

## Das Druck-Dichte-Diagramm der Elemente bei höheren Drucken am Temperaturnullpunkt<sup>1)</sup>.

Von **H. Jensen** in Hamburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1938.)

Auf Grund des Fermischen Atommodells (einschließlich Austausch) wird die Druck-Dichte-Beziehung für mehrere Kernladungen numerisch berechnet. Übergang ins Modell des homogenen Elektronengases bei sehr hohen Dichten (weiße Zwerge). Anschluß an das experimentell erreichte Gebiet ( $10^4$  Atm.). Geophysikalische Anwendungen.

### *Einleitung und Zusammenfassung.*

Die Druck-Dichtebeziehung wechselt bei niedrigem Druck sehr stark von Element zu Element mit der Lage im periodischen System. Das liegt daran, daß für die Kohäsionskräfte und damit den Platzbedarf nur die äußersten Elektronen maßgeblich sind und die Periodizitäten des Schalenbaues sich im Verlauf der Dichten bei Druck Null widerspiegeln (Lothar Meyers Kurve der Atomvolumina). Man erwartet, daß bei zunehmendem Druck die Eigentümlichkeiten der Schalenstruktur mehr und mehr verwischt werden, weil auch die inneren Elektronen sich in zunehmendem Maße an den Wechselwirkungen beteiligen, und daß demgemäß das Verhalten der Elemente immer ähnlicher wird. Experimentell ist dieses Gebiet freilich noch nicht erreicht, als Hinweis hierauf können wir nur den Umstand werten, daß alle Elemente von geringerer Dichte eine größere Kompressibilität besitzen und deshalb schon im experimentell zugänglichen Gebiet die Dichteunterschiede benachbarter Elemente bei zunehmendem Druck immer geringer werden (vgl. Fig. 1).

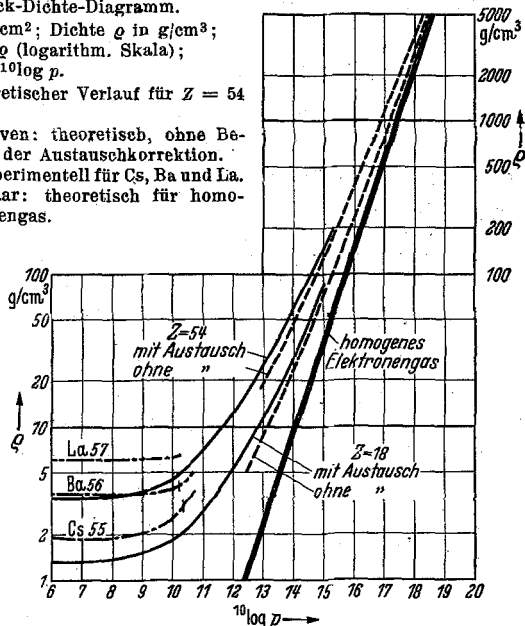
Zur theoretischen Berechnung des asymptotischen Verhaltens bei höheren Drucken bietet sich nun das Thomas-Fermische Atommodell [6, 11, 7]<sup>2)</sup>. Man muß sogar diesen Bereich als das sinnvollste Anwendungsgebiet jenes Modells bezeichnen, denn die gröbste Schematisierung, die ihm zugrunde liegt, nämlich das Absehen von den Feinheiten des Schalenbaues, ist eben hier am ehesten zulässig<sup>3)</sup>. Dabei wird andererseits das

<sup>1)</sup> Z. T. vorgetragen auf dem Deutschen Physiker- und Mathematikertag in Baden-Baden, 13. September 1938. — <sup>2)</sup> Zahlen in eckiger Klammer beziehen sich auf die Nummer in der Literaturzusammenstellung am Schluß der Arbeit. — <sup>3)</sup> Hinzukommt, daß das Fermische Modell die Verhältnisse nur dort gut wiedergibt, wo die Elektronendichte verhältnismäßig groß ist; dies ist in den äußeren Bereichen eines *freien* Atoms nicht der Fall, während hier, wegen der starken Kompression, die Elektronendichte überall beträchtliche Werte hat, so daß auch in dieser Hinsicht die Bedingungen für die Anwendbarkeit des Fermi-Modells besonders günstig liegen.

Paulische Ausschließungsprinzip — welches für die Raumbeanspruchung der Elemente bei höheren Drucken entscheidend ist — in konsequenter und übersichtlicher Weise berücksichtigt.

Das *Ergebnis* der unten durchgeführten Rechnung ist in der Fig. 1 zusammengefaßt. Als Ordinate ist die Dichte  $\rho$  in  $\text{g/cm}^3$  aufgetragen (logarithmische Skala), Abszisse ist der Logarithmus des Druckes ( $p$  in  $\text{dyn/cm}^2$ ). Die theoretische Dichte ist bei vorgegebenem Druck — (nach dem

Fig. 1. Druck-Dichte-Diagramm.  
 Druck  $p$  in  $\text{dyn/cm}^2$ ; Dichte  $\rho$  in  $\text{g/cm}^3$ ;  
 Ordinate:  $\rho$  (logarithm. Skala);  
 Abszisse:  $10 \log p$ .  
 Ausgezogen: theoretischer Verlauf für  $Z = 54$   
 bzw. 18.  
 Unterbrochene Kurven: theoretisch, ohne Berücksichtigung der Austauschkorrektur.  
 Strichpunktirt: experimentell für Cs, Ba und La.  
 Rechtes Geradenpaar: theoretisch für homogenes Elektronengas.



benutzten Fermi-Modell, das, wie eben erörtert, mit zunehmendem Druck die wirklichen Verhältnisse immer besser wiedergibt) — eine glatte Funktion der Ordnungszahl; die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Kernladungen 54 und 18. Für höhere Drücke wurde von der Austauschkorrektur abgesehen (gebrochene Kurven). Man sieht, daß der Austausch bis zu ziemlich hohen Drucken hinauf einen wesentlichen Einfluß hat<sup>1)</sup>.

