

# Über die Wechselwirkungen im Fermi-Gas

## Polarisationserscheinungen, Correlationsenergie, Elektronenkondensation

Von WILHELM MACK E

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 5 a, 192—208 [1950]; eingegangen am 6. Dezember 1949)

Das Verhalten von Elektronen, die sich in einer konstanten positiven Ladungsdichte bewegen und der Fermi-Statistik genügen, wird in der vorliegenden Arbeit wellenmechanisch untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander gerichtet ist. Nach zwei vorbereitenden Abschnitten wird im dritten Kapitel die Wechselwirkungsenergie der Elektronen, die sog. Correlationsenergie auf zwei verschiedenen Wegen errechnet, die zu gleichen Resultaten führen. Dabei stellt sich zwischen der Correlationsenergie des Elektronengases und der Polarisationsenergie in der Theorie der Elektrolyte von Debye eine weitgehende Analogie heraus. Auch hier polarisieren die Ladungsträger ihre Umgebung, während die Polarisierung ihrerseits eine „Absättigung“ des Abstoßungspotentials (von  $1/r$  auf  $e^{-ar}/r$ ) bewirkt. Die Resultate sind in Kap. IV zusammengestellt. Das V. Kap. zeigt noch für die Elektronen dieses „korrelierten“ Gases am Rande der Fermi-Kugel ein wesentlich anderes Verhalten als im Inneren. Sie benehmen sich dabei etwa so, als ob sie, unbeeinflusst durch die inneren Elektronen, das gesamte Volumen allein erfüllten, und ihre Wechselwirkung ruft eine gegenseitige Ordnung auf weite Abstände hervor, die zu der Vorstellung reizt, daß diese Elektronen ihren energetisch günstigsten Zustand dadurch erreichen, daß sie auf Grund der Abstoßung als ausgedehntes Gitter im Volumen schweben und von den übrigen nahezu ohne Wechselwirkung durchspült werden, — in völliger Übereinstimmung zu den Voraussetzungen, auf die Heisenberg seine Theorie der Supraleitung gründete.

### Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

$a, b, c$	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten	$q, \xi, z$	Impuls, Mittelpunkt und Spin von (60)
$a_H$	Bohrscher Wasserstoffradius	$Q, R$	Permutationen
$D^x$	s. (23), (26)	$R_0 = \frac{\bar{n}}{z}$	Abschirmradius der Polarisierung
$\delta_x = \delta[x]$	diskrete $\delta$ -Funktion	$r$	Ortsvektor
$\delta(x)$	kontinuierliche $\delta$ -Funktion	$dr = dx dy dz$	
$E$	Systemenergiegröße	$r_{12} =  \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 $	
$e$	Ladung des Elektrons	$r_s$	s. (1)
$\epsilon$	Teilchenenergie	$s = 1, 2$	Spinrichtungen
$\epsilon$	in (42a und b) Dielektrizitätskonst.	$\sigma$	Spinkoordinate
$\epsilon_0, \epsilon_A, \dots$	s. (57)	$U$	Coulombsche Wechselwirkung, abgeschirmt
$g$	Übergangsimpuls in $V_{0n}$	$U_{nm}$	Matrizelement dazu
$H$	Hamilton-Operator	$V$	Coulombsche Wechselwirkung
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	Plancksche Konstante	$V_{nm}$	Matrizelemente dazu
$z$	Polarisationsparameter (40)	$v$	Volumen
$\lambda = 4 m e^2 / \hbar P$	Materialkonst. (14)	$y(\lambda)$	s. (58), (57)
$m$	Elektronenmasse	$\phi$	gestörte Wellenfunktion des Systems
$N$	Teilchenzahl	$\psi$	ungestörte Wellenfunktion des Systems
$p$	Impuls $\leq P$	$\psi$	Teilchenwellenfunktion
$p'$	Impuls $> P$		

Die Metalle zeichnen sich von der übrigen Materie bekanntlich dadurch aus, daß in ihnen die Elektronen, welche in den äußersten Schalen um die Atomkerne liegen, nur noch sehr lose an den Kern gebunden sind und sich fast frei durch das Metall bewegen können. Diese sogenannten Leitungselektronen werden daher in der modernen Metalltheorie

als einzelne fast freie Elektronen behandelt<sup>1</sup>, deren jedes sich durch das periodische Potential der Metallionen sowie der mittleren Ladungsdichte der übrigen freien Elektronen bewegt. Mit diesem Modell gelingt es quantenmechanisch relativ einfach, diejenigen

<sup>1</sup> Vgl. etwa Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle.



Erscheinungen zu beschreiben, welche durch das einzelne Elektron und sein Verhalten hervorgerufen werden.

Wesentliche Schwierigkeiten treten dagegen dort auf, wo es sich um Phänomene handelt, die erst durch die feineren Einzelheiten in der Wechselwirkung der Elektronen hervorgerufen werden, wie etwa das durch die Coulombsche Abstoßung entstehende gegenseitige Ausweichen der Elektronen entgegengesetzten Spins und den damit verbundenen Energiegewinn, die Correlationsenergie; oder etwa die Kondensation von Leitungselektronen, wie sie in der Supraleitungstheorie von Heisenberg<sup>4</sup> angenommen wird. Hier treten die Schwierigkeiten des Vielkörperproblems auf, die sich in der Quantentheorie dahingehend äußern, daß die Gesamtwellenfunktion von  $N$  Teilchen  $\Psi(r_1 \dots r_N)$  nicht separierbar ist in Produkte von einzelnen Teilchenfunktionen  $\prod_{k=1}^N \psi_k(r_k)$ .

Damit kann aber der Begriff der Wellenfunktion eines Teilchens nur noch mit äußerster Vorsicht angewandt werden. An sich stellt schon die Antisymmetrieforderung eine derartige Systemwechselwirkung dar. Ihre unmittelbaren Folgen, wie Fermi-Statistik, die Anordnung der Elektronen im Impulsraum zur Fermi-Kugel, Nullpunktsenergie und Austauschenergie, sind aber noch relativ einfach zu erhalten.

Um diese schwierigeren Probleme überhaupt mathematisch behandeln zu können, sieht man zumeist von der dort weniger wichtigen Periodizität des Gitterpotentials der Ionen ab, indem man in der Modellvorstellung ihre Ladung gleichmäßig verschmiert. Was bleibt, sind  $N$  freie Elektronen in einem Volumen  $v$ , die sich in einer konstanten positiven Ladungsdichte  $Ne/v$  bewegen. Die einzige Materialkonstante, mit der die wirklichen Metalle in dieses Modell eingehen, ist dann die Dichte des Elektronengases  $N/v$ , bzw. der „Radius des Elektronenvolumens“  $r_s$ , welcher definiert ist durch

$$4\pi r_s^3/3 = v/N. \quad (1)$$

Das Problem der Berechnung der Correlationsenergie wurde bereits vor längerer Zeit von E. Wigner<sup>2,3</sup> angegriffen. Dabei wurden die Elektronen einer Spinrichtung quantenmechanisch exakt betrachtet, während die „störenden“ Elektronen der anderen

Spinrichtung nur als Parameter, als klassische Punktladungen gewissermaßen, auftraten. Die Rechnung wurde nur für große Dichten (Coulomb-Energie klein gegen Nullpunktsenergie) mittels Variationsverfahren durchgeführt und auf geringere Dichten extrapoliert. Während der Energieverlauf  $E_{\text{corr}}(N/v)$  noch im großen ganzen richtig herauskommt, ist die berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilung, das „Ausweichloch“, ganz unsicher, wie das in der Natur solcher Variationsverfahren liegt. Zudem sind die Rechnungen noch wenig übersichtlich und so kaum auf andere Probleme anwendbar. Von W. Heisenberg<sup>4</sup> wurde dann der Einfluß der Coulombschen Abstoßung quantenmechanisch exakt bis zur zweiten Näherung gerechnet. Die Störungsenergie divergierte jedoch für die Elektronen an der Oberfläche der Fermi-Kugel, und es schien im Gegensatz zu Wigner so, als zeigten die Elektronen der Oberfläche ein wesentlich anderes Verhalten als diejenigen im Inneren der Kugel.

Es soll nun die Aufgabe dieser Arbeit sein, die Diskrepanz zwischen der Wignerschen und der Heisenbergschen Rechnung zu lösen durch eine verbesserte Berechnung der Correlationsenergie, die quantenmechanisch exakt durchgeführt werden und genauere Auskunft über die Impulsabhängigkeit des „Ausweichlochs“ geben soll. Es wird sich dabei das Wignersche Resultat im großen ganzen wiederholen bis auf einige feinere Züge, die die Begründung für die Heisenbergsche Divergenz liefern, und im übrigen läßt sich die Rechnung wirklich für *alle* Dichten  $N/v$  durchführen.

Dabei wird sich vor allem zeigen, daß das Abstoßungspotential  $e^2/|r_i - r_j|$  je zweier Elektronen eine Polarisation der Umgebung jedes Elektrons bewirkt, indem nämlich die Wahrscheinlichkeit nachläßt, in unmittelbarer Nähe ein zweites zu finden. Die Polarisation wiederum verändert das Abstoßungspotential, schneidet es nämlich in der Entfernung ab, in der das Vorhandensein eines Elektrons durch die besondere Ladungsfreiheit seiner Umgebung kompensiert ist. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß in der Debyeschen Theorie der Elektrolyte die Ionen in einer Flüssigkeit ihre Umgebung in ähnlicher Weise polarisieren wie hier die Elektronen. Die Analogie geht sogar so weit, daß das durch die Polarisation abgeschirmte Coulomb-Potential in beiden Fällen die Form  $(1/r) \exp(-r/R_0)$  hat. Die physikalische Bedeutung von  $R_0$  ist natürlich verschieden. Berücksichtigt man dieses Verhalten der Elektronen entsprechend in einer diesbezüglichen

<sup>2</sup> E. Wigner, F. Seitz, Physic. Rev. **46**, 509 [1934] (Grundlagen zu Anm. 3).

<sup>3</sup> E. Wigner, Physic. Rev. **46**, 1102 [1934] (Berechnung der Correlationsenergie).

<sup>4</sup> W. Heisenberg, Z. Naturforschg. **2a**, 185 [1947].

Störungsrechnung, so konvergiert sie auch einwandfrei. Damit scheint zunächst der Heisenbergschen Hypothese von der Auszeichnung der Oberflächen-elektronen und ihrer Kondensation der Boden entzogen zu sein. Es wird sich aber im letzten Kapitel herausstellen, daß gerade diese Oberflächenelektronen doch in einer besonderen, wenn auch ganz anderen Weise ausgezeichnet sind und eine beträchtliche Neigung zur Kondensation zeigen können.

### I. Fermi-Gas freier Elektronen (0. und 1. Näherung)

In diesem Kapitel sollen die bereits bekannten Grundtatsachen des Elektronengasmodells zusammengestellt und dabei gleichzeitig die später noch benötigten Begriffe entwickelt werden. Dabei kommt für das Elektronengas nur eine quantenmechanische Behandlung in Frage, da bei Anwendung der klassischen Maxwell-Boltzmannschen Statistik die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation

$$h < \Delta p \Delta x \sim \sqrt{2\pi m k T} (v/N)^{1/3}$$

für alle normalen Metalle schon bei Temperaturen  $T \leq 10^4$  °C grundsätzlich nicht mehr erfüllt wäre.

