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.

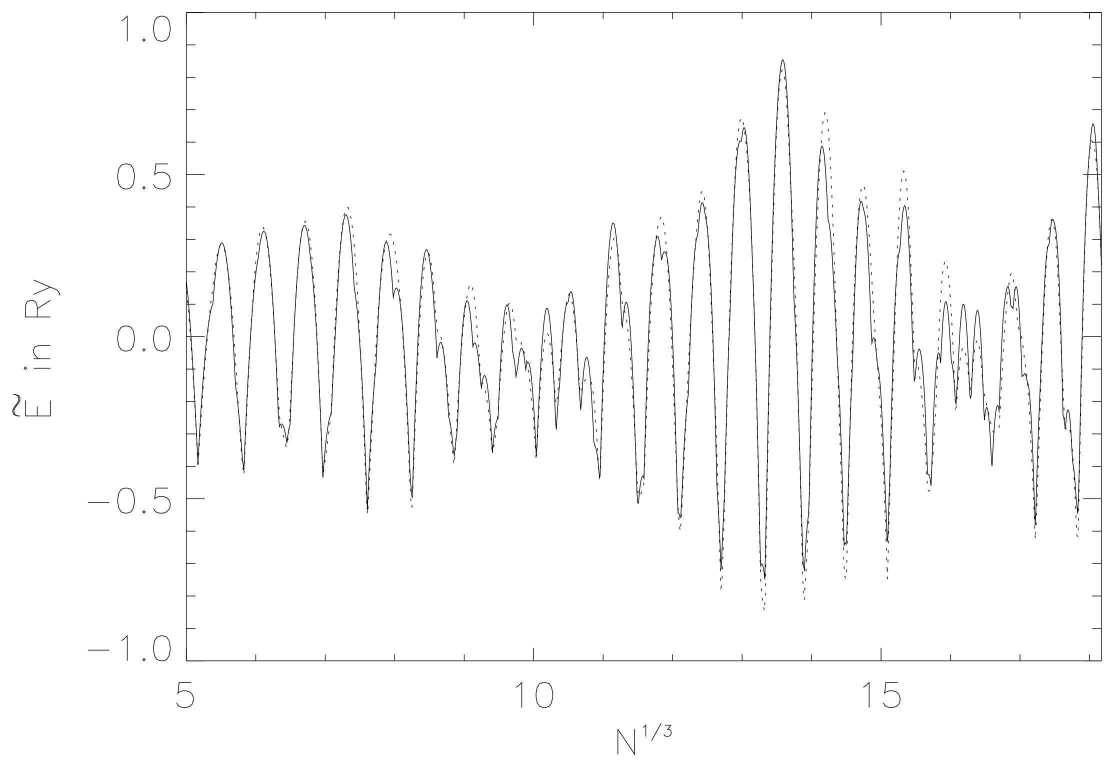


Abbildung 4.1: Vergleich des selbstkonsistent berechneten oszillierenden Anteils der Gesamtenergie (gepunktete Kurve) mit dem aus einer Einteilchen-Rechnung bestimmten (durchgezogene Kurve) für Gallium-Cluster

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:

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

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):

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

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

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

$$\Big\downarrow\; \begin{matrix}\text{Fourier-}\\ \text{Transformation}\end{matrix}$$