In *astrophysikalischen* Untersuchungen [6] (weiße Zwerge) ist das von Fowler eingeführte Modell des „völlig zerquetschten Atoms“ vielfach verwendet worden, in dem man die Elektronen als homogenes entartetes Gas betrachtet und vom Einfluß der Kerne völlig absieht. Die sich hieraus

<sup>1)</sup> Wegen der Bedeutung der Austauschkorrektur siehe unten S. 373.

ergebende Druck-Dichtebeziehung wurde als Geradenpaar eingezeichnet<sup>1)</sup>. Man erkennt, daß noch bis hinauf zu sehr hohen Dichten der Einfluß der Kerne sich sehr geltend macht, selbst bei der Dichte 5000 ist noch der Druck um einen Faktor 2 bis 3 geringer als nach dem Fowlerschen Modell.

*Anschluß an das experimentell erreichbare Gebiet* (Bridgman [1, 1b],  $p = \text{einige } 10^4 \text{ Atm.}$ )<sup>2)</sup>. Bei diesen verhältnismäßig geringen Drucken kann das Modell, wie eingangs gesagt, nur ein „mittleres“ Verhalten der Elemente wiedergeben. Strichpunktiert sind in der Fig. 1 die experimentellen Druck-Dichtekurven für die zu  $Z = 54$  benachbarten Elemente Cs<sub>55</sub>, Ba<sub>56</sub> und La<sub>57</sub> markiert. Sie sollten nach der theoretischen Erwartung sich bei höheren Drucken der ausgezogenen Kurve für  $Z = 54$ <sup>3)</sup> anschmiegen; wie man aus der Fig. 1 entnimmt, ist diese Tendenz durchaus vorhanden.

Bemerkenswert ist, daß bei der Ausführung der Rechnungen nur erst die experimentellen Daten bis zu  $p = 1,2 \cdot 10^4 \text{ Atm.}$  vorlagen. Hier schien das theoretisch geforderte asymptotische Verhalten durch die experimentellen Daten noch keineswegs gewährleistet, die Kurve für Cs schien zu stark, die für Ba zu wenig gekrümmt zu sein. Inzwischen konnte Bridgman [1b] seine Messungen für diese Elemente bis zu  $p = 5 \cdot 10^4 \text{ Atm.}$  ausdehnen<sup>4)</sup>. Dabei ergab sich in beiden Fällen bei etwa 20000 Atm. noch ein Umwandlungspunkt. Die neuen Kurvenverläufe sind nun mit der theoretischen Erwartung völlig im Einklang. Umgekehrt dürfte man nun wohl auch in anderen Fällen, wenn sich zeigte, daß der gemessene Verlauf nicht recht zu dem theoretischen asymptotischen Verhalten stimmte, einen Umwandlungspunkt bei höheren Drucken vorhersagen.

*Geophysikalische Anwendungen.* Die Lücke zwischen den experimentellen und den asymptotischen Verläufen ist jedoch noch immer beträchtlich. Sie läßt sich wenigstens für das Eisen überbrücken durch Benutzung von geophysikalischen (seismischen) Daten. Nach übereinstimmender Ansicht der Geophysiker [13, 15] besteht der Erdkern (von einer Tiefe von etwa 3000 km an) aus metallischem Eisen. Die Temperatur

<sup>1)</sup> Linke Gerade  $Z = 54$ , rechte Gerade  $Z = 18$ . Die geringfügige Abhängigkeit von der Kernladung rührt hier lediglich vom Faktor  $A/Z$  her, siehe unten Gleichung (4a) und Hund [6]. — <sup>2)</sup> Noch höhere Drücke treten auf bei den von Becker studierten Detonationsvorgängen, R. Becker, ZS. f. Elektrochem. 23, 40, 1917; ZS. f. Phys. 4, 393, 1921; Gehlhoffs Lehrbuch d. techn. Physik 1, 376. Hier ist jedoch die Temperatur so hoch, daß ein unmittelbarer Anschluß an unsere Rechnungen nicht möglich ist. — <sup>3)</sup> Die theoretischen Kurven für  $Z = 55$  bis 57 fallen innerhalb der Zeichengenauigkeit hiermit zusammen. — <sup>4)</sup> Herrn Prof. Bridgman bin ich für die Zusendung seiner Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

ist nach allen geophysikalischen Schätzungen unter  $10000^0$  [12]. Man kann sich nun überzeugen, wenn man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten nach Bridgmans Messungen [1a] vorsichtig bis zu den Drucken im Erdinnern extrapoliert, daß man bei den in Frage kommenden Drucken gut die Temperatur als Null ansehen kann (jedenfalls mit der Genauigkeit, mit der die zu verwendenden seismischen Daten bekannt sind, s. unten). Es ist deshalb ein unmittelbarer Anschluß an unsere Berechnungen möglich. Nun ist aus den Laufzeitkurven der Erdbebenwellen die Geschwindigkeit der longitudinalen Wellen im Erdinnern berechnet worden [5]. An der Grenze des Erdkerns ist sie etwa 8 bis 9 km/sec, im Erdmittelpunkt liegt sie zwischen 11 und 12. Diese Geschwindigkeit  $c$  ist mit dem Druck-Dichtediagramm verknüpft durch die Beziehung  $c^2 = \frac{dp}{d\rho}$ .

