r})$ so wählen, daß sie stetig in N variieren und dennoch nahe beim selbstkonsistenten Resultat liegen. In diesem Fall rühren dann aber sämtliche Oszillationen in $E(N)$ gemäß (4.2) von der Summe der Eigenenergien her — alle anderen Terme tragen nur zu $\bar{E}$ bei. Kennen wir also (durch Vergleich mit selbstkonsistenten Rechnungen) eine geeignete Parametrisierung des Kohn-Sham-Potentials $V_{KS}(\vec{r})$, so können wir $\tilde{E}(N)$ in erster Ordnung direkt aus dem Spektrum der Potentiale bestimmen. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Das Potential wurde dabei durch Anpassung (least square fit) des Ausdrucks

$$V(N;r) = \frac{-V_0}{1 + \exp\left(\frac{r-R(N)}{a(r)}\right)}$$

mit $R(N) = r_s\, N^{1/3} + \Delta R$ und $a(r) = \alpha_0 + \alpha_1 \tanh(\alpha_2(r - R(N))$ an einige selbstkonsistente Potentiale (für $N = 1500, 3000, 4500, 6000$ findet man im Fall von Gallium ($r_s = 2.19\, a_0$): $V_0 = 1.04\, Ry$, $\Delta R = 0.73\, a_0$, $\alpha_0 = 1.03\, a_0$, $\alpha_1 = 1.13\, a_0$ und $\alpha_2 = 0.21\, a_0$)

bestimmt.

Damit haben wir also die selbstkonsistente Bestimmung von $\tilde{E}$ näherungsweise auf ein reines Spektralproblem der Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{KS}(\vec{r}\,)\right)\Psi(\vec{r}\,) = E\Psi(\vec{r}\,) \tag{4.3}$$

zurückgeführt. Dieses Problem läßt sich für große Cluster semiklassich behandeln: Beschreiben wir das Kohn-Sham-Potential für ein Metallcluster in gröbster Näherung durch einen unendlich tiefen, sphärischen Potentialtopf mit Radius $R_0 = r_s N^{1/3}$, können wir besonders klar sehen, daß der Limes $R_0 \to \infty$ dem semiklassischen Limes entspricht. Man betrachtet dann das Eigenwertproblem

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}\Psi(r) = E\Psi(r)\;; \quad \Psi(R_0) = 0 \tag{4.4}$$

Durch Transformation auf die dimensionslose Variable $x = r/R_0$ ergibt sich

$$-\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = \frac{2mE}{\hat{\hbar}^2}\Psi(x)\;; \quad \Psi(1) = 0 \tag{4.5}$$

mit $\hat{\hbar} = \hbar/R_0$. Für große Cluster ($R_0 \to \infty$) läßt sich das reduzierte Problem (4.5) also semiklassisch behandeln ($\hat{\hbar} \to 0$).

4.2 Semiklassische Zustandsdichte

Wir erinnern nun daran, wie man die Zustandsdichte für ein gegebenes Einteilchen-Potential im semiklassischen Limes bestimmt.

Sei also ein zeitunabhängiger Hamilton-Operator $H = \hat{T} + \hat{V}$ mit $\hat{T} = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}$ und $\hat{V} = V(\vec{r}\,)$ gegeben. Kennt man den zugehörigen Greenschen Operator $\hat{G}(E)$, so läßt sich daraus die Zustandsdichte gemäß

$$\begin{aligned}\rho(E)\,dE &= -\frac{1}{\pi}\,\Im\,\mathrm{Tr}\,\hat{G}(E+i\epsilon)\,dE \\ &= -\frac{1}{\pi}\,\Im\int d^3r \lim_{\vec{r}\,'\to\vec{r}} G(\vec{r}\,',\vec{r};E+i\epsilon)\,dE\end{aligned} \tag{4.6}$$

bestimmen. Die Ortsdarstellung $G(\vec{r}\,',\vec{r};E)$ des Greenschen Operators wiederum erhält man durch Fourier-Transformation aus der retardierten Greenschen Funktion $G(\vec{r}\,,\vec{r}_0;t)$

$$G(\vec{r}\,,\vec{r}_0;E) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^\infty dt\; e^{\frac{i}{\hbar}Et}\,G(\vec{r}\,,\vec{r}_0;t) \tag{4.7}$$

Wir betrachten also zunächst die zeitabhängige Greensche Funktion für $t \geq 0$

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) = \langle \vec{r} \,| e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}+\hat{V})t} | \vec{r}_0 \rangle \tag{4.8}$$

Mittels der Trotterschen Produktformel [45]

$$e^{A+B} = \left(e^{(A+B)/N}\right)^N = \left(e^{A/N}\, e^{B/N} + \mathcal{O}(N^{-2})\right)^N$$

und durch Einschieben der Identität $\int d^3r_j \, |\vec{r}_j\rangle\langle\vec{r}_j|$ findet man

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) = \lim_{N\to 0} \int d^3r_1 \, d^3r_2 \ldots d^3r_{N-1} \prod_{j=0}^{N-1} \langle \vec{r}_{j+1} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\frac{t}{N}} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\frac{t}{N}} | \vec{r}_j \rangle \tag{4.9}$$

wobei wir $\vec{r}_N := \vec{r}$ gesetzt haben. Jede Folge $\{\vec{r}_j | j = 1, \ldots, N\}$ definiert dabei im Limes $N \to \infty$ einen *Feynman Pfad* von $(\vec{r}_0, 0)$ nach $(\vec{r}, t)$ [46].

Laut Voraussetzung ist $\hat{V}$ lediglich ein Multiplikationsoperator. Daher kann man den entsprechenden Term aus dem Matrixelement herausziehen

$$\langle \vec{r}_{j+1} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\frac{t}{N}} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}\frac{t}{N}} | \vec{r}_j \rangle = \langle \vec{r}_{j+1} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\frac{t}{N}} | \vec{r}_j \rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}V(\vec{r}_j)\frac{t}{N}}$$

Da die kinetische Energie quadratisch im Impuls ist, läßt sich der verbleibende Ausdruck Gaußsch integrieren.

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r}_{j+1} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}\frac{t}{N}} | \vec{r}_j \rangle &= \int d^3p \langle \vec{r}_{j+1} | \vec{p} \,\rangle \; e^{-\frac{i}{\hbar}\frac{\vec{p}^2}{2m}\frac{t}{N}} \; \langle \vec{p} \,| \vec{r}_j \rangle \\
&= \left(\frac{mN}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} \; \exp\left(-\frac{m(\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j)^2}{2i\hbar}\frac{N}{t}\right)
\end{aligned}$$

Damit hat man eine Darstellung des Feynmanschen Pfadintegrals für die zeitabhängige Greensche Funktion gefunden [47]

$$\begin{aligned}
&G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) = \\
&\quad \lim_{N\to\infty} \int d^3r_1 \ldots d^3r_{N-1} \left(\frac{mN}{2\pi i\hbar t}\right)^{3N/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{t}{N}\sum_{j=0}^{N-1}\left(\frac{m}{2}\left(\frac{\vec{r}_{j+1} - \vec{r}_j}{t/N}\right)^2 - V(\vec{r}_j)\right)\right)
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Der Vorfaktor definiert dabei das Maß $\mathcal{D}[\vec{r}(\tau)]$ auf dem Raum der Feynman-Pfade, während im Argument der Exponentialfunktion die Riemannsche Summe des Wirkungsintegrals

$$S = \int_0^t L \, d\tau = \int_0^t \left(\frac{m}{2}\dot{\vec{r}}^{\,2}(\tau) + V(\vec{r}(\tau))\right) d\tau$$

steht. Man schreibt daher symbolisch

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) = \int \mathcal{D}[\vec{r}(\tau)] \; e^{\frac{i}{\hbar}S[\vec{r}(\tau)]} \tag{4.11}$$

Im allgemeinen kann man das Pfadintegral nicht auswerten; ist S jedoch quadratisch in $\vec{r}$, so kommt man durch sukzessive Gaußsche Integration und Grenzwertbildung $N \to \infty$ zum Ziel. Für ein freies Teilchen ($V \equiv 0$) findet man etwa

$$G_{frei}(\vec{r}, \vec{r}_0; t) = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar t}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\frac{m}{2}\frac{(\vec{r}-\vec{r}_0)^2}{t}\right) \tag{4.12}$$

Interessanterweise steht dabei im Phasenfaktor das Wirkungsintegral entlang des *klassischen* Pfades.

Betrachtet man das Pfadintegral im allgemeinen Fall, so sieht man, daß im semiklassischen Limes aufgrund des Phasenfaktors nur solche Feynman Pfade beitragen, für die das Wirkungsintegral stationär ist: $\delta S[\vec{r}(\tau)] = 0$. Das sind aber nach dem Hamiltonschen Prinzip genau die *klassischen* Bahnen. Falls $\delta^2 S \neq 0$, kann man das Pfadintegral mit der Methode der stationären Phase auswerten. Für den Fall $\delta^2 S = 0$ zeigt eine eingehende Betrachtung, daß lediglich zusätzliche Phasenfaktoren (die sog. Morse Phasen $e^{in\pi/2}$) auftreten (vgl. [45]). Analog zu (4.12) ergibt sich also eine Summe über klassische Bahnen, wobei jede Bahn mit einem Faktor (van Vleck Determinante [48, 49]: „Dichte" der Feynman-Pfade um die klassische Bahn) gewichtet wird:

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0; t) \xrightarrow{\hbar\to 0} \sum_{\vec{r}_{class}(\tau)} \sqrt{\frac{\partial^2 S_{class}}{\partial \vec{r}_0 \partial \vec{r}}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_{class}(\vec{r}, \vec{r}_0; t) + in\pi/2\right) \tag{4.13}$$

Durch Fouriertransformation erhält man daraus die zeitabhängige Greensche Funktion in Ortsdarstellung

$$G(\vec{r}, \vec{r}_0; E) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^\infty dt \sqrt{\frac{\partial^2 S_{class}}{\partial \vec{r}_0 \partial \vec{r}}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left(Et + S_{class}(\vec{r}, \vec{r}_0; t) + in\pi/2\right)\right) \tag{4.14}$$

Im Spezialfall des freien Teilchens ist auch dieses Integral analytisch bekannt: es handelt sich um die Integraldarstellung der Hankel-Funktion:

$$G_{frei}(\vec{r}, \vec{r}_0; E) = -i\,\frac{2m}{\hbar^2}\,\frac{k}{4\pi}\sqrt{\frac{\pi}{2k|\vec{r}-\vec{r}_0|}}\;\mathrm{H}^{(1)}_{\frac{1}{2}}\big(k|\vec{r}-\vec{r}_0|\big) \tag{4.15}$$

Für ein allgemeines Potential kann man (4.14) wiederum nur im Limes $\hbar \to 0$ mittels der Methode der stationären Phase auswerten. Dabei tragen dann nur solche Zeiten t bei, welche die Gleichung

$$-\frac{\partial S_{class}(\vec{r}, \vec{r}_0; t)}{\partial t} = E \tag{4.16}$$

erfüllen; praktisch transformiert man damit von t als unabhängiger Variable auf die neue Variable E. Das Wirkungsintegral nimmt dann die Form $S[\vec{r}] = \int \vec{p}\; d^3r$ an. Die Integration liefert wieder eine Summe über klassische Bahnen (diesmal ist statt der Laufzeit t die Energie vorgegeben) mit entsprechenden Vorfaktoren. Für verschwindende zweite Ableitung

$$0 = \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} \stackrel{(4.16)}{=} -\frac{\partial E}{\partial t}$$

d.h. an den Umkehrpunkten der Bewegung, treten wieder zusätzliche Phasen (die Maslov-Phasen) auf.

$$G(\vec{r}\,, \vec{r}_0; E) = \sum_{\vec{r}_{class}} \sqrt{\Delta}\; e^{\frac{i}{\hbar} S[\vec{r}] + (\mathrm{Maslov-Phase})} \tag{4.17}$$

Schließlich bildet man die Spur der Greenschen Funktion, d.h. man integriert über die Diagonalelemente von $G(\vec{r}\,, \vec{r}_0; E)$. Indem man den Limes $\vec{r} \to \vec{r}_0$ durchführt, schließt man die klassischen Bahnen im Konfigurationsraum. Dabei gibt es eine ausgezeichnete Bahn, deren Länge im Grenzwert gegen Null geht. Ist $\vec{r}_0$ ein allgemeiner Punkt, so kann man das Potential entlang dieser Bahn als konstant ansehen. Man kann daher den Ausdruck (4.15) verwenden und erhält so

$$\bar{\rho}(E)\, dE = \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3r\, \frac{k(\vec{r}\,)}{2\pi^2}\, dE \tag{4.18}$$

Das ist der Thomas-Fermi Ausdruck für die Zustandsdichte; er skaliert mit dem „Volumen“ des Potentials (Volumen-Term) [50]. Ist jedoch $\vec{r}_0$ ein klassischer Umkehrpunkt, ist das Potential natürlich in jeder noch so kleinen Umgebung von $\vec{r}_0$ *nicht* konstant. In diesem Fall ist daher eine gesonderte Betrachtung notwendig. Man sieht jedoch sofort, daß sich daraus eine Korrektur ergibt, die in führender Ordnung mit der „Oberfläche“ des Potentials skaliert. Tatsächlich findet man für $\bar{\rho}(E)\, dE$ eine asymptotische Entwicklung in Potenzen von kR_0 [51, 52].

Für die geschlossenen Bahnen endlicher Länge ist der Grenzwert $\vec{r} \to \vec{r}_0$ problemlos. Die r-Integration führt man wieder im Limes $\hbar \to 0$ durch. Die Bedingung stationärer Phase lautet

$$0 = \frac{\partial S_{\vec{r}_0, \vec{r}_0}}{\partial \vec{r}_0} = \lim_{\vec{r} \to \vec{r}_0} \left(\frac{\partial S_{\vec{r}, \vec{r}_0}}{\partial \vec{r}} - \frac{\partial S_{\vec{r}, \vec{r}_0}}{\partial \vec{r}_0} \right) = \lim_{\vec{r} \to \vec{r}_0} (\vec{p} - \vec{p}_0) \tag{4.19}$$

d.h. es tragen ausschließlich die Bahnen zum Integral bei, die nicht nur im Konfigurationsraum, sondern auch im Phasenraum geschlossen sind. Diese *periodischen Bahnen* (Periodic Orbits, PO) beinhalten, im Gegensatz zu den lokalen Bahnen der Länge Null, Density of states: $$\rho(E)\,dE = -\frac{1}{\pi}\,\mathrm{Im}\ \mathrm{Tr}\ G^{+}(r'',r';E)\,dE$$

Path Integral approach to the one-particle Green's function for a time-independent system (evaluate integrals for $\hbar \to 0$ by Method of Stationary Phase):

$$G(r'',r';t) = \int \mathcal{D}[r]\; e^{i/\hbar\, S[r]}$$

$$\Big\downarrow\ \hbar \to 0$$

$$\sum_{\text{classical paths } r(t)} \sqrt{\begin{matrix}\text{Density of paths}\\ \text{around } r(t)\end{matrix}}\; e^{i/\hbar\, S[r] + \text{Morse-Phase}}$$

$$\Big\downarrow\ \text{Fourier-Transformation}$$

$$G(r'',r';E) = \sum_{\text{classical paths } r(E)} \sqrt{\Delta}\; e^{i/\hbar\, S[r] + \text{Maslov-Phase}}$$

$$\Big\downarrow\ r'' \to r'$$

direct path + closed paths

$$\Big\downarrow\ \int d^3r$$

Thomas-Fermi term + periodic orbits

$$\rightsquigarrow \quad \boxed{\rho(E)\,dE = \Big(\bar{\rho}(E) + \tilde{\rho}(E)\Big)\,dE}$$

Abbildung 4.2: Semiklassische Bestimmung der Zustandsdichte

Informationen über die globale Form des Potentials. Der zugehörige Anteil der Zustandsdichte $\tilde{\rho}$ beschreibt die Quanten-Oszillationen um den glatten Thomas-Fermi Verlauf.

Die semiklassische Zustandsdichte zerfällt also auf natürliche Weise in den glatten Thomas-Fermi Term und einen oszillierenden Anteil, der durch die *periodischen klassischen Bahnen* im Potential bestimmt ist:

$$\boxed{\rho(E)\,dE = \Big(\bar{\rho}(E) + \tilde{\rho}(E)\Big)\,dE} \tag{4.20}$$

4.3 Zustandsdichte für Cluster-Potentiale

Wir wenden nun den im vorigen Abschnitt vorgestellten Formalismus zur Berechnung des oszillierenden Teils der Zustandsdichte $\tilde{\rho}(E)$ auf Cluster-Potentiale an. Dabei erläutern wir die Resultate jeweils am Beispiel der sphärischen Kavität.

Aufgrund der Rotations-Symmetrie separiert das klassische Problem in Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ). Die klassischen Bahnen sind eben (wir können also ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\vartheta = \pi/2$ annehmen) und die Winkelbewegung ist trivial (Drehimpuls-Erhaltung). Wie Abbildung 3.8 zeigt, sind die Cluster-Potentiale topfartig, d.h. es existieren für negative Energien (gebundene Bahnen) genau zwei radiale Umkehrpunkte. Der innere Umkehrpunkt r_{in} ist für $L = 0$ gleich Null und für endlichen Drehimpuls durch das Zentrifugalpotential, der äußere Umkehrpunkt r_{out} durch das Cluster-Potential bestimmt. Die klassischen Bahnen für solche Potentiale sind also durch Oszillationen in der Radialbewegung und Umläufe um den Ursprung gekennzeichnet. Damit die Bahn schließt, muß eine Zahl ν radialer Oszillationen existieren, nach der die Bahn eine ganze Zahl λ von Umläufen vollführt hat. D.h. die periodischen Bahnen können durch ein Paar natürlicher Zahlen (λ, ν) charakterisiert werden. Als Beispiel sind in Abbildung 4.3 periodische Bahnen für eine sphärische Kavität angegeben [3]. Es ist klar, daß zwei Bahnen (λ, ν) und $(n\,\lambda, n\,\nu)$ gleich aussehen; sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Länge.

Für die Bewegung in einem sphärisch symmetrischen Potential ist der Zusammenhang zwischen der Radial- und der Winkelbewegung durch das Integral

$$\Phi = \int_{r_{in}}^{r_{out}} \frac{L/r^2\ dr}{\sqrt{2m(E - V(r)) - L^2/r^2}} \tag{4.21}$$

gegeben. Φ ist dabei der Winkel, den die Bahn während einer halben Radialoszillation

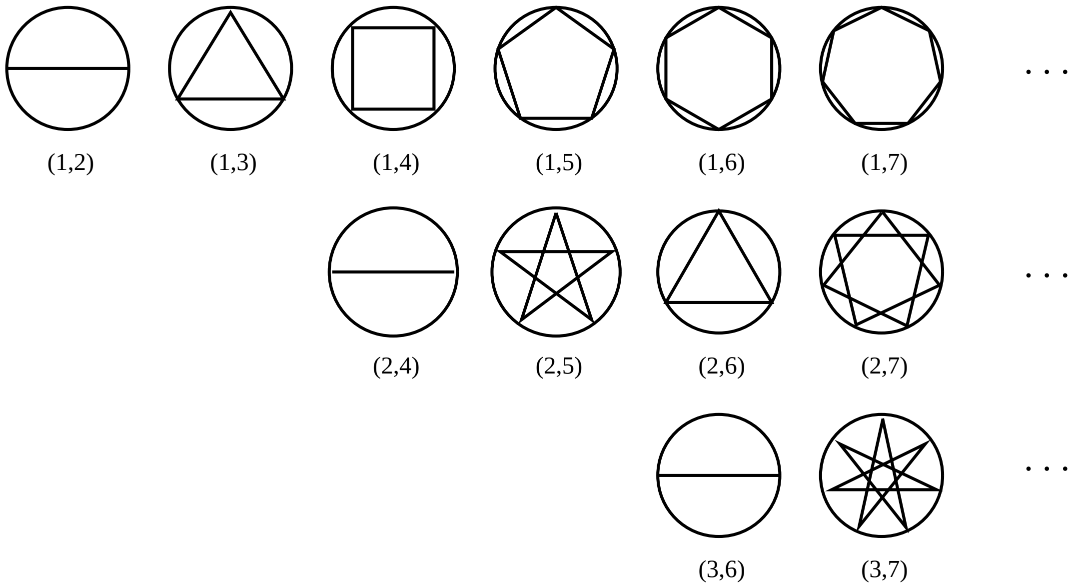


Abbildung 4.3: Periodische Bahnen für eine sphärische Kavität

überstreicht. Für eine periodische Bahn (λ, ν) gilt daher (Periodizitätsbedingung)

$$2\nu \, \Phi_{(\lambda,\nu)} = 2\pi\lambda \tag{4.22}$$

Bei gegebener Energie E ist dadurch der Drehimpuls $L_{(\lambda,\nu)}$ der Bahn (λ, ν) festgelegt. Die Wirkung $S(E)$ ergibt sich dann als Summe der radialen Wirkung

$$s_{r_{(\lambda,\nu)}} = \int_{r_{in}}^{r_{out}} \sqrt{2m(E - V(r)) - L^2_{(\lambda,\nu)}/r^2} \, dr \tag{4.23}$$

und der (trivialen) Winkelwirkung:

$$S = 2\nu \, s_{r_{(\lambda,\nu)}} + 2\pi\lambda \, L_{(\lambda,\nu)} \tag{4.24}$$

Der Beitrag der periodischen Bahn (λ, ν) zur Greenschen Funktion ist durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} G_{(\lambda,\nu)}(r, r; E) = \; & -\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \frac{2L_{(\lambda,\nu)}}{\hbar} \left| 2\nu \frac{\partial \Phi}{\partial L} \right|^{-1/2} \frac{m/r^2}{\sqrt{2m(E - V(r)) - L^2_{(\lambda,\nu)}/r^2}} \\ & \times \, \exp\Big(i \Big(S_{(\lambda,\nu)}/\hbar - ((1/2 + \phi_{out})\nu + \lambda - 1/4)\pi \Big)\Big) \end{aligned} \tag{4.25}$$

gegeben [6]. Die Bestimmung der dabei auftretenden Maslov-Phasen $\big((1/2 + \phi_{out})\nu + \lambda\big)\pi$ wird in Anhang B erläutert. Unter Berücksichtigung des Spin-Entartungsfaktors finden wir aus obiger Gleichung für den oszillierenden Anteil der Zustandsdichte die Entwicklung

$$\tilde{\rho}(E) \, dE = \sum_{(\lambda,\nu)} \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi\nu}} \frac{L_{(\lambda,\nu)}}{\hbar} \frac{\partial s_r/\hbar}{\partial E} \left| \frac{\partial^2 s_r \hbar}{\partial L^2} \right|^{-1/2}}_{=: \, A_{(\lambda,\nu)}} \cos\left(\frac{S_{(\lambda,\nu)}}{\hbar} - \varphi_{(\lambda,\nu)} \right) \, dE \tag{4.26}$$

wobei wir die Identitäten

$$\int\limits_{r_{in}(E,L)}^{r_{out}(E,L)} \frac{m\,dr}{\sqrt{2m(E-V(r))-L^2/r^2}} = \frac{\partial s_r(E,L)}{\partial E}$$

$$\Phi = \int\limits_{r_{in}(E,L)}^{r_{out}(E,L)} \frac{L/r^2\,dr}{\sqrt{2m(E-V(r))-L^2/r^2}} = -\frac{\partial s_r(E,L)}{\partial L}$$

(Parameter-Integrale, deren Integranden an den Integrationsgrenzen verschwinden) benutzt haben. Kennen wir also die radiale Wirkung $s_r(E,L)$ und den Drehimpuls $L_{(\lambda,\nu)}(E)$ für die periodischen Bahnen (λ,ν), so können wir den oszillierenden Anteil der Zustandsdichte berechnen.

