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].

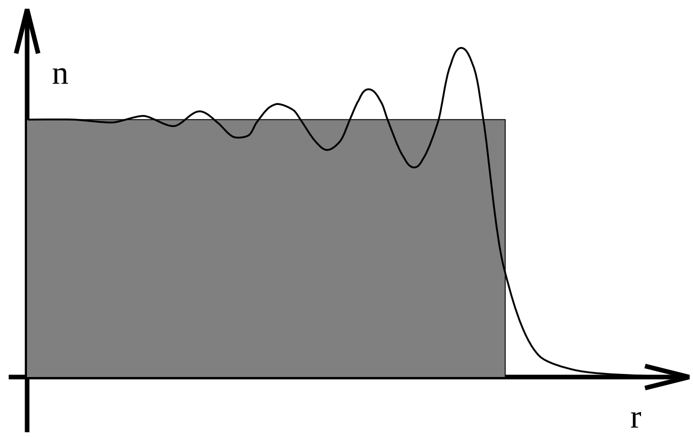

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des homogenen Jellium-Modells für sphärische Cluster: Der schattierte Bereich stellt die positive Jellium-Dichte, die Kurve die (selbstkonsistent zu bestimmende) Elektronendichte dar.

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

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

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

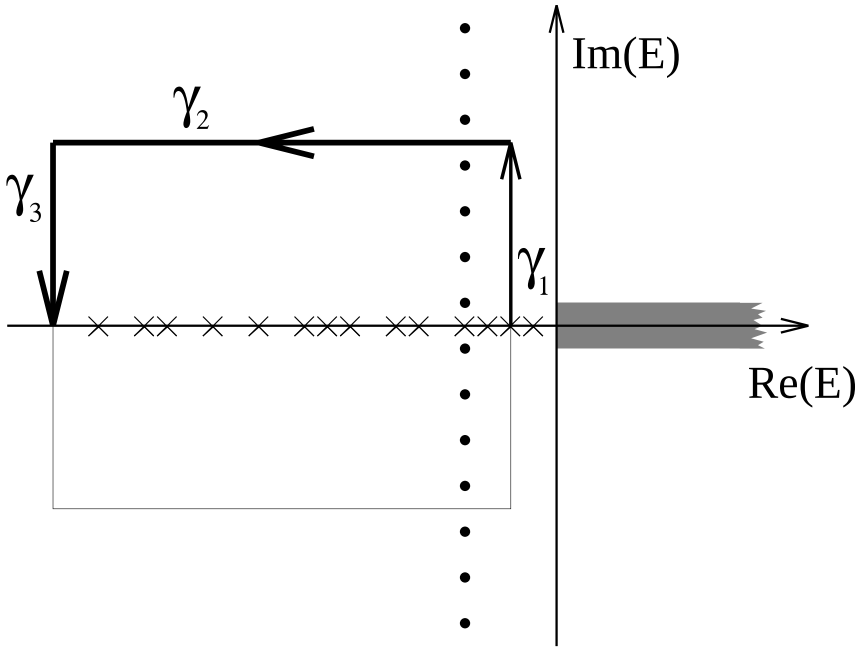

Abbildung 2.2: Integrationsweg zur Bestimmung der Elektronen- und Einteilchenenergie-Dichte. Die Pole der Greenschen Funktion $g_l(E;r,r)$ sind als Kreuze dargestellt. Punkte bezeichnen die Matsubara Pole, die sich aus der Fermi-Dirac Verteilung bei endlicher Temperatur ergeben.

