

## Über den Austausch im Thomas-Fermi-Atom.

Von **H. Jensen** in Hamburg.

(Eingegangen am 23. Mai 1934.)

Die von Dirac<sup>1)</sup> hergeleitete „Thomas-Fermi-Gleichung mit Austausch“ wird bei Berücksichtigung der Austauschenergie des Fermi-Gases aus der Minimumforderung für die Energie des Atoms gewonnen (§ 1) und nach dem Ritzschen Verfahren approximativ gelöst (§ 2). Am Virialsatz<sup>2)</sup> muß bei Berücksichtigung des Austausches eine Korrektur angebracht werden, die im § 3 hergeleitet wird.

*Einleitung und Zusammenfassung.* An der Gleichung von Thomas und Fermi für die Ladungsverteilung im Atom muß man, wie Dirac<sup>1)</sup> gezeigt hat, eine Korrektur anbringen, wenn man dem Austauschphänomen Rechnung tragen will. Die Betrachtungen Diracs gründen sich auf die Voraussetzung, daß bei schweren Atomen sich die Teilchendichte im Phasenraum erst merklich in solchen Gebieten ändert, die groß gegen  $h^3$  sind.

Mit dieser Voraussetzung stimmt die Annahme überein, die W. Lenz<sup>3)</sup> einer anschaulichen Herleitung der Thomas-Fermischen Gleichung zugrunde gelegt hat, nämlich, daß man im elektronenreichen Atom einzelne Teilgebiete abgrenzen kann, derart, daß einerseits in jedem Teilgebiet noch viele Elektronen enthalten sind, andererseits aber das Potential sich in dem Teilgebiet nicht wesentlich ändert, sodaß man die Elektronenwolke dieses Teilgebietes als kräftefreies Elektronengas (ebene Wellen) behandeln kann<sup>4)</sup>. Unter diesen Bedingungen hängt die Dichte der kinetischen (Nullpunkts-)Energie der Elektronenwolke nur von der Teilchendichte ab; die gesamte (kinetische + potentielle) Energie des Atoms kann man daher durch ein Integral über eine Funktion der Dichte darstellen. Aus der Minimumforderung für die Energie folgt bei der Variation der Dichte sofort die Gleichung von Thomas und Fermi.

Diese Begründung des Thomasschen Atommodells läßt sich nun entsprechend einer Anregung von W. Lenz so erweitern, daß auch der Austausch mitberücksichtigt wird, so daß sich eine neue anschauliche Herleitung der von Dirac angegebenen Gleichung ergibt. Hierbei macht man sich zugleich frei von der Diracschen Einschränkung auf den Fall nur eines einzigen Kerns (Kugelsymmetrie des Problems). Wie Bloch<sup>5)</sup> gezeigt hat, hängt nämlich in

<sup>1)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376, 1930. — <sup>2)</sup> Vgl. die erste Fußnote im § 3. — <sup>3)</sup> W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932, § 2; vgl. auch J. Frenkel, ebenda **55**, 243, 1928. — <sup>4)</sup> Vgl. auch W. Heisenberg, Phys. ZS. **32**, 737, 1931. — <sup>5)</sup> F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.

einem kräftefreien Elektronengas auch die Dichte der Austauschenergie allein von der Teilchendichte ab. Man kann deshalb die Austauschenergie direkt mit einbeziehen in das vorher erwähnte Integral, das die Gesamtenergie des Atoms darstellen soll. Bei der Variation der Dichte ergibt sich so (§ 1) eine Beziehung zwischen Dichte und Potential, die ein Integral der von Dirac hergeleiteten Gleichung ist; nur unterscheidet sich das Austauschglied um einen Zahlfaktor vom Diracschen, da bei Dirac infolge eines Versehens<sup>1)</sup> die Austauschenergie um einen Faktor 2 zu groß angegeben ist<sup>2)</sup>.

Da sich also auch die durch ein Austauschglied modifizierte Fermi-Gleichung aus der Minimumforderung für die Energie ergibt, läßt sich nach der Ritzschen Methode eine approximative Lösung gewinnen (§ 2), in der Weise, wie sie früher zur Lösung der Fermi-Gleichung angewandt worden ist<sup>3)</sup>. Es zeigt sich, daß das Austauschglied eine zu  $Z^{-2/3}$  proportionale Korrektur an der Fermischen Ladungsverteilung bedingt, also für die leichteren Atome am wichtigsten ist; jedoch ist die Änderung bei allen Atomen, für die die Beschreibung durch ein Fermi-Gas noch sinnvoll ist, nur geringfügig.