Wir führen das am konkreten Beispiel der sphärischen Kavität

$$V(r) = \begin{cases} V_0 & , r < R_0 \\ \infty & , r \geq R_0 \end{cases}$$

vor. In diesem Fall läßt sich das Wirkungsintegral analytisch auswerten. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, auf reduzierte Größen überzugehen

$$x := r/R_0 \qquad \hat{L} := \frac{L}{pR_0} \qquad \hat{S} := \frac{S}{pR_0} \qquad \ldots \quad ; \quad p = \sqrt{2m(E-V_0)} \tag{4.27}$$

Man findet dann für die reduzierte radiale Wirkung

$$\hat{s}_r = \int_{x_{in}}^{1} \sqrt{1-\hat{L}^2/x^2}\,dx = \sqrt{1-\hat{L}^2} - \hat{L}\arccos(\hat{L}) \tag{4.28}$$

Damit folgen die beiden anderen Integrale durch Differentiation:

$$\frac{\partial s_r}{\partial E} = \frac{mR_0}{p}\sqrt{1-\hat{L}^2} \tag{4.29}$$

$$\Phi = \frac{\partial s_r}{\partial L} = \arccos(\hat{L}) \tag{4.30}$$

Aus der Periodizitätsbedingung (4.22) folgt dann der reduzierte Drehimpuls für eine Bahn (λ,ν)

$$\hat{L}_{(\lambda,\nu)} = \cos\left(\frac{\pi\lambda}{\nu}\right) \tag{4.31}$$

Damit haben wir alle benötigten Größen beisammen. Einsetzen in (4.26) liefert die Amplitude, mit der die geschlossene Bahn (λ,ν) zur Zustandsdichte beiträgt

$$A_{(\lambda,\nu)} = \frac{2m}{\hbar^2}\sqrt{k}\,R_0^{5/2}\,\underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi\nu}}\sqrt{\sin\left(\frac{\pi\lambda}{\nu}\right)}\sin\left(\frac{2\pi\lambda}{\nu}\right)}_{=:\,\alpha_{(\lambda,\nu)}} \tag{4.32}$$

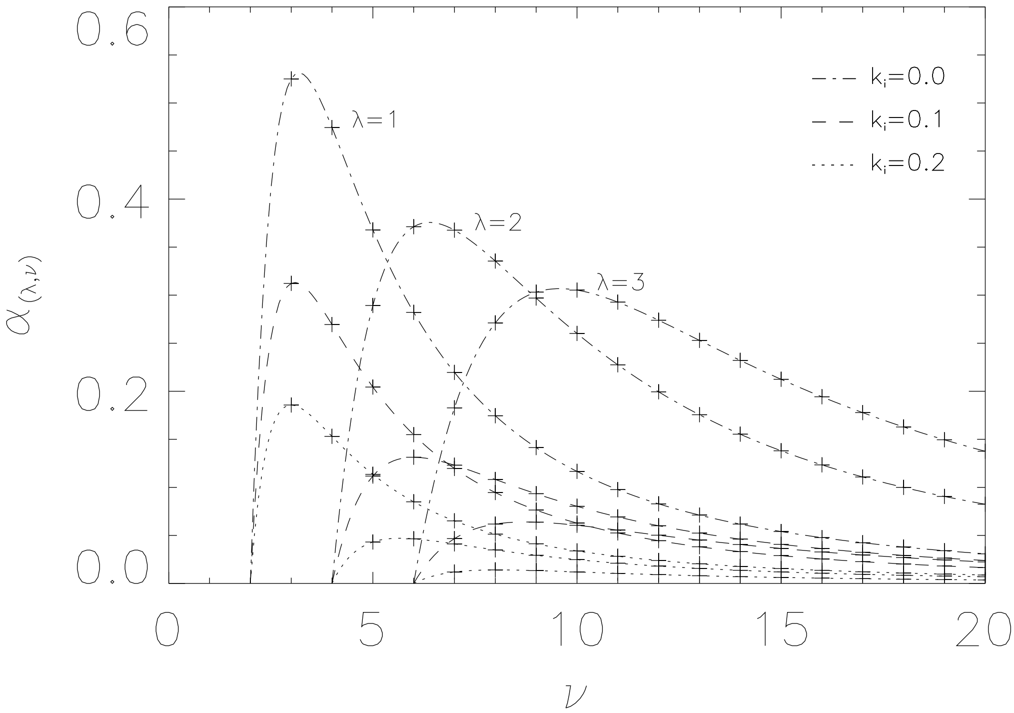


Abbildung 4.4: Amplituden $\alpha_{(\lambda,\nu)}$ der Periodic Orbit Expansion von $\tilde{\rho}$ für verschiedene Dämpfungen k_i

Aus dem Ausdruck für die Wirkung

$$S_{(\lambda,\nu)}(k)/\hbar = 2\nu\, kR_0\, \sin\left(\frac{\pi\lambda}{\nu}\right) \tag{4.33}$$

liest man ab, daß die Bahn (λ, ν) für die Oszillationen in der Zustandsdichte $\rho(k)$ mit der Periode 2π/Bahnlänge verantwortlich ist. D.h. *die Grobstruktur von $\tilde{\rho}$ wird durch die kurzen periodischen Bahnen beschrieben, die feineren Details durch die langen.*

Zusammen mit der Maslov Phase für eine Kavitätsbahn (B.4)

$$\varphi_{(\lambda,\nu)} = \left(\frac{3}{2}\nu + \lambda - \frac{1}{4}\right)\pi \tag{4.34}$$

findet man damit als semiklassische Approximation der Zustandsdichte einer sphärischen Kavität

$$\tilde{\rho}(E)\, dE = \sqrt{k}\, R_0^{5/2} \sum_{(\lambda,\nu)} \alpha_{(\lambda,\nu)} \cos\left(S_{(\lambda,\nu)}/\hbar - \varphi_{(\lambda,\nu)}\right)\, dE \tag{4.35}$$

Den glatten Thomas-Fermi Anteil von ρ erhält man am einfachsten aus einer asymptotischen Entwicklung [53]

$$\bar{\rho}(E)\, dE = 2R_0^2 \left(\frac{kR_0}{3\pi} - \frac{1}{4} + \frac{1}{3\pi kR_0} + \mathcal{O}^{-2}(kR_0)\right)\, dE \tag{4.36}$$

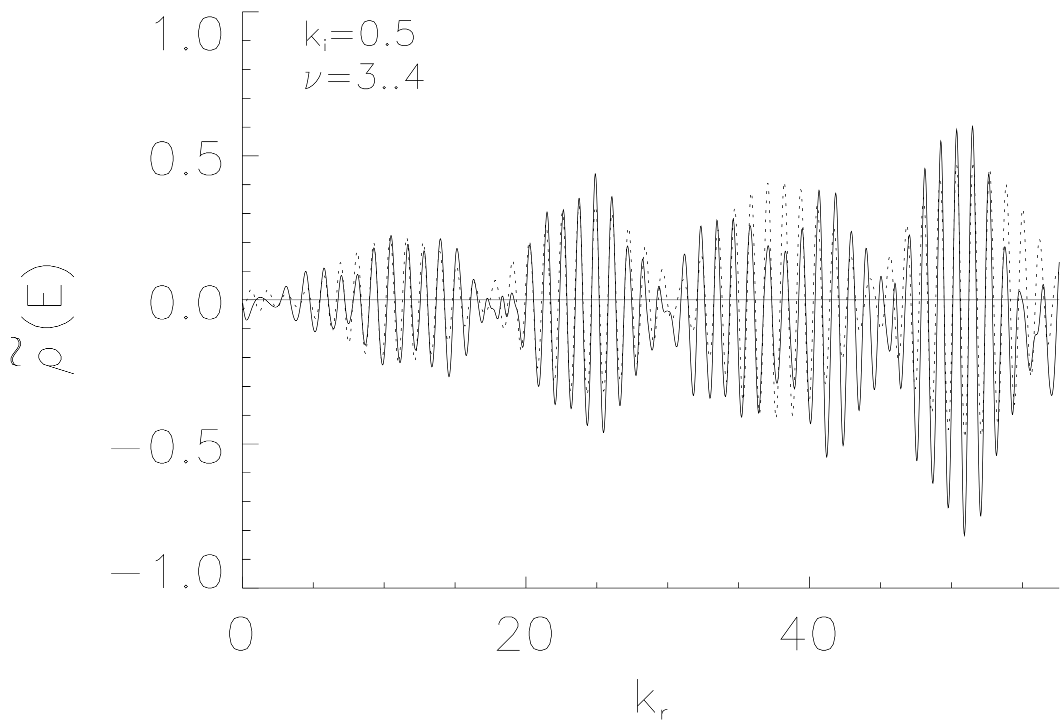


Abbildung 4.5: Oszillierender Teil der Zustandsdichte einer sphärische Kavität im Fall starker Dämpfung k_i. Die durchgezogene Kurve gibt die geglättete quantenmechanische Rechnung, die gepunktete Linie die entsprechende semiklassische Entwicklung (wobei nur die Beiträge der Bahnen $(1,3)$ und $(1,4)$ berücksichtigt wurden) wieder.

Um die Qualität der semiklassischen Rechnung zu überprüfen, sollte man die genäherte Zustandsdichte mit dem quantenmechanischen Resultat vergleichen. Das ist jedoch nicht direkt möglich, da die quantenmechanische Zustandsdichte ρ_{QM} durch eine Summe von δ-Funktionen gegeben ist, während jede *endliche* Summe über periodische Bahnen in (4.35) eine analytische Funktion ist. Ein Vergleich wird erst möglich, wenn man ρ_{QM} „glättet“. Wir folgen [3] indem wir die δ-Peaks durch Lorentz-Kurven ersetzen

$$\rho(E)\,dE = \sum_{n,l} 2(2l+1)\;\delta(E-E_{n,l})\;dE \quad \rightsquigarrow \quad \rho_\gamma(E)\,dE = \frac{\gamma}{\pi}\sum_{n,l}\frac{2(2l+1)}{(E-E_{n,l})^2+\gamma^2}\;dE \tag{4.37}$$

wobei γ durch einen konstanten Imaginärteil k_i des Wellenvektors $k = k_r + ik_i$ definiert wird: $E + i\gamma = (k_r + k_i)^2$. Durch diesen Kunstgriff wird nicht nur die quantenmechanische Zustandsdichte geglättet, sondern auch die Konvergenz der Entwicklung (4.35) verbessert: Aufgrund des Imaginärteils k_i werden die Beiträge der periodischen Bahnen exponentiell mit ihrer Länge gedämpft. Das ist anschaulich klar, da die Ausschmierung der δ-Peaks die Oszillationen in der Zustandsdichte dämpft, und zwar umso stärker, je kurzwelliger sie sind. Abbildung 4.4 zeigt die Amplituden $\alpha_{(\lambda,\nu)}$ der POE für verschiedene Werte von k_i. Wählt man k_i groß genug, so tragen praktisch nur noch die beiden kürzesten Bahnen, nämlich $(1,3)$ (Dreieck) und $(1,4)$ (Quadrat) bei (vgl. Abbildung 4.5).

Es ist interessant, daß die jeweils kürzesten aller Bahnen mit gegebener Umlaufzahl λ, nämlich die Pendelbahnen $(\lambda, 2\lambda)$, nicht zur Entwicklung (4.35) beitragen: $\alpha_{(\lambda,2\lambda)} = 0$. Dieser Sachverhalt wird anschaulich, wenn man sich klar macht, daß es sehr viel „weniger" Pendelbahnen als Bahnen mit $\nu > 2\lambda$ gibt. Um eine Pendelbahn zu charakterisieren, genügt es, einen Punkt auf dem Rand der Kavität anzugeben. Die Manigfaltigkeit der Pendelbahnen hat also die Dimension zwei. Im Gegensatz dazu sind die Bahnen mit $\nu > 2\lambda$ nicht linear, sondern eben. Um eine solche Bahn zu charakterisieren, genügt es daher nicht, lediglich einen einzelnen Punkt festzulegen. Man muß darüber hinaus noch die Lage der Bahnebene durch einen Winkel angeben. Die Manigfaltigkeit der (nicht-linearen) ebenen Bahnen hat daher die Dimension drei. Aus diesem Grund tragen die Pendelbahnen *in führender Ordnung* nicht zur Zustandsdichte bei.

4.4 Oszillierender Anteil der Gesamtenergie

Nun interessieren wir uns hier nicht für die Zustandsdichte selbst, sondern suchen den oszillierenden Anteil der Energie $\tilde{E}(N)$ für eine Familie wachsender Potentiale $V(N;r)$ (vgl. [54, 55]). Da sich die Gesamtenergie durch Integration aus der Zustandsdichte ergibt

$$E(N) = \int_0^{E_F(N)} E\,\rho(N;E)\,dE \tag{4.38}$$

können wir erwarten, daß sich $E(N)$ besser approximieren läßt als $\rho(E)$ (δ-Funktionen). Es ist jedoch zu beachten, daß auch die Fermi-Energie $E_F(N)$, die durch

$$N = \int_0^{E_F(N)} \rho(N;E)\,dE \tag{4.39}$$

bestimmt ist, starke Oszillationen (Sprünge) aufweist (vgl. Abb. 4.6). Leider läßt sich (4.39) i. a. nicht explizit nach $E_F(N)$ auflösen. Wir kommen jedoch weiter, indem wir die glatten (Thomas-Fermi) Größen

$$\bar{E}(N) = \int_0^{\bar{E}_F(N)} E\,\bar{\rho}(N;E)\,dE \tag{4.40}$$

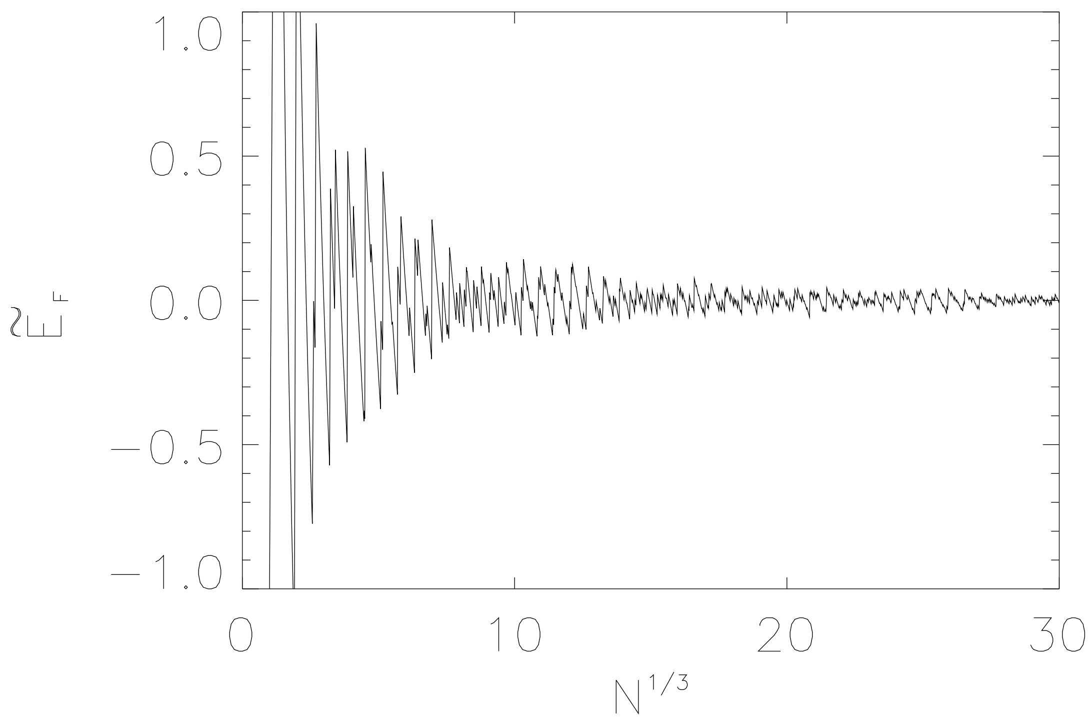


Abbildung 4.6: Oszillierender Anteil der Fermi-Energie für sphärische Kavitäten. Für die Kavität mit N Elektronen wurde dabei der Radius $R_0 = N^{1/3}$ gewählt.

und $\bar{E}_F(N)$ mit

$$N = \int_0^{\bar{E}_F(N)} \rho(N;E)\,dE \tag{4.41}$$

einführen. Subtrahieren wir (4.41) von (4.39), so erhalten wir

$$0 = \int_{\bar{E}_F(N)}^{E_F(N)} \bar{\rho}(N;E)\,dE + \int_0^{E_F(N)} \tilde{\rho}(N;E)\;dE \tag{4.42}$$

Da der glatte Anteil $\rho(E)$ der Zustandsdichte über dem kleinen Intervall $\bar{E}_F \;\ldots\; E_F$ nur wenig variiert, läßt sich das erste Integral sehr gut durch $\tilde{E}_F(N)\,\bar{\rho}(N;E_F)$ nähern. Damit erhalten wir

$$\tilde{E}_F(N) \approx -\frac{\int_0^{E_F(N)} \tilde{\rho}(N;E)\,dE}{\bar{\rho}(N;E_F)} \tag{4.43}$$

Analog ergibt sich aus (4.38) und (4.40) für den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie

$$\tilde{E} = \underbrace{\int_{\bar{E}_F(N)}^{E_F(N)} E\,\bar{\rho}(N;E)\,dE}_{\approx \tilde{E}_F(N)E_F(N)\bar{\rho}(N;E_F)} + \int_0^{E_F(N)} E\,\tilde{\rho}(N;E)\;dE \tag{4.44}$$

Einsetzen von (4.43) liefert dann

$$\tilde{E}(N) \approx \int_0^{E_F(N)} (E - E_F(N))\tilde{\rho}(N;E)\,dE \tag{4.45}$$

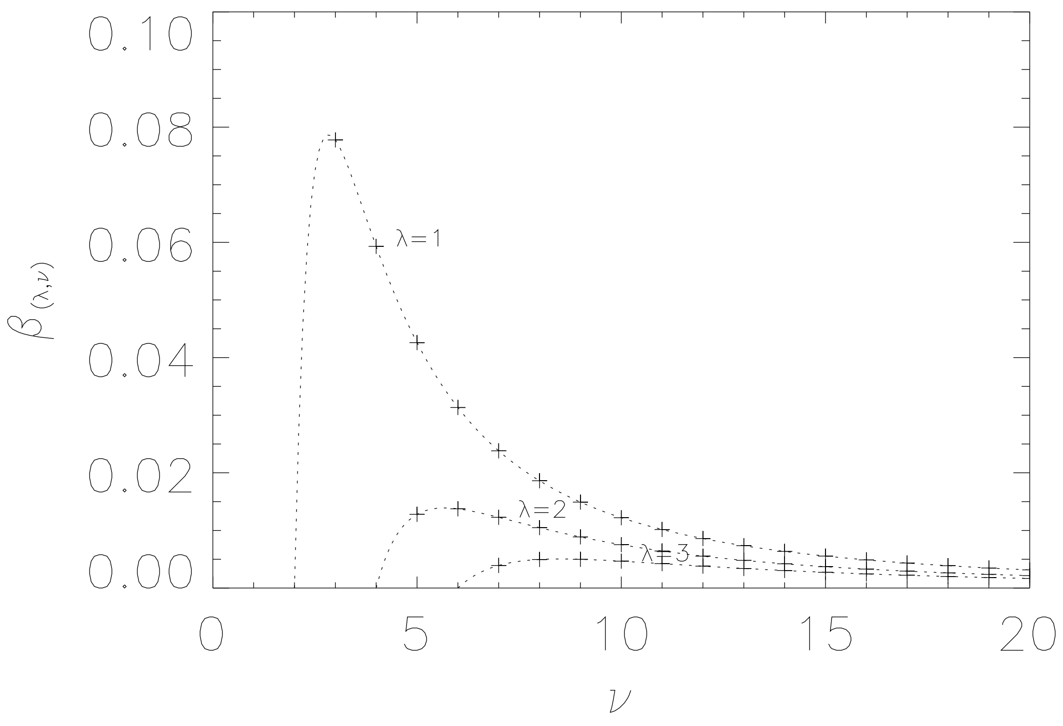


Abbildung 4.7: Amplituden $\beta_{(\lambda,\nu)}$ der Periodic Orbit Expansion von $\tilde{E}(N)$.

Durch konsistentes Ersetzen von $E_F(N)$ durch $\bar{E}_F(N)$ und partielle Integration finden wir schließlich

$$\boxed{\tilde{E}(N) \approx -\int_0^{\bar{E}_F(N)} dE \int_0^E dE' \, \tilde{\rho}(N;E')} \tag{4.46}$$

Der oszillierende Anteil der Gesamtenergie $\tilde{E}(N)$ läßt sich also aus der alleinigen Kenntnis des oszillierenden Anteils der Zustandsdichte sowie der Fermi-Energie in Thomas-Fermi Näherung bestimmen. Dabei wird *zweimal* über $\tilde{\rho}$ integriert. Daran lesen wir ab, daß die oben erwähnten Oszillationen $\tilde{E}_F(N)$ in der Fermi-Energie eine zusätzliche Glättung von $\tilde{E}(N)$, verglichen mit $\tilde{\rho}(E)$, bewirken.

Für eine Zustandsdichte der Form

$$\tilde{\rho}(N;E)\,dE = \sqrt{k}\,R_0^{5/2} \sum_{(\lambda,\nu)} \alpha_{(\lambda,\nu)} \cos\Big(\hat{S}_{(\lambda,\nu)}\,kR_0 - \varphi_{(\lambda,\nu)}(k)\Big)\,dE \tag{4.47}$$

mit $R_0 = r_s N^{1/3}$ (vgl. (4.35)) ergibt sich dann durch sukzessive partielle Integration

$$\tilde{E}(N) \approx \sqrt{\bar{k}_F R_0}\,\bar{k}_F^2 \sum_{(\lambda,\nu)} \frac{4\alpha_{(\lambda,\nu)}}{\hat{S}^2_{(\lambda,\nu)}} \cos\Big(\hat{S}_{(\lambda,\nu)}\,\bar{k}_F R_0 - \varphi_{(\lambda,\nu)}(\bar{k}_F)\Big) \tag{4.48}$$

Wir finden also für den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie eine ähnliche Entwicklung über periodische Bahnen, wie für die Zustandsdichte (vgl. 4.35). Allerdings unterscheiden sich die Amplituden, mit denen die einzelnen Bahnen beitragen, aufgrund der zweifachen Integration im wesentlichen um einen Faktor $\hat{S}^2_{(\lambda,\nu)}$

$$\beta_{(\lambda,\nu)} := \frac{4\alpha_{(\lambda,\nu)}}{\hat{S}^2_{(\lambda,\nu)}} \tag{4.49}$$

Wie wir auf Seite 65 gesehen haben, entspricht $\hat{S}_{(\lambda,\nu)}$ bis auf den Faktor R_0 der Länge der Bahn (λ, ν). Die Entwicklung für $\tilde{E}(N)$ konvergiert also wesentlich schneller als diejenige für die Zustandsdichte. Das ist auch direkt aus dem Vergleich der Amplituden (Abb. 4.4 und 4.7) ersichtlich. Wir kommen daher bei der semiklassischen Bestimmung von $\tilde{E}(N)$ ohne jeglichen Dämpfungsterm aus. Tatsächlich können wir die Semiklassik (4.48) direkt mit dem quantenmechanischen Ergebnis vergleichen. Das gibt uns zugleich die Möglichkeit, die Gültigkeit unseres Vorgehens zu demonstrieren.