Das Gesamtsystem ist daher durch eine Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N) &= \psi(r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) \\ &= -\psi(1, \dots, k, \dots, i, \dots, N) \end{aligned}$$

zu beschreiben, die (für Elektronen) antisymmetrisch gegen Koordinatenvertauschungen sein soll.  $r$  und  $\sigma$  ( $= 1; 2$ ) sind die Orts- und Spinkoordinaten. Der Hamilton-Operator dieses Systems lautet

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta r_i + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2)$$

für den kinetischen und den potentiellen Anteil, und die gesuchten Größen  $\Phi$  und  $E$  errechnen sich durch die Extremalforderung

$$E = \text{Min} \left\{ \frac{(\Phi, H \Phi)}{(\Phi, \Phi)} \right\}. \quad (3)$$

Das innere Produkt in (3) ist definiert durch

$$(\Phi, \Phi) = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int dr_1 \dots dr_N \Phi(1 \dots N)^* \Phi(1 \dots N).$$

Die Minimumsforderung in (3) wird u. a. erfüllt durch alle Lösungen des Eigenwertproblems  $H \Phi = E \Phi$ .

Zerfällt der Hamilton-Operator in zwei Teile  $H = H^0 + V$ , von denen der zweite als Störung angesehen wird, und ist das ungestörte Problem  $H^0 \psi_n = E_n^0 \psi_n$  durch Angabe aller  $\psi$  und  $E_n^0$  gelöst, so errechnen sich nach der allgemeinen Schrödingerschen Störungstheorie Wellenfunktion  $\Phi$  und Energie  $E_0$  (des Grundzustandes) nach den Formeln:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_0^0 + V_{00} - \sum_n' \frac{V_{n0}^2}{E_n^0 - E_0^0} \\ &\quad + \sum_{n \neq m} \frac{V_{0n} V_{nm} V_{m0}}{(E_n^0 - E_0^0)(E_m^0 - E_0^0)} \pm \dots, \\ \psi_0 &= \psi_0 - \sum_n' \psi_n \frac{V_{n0}}{E_n^0 - E_0^0} \pm \dots \quad (4) \end{aligned}$$

Die Striche an den Summationen sollen andeuten, daß die Glieder mit  $n = 0$  und  $m = 0$  auszulassen sind. Die  $V_{nm} = (\psi_n, V \psi_m)$  sind als die Matrixelemente der Störenergie  $V$  definiert. Zunächst werden wir mit diesen Mitteln die nullte und erste Näherung der Energie des Elektronengases berechnen und uns erst in den nachfolgenden Kapiteln den höheren Näherungen zuwenden.

#### Nullte Näherung, freie Elektronen, Nullpunktsenergie

Der ungestörte Hamilton-Operator  $H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta r_i$ ; besteht aus  $N$  Summanden, die nur von je einer Koordinate abhängen. Daher muß die Wellenfunktion separabel sein, d. h. es muß  $\psi' = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$  gelten. Wir erhalten als Lösungen  $\psi_{n_k}^{(k)}$  freie Elektronen vom Impuls  $\mathfrak{p}_k$  und der Spinrichtung  $s_k = 1; 2$ , also:  $\psi_{n_k}^{(k)} = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathfrak{p}_k r_k\right) \delta_{s_k \sigma_k}$ . Diese Funktionen sind orthogonal und normiert, haben also die Eigenschaft  $(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$ , was wir weiterhin bei allen Wellenfunktionen fordern wollen. Die Lage der Eigenwerte der  $\mathfrak{p}_k$  im Impulsraum ist innerhalb gewisser Grenzen beliebig. Sie hängt von der Form des Volumens  $v$  ab. Jedoch muß nach den Gesetzen der Quantenmechanik die mittlere Eigenwertdichte im Impulsraum  $dN = \frac{v}{h^3} d\mathfrak{p}$  sein.

Die richtige antisymmetrische ungestörte Eigenfunktion  $\Psi$  erhalten wir nun, indem wir alle  $N!$  Permutationen  $Q$  der Koordinaten bilden und zu jeder Permutation  $Q$  das Vorzeichen  $(-1)^Q = \pm 1$  hinzufügen, je nachdem, ob  $Q$  sich aus einer geraden oder

ungeraden Anzahl von Vertauschungen zusammensetzt. Jedes  $Q$  ist dabei definiert durch Angabe aller Zahlen  $Q_k$ , in welche die Zahlen  $k$  überführt werden. In richtiger Normierung, wie man leicht überprüft, lautet die Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_Q (-1)^Q \prod_{k=1}^N \psi_{n_k}(Q_k) \\ &= \frac{1}{\sqrt{v^N N!}} \sum_Q (-1)^Q \prod_{k=1}^N \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_k \mathbf{r}_{Q_k}\right) \delta_{s_k \sigma_{Q_k}}. \quad (5) \end{aligned}$$

Man überzeugt sich sofort, daß  $(\Psi, \Psi) = 1$  ist, solange jedes  $\mathbf{p}_k$  höchstens zweimal auftritt, nämlich für  $s_k = 1$  und  $2$  je einmal, und bei mehr als zweifacher Besetzung verschwindet. Der Grundzustand  $\Psi_0$  ist daher gegeben durch einfache Besetzung aller Spinrichtungen und untersten Impulszustände  $\mathbf{p}_k$ , die in der Kugel  $|\mathbf{p}_k| \leq P$  liegen. Daraus folgt unmittelbar der Zusammenhang zwischen Teilchenzahl und Nullpunktsenergie:

$$N = \sum_{s_k}^{1,2} \sum_{\mathbf{p}_k}^{N/2} 1 = \frac{2v}{h^3} \int_0^P d\mathbf{p} = \frac{8\pi v}{3} \left(\frac{P^3}{h^3}\right), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} E_0^0 &= (\Psi_0, H^0 \Psi_0) = \sum_{s_k}^{1,2} \sum_{\mathbf{p}_k}^{N/2} \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} \\ &= \frac{2v}{h^3} \int_0^P \frac{\mathbf{p}^2}{2m} d\mathbf{p} = \frac{3}{5} N \frac{P^2}{2m} \quad (7) \end{aligned}$$

mit dem Maximalimpuls  $P$  als Parameter.

### Erste Näherung, Austauschenergie, Austauschloch

Die Störenergie erster Näherung ist gleich dem Störoperator  $V$ , gemittelt über die ungestörte Wellenfunktion nach (4),

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= - \sum_{i < j}^N \delta_{s_i s_j} \dots = - \sum_{i,j}^{N/2} \frac{e^2}{v} \int \frac{d\mathbf{r}}{r} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j) \mathbf{r}\right] = - \frac{e^2 h^2}{\pi v} \frac{v^3}{h^6} \int_0^P \frac{d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2} \\ &= - \frac{2e^2 v}{h^4} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{p_1} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{p_2} \ln \left| \frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \right| = \frac{e^2 v}{h^4} \int_0^P d\mathbf{p}_1 \left[ \frac{P^2 - p_1^2}{p_1} \ln \frac{P + p_1}{P - p_1} + 2P \right] \quad (10) \\ &= - \frac{4\pi e^2 v P^4}{h^4} = - N \frac{3e^2 P}{2h} = - N \epsilon_A = - N \cdot 0,458 \frac{e^2}{r_s}. \end{aligned}$$

$$E_0^{(1)} = V_{00} = (\Psi_0, V \Psi_0) = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

$$\begin{aligned} &\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \frac{1}{v^N N!} \sum_{QR}^{N!} (-1)^{QR} \\ &\cdot \prod_{k=1}^N \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_k (\mathbf{r}_{Q_k} - \mathbf{r}_{R_k})\right] \delta_{s_k \sigma_{Q_k}} \delta_{s_k \sigma_{R_k}}. \quad (8) \end{aligned}$$

Ersetzen wir die Permutationen  $R$  durch  $RQ$  (beide nacheinander ausgeführt), dann bleibt der Ausdruck bei allen Permutationen  $Q$  invariant, da auch  $V$  invariant ist und die Benennung der Integrationsvariablen beliebig bleibt. Die Summe  $\sum_Q$  liefert dann einfach die identische Permutation  $Q_k = k$  mit einem Faktor  $N!$ . Die Summe  $\sum_{i < j}$  wird nun vor das Integral gezogen. Für ihre Summanden  $(ij)$  liefern dabei unter den Permutationen  $R$  nur noch jeweils zwei einen Beitrag: die identische  $R_k = k$  und diejenige mit einer einzigen Vertauschung  $R_i = j$ ;  $R_j = i$  und negativem Vorzeichen, da alle übrigen Permutationen  $R$  wegen der Orthogonalität der Teilchenfunktionen verschwinden. Alle Integrationen außer über  $i$  und  $j$  werden sogleich durchgeführt wie auch die Summationen  $\sum_{\sigma_i - \sigma_N}$ . Die verbleibenden Integrationen  $i$  und  $j$  werden mit  $1$  und  $2$  bezeichnet, und es ist:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \sum_{i < j}^N \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{v^2} \frac{e^2}{r_{12}} \\ &\cdot \left\{ 1 - \delta_{s_i s_j} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right] \right\}. \quad (9) \end{aligned}$$

Das erste Glied ist mit  $\sum_{i < j} = N^2/2$  die mittlere elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander, nämlich  $\frac{1}{2} \int \frac{q q'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ , und kompensiert sich gegen die in (2) fortgelassene Wechselwirkung mit dem Ionenpotential sowie gegen die der Ionen untereinander zu Null. Der zweite Term liefert die sogenannte Austauschenergie, und wir schreiben:



In völlig analoger Weise berechnet sich die *Wahrscheinlichkeit*, an den Orten  $r_1$  und  $r_2$  in den Spinvariablen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  je ein Elektron zu finden [vgl. insbes. (9)]:

$$W(r_1, r_2; \sigma_1, \sigma_2) = \sum_{\sigma_3 \dots \sigma_N} \int dr_3 \dots dr_N \psi_0^* \psi_0 = \frac{1}{v^2 N^2} \sum_{i,j}^{N/2} \left\{ 1 - \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right\} \\ = \frac{1}{4 v^2} [1 - \delta_{\sigma_1 \sigma_2} b(r_1, r_2)], \quad (11)$$

$$W(r_1, r_2) = \sum_{\sigma} W(r_1, r_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{v^2} \left[ 1 - \frac{1}{2} b(r_1, r_2) \right], \quad (12)$$

$$b(r_1, r_2) = \left\{ \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{p}} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{12} \right) \right\}^2 = \left\{ \frac{3}{4 \pi P^3} \int_0^P d\mathbf{p} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_{12} \right) \right\}^2 \\ = \left\{ 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right\}^2 \quad \text{mit } x = \frac{P}{\hbar} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|. \quad (13)$$

In der Umgebung eines Elektrons sinkt daher infolge der Fermi-Statistik (Antisymmetrie) die Wahrscheinlichkeit, in seiner Nähe ein zweites mit gleichem Spin anzutreffen, um  $b(r_1 - r_2)$ , während in dieser Näherung Elektronen entgegengesetzten Spins noch statistisch unabhängig sind.

**Dimensionen:** Durch Einführung der Planckschen Konstante  $\hbar$  beim Elektron wird eine Länge ausgezeichnet, der Bohrsche Wasserstoffradius  $a_H = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0,5285 \text{ \AA}$ , welcher die Größenordnung aller Vorgänge in der Atomhüllenphysik festlegt. Im Elektronengas tritt aber noch eine zweite Länge gleicher Größenordnung auf, nämlich  $(v/N)^{1/3}$ , bzw.  $\frac{\hbar}{P}$  oder das in (1) definierte  $r_s$ , das durch die Dichte gegeben ist. Das Verhältnis beider ist eine dimensionslose Materialkonstante. Wir verwenden insbesondere:

$$\lambda = \frac{4 m e^2}{\hbar P} = \frac{2}{\pi} \frac{\hbar}{a_H P} = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{1}{3 \pi^2}} \frac{1}{a_H} \left( \frac{v}{N} \right)^{1/3} \\ = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{4}{9 \pi}} \frac{r_s}{a_H} = 0,332 \frac{r_s}{a_H} \approx \frac{1}{3} \frac{r_s}{a_H}, \quad (14)$$

was sich unmittelbar aus (1) und (6) ergibt. Bei den meisten Metallen ist  $\lambda \approx 1$ , d. h.  $r_s \approx 1,5 \text{ \AA}$ .