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 $r = 0$

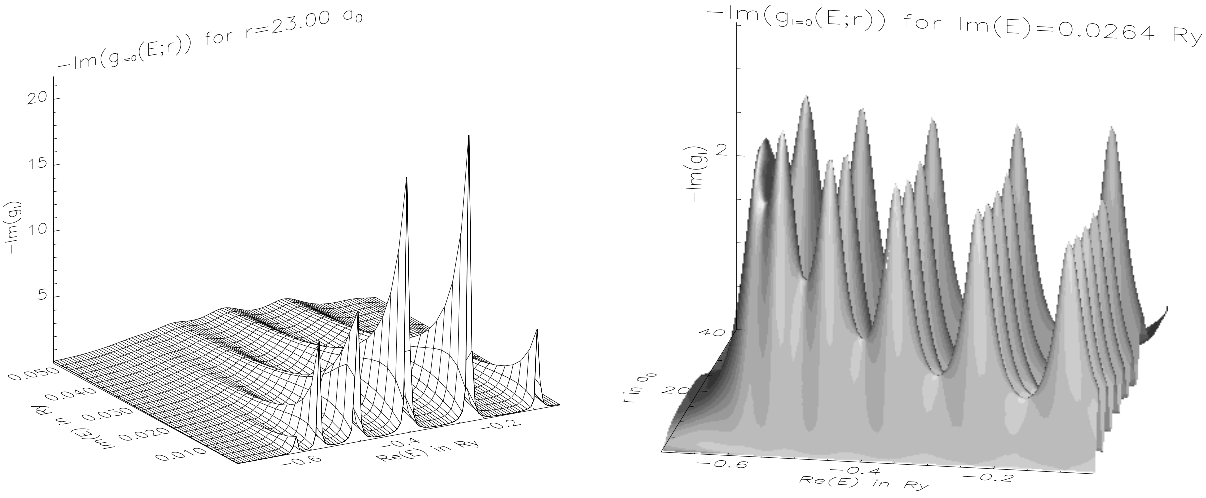

Abbildung 2.3: Imaginärteil der radialen Greenschen Funktion $-\Im\Big(g_{l=0}(E;r)\Big)$ für ein Woods-Saxon Potential ($R_0 = 25\,a_0$, $a = 1\,a_0$ und $V_0 = 0.6\,Ry$). Das linke Bild zeigt $-\Im\Big(g_{l=0}(E;r)\Big)$ bei festgehaltenem r in der komplexen Energie-Ebene; für $\Im(E) \to 0$ erkennt 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.

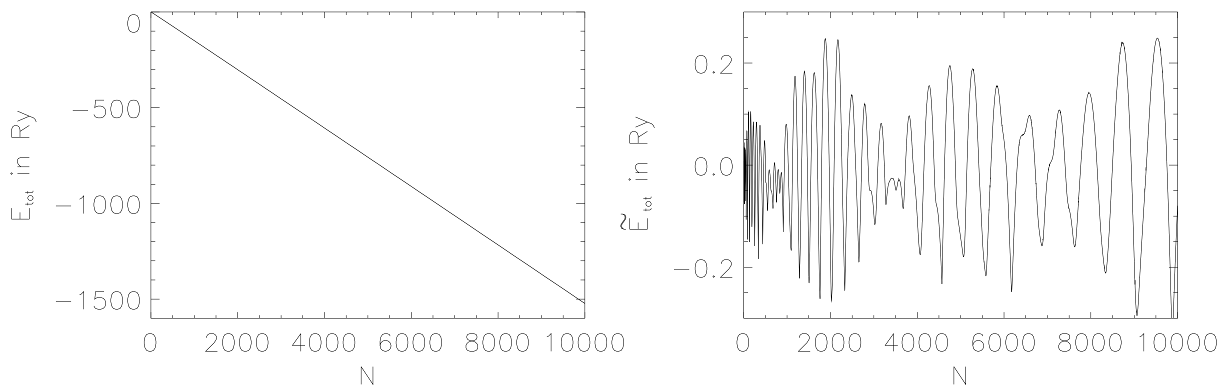

Abbildung 2.4: Größenvergleich der Gesamtenergie $E(N)$ mit ihrem oszillierenden Anteil $\tilde{E}(N)$. Man beachte den Unterschied der Energieskalen um bis zu vier Größenordnungen.

