

Funktion dieses  $a$  sind aber auch in der Wellenmechanik gerade die Ausdrücke, zu denen wir oben durch die Forderung eines stabilen Gleichgewichts unter Gültigkeit des Coulombschen Gesetzes und des Virialsatzes geführt wurden. (Vergl. Gl. 10,18.)

## § 2. Die Grundgleichungen der statistischen Theorie.

Es waren mehr spekulative Überlegungen, die uns im vorigen Paragraphen zur Forderung der Existenz einer Nullpunktsenergie führten. In diesem Paragraphen soll durch konsequente Anwendung statistischer Methoden nach FERMI<sup>5</sup> und DIRAC<sup>6</sup> ein allgemeiner Ausdruck für die Nullpunktsenergie eines Elektronengases als Funktion seiner Dichte gefunden werden. Ähnlich wie in der klassischen statistischen Mechanik verzichten wir dabei von vornherein auf detaillierte Aussagen über das einzelne Elektron. Es ist aus der klassischen Statistik bekannt, daß es für alle praktisch wichtigen Fragen genügt, Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen über Lage- und Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen anzustellen; damit kann man dann die makroskopisch beobachtbaren Größen berechnen. Was interessiert, ist dabei nicht die Lage und Geschwindigkeit des einzelnen Partikels, sondern lediglich eine Angabe darüber, wie viele Moleküle sich in jedem Volumenelement  $\Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z$ , etwa zwischen  $x$  und  $x + \Delta x$ ,  $y$  und  $y + \Delta y$  und  $z$  und  $z + \Delta z$  befinden, weiterhin aber auch noch eine Angabe über die Geschwindigkeit der Teilchen, etwa derart, daß wir sagen können, wieviele der herausgegriffenen Teilchen Geschwindigkeiten zwischen  $v_x$  und  $v_x + \Delta v_x$ ,  $v_y$  und  $v_y + \Delta v_y$ ,  $v_z$  und  $v_z + \Delta v_z$  haben (wenn  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  rechtwinklige Komponenten der Geschwindigkeit bedeuten); dafür können wir auch sagen, wir wollen wissen, wieviele der herausgegriffenen Teilchen im Volumenelement  $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$  des „Geschwindigkeitsraums“ der  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  liegen. Nur, weil es für die Rechnung bequemer ist, führt man statt der Geschwindigkeiten die Impulse  $p_x = mv_x$ ;  $p_y = mv_y$ ;  $p_z = mv_z$  ein. Äquivalent mit dem Vorangehenden ist dann die Forderung: Wir wollen wissen, wieviel der herausgegriffenen Teilchen im Volumenelement  $\Delta\tau' = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$  des „Impulsraums“ liegen. Diese Angaben werden uns geliefert werden von einer sogenannten Verteilungsfunktion, die von den sechs Variablen  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  abhängt. Es ist dann bequem, zu sagen, diese Funktion im „6-dimensionalen Phasenraum“ der  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  gibt uns an, wieviele Teilchen in einem Volumenelement  $\Delta\tau'' = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$  dieses Phasenraumes liegen, wo also  $\Delta\tau''$  das Produkt von  $\Delta\tau'$  und  $\Delta\tau$  bedeutet.

Man geht in der statistischen Theorie folgendermaßen vor: Man teilt den Phasenraum in lauter gleichgroße Zellen  $\Delta\tau'' = h^3$  ein, wo  $h$  eine kleine, aber wie sich nachher zeigt, endliche Größe darstellt. Es sei vorweggenommen, daß man  $h$  gleich dem PLANCKschen Wirkungsquantum  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  erg · sec setzen muß, damit die Folgerungen der Theorie mit der Erfahrung in Übereinstimmung sind.

Für Elektronen tritt nun noch eine weitere, ganz wesentliche Forderung hinzu, das PAULIprinzip<sup>4</sup>, das wir für unsere Zwecke so formulieren dürfen: jede Zelle im Phasenraum darf höchstens von zwei Elektronen besetzt werden. Man war bekanntlich gezwungen, dem Elektron außer Ladung und Masse auch noch einen „Spin“ zuzuschreiben, d. h. es als einen kleinen Magneten zu behandeln, der bei gegebener äußerer

Vorzugsrichtung (z. B. in einem Magnetfeld) noch einer zweifachen Einstellung fähig ist, nämlich parallel oder antiparallel zum Feld. Nach dem Pauliprinzip haben nun in einer Zelle des Phasenraums gerade zwei Elektronen mit entgegengesetzt gerichtetem Spin Platz. Die Zelleinteilung des Phasenraums — in der klassischen Theorie nur ein Rechenkunstgriff — wird damit zu einem Faktor von größter physikalischer Bedeutung. Da wegen des Pauliprinzips die Besetzung der Zellen im Phasenraum von der Anwesenheit anderer Elektronen abhängt, die Elektronen also nicht mehr als unabhängig von einander betrachtet werden dürfen, wird man sich nicht wundern, wenn infolge dieser Forderung des Pauliprinzips auch ganz neuartige Wechselwirkungen in Systemen mit Elektronen auftreten, darunter gerade auch solche, die uns als chemische Kräfte bekannt sind. Dem Elektron kommt gewissermaßen eine endliche Ausdehnung im Phasenraum zu; ist eine Zelle der Größe  $h^3$  mit zwei Elektronen besetzt, so ist ihr Volumen vollständig ausgefüllt, es paßt kein weiteres Elektron hinein. In Kapitel II und III werden wir von einem anderen Standpunkte aus noch zu einem vertieften Verständnis dieser Aussage gelangen.