## II. Divergenz des Störungsverfahrens in zweiter Näherung

In zweiter Näherung wird die Energie des Fermi-Gases nach (4)

$$E^{(2)} = - \sum_n' \frac{|V_{0n}|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}}.$$

Dabei wollen wir unter den angeregten Zuständen des Gases  $\Psi_n$  diejenigen mit  $n_k$  bezeichnen, in denen genau  $k$  Teilchenzustände außerhalb der Fermi-Kugel angeregt sind und die Kugel selbst bis auf diese  $k$  „Löcher“ voll aufgefüllt ist. Die Gesamtheit aller  $n_k$  ist daher gegeben durch die Gesamtheit aller Impulse und Spinrichtungen der angeregten Elektronen:

$$n_k = \left( \begin{matrix} \mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_k, \mathbf{p}_1' \dots \mathbf{p}_k' \\ s_1 \dots s_k, s_1' \dots s_k' \end{matrix} \right) \quad s = 1; 2 \quad |\mathbf{p}| \leq P \quad |\mathbf{p}'| > P. \quad (15)$$

Dann sind aber die Übergangselemente

$$V_{0n} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int dr_1 \dots dr_N \psi_0^* \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_N$$

nur für die  $n_2$  von Null verschieden, da die Summanden von  $V$  auch nur je zwei Koordinaten enthalten und bei ihnen sonst verschwindende Faktoren der Form

$$\int dr_3 \exp \left[ \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_3') \cdot \mathbf{r}_3 \right] = 0 \quad \text{wegen } \mathbf{p}_3 \neq \mathbf{p}_3'$$

auftreten würden. Unter Berücksichtigung des zu (8) Gesagten errechnet sich

$$V_{0n} = \frac{e^2}{v^2} \int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \cdot \left\{ \delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1) \cdot \mathbf{r}_1 + (\mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{r}_2] \right) \right. \\ \left. - \delta_{s_1' s_2} \delta_{s_2' s_1} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1) \cdot \mathbf{r}_1 + (\mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_2) \cdot \mathbf{r}_2] \right) \right\} \\ = \frac{e^2 \hbar^2}{\pi v} \delta[\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2' - \mathbf{p}_2] \cdot \left\{ \frac{\delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2}}{(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_1)^2} - \frac{\delta_{s_1' s_2} \delta_{s_2' s_1}}{(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2)^2} \right\}. \quad (16)$$

Die  $\delta$ -Funktionen zeigen unmittelbar die Gültigkeit der Erhaltungssätze für Impuls und Drehimpuls (Spin). Wir setzen  $\mathbf{p}_1' = \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}$  und  $\mathbf{p}_2' = \mathbf{p}_2 - \mathbf{g}$  und erhalten für die Übergangselemente

$$V_{on} = V_{n0} = \frac{e^2 h^2}{\pi v} \left\{ \frac{\delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2}}{g^2} - \frac{\delta_{s_1' s_2} \delta_{s_2' s_1}}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\}. \quad (17)$$

Der Energienenner wird

$$E_n^0 - E_0^0 = \frac{1}{2m} \left\{ \mathbf{p}_1'^2 + \mathbf{p}_2'^2 - \mathbf{p}_1^2 - \mathbf{p}_2^2 \right\} = \frac{1}{m} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g} \quad (18)$$

und die Summation über die Zustände:

$$\sum_n = \frac{1}{4} \sum_{s, s'} \left( \frac{v}{h^3} \right)^3 \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{g} \quad (19)$$

mit den Integrationsbereichen

$$0 \leq |\mathbf{g}| \leq \infty, \quad |\mathbf{p}_1| \leq P, \quad |\mathbf{p}_2| \leq P, \\ |\mathbf{p}_1 + \mathbf{g}| > P, \quad |\mathbf{p}_2 - \mathbf{g}| > P.$$

Der Faktor  $1/4$  rührt daher, daß jeder Zustand in der Form

$$n_2 = (\mathbf{p}_1 s_1, \mathbf{p}_2 s_2; \mathbf{p}_1' s_1', \mathbf{p}_2' s_2')$$

gezählt wird, in der Fermi-Statistik aber alle Vertauschungen 1—2 oder 1'—2' keinen neuen Zustand ergeben.  $\mathbf{g}$  ist der Übergangsimpuls, den die Elektronen  $\mathbf{p}_1$  und  $\mathbf{p}_2$  auf Grund ihrer Wechselwirkung austauschen beim Übergang in die angeregten Zustände  $\mathbf{p}_1'$  und  $\mathbf{p}_2'$ . Die Störungsenergie 2. Näherung ist nach dem bisherigen:

$$E^{(2)} = -\frac{m}{4} \left( \frac{v}{h^3} \right)^3 \left( \frac{e^2 h^2}{\pi v} \right)^2 \sum_{s, s'} \int \frac{d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{g}}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}} \cdot \left\{ \frac{\delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2}}{g^4} + \frac{\delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2}}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^4} - 2 \frac{\delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2} \delta_{s_1' s_2} \delta_{s_2' s_1}}{g^2 (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\}.$$

Der Faktor vor dem Summenzeichen wird unter Verwendung von (6) und (14) gleich  $-\frac{N \lambda \varepsilon_A}{64 \pi^3 P^3}$ ,

wobei  $\varepsilon_A = \frac{3e^2 P}{2h}$  nach (10) der Betrag der Austauschenergie pro Elektron ist. Die Spinsummationen geben

$$\sum \delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2} = 4, \quad \sum \delta_{s_1' s_1} \delta_{s_2' s_2} \delta_{s_1' s_2} \delta_{s_2' s_1} = 2$$

und der zweite Summand wird mit der Substitution

$$-(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \rightarrow \mathbf{g}, \quad \mathbf{p}_1 \rightarrow \mathbf{p}_2, \quad \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_1$$

gleich dem ersten. Damit ist zunächst endgültig

$$E^{(2)} = -\frac{N \lambda \varepsilon_A}{8 \pi^3 P^3} \int \frac{d\mathbf{g} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}} \cdot \left\{ \frac{1}{g^4} - \frac{1}{2} \frac{1}{g^2 (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\}. \quad (20)$$

Wir erhalten also zwei Energieanteile, deren erster negativ ist und durch das Ausweichen der Elektronen aller Spinrichtungen hervorgerufen wird. Der zweite Anteil dagegen ist positiv und entsteht dadurch, daß durch das Coulombsche Ausweichen aller Elektronen das Austauschloch nicht mehr voll zur Wirkung kommt und damit verkleinert erscheint.

Auswertung in Zylinderkoordinaten:

Wegen der Bedingungen  $|\mathbf{p}_1| \leq P$ ,  $|\mathbf{p}_2| \leq P$  sowie  $|\mathbf{p}_1 + \mathbf{g}| > P$  und  $|\mathbf{p}_1 - \mathbf{g}| > P$  verlaufen die Inte-

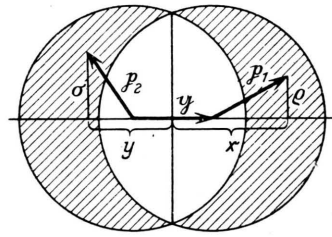


Abb. 1.

grationen über die  $\mathbf{p}_1$  und  $\mathbf{p}_2$  nur über die in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten Teile der Fermi-Kugel (für vorgegebenes  $\mathbf{g}$ ). Wählen wir als Ursprung des Koordinatensystems die Mitte der beiden Kreise, so bleiben  $x$  und  $y$ , die Projektionen von  $\mathbf{p}_1$  und  $\mathbf{p}_2$  auf die Hauptachse stets positiv, und die Integrationen werden:

$$g \geq 2P \quad \int d\mathbf{p}_1 = \int_{g/2-P}^{g/2+P} dx \int_0^{\sqrt{P^2 - (x-g/2)^2}} dy \int_0^{2\pi} d\varphi_1, \\ \int d\mathbf{p}_2 = \int_0^{\sqrt{P^2 - (x-g/2)^2}} dy \int_0^{2\pi} d\varphi_2; \\ g \leq 2P \quad \int d\mathbf{p}_1 = \int_{P-g/2}^{P+g/2} dx \int_0^{\sqrt{P^2 - (x-g/2)^2}} dy \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \\ + \int_0^{P-g/2} dx \int_{\sqrt{P^2 - (x+g/2)^2}}^{\sqrt{P^2 - (x-g/2)^2}} dy \int_0^{2\pi} d\varphi_1, \\ \int d\mathbf{p}_2 = \int_{P-g/2}^{P+g/2} dy \int_0^{\sqrt{P^2 - (x-g/2)^2}} dx \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \\ + \int_0^{P-g/2} dy \int_{\sqrt{P^2 - (x+g/2)^2}}^{\sqrt{P^2 - (x-g/2)^2}} dx \int_0^{2\pi} d\varphi_2. \quad (21)$$

Die übrigen vorkommenden Größen lauten dann in Zylinderkoordinaten:

$$\begin{aligned} (p_1 - p_2 + g) g &= g(x + y) \\ p_1^2 &= g^2 + (x - g/2)^2 \\ p_2^2 &= g^2 + (y - g/2)^2 \\ 2 p_1 p_2 &= \sqrt{g^2 + (x - g/2)^2} \sqrt{g^2 + (y - g/2)^2} \\ \cos(p_1 p_2) &= \frac{1}{\sqrt{\dots x}} \frac{1}{\sqrt{\dots y}} \\ &\quad \{- (x - g/2)(y - g/2) + g \sigma \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\varphi}{(p_1 - p_2 + g)^2} &\equiv \int \frac{d\varphi}{(a - b \cos \varphi)} \\ &= \frac{2\pi}{\sqrt{a^2 - b^2}} \equiv \frac{2\pi}{\sqrt{((x+y)^2 + g^2 + \sigma^2) - 4g^2\sigma^2}} \\ &\approx \frac{2\pi}{2P(x+y)}, \text{ wenn } g \ll P. \end{aligned}$$

Für von  $g$  und  $\varphi$  unabhängige Integranden wird mit der Definition:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int d p_1 f(x) &\equiv D^x f(x) \\ g \leq 2P: \quad D^x &= \int_{P-g/2}^{P+g/2} dx [P^2 - (x - g/2)^2] \\ &\quad + 2g \int_0^{P-g/2} x dx \\ g \geq 2P: \quad D^x &= \int_{g/2-P}^{g/2+P} dx [P^2 - (x - g/2)^2]. \end{aligned} \quad (23)$$

Als Ergebnis erhalten wir für die Energie unter Einführung der soeben eingeführten Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi^2} \int \frac{d p_1 d p_2 g}{(p_1 - p_2 + g) g} &= D^x D^y \frac{1}{x+y}; \\ \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\varphi}{(p_1 - p_2 + g)^2} &\approx \frac{1}{2P(x+y)}, \quad g < P, \end{aligned} \quad (24)$$

wenn wir die Fälle  $g \geq 2P$  entsprechend unterscheiden:

$$E^{(2)} = \frac{N \lambda \varepsilon_A}{2 P^3} \left\{ - \left( \int_0^{2P} + \int_{2P}^{\infty} \right) \frac{dg}{g^3} D^x D^y \frac{1}{x+y} + \frac{1}{4P} \int_0^{2P} \frac{dg}{g} D^x D^y \frac{1}{(x+y)^2} + \frac{1}{4P} \int_{2P}^{\infty} \dots \right\}. \quad (25)$$

