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.

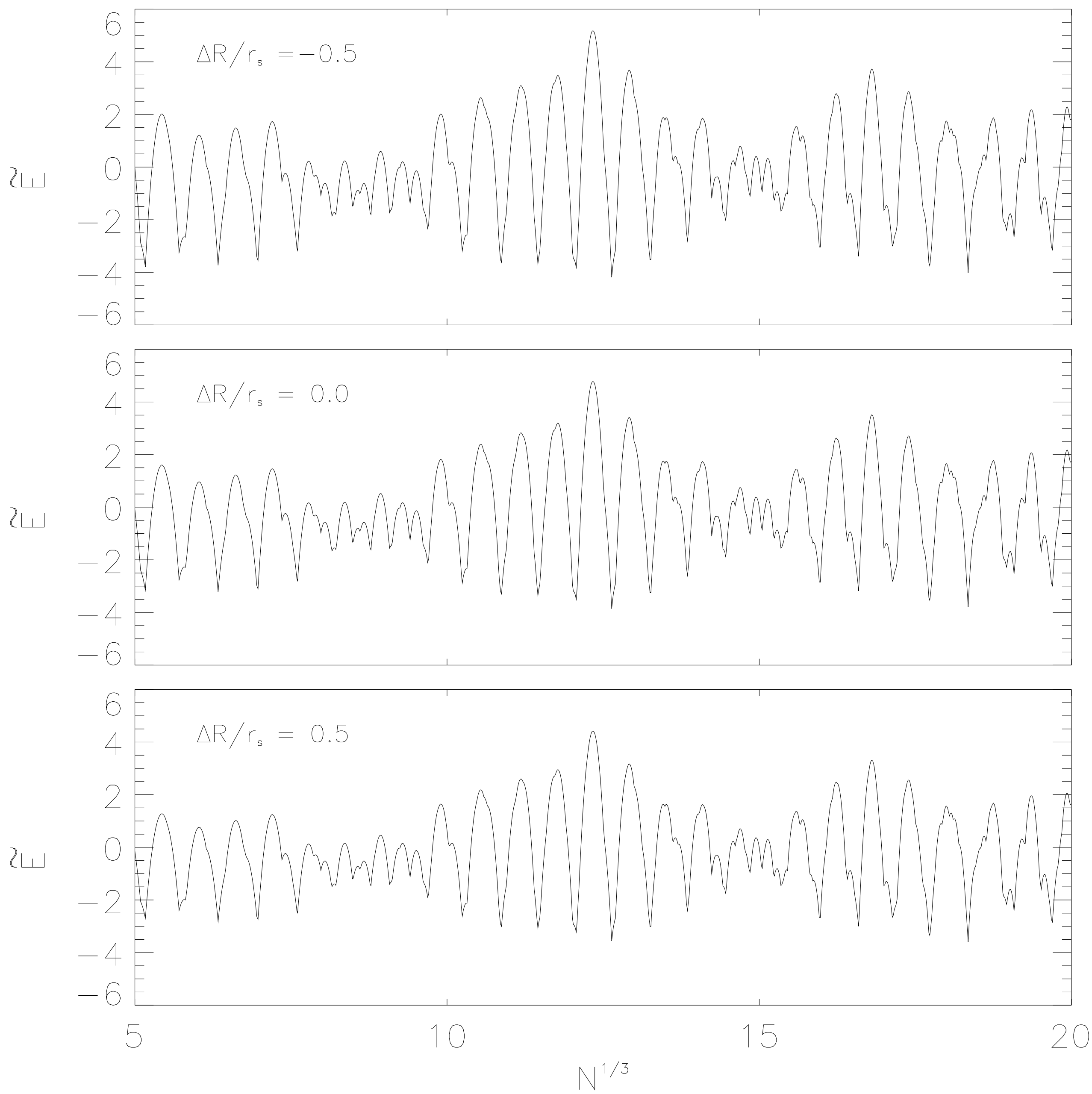

Abbildung 5.1: $\tilde{E}(N)$ für Kavitäten mit Gitterkontraktion ($R(N) = r_s\, N^{1/3} + \Delta R$). In der vorliegenden Rechnung wurde $r_s = 1\, a_0$ gewählt; für andere Werte des Wigner-Seitz Radius ändert sich lediglich die Amplitude, nicht aber die Form von $\tilde{E}(N)$ (vgl. Diskussion in Abschnitt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