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

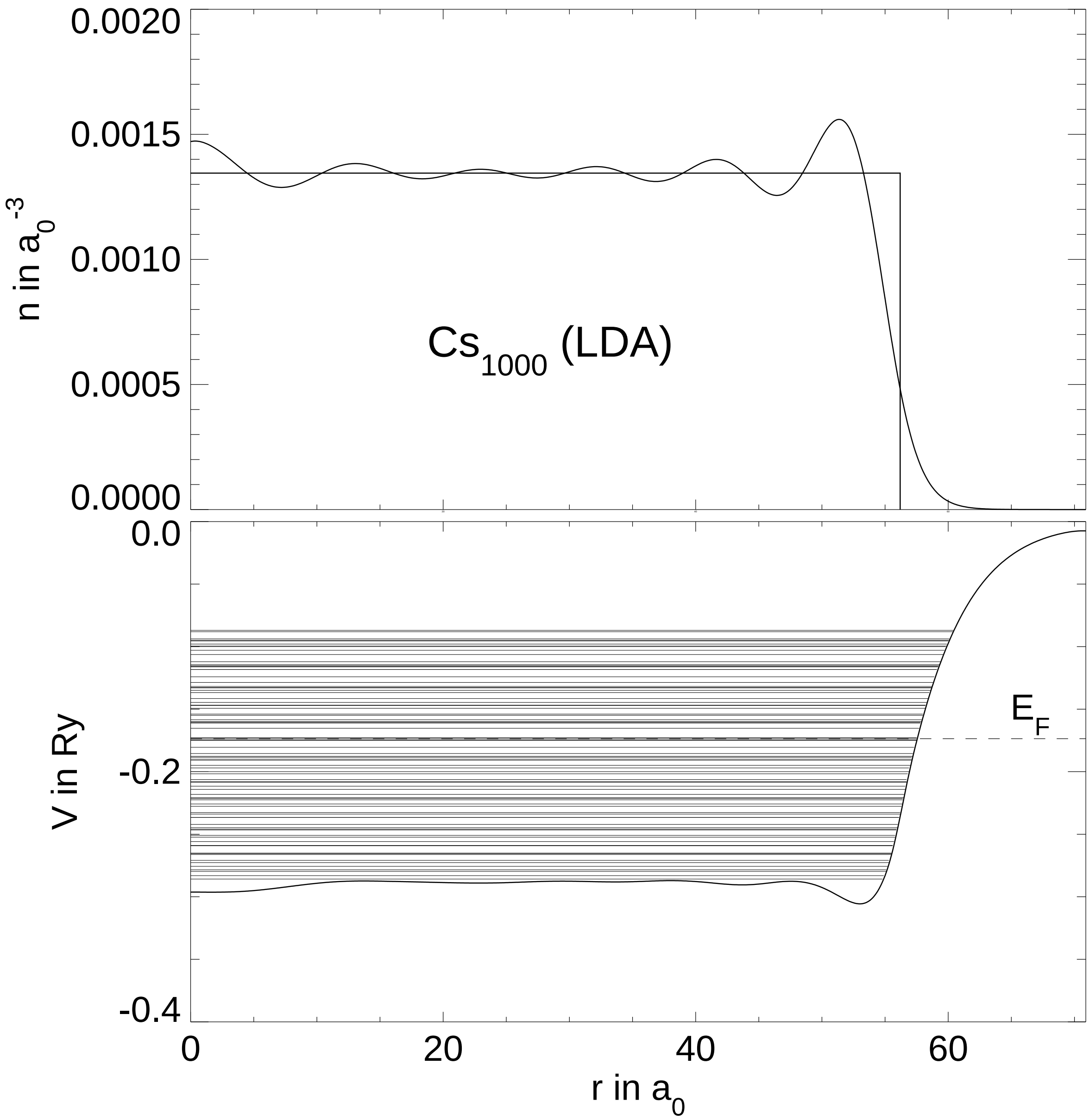

Abbildung 2.5: Cs_{1000} Jellium: Im oberen Bild ist die selbstkonsistente Elektronendichte dargestellt. Zum Vergleich ist die homogene Jellium-Dichte unterlegt. Das untere Diagramm zeigt das selbstkonsistente Potential. Die eingezeichneten Linien geben die Kohn-Sham-Energieniveaus sowie die Fermi-Energie 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 Gradientenentwicklungen zu testen. Die Abbildungen 2.6 und 2.7 zeigen die selbstkonsistenten Potentiale, die mit der LDA [35]