Die Auswertung der elementaren, allerdings etwas umständlichen Integrationen liefert (in Übereinstimmung mit denjenigen Rechnungen von <sup>4</sup>, die auch dort durchgeführt wurden):

$$\begin{aligned} g \leq 2P \quad D^x \cdot 1 &= P^2 g - \frac{1}{12} g^3, \\ D^x \frac{1}{x+y} &= g(P+x) - [P^2 - (x+g/2)^2] \ln(x+P+g/2) \\ &\quad - [P^2 - (x-g/2)^2] \ln(x+P-g/2) + 2gx \ln x, \\ D^x D^y \frac{1}{x+y} &= \frac{29}{15} P^3 g^3 - \frac{1}{20} P g^4 - \frac{8}{3} P^3 g^2 \ln 2 + \frac{16}{15} P^5 \ln \left( 1 - \frac{g^2}{4P^2} \right) \\ &\quad + \left( P^4 g - \frac{1}{6} P^2 g^3 + \frac{1}{80} g^5 \right) \ln \frac{P+g/2}{P-g/2}, \\ D^x D^y \frac{1}{(x+y)^2} &= 2(2 \ln 2 - 1) P^2 g^2 - \left( \frac{1}{3} \ln 2 - \frac{1}{14} \right) g^4; \end{aligned} \quad (26a)$$

$$\begin{aligned} g \geq 2P \quad D^x \cdot 1 &= \frac{4}{3} P^3, \\ D^y \frac{1}{x+y} &= P(g+2x) + [P^2 - (x-g/2)^2] \ln \frac{x+g/2+P}{x+g/2-P}, \\ D^x D^y \frac{1}{x+y} &= \frac{44}{15} P^4 g + \frac{2}{15} P^2 g^3 + \left( \frac{1}{30} g^5 - \frac{2}{3} P^2 g^3 \right) \ln \left( 1 - \frac{4P^2}{g^2} \right) \\ &\quad + \left( \frac{16}{15} P^5 - \frac{4}{3} P^3 g^2 \right) \ln \frac{g+2P}{g-2P}. \end{aligned} \quad (26b)$$

Speziell für kleine  $g$  wird

$$\begin{aligned} g \ll 2P \quad D^x &\approx 2g \int_0^P x dx = P g, \quad D^4 \frac{1}{x+y} \approx 2g \left[ P - x \ln \frac{x+P}{x} \right], \\ D^x D^y \frac{1}{x+y} &= \frac{8}{3} (1 - \ln 2) P^3 g^2 + \dots \end{aligned} \quad (27)$$

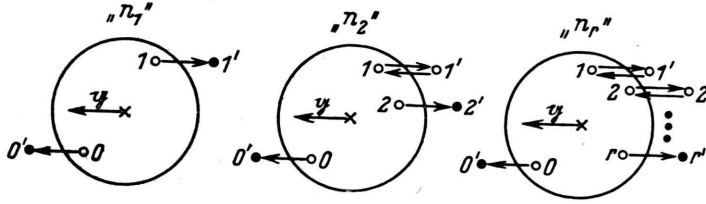


Abb. 2. Übergänge und Zustände des Elektronengases.

**Resultate:** Aus (27) folgt, daß der erste Summand logarithmisch divergiert:

$$E_I^{(2)} \approx - \frac{N \lambda \varepsilon_A}{2} \frac{8}{3} (1 - \ln 2) \int_0^{\infty} \frac{dg}{g} = - \dots \ln \infty. \quad (28)$$

Der dritte Summand ergibt genähert

$$E_{III}^{(2)} \approx - N \lambda \varepsilon_A \frac{20 \ln 2 - 11}{6} \approx 0,4 \lambda N \varepsilon_A. \quad (29)$$

Bei genaueren Rechnungen darf daher der Einfluß der Austauschwirkung in höherer Näherung nicht vernachlässigt werden, da er immerhin die Correlationsenergie noch um vielleicht  $1/4$  bis  $1/5$  verringern könnte (wie sich später auch herausstellen wird). Die Summanden II und IV sind dagegen klein:

$$E_{II}^{(2)} = - N \lambda \varepsilon_A \frac{74 + 112 \ln 2 - 15 \pi^2}{90} \approx - 0,04 N \lambda \varepsilon_A, \quad E_{IV}^{(2)} \leq \frac{1}{2} |E_{II}^{(2)}| \quad (30)$$

und sollen weiterhin vernachlässigt werden. Wir wenden uns daher im weiteren bei allen Integrationen über  $g$  auf den Bereich  $0 \leq g \leq 2P$  beschränken.

Der tiefere Grund für diese Grenze  $2P$  liegt darin, daß zunächst mit wachsenden  $g$  auch die Zahl der an den Übergängen beteiligten Elektronen wächst (siehe Abb. 1), bis  $g = 2P$  wird, dann aber konstant gleich  $N$  bleibt. Hingegen sinken die Übergangswahrscheinlichkeiten für große  $g$  und wachsen die Energie-Nenner stärker als die Kugelflächen im  $g$ -Raum.

### III. Berechnung der Correlationsenergie

**Berücksichtigung der höheren Näherungen:** Die Divergenz von  $E$  in (28) belehrt uns, daß insbesondere die leicht verschiebbaren Ladungen an der Oberfläche der Fermi-Kugel durch die weitreichende Coulombsche Abstoßung  $\sim 1/r$  sehr stark gestört werden. Nun ist aber diese Abstoßung sicherlich effektiv gar nicht so stark wirksam, da sie — wie bereits in der Einleitung erwähnt — die Umgebung

eines betrachteten Elektrons polarisiert, d. h. die Wahrscheinlichkeit verringert, in seiner Umgebung ein zweites anzutreffen. Berücksichtigt man daher diese Polarisation und dazu ihre Rückwirkung auf das Abstoßungspotential (was eben in der zweiten Näherung allein noch nicht geschieht), so sollte auch die Correlationsenergie richtig herauskommen und einen endlichen Energiebeitrag geben.

Die logarithmische Divergenz der zweiten Näherung ist andererseits eine Folge davon, daß längs der Oberfläche der Fermi-Kugel besetzte und unbesetzte Zustände nahezu gleicher Energie miteinander entartet sind. Wir werden deshalb versuchen, in den höheren Näherungen wenigstens diejenigen Terme zu berücksichtigen, deren Zustände mindestens ebenfalls längs einer Fläche divergieren, und sie vor der letzten Integration geeignet analytisch zusammenzufassen suchen. Es ist zu erwarten, daß damit die wesentlichen Züge der Polarisation bereits erfaßt werden. Der dabei gemachte Fehler läßt sich allerdings schwer abschätzen. Er wird vom Verf. an Hand der Ergebnisse (s. S. 203) auf etwa 5% veranschlagt.

Für die Störungsenergie  $(r+1)$ . Ordnung betrachten wir den Ausdruck:

$$E^{(r+1)} = (-1)^r \sum_{n_1 \dots n_r} \frac{V_{0n_1} V_{n_1 n_2} \dots V_{n_r 0}}{(E_{n_1}^0 - E_0^0) (E_{n_2}^0 - E_0^0) \dots (E_{n_r}^0 - E_0^0)}. \quad (31)$$

$V_{0n_1}$  sei der erste Übergang aus dem Grundzustand (s. Abb. 2). Unter den  $V_{n_1 n_2}$  beschränken wir uns voraussetzungsgemäß auf diejenigen, bei denen das äußere Elektron  $1'$  durch Wechselwirkung mit einem Inneren „2“ in sein Loch zurückspringt, während das Innere mit dem gleichen Impuls  $g$  nach außen springt. Entsprechendes gilt für alle weiteren Übergänge  $V_{n_i n_{i+1}}$ . Die Impulsbedingungen sind dabei

$$p_0' = p_0 + g, \quad p_i' = p_i - g, \quad i = 1, \dots, r$$

und die Übergangselemente (unter Vernachlässigung des Austauschs in diesen höheren Näherungen) er-

geben nach (17)

$$V_{0n_1} = V_{n_1 n_2} = \dots = V_{n_{r-1} n_r} = V_{n_r 0} = \frac{e^2 h^2}{\pi v} \frac{1}{g^2}. \quad (32)$$

Die Fermi-Statistik liefert hier nur einen Faktor  $1/2$ , da das 2. Glied in  $V_{0n}$  fehlt; die Berücksichtigung dafür, daß auch  $0'$  statt  $1'$  (bzw.  $2'$  usw.) springen kann, einen Faktor  $2^{r-1}$  und schließlich die Summation der Spinrichtungen einen Faktor  $2^{r+1}$ , so daß die Summationen über die Zustände zu ersetzen sind durch:

$$\sum_{n_1 \dots n_r} = \frac{1}{2} 2^{r+1} 2^{r-1} \left( \frac{v}{h^3} \right)^{r+2} \int d\mathbf{g} d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_r$$

mit den Integrationsbedingungen

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}_0| &\leq P; \quad |\mathbf{p}_i| \leq P; \quad |\mathbf{p}_0 + \mathbf{g}| > P; \\ |\mathbf{p}_i - \mathbf{g}| &> P, \quad i = 1, \dots, r. \end{aligned}$$

Die Resonanznenner der Energie sind dabei

$$E_{n_i}^0 - E_0^0 = \frac{1}{m} (\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_i + \mathbf{g}) \mathbf{g}$$

und wir erhalten mit Umformungen entsprechend (20)

$$\begin{aligned} E^{(r+1)} &= (-1)^r 2^{2r-1} m^r \left( \frac{v}{h^3} \right)^{r+2} \left( \frac{e^2 h^2}{\pi v} \right)^{r+1} \\ &\cdot \int \frac{d\mathbf{g}}{g^{2r+2}} \frac{d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_r}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g} \dots (\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_r + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \\ &= \frac{N \lambda \varepsilon_A}{2 P^4} \int \frac{d\mathbf{g}}{4 \pi g^2} \int \frac{d\mathbf{p}_0}{\pi} \left\{ -\frac{\lambda P}{g^2 \pi} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \right\}^r. \end{aligned} \quad (33)$$

Addition der  $E^{(r+1)}$  für alle  $r \geq 1$  ergibt die Correlationsenergie:

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}} &\equiv -N \varepsilon_{\text{corr}} = -\frac{N \varepsilon_A}{2 P^4} \int \frac{d\mathbf{g}}{4 \pi g^2} \\ &\cdot \int \frac{d\mathbf{p}_0}{\pi} \frac{\frac{\lambda P}{g^2 \pi} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}}{1 + \frac{\lambda P}{g^2 \pi} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}}. \end{aligned} \quad (34)$$

Dieser Ausdruck konvergiert in der Tat einwandfrei.

**Berücksichtigung der Polarisation:** Ein anderer Weg, die Correlationsenergie zu berechnen, besteht darin, die Polarisation in der Umgebung eines Elektrons von vornherein in Rechnung zu setzen und ihr Ausmaß im Sinne eines Ritzschen Verfahrens durch die Forderung zu bestimmen, daß die zugehörige Energie einen Minimalwert haben soll. Hiernach berechnet sich die Energie aus:

$$E = \text{Min} \left\{ \frac{(\Phi, H \Phi)}{\Phi, \Phi} \right\} \quad (35)$$

$H$  ist der Hamilton-Operator aus (2). Für  $\Phi$  machen wir einen Ansatz durch gestörte ebene Wellen  $\Psi$  nach (4), welche hier aber nicht durch das Coulombsche Abstoßungspotential  $\sim 1/r$  gestört sein sollen, sondern durch dasjenige Potential, welches sich doch effektiv einstellen wird: ein abgeschirmtes Coulomb-

$$\text{Potential } u = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} e^{-\frac{z}{\hbar} r_{ij}} \quad (35a) \text{ mit dem Abschirm-}$$

radius  $R_0 = \frac{\hbar}{z}$ , dessen Wert zunächst noch offen bleibt und später durch Variation bestimmt werden soll. Dieser Ansatz durch eine  $e$ -Funktion erscheint zunächst reichlich speziell und willkürlich. Er wird aber am Schluß der Rechnung (S. 201) noch besonders gerechtfertigt werden. Wir rechnen daher erst mit

$$\Phi = \psi_0 - \sum_n' \psi_n \frac{U_{n0}}{E_n^0 - E_0^0}, \quad U_{n0} = U_{n0}(z) \quad (35b)$$

die Energie  $E(z)$  aus und suchen dann gemäß (35) ihr Minimum als Funktion von  $z$  auf. Dabei müssen wir mindestens bis zur dritten Näherung vorgehen; mathematisch: um überhaupt ein echtes Minimum zu erhalten und nicht wieder  $E \sim -\ln \infty$  wie in (28), und physikalisch: um auch die Rückwirkung der Polarisation der Ladung auf das Potential noch mitzunehmen.