Wir wählen dazu wieder den Fall der sphärischen Kavität mit Radius $R_0 = N^{1/3}$. Für die Berechnung von $\tilde{E}(N)$ nach (4.48) benötigen wir neben der reduzierten Wirkung $\hat{S}_{(\lambda,\nu)} = 2\nu\,\sin(\pi\lambda/\nu)$ auch die explizite Form von $\bar{k}_F(N)$. Aus (4.36) finden wir für die sphärische Kavität

$$k_F R_0 = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} N^{1/3} + \frac{3\pi}{8} + \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{9\pi^2}{64} - 1\right) N^{-1/3} + \mathcal{O}(N^{-2/3}) \tag{4.50}$$

(Die Herleitung dieser asymptotischen Entwicklung wird in Kapitel 5 vorgeführt.) In Abbildung 4.8 geben wir den quantenmechanisch berechneten oszillierenden Anteil der Gesamtenergie (erste Kurve) an. Um die Konvergenz der semiklassischen Entwicklung zu zeigen, wird in den folgenden Diagrammen $\tilde{E}_{QM}(N)$ (als gepunktete Kurve unterlegt) mit (4.48) verglichen, wobei wir natürlich immer nur über endlich viele klassische Bahnen summieren. Zunächst berücksichtigen wir lediglich die beiden dominierenden Bahnen $(\lambda, \nu) = (1,3)$ und $(1,4)$ (zweites Diagramm). In den weiteren Plots summieren wir über mehr und mehr Beiträge, wobei wir periodische Bahnen in der Reihenfolge absteigender Amplituden $\beta_{(\lambda,\nu)}$ hinzufügen. Die Indizes λ und ν der Bahnen, die bei der jeweiligen Rechnung berücksichtigt wurden, sind in den Diagrammen vermerkt. Die Übereinstimmung von semiklassischer Näherung und quantenmechanischem Ergebnis ist erstaunlich gut.

Da es sich bei (4.48) um eine Näherung handelt (nämlich die führende Ordnung der Semiklassik), kann man jedoch nicht erwarten, daß die die POE schließlich $\tilde{E}_{QM}$ *exakt* wiedergibt, selbst wenn man über alle periodischen Bahnen summierte. Das wird sofort

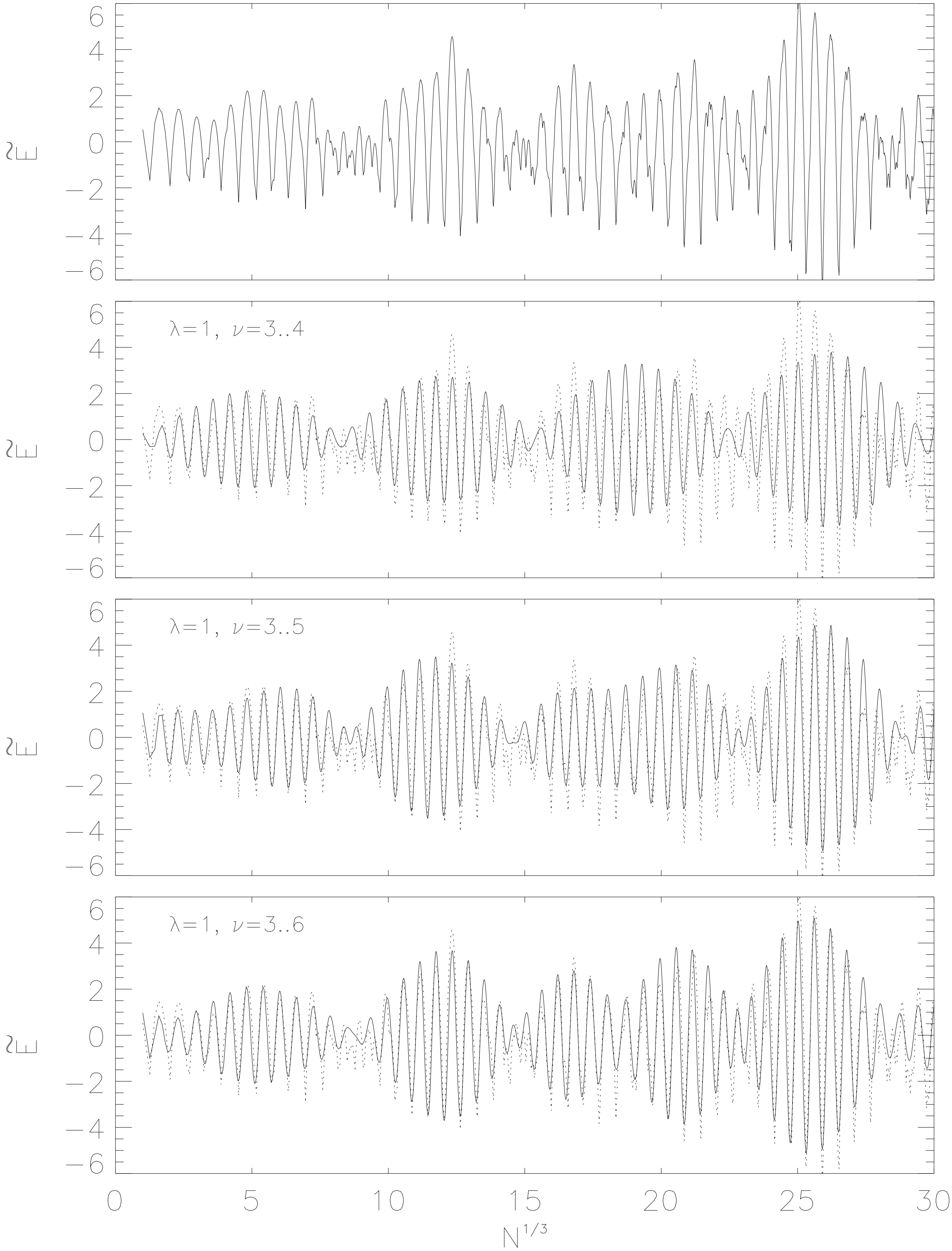
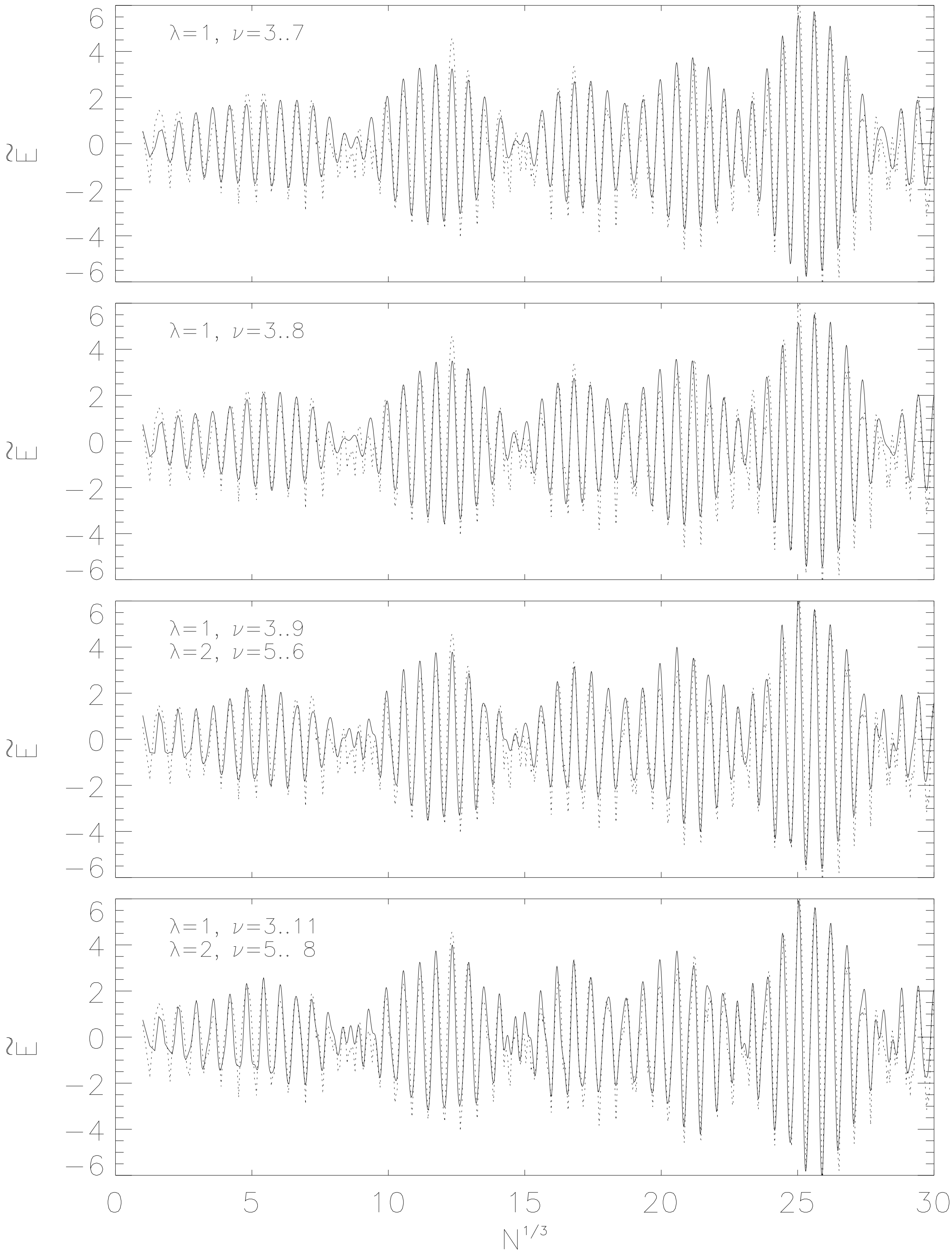


Abbildung 4.8: Vergleich von $\tilde{E}_{QM}$ mit der semiklassischen Entwicklung


λ=1, ν=3..7
λ=1, ν=3..8
λ=1, ν=3..9
λ=2, ν=5..6
λ=1, ν=3..11
λ=2, ν=5.. 8
$\tilde{E}$
$N^{1/3}$
0
5
10
15
20
25
30
6
4
2
0
−2
−4
−6

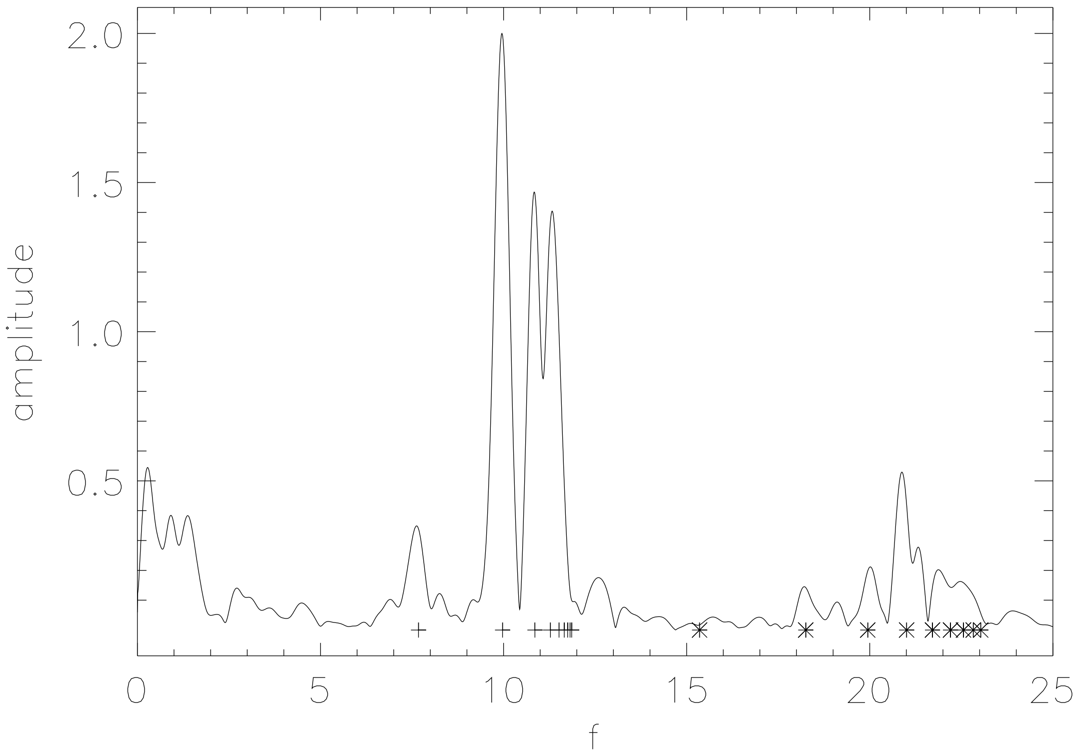


Abbildung 4.9: Fouriertransformation von $\tilde{E}_{QM}(N)\,N^{-1/6}$ (Amplitudenspektrum). Die Entwicklung nach periodischen Bahnen hat die Form: $\tilde{E}_{POE}(N)\,N^{-1/6} = \sum_{(\lambda,\nu)} a_{(\lambda,\nu)} \cos\left(f_{(\lambda,\nu)}\,N^{1/3} + \varphi_{(\lambda,\nu)}\right)$, wobei die $a_{(\lambda,\nu)}$ in führender Ordnung von N unabhängig sind. Die „Frequenzen“ $f_{(\lambda,\nu)} \approx \left(9\pi/4\right)^{1/3} 2\nu \sin\left(\pi\lambda/\nu\right)$ sind für $\lambda = 1$ durch Kreuze, diejenigen für $\lambda = 2$ durch Sterne markiert. Die Breite der Fourier-Peaks ist durch die endliche Länge des Datensatzes $\tilde{E}_{QM}(N)$, $N = 1 \ldots 27\,000$ bedingt.

klar, wenn man das Fourierspektrum von $\tilde{E}_{QM}(N)$ betrachtet (Abbildung 4.9). Dort sieht man, daß auch die Pendelbahnen $(\lambda, 2\lambda)$, deren Amplituden in führender Ordnung verschwinden (vgl. Diskussion am Ende von Abschnitt 4.2), dennoch zu $\tilde{E}_{QM}(N)$ beitragen.

Betrachten wir Abbildung 4.8 genauer, so fällt auf, daß der oszillierende Anteil der Gesamtenergie für $N^{1/3} < 17$ wie ein einfaches Schwebungsmuster aussieht. Tatsächlich wird $\tilde{E}_{QM}(N)$ in diesem Bereich bereits durch die Überlagerung von Dreiecks- und Quadrat-Bahn recht gut beschrieben. Ihre Beiträge oszillieren mit nahe benachbarten Frequenzen

$$f_{(\lambda,\nu)} = 2\nu\; k_F r_s \sin\left(\frac{\pi\lambda}{\nu}\right) \qquad \rightsquigarrow \qquad f_{\triangle} \approx 9.97 \quad \text{und} \quad f_{\square} \approx 10.86$$

was zu einer Schwebung führt, die durch die höheren Bahnen nur noch wenig modifiziert wird. Man könnte nun schließen, daß sich dieser Verlauf nach größeren N weiter fortsetzt, da das Problem mit wachsendem Cluster-Radius R_0 immer „semiklassischer“ wird [56]. Tatsächlich sieht man aber, daß $\tilde{E}(N)$ für $N^{1/3} > 17$ einen komplizierteren Verlauf zeigt, der nun wesentlich von den Bahnen mit mehr als vier Ecken geprägt wird. Das wird verständlich, wenn wir uns an unsere Beobachtung aus Abschnitt 3.1 erinnern. Dort hatten wir gesehen, daß mit wachsender Cluster-Größe zunächst die $n = 0$- und $n = 1$-Zustände mit $\Delta l = 3$ entarten. Anschließend entarten diese Zustände mit $\Delta l = 4$ und erst später diejenigen mit $\Delta l = 5$ und mehr. Entsprechendes gilt für Niveaus mit anderen Knotenzahlen n. Um diese Entartungen mit klassischen Bahnen in Verbindung zu bringen, bemerken wir, daß für separable Systeme die Quantenzahlen nichts anderes sind als die quantisierten Versionen der Wirkungsvariablen des entsprechenden klassischen Problems. Der Zusammenhang ist dabei durch die Bohr-Sommerfeldsche Quantisierungsbedingung gegeben. Im vorliegenden Falle findet man (bis auf triviale Verschiebungen der Quantenzahlen)

$$\oint p_r\, dr = nh \qquad \oint L\, d\varphi = lh \qquad \oint L_z\, d\vartheta = mh$$

Die Frequenzen der separierten Bewegungen findet man durch Ableitung der Hamilton-Funktion nach der zugehörigen Wirkungsvariable. Faßt man nun analog die quantenmechanischen Eigenenergien als Funktionen der Quantenzahlen auf $\varepsilon(n,l)$, so kann man formal schreiben

$$\frac{\partial\varepsilon(n,l)}{\partial n} = \hbar\omega_r \qquad \frac{\partial\varepsilon(n,l)}{\partial l} = \hbar\omega_\varphi$$

Mittels Taylorentwicklung von $\varepsilon(n,l)$ bis zur zweiten Ordnung sieht man dann, daß die Entartung von Energieniveaus $\varepsilon(n_0,l_0) = \varepsilon(n_0+\Delta n, l_0+\Delta l)$ einer klassischen Bewegung entspricht, für die gilt:

$$\frac{\Delta n}{\Delta l} = -\frac{\omega_\varphi}{\omega_r}$$

d.h. die klassische Bahn schließt sich nach $\nu = \Delta l$ radialen und $\lambda = \Delta n$ Winkel-Oszillationen [57]. Nun haben wir aber in Kapitel 3 gesehen, daß der Abstand zwischen den Besetzungslinien (vgl. 3.5) erst langsam mit N wächst. Insbesondere treten Entartungen mit $\Delta l = 5$ erst für $N^{1/3} > 18$ auf. Somit wird verständlich, daß sich die klassischen Bahnen mit mehr als vier Ecken erst für größere N bemerkbar machen.

Wir halten fest, daß der oszillierende Anteil der Gesamtenergie für Cluster-Potentiale in führender Ordnung der Semiklassik durch eine rasch konvergierende Entwicklung nach periodischen Bahnen (POE) gegeben ist. $\tilde{E}(N)$ wird dabei im Falle nicht zu großer Systeme im wesentlichen durch die Beiträge der Dreieck- und Quadrat-Bahnen bestimmt.

Kapitel 5

Cluster-Kontraktion

Als erste Anwendung unserer semiklassischen Entwicklung für $\tilde{E}(N)$ betrachten wir den Einfluß einer Gitterkontraktion auf die Schalen- und Superschalen-Struktur in Metall-Clustern.

Bettet man Cluster in eine inerte Matrix (z.B. gefrorenes Argon) ein, so kann man ihre Struktur mittels EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) untersuchen. Insbesondere läßt sich so die Bindungslänge benachbarter Atome bestimmen [58, 59, 60, 61]. Bei einigen solcher Experimente wurde beobachtet, daß die Bindungslänge ausgehend vom Atomabstand im Festkörper zu kleinen Clustern hin sinkt (Gitterkontraktion). Die Bindungslänge als Funktion des Cluster-Größe skaliert dabei etwa mit dem inversen Cluster-Radius:

$$\text{relative Kontraktion} \propto -1/\text{Cluster-Radius} \tag{5.1}$$

Dieses Ergebnis läßt sich mit Hilfe eines einfachen Kontinuumsmodells verstehen. Dazu beschreibt man ein Cluster als einen Tropfen flüssigen Metalls mit gegebener Oberflächenenergie σ und Kompressibilität κ.

5.1 Kontinuumsmodell

Aufgrund der (positiven) Oberflächenenergie wird ein Cluster eine runde Form annehmen (die Gravitation ist bei den hier interessierenden Cluster-Größen gegenüber den Oberflächenkräften praktisch völlig vernachlässigbar [62]). Die Energie eines infinitesimalen Oberflächenelements beträgt $dW_{surf} = \sigma\, dA$. Ändert sich nun die Oberfläche, so ändert sich natürlich gleichzeitig das Volumen, wobei Volumenarbeit $dW_{vol} = p\,dV$ zu verrichten ist. Aus dem Prinzip der virtuellen Verrückung erhält man dann den Normaldruck, der aufgrund der Oberflächenspannung auf die Oberfläche einer Kugel vom Radius R wirkt:

$$p_{surf} = \frac{2\sigma}{R} \tag{5.2}$$

Nach dieser Überlegung variiert man mit der Cluster-Masse also nicht nur die Zahl der Atome, sondern gleichzeitig auch den Druck, unter dem das System steht. Wegen der recht hohen Oberflächenenergie flüssiger Metalle können diese Drucke beträchtliche Werte annehmen. Praktisch ist der zugängliche Druckbereich jedoch dadurch limitiert, daß es eine minimale Cluster-Größe gibt, unterhalb derer sich das Material nicht mehr als Kontinuum beschreiben läßt (molekularer Limes).

Da wir hier nur einfache Metalle betrachten, macht sich der Oberflächendruck lediglich als Kompression des Clusters bemerkbar. Setzt man eine konstante Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{V_0}\,\frac{\Delta V}{\Delta p}$$

an, so findet man eine Reduktion des Cluster-Radius (gegenüber dem Radius $R_0 = r_s\,N^{1/3}$, der sich unter der Annahme konstanter Dichte ergibt), die zu $1/R_0$ proportional ist:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = -\frac{2\kappa\sigma}{3}\,\frac{1}{R_0} \tag{5.3}$$

Die Cluster-Radien sind dann aufgrund des Oberflächen-Normaldrucks gegenüber R_0 um einen *größenunabhängigen* Betrag kontrahiert:

$$R(N) = R_0 + \Delta R = r_s\,N^{1/3} + \Delta R \tag{5.4}$$

Um die Größenordnung dieser Kontraktion grob abzuschätzen, bestimmen wir ΔR aus den Bulk-Parametern (Tabelle 5.1). Den Kompressions-Modul $K = 1/\kappa$ für flüssige Metalle bestimmen wir dabei mittels

$$c = \sqrt{\frac{K}{\varrho}}$$

aus der Schallgeschwindigkeit c und der Dichte ϱ. Wie sich zeigt, sind die so gefundenen Kompressions-Moduln K_{liqu} nicht zu sehr verschieden von denjenigen für das feste Material. Für die Metalle, deren K_{liqu} nicht vorlag, verwenden wir daher K_{solid}, um die Cluster-Kontraktion ΔR grob abzuschätzen. Wir finden, daß die zu erwartende Kontraktion von der Größenordnung $\Delta R/r_s \approx 0.1$ ist.

	r_s/a_0	$T_m/^oC$	$\sigma/\frac{erg}{cm^2}$	$c/\frac{m}{sec}$	$\varrho/\frac{g}{cm^3}$	$K_{liqu}/\frac{dyn}{cm^2}$	$K_{solid}/\frac{dyn}{cm^2}$	$\Delta R/a_0$	$\Delta R/r_s$
Li	3.25	181	395	0.53			$13.6\ 10^{10}$	0.37	0.11
Na	3.93	98	195	0.93	2395	$5.3\ 10^{10}$	$7.2\ 10^{10}$	0.34	0.09
K	4.86	63	111	0.83	1820	$2.7\ 10^{10}$	$4.0\ 10^{10}$	0.35	0.07
Rb	5.20	39	83	1.44	1260	$2.3\ 10^{10}$	$1.9\ 10^{10}$	0.55	0.11
Cs	5.62	29	69	1.85	967	$1.7\ 10^{10}$	$1.4\ 10^{10}$	0.62	0.11
Al	2.07	660	914	2.39			$73.1\ 10^{10}$	0.16	0.08
Ga	2.19	30	718	6.09	2740	$45.7\ 10^{10}$	$49.0\ 10^{10}$	0.18	0.08
In	2.41	156	556	7.02	2215	$34.4\ 10^{10}$	$39.2\ 10^{10}$	0.18	0.07
Tl	2.48	304	464	11.28	1625	$29.8\ 10^{10}$	$28.2\ 10^{10}$	0.21	0.08
Cu	2.67	1083	1285	8.00			$137.0\ 10^{10}$	0.12	0.04
Au	3.01	1063	1140	17.36			$170.9\ 10^{10}$	0.08	0.03

Tabelle 5.1: Grobe Abschätzung der Cluster-Kontraktion mittels eines Kontinuumsmodell für einfache Metalle knapp oberhalb des Schmelzpunktes. Die Schmelztemperaturen T_m und die Oberflächenenergien stammen aus [63], Tabelle 1 (pp. 940) bzw. Tabelle 3a (pp. 944). Die Dichten ϱ und Schallgeschwindigkeiten c für die geschmolzenen Metalle wurden aus [64], Tabelle 10a (p. 14), die Kompressions-Moduln für die festen Metalle ebenfalls aus [64], pp. 236 entnommen.