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

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

$$\text{direct path} \quad + \quad \text{closed paths}$$

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

$$\text{Thomas-Fermi term} \quad + \quad \text{periodic orbits}$$

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

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

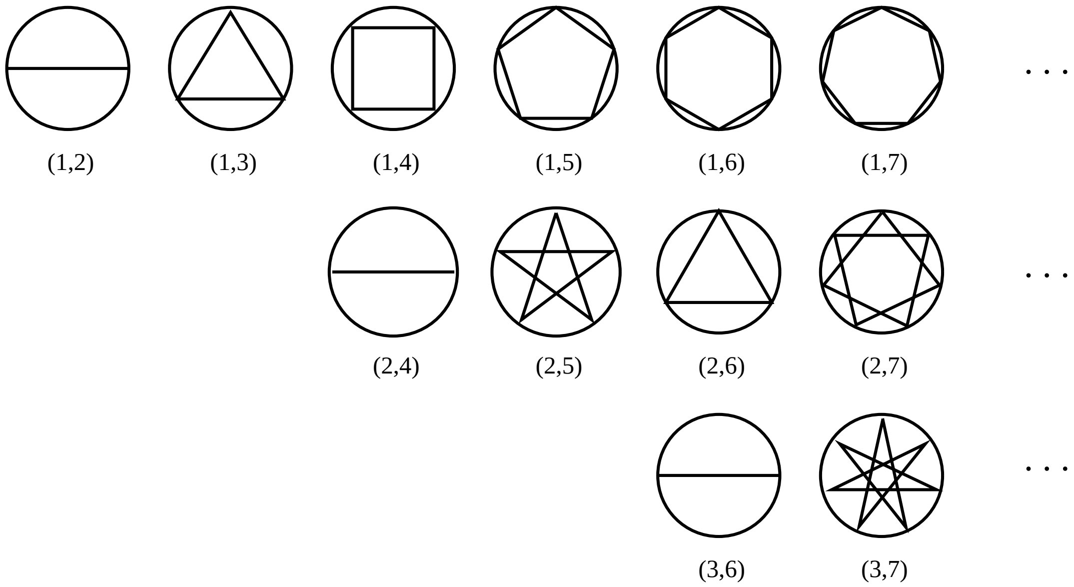


Abbildung 4.3: Periodische Bahnen für eine sphärische Kavität

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

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

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

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

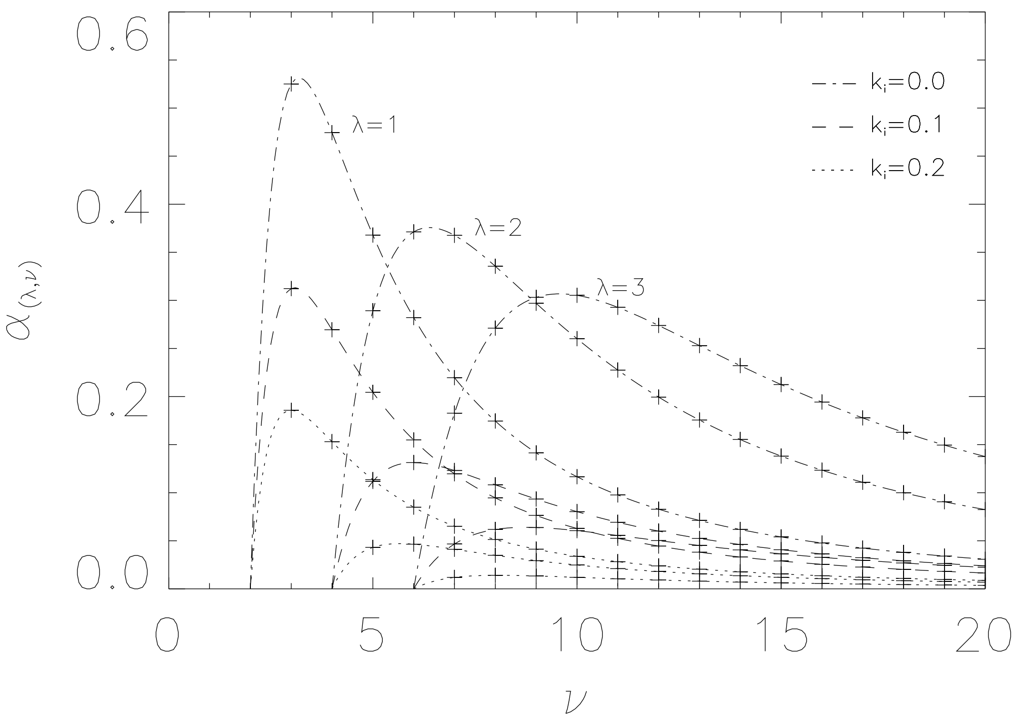


Abbildung 4.4: Amplituden $\alpha_{(\lambda,\nu)}$ der Periodic Orbit Expansion von $\tilde{\rho}$ für verschiedene Dämpfungen k_i