Wir kennen also mit der Schallgeschwindigkeit die Tangentenrichtungen an die Druck-Dichtekurve. Freilich ist hier zunächst  $c$  als Funktion der Tiefe gegeben, während wir sie als Funktion des Druckes gebrauchen. Nun hängt der Druckverlauf mit der Tiefe ab von der Massenverteilung in der Erde. Glücklicherweise ergeben aber alle Ansätze für die Massenverteilung, welche mit den übrigen geophysikalischen Daten im Einklang sind und insbesondere den richtigen Wert für das Trägheitsmoment der Erde liefern, praktisch den gleichen Druckverlauf [15, 3] <sup>1)</sup> (jedenfalls wieder mit der Genauigkeit, mit der die Schallgeschwindigkeit bekannt sind). Innerhalb dieser Unsicherheit können wir also  $c^2 = dp/d\rho$  als Funktion des Druckes als bekannt ansehen. Wir können jetzt eine Interpolationsformel aufstellen, welche genügend viele verfügbare Konstanten enthält, um die folgenden Bedingungen zu erfüllen:

1. An der Anschlußstelle an das experimentelle Gebiet ( $p = 1,2 \cdot 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>) die richtigen Werte von  $\rho$  und  $d\rho/dp$ .
2. Für sehr hohe Drucke asymptotisches Übergehen in die theoretische Kurve.
3. Bei  $p = 2,8 \cdot 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup> (4500 km Tiefe)  $c = 10$  km/sec<sup>2</sup>.

Eine Reihe versuchsweise gewählter Formeln lieferten praktisch den gleichen Verlauf, die in Fig. 2 eingezeichnete gebrochene Kurve hatte folgende Gestalt. Mit  $\rho_0(p)$  sei der theoretische Verlauf<sup>3)</sup> bezeichnet,

<sup>1)</sup> Vgl. insbesondere die Fig. 157 in [15]. — <sup>2)</sup> Die Tiefe 4500 km wurde gewählt, weil hier die Unsicherheit des Druckes und der Schallgeschwindigkeit verhältnismäßig am geringsten ist, vgl. die oben zitierte Fig. 157 in [15]. — <sup>3)</sup> Die bei der Interpolation benutzten Werte  $d\rho_0/dp$  mußten graphisch bestimmt werden, siehe unten.

dann setzen wir:  $\rho = \rho_0 + \rho_1$ ;  $\rho_1 = A (1 + a \rho_0) e^{-\alpha \rho_0}$ ; mit den Werten  $A = 7,25$ ,  $a = 0,235$ ,  $\alpha = 0,30$  werden die genannten Bedingungen erfüllt.

In Fig. 2 werden durch die strichpunktierte Kurve die experimentellen Daten (Bridgman), durch die ausgezogene Kurve das asymptotische theoretische Verhalten, und schließlich durch die gebrochene Kurve der

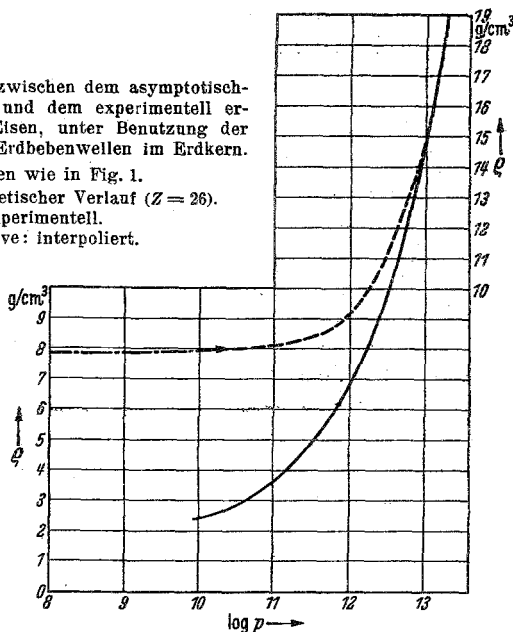
Fig. 2. Interpolation zwischen dem asymptotisch-theoretischen Verlauf und dem experimentell erreichten Gebiet für Eisen, unter Benutzung der Geschwindigkeit der Erdbebenwellen im Erdkern.

Koordinaten wie in Fig. 1.

Ausgezogen: theoretischer Verlauf ( $Z = 26$ ).

Strichpunktiert: experimentell.

Unterbrochene Kurve: interpoliert.



eben berechnete interpolierte Verlauf wiedergegeben. Natürlich beansprucht die Kurve keine große Genauigkeit; die Unsicherheit liegt, gemäß den benutzten Daten, bei 10%.

Aus diesem, unter Benutzung der Schallgeschwindigkeiten, interpolierten Verlauf läßt sich nun z. B. die Dichte im Erdmittelpunkt ( $p \sim 3,5 \cdot 10^6$  Atm.) ablesen, sie hat den Wert von etwa  $11,5 \text{ g/cm}^3$ . Dieser verhältnismäßig hohe Wert steht im Einklang mit den neueren geophysikalischen Ansätzen über die Massenverteilung in der Erde [3] und kann als physikalische Begründung der dort zum Teil noch willkürlich gemachten Annahmen angesehen werden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ausführlichere geophysikalische Anwendungen des hier berechneten Druck-Dichte-Diagramms sollen an anderer Stelle erscheinen.