5.2 Auswirkungen auf $\tilde{E}(N)$

Wir untersuchen nun die Auswirkungen einer Cluster-Kontraktion auf den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie $\tilde{E}(N)$. Offensichtlich wird die Fermi-Energie E_F aufgrund der Kontraktion ΔR gegenüber dem unkontrahierten Cluster ansteigen. Um diese Änderung zu bestimmen, gehen wir von der Definitionsgleichung

$$N = \int_0^{\bar{E}_F} \bar{\rho}(E)\, dE = 2 \int_0^{\bar{k}_F} \bar{\rho}(k)\; k\, dk \tag{5.5}$$

aus. Für die Zustandsdichte $\bar{\rho}(E)\, dE$ existiert eine asymptotische Entwicklung

$$\bar{\rho}(E)\, dE = R^2 \left(a_1\, kR + a_2 + \frac{a_3}{kR} + \cdots \right) \tag{5.6}$$

(vgl. etwa 4.36). Um (5.5) aufzulösen, machen wir den Ansatz

$$k_F R = b_1 N^{1/3} + b_2 N^0 + b_3 N^{-1/3} + \mathcal{O}(N^{-2/3})$$

Einsetzen und Koeffizientenvergleich liefert

$$b_1 = \left(\frac{3}{2a_1}\right)^{1/3} \qquad b_2 = -\frac{a_2}{2a_1} \qquad b_3 = \left(\frac{2a_1}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{a_2^2}{4a_1^2} - \frac{a_3}{a_1}\right) \tag{5.7}$$

Mit den Entwicklungsparametern a_i der Thomas-Fermi Zustandsdichte einer sphärischen Kavität (4.36) finden wir

$$\bar{k}_F R = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} N^{1/3} + \frac{3\pi}{8} + \left(\frac{4}{9\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{9\pi^2}{64} - 1\right) N^{-1/3} + \mathcal{O}(N^{-2/3}) \tag{5.8}$$

D.h. das Produkt $\bar{k}_F(N)\,R(N)$ ist unabhängig davon, wie wir $R(N)$ wählen. Mit anderen Worten: Eine Änderung $R_0 \to R_0 + \Delta R$ bewirkt automatisch eine Änderung von $k_F(N)$ derart, daß das Produkt beider Größen unverändert bleibt.

Nun haben wir aber in Gleichung (4.48)

$$\tilde{E} \approx \sqrt{\bar{k}_F R}\,\bar{k}_F^2 \sum_{(\lambda,\nu)} \beta_{(\lambda,\nu)} \cos\left(\hat{S}_{(\lambda,\nu)}\,\bar{k}_F R - \varphi_{(\lambda,\nu)}\right)$$

gesehen, daß die Oszillationen $\tilde{E}(N)$ durch Ausdrücke der Form $S/\hbar = \hat{S}\,k_F(N)\,R(N)$ bestimmt sind, wobei $\hat{S}$ nur von der Geometrie der betreffenden klassischen Bahn, nicht aber von der Größe der Kavität abhängt: $\hat{S}_{(\lambda,\nu)} = 2\nu\sin(\pi\lambda/\nu)$. Die Lage der Oszillationen $\tilde{E}(N)$ wird also durch eine Gitterkontraktion *nicht* beeinflußt. Lediglich in der Amplitude tritt $\bar{k}_F(N)$ *ohne* R, als gemeinsamer Vorfaktor auf. Für $R(N) = r_s\,N^{1/3} + \Delta R$ finden wir aus 5.8

$$\bar{k}_F(N) r_s = b_1 + \left(b_2 - b_1\frac{\Delta R}{r_s}\right) N^{-1/3} + \mathcal{O}(N^{-2/3})$$

Die Amplitude von $\tilde{E}(N)$ sollte also, vor allem für kleine Cluster, mit zunehmender Gitterkontraktion wachsen.

Betrachten wir die Resultate quantenmechanischer Rechnungen (Abb. 5.1) für sphärische Kavitäten mit Gitterkontraktion ($\Delta R/r_s = -0.5$), ohne Kontraktion ($\Delta R/r_s = 0$) und mit Gitterdilatation ($\Delta R/r_s = +0.5$), so finden wir genau das von uns vorhergesagte Verhalten: Die Lage der Oszillationen ist unabhängig von ΔR, während sich die Amplitude für kleine Cluster ändert. Sie wird umso größer, je stärker die Kavität kontrahiert ist.

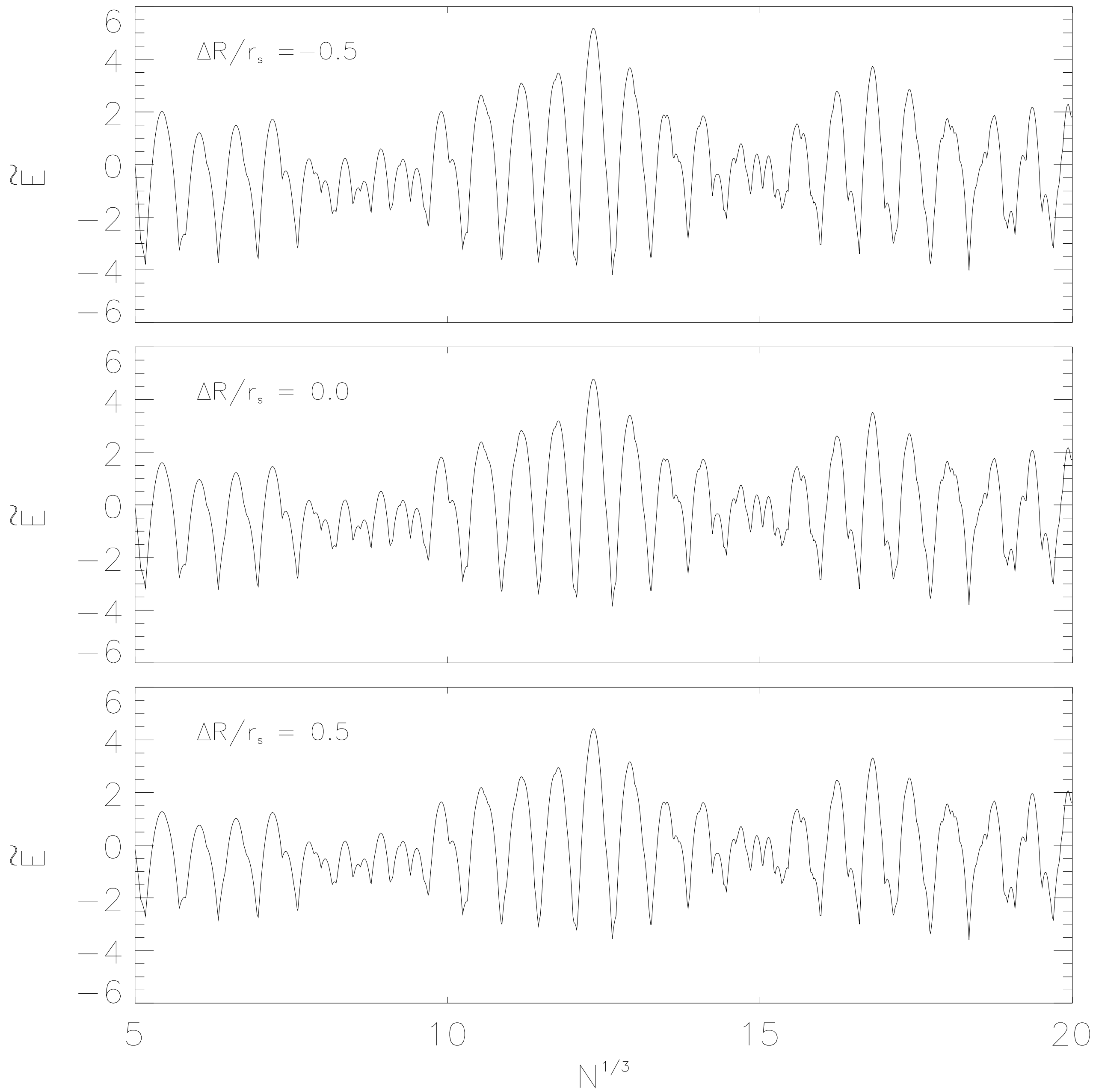


Abbildung 5.1: $\tilde{E}(N)$ für Kavitäten mit Gitterkontraktion ($R(N) = r_s\, N^{1/3} + \Delta R$). In der vorliegenden Rechnung wurde $r_s = 1\, a_0$ gewählt; für andere Werte des Wigner-Seitz Radius ändert sich lediglich die Amplitude, nicht aber die Form von $\tilde{E}(N)$ (vgl. Diskussion in Abschnitt 4.1).

Es drängt sich nun die Vermutung auf, daß auch für realistischere Potentiale, etwa vom Woods-Saxon Typ, eine Cluster-Kontraktion praktisch ohne Einfluß auf den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie bleibt. Für solche Potentiale ist jedoch die reduzierte Wirkung $\hat{S}$ nicht mehr unabhängig von k_F und R_0. Dasselbe gilt für die Maslov-Phase φ.

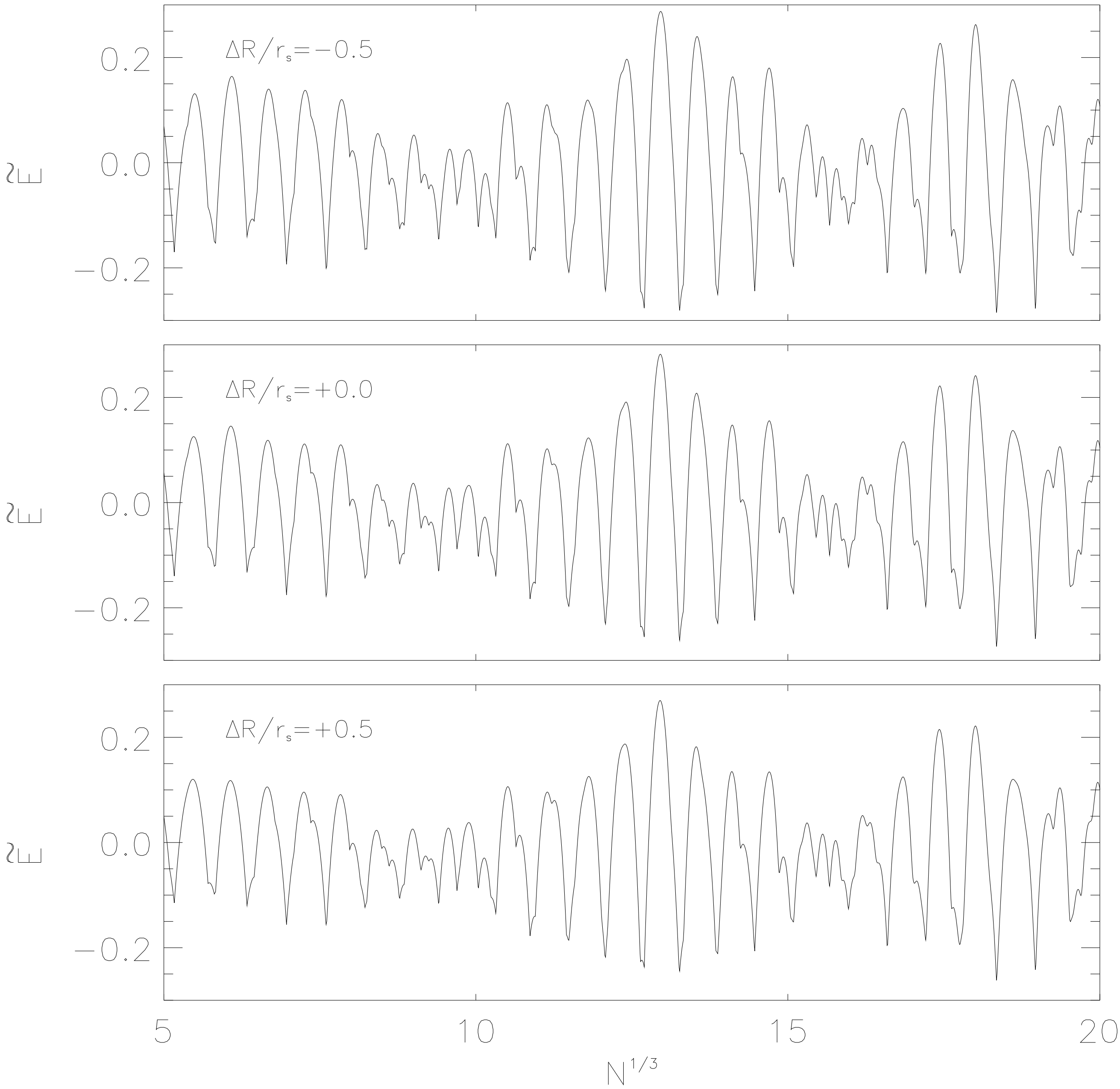


Abbildung 5.2: $\tilde{E}(N)$ für Woods-Saxon Potentiale mit Gitterkontraktion:

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{(r-R(N))/a}} \qquad R(N) = r_s\, N^{1/3} + \Delta R$$

Die Parameter wurden so gewählt, daß das Potential „natriumartig" ist: $r_s = 3.93\, a_0$, $V_0 = 0.46\, Ry$ und $a = 0.94\, a_0$.

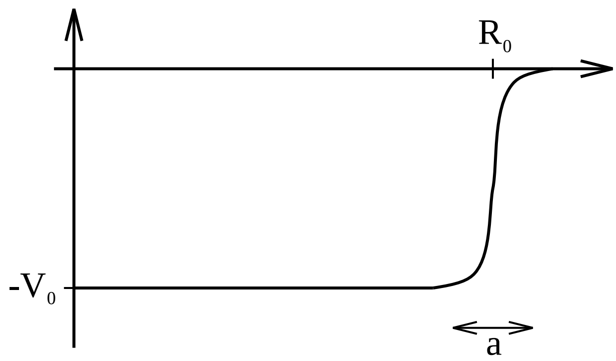
Um zu sehen, in welchem Maße $\tilde{E}(N)$ für solche Potentiale von einer Kontraktion ΔR abhängt, haben wir Einelektronen-Rechnungen mit parametrisierten Woods-Saxon Potentialen durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis solcher Rechnungen für ein $V(N;r)$, das an die selbstkonsistenten Potentiale von Natrium-Clustern (vgl. 3.8) gefittet wurde. Wie im Falle der Kavität sieht man, daß die Oszillationen $\tilde{E}(N)$, trotz der unrealistisch groß gewählten Kontraktion bzw. Dilatation, praktisch unabhängig von ΔR sind. Lediglich die Amplituden werden (genauso wie im Fall der Kavität) von ΔR beeinflußt.

Wir halten also fest, daß eine Gitterkontraktion oder -dilatation den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie $\tilde{E}(N)$ nur in seiner Amplitude, nicht aber in der Position der Oszillationen, beeinflußt. *Bei der Untersuchung der Schalen- und Superschalenstruktur brauchen wir daher eine etwaige Kontraktion der Cluster nicht zu berücksichtigen.*

Kapitel 6

Leptoderme Entwicklung

Wie wir in Abschnitt 3.2 gesehen haben, zeichnen sich Cluster-Potentiale dadurch aus, daß ihre Ausdehnung mit der Cluster-Größe wächst, während ihre Form an der Oberfläche praktisch größenunabhängig ist. Die Potentiale sind also durch zwei unabhängige Längenskalen charakterisiert: den Wigner-Seitz Radius r_s, der vermöge $R_0 = r_s\, N^{1/3}$ das Volumen des Clusters beschreibt, und die typische Breite des Potential-Randes a.



Ein gutes Beispiel für derartige Cluster-Potentiale sind die Woods-Saxon Potentiale [8, 56]

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{\frac{r-R_0}{a}}}$$

Mit $R_0 = r_s\, N^{1/3}$ erfüllen sie das Stetigkeits-Kriterium aus Abschnitt 4.1, eignen sich also für eine Bestimmung von $\tilde{E}(N)$ aus Einteilchen-Rechnungen.

Um einen Eindruck davon zu erhalten, wie sich die Verhältnisse bei Variation des Randparameters ändern, betrachten wir die Abhängigkeit der Energieniveaus von a. Dazu wählen wir ein Woods-Saxon Potential mit $R_0 = 50\, a_0$ und $V_0 = 0.45\, Ry$. Für $a = 1.0\, a_0$ entspricht das in etwa dem Potential eines Clusters aus 2000 Natrium-Atomen.

Um den relevanten Bereich zu finden, über den der Randparameter a für verschiedene Materialien variiert, rechnen wir die (durch numerischen Fit an die selbstkonsistenten Potentiale bestimmten) Randparameter auf die Verhältnisse bei Natrium um:

$$a \rightarrow a \, \frac{r_s^{\mathrm{Na}}}{r_s^{\mathrm{Material}}}$$

Dabei finden wir, daß für die von uns betrachteten Metalle (vgl. Tabelle 3.1) der umgerechnete Randparameter im Bereich von etwa $a \rightarrow 0.55\, a_0$ für Cäsium bis ungefähr $a \rightarrow 1.65\, a_0$ für Aluminium liegt. Die Potentiale sowie die Abhängigkeit der Eigenwerte $\varepsilon_{n,l}$ von a sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Es fällt auf, daß die Verschiebung der Energieniveaus von der Größenordnung der Niveau-Abstände ist. Aufgrund des hohen Zentrifugalpotentials reagieren die $\varepsilon_{n,l}$ mit großem Drehimpuls l besonders empfindlich auf Änderungen der Potentialform am Cluster-Rand. Nun hatten wir aber im ersten Kapitel gesehen, daß die Oszillationen in der Gesamtenergie von der Anordnung der Energieniveaus zu nahe benachbarten Gruppen (den Schalen) herrühren. $\tilde{E}(N)$ ist also durch die Struktur des Spektrums auf Energieskalen *unterhalb* des mittleren Niveauabstandes bestimmt. Aufgrund der drastischen Verschiebungen der Energieniveaus bei Änderung des Randparameters a ist man daher zunächst geneigt anzunehmen, daß sich auch der oszillierende Anteil der Gesamtenergie bei Variation von a stark ändern wird. Wie Abbildung 6.2 zeigt, ist das jedoch keineswegs der Fall. Die $\tilde{E}(N)$-Kurven unterscheiden sich für verschiedene a praktisch nur in der Lage der Superknoten. Tatsächlich hat die Analyse in Abschnitt 3.1 gezeigt, daß die Oszillationen in der Gesamtenergie im wesentlichen durch die fast-Entartung der Niveaus mit $n = 0, 1$ oder 2 und mit großem Drehimpuls hervorgerufen werden. Und wie man in Abb. 6.1 sieht, werden diese Niveaus zwar stark verschoben, aber diese Verschiebungen sind so ähnlich, daß sich die *Energiedifferenzen* zwischen den Niveaus nur wenig ändern.

Um die Änderungen in $\tilde{E}(N)$ als Funktion des Randparameters a zu verstehen, empfiehlt es sich daher nicht, die Energieniveaus selbst zu betrachten. Statt dessen versuchen wir, die Abhängigkeit des oszillierenden Anteils der Gesamtenergie von der Form der Potential-Randes mittels unseres semiklassischen Ausdrucks (4.48)

$$\tilde{E} \approx \sqrt{\bar{k}_F R_0}\, \bar{k}_F^2 \sum_{(\lambda,\nu)} \frac{4\alpha_{(\lambda,\nu)}}{\hat{S}^2_{(\lambda,\nu)}} \cos\left(\hat{S}_{(\lambda,\nu)}\, \bar{k}_F R_0 - \varphi_{(\lambda,\nu)}\right)$$

zu verstehen. Dazu müssen wir, wie wir in Abschnitt 4.3 gezeigt haben, im wesentlichen

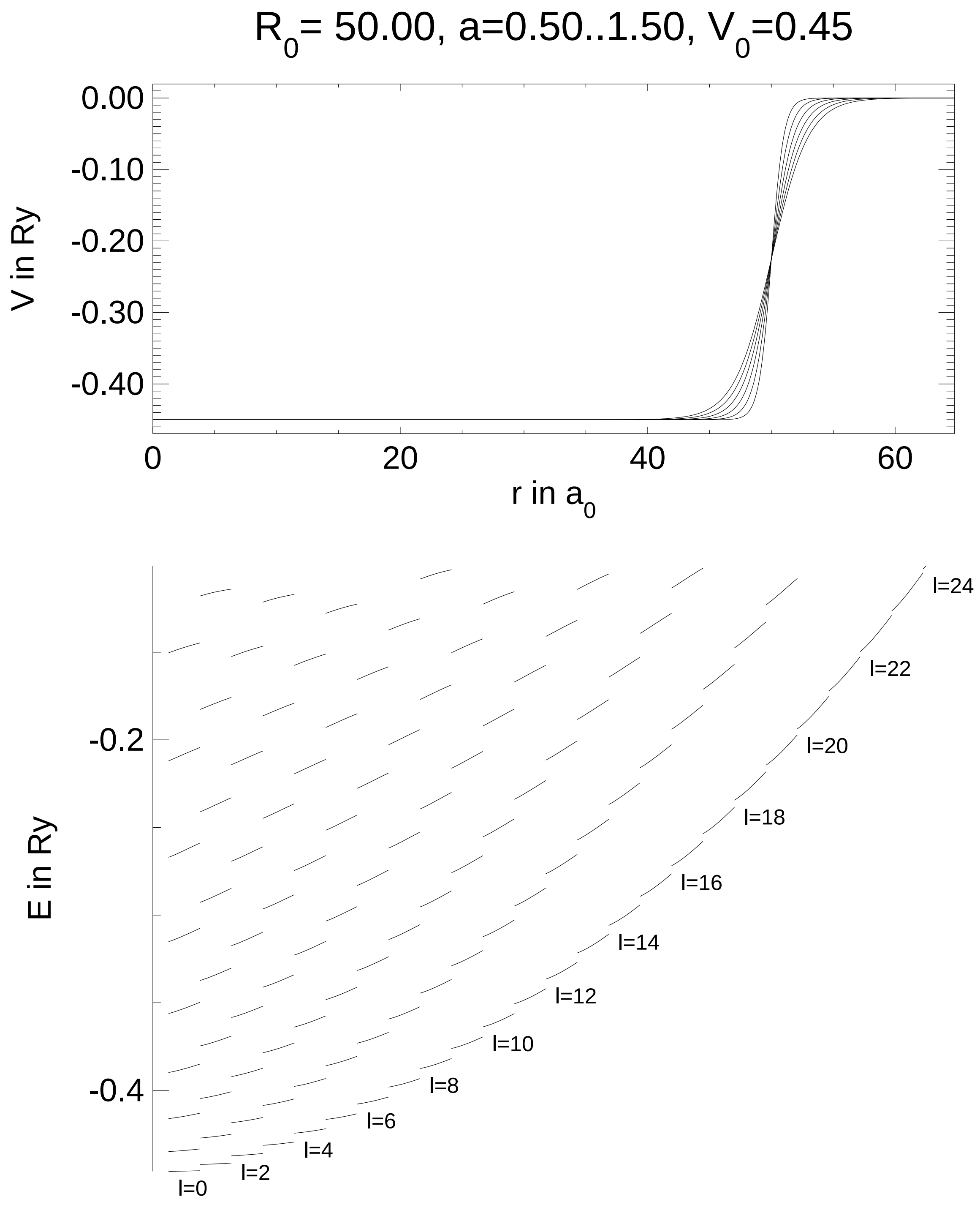


Abbildung 6.1: Verschiebung der Energieniveaus $\varepsilon_{n,l}$ für Woods-Saxon Potentiale $V(r) = -V_0/\Big(1+\exp(\frac{r-R_0}{a})\Big)$ mit verschiedenen Randparametern a. Die Abhängigkeit der $\varepsilon_{n,l}$ von a für die oben angegebenen Potentiale ist im unteren Bild dargestellt. Für gegebenes l sind die Energieniveaus mit wachsendem n übereinander angeordnet. Jede eingezeichnete Linie gibt dabei die a-Abhängigkeit des entsprechenden Energieniveaus wieder: ganz links mit $\varepsilon_{n,l}(a = 0.5\,a_0)$ beginnend bis $\varepsilon_{n,l}(a = 1.5\,a_0)$ ganz rechts.