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]

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

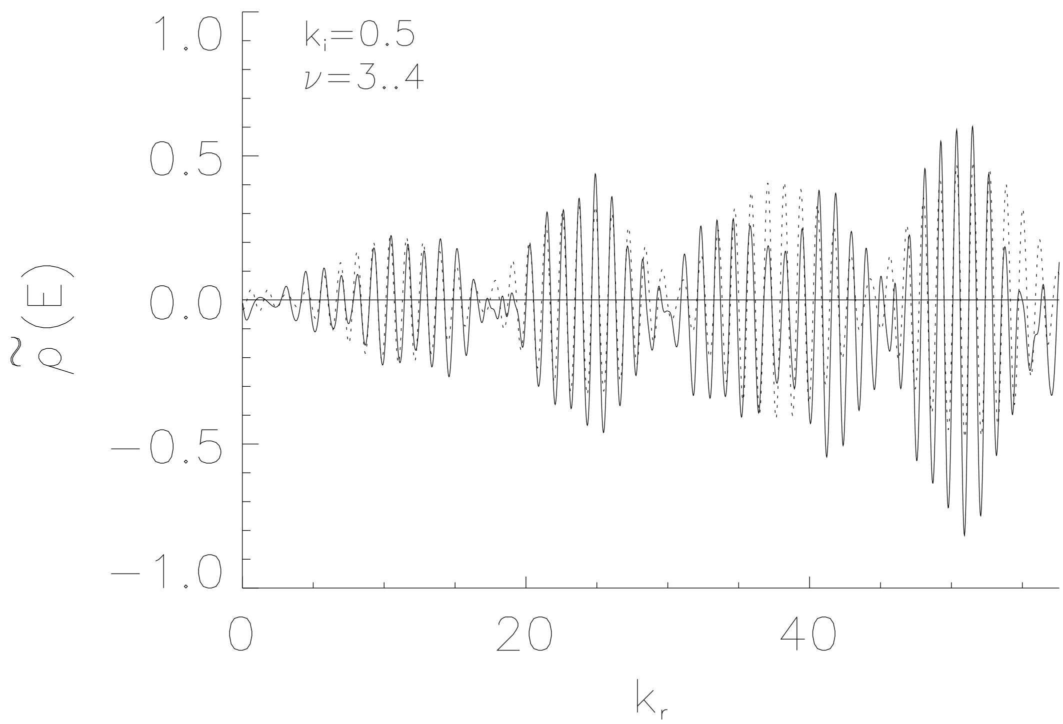


Abbildung 4.5: Oszillierender Teil der Zustandsdichte einer sphärische Kavität im Fall starker Dämpfung k_i. Die durchgezogene Kurve gibt die geglättete quantenmechanische Rechnung, die gepunktete Linie die entsprechende semiklassische Entwicklung (wobei nur die Beiträge der Bahnen $(1,3)$ und $(1,4)$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