*Durchführungen der Rechnungen.*

Die Verwendung des Fermi-Modells bringt die Vereinfachung mit sich, daß wir uns auf die Behandlung eines einzigen kugelsymmetrischen Atoms beschränken können. Denn beim absoluten Nullpunkt können wir uns die Atome im Gitter angeordnet denken, so daß jedes Atom sehr symmetrisch von seinen Nachbaratomen umgeben ist — dieses ist sogar auch noch im flüssigen Zustand der Fall (Debye), insbesondere bei den uns interessierenden hohen Drucken —. Ziehen wir nun, nach dem Vorbild von Wigner und Seitz [14], zwischen einem Atom und allen seinen Nachbarn die Symmetrieebenen, so schließen diese ein Polyeder sehr hoher Symmetrie — das auf das betreffende Atom entfallende Volumen — ein, das wir in guter Näherung durch eine Kugel approximieren können. Die Randbedingung lautet dann, daß Dichte und Potential mit ihren Ableitungen beim Übergang von einer „Zelle“ zu anderen stetig sind, und das bedingt wegen der Symmetrie, daß die Ableitungen selbst Null sind.

Mit diesen Bedingungen liefert das Fermische Modell eindeutig eine bestimmte kugelsymmetrische Elektronenverteilung  $n(r)$  und damit auch einen bestimmten Energieinhalt  $E$  des Atoms in Abhängigkeit vom Volumen  $v$  — bzw. vom Radius  $R$ , der dieses Volumen approximierenden Kugel — [7]. Beim Temperaturnullpunkt bestimmt sich nun der Druck aus:  $dE = -p \cdot dv$ , d. h.

$$p = -\frac{dE}{dv} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dE}{dR}, \quad (1)$$

worin  $v = 4/3 \cdot \pi \cdot R^3$  gesetzt ist. Die Größe (1) wurde nun in einer früheren Arbeit berechnet — [7], Gln. (4) bis (5), dort steht  $a$  an Stelle von  $R$  —; es ergab sich der anschaulich zu interpretierende Ausdruck

$$-\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dE}{dR} = \left\{ \frac{2}{3} \kappa_K n_R^{5/3}(r) - \frac{1}{3} \kappa_A n_R^{4/3}(r) \right\}_{r=R}. \quad (2)$$

worin  $r$  den Abstand vom Atomkern bedeutet,  $n_R(r)$  ist der vom Parameter  $R$  abhängige Verlauf der Elektronendichte.  $\kappa_K$  und  $\kappa_A$  sind zwei universelle Konstanten [7]:

$$\kappa_K = \frac{3}{5} \cdot \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}; \quad \kappa_A = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} e^2. \quad (2a)$$

Der erste Term in (2) stellt den durch das Pauli-Prinzip bedingten Nullpunktdruck der Elektronen dar, der zweite Term ist bedingt durch die sogenannte Austauschkorrektur. Wir schreiben zur Abkürzung  $n_R$  für

die Elektronendichte  $n_R(R)$  am Atomrand, d. h. in der Mitte zwischen zwei Nachbaratomen. Dann ergibt sich:

$$p = \frac{2}{3} \kappa_K n_R^{5/3} \left( 1 - \frac{\kappa_A}{2 \kappa_K} n_R^{-1/3} \right) = \frac{2}{3} \kappa_K n_R^{5/3} \left( 1 - \frac{0,129}{a_H} n_R^{1/3} \right) \quad (3)$$

Im zweiten Ausdruck sind in der Klammer die numerischen Werte der Konstanten eingesetzt,  $a_H$  ist der Bohrsche Wasserstoffradius.

Sehen wir zunächst von der Austauschkorrektur ab, d. h. setzen wir  $\kappa_A = 0$ , so besagt (3), daß der Druck ebenso groß ist wie in einem entarteten homogenen Elektronengas mit einer Dichte, wie sie am Atomrand, d. h. in der Mitte zwischen zwei Atomen, herrscht. Dieses Resultat haben auch Slater und Krutter in einer späteren Arbeit [11] für das Fermi-Atom ohne Austausch auf anderem Wege hergeleitet<sup>1)</sup>. Den vollen Ausdruck (3) für den Druck bei Berücksichtigung des Austausches hatten sie vermutet, aber nicht analytisch begründen können. Die Austauschkorrektur nimmt, wie man aus (3) unmittelbar erkennt, mit zunehmendem Druck an Bedeutung ab; daß sie bis zu ziemlich hohen Drucken hinauf überhaupt einen merklichen Einfluß hat, liegt nicht daran, wie die Bezeichnung „Austausch“ zunächst vermuten ließe, daß etwa ein subtiler Quanteneffekt sich hier geltend machte, sondern daran, daß durch die sogenannte Austauschkorrektur vor allem eine zu grobe Schematisierung in der Berechnung der elektrostatischen Energie wieder gut gemacht wird, welche der ursprünglichen Fassung des Fermischen Modells anhaftete<sup>2)</sup>.

Zur Berechnung des Druckes brauchen wir also nur die Elektronendichte als Funktion des Atomradius zu kennen, und diese läßt sich unmittelbar aus den bereits vorliegenden Lösungen der Fermi-Dirac-Gleichung<sup>3)</sup> entnehmen. An Stelle des Atomradius führt man noch zweckmäßig die mittlere Elektronendichte  $\bar{n}$  ein, die definiert ist durch:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \bar{n} = Z = \text{Kernladung} = \text{Elektronenzahl}. \quad (4)$$

Sie ist, wie man unmittelbar einsieht, mit der Massendichte verknüpft durch die Beziehung ( $A$  = Atomgewicht,  $N_L$  = Lochschmidtsche Zahl):

$$\rho = \frac{A}{N_L} \frac{\bar{n}}{Z}. \quad (4a)$$

Da der Faktor  $A/Z$  für alle Elemente ziemlich gleich ist (außer für den Wasserstoff, für den unser Modell ohnedies nicht sinnvoll ist), ist  $\rho$  also praktisch proportional zu  $\bar{n}$ .