Wir erhalten hier wegen

$$\frac{e^2}{v} \int \frac{d\mathbf{r}}{r} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{g} \mathbf{r} - \frac{z}{\hbar} r \right) = \frac{e^2 h^2}{\pi v} \frac{1}{z^2 + g^2} \quad (36)$$

für die Übergangselemente an Stelle von (17)

$$U_{n0} = \frac{e^2 h^2}{\pi v} \left\{ \frac{\delta_{s_1 s_1'} \delta_{s_2 s_2'}}{z^2 + g^2} - \frac{\delta_{s_1 s_2'} \delta_{s_2 s_1'}}{z^2 + (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\}. \quad (37)$$

Die Berechnung von (35) ergibt nach Einsetzen von  $\Phi$ :

$$\begin{aligned} E &= E_0^0 + V_{00} + \sum_n' \frac{U_{0n} U_{n0} - U_{0n} V_{n0} - V_{0n} U_{n0}}{E_n^0 - E_0^0} \\ &+ \sum_{n \neq m}'' \frac{U_{0n} V_{nm} U_{m0}}{(E_n^0 - E_0^0)(E_m^0 - E_0^0)}. \end{aligned} \quad (38)$$

Die ersten beiden Terme bleiben unverändert wie in Kap. I. Die letzten beiden errechnen sich aus (33) mit  $r = 2$  und (20), indem wir  $z$  nach (36) und (37) berücksichtigen, und geben die Correlationsenergie:



$$E_{\text{corr}}(z) = + \frac{N \lambda \varepsilon_A}{8 \pi^3 P^3} \int \frac{d\mathbf{g} d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \left\{ - \frac{2}{g^2 (z^2 + g^2)} + \frac{1}{(z^2 + g^2)^2} + \frac{1}{(z^2 + g^2)^2} \frac{\lambda P}{g^2 \pi} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \right\}. \quad (39)$$

Variieren wir nun im Integranden über  $z$  oder einfacher über  $\frac{1}{z^2 + g^2}$ , so wird  $E(z)$  ein Minimum für

$$\frac{1}{z^2 + g^2} \left[ 1 + \frac{\lambda P}{g^2 \pi} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \right] - \frac{1}{g^2} = 0, \quad \text{d. h.:} \quad z^2 = \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \quad (40)$$

und die Correlationsenergie wird dabei

$$E_{\text{corr}} = E(z)_{\text{Min}} = - \frac{N \varepsilon_A}{2 P^4} \int \frac{d\mathbf{g}}{4 \pi g^2} \int \frac{d\mathbf{p}_0}{\pi} \frac{\lambda P}{g^2 + \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}} \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \quad (41)$$

in völliger Übereinstimmung mit (34). In Zylinderkoordinaten und der in (21) bis (23) definierten Schreibweise erhalten wir

$$E_{\text{corr}} = - \frac{N \varepsilon_A}{2 P^4} \int_0^P dg D^x \frac{\frac{\lambda P}{g} D^y \frac{1}{x+y}}{g^2 + \frac{\lambda P}{g} D^z \frac{1}{x+z}}, \quad z^2 = \frac{\lambda P}{g} D^y \frac{1}{x+y}. \quad (42)$$

Damit dürfte aber auch die Richtigkeit unserer Ausgangsvorstellung von dem gegenseitigen Polarisationsmechanismus der Elektronen erwiesen sein. Denn durch die Übereinstimmung von (34) und (41) wird der Ansatz (35a) für das abgeschirmte Potential nachträglich gerechtfertigt. Das Elektron bewirkt also eine Polarisation seiner Umgebung mit dem Potential  $\frac{e^2}{r} (1 - e^{-r/R_0})$  genau wie in der *Debyeschen Theorie der Elektrolyte* das punktförmige Ion. Lediglich die physikalische Bedeutung von  $R_0$  ist in beiden Fällen eine verschiedene:

Elektronengas:

$$\frac{1}{R_{\text{gas}}} = \frac{z}{\tilde{u}} = \sqrt{\frac{\lambda P}{\pi \tilde{u}^2}} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}$$

Elektrolyt:

$$\frac{1}{R_{\text{lyt}}} = \sqrt{\frac{8 \pi N e^2}{\varepsilon_D v k T}} \quad (42a)$$

( $\varepsilon_D$  ist die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit.) Dann ist die „relative Polarisation“  $r_s/R$  eine dimensionslose Größe:

$$\frac{r_s}{R_{\text{gas}}} = \sqrt[3]{\frac{9 \pi}{4}} \sqrt{\lambda \frac{1}{\pi P} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}} \sim \sqrt{\lambda} \sim \sqrt{\frac{e^2}{r_s} \frac{P^2}{2 m}}, \quad (42b)$$

$$\frac{r_s}{R_{\text{lyt}}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \pi}} \sqrt{\frac{8 \pi e^2}{\varepsilon_D} \left( \frac{N}{v} \right)^{1/3} \frac{1}{k T}} \sim \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_D r_s} \frac{1}{k T}}.$$

Damit ist gezeigt, daß in beiden Fällen die grundsätzliche physikalische Bedeutung die gleiche ist: die relative Polarisation wächst mit der Größe der elektrischen Kräfte  $e^2/r_s$  und sinkt mit der Größe der ungeordneten Bewegung der Ladungsträger, wenn wir darunter im einen Falle die Nullpunktsenergie  $P^2/2m$  und im anderen Falle die Temperaturenergie  $kT$  verstehen wollen. Im übrigen ist natürlich das  $R_0$  des Elektronengases wesentlich komplizierter, da es noch außerdem Funktion vom Impuls  $\mathbf{p}_0$  des betrachteten Elektrons und dem Übergangsimpuls  $\mathbf{g}$  ist.

Den *Einfluß der Austauschenergie in höherer Näherung* (hervorgerufen dadurch, daß die Einflüsse von Austauschloch und Ausweichloch sich nicht ganz additiv überlagern können) berücksichtigen wir nur als eine Korrekturgröße, indem wir in den Übergangselementen (32) die zweithöchsten Potenzen von  $1/g$  noch mitnehmen, also setzen:

$$V_{0n_1} V_{n_1 n_2} \dots V_{n_r 0} = \left( \frac{e^2 h^2}{\pi v^2 g^2} \right)^{n+1} \left( 1 - \frac{g^2}{2 (\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g})^2} \right). \quad (43)$$

Dieses Glied liefert zur Correlationsenergie noch das Zusatzglied

$$E_{\text{corr}}^{(A)} = \frac{N \lambda \varepsilon_A}{8 P^5} \int g^2 dg D^x \frac{\frac{\lambda P}{g} D^y \frac{1}{(x+y)^2}}{g^2 + \frac{\lambda P}{g} D^z \frac{1}{x+z}}, \quad (44)$$

welches mit positivem Vorzeichen seinem Betrage nach nur, wie schon vorher erwähnt, etwa  $1/4$  bis  $1/5$  von  $E_{\text{corr}}$  ausmacht, wie eine näherungsweise Auswertung zeigt.

Die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Ort* ist für zwei freie Elektronen durch (11) gegeben. Unter Berücksichtigung der Correlation haben wir einen komplizierteren Verlauf von der Form

$$W(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2; \sigma_1 \sigma_2) = \frac{1}{4 v^2} [1 - a(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) - \delta_{\sigma_1 \sigma_2} (b(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) - c(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2))] \quad (45)$$

zu erwarten, wobei  $a$  das durch die Polarisierung hervorgerufene „Ausweichloch“ für Elektronen aller Spinrichtungen darstellt und  $c$  die Verkleinerung des Austauschlochs wiedergibt. Wir setzen die gesuchte Wahrscheinlichkeit zunächst an als

$$W(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2; \sigma_1 \sigma_2) = \sum_{\sigma_3 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \psi^*(1 \dots N) \psi(1 \dots N) \\ = \sum_{\sigma_3 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \left\{ \psi_0^* \psi_0 - \sum_n \frac{\psi_n^* \psi_0 U_{n0}^* + \psi_0^* \psi_n U_{n0}}{E_n^0 - E_0^0} \right\}. \quad (46)$$

Dann sind die gesuchten Korrekturgrößen

$$\frac{1}{4v^2} [a - \delta_{\sigma_1 \sigma_2} c] = \sum_n \frac{U_{n0}^* F^* + U_{n0} F}{E_n^0 - E_0^0} \quad \text{mit } F = \sum_{\sigma_3 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \psi_0^* \psi_n. \quad (47)$$

Weiter setzen wir gemäß (18), (19), (37) und (40)

$$\sum_n \frac{U_{n0}}{E_n - E_0} = \sum_n \frac{U_{n0}^*}{E_n - E_0} = \sum_{s, s'} m \left( \frac{v}{h^3} \right)^3 \left( \frac{e^2 h^2}{\pi v} \right) \int \frac{d\mathbf{g} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \left\{ \frac{\delta_{s_1 s_1'} \delta_{s_2 s_2'}}{z^2 + g^2} - \frac{\delta_{s_2' s_1} \delta_{s_1' s_2}}{z^2 + (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\}. \quad (48)$$

$F$  vereinfacht sich durch ähnliche Überlegungen wie auf Seite 195 und wird

$$F = \sum_{\sigma_3 \dots \sigma_N} \int \frac{d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{v^N N!} \sum_{QR}^{N!} (-1)^{QR} \delta_{s_1' \sigma_{Q1}} \delta_{s_2' \sigma_{Q2}} \delta_{s_1 \sigma_{R1}} \delta_{s_2 \sigma_{R2}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1' \mathbf{r}_{Q1} + \mathbf{p}_2' \mathbf{r}_{Q2} - \mathbf{p}_1 \mathbf{r}_{R1} - \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_{R2}] \right\} \\ \cdot \prod_{k=3}^N \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_k (\mathbf{r}_{Qk} - \mathbf{r}_{Rk}) \right] \delta_{s_k \sigma_{Qk}} \delta_{s_k \sigma_{Rk}} \quad \text{mit } |\mathbf{p}| \leq P, |\mathbf{p}'| > P \\ = \frac{1}{v^2 N(N-1)} \left\{ \delta_{s_1' \sigma_1} \delta_{s_2' \sigma_2} \delta_{s_1 \sigma_1} \delta_{s_2 \sigma_2} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1' \mathbf{r}_1 + \mathbf{p}_2' \mathbf{r}_2 - \mathbf{p}_1 \mathbf{r}_1 - \mathbf{p}_2 \mathbf{r}_2] \right) \right. \\ \left. - \begin{array}{cccc} 12 & 21 & 11 & 22 \\ 11 & 22 & 12 & 21 \\ + 12 & 21 & 12 & 21 \end{array} \begin{array}{ccc} 12 & 1 & 11 \\ & & 22 \end{array} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right. \\ \left. - \begin{array}{cccc} 12 & 21 & 11 & 22 \\ 11 & 22 & 12 & 21 \\ + 12 & 21 & 12 & 21 \end{array} \exp \left[ +\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right\}. \quad (49)$$