Man darf jedoch aus der Tatsache, daß das Austauschglied die Ladungsverteilung im Fermi-Atom nur wenig modifiziert, nicht ohne weiteres schließen, daß es auch in anderen Fällen unbedeutend sei, beispielsweise bei der Berechnung der Gitterkonstanten von Ionenkristallen nach der statistischen Methode<sup>4)</sup>. Hier hängen die Abstoßungskräfte wesentlich ab von der Dichteverteilung im Überlappungsgebiet der Ionen; in diesem Gebiet aber wird die Austauschenergie vergleichbar mit der für die Abstoßungskräfte maßgeblichen kinetischen Energie des Fermi-Gases. In einer zurzeit noch nicht abgeschlossenen Rechnung soll untersucht werden, um wieviel die früher berechneten Gitterkonstanten<sup>4)</sup> durch das Austauschglied abgeändert werden<sup>5)</sup>.

Im § 3 ist schließlich die Modifikation hergeleitet, die bei Berücksichtigung des Austausches am Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie anzubringen ist.

<sup>1)</sup> Vgl. unten den Text bei Gleichung (5a). — <sup>2)</sup> Wie ich durch mündliche Mitteilung erfuhr, hat auch Herr Prof. O. Klein bereits darauf hingewiesen, daß in der Diracschen Rechnung durch ein Versehen das Austauschglied um den Faktor 2 zu groß herauskommt. — <sup>3)</sup> H. Jensen, ZS. f. Phys. **77**, 722, 1932; im folgenden als I zitiert. — <sup>4)</sup> I, § 5. — <sup>5)</sup> Der Austausch liefert eine zusätzliche Anziehung, d. h. kleinere Gitterkonstanten, da die Austauschenergie das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie die für die Abstoßung maßgebliche kinetische Energie.

§ 1. *Herleitung der Thomas-Fermi-Gleichung mit Austausch.* Unter der in der Einleitung diskutierten Voraussetzung, daß man genügend kleine Gebiete des Atoms<sup>1)</sup> durch ebene Wellen beschreiben kann, setzt sich die Energiedichte im Fermiatom aus drei Termen zusammen:

1. der Dichte der potentiellen Energie<sup>2)</sup>

$$\varepsilon_{\text{pot.}} = -(\psi + \frac{1}{2} \varphi) \cdot n \cdot e, \quad (1a)$$

worin  $\psi$  das von den Kernen,  $\varphi$  das von der Elektronenwolke erzeugte Potential bedeutet;  $n$  ist die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit.

2. Die kinetische Energie pro Volumeneinheit ist<sup>2)</sup>:

$$\varepsilon_K = \varkappa_K n^{5/3} \quad \text{mit} \quad \varkappa_K = e^3 \cdot a_H \cdot \pi^2 \cdot \frac{6}{5} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (1b)$$

3. Wichtig ist, daß auch die Austauschenergie pro Volumeneinheit allein von der Dichte abhängt<sup>3)</sup>:

$$-\varepsilon_A = \varkappa_A \cdot n^{4/3} \quad \text{mit} \quad \varkappa_A = e^2 \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{2}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (1c)$$

Die Gesamtenergie der Fermi-Atome ergibt sich aus (1a) bis (1c) nach Integration über den ganzen Raum. Durch Variation der Dichte folgt nun<sup>4)</sup> bei Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$\int n \, d\tau = N = \text{Zahl der Elektronen}, \quad (2)$$

nach der Methode von Lagrange:

$$\delta(E + \mu \cdot N e) = \int d\tau \left\{ -(V - \mu) e + \frac{5}{3} \varkappa_K n^{2/3} - \frac{4}{3} \varkappa_A n^{1/3} \right\} \delta n = 0. \quad (3)$$

Hierin haben wir für das gesamte Potential zur Abkürzung geschrieben:  $\psi + \varphi = V$ . Der Lagrangesche Multiplikator  $\mu$  muß so gewählt werden, daß die Normierungsbedingung (2) erfüllt ist. Durch Nullsetzen der geschweiften Klammer erhalten wir die „Thomas-Fermi-Gleichung mit Austausch“:

$$n^{2/3} - \frac{4}{5} \frac{\varkappa_A}{\varkappa_K} n^{1/3} = \frac{3e}{5 \varkappa_K} (V - \mu). \quad (4)$$

