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.

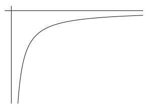
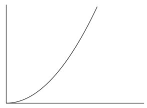
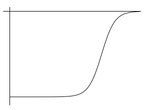
system	potential	QuantumNumber	symmetry
hydrogen atom		$n+l$	$\mathbf{so}(4)$
harmonic oscillator		$2n+l$	$\mathbf{su}(3)$
cluster		$3n+l$	**?**

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]

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

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

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

$$\dim\Big(\Gamma_{G_2}(m_1, m_2)) = \tag{1.6}$$

$$(m_1+1)(m_1+m_2+2)(2m_1+3m_2+5)(m_1+2m_2+3)(m_1+3m_2+4)(m_2+1)/120$$

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)

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

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

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

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

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

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

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

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

Beim Abzählen der entarteten Subschalen zur Quantenzahl $N = \alpha n + l$ muß man also jeweils α Fälle (N MOD $\alpha = 0,\dots,(\alpha-1)$) 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

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

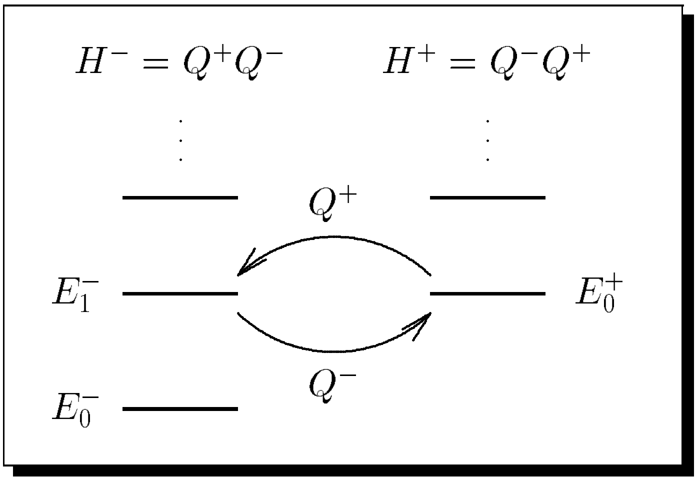


Abbildung 1.2: Supersymmetrische Quantenmechanik

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:

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

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

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

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 $V(\vec{r}) = -\frac{q}{r}$ (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.

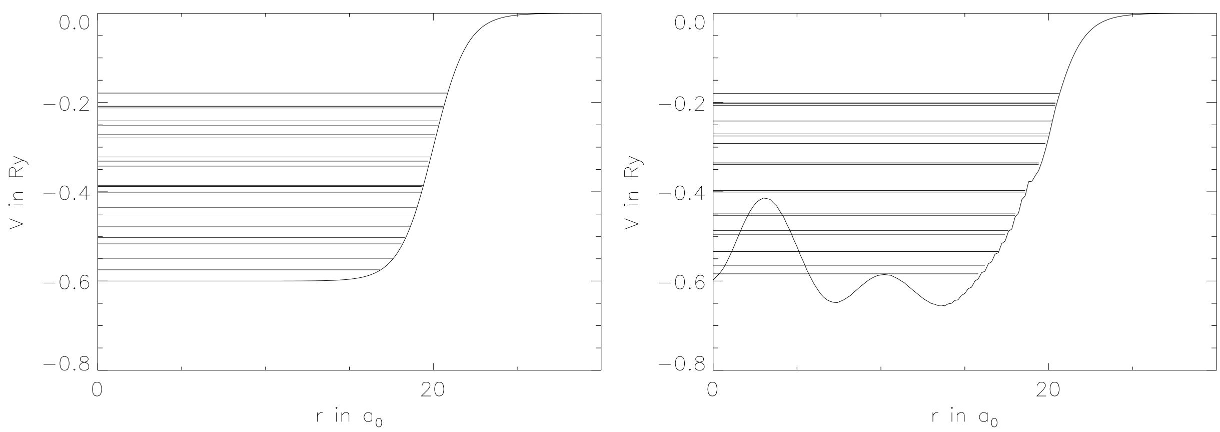


Abbildung 1.3: Optimierung eines Woods-Saxon Potentials (links, $R_0 = 20\,a_0$, $a = 1\,a_0$ und $V_0 = 0.6\,Ry$) auf Schalenbildung gemäß einer Pseudoquantenzahl $3n + l$

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.

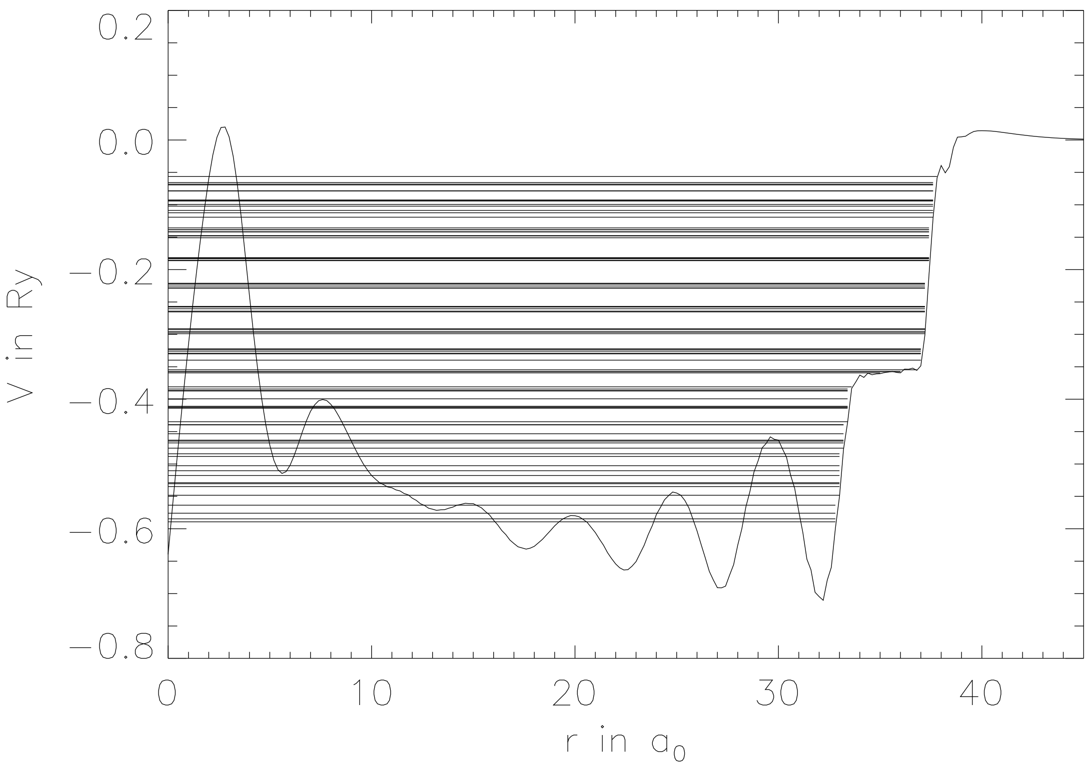


Abbildung 1.4: Resultat der Entartungs-Optimierung eines Woods-Saxon Potentials mit $R_0 = 35\,a_0$, $a = 1\,a_0$, $V_0 = 0.6\,Ry$ (entspricht etwa einem Na_{700}).

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.