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

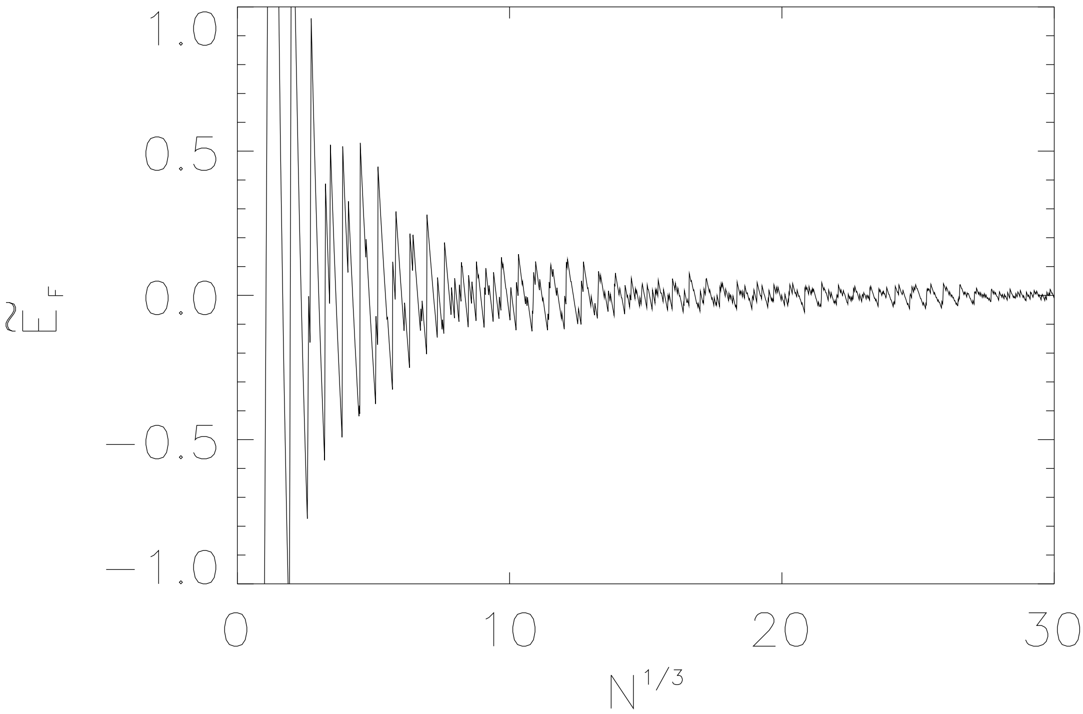


Abbildung 4.6: Oszillierender Anteil der Fermi-Energie für sphärische Kavitäten. Für die Kavität mit N Elektronen wurde dabei der Radius $R_0 = N^{1/3}$ gewählt.