Aus der Zusammenfassung von (47), (48) und (49) wird

$$a - \delta_{\sigma_1 \sigma_2} c = 2 \Re \frac{m e^2 v^2}{\pi N^2 h^2} \int \frac{d\mathbf{g} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}} \sum_s \left\{ \frac{\delta_{s_1 s_1'} \delta_{s_2 s_2'}}{z^2 + g^2} - \frac{\delta_{s_1' s_2} \delta_{s_2' s_1}}{z^2 + (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\} \\ \cdot \left\{ \delta_{s_1' \sigma_1} \delta_{s_2' \sigma_2} \delta_{s_1 \sigma_1} \delta_{s_2 \sigma_2} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{g} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] - \begin{pmatrix} 12 & 21 & 11 & 22 \\ 11 & 22 & 12 & 21 \end{pmatrix} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right. \\ \left. - \begin{pmatrix} 11 & 22 & 12 & 21 \\ 12 & 21 & 12 & 21 \end{pmatrix} \exp \left[ +\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \right\}. \quad (50)$$

Die beiden letzten Summanden geben wegen des  $\Re$ -Zeichens den gleichen Beitrag wie die ersten. Durch die Substitution  $-(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \rightarrow \mathbf{g}$  wird weiter der zweite Summand gleich dem ersten, so daß schließlich mit  $z^2 = \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}$  und nach Summation über die Spinrichtungen sich die gesuchten Größen  $a$  und  $c$  ergeben als

$$a(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) = \frac{9}{8 P^6} \int \frac{d\mathbf{g}}{4\pi} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{g} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \int \frac{d\mathbf{p}_0}{\pi} \\ \cdot \frac{\frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_1}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_1 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}}{g^2 + \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \mathbf{g}}}, \quad (51)$$

$$c(r_1, r_2) = \frac{9}{8P^6} \int \frac{dg}{4\pi} \exp\left[\frac{i}{\hbar} g(r_1 - r_2)\right] \int \frac{dp_0}{\pi} \quad (52)$$

$$\int \frac{\frac{\lambda P}{\pi} \frac{dp_1}{(p_0 - p_1 + g)g}}{(p_0 - p_1 + g)^2 + \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{dp_2}{(p_0 - p_2 + g)g}}.$$

Die Richtigkeit der Rechnung ist leicht kontrollierbar mit Rücksicht auf die Beziehung:

$$E_{\text{Coul}} + E_A + E_{\text{corr}} + E_{\text{corr}}^{(A)} = \frac{N^2 e^2}{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int \frac{dr_1 dr_2}{|r_1 - r_2|} W(r_1, r_2; \sigma_1, \sigma_2).$$

#### IV. Ergebnisse

Stellen wir die *Correlationsenergie* nach (34), (41) oder (42) in der Form  $E_{\text{corr}} = -N \epsilon_A y(\lambda)$  dar, so ist in den Formeln unmittelbar zu entnehmen, daß für  $y$  die Beziehungen gelten:

$$y(\lambda) > 0, \quad \frac{dy}{d\lambda} > 0, \quad \frac{d^2 y}{d\lambda^2} < 0, \quad y(\infty) = \frac{5}{6}. \quad (53)$$

Weiter ist  $y(0) = 0$ . Jedoch zeigt die Funktion an der Stelle  $\lambda = 0$  kein reguläres Verhalten. Für kleine  $\lambda$  wäre  $y(\lambda) = \lambda \ln \infty$ . Eine genaue Untersuchung liefert für kleine  $\lambda$  eine logarithmische Abhängigkeit:

$$\text{für } \lambda \ll 1 \text{ ist} \quad y(\lambda) = \frac{2}{3} (1 - \ln 2) \lambda \ln \frac{1}{\lambda}. \quad (53a)$$

Im *Grenzfall sehr geringer Dichte*  $\lambda \gg 1$  ist ein Vergleich mit einfachen klassischen Rechnungen möglich, da die kinetische Energie mit  $1/\lambda^2$ , die Wechselwirkungsenergie jedoch nur mit  $1/\lambda$  klein wird. Der günstigste Zustand der  $N$  Elektronen aber dürfte eine gitterartige Anordnung der (punktförmigen) Elektronen sein nach Art eines raumzentrierten kubischen Gitters. Jedes Elektron liegt dabei im Mittelpunkt einer Kugel  $4\pi r_s^3/3 = v/N$  und die Energiedifferenz zwischen diesem Zustande und der ungeordneten Verteilung läßt sich abschätzen durch

$$\Delta E = \frac{N^2 e^2}{2 v^2} \left[ \int_{r_s}^{\infty} - \int_0^{\infty} \right] \frac{dr_1 dr_2}{|r_1 - r_2|} \quad (54)$$

$$= -\frac{N^2 e^2}{2 v} 4\pi \int_0^{r_s} r dr = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{r_s} N = -1,63 N \epsilon_A.$$

Dieser Wert soll mit der Wechselwirkungsenergie unseres Elektronengases  $E_W = N(-\epsilon_{\text{corr}} - \epsilon_A + \epsilon_{\text{corr}}^{(A)})$

übereinstimmen im Falle  $\lambda \rightarrow \infty$ . Es ist aber  $\epsilon_{\text{corr}}(\infty)$

$$= \frac{5}{6} \epsilon_A \text{ und } \epsilon_{\text{corr}}^{(A)}(\infty) \approx \frac{1}{5} \epsilon_{\text{corr}} = \frac{1}{6} \epsilon_A \text{ und somit}$$

$$E_W = +N \epsilon_A \left( -\frac{5}{6} - 1 + \frac{1}{6} \right) = -\frac{10}{6} N \epsilon_A = -1,67 N \epsilon_A \quad (55)$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem klassischen Resultat, wobei  $\epsilon_{\text{corr}}^{(A)}$  allerdings nur ziemlich roh geschätzt wurde.

Setzen wir in diesem klassischen Grenzfall die Austauschwirkung der Coulombschen Wechselwirkung gleich, so ist  $-\epsilon_{\text{corr}} = -\epsilon_A + \epsilon_{\text{corr}}^{(A)}$ , und die gesamte Wechselwirkungsenergie folgt unter dieser Voraussetzung aus unseren Rechnungen mit

$$E_W = -2 \epsilon_{\text{corr}} N = -\frac{10}{6} N \epsilon_A = -1,67 N \epsilon_A, \quad (56)$$

dem gleichen Wert wie vorher also.

Der *Gesamtverlauf von  $y(\lambda)$* , unter Mitberücksichtigung von  $E_{\text{corr}}^{(A)}$ , ergibt sich durch numerische Auswertung der Integrale in (42) und (44) und ist in Abb. 3 durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben. Die gestrichelte Kurve ist das Resultat der Wignerschen Rechnung, und die punktierte Kurve gibt die von Wigner vermutete Extrapolation wieder, die er unter Zugrundelegung des Ergebnisses (54) aus der Gittertheorie erwartete. Hier jedoch ergibt sich auch der Grenzfall  $\lambda \rightarrow \infty$  unmittelbar aus der Rechnung. Beschränkt man sich nun, wie das in der Heisenbergschen Rechnung der Fall war, darauf, die zweite

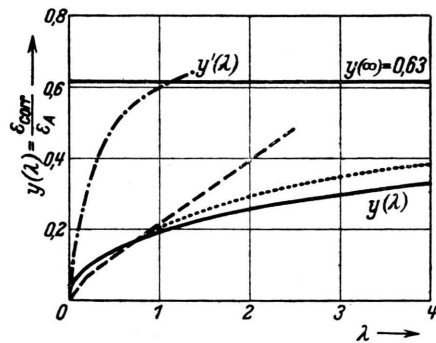


Abb. 3.

Näherung allein zu rechnen, so bestimmt man damit nur die erste Potenz von  $y(\lambda)$ , d. h. die Tangente von  $y$  durch den Punkt  $\lambda = 0$ . Diese verläuft aber senkrecht, was in der Rechnung — siehe (28) — durch einen Faktor  $\ln \infty$  zum Ausdruck kommt. Damit löst

sich die eingangs erwähnte Diskrepanz völlig zwanglos.

Pro Elektron ist die Gesamtenergie endgültig im Elektronengase:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0 - \varepsilon_A - \varepsilon_{\text{corr}} \\ &= \frac{3 P^2}{10 m} - \frac{3 e^2 P}{2 h} (1 + y(\lambda)) \\ &= \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{3}{10 \pi^2} \left\{ \frac{4}{\lambda^2} - \frac{5}{\lambda} (1 + y(\lambda)) \right\} \\ &\approx \frac{m e^4}{\hbar^2} \frac{3}{10 \pi^2} \left\{ \frac{4}{\lambda^2} - \frac{5}{\lambda} - \ln \left( 1 + \frac{4}{\lambda} \right) + \frac{2}{1 + 2\lambda} \right\}.\end{aligned}\quad (57)$$

Für  $y$  ist dabei in guter Näherung gesetzt:

$$y(\lambda) \approx \frac{\lambda}{5} \left[ \ln \left( 1 + \frac{4}{\lambda} \right) - \frac{2}{1 + 2\lambda} \right]. \quad (58)$$

Erwähnung verdient noch die strichpunktierte Kurve  $y'(\lambda)$  in Abb. 3, die durch unmittelbare Anwendung der Debyeschen Theorie [s. (42a) u. (b)] gewonnen wurde. Hiernach ist am Ort eines Elektrons das durch die Polarisation hervorgerufene Potential

$$\left[ \frac{e^2}{r} (1 - e^{-r/R_0}) \right]_{r=0} = \frac{e^2}{R_0}.$$

Gegenüber der statistischen Verteilung bedeutet das einen Energiegewinn pro Teilchen von  $e^2/2R_0$ , da hierbei jedes Elektron einmal als Punktladung und einmal als Polarisation auftritt. Übertragen wir das Debyesche  $1/R_0$  sinngemäß durch

$$kT \approx P^2/2m, \quad \varepsilon_D = 1,$$

so wird:

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_A y'(\lambda) = \frac{e^2}{2} \sqrt{\frac{8\pi e^2}{P^2/2m} \frac{8\pi}{3} \left( \frac{P}{h} \right)^3} \\ &= e^2 \sqrt{\frac{32\pi^2}{3} \frac{e^2 m P}{h^3}} = \varepsilon_A \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{2}{3}} \lambda.\end{aligned}$$

Diese Kurve zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf wie  $y(\lambda)$ , ist jedoch um einen Faktor  $\approx 3$  größer. Daß die Polarisation aber in der quantenmechanischen Rechnung um diesen Faktor niedriger ausfällt, als man hier klassisch erwarten sollte, hat den einfachen Grund, daß man dort zur Lokalisierung der Ausweidlöcher (der Ungenauigkeitsrelation entsprechend) Impuls und damit Energie aufbringen muß, die also den ganzen Effekt um eben den Faktor 3 verringert.

Der Ausdruck (51) für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zweier Elektronen ist allgemein nur sehr

schwer auszuwerten. Wir wollen uns speziell für den Fall eines sehr dünnen Elektronengases  $\lambda \gg 1$  interessieren. Dabei werden Zähler und Nenner von (51) gleich und es wird mit (28)

$$\begin{aligned}a(r_1 r_2) &= \frac{9}{8 P^6} \frac{\hbar}{r_{12}} \int_0^{2P} g dg \sin \frac{g r_{12}}{\hbar} D^x \cdot 1 \\ &= \frac{9 \hbar}{8 P^6 r_{12}} \int_0^{2P} dg \left[ P^2 g^2 - \frac{1}{12} g^4 \right] \sin \frac{g r_{12}}{\hbar} \\ &= \frac{9}{8} \left( \frac{\hbar}{P r_{12}} \right)^4 \int_0^{2P r_{12}/\hbar} x^2 dx \sin x \\ &\quad - \frac{3}{32} \left( \frac{\hbar}{P r_{12}} \right)^6 \int_0^{2P r_{12}/\hbar} x^4 dx \sin x.\end{aligned}\quad (59)$$

Weiter wollen wir bei der gegenseitigen Beeinflussung der Elektronen uns auf große Entfernungen beschränken und betrachten aus diesem Grunde nur die niedrigsten Potenzen von  $r_{12}$  im Nenner:

$$a(r_1 r_2) \longrightarrow -(\hbar/P r_{12})^2 3 \cos(2P r_{12}/\hbar). \quad (59a)$$

Die Wahrscheinlichkeit enthält somit ein Glied  $\sim 1/r^2$ , welches auch auf große Entfernungen nicht wesentlich abklingt wegen  $\int dr = 4\pi r^2 dr$  und vielleicht ausreichen dürfte, um in dem Gas die uns aus der klassischen Theorie (54) bereits plausible Fernordnung zu induzieren, welche wir hier mit Elektronen Kondensation bezeichnen wollen. Nun scheint zwar nicht viel gewonnen, wenn, wie hier, ein klassisch gesichertes Resultat sich auch quantenmechanisch nachweisen läßt. Jedoch wird im letzten Abschnitt eine Nutzenanwendung aus dieser Rechnung gezogen werden, die der in der Heisenbergschen Supraleitungstheorie vermuteten Kondensation der OberflächenElektronen einen neuen Gesichtspunkt liefern soll.