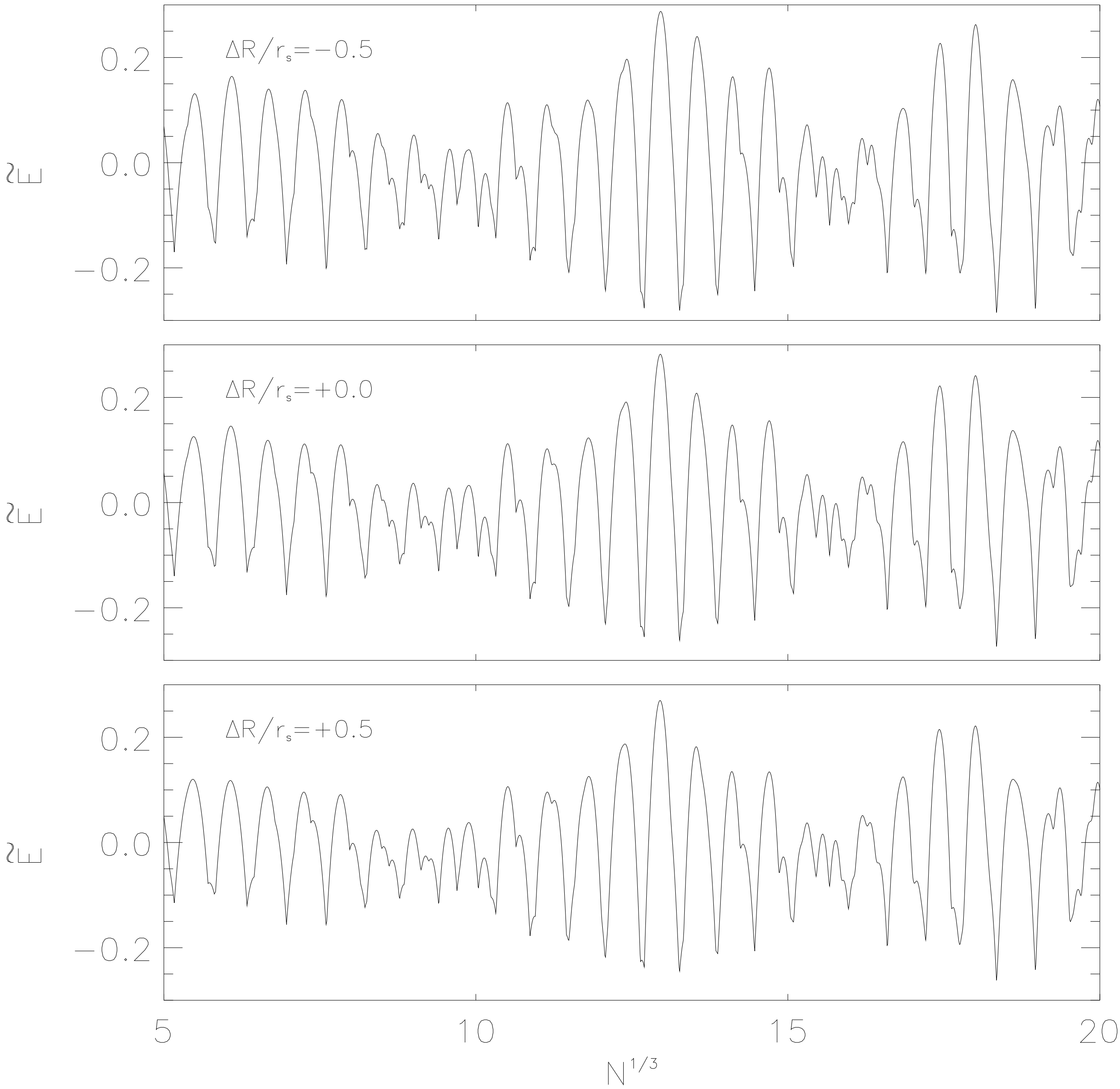

Abbildung 5.2: $\tilde{E}(N)$ für Woods-Saxon Potentiale mit Gitterkontraktion:

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

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.*