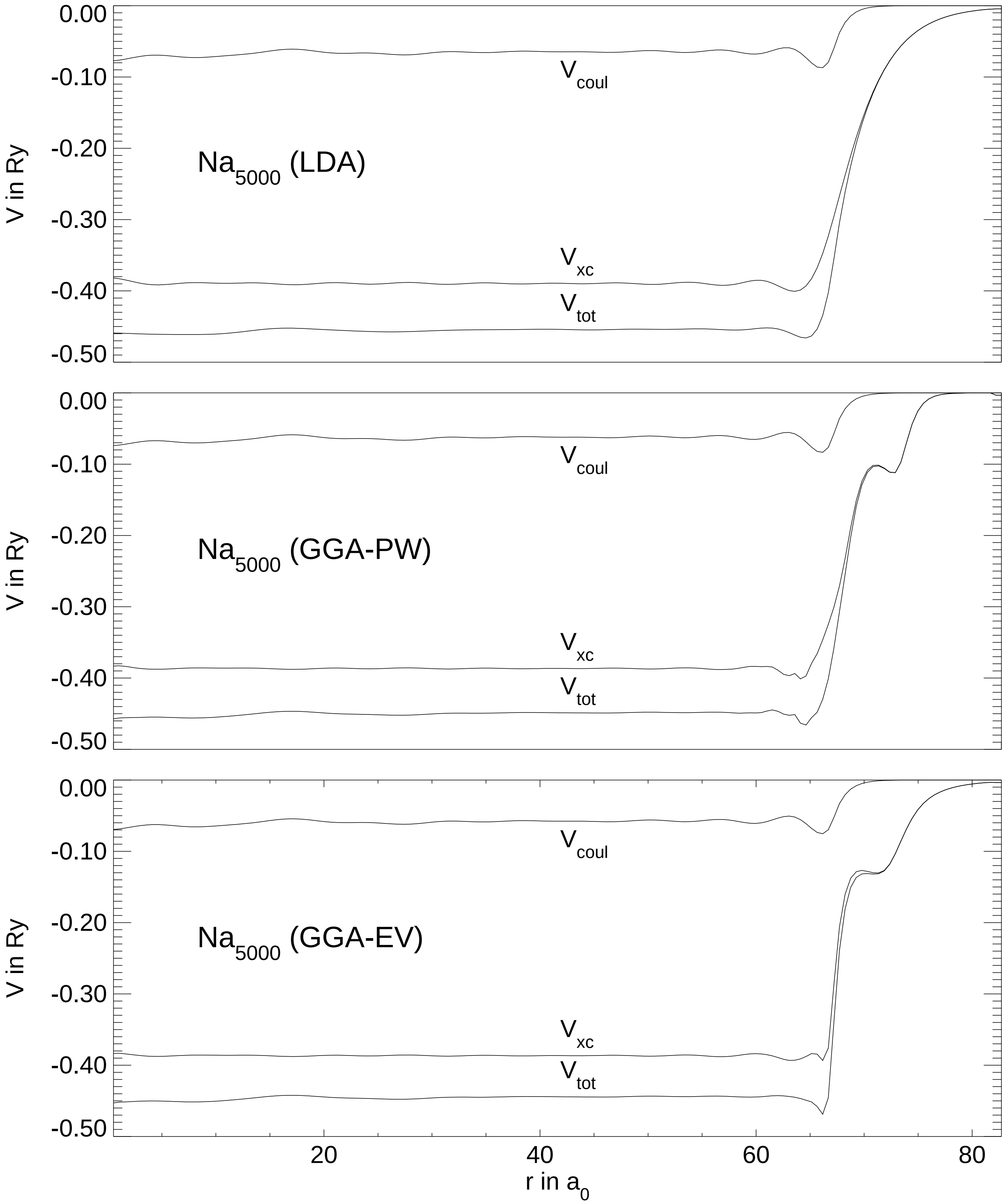

Abbildung 2.6: Selbstkonsistente Potentiale $\left(V_{tot} = V_{coul} + V_{xc}\right)$ für ein homogenes Na_{5000} Jellium. Die Rechnungen unterscheiden sich nur in der Behandlung des Austausch-Korrelations-Terms: LDA (Vosko-Wilk-Nusair [35]), GGA-PW (Perdew-Wang [36]), GGA-EV (Engel-Vosko [37]).