Diese Gleichung wollen wir mit dem Diracschen Ausdruck vergleichen. Dirac erhält für den größten Impuls  $P$ , den ein Elektron in der Entfernung  $r$  vom Kern haben kann, die Gleichung<sup>5)</sup>

$$\Delta \left( \frac{P^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi \hbar} P \right) = \frac{4e^2}{3\pi \hbar^3} P^3, \quad \text{mit} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}. \quad (5)$$

<sup>1)</sup> Bzw. Moleküls oder Kristallgitters. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. W. Lenz, l. c., Gleichung (1) und (2); V. Fock, Phys. ZS. d. Sowjetunion, **1**, 747, 1932. —

<sup>3)</sup> F. Bloch, l. c.; vgl. auch H. Bethe, Handb. d. Phys., 2. Aufl., **XXIV**/1, 483.

— <sup>4)</sup> Vgl. z. B. H. Jensen, ZS. f. Phys. **82**, 794, 1933. — <sup>5)</sup> P. A. M. Dirac, l. c., Gleichung (20), im Nenner des letzten Terms muß dort  $\hbar^3$  stehen, nicht  $\hbar^2$ .

Hierin wollen wir  $P$  durch  $n$  ausdrücken<sup>1)</sup>:

$$n = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot P^3; \quad P^3 = \frac{3}{8\pi} (2\pi\hbar)^3 \cdot n.$$

Setzen wir dies in (5) ein und formen die rechte Seite nach der Poisson'schen Gleichung  $\Delta V = 4\pi n e$  um, so folgt mit den in (1b) und (1c) angegebenen Abkürzungen:

$$\Delta \left( n^{2/3} - 2 \frac{4}{5} \frac{\kappa_A}{\kappa_K} n^{1/3} \right) = \frac{3e}{5\kappa_K} \Delta V$$

und daraus durch Integration:

$$n^{2/3} - 2 \frac{4}{5} \frac{\kappa_A}{\kappa_K} n^{1/3} = \frac{3e}{5\kappa_K} (V - \mu). \quad (5a)$$

Diese Gleichung stimmt mit (4) überein mit Ausnahme des Faktors 2 vor dem Austauschglied. Der Grund für diese Abweichung liegt wohl darin, daß bei Dirac nicht berücksichtigt ist, daß nur solche Elektronenpaare einen Beitrag zur Austauschenergie liefern, die parallel gerichteten Spin haben<sup>2)</sup>.

§ 2. *Diskussion und approximative Lösung der Gleichung (4).* Aus der Gleichung (4) folgt, daß bei Berücksichtigung des Austausches auch das neutrale Fermi-Atom einen endlichen Radius hat. Löst man nämlich (4) nach  $n$  auf, so folgt

$$n^{1/3} = + \sqrt{\frac{3e}{5\kappa_K} (V - \mu) + \left( \frac{2}{5} \frac{\kappa_A}{\kappa_K} \right)^2} + \frac{2}{5} \frac{\kappa_A}{\kappa_K}. \quad (4a)$$

Das Vorzeichen der Wurzel muß positiv gewählt werden, damit nahe am Kern, wo  $V$  groß ist gegen alle Konstanten in (4a), die Dichte  $n$  positiv ist. Nach (4a) kann nun die Dichte nirgend Null werden. Um die Normierungsbedingung (2) zu erfüllen, müssen wir deshalb verlangen, daß die Ladungsverteilung bei einem endlichen Radius  $r_0$ , der durch (2) und (4a) bestimmt ist, aufhört. Im Unterschied zu den Fermischen Ionen<sup>3)</sup> ist jedoch die Dichte am Atomrande nicht Null, sondern bestimmt sich aus (4a). Diese Eigenschaft des Fermi-Atoms steht im Zusammenhang<sup>4)</sup> mit dem Verhalten eines Elektronengases, das allein durch seine kinetische und seine Austauschenergie gekennzeichnet ist<sup>5)</sup>. Wenn dessen Dichte sehr gering ist, wird bei weiterer Ausdehnung die Verminderung der (negativen) Aus-