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

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

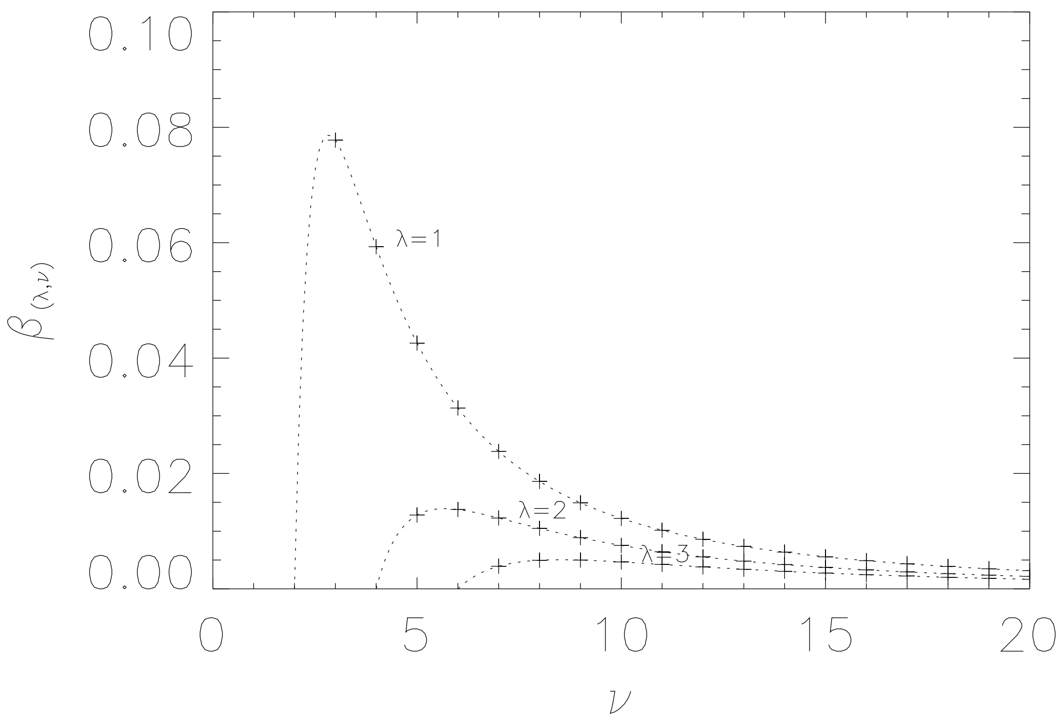


Abbildung 4.7: Amplituden $\beta_{(\lambda,\nu)}$ der Periodic Orbit Expansion von $\tilde{E}(N)$.