Wir fassen zusammen: Bei Prozessen, an denen Elektronen beteiligt sind mit Lagekoordinaten  $x, y, z$  und Geschwindigkeiten  $v_x, v_y, v_z$ , bzw.  $p_x/m, p_y/m, p_z/m$ , hat man den Phasenraum der 6 Koordinaten  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$  zu betrachten, ihn in Zellen zu teilen derart, daß deren Volumen  $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$  den endlichen Wert  $h^3$  besitzt, und darf jede dieser Zellen mit höchstens zwei Elektronen besetzen.

Diese Aussage läßt sich in keiner Weise durch die klassische Mechanik begründen. Man muß sie als Axiom hinnehmen, dessen Berechtigung sich dadurch ergibt, daß die mit seiner Hilfe abgeleiteten Resultate von der Erfahrung bestätigt werden.

Um diese Sätze auf ein Gas von Elektronen anwenden zu können, denken wir uns etwa eine Anzahl von Elektronen auf passende Weise zusammengehalten, z. B. zwischen undurchdringlichen Wänden eingeschlossen. Greifen wir ein Volumenelement  $\tau$  heraus, so werden auch beim absoluten Nullpunkt die darin enthaltenen Elektronen noch eine gewisse kinetische Energie, die Nullpunktsenergie besitzen. Diese Aussage, die im Widerspruch steht mit der klassischen, daß die Teilchen sich beim Nullpunkt in den Lagen minimaler potentieller Energie in Ruhe befinden, folgt leicht auf folgendem Wege aus dem Pauliprinzip. Seien in  $\tau$  etwa  $n$  Elektronen enthalten, so müssen sie im Phasenraum ein Volumen ausfüllen:

$$\tau'' = \tau' \tau = \frac{n}{2} h^3 \quad (2, 1)$$

da in jeder Zelle der Größe  $h^3$  nur zwei Elektronen mit entgegengesetzt gerichtetem Spin Platz haben. Wir behaupten nun: im Gleichgewicht ist das Volumen im Impulsraum  $\tau'$  eine Kugel um den Anfangspunkt mit dem Radius  $P$ , wo  $P$  der maximale Impuls ist, der vorkommt. Man sieht dies leicht ein; die Elektronen werden bestrebt sein, sich in der Nähe des Nullpunkts des Impulsraums aufzuhalten, soweit das mit dem Pauliprinzip verträglich ist, da sie dann die geringste kinetische Energie besitzen. Da für die Größe der kinetischen Energie nur der Absolutbetrag des Impulses, unabhängig von der Richtung maßgebend

ist, so werden sie eine Kugel um den Nullpunkt ausfüllen, deren Radius gleich dem größten vorkommenden Impuls ist. Also wird

$$\tau' = \frac{4\pi}{3} P^3 \quad (2, 2)$$

und damit durch Einsetzen in (2,1)

$$\frac{n}{2} h^3 = \tau \frac{4\pi}{3} P^3 \quad (2, 3)$$

Führen wir ein:  $\varrho = n/\tau$ , d. h. die Zahl der Elektronen pro  $\text{cm}^3$ , so wird diese Dichte nach (2,3):

$$\varrho = \frac{8\pi}{3} \frac{P^3}{h^3} \quad (2, 4)$$

Durch Differentiation findet man daraus den Dichtebeitrag der Elektronen mit einem Impuls zwischen  $p$  und  $p + dp$  zu

$$d\varrho = \frac{8\pi p^2}{h^3} dp \quad (2, 5)$$

Aus dieser Beziehung folgt die gesamte kinetische Energie  $T$  der Elektronen pro  $\text{cm}^3$  zu

$$T = \int_0^P \frac{p^2}{2m} d\varrho = \frac{8\pi}{h^3 2m} \int_0^P p^4 dp = \frac{4\pi P^5}{5m h^3} \quad (2, 6)$$

Es empfiehlt sich,  $P$  mittels (2,4) zu eliminieren, man kommt so zu der direkten Beziehung zwischen kinetischer Nullpunktenergie und Elektronendichte

$$T = \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \varrho^{5/3} \quad (2, 7)$$

aus der man unmittelbar ersieht, wie mit steigender Dichte die kinetische Energie stärker als proportional anwächst.