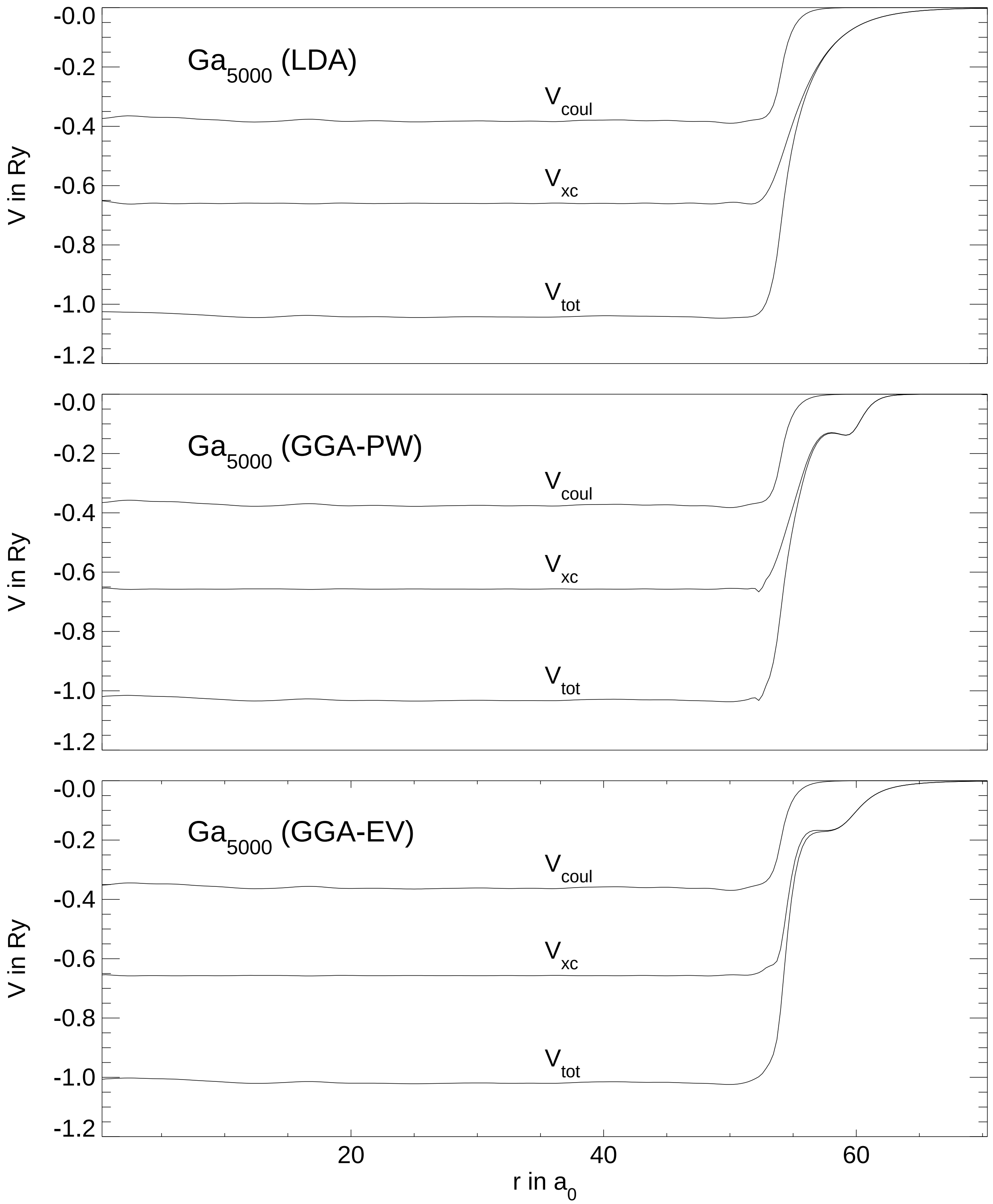

Abbildung 2.7: Selbstkonsistente Potentiale für ein homogenes Ga_{5000} Jellium (vgl. auch Abb. 2.6).

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.