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

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

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

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

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

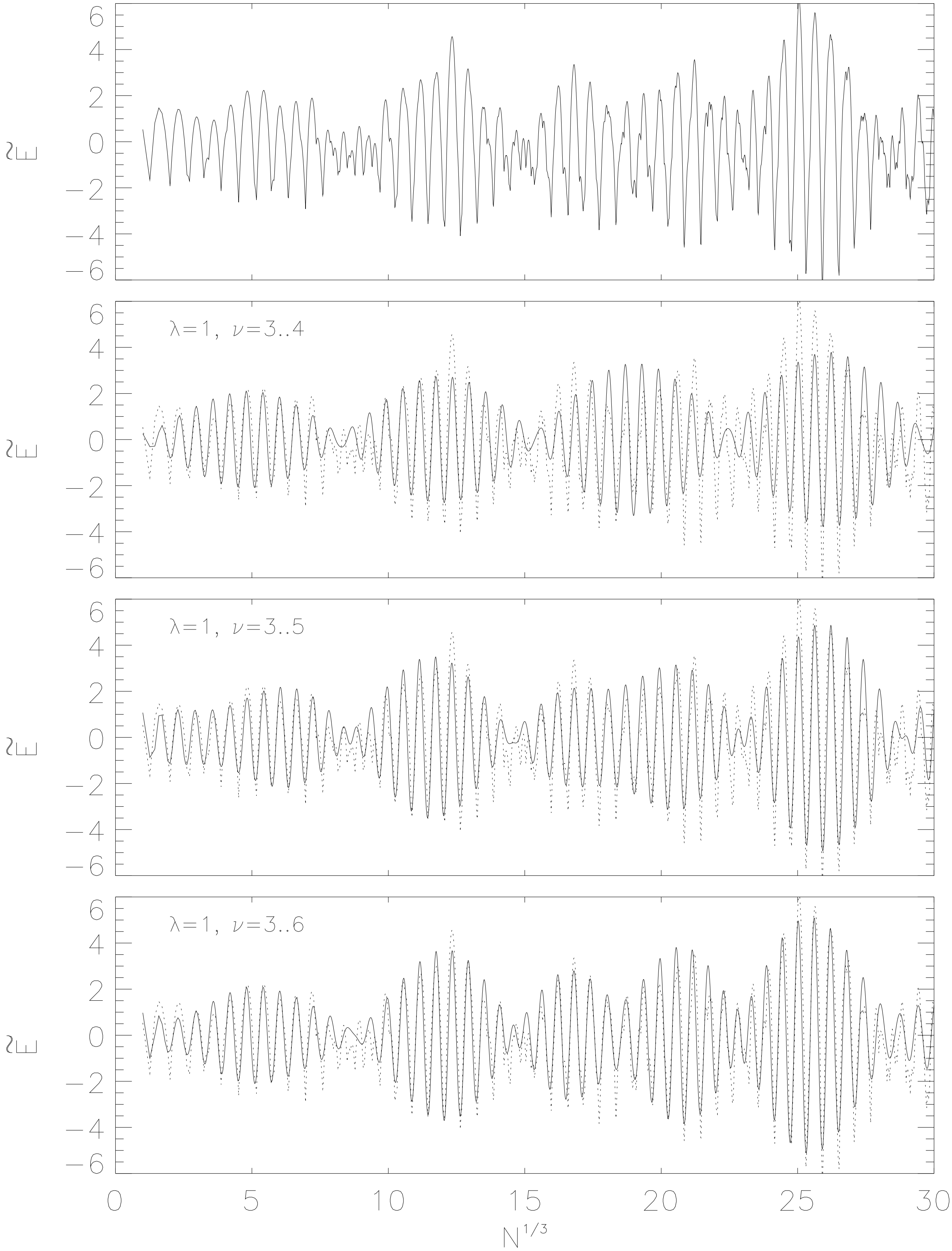
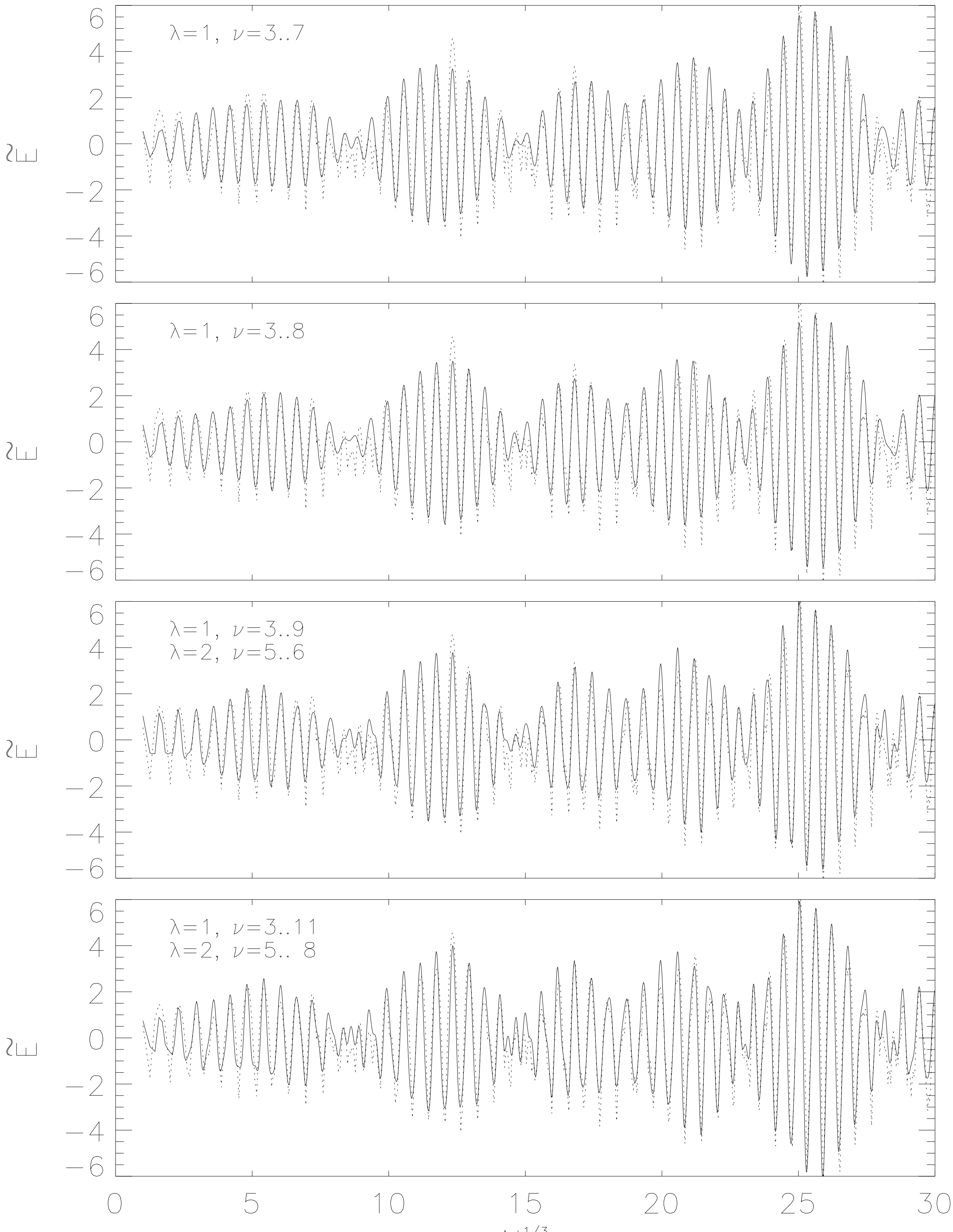