Wie in der klassischen Gastheorie läßt sich auch noch eine Beziehung ableiten für den Druck des Elektronengases. Denken wir uns dazu das Elektronengas in ein Gefäß vom Volumen  $V$  mit beweglichen Stempel eingeschlossen. Die gesamte Energie wird  $\bar{H} = \bar{T} + \bar{U} = TV + \bar{U}$ , wenn  $\bar{U}$  die potentielle Energie des Gases bedeutet.

Aus  $d\bar{H} = -pdV$  für adiabatische Volumenänderungen ergibt sich der Druck zu:

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\partial \bar{H}}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{5/3} V^{-2/3} \right) - \frac{\partial \bar{U}}{\partial V} = \\ &= \frac{3h^2}{40m} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n^{5/3} \frac{2}{3} V^{-5/3} + \frac{\partial \bar{U}}{\partial V} = \frac{2}{3} T - \frac{\partial \bar{U}}{\partial V} \end{aligned} \quad (2, 8)$$

Die Formel (2,8) besagt, daß zu dem Druck  $-\frac{\partial \bar{U}}{\partial V}$ , der durch die elektrostatische Abstoßung hervorgerufen wird, ein weiterer Anteil  $p' = \frac{2}{3} T$  hinzukommt, der von der kinetischen Nullpunktenergie der Elektronen herrührt.

Wir können ein anschauliches Bild dieser Kräfte gewinnen, wenn wir unser Elektronengas beim absoluten Nullpunkt mit einem klassischen

idealen Gas bei bestimmter Temperatur vergleichen. Auch hier gilt bekanntlich für die kinetische Energie pro Volumeneinheit allgemein die Beziehung  $T = \frac{2}{3} p$ . Für eine adiabatische Volumenänderung gilt weiterhin  $p \cdot V^{5/3} = \text{const.}$  Aus beiden Gleichungen folgt  $T \sim V^{-5/3}$ , also dieselbe Volumenabhängigkeit der kinetischen Energie, wie beim Elektronengas. Die bei Änderung von Elektronendichten auftretenden Kräfte entsprechen also genau den Druckkräften auf den Stempel eines Kolbens bei adiabatischen Volumenänderungen des eingeschlossenen idealen Gases. Hierin ist jedoch nicht mehr als eine Analogie zu sehen. Die Konstante im klassischen Fall ist keineswegs universell. Sie ändert sofort ihren Wert, wenn man nicht-adiabatische Prozesse zuläßt, z. B. indem man bei konstanten Volumen Wärme zuführt. Die Analogie muß ja versagen bei solchen klassischen Prozessen, in denen sich die Entropie ändert.

Dieser Nullpunktsdruck ist von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis aller „chemischen Kräfte“. Es ergibt sich — auch solange wir, wie oben, die rein Coulombschen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen vernachlässigen — eine gewisse „Undurchdringbarkeit“ eines Elektronenhaufens. Denn da die kinetische Energie proportional zu  $\rho^{5/3}$  ist, und da die Dichte  $\rho$  wächst, wenn wir ein weiteres Elektron hinzufügen, so muß dies — gewissermaßen durch den Nullpunktsdruck der übrigen Elektronen — abgestoßen werden. Die rein elektrostatische Wechselwirkung kommt natürlich immer noch außerdem dazu. Wir sehen so schon aus diesem Beispiel, daß die Nullpunktsenergie der Elektronen zu ganz neuartigen Kraftwirkungen führt, die der klassischen Mechanik fremd sind.

### § 3. Das Atom nach Thomas<sup>7</sup> und Fermi<sup>8</sup>.

Die im vorigen Paragraphen entwickelte statistische Theorie ermöglicht es uns nun, den Gedankengang von § 1 wieder aufzunehmen, nach welchem die Stabilität der aus elektrischen Punktladungen bestehenden Atome darauf zurückzuführen ist, daß den Ladungsträgern im Gleichgewicht eine kinetische Energie zukommt, die durch die Bahnform, bzw. die Verteilungsfunktion dieses Systems von Massenpunkten zwangsläufig bestimmt ist. Die Entwicklungen in § 2 zeigen uns, daß für ein System aus vielen Elektronen in erster Näherung nicht einmal die Verteilungsfunktion notwendig ist, sondern schon Kenntnis der resultierenden Teilchendichte ausreicht, um die zugehörige kinetische Energie pro Volumeneinheit angeben zu können.

Wenn wir so nach (2,7) den Beitrag jedes Volumenelementes zur kinetischen Energie kennen und die mittlere potentielle Energie des Systems aus der Elektrostatik entnehmen, dann ist damit auch die Energie des ganzen Systems als Funktion der Dichteverteilung  $\rho(x, y, z)$  gegeben und es bleibt nur noch diejenige Gleichgewichtsverteilung  $\rho$  aufzusuchen, welche die Gesamtenergie minimiert.

Damit allerdings die folgenden Überlegungen exakt gültig sind, wäre eigentlich zu verlangen, daß in einem Raumelement praktisch konstanten Potentials schon so viele Elektronen vorhanden sind, daß man die Ladungen als annähernd kontinuierlich verteilt betrachten, also eine Elektronendichte  $\rho$  annehmen und diese statistisch behandeln