<sup>1)</sup> Wie mir Prof. Slater brieflich mitteilte, unabhängig von den Überlegungen in [7]. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. [7a] und dort besonders die Fußnote in § 2. — <sup>3)</sup> Siehe [8], Anhang; vgl. dort auch insbesondere die Fußnote auf S. 287.

In dem in der Astrophysik vielfach verwendeten Modell des „völlig zerquetschten Atoms“, in dem man die Elektronen homogen verteilt annimmt, wäre der Druck

$$\bar{p} = \frac{2}{9} \kappa_K \bar{n}^{5/3}. \quad (4b)$$

Demgemäß ist der Ausdruck

$$f(\bar{n}) = \frac{n_R}{\bar{n}} \left\{ 1 - \frac{0,129}{\alpha_H n_R^{1/3}} \right\}^{3/5}, \quad p = \bar{p} \cdot f^{5/3}, \quad (4c)$$

direkt ein Maß für den Fehler des letztgenannten Modells, welches dem Umstand keine Rechnung trägt, daß in der Umgebung der Kerne die

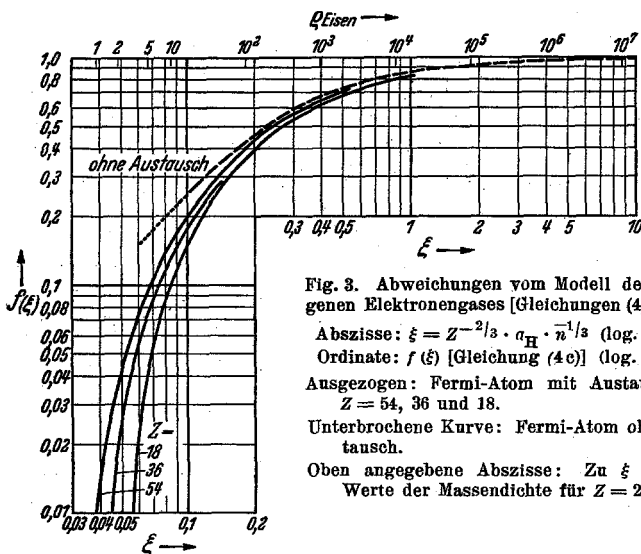


Fig. 3. Abweichungen vom Modell des homogenen Elektronengases [Gleichungen (4) bis (5)].

Abszisse:  $\xi = Z^{-2/3} \cdot \alpha_H \cdot \bar{n}^{1/3}$  (log. Skala).

Ordinate:  $f(\xi)$  [Gleichung (4c)] (log. Skala).

Ausgezogen: Fermi-Atom mit Austausch für  $Z = 54, 36$  und  $18$ .

Unterbrochene Kurve: Fermi-Atom ohne Austausch.

Oben angegebene Abszisse: Zu  $\xi$  gehörige Werte der Massendichte für  $Z = 26$ .

Elektronen sich konzentrieren und deshalb in den Zwischengebieten die Elektronendichte und damit auch der Druck geringer wird. Falls man die Austauschkorrektur vernachlässigt — und das ist bei den astrophysikalisch interessierenden Dichten natürlich zulässig —, so gibt  $f(\bar{n})$  einfach das Verhältnis Randdichte zu mittlerer Dichte an.

In Fig. 3 ist  $f(\bar{n})$  aufgetragen, als Abszisse ist die Größe  $\xi = Z^{-2/3} \cdot \alpha_H \cdot \bar{n}^{1/3}$  in logarithmischer Skala gewählt, diese Einheit ist deshalb zweckmäßig, weil dann, wenigstens solange man vom Austausch absieht,  $f$  eine universelle Funktion von  $\xi$  ist und nicht mehr explizit von  $Z$  abhängt.



Denn wenn wir für die Rechnung die Fermischen Einheiten einführen — vgl. [8], Gleichung (5) bis (7), dort steht wieder  $a$  an Stelle von  $R$  —, so ergibt sich mit  $R/\lambda = x_0$ :

$$\xi = Z^{-2/3} a_{\text{H}} \bar{n}^{1/3} = \frac{0,701}{x_0}, \quad f(\bar{n}) = \frac{x_0^3}{3} \left( \sqrt{\frac{\psi(x_0)}{x_0}} + \beta \right)^3 \left\{ 1 - \frac{\frac{5}{4} \beta}{\sqrt{\frac{\psi}{x_0} + \beta}} \right\}^{3/5} \cdot (5)$$

Wenn wir vom Austausch absehen ( $\beta = 0$ ), so hängt  $f(\bar{n})$  lediglich von  $x_0$  und damit von  $\xi$  ab; nur durch die Austauschkorrektur  $\beta = 0,21 Z^{-2/3}$  kommt eine explizite Abhängigkeit von  $Z$  zustande.

Die gebrochene Kurve bezieht sich auf die Fermi-Gleichung ohne Austausch,  $\kappa_A = 0$ , ich habe sie nach numerischen Daten von Slater und Krutter [11] und Baker [2] berechnet. Für sehr geringe Dichten  $\xi < 0,1$  weichen die numerischen Daten von Baker und Slater etwas voneinander ab, man könnte hier die genaueren numerischen Lösungen von Mrowka und Recknagel [9] benutzen; da aber hier, wie man aus Fig. 3 entnimmt, der Einfluß der Austauschkorrektur bereits sehr wesentlich ist, hat die Fortsetzung der Kurve zu kleineren Werten von  $\xi$  geringes Interesse. Die ausgezogenen Kurven ergeben sich nach der Fermi-Gleichung mit Austausch [8]. Hier geht die Kernladung explizit ein, die Kurven gelten für  $Z = 54$ ,  $Z = 36$  und  $Z = 18$ .