## V. Zur Frage der Elektronen Kondensation an der Oberfläche der Fermi-Kugel

Nach den bisherigen Rechnungen hat es den Anschein, als sei die Oberfläche der Fermi-Kugel überhaupt nicht wesentlich physikalisch ausgezeichnet. Im Grundzustand (also bei der Temperatur  $T=0$ ) ist die Fermi-Kugel für  $|\mathbf{p}| \leq P$  voll aufgefüllt. Die Coulombsche Wechselwirkung der Elektronen bewirkt dann weiter eine dünne, aber ziemlich gleichmäßige Besetzung der Zustände im Bereiche  $P \leq |\mathbf{p}| \leq 3P$ , die oberhalb von  $3P$  dann sehr rasch nach Null abfällt (s. Abb. 4).

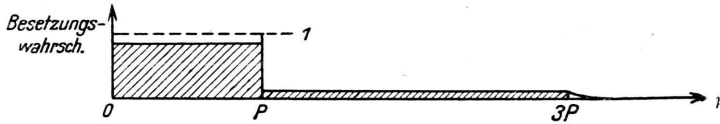


Abb. 4.

Dazu ist zu sagen, daß sich dieses Bild ganz speziell unter der Voraussetzung ergeben hat, daß die Elektronen im ungestörten System als  $\delta$ -Funktionen im Impulsraum auftreten, d. h. als sehr scharf bestimmte Punkte, und demzufolge der Ungenauigkeitsrelation entsprechend im Ortsraum überhaupt nicht lokalisiert, sondern gleichmäßig über das Volumen verteilt sind. Diese Tatsache könnte zunächst unwichtig erscheinen, da die ebenen Wellen ja ein vollständiges Funktionensystem bilden und sich demzufolge jedes beliebige Wellenpaket aus ihnen aufbauen ließe — wenn in der durchgeführten Störungsrechnung tatsächlich alle Näherungen *exakt* berücksichtigt würden. Das aber ist natürlich nicht der Fall und es kommt aus diesem Grunde eben doch sehr auf die verwendeten Ausgangsfunktionen an, insbesondere wenn es sich darum handelt, ein so empfindliches Phänomen wie die Elektronenkondensation aufzufassen, deren Hauptmerkmal eine Ordnung auf weite Abstände ist.

Um nun einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wie sich Elektronen unter dem Einfluß Coulombscher Wechselwirkung benehmen, die im Ortsraum in einem Wellenpaket lokalisiert sind und im Impulsraum daher ein endliches Raumgebiet einnehmen, betrachten wir speziell Elektronenwellenfunktionen, deren Betrag im Impulsraum (hier mit  $q$  bezeichnet) in einem Inter-

vall  $q \leq |q| \leq q + \Delta q$  konstant ist und sonst verschwindet. Es ist dann allgemein

$$\psi(q) = \begin{cases} c \exp \frac{i}{\hbar} q \cdot \mathbf{s} & \text{für } q \leq |q| \leq q + \Delta q \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (60)$$

mit  $c \approx \frac{1}{\sqrt{4\pi q^2 \Delta q}}$

eine solche Wellenfunktion, welche sich nach Transformation in den Ortsraum

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{c}{h^{3/2}} \int_q^{q+\Delta q} d\mathbf{q} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{s}) \right] \\ \approx \frac{4\pi c}{h^{3/2}} \frac{\hbar q \Delta q}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|} \sin \frac{q}{\hbar} |\mathbf{r} - \mathbf{s}| \quad \text{für } \frac{\Delta q}{\hbar} |\mathbf{r} - \mathbf{s}| < 1 \quad (60a)$$

als kugelsymmetrisches Wellenpaket mit  $\mathbf{s}$  als Zentrum herstellt.

Wir nehmen nun an, daß sich ein Elektronengas unter dem Einfluß Coulombscher Störung gemäß (35) im Zustande  $\Phi(1 \dots N)$  befindet, und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, eins der  $N$  Elektronen in einem Wellenpaket  $\psi_1$  zu finden und ein zweites in einem zweiten Paket  $\psi_2$ . Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich nach allgemeinen Sätzen der Transformationstheorie einfach zu

$$W_{12} = N(N-1) \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \left| \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi(1 \dots N) \psi_1(1)^* \psi_2(2)^* \right|^2. \quad (61)$$

Durch Einsetzen von (35b) wird in richtiger Normierung

$$W(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2; \mathbf{z}_1, \mathbf{z}_2) = \frac{1}{4v^2} W_{12} = \frac{1}{4v^2} [a_0 - a_1 - \delta_{\mathbf{z}_1 \mathbf{z}_2} (b_0 - b_1)] \\ = \frac{N^2}{4v^2} \sum_{\sigma_1 \sigma_1'} \int d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_2' d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \psi_1(\mathbf{r}_1)^* \psi_2(\mathbf{r}_2)^* \psi_1(\mathbf{r}_1') \psi_2(\mathbf{r}_2') \\ \cdot \left\{ \psi_0(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \psi_0(\mathbf{r}_1' \mathbf{r}_2' \mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_N) - \sum_n \frac{\psi_0(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r})^* U_{n_0}^* + \psi_0(\mathbf{r}')^* \psi_n(\mathbf{r}') U_{n_0}}{E_n^0 - E_0^0} \right\}. \quad (62)$$

Wir rechnen zunächst den *ungestörten Teil*:

$$a_0 - \delta_{\mathbf{s}_1 \mathbf{s}_2} b_0 = \frac{c_1^2 c_2^2}{h^6} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_1' d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_2' \int_{q_1}^{q_1 + \Delta q_1} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_1' \delta_{\mathbf{z}_1 \sigma_1} \delta_{\mathbf{z}_2 \sigma_2} \delta_{\mathbf{z}_1 \sigma_1'} \delta_{\mathbf{z}_2 \sigma_2'} \int_{q_2}^{q_2 + \Delta q_2} d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_2' \\ \cdot \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [-\mathbf{q}_1 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{s}_1) - \mathbf{q}_2 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{s}_2) + \mathbf{q}_1' \cdot (\mathbf{r}_1' - \mathbf{s}_1) + \mathbf{q}_2' \cdot (\mathbf{r}_2' - \mathbf{s}_2)] \right\} \cdot F_{00}. \quad (63)$$



Hierin ist  $F_{00}$  ähnlich wie  $F$  in (49) zu berechnen:

$$F_{00} = \sum_{\sigma_3 \dots \sigma_N} \int dr_3 \dots dr_N \psi_0(r_1 \dots r_N) \psi_0^*(r_1' r_2' r_3 \dots r_N) \\ = \frac{1}{v^2 N(N-1)} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}, s} \left\{ \delta_{s_1 \sigma_1} \delta_{s_2 \sigma_2} \delta_{s_1 \sigma_1'} \delta_{s_2 \sigma_2'} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1 r_1 + \mathbf{p}_2 r_2 - \mathbf{p}_1 r_1' - \mathbf{p}_2 r_2'] \right) \right. \\ \left. - \begin{array}{cccc} 1 & 2 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 & 2 \\ + & 1 & 2 & 2 \end{array} \right\}. \quad (64)$$

Nun ist  $F_{00}$  in (63) einzusetzen. Nach Summation über die Spinvariablen und Integration über alle Ortskoordinaten wird:

$$a_0 - \delta_{z_1 z_2} b_0 = c_1^2 c_2^2 \int^{A q_1} d q_1 d q_1' \int^{A q_2} d q_2 d q_2' \int_0^P d p_1 d p_2 \{ \delta(q_1 - p_1) \delta(q_2 - p_2) \delta(q_1' - p_1) \delta(q_2' - p_2) \\ - \delta_{z_1 z_2} \delta(q_1 - p_1) \delta(q_2 - p_2) \delta(q_2' - p_1) \delta(q_1' - p_2) \} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [\xi_1 (q_1 - q_1') + \xi_2 (q_2 - q_2')] \right\}.$$

Mit  $\delta(\mathbf{p})$  sind hier die kontinuierlichen  $\delta$ -Funktionen gemeint mit den Eigenschaften

$$\delta(\mathbf{p}) = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{r} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \right); \quad \int d\mathbf{p} \delta(\mathbf{p}) = \int_0^1.$$

Nach Integration über die Impulse wird schließlich

$$a_0 = \delta[q_1, q_2 \leq P], \\ b_0 = \delta[q_1, q_2 \leq P] \frac{\left\{ \int^{A q_1} d\mathbf{p} \exp \left( \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\xi_1 - \xi_2) \right) \right\}^2}{(4\pi)^2 q_1^2 \Delta q_1 q_2^2 \Delta q_2} = \delta[\dots] \frac{\left\{ \int^{A x_1} x dx \sin x \right\}^2}{x_1^2 \Delta x_1 x_2^2 \Delta x_2} \\ = \frac{\delta[\dots]}{x_1^2 \Delta x_1 x_2^2 \Delta x_2} \left\{ 2 \sin \frac{\Delta x}{2} \left[ \cos \left( x + \frac{\Delta x}{2} \right) + x \sin \left( x + \frac{\Delta x}{2} \right) \right] - \Delta x \cos(x - \Delta x) \right\}^2. \quad (65)$$

In diesen Ausdrücken bedeutet  $x = \frac{q}{\hbar} |\xi_1 - \xi_2|$ ,  $\delta[\dots] = \begin{cases} 1 & q_1, q_2 \leq P \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ .

Speziell für große und kleine Abstände der Wellenpakete gilt

$$\xi > \frac{\hbar}{\Delta q} \quad b_0 = \delta[\dots] \frac{4 x^2 \sin^2 x}{x_1^2 \Delta x_1 x_2^2 \Delta x_2} \sim \frac{1}{\xi_1 - \xi_2^2}, \\ \frac{\hbar}{q} < \xi < \frac{\hbar}{\Delta q} \quad b_0 = \delta[\dots] \frac{\Delta x_1^2 x^2 \sin^2 x}{x_1^2 \Delta x_1 x_2^2 \Delta x_2} \sim \frac{1}{\xi_1 - \xi_2^2}. \quad (65a)$$

Nunmehr gehen wir an die *Berechnung der Störglieder*:

$$a_1 - \delta_{z_1 z_2} b_1 = \frac{N^2 c_1^2 c_2^2}{h^6} \int dr_1 \dots dr_N dr_1' dr_2' \int d q_1 d q_1' d q_2 d q_2' \delta_{z_1 \sigma_1} \delta_{z_2 \sigma_2} \delta_{z_1 \sigma_1'} \delta_{z_2 \sigma_2'} \\ \cdot \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [-q_1 (r_1 - \xi_1) - q_2 (r_2 - \xi_2) + q_1' (r_1' - \xi_1) + q_2' (r_2' - \xi_2)] \right\} \\ \cdot \left[ \sum_n' \frac{U_{n0}^*}{E_n^0 - E_0^0} F_{0n}(r_1 r_2; r_1' r_2') + \sum_n' \frac{U_{n0}}{E_n^0 - E_0^0} F_{0n}^*(r_1' r_2'; r_1 r_2) \right]. \quad (66)$$

$F_{0n}$  berechnet sich dabei ähnlich wie vorher  $F_{00}$ . Durch Einführung der Übergangsimpulse erhalten wir weiter

$$\begin{aligned}
\sum_s U_{n0} F_{0n} = \sum_s \left\{ \frac{\delta_{s_1 s_1'} \delta_{s_2 s_2'}}{z^2 + g^2} - \frac{\delta_{s_1 s_2'} \delta_{s_2 s_1'}}{z^2 + (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\} \frac{e^2 h^2}{\pi v} \frac{1}{v^2 N(N-1)} \\
\cdot \left\{ \delta_{s_1 \sigma_1} \delta_{s_2 \sigma_2} \delta_{s_1' \sigma_1'} \delta_{s_2' \sigma_2'} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1') + \mathbf{p}_2 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2') - \mathbf{g} (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2')] \right) \right. \\
- \delta_{s_1 \sigma_2} \delta_{s_2 \sigma_1} \delta_{s_1' \sigma_1'} \delta_{s_2' \sigma_2'} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2') + \mathbf{p}_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1') - (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2')] \right) \\
- \delta_{s_1 \sigma_1} \delta_{s_2 \sigma_2} \delta_{s_1' \sigma_2'} \delta_{s_2' \sigma_1'} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1') + \mathbf{p}_2 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2') + (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2')] \right) \\
\left. + \delta_{s_1 \sigma_2} \delta_{s_2 \sigma_1} \delta_{s_1' \sigma_2'} \delta_{s_2' \sigma_1'} \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_1 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_2') + \mathbf{p}_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1') - \mathbf{g} (\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2')] \right) \right\}. \quad (67)
\end{aligned}$$

Die vier Glieder der letzten Klammer lassen sich alle durch einfache Substitutionen ineinander überführen, welche in (66) den davorstehenden Teil der Formel invariant lassen. Weiter setzen wir genau wie in allen früheren entsprechenden Rechnungen wieder:

$$\sum_n = \frac{1}{4} \sum_s \frac{v^3}{h^3} \int d\mathbf{g} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2, \quad E_n^0 - E_0^0 = \frac{1}{m} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}.$$

Nach Integration über die restlichen Ortskoordinaten bleibt

$$\begin{aligned}
a_1 - \delta_{z_1 z_2} b_1 = \frac{e^2 h^2}{\pi v} \frac{2 c_1^2 c_2^2 m v}{h^3} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_1' d\mathbf{q}_2 d\mathbf{q}_2' \int \frac{d\mathbf{g} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}} \left\{ \frac{1}{z^2 + g^2} - \frac{\delta_{z_1 z_2}}{z^2 + (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2} \right\} \\
\cdot \delta(-\mathbf{q}_1 + \mathbf{p}_1) \delta(-\mathbf{q}_2 + \mathbf{p}_2) \delta(\mathbf{q}_1' - \mathbf{p}_1 - \mathbf{g}) \delta(\mathbf{q}_2' - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \exp \left( \frac{i}{\hbar} [\mathbf{s}_1 (\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_1') + \mathbf{s}_2 (\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_2')] \right). \quad (68)
\end{aligned}$$

Schließlich beseitigen wir noch alle  $\delta$ -Funktionen durch Ausführung der  $\mathbf{q}$ -Integrationen, setzen den Wert für  $z$  ein und erhalten endgültig

$$a_1(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \frac{1}{8 q_1^2 \Delta q_1 q_2^2 \Delta q_2} \int \frac{d\mathbf{g}}{4\pi} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{g} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) \right] \int \frac{d\mathbf{p}_1}{\pi} \frac{\frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}}}{g^2 + \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_3}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}}}, \quad (69)$$

$$b_1(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \frac{1}{8 q_1^2 \Delta q_1 q_2^2 \Delta q_2} \int \frac{d\mathbf{g}}{4\pi} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \mathbf{g} (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2) \right] \int \frac{d\mathbf{p}_1}{\pi} \int \frac{\frac{\lambda P}{\pi} \frac{d\mathbf{p}_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}}}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \mathbf{g})^2 + \frac{\lambda P}{\pi} \int \frac{d\mathbf{p}_3}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_3 + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{g}}} \quad (70)$$

mit den Integrationsbedingungen:

$$\begin{aligned}
\mathbf{p}_1: & \quad |\mathbf{p}_1| \leq P, \quad |\mathbf{p}_1 + \mathbf{g}| \geq P, \quad q_1 \leq |\mathbf{p}_1| \leq q_1 + \Delta q_1, \quad q_1 \leq |\mathbf{p}_1 + \mathbf{g}| \leq q_1 + \Delta q_1 \\
\mathbf{p}_2: & \quad |\mathbf{p}_2| \leq P, \quad |\mathbf{p}_2 - \mathbf{g}| \geq P, \quad q_2 \leq |\mathbf{p}_2| \leq q_2 + \Delta q_2, \quad q_2 \leq |\mathbf{p}_2 + \mathbf{g}| \leq q_2 + \Delta q_2 \\
\mathbf{p}_3: & \quad |\mathbf{p}_3| \leq P, \quad |\mathbf{p}_3 - \mathbf{g}| \geq P.
\end{aligned} \quad (71)$$

**Diskussion:** Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zweier Elektronen in den betrachteten Wellenpaketen ist also zunächst einmal konstant und  $\neq 0$ , wenn beide „Impulsringe“  $q_1$  und  $q_2$  der besetzten Fermi-Kugel wenigstens teilweise angehören. Außerdem entsteht zwischen ihnen im Falle gleicher Spinrichtungen das Austauschloch  $b_0$ , jedoch nur, wenn sich die Ringe  $\Delta q_1$  und  $\Delta q_2$  gegenseitig überlappen. Die „Lochtiefe“ ist proportional  $(\Delta q_{12})^2 / \Delta q_1 \Delta q_2$ . Bis dahin entspricht also alles durchaus den herkömmlichen Vorstellungen.

Interessant hingegen ist  $a_1$ , das sich bis auf einen unwesentlichen konstanten Faktor formal kaum von  $a(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)$  aus (51) unterscheidet. Der springende Punkt liegt in den verschiedenen Integrationsbedingungen von  $a$  und  $a_1$ . So ist nach (71)  $a$  überhaupt nur von Null verschieden, wenn beide Bereiche  $\Delta q_1$  und  $\Delta q_2$  gleichzeitig teils innerhalb und teils außerhalb der Fermi-Kugel liegen.

Wir betrachten nun speziell den Fall, daß  $q_1 = q_2 = P - \Delta P$  und  $q_1 + \Delta q_1 = q_2 + \Delta q_2 = P + \Delta P$  sei,

die Ringdicke also (s. Abb. 5)  $\Delta q_1 = \Delta q_2 = 2\Delta P < P$  ist. Dann liefert die Integration über  $g$  im wesentlichen nur Beiträge im Intervall  $0 \leq g \leq \Delta P$  (vgl. hierzu Abb. 1). In diesem Intervall aber gelten völlig die gleichen Voraussetzungen wie in (51) bzw. (59) für den ganz speziellen Fall  $\lambda \gg 1$ , und wir berechnen hier wie in (59) und (59a) das Glied aus  $a_1$ , welches die Ordnung auf weite Abstände hervorruft:

$$a_1(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{8 P^4 \Delta P^2} \frac{\hbar}{s_{12}} \int_0^{\Delta P} g dg \sin \frac{g s_{12}}{\hbar} \left[ P^2 g - \frac{1}{12} g^3 \right] \\ \approx -\frac{1}{8} \left( \frac{\hbar}{P s_{12}} \right)^2 \cos \frac{\Delta P s_{12}}{\hbar}. \quad (72)$$

Die wenigen  $\Delta N$  Elektronen also, die sich in dem schmalen Ringe  $2\Delta P$  um die Oberfläche herum aufhalten können, zeigen somit ganz genau das gleiche Verhalten, als seien sie *allein im Volumen*, und dürften daher im Grundzustande auf dieselbe Weise kondensieren wie ein sehr dünnes klassisches Elektronengas im Falle  $\lambda \gg 1$ . Diejenigen Elektronen dagegen, welche in den inneren Ringen der Kugel liegen, werden von der Coulombschen Wechselwirkung überhaupt nicht mehr beeinflusst.

Natürlich kann nur eine energetische Untersuchung exakte Antwort auf die Frage geben, ob und unter welchen Umständen es die Elektronen vorziehen, sich in ebenen Wellen anzuordnen oder Wellenpakete der soeben besprochenen Art zu bilden. Da die Entschei-

dung hierüber aber nur von einem sehr kleinen Bruchteil der Gesamtenergie abhängen kann, scheint dieser Weg vom Standpunkte der gegenwärtigen Untersuchung ziemlich aussichtslos, zumal die dabei um eine weitere Potenz wachsenden mathematischen Schwierigkeiten zu weiteren Vereinfachungen und Vernachlässigungen zwingen würden. Sucht man hingegen vom Experiment aus an diese Frage heranzu-

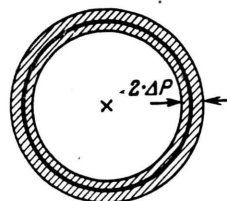


Abb. 5.

treten, so scheint die Existenz der Supraleitung durchaus ein Argument für eine Ordnung von der zuletzt beschriebenen Art zu sein.

Sichergestellt hingegen ist auf jeden Fall, daß die Oberfläche der Fermi-Kugel in der Tat eine ausgezeichnete Rolle spielt gegenüber dem Kugellinneren und daß einmal vorhandene lokalisierte Elektronen an dieser Oberfläche durch ihre Coulombsche Wechselwirkung in Ordnungen auf weite Abstände gezwungen werden.

Hrn. Prof. W. Heisenberg danke ich für wertvolle Anregungen und Unterhaltungen zum Thema.

## Beitrag zur Berechnung der Molpolarisation III<sup>1</sup>

### Lösungsmittelkonstanten und Ultrarotglieder

VON E. TREIBER, H. KOREN UND J. SCHURZ

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforschg. 5a, 208–213 [1950]; eingegangen am 30. Januar 1950)

Im folgenden werden in Weiterführung der II. Mitteilung die Lösungsmittelkonstanten und Ultrarotglieder (Atompolarisationen) für die wichtigsten Lösungsmittel: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan, Heptan, Dioxan und Schwefelkohlenstoff zur Berechnung der Molpolarisation und Molrefraktion gelöster Stoffe mitgeteilt. Außerdem wird eine empirische Beziehung zur Abschätzung von Ultrarotgliedern unpolarer oder schwach polarer Verbindungen angegeben.

Wie in der vorausgegangenen Mitteilung<sup>1</sup> kurz bemerkt wurde, können Dipolmomente im allgemeinen — unpolares Lösungsmittel und nicht zu starkes Assoziationsbestreben vorausgesetzt — immer

noch am einfachsten aus der Molpolarisation  $P_S$ , berechnet nach der Beziehung von Debye, Clausius und Mosotti (DCM) und extrapoliert auf unendliche Verdünnung, bestimmt werden. Denn es scheint doch, daß der Debyesche Wert für den  $g$ -Faktor des inneren Feldes von  $1/3$  — der streng für den Fall der völligen Unorientierung sowie der höchstmöglichen

<sup>1</sup> I. Mitteilung: E. Treiber u. G. Porod, Mh. Chem. 80, 481 [1949]; II. Mitteilung: E. Treiber u. H. Koren, Mh. Chem. 1950 (im Druck).