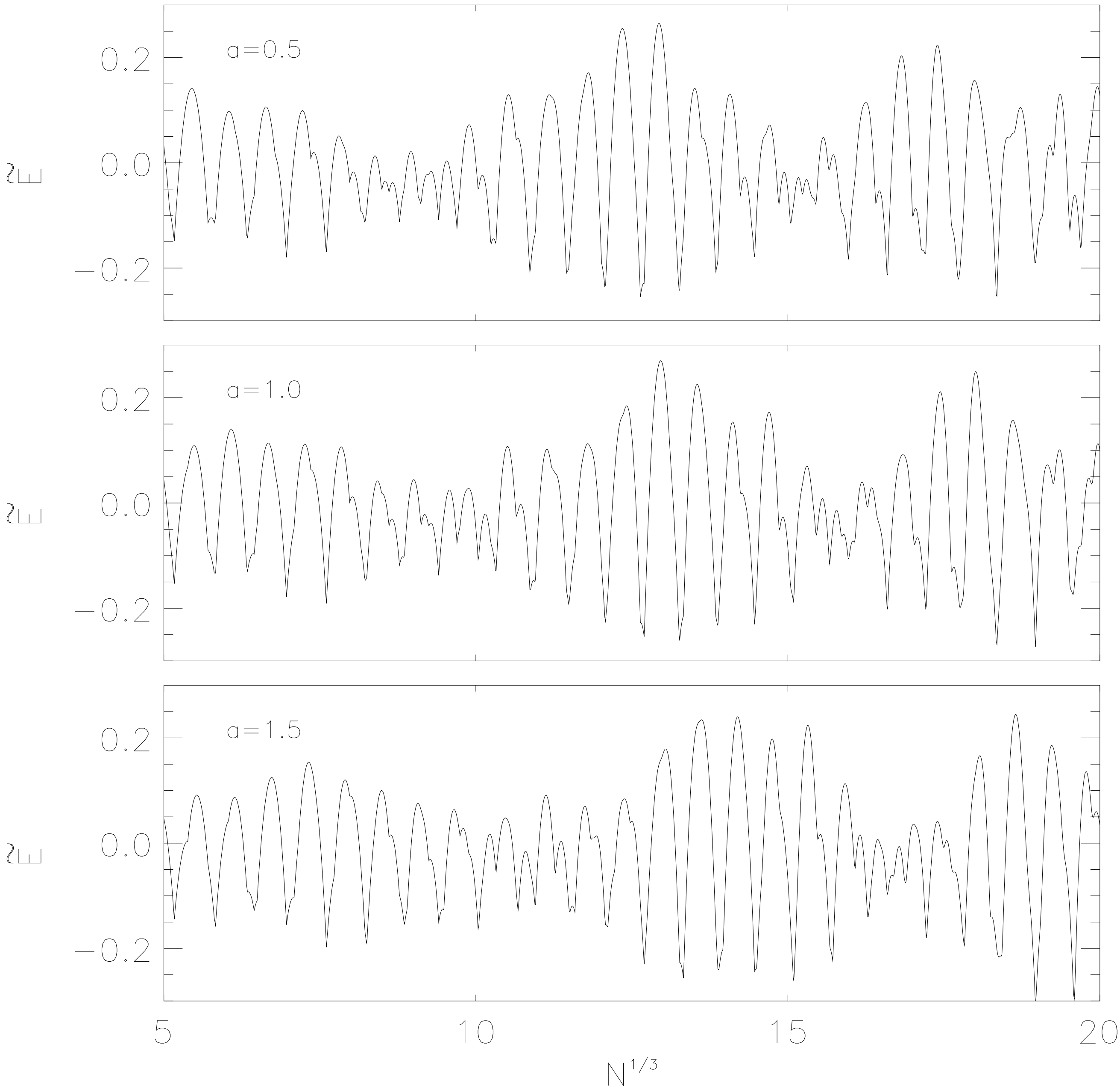


Abbildung 6.2: Oszillierender Anteil der Gesamtenergie für die Woods-Saxon Potentiale aus Abbildung 6.1. Man sieht deutlich, wie die Knoten der Superschalen-Schwebung mit wachsendem Randparameter a zu größeren N verschoben werden.

nur die radiale Wirkung an der Fermi-Energie

$$s_r(V; E_F, L) = \int_{r_{in}}^{r_{out}} \sqrt{2m(E_F - V(r)) - L^2/r^2}\, dr \tag{6.1}$$

bestimmen. Leider läßt sich dieses Integral im allgemeinen nicht analytisch lösen. So scheitert etwa im Falle des Woods-Saxon Potentials die Berechnung mittels des Residuensatzes an einer wesentlichen Singularität bei $r = \infty$. Um s_r dennoch exakt zu bestimmen, kann man natürlich (6.1) numerisch integrieren [65, 66]. Dabei verliert man jedoch einen großen Teil der Anschaulichkeit, die den semiklassischen Zugang auszeichnet. Da es sich bei (4.48) aber selbst schon um eine Näherung (nämlich die führende Ordnung der semiklassischen Entwicklung) handelt, ist es nicht nötig, $s_r(V; E, L)$ exakt zu kennen. Zum Gebrauch in (4.48) genügt bereits die führende Ordnung in R_0.

6.1 Leptoderme Entwicklung

Um $s_r(V; E, L)$ näherungsweise zu bestimmen, versuchen wir eine Entwicklung um den Grenzfall der sphärischen Kavität. Wir nehmen dabei an, daß sich die tatsächlichen Cluster-Potentiale $V(N; r)$ nicht zu sehr von Kavitäten unterscheiden. D.h. wir gehen davon aus, daß die Ausdehnung a des Randes gering und das Potential für $r \ll R_0 - a$ praktisch konstant ist. Wegen dieser „Dünnhäutigkeit“ $(a/R_0 \ll 1)$ der Potentiale nennen wir unsere Entwicklung um den Grenzfall der Kavität *leptoderm*.

Betrachten wir also ein Cluster-Potential $V(N; r) = -V_0\, f(R_0, a; r)$. Seine Tiefe sei durch V_0, die Ausdehnung durch R_0 und der Rand durch a charakterisiert. Wie im Fall der Kavität gehen wir wieder auf reduzierte Größen über:

$$p := \sqrt{2m(E - V_0)} \qquad P := \sqrt{\frac{E + V_0}{V_0}} \qquad P_F := \sqrt{\frac{E_F + V_0}{V_0}}$$

$$\hat{r} := \frac{r}{R_0} \qquad \hat{a} := \frac{a}{R_0} \qquad \hat{L} := \frac{L}{pR_0} \qquad \hat{S} := \frac{S}{pR_0} \cdots$$

Durch den Ansatz

$$s_r(V; E_F, L)/\hbar = k_F R_0\, \hat{s}_r(P_F, \hat{L}, \hat{a}) \tag{6.2}$$

machen wir die führende Ordnung in R_0 explizit. Gleichzeitig haben wir damit die Bestimmung der radialen Wirkung in zwei Teilprobleme zerlegt:

1. Die Bestimmung der asymptotischen Entwicklung des Fermi-Wellenvektors als Funktion des Oberflächenparameters a.

2. Die Entwicklung der reduzierten radialen Wirkung $\hat{s}_r(P, \hat{L}, \hat{a})$ nach $\hat{a}$.

Wir zeigen nun, wie man den Oberflächenterm in der asymptotischen Entwicklung von $\bar{k}_F r_s$ bestimmt und wie man aus einer Entwicklung der reduzierten radialen Wirkung nach

$\hat{a}$ eine solche für die reduzierte klassische Wirkung findet. Anschließend kombinieren wir diese Ergebnisse, um die POE (4.48) in führender Ordnung des Oberflächenparameters a zu bestimmen.

6.1.1 Asymptotische Entwicklung für $\bar{k}_F r_s$

Der Fermi-Wellenvektor ist in einem unendlich ausgedehnten System direkt mit dem Wigner-Seitz Radius verknüpft: $k_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}$. In endlichen Systemen gilt diese Relation nicht mehr exakt. Die wichtigste Korrektur zu $k_F(N)$ rührt dabei von der Oberfläche des Systems her [67]:

$$\bar{k}_F r_s = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} + c_F\, N^{-1/3} + \cdots \tag{6.3}$$

Wir können den Oberflächen-Koeffizienten c_F berechnen. Dazu gehen wir vom Thomas-Fermi Integral für die Teilchenzahl aus:

$$N = \int_{E>V(\vec{r})} d^3r\, \frac{\bar{k}_F(\vec{r}\,)^3}{3\pi^2}$$

Dieser Ausdruck berücksichtigt per definitionem nur das Potential im klassisch erlaubten Bereich. Den Einfluß der Randbedingungen auf die Teilchenzahl kann man summarisch durch die quantenmechanische Streuphase $\varphi(k)$ am Potentialrand beschreiben. Damit findet man [53]:

$$N = \frac{4}{3\pi}\int_0^{r_{out}} \left(\frac{2m\big(\bar{E}_F - V(r)\big)}{\hbar^2}\right)^{3/2} r^2\, dr + \frac{4R_0^2}{\pi}\int_0^{\bar{k}_F}\left(\frac{\pi}{4} - \varphi(k)\right) k\, dk + \mathcal{O}(N^{-1/3}) \tag{6.4}$$

Nehmen wir an, daß sich das Thomas-Fermi Integral nach a um den Grenzfall der sphärischen Kavität entwickeln läßt

$$\int_0^{r_{out}} \left(\frac{2m\big(\bar{E}_F - V(r)\big)}{\hbar^2}\right)^{3/2} r^2\, dr = \frac{(k_F R_0)^3}{3} + (k_F R_0)^3 \hat{I}_N(P_F)\, \hat{a} + \cdots$$

und bezeichnen wir das zweite Integral in (6.4) mit $k_F^2\, \hat{I}_A(P_F)$, so finden wir mit Hilfe von $R_0 = r_s\, N^{1/3}$ die Gleichung

$$N = \frac{4}{9\pi}(k_F r_s)^3 N + \frac{4}{3\pi}\hat{I}_N(P_F)\, \frac{a}{r_s}\, (k_F r_s)^3 N^{2/3} + \frac{4}{\pi}\, \hat{I}_A(P_F)\, (k_F r_s)^2 N^{2/3}$$

Setzen wir den Ansatz (6.3) ein, so finden wir durch Koeffizientenvergleich die leptoderme Entwicklung für den Oberflächenterm in der asymptotischen Entwicklung von $\bar{k}_F r_s$

$$c_F = -3\hat{I}_A(P_F) - \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \hat{I}_N(P_F)\, \frac{a}{r_s} \tag{6.5}$$

6.1.2 Entwicklung der reduzierten klassischen Wirkung

Als Ausgangspunkt nehmen wir an, daß sich die reduzierte radiale Wirkung um den Grenzfall der Kavität entwickeln läßt

$$\hat{s}_r(P, \hat{L}, \hat{a}) = \hat{s}_r^{cavity}(\hat{L}) + \hat{I}_s(P, \hat{L})\, \hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \tag{6.6}$$

wobei $\hat{s}_r^{cavity}$ durch den Ausdruck (4.28) gegeben ist. Um den Drehimpuls einer Bahn (λ, ν) als Funktion des Potentialparameters $\hat{a}$ zu bestimmen, setzen wir die Entwicklung in die Periodizitätsbedingung (4.22) ein.

$$\frac{\pi\lambda}{\nu} = \Phi = -\frac{\partial \hat{s}_r}{\partial \hat{L}} = \arccos(\hat{L}) - \frac{\partial \hat{I}_s}{\partial \hat{L}}\, \hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2)$$

Differenzieren wir diese Gleichung an der Stelle $\hat{a} = 0$ nach $\hat{a}$, so finden wir für die Änderung des Drehimpulses der Bahn (λ, ν) mit dem Parameter $\hat{a}$ die Entwicklung

$$\hat{L}_{(\lambda,\nu)} = \hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity} - \sqrt{1 - \left(\hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\right)^2}\; \frac{\partial \hat{I}_s\left(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\right)}{\partial \hat{L}}\, \hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \tag{6.7}$$

D.h. läßt sich $\hat{s}_r$ nach $\hat{a}$ entwickeln, so existiert auch eine solche Entwicklung für den reduzierten Drehimpuls der periodischen Bahnen.

Um nun eine entsprechende Entwicklung der reduzierten klassischen Wirkung einer gegebenen periodischen Bahn (λ, ν) zu bestimmen, setzen wir (6.7) und (6.6) in die Definitionsgleichung (vgl. (4.24)) ein

$$\begin{aligned} \hat{s}(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}, \hat{a}) &= \hat{s}_r\left(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}, \hat{a}\right) + \frac{\pi\lambda}{\nu}\, \hat{L}_{(\lambda,\nu)} \\ &= \hat{s}^{cavity}\left(\hat{L}_{(\lambda,\nu)}\right) + \left(\hat{I}_s\left(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}\right) - \frac{\pi\lambda}{\nu}\sqrt{1 - \left(\hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\right)^2}\; \frac{\partial \hat{I}_s\left(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\right)}{\partial \hat{L}}\right) \hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \end{aligned}$$

Schreiben wir nun noch $\hat{s}^{cavity}(\hat{L}_{(\lambda,\nu)})$ als Taylorentwicklung um $\hat{L} = \hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}$, d.h. entwickeln wir $\hat{s}$ um die reduzierte klassische Wirkung der periodischen Bahn (λ, ν) in der Kavität, so heben sich die linearen Terme bis auf $\hat{I}_s$ weg. Die leptoderme Entwicklung für die reduzierte klassische Wirkung lautet damit

$$\hat{s}\left(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}, \hat{a}\right) = \hat{s}^{cavity}\left(\hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\right) + \hat{I}_s\left(P, \hat{L}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\right)\, \hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \tag{6.8}$$

Sie ist also allein schon durch die Entwicklung der reduzierten radialen Wirkung bestimmt.

6.1.3 Leptoderme Entwicklung der POE

Wir geben nun die führende Ordnung der Periodic-Orbit-Expansion für den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie an:

$$\tilde{E} \approx \sum_{(\lambda,\nu)} B_{(\lambda,\nu)} \cos\left(\hat{S}_{(\lambda,\nu)}\, \bar{k}_F R_0 - \varphi_{(\lambda,\nu)}\right)$$

Dabei gehen wir davon aus, daß die oben gemachte Annahme (6.6) über die Entwickelbarkeit der reduzierten radialen Wirkung zutrifft. Wie gesehen läßt sich dann auch der Drehimpuls einer gegebenen periodischen Bahn um den Grenzfall der Kavität entwickeln. Aus der Definitionsgleichung der Amplituden

$$B_{(\lambda,\nu)} = \frac{16}{\sqrt{\pi\nu}}\, \frac{E_F^2}{S_{(\lambda,\nu)}^2/\hbar^2}\, \frac{L_{(\lambda,\nu)}}{\hbar}\, \frac{\partial s_r/\hbar}{\partial E} \left|\frac{\partial^2 s_r \hbar}{\partial L^2}\right|^{-1/2}$$

(vgl. (4.48) und (4.26)) folgt damit direkt, daß auch die $B_{(\lambda,\nu)}$ in führender Ordnung durch ihren Wert im Fall der sphärischen Kavität gegeben sind.

Die Entwicklung der Phasen finden wir durch Einsetzen der asymptotischen Entwicklung für $\bar{k}_F r_s$, der Entwicklung von $\hat{s}_{(\lambda,\nu)}$ sowie der Maslov-Phase $\varphi_{(\lambda,\nu)} = \Big((1/2+\phi_{out})\nu + \lambda - 1/4\Big)\pi$ (vgl. Anhang B). Definieren wir

$$\Delta c_F = c_F - c_F^{cavity} \qquad \text{wobei} \quad c_F^{cavity} = \frac{3\pi}{8} \tag{6.9}$$

$$\Delta\phi_{out} = \phi_{out} - \phi_{out}^{cavity} \qquad \text{wobei} \quad \phi_{out}^{cavity} = \frac{1}{2} \tag{6.10}$$

so ergibt sich

$$S_{(\lambda,\nu)}/\hbar - \varphi_{(\lambda,\nu)} = S_{(\lambda,\nu)}^{cavity}/\hbar - \varphi_{(\lambda,\nu)}^{cavity} \underbrace{+2\nu\left(\hat{s}_{(\lambda,\nu)}^{cavity}\Delta c_F + \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \hat{I}_s\, \frac{a}{r_s} - \frac{\pi}{2}\,\Delta\phi_{out}\right)}_{=:\,-\delta_{(\lambda,\nu)}} \tag{6.11}$$

Dabei enthält der Korrektur-Term $\delta_{(\lambda,\nu)}$ ausschließlich reduzierte Größen. Die Oszillationen mit $N^{1/3}$ werden deshalb weiterhin durch $S_{(\lambda,\nu)}^{cavity}$ beschrieben. *Die Änderung der Potentialform an der Cluster-Oberfläche bewirkt also in führender Ordnung lediglich eine Phasenverschiebung in der Periodic-Orbit-Expansion.* Wie die Herleitung zeigt, gilt dieses Resultat für beliebige Potentiale, sofern nur die reduzierte radiale Wirkung gemäß (6.6) entwickelbar ist.

6.2 Schwebungs-Argument

Wir sind nun in der Lage, dem Schwebungs-Argument aus Kapitel 3 Substanz zu verleihen. Wie wir bei der Bestimmung der Amplituden für die Periodic-Orbit-Expansion von $\tilde{E}$ gesehen haben, gibt es tatsächlich zwei dominierende Bahnen: die dreieckige und die quadratische (vgl. Abb. 4.7 und die Diskussion auf Seite 74):

$$\tilde{E}(N) \approx \sqrt{\bar{k}_F R_0}\, \bar{k}_F^2 \left\{ \beta_{(1,3)} \cos\left(S_{(1,3)}/\hbar - \varphi_{(1,3)}\right) + \beta_{(1,4)} \cos\left(S_{(1,4)}/\hbar - \varphi_{(1,4)}\right)\right\} \quad (6.12)$$

Wie wir von Abbildung 4.8 ablesen, sind durch diese beiden Orbits die Positionen der Schalen-Minima bereits festgelegt. Lediglich im Bereich der Superschalen-Knoten, wo sich die Beiträge der beiden Bahnen weginterferieren, ist die Situation komplizierter: Dort werden die Terme mit kleinerer Amplitude $\beta_{(\lambda,\nu)}$ wichtig. Insbesondere können wir daher aus (6.12) nicht die genaue Position der Superschalen-Knoten bestimmen. Interessieren wir uns aber nur für die Verschiebung des Knoten-Bereiches, innerhalb dessen dann die kleineren $\beta_{(\lambda,\nu)}$ merklich beitragen, sollte es genügen, sich auf die Betrachtung der Dreieck- und Quadrat-Bahnen, deren Interferenz den Knoten hervorruft, zu beschränken.

Wir hatten nun in (6.11) erkannt, daß sich bei Variation der Potentialform in der POE lediglich die Phasen ändern. Wie am Ende von Kapitel 3 beschrieben, werden die Schalen und Superschalen daher nur verschoben, wobei ihr Abstand gleich bleibt. Das Ausmaß der Verschiebung gegenüber der Position im Fall der Kavität läßt sich mit Hilfe der Gleichungen (3.12), (3.13) und (6.11) ermitteln. Für die Schalen-Minima finden wir

$$\Delta N_{shell}^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{-1/3} \frac{\delta_{(1,3)} + \delta_{(1,4)}}{\hat{S}_{(1,3)}^{cavity} + \hat{S}_{(1,4)}^{cavity}} \quad (6.13)$$

Entsprechend lautet die Verschiebung der Superschalen

$$\Delta N_{supershell}^{1/3} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{-1/3} \frac{\delta_{(1,3)} - \delta_{(1,4)}}{\hat{S}_{(1,3)}^{cavity} - \hat{S}_{(1,4)}^{cavity}} \quad (6.14)$$

Der allgemeine Formalismus unserer leptodermen Entwicklung liefert uns also unabhängig von der konkreten Form des Cluster-Potentials schon folgende Aussagen: *Durch eine Änderung der Potentialform an der Cluster-Oberfläche werden die Schalen und Superschalen in führender Ordnung lediglich verschoben. Diese Verschiebung ist für alle Schalen- bzw. Superschalen-Minima gleich. Insbesondere ändern sich die Abstände der Minima nicht. Die „Frequenzen“ der Schalen- und Superschalen-Oszillationen bleiben also* *unverändert.* In diesem Sinne handelt es sich bei diesen Frequenzen um Volumengrößen, die durch Oberflächen-Effekte nicht beeinflußt werden. Die Phasen der Schalen- bzw. Superschalen-Oszillationen sind dagegen Größen, die unmittelbar von den Oberflächen-Eigenschaften des betrachteten Clusters abhängen.

Diese Resultate befinden sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 in Einklang. Wir können jedoch bisher noch keine Aussage über das Ausmaß der Phasenverschiebungen machen. Insbesondere liefert uns obige Betrachtung noch keinen Hinweis darauf, daß die Schalen eine recht spezielle Art der Phasenverschiebung aufweisen, nämlich eine solche, die praktisch unabhängig vom betrachteten Potential ist.

6.3 Abschätzung der Phasenverschiebungen

Um die Phasenverschiebungen der Schalen bzw. Superschalen abzuschätzen, betrachten wir Woods-Saxon Potentiale

$$V(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{\frac{r-R_0}{a}}}$$

Die relevanten Größen für diesen Potentialtyp werden im Anhang bestimmt. Im einzelnen finden wir:

- Das linearisierte Wirkungsintegral (A.11)

$$\hat{I}_s(P, \hat{L}) = \frac{2}{P}\left(P_L \ln\left(2P_L\right) - \sqrt{1 - P_L^2}\ \arcsin\left(P_L\right)\right)$$

- Das linearisierte Thomas-Fermi Integral (A.16)

$$\hat{I}_N(P) = 2\left(\ln(2P) + \left(\frac{1}{P^2} - 1\right)^{3/2} \arcsin(P) - \frac{1}{P^2}\right)$$

- Die quantenmechanische Streuphase (B.9):

$$\varphi(k) = \frac{\pi}{2} - \arcsin(P)$$

Damit ergibt sich aus (6.9) und (6.5)

$$\Delta c_F = -\frac{3}{4}\hat{I}_B(P_F) - \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \hat{I}_N(P_F)\,\frac{a}{r_s}$$

mit

$$\hat{I}_B(P_F) := \left(2 - \frac{1}{P_F^2}\right) \arcsin(P_F) + \sqrt{\frac{1}{P_F^2} - 1}$$

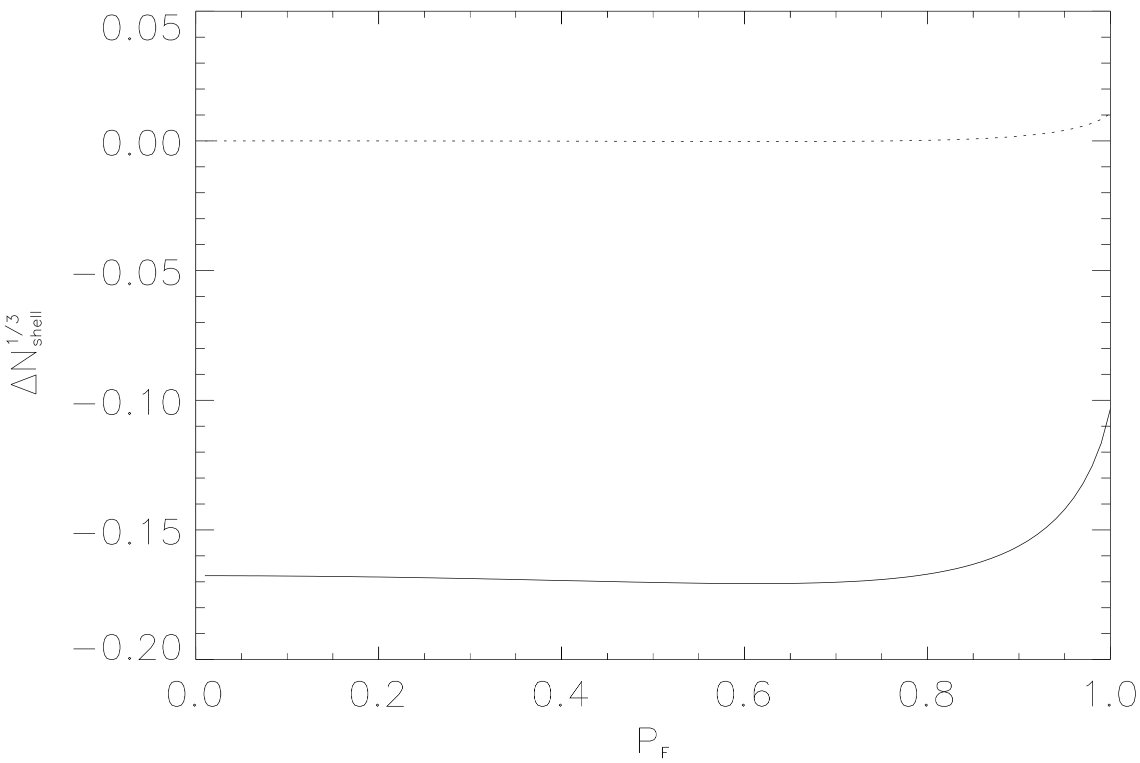


Abbildung 6.3: Verschiebung der Schalen $\Delta N^{1/3}_{shell} = \Delta N^{1/3}_0 + \Delta N^{1/3}_1 \frac{a}{r_s}$. Die gepunktete Linie gibt den a-unabhängigen, die durchgezogene den zu a proportionalen Anteil wieder.