<sup>1)</sup> P. A. M. Dirac, l. c., S. 384 oben. — <sup>2)</sup> Vgl. P. A. M. Dirac, l. c., S. 382 unten. — <sup>3)</sup> Vgl. z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 238, 1932. — <sup>4)</sup> Den Hinweis hierauf verdanke ich Herrn Prof. W. Lenz. — <sup>5)</sup> Vgl. F. Bloch, l. c., und H. Bethe, l. c. Die gewöhnliche elektrostatische Energie denken wir uns durch irgendeine positive Raumladung wegkompensiert.

tauschenergie größer werden als die Abnahme der kinetischen Energie; die Expansion bedeutet dann einen Gewinn an innerer Energie des Gases; die freiwillige Ausdehnung ins Vakuum würde also bei einer bestimmten Dichte,  $n = (\kappa_K/2\kappa_A)^3$ , aufhören.

Diese Ausführungen sind natürlich mit der bekannten Einschränkung zu verstehen, daß die dem Fermischen Atommodell zugrunde liegenden Voraussetzungen nicht mehr zulässig sind in Gebieten sehr geringer Dichte<sup>1)</sup>.

Im folgenden machen wir uns von dieser Komplikation dadurch frei, daß wir nicht an Gleichung (4) anknüpfen, sondern direkt an das Variationsproblem (3), das wir näherungsweise nach dem Ritzschen Verfahren lösen wollen. Dies Verfahren wurde für den Fall des Fermi-Atoms ohne Austausch in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> ausführlich besprochen, auf die wir uns weiterhin beziehen wollen.

Wie machen wir dort den Ansatz<sup>3)</sup>:

$$r = a_H \cdot Z^{-1/3} \cdot \frac{x^2}{\lambda}; \quad n = \frac{Z}{A} \cdot \frac{e^{-x}}{x^3} \cdot (1 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots)^3, \quad (6)$$

wobei wir uns auf das neutrale Fermi-Atom beschränken. Die Parameter  $\lambda$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , ... sind durch die Minimumforderung für die Energie zu bestimmen; durch geeignete Wahl von  $A$  wird die Normierung (2) erfüllt. Die Energie läßt sich, wie in I gezeigt war, durch diese Parameter folgendermaßen ausdrücken:

$$E = Z^{7/3} \cdot \frac{e^2}{a_H} \cdot (-\lambda F_P + \lambda^2 F_K - \lambda Z^{-2/3} F_A). \quad (7)$$

Darin sind die Größen  $F_P$ ,  $F_K$ ,  $F_A$  nur Funktionen von  $c_1$ ,  $c_2$ , ...; sie sind von  $Z$  und von  $\lambda$  unabhängig; das erste Glied ist die elektrostatische, das zweite die kinetische Energie; das letzte Glied, die Austauschenergie, fehlte in I; man sieht, daß sie eine mit  $Z^{-2/3}$  proportionale Korrektur bedingt, also für die leichteren Atome am wichtigsten ist. Aus den Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \dots = 0 \quad (7a)$$

können wir die Parameter  $\lambda$  und  $c_i$  berechnen.

In I hatte sich nun herausgestellt, daß bereits ein Ansatz mit nur zwei verfügbaren Konstanten,  $\lambda$  und  $c_1$ , eine recht gute Annäherung an die Fermi-Verteilung liefert. Um eine Beurteilung der Größenordnung der Austauschkorrektur zu gewinnen, können wir jetzt in (7) in erster

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. Lenz, l. c., S. 715. — <sup>2)</sup> H. Jensen, l. c. (I), § 1. — <sup>3)</sup> I, Gleichung (4) und (9). Die Bezeichnung einiger Konstanten ist der Übersicht halber hier abgeändert worden.

Näherung den in I gefundenen Wert von  $c_1$  einsetzen und untersuchen, um welchen Betrag der Wert von  $\lambda$  durch das Austauschglied  $F_A$  geändert wird. Die Gleichungen (7) und (7a) ergeben:

$$\lambda = \frac{F_P + Z^{-2/3} F_A}{2 F_K} = \lambda_0 \left( 1 + Z^{-2/3} \frac{F_A}{F_P} \right), \quad (8)$$

$\lambda_0$  ist der Wert von  $\lambda$  ohne Berücksichtigung des Austausches. Mit  $c_1 = 0,265$  wird  $F_P = 0,140$ ,  $F_A = 0,021$ ; der Faktor von  $Z^{-2/3}$  in der letzten Gleichung in (8) hat daher den Wert 0,15.