Die Austauschkorrektur macht sich in (3) und (4c) auf doppelte Weise geltend, einmal wird  $f(n)$  verkleinert durch den Ausdruck in der geschweiften Klammer, zweitens bewirkt die Korrektur in der Fermi-Gleichung, daß im Atom selbst die Dichte rascher abfällt, so daß bei vorgegebenem  $R$  bzw.  $\bar{n}$  sich  $n_R$  kleiner ergibt als nach der Fermi-Gleichung ohne Austausch. Beide Effekte wirken im gleichen Sinne und sind, wie die Rechnung zeigt, in weitem Bereich von derselben Größenordnung.

Am oberen Rand der Fig. 3 sind der Anschaulichkeit halber noch die zu den betreffenden  $\xi$ -Werten gehörigen Massendichten für ein mittleres Atomgewicht (Eisen,  $Z = 26$ ) angegeben. — Die in der Fig. 3 zusammengefaßten Daten brauchen wir jetzt nur zur Berechnung des Druckes in die Gleichung (4c) einzusetzen und erhalten so die Werte, welche in der Fig. 1 dargestellt sind.

Eingefügt seien noch einige Bemerkungen, über die Verhältnisse bei extrem hohen Dichten, bei welchen für das homogene Elektronengas die unrelativistische Druck-Dichte-Beziehung  $p = \text{const} \cdot n^{5/3}$  übergeht in die relativistische Beziehung  $p = \text{const} \cdot n^{4/3}$ , vgl. z. B. Hund [6]. Dies geschieht bei  $n^{1/3} a_{\text{H}} \sim 137/\pi$  (für Eisen  $\xi \sim 4$ ). Für diese und noch größere  $\xi$ -Werte muß man natürlich auch für das Atom die relativistische Fermi-Gleichung benutzen [7b]. Es läßt sich dann genau wie oben zeigen, daß (5) zu ersetzen ist durch

$$p = \text{const} \cdot \bar{n}^{4/3} \cdot \left( \frac{n_R}{\bar{n}} \right)^{4/3} \cdot (6)$$

Die relativistische Fermi-Gleichung des Atoms zur Berechnung von  $n_R$  ist jedoch nicht willkürfrei zu lösen, da die Gleichung unmittelbar am Kern übergeht in  $n = \text{const} \cdot r^{-3}$ , also bei  $r = 0$  stark singular wird [7b]. Ich habe die Gleichung nun für einige Fälle numerisch durchgerechnet unter der naheliegenden Annahme,  $n = 0$  für  $r <$  Kernradius,  $n$  nach der relativistischen Fermi-Gleichung für  $r \geq$  Kernradius. Das Ergebnis ist für Eisen ( $Z = 26$ ) bei  $\xi = 5$ :  $n_R/\bar{n} = 0,96 \pm 0,02$ ; bei  $\xi = 10$ :  $n_R/\bar{n} = 0,98 \pm 0,02$ . Der Einfluß der Kerne ist also bei diesen hohen Dichten, auch wenn man das Atom nach der relativistischen Fermi-Gleichung behandelt, praktisch zu vernachlässigen. In der Fig. 3 ist die strichpunktierte Kurve durch die beiden berechneten Werte gelegt.

*Kompressibilität.* Für verschiedene Anwendungen, insbesondere auch für den eben durchgeführten Anschluß an das experimentell erreichbare Gebiet, ist noch die Kenntnis des Verlaufs der Kompressibilität  $\kappa$  nötig. Sie ist definiert durch

$$\frac{1}{\kappa} = \varrho \cdot \frac{d\varrho}{d p}. \quad (7)$$

In den oben bei Gleichung (6) eingeführten Fermischen Einheiten gilt nun nach (4) bis (5)  $\varrho = \text{const} \xi^3$  und damit

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{3} \xi \frac{d\xi}{d p}.$$

Weiter ist nach (4a) bis (5):  $p = \text{const} \xi^5 f^{5/3}(\xi)$  und deshalb schließlich

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{5}{3} p \left( 1 + \frac{1}{3} \frac{\xi}{f} \frac{d f}{d \xi} \right). \quad (8)$$

Die Größe  $df/d\xi$  mußte graphisch bestimmt werden, dies war mit einer Genauigkeit von einigen Prozent möglich.

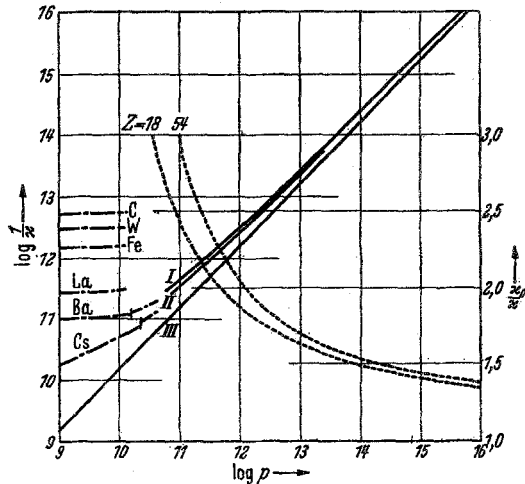
Im Grenzfall des homogenen Elektronengases ist  $f = 1$  und  $1/\kappa = \frac{5}{3} p$ , der Ausdruck  $\frac{3}{5 p \kappa} = 1 + \frac{1}{3} \frac{\xi}{f} \frac{d f}{d \xi}$  mißt demgemäß die Abweichung von diesem Grenzfall; er wird in Fig. 4 durch die punktierten Kurven dargestellt; die zugehörige Ordinatenkala ist auf der rechten Seite der Figur markiert, die Abszisse ist  $^{10}\log p$  in CGS.