- Die Maslov-Phase (B.10)

$$\frac{\pi}{2}\,\Delta\phi_{out}(P_L) = -\frac{2}{\pi}\,\arcsin(P_L)$$

Wir können damit die Phasenverschiebungen in der POE angeben. Sie zerfallen in einen Anteil, der nur von der Tiefe des Potentials abhängt, sowie einen Anteil proportional zum Rand-Parameter a:

$$\begin{aligned}\delta_{(\lambda,\nu)} \;&=\; \left\{\frac{3}{4}\,\hat{S}^{cavity}_{(\lambda,\nu)}\,\hat{I}_B(P_F) - 2\nu\,\arcsin(P_L)\right\}\\ &\quad + \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\left\{\hat{S}^{cavity}_{(\lambda,\nu)}\,\hat{I}_N(P_F) - 2\nu\,\hat{I}_s(P_F,\hat{L}^{cavity}_{(\lambda,\nu)})\right\}\,\frac{a}{r_s}\end{aligned}$$

Die daraus resultierenden Verschiebungen der Schalen bzw. Superschalen sind in den Abbildungen 6.3 und 6.4 dargestellt. Wie erwartet geht die a-unabhängige Verschiebung $N^{1/3}_0$ für $P \to 0$ gegen Null, d.h. gegen den Grenzfall der Kavität. Er bleibt aber auch für größere P (d.h. weniger tiefe Potential-Töpfe) sehr klein. Der von a unabhängige Anteil

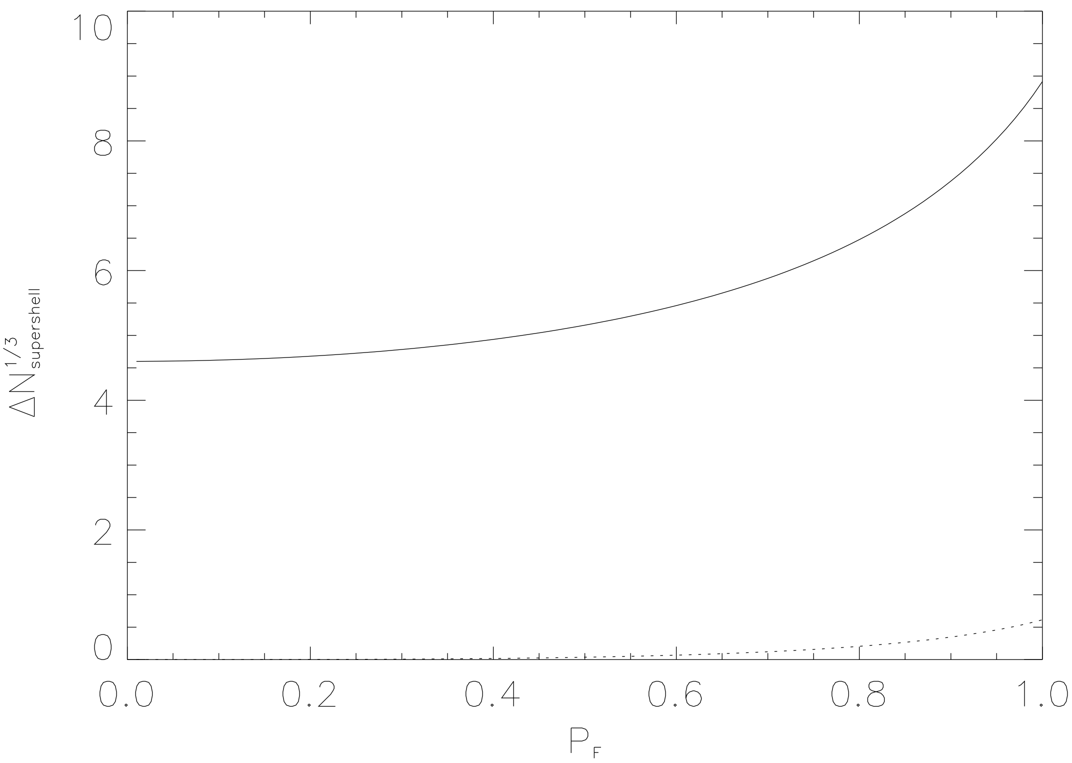


Abbildung 6.4: Verschiebung der Superschalen $\Delta N^{1/3}_{supershell} = \Delta N^{1/3}_0 + \Delta N^{1/3}_1 \frac{a}{r_s}$. Die gepunktete Linie gibt den a-unabhängigen, die durchgezogene den zu a proportionalen Anteil wieder.

trägt also praktisch nicht zur Verschiebung der Schalen bzw. Superschalen bei. Dagegen ist der zum Rand-Parameter proportionale Anteil $N^{1/3}_1$ sowohl für die Schalen als auch für die Superschalen von Null verschieden.

Wir sind nun in der Lage, unsere leptoderme Entwicklung mit den Resultaten aus Kapitel 3 zu vergleichen. Dazu müssen wir die selbstkonsistenten Potentiale aus unseren Jellium-Rechnungen durch analytische Ausdrücke fitten. Soll die Näherung für alle r gut sein, so müssen wir eine Potential-Funktion wählen, die der starken Asymmetrie des Potential-Randes Rechnung tragen kann (vgl. Abb. 3.8). Tatsächlich erstrecken sich die semiklassischen Integrale aber nur über den klassisch erlaubten Bereich, während wir die Randbedingungen mittels der quantenmechanischen Streuphase berücksichtigt haben. Es genügt daher, das Potential im Bereich $V(r) < E_F$ gut zu beschreiben. Dafür ist schon das einfache Woods-Saxon Potential geeignet. Wir bestimmen also die für die Semiklassik benötigten Potential-Parameter, indem wir die selbstkonsistenten Potentiale für Cluster

material	r_s	E_F	V_0	ΔR	a	a/r_s	$\Delta R/r_s$	P_F
Cs	5.62	−0.17	0.29	1.30	0.78	0.14	0.23	0.63
Rb	5.20	−0.18	0.32	1.56	0.94	0.18	0.30	0.65
K	4.86	−0.19	0.35	1.46	0.91	0.19	0.30	0.67
Na	3.93	−0.22	0.46	1.36	0.94	0.24	0.35	0.72
Li	3.25	−0.24	0.59	1.20	0.94	0.29	0.37	0.77
Au	3.01	−0.25	0.65	1.10	0.89	0.30	0.36	0.79
Ag	3.02	−0.25	0.65	1.10	0.90	0.30	0.36	0.79
Cu	2.67	−0.26	0.78	1.01	0.90	0.34	0.38	0.82
Tl	2.48	−0.27	0.86	0.97	0.91	0.37	0.39	0.83
In	2.41	−0.27	0.90	0.94	0.89	0.37	0.39	0.84
Ga	2.19	−0.28	1.04	0.86	0.88	0.40	0.39	0.86
Al	2.07	−0.28	1.14	0.81	0.87	0.42	0.39	0.87

Tabelle 6.1: Fitparameter für leptoderme Entwicklung

verschiedener Größe[1] im klassisch erlaubten Bereich durch das Potential

$$V(N;r) = \frac{-V_0}{1 + \exp\left(\frac{r-\left(r_s N^{1/3}+\Delta R\right)}{a}\right)}$$

fitten. Die so gefundenen Potential-Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Wie sich zeigt, liegen die typischen Werte für a/r_s im Bereich von 0.14 für Cäsium bis 0.42 für Aluminium. Die Verschiebung der Schalen liegt also in der Größenordnung 0.05, diejenige für die Superschalen bei etwa 2.5. Vergleichen wir das mit den Abständen der Schalen bzw. Superschalen von $\delta N^{1/3} = 0.6$ bzw. $\delta N^{1/3} = 7.1$, so sehen wir, daß die Schalen kaum, die Superschalen dagegen merklich verschoben werden.

Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich der mittels leptodermer Entwicklung bestimmten Superschalen-Verschiebungen mit denjenigen, die wir in Kapitel 3 aus den Jellium-Rechnungen ermittelt haben.

[1] Es wurden jeweils die Cluster mit 1500, 3000, 4500 und 6000 Elektronen gewählt. Die entsprechenden Potentiale für Natrium und Gallium sind in Abb. 3.8 dargestellt.

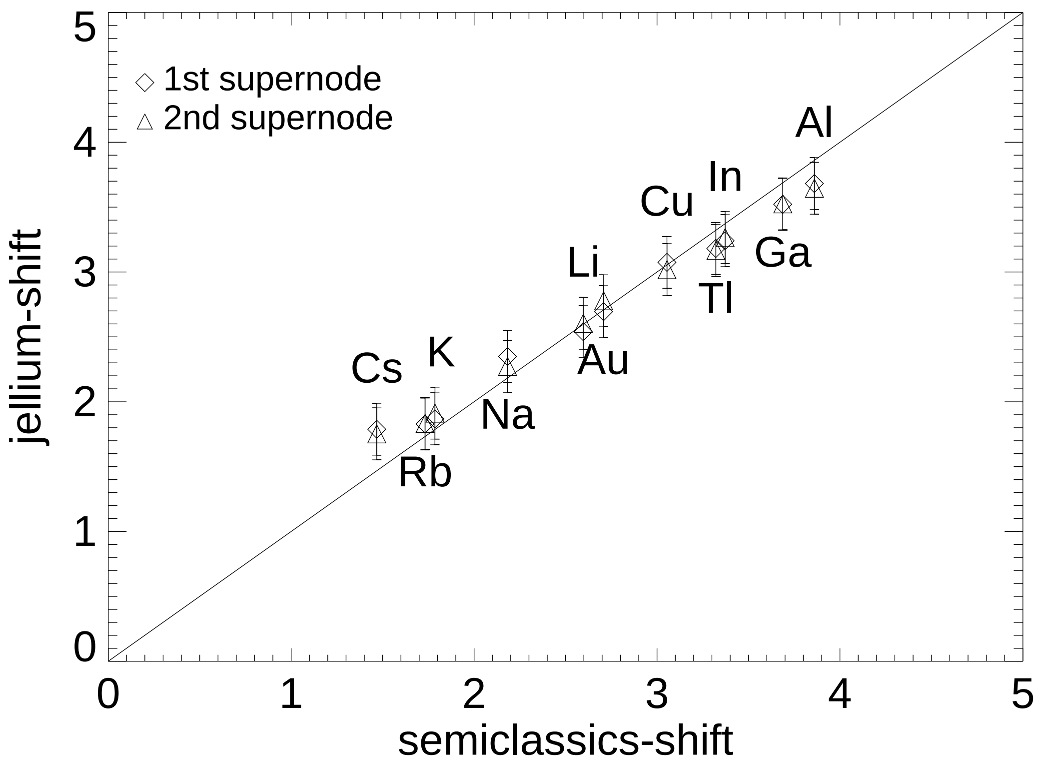


Abbildung 6.5: Verschiebung der Superschalen-Knoten. Vergleich der aus den selbstkonsistenten Jellium-Rechnungen gewonnenen Verschiebungen $\Delta N^{1/3}_{supershell}$ mit den mittels der leptodermen Entwicklung bestimmten. Für die semiklassische Rechnung wurden die Fit-Potentiale aus Tabelle 6.1 verwendet. Die Fehlerbalken für die Jellium-Werte sind dieselben wie in Abbildung 3.11.

Trotz der vielen Näherungen

- Fit der selbstkonsistenten Potentiale mittels eines Woods-Saxon Potential beschreibt Friedel-Oszillationen nicht
- Linearisierung der semiklassischen Integrale
- Schwebungsargument vernachlässigt alle Bahnen, außer der dreieckigen und quadratischen

wird das Ausmaß der Superschalen-Verschiebung und die Vernachlässigbarkeit der Schalen-Verschiebung durch unsere semiklassische Rechnung erstaunlich gut wiedergegeben.

Wir können also die Resultate der Skalenanalyse aus Kapitel 3 tatsächlich im Sinne einer Phasenverschiebung in einem Schwebungsmuster interpretieren. Die Phasenverschie-

bung ergibt sich dabei als Oberflächen-Effekt aus der Abhängigkeit der radialen Wirkung von der Form des Potentials an der Cluster-Oberfläche.

Unsere leptoderme Entwicklung liefert also eine gute Beschreibung der selbstkonsistenten Jellium-Rechnungen. Umgekehrt können wir nun angeben, von welchen Eigenschaften der (selbstkonsistenten) Cluster-Potentiale die Position der Schalen und Superschalen abhängt: Zunächst finden wir, daß nur der Potential-Verlauf im klassisch erlaubten Bereich von Interesse ist. Der entscheidende Potential-Parameter ist dabei die Ausdehnung des Potential-Randes in Einheiten des Wigner-Seitz Radius a/r_s. Daneben wird das Ausmaß der Superschalen-Verschiebung noch durch das Verhältnis der Fermi-Energie zur Topf-Tiefe $P_F = \sqrt{\frac{E_F+V_0}{V_0}}$ bestimmt (siehe Abb. 3.11). Dagegen ist die Lage der Schalen und Superschalen praktisch unabhängig vom Auftreten einer Cluster-Kontraktion.

Schlußbetrachtung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Auftreten von Schalen- und Superschalen-Oszillationen in endlichen Fermionen-Systemen untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Untersuchung der Materialabhängingkeit dieser Effekte im Rahmen des homogenen Jellium-Modells und der Interpretation der so gewonnenen Ergebnisse mittels einer semiklassischen Analyse.

Zunächst haben wir uns davon überzeugt, daß dem Cluster-Problem kein exakt lösbares Problem zugrundeliegt. Dazu versuchten wir, die postulierte Pseudoquantenzahl im Sinne einer klassischen Symmetrie bzw. einer Supersymmetrie zu deuten. Schließlich zeigten wir, daß sich auch mittels numerischer Rechnungen für große Cluster kein Potential mit der vermuteten Entartung konstruieren läßt.

Ein wichtiger Teil der Arbeit, der naturgemäß in der vorliegenden Niederschrift kaum vertreten ist, war die Entwicklung effizienter Programme, welche die numerische Arbeit geleistet haben. Daß die Umsetzung von Rechnungen, die auf dem Papier elegant sind, recht zeitaufwendig und anspruchsvoll sein kann, zeigte sich insbesondere bei der Implementierung der zentralen Elemente des Jellium-Programms: der Integrations-Routine für die radiale Kohn-Sham Gleichung bzw. bei der Quadratur der radialen Poisson-Gleichung für unstetige Ladungsdichten. Um den im Vergleich zur Gesamtenergie sehr kleinen oszillierenden Anteil $\tilde{E}(N)$ zu bestimmen, mußten besondere Anforderungen an die Numerik gestellt werden: Schon durch kleine Kontaminationen mit systematischen- oder Abschneide-Fehlern wurden sämtliche Resultate ruiniert.

Besonders für den Unerfahrenen hält solch eine Arbeit viele unerwartete Probleme bereit. Hat man jedoch Glück, will heißen einen Betreuer mit unglaublicher Intuition, so besteht die Aussicht, daß man schließlich selbst ein Gefühl dafür entwickelt, wie man mittels einfacher Abschätzungen Probleme *vor* ihrem Auftreten erkennt, und — falls das

Programm doch nicht so arbeitet, wie erwartet — welches die Größen sind, die man sich ansehen sollte. Nicht nur in diesem Sinne trifft folgende Einsicht zu (zitiert nach [68]):

> The road to wisdom? Well, it's plain
> and simple to express:
>
> Err
> and err
> and err again
> but less
> and less
> and less.
>
> Piet Hein

Nachdem wir schließlich einen sehr effizienten Code zur Verfügung hatten, konnten wir eine große Zahl von Rechnungen für Jellium-Cluster unterschiedlicher Dichten und in einem weiten Massenbereich durchführen. Das versetzte uns in die Lage, die Schalen und Superschalen-Struktur als Funktion der Jellium-Dichte zu untersuchen. Mittels einer Skalenanalyse kombiniert mit einer Thomas-Fermi-Abschätzung konnten wir den inversen Wigner-Seitz Radius als charakteristischen Parameter für $\tilde{E}(N)$ identifizieren. Die dadurch nahegelegte Analyse der Schalen und Superschalen als Funktion von $1/r_s$ ergab, daß die Minima in $\tilde{E}(N)$ praktisch unabhängig vom betrachteten Jellium sind, während die Superschalen eine Verschiebung proportional zu $1/r_s$ aufweisen.

Um dieses Verhalten zu verstehen, haben wir im zweiten Teil der Arbeit die semiklassische Bestimmung des oszillierenden Anteils der Gesamtenergie untersucht. Dabei verwendeten wir den Pfadintegral Formalismus von Gutzwiller. Wir konnten damit die Resultate von Balian und Bloch für die Zustandsdichte einer sphärischen Kavität reproduzieren. Anschließend bestimmten wir die für das Cluster-Problem relevante Größe: den oszillierenden Anteil der Gesamtenergie für eine Familie wachsender Cluster-Potentiale. Dabei fanden wir, daß die Entwicklung nach periodischen Bahnen für $\tilde{E}(N)$ rasch konvergiert, was die Einführung einer künstlichen Dämpfung (wie im Fall der Zustandsdichte) überflüssig macht.

Als erste Anwendung der semiklassischen Entwicklung untersuchten wir die Auswirkung einer Kontraktion der Cluster als Funktion ihrer Größe auf die Schalen- und Superschalen-Struktur. Eine solche Kontraktion war in einigen EXAFS-Untersuchungen an Clustern, die in eine Matrix eingebettet waren, gefunden worden, andere Untersuchungen kamen dagegen zu dem Ergebnis, daß keine Kontraktion auftritt. Mit Hilfe unserer semiklassischen Formel und mittels numerischer Rechnungen konnten wir zeigen, daß selbst eine starke Kontraktion der Cluster keinen Einfluß auf die Position der Oszillationen in $\tilde{E}(N)$ hat. Daher ist es für die Untersuchung der Schalen- und Superschalen-Struktur unerheblich, ob eine Gitter-Kontraktion für kleine Cluster auftritt oder nicht.

Als nächste Anwendung betrachteten wir die Abhängigkeit des oszillierenden Anteils der Gesamtenergie von der Potential-Form an der Cluster-Oberfläche. Die Grundidee war dabei, die Cluster-Potentiale um den Grenzfall der sphärischen Kavität zu entwickeln (leptoderme Entwicklung). Unter der Annahme, daß die radiale Wirkung eine Entwicklung nach der Ausdehnung a des Potential-Randes besitzt, konnten wir ableiten, daß eine Änderung des Potentials an der Cluster-Oberfläche in führender Ordnung lediglich eine Phasenverschiebung in der POE hervorruft.

Konkrete Formeln für diese Verschiebung haben wir für Potentiale vom Woods-Saxon Typ hergeleitet. Im Sinne einer leptodermen Entwicklung haben wir dabei die semiklassischen Integrale im Randparameter a linearisiert. Um zu zeigen, daß die leptoderme Entwicklung im physikalisch relevanten Bereich anwendbar ist, haben wir die Cluster-Potentiale aus unseren selbstkonsistenten Rechnungen mit Woods-Saxon Potentialen gefittet. Der Vergleich der Verschiebung der Superschalen aus den Jellium-Rechnungen mit den aus der Semiklassik bestimmten Werten zeigte, daß unsere Linearisierung im Randparameter a tatsächlich zulässig ist.

Nachdem wir uns so von der Gültigkeit der leptodermen Entwicklung überzeugt haben, können wir umgekehrt von unseren Formeln ablesen, durch welche Eigenschaften des Cluster-Potentials die Position der Superschalen bestimmt ist: einerseits (und hauptsächlich) durch die Ausdehnung a des Potential-Randes in Einheiten des Wigner-Seitz Radius sowie durch den Topftiefe-Parameter P_F.