Abbildung 4.8: Vergleich von $\tilde{E}_{QM}$ mit der semiklassischen Entwicklung


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
Ẽ
N^{1/3}

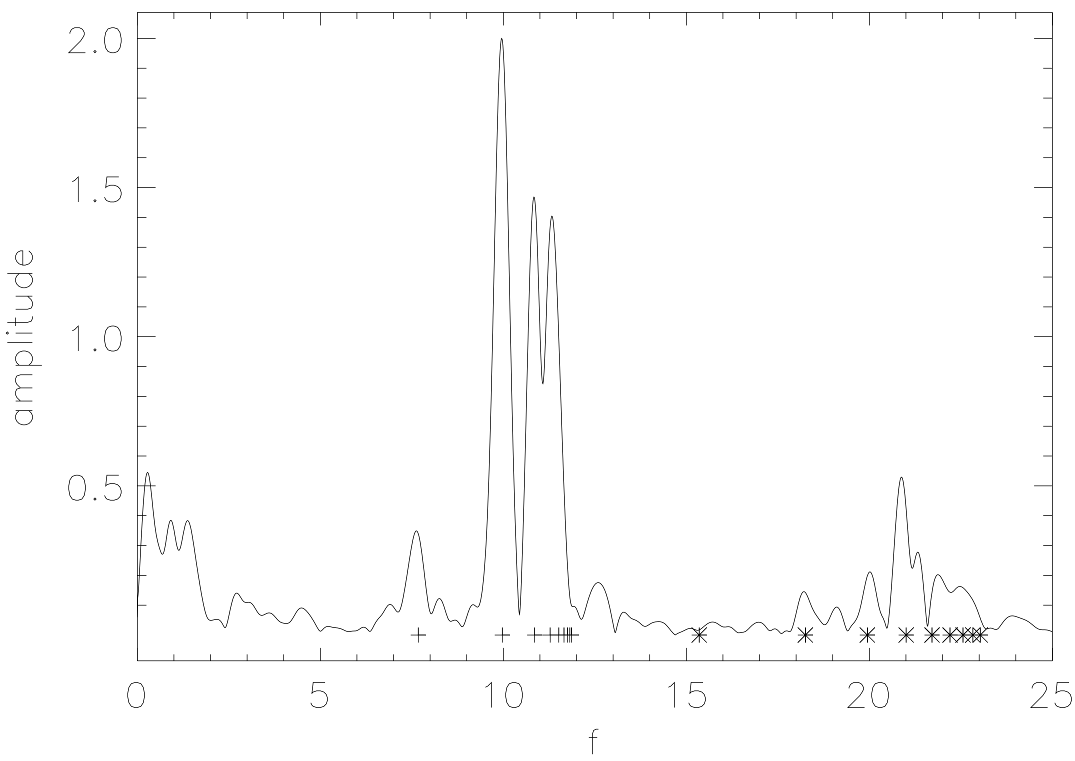


Abbildung 4.9: Fouriertransformation von $\tilde{E}_{QM}(N)\,N^{-1/6}$ (Amplitudenspektrum). Die Entwicklung nach periodischen Bahnen hat die Form: $\tilde{E}_{POE}(N)\,N^{-1/6} = \sum_{(\lambda,\nu)} a_{(\lambda,\nu)} \cos\left(f_{(\lambda,\nu)}\,N^{1/3} + \varphi_{(\lambda,\nu)}\right)$, wobei die $a_{(\lambda,\nu)}$ 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.