Die Ordinate für die ausgezogenen Kurven ist  $^{10}\log(1/\kappa)$ , worin  $\kappa$  wieder in CGS. Die Gerade III bezieht sich auf den Grenzfall  $1/\kappa_0 = \frac{5}{3} p$ ; die Kurven I und II gemäß Gleichung (8) für die Kernladungen  $Z = 54$  bzw. 18. Wie man sieht, ist die Abhängigkeit von der Kernladung nicht sehr stark, wenn man den Druck selbst und nicht etwa die Dichte als Abszisse wählt. Strichpunktiert sind wieder die experimentellen Werte [1, 1b]<sup>1)</sup> eingezeichnet, sie liegen bei  $p = 0$  über fast drei Zehnerpotenzen

<sup>1)</sup> Die Werte für Ba und Cs bei  $p > 2 \cdot 10^{10}$ , d. h. jenseits der Umwandlungspunkte, wurden nach den Angaben bei Bridgman [16] roh abgeschätzt.

verstreut, das asymptotische Übergehen in den theoretischen Verlauf wird also zum Teil erst bei ziemlich hohen Drucken vor sich gehen. In Übereinstimmung mit der Fig. 1 ist diese Tendenz bei den leichteren und mittelschweren Elementen bereits deutlich vorhanden.

Fig. 4.  
 Kompressibilitäten  $\kappa$  in CGS.  
 Abszisse:  $10 \log p$ .  
 Linke Ordinatenachse:  $10 \log \frac{1}{\kappa}$ .  
 Ausgezogene Kurven:  
 I theoretisch für  $Z = 54$ ,  
 II theoretisch für  $Z = 18$ ,  
 III theoretisch für homogenes  
 Elektronengas.  
 Strichpunktiert:  
 experimentelle Daten.  
 Rechte Ordinatenachse, punk-  
 tierte Kurven:  $\kappa_0/\kappa =$  Ver-  
 hältnis der Kompressibili-  
 tät des homogenen Elek-  
 tronengases zur hier be-  
 rechneten für  $Z = 54$   
 bzw. 18.



Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Lenz danken für viele wertvolle Besprechungen und vor allem für den Hinweis auf die Möglichkeit des Vergleichs mit geophysikalischen Daten. Ebenso bin ich Herrn Prof. Tams, Hauptstation für Erdbebenforschung, Hamburg, sehr zu Dank verpflichtet für viele Unterhaltungen über geophysikalische Fragen.

Hamburg, Institut für theoretische Physik, Oktober 1938.

Anhang.

Über die Anwendung der Fermi-Dirac-Gleichung auf Metalle durch Slater und Krutter [11]. Im Anschluß an die Gleichung (2) seien hier einige Bemerkungen angefügt über die genannte Arbeit von Slater und Krutter. Slater hatte gehofft [10], daß schon die Berücksichtigung der Diracschen Austauschkorrektur genüge, um ein Verständnis der metallischen Bindung zu ermöglichen, auch wenn man die Atome „en bloc“ behandelte in der Weise, wie wir es hier bei hohen Drucken getan haben: Das metallische Gitter sollte dargestellt werden durch eine Packung von Atomen mit der oben erörterten (durch Kugelsymmetrie zu ersetzenden) hohen Polyedersymmetrie. Man würde eine Bindung erhalten, wenn sich bei einem Atomradius, der etwa dem halben experimentellen Gitterabstand entspricht, ein Minimum der Energie ergeben würde. Slater und Krutter haben dementsprechend die Fermi-Dirac-Gleichung für Natrium und Kupfer numerisch gelöst und für verschiedene Atomradien die Energie des Atoms durch Quadraturen berechnet. Es ergab sich aber, innerhalb der numerischen Genauigkeit, kein Energieminimum.

Das Ergebnis dieser numerischen Rechnungen war aber ohne weiteres vorherzusagen nach den Betrachtungen in [7], wo die analytische Rechnung gezeigt hatte, daß das Fermi-Modell grundsätzlich nur Abstoßungskräfte liefern kann, — auch bei Einbeziehung des Austausches —, und dementsprechend für alle Probleme der nichtpolaren Bindung unzureichend ist. Denn dort war gezeigt worden, daß der Radius des freien Atoms sich aus der Bedingung  $dE/dR = 0$  bestimmt, für kleinere Radien steigt die Elektronendichte am Atomrand an, so daß nach Gleichung (4) bis (5) in [7], bzw. Gleichung (2) dieser Arbeit, die Ableitung der Energie nach dem Radius immer positiv ist und demgemäß kein Energieminimum auftreten kann.

Weiter wird in der genannten Arbeit von Slater und Krutter für den Fall des Fermi-Dirac-Atoms bei beliebigem Radius der Virialsatz erörtert, für den sie die Form vermuteten:

$$3 p v = 2 E_K + E_P + E_A.$$

( $E_K$  = gesamte kinetische Energie im Atom,  $E_P$  = gesamte elektrostatische Energie,  $E_A$  = gesamte Austauschenergie) den sie aber nur durch numerische Rechnung verifizieren konnten. Auch diese Relation läßt sich jedoch leicht analytisch herleiten durch eine einfache Erweiterung einer eleganten Methode von V. Fock [4]. Es ist:

$$E_K = \kappa_K \int_0^R n^{5/3} d\tau; \quad E_A = -\kappa_A \int_0^R n^{4/3} d\tau;$$

$$E_P = -Z e^2 \int_0^R \frac{n}{r} d\tau + \frac{e^2}{2} \int_0^R \int_0^R \frac{n(r) n(r')}{|r-r'|} d\tau d\tau'.$$