Anhang A

Linearisierung der Integrale

Die Differenz $\delta V(r) = V(r) - V_{cavity}$ zwischen einem realistischen Cluster-Potential $V(r)$ und dem sphärischen Kavitätspotential ist keine kleine Größe. Um die klassische radiale Wirkung und das Thomas-Fermi Integral für ein Potential $V(r)$ um den Grenzfall der sphärischen Kavität zu entwickeln, können wir daher nicht einfach Störungstheorie nach δV betreiben. Statt dessen müssen wir die gesuchten Integrale direkt nach dem (kleinen) Randparameter a unseres Cluster-Potentials entwickeln. Im Fall eines stückweise definierten Potentials, etwa eines Potentials mit linearem Rand

$$V_{lin}(R_0, a; r) = \begin{cases} -V_0 & , \ r \leq R_0 - a \\ -V_0 + \dfrac{V_0}{2a}\Big(r - (R_0 - a)\Big) & , \ r \in [R_0 - a, R_0 + a] \\ 0 & , \ r \geq R_0 + a \end{cases}$$

läßt sich eine solche Entwicklung nach a direkt angeben. Ein Integral, dessen Integrand $f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]$ ein Funktional des Potentials ist, zerfällt dann auf natürliche Weise in zwei Anteile: einen inneren, in dem $V(r)$ mit dem Kavitäts-Potential übereinstimmt, und einen äußeren Anteil, dessen Ausdehnung von der Größenordnung a ist:

$$\int_{r_{in}}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]\, dr = \int_{r_{in}}^{R_0-a} f\Big[-V_0, L^2/r^2\Big]\, dr + \underbrace{\int_{R_0-a}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]\, dr}_{\approx \int_{R_0-a}^{r_{out}} f\big[V(r), L^2/R_0^2\big]\, dr}$$

Für kleinen Randparameter $a \ll R_0$ kann man im zweiten Integral die Variation des Zentrifugalpotentials vernachlässigen und erhält so einen Ansatz für die Entwicklung des gesuchten Integrals nach Potenzen von a. Im Falle des Woods-Saxon Potentials

$$V_{WS}(r) = \frac{-V_0}{1 + e^{(r-R_0)/a}}$$

kann man prinzipiell genauso vorgehen, da das Potential für $r \ll R_0$ praktisch mit dem Kavitätspotential übereinstimmt. Es läßt sich jedoch im Gegensatz zum linearen Potential kein Punkt explizit angeben, an dem man das Integral zerlegen könnte. Wir leiten daher ein Verfahren her, das ohne einen solchen „Zerlegungspunkt" r_a auskommt. Dazu machen wir wieder den Zerlegungs-Ansatz

$$\int_{r_{in}}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]\, dr \approx \int_{r_{in}}^{R_0-\alpha} f\Big[-V_0, L^2/r^2\Big]\, dr + \int_{R_0-\alpha}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/R_0^2\Big]\, dr$$

wobei α von derselben Größenordnung wie a sei. Um die unbekannte Größe $R_0 - \alpha$ zu beseitigen, erweitern wir zunächst mit dem Kavitäts-Integral $\int_0^{R_0-\alpha} f\Big[-V_0, L^2/R_0^2\Big]\, dr$. Da $V(r)$ auf $r \in [0, R_0 - \alpha]$ praktisch gleich $-V_0$ ist, gilt

$$\int_0^{R_0-\alpha} f\Big[-V_0, L^2/R_0^2\Big]\, dr \approx \int_0^{R_0-\alpha} f\Big[V(r), L^2/R_0^2\Big]\, dr$$

Damit finden wir

$$\begin{aligned}\int_{r_{in}}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]\, dr \;\approx\; & \int_{r_{in}}^{R_0-\alpha} f\Big[-V_0, L^2/r^2\Big]\, dr + \int_0^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/R_0^2\Big]\, dr \\ & - \int_0^{R_0-\alpha} f\Big[-V_0, L^2/R_0^2\Big]\, dr\end{aligned}$$

Nun ist aber α laut Voraussetzung von der Größenordnung a. Wir können im Intervall $[R_0 - \alpha, r_{out}]$ also wieder von der Variation des Zentrifugalpotentials absehen: $L^2/r^2 \approx L^2/R_0^2$. Damit läßt sich die Hilfsgröße α aus unserem Ansatz für die Entwickung des Integrals eliminieren:

$$\int_{r_{in}}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]\, dr \approx \underbrace{\int_{r_{in}}^{R_0} f\Big[-V_0, L^2/r^2\Big]\, dr}_{\text{Kavität}} \; \underbrace{\begin{matrix} + \int_0^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/R_0^2\Big]\, dr \\ - \int_0^{R_0} f\Big[-V_0, L^2/R_0^2\Big]\, dr \end{matrix}}_{\text{Korrektur}} \qquad \text{(A.1)}$$

Wir haben damit also auch für das Woods-Saxon Potential[1] eine natürliche Zerlegung des Integrals $\int_{r_{in}}^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/r^2\Big]\, dr$ in einen Kavitäts-Anteil sowie eine Randkorrektur gefunden. Im folgenden werden wir diese Randkorrektur für die radiale Wirkung und das Thomas-Fermi Integral bestimmen und nach dem Randparameter a entwickeln. Beim Übergang auf reduzierte Koordinaten verwenden wir dabei die Abkürzungen aus Abschnitt 6.1.

[1] Das Verfahren funktioniert natürlich auch für andere Cluster-Potentiale.

A.1 Radiale Wirkung

Für die radiale Wirkung lautet der Integrand in den obigen Integralen

$$f[v,w] = \sqrt{2m(E-v)-w} \tag{A.2}$$

Damit ist das zweite Korrektur-Integral in (A.1) trivial

$$\int_0^{R_0} f\Big[-V_0, L^2/R_0^2\Big]\,dr = \int_0^{R_0} \sqrt{2m(E+V_0) - \frac{L^2}{R_0^2}}\,dr = pR_0\,\sqrt{1-\hat{L}^2} \tag{A.3}$$

Das erste Korrektur-Integral bereitet mehr Mühe

$$\int_0^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/R_0^2\Big]\,dr = \int_0^{r_{out}} \sqrt{2m\Big(E - V(r)\Big) - \frac{L^2}{r^2}}\,dr \tag{A.4}$$

Mittels der Identität für das Woods-Saxon Potential

$$V(r) = \frac{-V_0}{1+e^{(r-R_0)/a}} = -V_0 + \frac{V_0}{2}\left(1+\tanh\left(\frac{r-R_0}{2a}\right)\right) \tag{A.5}$$

finden wir

$$\int_0^{r_{out}} f\Big[V(r), L^2/R_0^2\Big]\,dr = pR_0\,\underbrace{\int_0^{\hat{r}_{out}} \sqrt{1-\hat{L}^2 - \frac{1+\tanh\left(\frac{x-1}{2\hat{a}}\right)}{2P^2}}\,dx}_{=\,\hat{I}_{s,1}(P,\hat{L},\hat{a})}$$

Durch die Substitution $y := \frac{x-1}{2\hat{a}}$ ergibt sich daraus

$$\begin{aligned}
\hat{I}_{s,1}(P,\hat{L},\hat{a}) &= \frac{\sqrt{2}\,\hat{a}}{P}\int_{-\frac{1}{2\hat{a}}}^{\mathrm{artanh}(c)} \sqrt{c-\tanh(y)}\,dy \qquad c := 2P^2(1-\hat{L}^2)-1 \\
&= 2\hat{a}\Bigg\{\sqrt{1-\hat{L}^2}\;\mathrm{artanh}\sqrt{\frac{1-\hat{L}^2-1+\tanh\left(-1/2\hat{a}\right)}{1-\hat{L}^2}} \\
&\qquad - \sqrt{\frac{1}{P^2}-(1-\hat{L}^2)}\;\arctan\sqrt{\frac{1-\hat{L}^2-1+\tanh\left(-1/2\hat{a}\right)}{1/P^2-(1-\hat{L}^2)}}\Bigg\}
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Die Darstellung wurde so gewählt, daß alle auftretenden Wurzeln reell sind. Wir stellen fest, daß die obere Integrationsgrenze nicht zum Integral beiträgt.

Aus diesem Ausdruck zusammen mit (A.3) können wir die gesuchte Änderung der radialen Wirkung für ein Woods-Saxon Potential mit kleinem Randparameter a gegenüber derjenigen für eine entsprechende Kavität gemäß (A.1) bestimmen. Nun ist aber (A.1) selbst schon eine Näherung für kleine a und darüber hinaus sind wir auch nur an der führenden Ordnung des Korrektur-Terms interessiert. Es genügt uns daher, die Entwicklung von (A.6) nach Potenzen von $\hat{a}$ bis auf $\mathcal{O}(\hat{a}^2)$ zu kennen.

Der Limes $\hat{a} \to 0$ des zweiten Summanden in (A.6) ist problemlos und liefert mit $\lim_{\hat{a}\to 0} \tanh(-1/2\hat{a}) = -1$

$$\lim_{\hat{a}\to 0} \arctan\sqrt{.} = \arctan\sqrt{\frac{1-\hat{L}^2}{1/P^2-(1-\hat{L}^2)}} = \arcsin\left(P\sqrt{1-\hat{L}^2}\right) \tag{A.7}$$

Der erste Summand divergiert für $\hat{a} \to 0$. Wir können den Grenzwert dennoch bestimmen, indem wir die Wurzel im Argument des Areatangens entwickeln. Aus

$$1+\tanh\left(-\frac{1}{2\hat{a}}\right) = \frac{2}{1+e^{1/\hat{a}}} \to 2\,e^{-1/\hat{a}}$$

ergibt sich

$$\sqrt{\frac{1-\hat{L}^2-1+\tanh\left(-1/2\hat{a}\right)}{1-\hat{L}^2}} \to 1-\frac{e^{-1/\hat{a}}}{2P^2(1-\hat{L}^2)}$$

woraus wir mit Hilfe der Formel

$$\operatorname{artanh}(x) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right)$$

schließlich finden

$$\operatorname{artanh}\sqrt{.} = \frac{1}{2\hat{a}} + \ln\left(2P\sqrt{1-\hat{L}^2}\right) + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \tag{A.8}$$

Einsetzen von (A.8) und (A.7) liefert dann $\left(\text{mit } P_L := P\sqrt{1-\hat{L}^2}\right)$:

$$\hat{I}_{s,1} = \sqrt{1-\hat{L}^2} + \frac{2}{P}\left(P_L\,\ln\left(2P_L\right) - \sqrt{1-P_L^2}\,\arcsin\left(P_L\right)\right)\hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \tag{A.9}$$

D.h. der divergente Anteil in (A.8) kompensiert zusammen mit dem Vorfaktor $\hat{a}$ genau den Beitrag des Integrals (A.3).

Es existiert also eine Entwicklung der radialen Wirkung für ein Woods-Saxon Potential $V(V_0, R_0, a; r)$ um den Fall der radialen Kavität:

$$\frac{1}{pR_0}\int_{r_{in}}^{r_{out}}\sqrt{2m\left(E-V(r)\right)-\frac{L^2}{r^2}}\,dr = \underbrace{\left(\sqrt{1-\hat{L}^2}-\hat{L}\arccos(\hat{L})\right)}_{\text{Kavität}} + \underbrace{\left(\hat{I}_s(P,\hat{L})\,\hat{a}+\mathcal{O}(\hat{a}^2)\right)}_{\text{Korrektur}} \tag{A.10}$$

mit

$$\boxed{\hat{I}_s(P,\hat{L}) = \frac{2}{P}\left(P_L\,\ln\left(2P_L\right) - \sqrt{1-P_L^2}\,\arcsin\left(P_L\right)\right)} \tag{A.11}$$

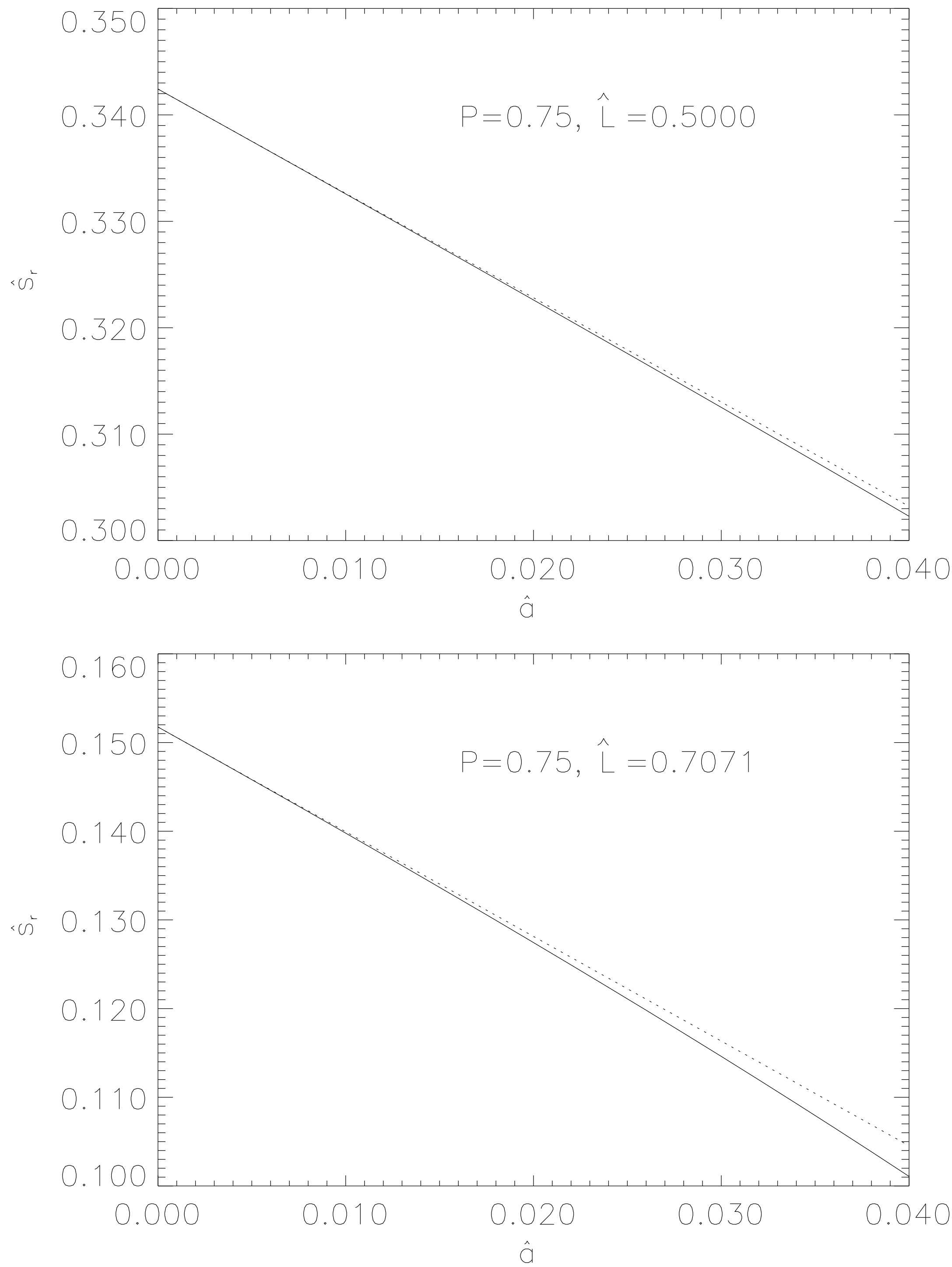


Abbildung A.1: Vergleich der numerisch bestimmten radialen Wirkung $\hat{s}_r$ (durchgezogene Kurve) mit der Linearisierung (A.10) (gepunktete Linie) für $P = 0.75$ und $\hat{L} = 0.5$ (das entspricht einer Dreieck-Bahn) bzw. $\hat{L} = 0.7071$ (das entspricht einer Quadrat-Bahn).

Um die Anwendbarkeit des Ausdrucks (A.10) zu demonstrieren, vergleichen wir in Abbildung A.1 unsere Linearisierung

$$\hat{s}_r(P,\hat{L},\hat{a}) = \sqrt{1-\hat{L}^2} - \hat{L}\ \arccos(\hat{L}) + \hat{I}_s\,\hat{a}$$

mit den Ergebnissen der numerischen Quadratur des exakten Integrals für die radiale Wirkung

$$\hat{s}_r = \int_{\hat{r}_{in}}^{\hat{r}_{out}} \sqrt{1 - \frac{1/P^2}{1+e^{(x-1)/\hat{a}}} - \frac{\hat{L}^2}{x^2}}\,dx$$

bei realistischen Werten der Parameter P, $\hat{L}$ und $\hat{a}$. Wie sich zeigt, ist die Näherung für Dreieck-Bahnen hervorragend (maximaler relativer Fehler: 2%), für Quadrat-Bahnen mit einem relativen Fehler von unter 7% noch gut. Für größere Drehimpulse wird die Linearisierung dann immer schlechter. Das ist verständlich, da die Näherung eines konstanten Zentrifugalpotentials in der Umgebung von R_0 bei großen Drehimpulsen und für wachsende Randbreite a immer gröber wird. Für das Schwebungsargument aus Kapitel 6 benötigen wir jedoch keine höheren als die gezeigten Drehimpulse. Mithin ist unsere Linearisierung für diesen Zweck einsetzbar.

A.2 Thomas-Fermi Integral

Das Thomas-Fermi Integral tritt in der Gleichung

$$N = \frac{1}{3\pi^2}\int d^3r\ k_F^3(\vec{r}) = \frac{4}{3\pi}\int_0^{r_{out}} \left(\frac{2m\big(E_F - V(r)\big)}{\hbar^2}\right)^{3/2} r^2\,dr$$

auf. Die Rolle des Zentrifugalpotentials (vgl. (A.1)) übernimmt nun der Faktor r^2:

$$f[v,r^2] = \left(\frac{2m(E_F - v)}{\hbar^2}\right)^{3/2} r^2$$

Das zweite Integral des Korrektur-Terms aus (A.1) ist wieder trivial

$$\int_0^{R_0} f\Big[-V_0, R_0^2\Big]\,dr = \Big(k_F R_0\Big)^3 \tag{A.12}$$

Zur Bestimmung des ersten Integrals gehen wir ähnlich wie im Fall der radialen Wirkung vor. Zunächst schreiben wir

$$\int_0^{r_{out}} f\Big[V(r), R_0^2\Big]\,dr = (k_F R_0)^3 \underbrace{\int_0^{\hat{r}_{out}} \left[1 - \frac{1+\tanh\left(\frac{x-1}{2\hat{a}}\right)}{2P^2}\right]^{3/2} dx}_{=:\ \hat{I}_{N,1}}$$

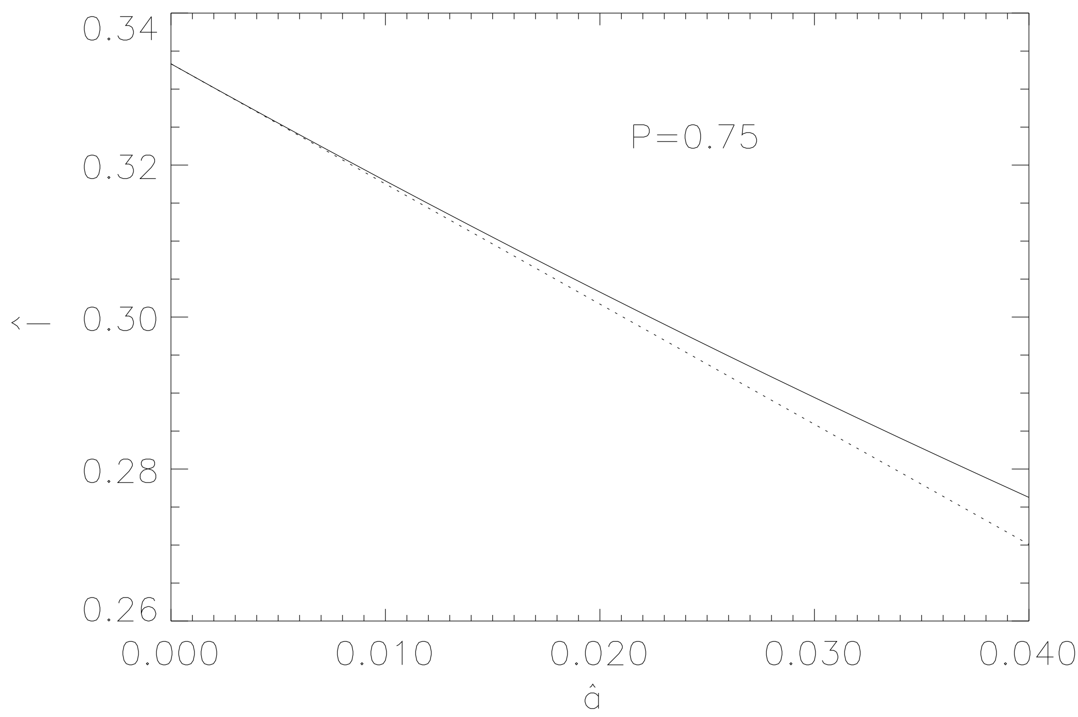


Abbildung A.2: Vergleich des numerisch bestimmten Thomas-Fermi Integrals $\hat{I}_N$ (durchgezogene Kurve) mit der Linearisierung (A.15) (gepunktete Linie) für $P = 0.75$. Der maximale relative Fehler der Linearisierung beträgt etwa 11% (bei $\hat{a} = 0.04$).

Wir substituieren wieder $y := \frac{x-1}{2\hat{a}}$ und finden so

$$
\begin{aligned}
\frac{\sqrt{2}\,P^3}{\hat{a}}\,\hat{I}_{N,1} &= \int_{-\frac{1}{2\hat{a}}}^{\operatorname{artanh}(c)} \Big(c - \tanh(y)\Big)^{3/2} dy \qquad c := 2P^2 - 1 \\
&= -2\sqrt{2P^2 - 1 - \tanh\left(-\frac{1}{2\hat{a}}\right)} \\
&\qquad + \Big(2(1-P^2)\Big)^{3/2} \arctan\sqrt{\frac{2P^2 - 1 - \tanh\left(-\frac{1}{2\hat{a}}\right)}{2(1-P^2)}} \\
&\qquad + \quad \Big(2P^2\Big)^{3/2} \quad \operatorname{artanh}\sqrt{\frac{2P^2 - 1 - \tanh\left(-\frac{1}{2\hat{a}}\right)}{2P^2}}
\end{aligned}
\tag{A.13}
$$

Der Arcustangens und der Areatangens entsprechen den Funktionen in (A.6) für $\hat{L} = 0$. Den Limes $\hat{a} \to 0$ können wir also genauso wie im vorigen Abschnitt bilden:

$$
\hat{I}_{N,1} = 1 + 2\left(\ln(2P) + \left(\frac{1}{P^2} - 1\right)^{3/2} \arcsin(P) - \frac{1}{P^2}\right)\hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \tag{A.14}
$$

wobei wiederum der $\mathcal{O}(\hat{a}^0)$ Term den Beitrag von (A.12) kompensiert. Insgesamt finden wir also die Entwicklung

$$\frac{1}{(k_F R_0)^3} \int_0^{r_{out}} \left(\frac{2m\big(E_F - V(r)\big)}{\hbar^2} \right)^{3/2} r^2 \, dr = \underbrace{\frac{1}{3}}_{\text{Kavität}} + \underbrace{\left(\hat{I}_N(P)\hat{a} + \mathcal{O}(\hat{a}^2) \right)}_{\text{Korrektur}} \tag{A.15}$$

mit

$$\boxed{\hat{I}_N(P) = 2 \left(\ln(2P) + \left(\frac{1}{P^2} - 1 \right)^{3/2} \arcsin(P) - \frac{1}{P^2} \right)} \tag{A.16}$$

Den Vergleich des numerisch bestimmten exakten Integrals mit unserer Linearisierung zeigt Abbildung A.2. Die Näherung ist mit einem relativen Fehler von 11% akzeptabel.

Anhang B

Maslov-Phase

Bei der semiklassischen Bestimmung der Greenschen Funktion $G(r, r'; E)$ mittels Pfadintegration treten neben der klassischen Wirkung S noch die sogenannten Maslov-Phasen auf. Sie stellen die Verallgemeinerung des „connection problems“ der eindimensionalen WKB-Methode auf höherdimensionale Probleme dar [69]. Im allgemeinen ist ihre Bestimmung außerordentlich schwierig. Für separable Systeme, die in eindimensionale Probleme zerfallen, ist die Berechnung der Maslov-Phasen jedoch unproblematisch: Ebenso wie die klassische Wirkung ergibt sich die Maslov-Phase als die Summe der Beiträge der eindimensionalen Bewegungen. Man löst also das eindimensionale „connection problem“ an den klassischen Umkehrpunkten und addiert die so gefundenen Phasen.