Bei schweren Atomen beträgt also die Austauschkorrektur von  $\lambda$  weniger als 1%, selbst für Neon ist sie erst etwa 3%; sie macht sich erst in einer Entfernung von etwa 3 Wasserstoffradien vom Kern bemerkbar.

§ 3. *Bemerkung zum Virialsatz.* Erwähnenswert ist vielleicht die Modifikation, die bei Berücksichtigung des Austausches, am Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie<sup>1)</sup> vorzunehmen ist. Diese läßt sich leicht nach einer Methode von V. Fock<sup>1)</sup> übersehen, die auf der Minimumeigenschaft der Energie basiert. Wir wollen zunächst den Fall betrachten, daß nur ein Kern vorhanden ist. Den elektrostatischen Anteil der Energie bezeichnen wir mit  $U$ , die kinetische Energie mit  $T$ , die Austauschenergie mit  $A$ ,

$$U = - \int d\tau (\psi + \frac{1}{2} \varphi) n e, \quad T = \kappa_K \int d\tau \cdot n^{5/3}, \quad A = - \kappa_A \int d\tau n^{4/3}, \quad (9)$$

$$E = U + T + A. \quad (9a)$$

Die Dichteverteilung, die  $E$  zum Minimum macht, wollen wir durch den Index 0 charakterisieren,  $n = n_0(r)$ . Konstruieren wir nun unter Wahrung der Normierung (2) durch

$$n = \gamma^3 \cdot n_0(\gamma r)$$

eine Schar benachbarter Dichten, die mit  $\gamma \rightarrow 1$  in die Extremale übergehen, so wird die Energie eine Funktion von  $\gamma$ :

$$E = E(\gamma); \quad \lim_{\gamma \rightarrow 1} \frac{dE}{d\gamma} = 0.$$

<sup>1)</sup> V. Fock, l. c.; H. Jensen, Über den Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie, ZS. f. Phys. **81**, 611, 1933. In der letztgenannten Note könnte eine Formulierung Anlaß zu Mißverständnissen geben, auf die hier kurz hingewiesen sei. Die Überschrift des § 1: „Der Virialsatz in der unzulässigen Fock'schen Fassung“ sollte, wie der Titel der Note ausdrückt, andeuten, daß in der Thomas-Fermischen Theorie die Fassung von Fock sinnlos wird und durch eine etwas abgeänderte Relation zu ersetzen ist. [Gleichung (2) bzw. (9) jener Note.] Die Gültigkeit der Fock'schen Beziehung für das Schrödingersche Atom (bzw. Molekül) ist hierdurch natürlich nicht in Frage gestellt.

Die letzte Gleichung folgt aus der Minimumseigenschaft der Energie. Nun ist, wie man leicht nachrechnet<sup>1)</sup>,

$$U(\gamma) = \gamma \cdot U_0; \quad T(\gamma) = \gamma^2 \cdot T_0; \quad A(\gamma) = \gamma \cdot A_0,$$

so daß sich die Differentiation leicht ausführen läßt. Wir erhalten

$$\lim_{\gamma \rightarrow 1} \frac{dE}{d\gamma} = \lim_{\gamma \rightarrow 1} (U_0 + 2\gamma T_0 + A_0) = U_0 + A_0 + 2T_0 = 0,$$

während ohne Austausch der Virialsatz die Form:  $U_0 = -2T_0$  hat. Zur elektrostatischen Energie muß also im Virialsatz die Austauschenergie hinzuaddiert werden. Dies Ergebnis ist nicht überraschend, da in einem Gas aus ebenen Wellen bei der Symmetrisierung der Eigenfunktionen nur die elektrostatische Energie durch Austauschglieder modifiziert wird, während die kinetische Energie ungeändert bleibt.

Eine ganz analoge Abänderung muß am allgemeinen Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie, der den Fall beliebig vieler Kerne umfaßt<sup>2)</sup>, vorgenommen werden.

*Hamburg*, Institut für theoretische Physik, Mai 1934.

<sup>1)</sup> V. Fock, l. c.; H. Jensen, l. c., z. B. gilt:

$$-A(\gamma) = z_A \cdot \int d\tau \gamma^4 n_0^{4/3}(\gamma r) = \gamma \cdot z_A \cdot \int (\gamma^3 d\tau) \cdot n_0^{4/3}(\gamma r) = -\gamma \cdot A_0.$$

— <sup>2)</sup> Vgl. die in der ersten Fußnote des § 3 genannten Arbeiten.