Man führt jetzt eine Hilfsfunktion ein:  $n_\lambda = \lambda^3 n(\lambda r)$  und die Hilfsintegrale

$$E_K^\lambda = \kappa_K \int_0^{R/\lambda} n_\lambda d\tau$$

und entsprechend  $E_P^\lambda$  und  $E_A^\lambda$ , worin überall  $n$  durch  $n_\lambda$  und der Integrationsrand  $R$  durch  $R/\lambda$  ersetzt ist. Dann gilt einerseits mit  $E_\lambda = E_K^\lambda + E_P^\lambda + E_A^\lambda$ , vgl. [4]:

$$\left( \frac{dE_\lambda}{d\lambda} \right)_{\lambda=1} = 2 E_K + E_P + E_A. \quad (A_1)$$

Andererseits kann man auch die Ableitung von  $E$  nach  $\lambda$  folgendermaßen berechnen, vgl. [7]:

$$\left( \frac{dE}{d\lambda} \right) = \int_0^{R/\lambda} d\tau \cdot \frac{dn_\lambda}{d\lambda} \left\{ \frac{5}{3} \kappa_K n_\lambda^{2/3} - \frac{4}{3} \kappa_A n_\lambda^{1/3} - \frac{Z e^2}{r} + e^2 \int_0^{R/\lambda} \frac{n_\lambda(r')}{|r-r'|} d\tau' \right\}$$

$$+ 4\pi \left( \frac{R}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{d(R/\lambda)}{d\lambda} \cdot \left[ \kappa_K n_\lambda^{5/3} - \kappa_A n_\lambda^{4/3} - \frac{Z e^2}{r} n_\lambda + e^2 n_\lambda \int_0^{R/\lambda} \frac{n_\lambda(r')}{|r-r'|} d\tau' \right]_{r=R}. \quad (A_2)$$

Setzt man darin jetzt  $\lambda = 1$ , so läßt sich das Integral in (A<sub>2</sub>) mit Hilfe der Fermi-Gleichung umformen, [7], in:

$$- \mu e \int_0^R \left( \frac{d n_\lambda}{d \lambda} \right)_{\lambda=1} d \tau. \quad (A_3)$$

Dies läßt sich jedoch leicht auswerten, denn weil  $\int_0^{R/\lambda} n_\lambda d \tau = \int_0^R n d \tau$  unabhängig von  $\lambda$  ist, so gilt:

$$\left( \frac{d}{d \lambda} \int_0^{R/\lambda} n_\lambda d \tau \right)_{\lambda=1} = \int_0^R d \tau \left( \frac{d n_\lambda}{d \lambda} \right)_{\lambda=1} - 4 \pi R^3 \cdot n(R) = 0. \quad (A_4)$$

Setzt man nun (A<sub>4</sub>) und (A<sub>3</sub>) in (A<sub>2</sub>) für  $\lambda = 1$  ein, so ergibt sich, wenn man nochmals die Fermi-Gleichung benutzt — ganz analog wie in [7], Gleichung (4) bis (5) —, die Beziehung

$$\left( \frac{d E_\lambda}{d \lambda} \right)_{\lambda=1} = 4 \pi R^3 \cdot \left[ \frac{2}{3} \alpha_K n^{5/3} - \frac{1}{3} \alpha_A n^{4/3} \right] = 3 v \cdot p, \quad (A_5)$$

letzteres nach Gleichung (2). Durch Gleichsetzen von (A<sub>1</sub>) und (A<sub>5</sub>) ergibt sich so der Virialsatz in der von Slater und Krutter vermuteten Form  $3 p v = 2 E_K + E_P + E_A$ .

*Literatur.*

[1] P. W. Bridgman, High Pressure Physics. London 1931; High Pressure Phenomena. Rev. mod. Phys. **7**, 1, 1935. — [1a] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. of Art. and Sc. **70**, 69, 1935 (thermische Daten). — [1b] P. W. Bridgman, ebenda **72**, 205, 1938 (höchste Drucke). — [2] E. Baker, Phys. Rev. **36**, 630, 1930 (numer. Lösung der Fermi-Gleichung). — [3] K. E. Bullen, Monthly Notices, Geophysic. Supplement **3**, 395, 1936; Transact. Roy. Soc. New Zealand **67**, 122, 1937. — [4] V. Fock, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 747, 1932 (Virialsatz); dazu auch H. Jensen, ZS. f. Phys. **81**, 611 1933. — [5] B. Gutenberg u. C. Richter, Gerlands Beitr. zur Geophysik **45**, 280, 1935. — [6] F. Hund, Ergebn. d. exakt. Naturw. **15**, 189 (Zusammenfassung). — [7] H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934; **93**, 232, 1935 (Fermi-Atom mit Austausch). — [7a] H. Jensen, ebenda **101**, 141, 1936, § 2 (Austauschkorrektion). — [7b] H. Jensen, ebenda **82**, 794, 1933 (relativistisches Fermi-Atom). — [8] H. Jensen, G. Meyer, H. Rohde, ebenda **110**, 277, 1938 (Ionenradien, numer. Lösungen der Fermi-Gleichung mit Austausch). — [9] B. Mrowka u. A. Recknagel, Phys. ZS. **38**, 758, 1937 (numer. Lösung der Fermi-Gleichung). — [10] J. C. Slater, Rev. Mod. Phys. **6**, 209, 1934 (electronic structure of metals). — [11] J. C. Slater u. H. M. Krutter, Phys. Rev. **47**, 559, 1935 (Thomas-Fermi method for metals). — [12] E. Tams, Grundzüge der physikal. Verhältnisse der festen Erde. I. Teil. Berlin 1932. — [13] E. Wiechert, Göttinger Nachrichten **280**, 1924 (Über die Beschaffenheit des Erdinnern). — [14] E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43**, 804, 1933. — [15] Handbuch der Geophysik II, 1935, Kapitel 3 und 14.