Das „connection problem“ tritt auf, da die WKB-Wellenfunktion

$$\Psi_{WKB}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx - \frac{\pi}{2}\phi_a\right)$$

eines eindimensionalen Systems an den klassischen Umkehrpunkten divergiert. Andererseits wird aber die Phase $\frac{\pi}{2}\phi_a$ durch die Randbedingungen, d.h. durch den Umkehrpunkt a und den dahinterliegenden klassisch verbotenen Bereich, festgelegt. Um die Phase zu bestimmen und somit die Randbedingungen in die Semiklassik einzubauen, löst man das quantenmechanische Problem in der Umgebung des Umkehrpunktes und matcht die so gefundene Wellenfunktion im Gültigkeitsbereich der Semiklassik (d.h. weit genug ab vom Umkehrpunkt a) mit $\Psi_{WKB}(x)$. Ist das betrachtete Potential stetig in a, so kann man es lokal durch ein lineares Potential nähern

$$\Big(V(x) - E\Big)\Big|_{\text{um } x=a} \approx \frac{\hbar^2}{2m} f^3\,(a-x)$$

Dann ist die quantenmechanische Wellenfunktion um a durch eine Airy-Funktion gegeben ([70], (10.4.60)):

$$\Psi(x)\Big|_{\text{um } x=a} \approx \mathrm{Ai}\Big(f(a-x)\Big) \stackrel{x\to\infty}{\longrightarrow} C\; \frac{\cos\left(\frac{2}{3}\Big(f(x-a)\Big)^{3/2}-\frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}\,\Big(f(x-a)\Big)^{1/4}}$$

Überlappt der Bereich, in dem die quantenmechanische Wellenfunktion durch die Asymptotik der Airy-Funktion gut beschrieben wird, mit dem Gültigkeitsbereich der Semiklassik, so findet man wegen

$$p(x)\Big|_{\text{um } x=a} = \hbar\, f^{3/2}\sqrt{x-a} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{1}{\hbar}\int_a^x p(x)\,dx = \frac{2}{3}\Big(f(x-a)\Big)^{3/2}$$

durch Phasenvergleich den Maslov-Index

$$\phi_a = \frac{1}{2} \tag{B.1}$$

Das ist das bekannte WKB-Resultat für stetige Potentiale [71]. Existieren genau zwei Umkehrpunkte a und b, ergibt sich aus der Säkulardeterminante der Matching-Bedingung für die beiden WKB-Wellenfunktionen um a bzw. b die übliche Bohr-Sommerfeldsche Quantisierungsbedingung:

$$n\pi \stackrel{!}{=} \frac{1}{\hbar}\int_a^b p(x)\,dx - \Big(\phi_a+\phi_b\Big)\frac{\pi}{2} = \frac{1}{2}\underbrace{\Big(S/\hbar-(\phi_a+\phi_b)\pi\Big)}_{\text{vgl. Phase in (4.26)}}$$

$$\rightsquigarrow \oint p(x)\,dx = h\left(n+\frac{\phi_a+\phi_b}{2}\right) = h\Big(n+\frac{1}{2}\Big)$$

Im Falle der uns interessierenden gebundenen Bewegung in einem radialsymmetrischen Potential treten je zwei Umkehrpunkte in der ϑ- und der Radialbewegung auf. Die ϑ-Umkehrpunkte sind allein durch die Drehimpulserhaltung bestimmt. Für sie läßt sich (B.1) anwenden [72]. Der innere Umkehrpunkt der Radialbewegung ist für unsere topfartigen Potentiale ebenfalls durch den Drehimpuls (in Form des Zentrifugalpotentials) bestimmt. Auch hier ist (B.1) gültig. Der Maslov-Index ϕ_{out} am äußeren Umkehrpunkt der Radialbewegung hängt dagegen von der Wahl des Potential-Randes ab. Für eine periodische Bahn (λ,ν) mit λ Umläufen und ν Radial-Oszillationen (vgl. Abschnitt 4.3) finden wir somit die Maslov-Phase $\Big((1/2+\phi_{out})\nu+\lambda\Big)\pi$. Für die Phase in (4.26) ergibt sich damit

$$\varphi_{(\lambda,\nu)} = \Big((1/2+\phi_{out})\nu+\lambda-1/4\Big)\pi$$

B.1 Äußerer Umkehrpunkt

Betrachten wir einen Potentialtopf (Tiefe V_0 und Radius R_0), so bricht die Näherung, die zu (B.1) führt, offensichtlich zusammen. In diesem Falle können wir den Maslov-Index jedoch direkt aus der quantenmechanischen Streuphase für ebene Wellen an der Potentialschwelle bei R_0 bestimmen. Dazu nähern wir das Zentrifugalpotential in der Umgebung des äußeren Umkehrpunktes durch ein konstantes Potential. Die quantenmechanische Lösung setzt sich dann aus einer ebenen Welle im klassisch erlaubten und einem exponentiell abfallenden Anteil im klassisch verbotenen Bereich zusammen. Den Maslov-Index bestimmen wir wieder durch Phasenvergleich mit der WKB-Wellenfunktion. Bei gegebener Energie E und Drehimpuls L finden wir

$$\frac{\pi}{2}\,\phi_{out} = \arctan\left(\frac{\kappa_r}{k_r}\right) = \frac{\pi}{2} - \arcsin(P_L) \tag{B.2}$$

wobei wir die Abkürzungen

$$k_r := \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} - \frac{L^2}{\hbar^2 R_0^2}} \qquad \kappa_r := \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2} + \frac{L^2}{\hbar^2 R_0^2}} \qquad P_L = P\sqrt{1-\hat{L}^2} \tag{B.3}$$

sowie im letzten Ausdruck $P = \sqrt{\frac{E+V_0}{V_0}}$ und $\hat{L} = L/(pR_0)$ (vgl. Abschnitt 6.1) verwendet haben. Im Limes $V_0 \to \infty$ bei konstantem Impuls $p = \sqrt{2m(E+V_0)}$ (d.h. $P \to 0$) erhält man daraus $\phi_{out} = 1$. Damit finden wir für die Bahn (λ, ν) in einer sphärischen Kavität

$$\varphi_{(\lambda,\nu)} = \left(\frac{3}{2}\nu + \lambda - \frac{1}{4}\right)\pi \tag{B.4}$$

Die Berechnung der Maslov-Phase für den äußeren Umkehrpunkt in einem Woods-Saxon Potential ist schwieriger. Zunächst bestimmen wir die quantenmechanische Streuphase an einem Woods-Saxon Potential. Dazu gehen wir von der radialen Schrödinger-Gleichung aus

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u''(r) - \left(\frac{V_0}{1+e^{(r-R_0)/\alpha}} - \frac{L^2}{2mr^2}\right)u(r) = E\,u(r)$$

Wir setzen das Zentrifugalpotential in der Umgebung von R_0 wieder konstant. Dann ergibt sich mittels der Abkürzungen (B.3)

$$u''(r) + \left(k_r^2 - \frac{k_r^2+\kappa_r^2}{1+e^{-(r-R_0)/\alpha}}\right)u(r) = 0$$

In Anlehnung an [71] (§25, Aufgabe 3) transformieren wir auf die Variable $z = -e^{-(r-R_0)/\alpha}$ und bauen die Randbedingung für $r \to \infty$ mittels $u(z) = e^{-\kappa_r(r-R_0)} w(z)$ in die radiale Wellenfunktion ein. Dieser Ansatz führt auf eine hypergeometrische Differentialgleichung

$$z(1-z)\, w''(z) + \Big(c - (a+b+1)z\Big)\, w'(z) - ab\, w(z) = 0$$

mit Koeffizienten $a = \alpha(\kappa_r + ik_r)$, $b = \alpha(\kappa_r - ik_r)$ und $c = 1 + \alpha\kappa_r$. Mittels der Transformation ([70] (15.3.7))

$$\begin{aligned} F(a,b;c;z) \quad = \quad & \frac{\Gamma(c)\Gamma(b-a)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)} (-z)^{-a}\, F\left(a, a+1-c; a+1-b; \frac{1}{z}\right) \\ & + \frac{\Gamma(c)\Gamma(a-b)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)} (-z)^{-b}\, F\left(b, b+1-c; b+1-a; \frac{1}{z}\right) \end{aligned}$$

und mit $\lim_{z\to\infty} F(a,b;c;1/z) = 1$ finden wir die Asymptotik der radialen Wellenfunktion im klassisch erlaubten Bereich ($r < R_0$):

$$u(r) \to C_+\, e^{ik_r(r-R_0)} + C_-\, e^{-ik_r(r-R_0)} \qquad \text{für} \quad \frac{R_0 - r}{\alpha} \gg 1$$

Wegen $\overline{c} = c = 1 + a + b$ und $\overline{b} = a$ sind die Koeffizienten

$$C_+ := \frac{\Gamma(c)\Gamma(b-a)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)} \qquad C_- := \frac{\Gamma(c)\Gamma(a-b)}{\Gamma(a)\Gamma(c-b)}$$

zueinander komplex konjugiert. Wir können also schreiben $C_+ = C\, e^{i\varphi}$ bzw. $C_- = C\, e^{-i\varphi}$ und erhalten damit schließlich

$$u(r) \to C \cos\Big(k_r(r - R_0) + \varphi\Big) \tag{B.5}$$

wobei die Phase φ durch

$$\begin{aligned} \varphi \quad &= \quad \arg\left(\frac{\Gamma(c)\Gamma(b-a)}{\Gamma(b)\Gamma(c-a)}\right) = \arg\Gamma(c) + \arg\Gamma(b-a) - \arg\Gamma(b) - \arg\Gamma(1+b) \\ &= \quad \arg\Gamma(-2i\alpha k_r) - 2\arg\Gamma\Big(\alpha(\kappa_r - ik_r)\Big) - \arctan\left(-\frac{k_r}{\kappa_r}\right) \end{aligned} \tag{B.6}$$

gegeben ist.

Um die Maslov-Phase zu bestimmen, müssen wir (B.5) mit der WKB-Wellenfunktion

$$\Psi_{WKB}(r) \propto \cos\left(\frac{1}{\hbar}\int_r^{r_{out}} p(r)\, dr - \frac{\pi}{2}\,\phi_{out}\right) \tag{B.7}$$

vergleichen. Das benötigte Wirkungsintegral können wir explizit berechnen

$$\begin{aligned}
\int_r^{r_{out}} p(r)\,dr &= \int_r^{r_{out}} \sqrt{2m\left(E + \frac{V_0}{1+e^{(r-R_0)/\alpha}}\right) - \frac{L^2}{R_0^2}}\,dr \\
&= pR_0 \int_{\hat{r}}^{\hat{r}_{out}} \sqrt{1-\hat{L}^2 - \frac{1+\tanh\left(\frac{x-1}{2\hat{\alpha}}\right)}{2P^2}}\,dx \\
&= pR_0\, 2\hat{\alpha} \left\{ \sqrt{1-\hat{L}^2}\,\mathrm{artanh}\sqrt{\frac{1-\hat{L}^2-1+\tanh\left(\frac{\hat{r}-1}{2\hat{\alpha}}\right)}{1-\hat{L}^2}} \right. \\
&\quad \left. - \sqrt{\frac{1}{P^2}-(1-\hat{L}^2)}\,\arctan\sqrt{\frac{1-\hat{L}^2-1+\tanh\left(\frac{\hat{r}-1}{2\hat{\alpha}}\right)}{\frac{1}{P^2}-(1-\hat{L}^2)}} \right\}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Dabei haben wir die Identität (A.5) sowie die Abkürzungen aus Abschnitt 6.1 benutzt. Aus (B.5), (B.6), (B.7) und (B.8) können wir nun die Maslov-Phase für ein Woods-Saxon Potential am äußeren Umkehrpunkt bestimmen. Sind wir jedoch nur an der führenden Ordnung der Maslov-Phase im Limes steiler Woods-Saxon Potentiale ($\alpha \to 0$) interessiert, so vereinfacht sich das Resultat ungemein (vgl. Abschnitt A.1). Die klassische Wirkung (B.8) reduziert sich für $r < R_0$ dann zu

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\hbar}\int_r^{r_{out}} p(r)\,dr &= kR_0\, 2\hat{\alpha} \left\{ \sqrt{1-\hat{L}^2}\,\frac{1-\hat{r}}{2\hat{\alpha}} + \frac{1}{2}\,\hat{I}_s(P,\hat{L}) + \mathcal{O}(\hat{\alpha}) \right\} \\
&= k_r(R_0 - r) + \hat{I}_s(P,\hat{L})\,k\alpha + \mathcal{O}(\alpha^2)
\end{aligned}$$

Durch Vergleich von (B.7) und (B.5) folgt daraus für die Maslov-Phase

$$\frac{\pi}{2}\,\phi_{out} = \varphi + \hat{I}_s(P,\hat{L})\,k\alpha + \mathcal{O}(\alpha^2)$$

Um auch die quantenmechanische Streuphase nach α zu entwickeln, verwenden wir die Formel

$$\arg\Gamma(z) = -\arg(z) - \arg(z+1) + (1-\gamma)\,\Im(z) + \mathcal{O}(z^2)$$

die sich aus $\ln\Gamma(1+z) = -\ln(1+z) + (1-\gamma)\,z + \mathcal{O}(z^2)$ (siehe [70] (6.1.33)) ergibt[1]. Wir finden, daß sich die Terme linear in α gegenseitig kompensieren:

$$\boxed{\varphi = \frac{\pi}{2} - \arcsin(P_L) + \mathcal{O}(\alpha^2)} \tag{B.9}$$

Die Streuphase für ein steiles Woods-Saxon Potential stimmt also bis $\mathcal{O}(\alpha^2)$ mit (B.2) überein.

[1] γ bezeichnet die Eulersche Konstante.

In führender Ordnung ist der Maslov-Index für die Bahn (λ, ν) in einem Woods-Saxon Potential mit steilem Rand α also durch denselben Ausdruck gegeben, der sich für einen Potentialtopf gleicher Tiefe ergibt:

$$\boxed{\varphi_{(\lambda,\nu)} = \left[\left(\frac{3}{2} - \frac{2}{\pi}\,\arcsin(P_L)\right)\nu + \lambda - \frac{1}{4}\right]\pi} \tag{B.10}$$

Literaturverzeichnis

[1] T. P. Martin, S. Bjørnholm, J. Borggreen, C. Bréchignac, Ph. Cahuzac, K. Hansen, and J. Pedersen. Electronic shell structure of laser-warmed Na clusters. *Chemical Physics Letters*, 186:53–57, 1991.

[2] J. Pedersen, S. Bjørnholm, J. Borggreen, K. Hansen, T. P. Martin, and H. D. Rasmussen. Observation of quantum supershells in clusters of sodium atoms. *Nature*, 353:733–735, 1991.

[3] R. Balian and C. Bloch. Distribution of eigenfrequencies for the wave equation in a finite domain: III. Eigenfrequency Density Oscillations. *Annals of Physics*, 69:76–160, 1972.

[4] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange. Observation of electronic shells and shells of atoms in large Na clusters. *Chemical Physics Letters*, 172:209–213, 1990.

[5] W. Ekardt. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model. *Physical Review B*, 29:1558–1564, 1984.

[6] M. C. Gutzwiller. Energy spectrum according to classical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, 11:1791–1806, 1970.

[7] J. L. Martins, R. Car, and J. Buttet. Variational spherical model of small metallic particles. *Surface Science*, 106:265–271, 1981.

[8] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical Review Letters*, 52:2141–2143, 1984.

[9] M. Goeppert-Mayer. On closed shells in nuclei. II. *Physical Review*, 75:1969–1970, 1949.

[10] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange. Electronic shells and shells of atoms in metallic clusters. *Zeitschrift für Physik D*, 19:25–29, 1991.

[11] B. G. Wybourne. *Classical Groups for Physicists*. Wiley, New York, 1974.

[12] J. E. Humphreys. *Introduction to Lie Algebras and Representation Theory*. Springer, New York, 1980.

[13] W. Fulton and J. Harris. *Representation Theory*. Springer, New York, 1991.

[14] F. Iachello. Dynamic symmetries and supersymmetries in nuclear physics. *Review of Modern Physics*, 65:569–576, 1993.

[15] F. Cooper, A. Khare, and U. Sukhatme. Supersymmetry and quantum mechanics. *Physics Reports*, 251:268–385, 1995.

[16] L. E. Gendenshtein. Derivation of exact spectra of the Schrödinger equation by means of supersymmetry. *JETP Letters*, 38:356–359, 1984.

[17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.

[18] N. D. Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 137:A1441–A1443, 1965.

[19] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Review of Modern Physics*, 61:689–746, 1989.

[20] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, San Diego, 1978.

[21] W. A. Harrison. *Pseudopotentials in the theory of metals*. Benjamin, New York, 1966.

[22] N. D. Lang and W. Kohn. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy. *Physical Review B*, 1:4555–4568, 1970.

[23] J. P. Perdew and R. Monnier. Surface energy of simple metals: Self-consistent inclusion of the ion potential. *Physical Review Letters*, 37:1286–1289, 1976.

[24] J. P. Perdew, Y. Wang, and E. Engel. Liquid-drop model for crystalline metals: Vacancy-formation, cohesive, and face-dependent surface energies. *Physical Review Letters*, 66:508–511, 1991.

[25] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange. Shell structure of clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 95:6421–6429, 1991.

[26] M. Brack. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Review of Modern Physics*, 65:677–732, 1993.

[27] K. Clemenger. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Physical Review B*, 32:1359–1362, 1985.

[28] Thomas Lange. *Quanteneffekte großer Alkalimetallcluster*. PhD thesis, Max-Panck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, 1992.

[29] M. Levy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 76:6062, 1979.

[30] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965.

[31] S. E. Koonin and D. C. Meredith. *Computational Physics*. Addison-Wesley, Redwood City, 1990.

[32] K. Jänich. *Einführung in die Funktionentheorie*. Springer, Berlin, 1980.

[33] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes in FORTRAN*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

[34] D. D. Johnson. Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Physical Review B*, 38:12807–12813, 1988.

[35] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58:1200–1211, 1980.

[36] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46:6671–6687, 1992.

[37] E. Engel and S. H. Vosko. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Physical Review B*, 47:13164–13174, 1993.

[38] E. Engel and J. P. Perdew. Theory of metallic clusters: Asymptotic size dependence of electronic properties. *Physical Review B*, 43:1331–1337, 1991.

[39] O. Genzken and M. Brack. Temperature dependence of supershells in large sodium clusters. *Physical Review Letters*, 67:3286–3289, 1991.

[40] O. Genzken. Shells and supershells in metal clusters. *Modern Physics Letters B*, 7:197–216, 1993.

[41] A. Bohr and B. R. Mottelson. *Nuclear Structure, Vol. II.* Benjamin, New York, 1975.

[42] D. A. Kirzhnits. Quantum corrections to the Thomas-Fermi equation. *Soviet Physics JETP*, 5:64–71, 1957.

[43] J. C. Slater. *The Self-consistent Field for Molecules and Solids, Vol. 4.* McGraw-Hill, New York, 1974.

[44] John R. Smith. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Physical Review*, 181:522–529, 1969.

[45] L. S. Schulman. *Techniques and Applications of Path Integration.* Wiley, New York, 1981.

[46] R. P. Feynman. Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics. *Review of Modern Physics*, 20:367–387, 1948.

[47] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals.* McGraw-Hill, New York, 1965.

[48] J. H. van Vleck. The correspondence principle in the statistical interpretation of quantum mechanics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 14:178–188, 1928.

[49] M. C. Gutzwiller. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*. Springer, New York, 1990.

[50] M. V. Berry and K. E. Mount. Semiclassical approximations in wave mechanics. *Reports on Progress in Physics*, 35:315–397, 1972.

[51] D. L. Hill and J. A. Wheeler. Nuclear constitution and the interpretation of fission phenomena. *Physical Review*, 89:1102–1145, 1953.

[52] M. Kac. Can one hear the shape of a drum? *American Mathematical Monthly*, 73:1–23, 1966.

[53] R. Balian and C. Bloch. Distribution of eigenfrequencies for the wave equation in a finite domain I. Three-Dimensional Problem with Smooth Boundary Surface. *Annals of Physics*, 60:401–447, 1970.

[54] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Simplified semiclassical theory for the electronic shell structure of metallic clusters. *Zeitschrift für Physik D*, 25:87–94, 1992.

[55] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Unified model for the shell structure in the cohesive energy, ionization potential, and photoyield of metallic clusters. *Physical Review Letters*, 69:3471–3474, 1992.

[56] H. Nishioka, K. Hansen, and B. R. Mottelson. Supershells in metal clusters. *Physical Review B*, 42:9377–9386, 1990.

[57] A. Bohr and B. R. Mottleson. *Nuclear Structure*. Benjamin, London, 1975.

[58] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, and A. Thompson. Extended X-ray-absorption fine structure of small Cu and Ni clusters: Binding-energy and bond-length changes with cluster size. *Physical Review Letters*, 43:165–169, 1979.

[59] A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi, A. Reale, S. Santucci, E. Burattini, and S. Mobilio. A structural investigation on small gold clusters by EXAFS. *Surface Science*, 156:206–213, 1985.

[60] P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, W. Schulze, and J. Urban. Structure of copper microclusters isolated in solid argon. *Physical Review Letters*, 56:2076–2079, 1986.

[61] P. A. Montano, J. Zhao, M. Ramanathan, G. K. Shenoy, and W. Schulze. Structure of Ag, Fe and Ge microclusters. *Zeitschrift für Physik D*, 12:103–105, 1989.

[62] H. Gobrecht. *Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band I.* de Gruyter, Berlin, 1970.

[63] C. J. Smithells and E. A. Brandes. *Metals Reference Book.* Butterworth, London, 1976.

[64] W. Schaffs. *Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe II, Band 5:Molekularakustik.* Springer, Berlin, 1967.

[65] J. Lermé, Ch. Bordas, M. Pellarin, B. Baguenard, J. L. Vialle, and M. Broyer. Semiclassical analysis of the electronic shell structure in metal clusters. *Physical Review B*, 48:9028–9044, 1993.

[66] J. Lermé, Ch. Bordas, M. Pellarin, B. Baguenard, J. L. Vialle, and M. Broyer. Influence of surface softness on supershell structure of metal clusters: Application to gallium. *Physical Review B*, 48:12100–12122, 1993.

[67] H. P. Baltes and E. R. Hilf. *Spectra of Finite Systems.* Bibliographisches Institut, Mannheim, 1976.

[68] D. E. Knuth. *Literate Programming.* Center for the Study of Language and Information, Stanford, 1992.

[69] M. Berry. Semiclassical mechanics of regular and irregular motion. In G. Iooss, R. H. G. Helleman, and R. Stora, editors, *Les Houches, Session XXXVI, 1981, Chaotic Behaviour of Deterministic Systems*, pages 171–271, Amsterdam, 1983. North-Holland.

[70] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions.* Dover, New York, 1972.

[71] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Quantenmechanik.* Akademie Verlag, Berlin, 1967.

[72] R. Landauer. Associated Legendre polynomial approximation. *Journal of Applied Physics*, 22:87–89, 1951.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Dank sagen, die mich während meiner Promotion unterstützt und zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

In besonderem Maße danke ich Dr. Olle Gunnarsson für die Betreuung und Förderung meiner Arbeit. Er nahm sich die Zeit, unzählige Fragen zu beantworten und in langen Diskussionen Probleme zu lösen. Sein persönliches Vorbild hat mich in meiner Stuttgarter Zeit entscheidend geprägt.

Prof. Dr. Ole Krogh Andersen gab mir die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, und unterstützte mich wo immer es nötig war. Darüber hinaus habe ich ihn als Menschen schätzen gelernt.

Von Dr. T. P. Martin erhielt ich viele wichtige Anregungen. Besonders hilfreich war seine Unterstützung bei der Kontaktaufnahme mit auswärtigen Arbeitsgruppen.

Prof. Dr. Max Wagner danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Mitberichts.

Armin Burkhardt half mir in allen Computerfragen. Ohne sein Engagement wäre maches Unmögliche unmöglich geblieben.

Mit Rashmi Tank das Arbeitszimmer zu teilen war eine Freude. Seine stete Frage „Wieviele Seiten hast Du heute geschrieben?“ trieb die Niederschrift der Arbeit unerbittlich ihrem Ende zu.

Bei den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe bedanke ich mich für die freundschaftliche Atmosphäre, die wesentlich dazu beigetragen hat, daß mir die Arbeit in den vergangenen drei Jahren so viel Freude bereitet hat.

Meiner Schwester Barbara danke ich für die sorgfältige Korrektur des fertigen Manuskripts.

Der größte Dank geht schließlich an meine Eltern, denen ich einen guten Start ins Leben verdanke und auf deren Unterstützung ich mich jederzeit verlassen kann.

Lebenslauf

Erik Koch

geboren am 12. Juli 1966 in Andernach als Sohn von Erich Koch und Karola Koch, geb. Ketterer.

1972 – 1976	Besuch der Grundschule St. Martin in Andernach
1976 – 1985	Besuch des Kurfürst-Salentin-Gymnasiums in Andernach
Juni 1985	Abitur
1985 – 1986	Wehrdienst
1986 – 1992	Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern
	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes von 1988 bis 1992
Aug. 1988	Diplom-Vorprüfung in Physik
1991 – 1992	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Rühl mit dem Titel Bosonische Darstellungen minimaler Modelle
Juni 1992	Diplom-Hauptprüfung in Physik
1992 – 1995	Promotion unter Anleitung von Dr. Olle Gunnarsson in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ole Krogh Andersen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart