

# Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnitte für die Streuung mittelschneller Elektronen an Atomen aus Hartree-Funktionen

Von HERBERT WYRWICH und FRIEDRICH LENZ

Aus dem Institut für Elektronenoptik und Feinmechanik der Technischen Hochschule Aachen  
(Z. Naturforsch. **13 a**, 515–523 [1958]; eingegangen am 9. April 1958)

Zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte für elastische und unelastische Streuung von Elektronen an Atomen in Bornscher Näherung werden die Atomformfaktoren der Hüllenelektronen, die die Abschirmung der Kernladung durch die Atomhülle beschreiben, aus HARTREE-Funktionen\* in Abhängigkeit von der dimensionslosen Größe  $\eta = 4\pi(a_H/\lambda) \sin(\theta/2)$  bestimmt, welche ein Maß für den beim Stoß übertragenen Impuls ist. Die Ergebnisse werden mit unter Verwendung anderer Atommodelle berechneten verglichen: Das THOMAS-FERMI-Modell führt bei der Berechnung der Streuquerschnitte für kleine  $\eta$  zu relativ großen Fehlern, während das Atommodell von WENTZEL (exponentiell abgeschirmtes COULOMB-Feld) dann für kleine  $\eta$  eine sehr gute Näherung liefert, wenn der Abschirmradius in geeigneter Weise aus dem mittleren quadratischen Elektronenabstand in der Atomhülle bestimmt wird. Für diejenigen Atome, für die noch keine HARTREE-Funktionen vorliegen, wird eine näherungsweise Bestimmung des Abschirmradius aus dem aus Atomgewicht und Dichte fester Körper berechenbaren Atomvolumen vorgeschlagen. Das asymptotische Verhalten der Atomformfaktoren für große  $\eta$  wird allgemein untersucht.

Die Bildentstehung im Elektronenmikroskop beruht auf der Streuung der abbildenden Elektronen an den Objektatomen. Das Streuvermögen eines Atoms wird durch seinen differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  beschrieben. Für die Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnittes kann man bei den in der Elektronenmikroskopie üblichen Strahlspannungen die Bornsche Näherung<sup>1</sup> verwenden, welche auf die Streuformel von MORSE<sup>2</sup> führt. In diese Formel gehen der Atomformfaktor  $f$ , der die elastische Streuung kennzeichnet, und die Streufunktion  $S$  ein, die die unelastische Streuung beschreibt.  $f$  und  $S$  sind Funktionen von  $q = |\mathbf{f} - \mathbf{f}'|$  [ $\hbar(\mathbf{f} - \mathbf{f}')$  ist der beim Streuakt übertragene Impuls], die von der Wellenfunktion der Elektronenhülle des Atoms, näherungsweise nur von der Elektronendichteverteilung in der Atomhülle abhängen. Die Berechnung von  $f$  und  $S$  unter Zugrundelegung der Elektronendichteverteilung des Atommodells von THOMAS<sup>3</sup> und FERMI<sup>4</sup> führt für Streuung mittelschneller Elektronen (50–100 kV Strahlspannung) in kleinste Winkel zu erheblichen Fehlern. Man kommt zu besseren Ergebnissen bei der Berechnung

von  $f$  und  $S$ , wenn man dazu die nach HARTREES<sup>5</sup> Methode des „self consistent field“ ermittelten Elektronendichteverteilungen verwendet. Nach dieser Methode berechnete Atomformfaktoren sind schon vielfach in der Literatur angegeben. IBERS und HOERNI<sup>6</sup> sowie QURASHI<sup>7</sup> ersetzen dabei zur Vereinfachung der Rechnung die Wellenfunktionen der einzelnen Hüllenelektronen durch Wasserstoff-Eigenfunktionen mit Abschirmzahlen nach PAULING und SHERMAN<sup>8</sup>, die ihrerseits aus den HARTREE-Funktionen berechnet werden. Sie geben nur die Atomformfaktoren  $f$  der gesamten Elektronendichteverteilung und nicht die  $f_i$  der Einzelektronen an. Die Kenntnis der  $f_i$  wird aber für die näherungsweise Berechnung der Streufunktion  $S$  nach WENTZEL<sup>9</sup> benötigt. Da die bisher vorliegenden aus HARTREE-Funktionen berechneten Atomformfaktoren  $f$  aber im Hinblick auf die Streuung von RÖNTGEN-Strahlen an Atomen berechnet worden sind, ist dabei wenig Wert auf eine große relative Genauigkeit des Wertes von  $Z - f$  gelegt worden, die insbesondere für kleine  $q$  bei der Elektronenstreuung eine wesentliche Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit werden sowohl die  $f_i$

\* Literaturnachweise für die in der vorliegenden Arbeit benutzten HARTREE-Funktionen.

B, F, N, Ne: W. BROWN, Phys. Rev. **44**, 296 [1933]. — O: D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. **A 139**, 311 [1933]. — Be, Ca: D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. **A 149**, 210 [1935]. — Zn, Ga, Ge, As: D. R. HARTREE, Phys. Rev. **59**, 299 [1940]. — Na: D. R. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. **A 193**, 299 [1948]. — C: C. C. TORRANCE, Phys. Rev. **46**, 388 [1934]. — He: R. WILSON, Phys. Rev. **47**, 681 [1935].

<sup>1</sup> M. BORN, Z. Phys. **37**, 863 [1926] und **38**, 803 [1926].

<sup>2</sup> P. M. MORSE, Z. Phys. **33**, 443 [1932].

<sup>3</sup> L. H. THOMAS, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 [1926].

<sup>4</sup> E. FERMI, Z. Phys. **48**, 73 [1928].

<sup>5</sup> D. R. HARTREE, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 [1928].

<sup>6</sup> I. A. HOERNI u. I. IBERS, Acta Cryst. **7**, 744 [1954].

<sup>7</sup> M. M. QURASHI, Acta Cryst. **7**, 310 [1954].

<sup>8</sup> L. PAULING u. J. SHERMAN, Z. Kristallkde. **81**, 1 [1932].

<sup>9</sup> G. WENTZEL, Z. Phys. **43**, 779 [1927].



wie auch die daraus errechneten Atomformfaktoren  $f$  und die Streufunktionen  $S$  als Funktion von  $q$  angegeben. Die Berechnung erfolgt durch numerische Integration der auftretenden Integrale aus den radialen Eigenfunktionen nach HARTREE<sup>10</sup> für Helium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Neon, Natrium, Calcium, Zink, Gallium, Germanium und Arsen. Der Atomformfaktor für Wasserstoff, dessen Wellenfunktion in geschlossener analytischer Form bekannt ist, wurde durch einfache Quadratur des entsprechenden Integrals berechnet. Aus diesen Atomformfaktoren  $f$  wurde der für den elastischen Wirkungsquerschnitt für Elektronenstreuung wichtige Ausdruck  $(Z-f)/\eta^2$  berechnet. Die Ergebnisse werden mit bekannten Näherungen nach THOMAS und FERMI sowie nach WENTZEL<sup>11</sup> verglichen. Die für die Beschreibung der differentiellen Streuungsquerschnitte für kleine  $q$  wichtige Größe  $\Theta = 6 \lim_{q \rightarrow 0} (Z-f)/q^2$  kann für Atome, für die noch keine HARTREE-Funktionen vorliegen, näherungsweise durch die Größe  $(6V/\pi)^{2/3}$  berechnet werden, wenn  $V$  das aus Dichte und Atomgewicht berechnete Atomvolumen ist.

## Theorie

### Die Streuformel von Morse

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung von Elektronen ist nach MOTT<sup>12</sup> in BORNScher Näherung

$$d\sigma_{el} = \frac{4}{a_H^2 q^4} (Z-f)^2 d\Omega. \quad (1)$$

Hierbei bedeuten  $Z$  die Ordnungszahl des streuenden Atoms,  $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  das Raumwinkel-element,  $\vartheta$  und  $\varphi$  zwei die Raumrichtung der gestreuten Elektronen beschreibende Winkelkoordinaten,

$$a_H = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m_0} = 0,529 \text{ \AA} \quad (2)$$

den BOHRschen Wasserstoffradius,

$$q = \mathbf{k} - \mathbf{k}', \quad (3)$$

die vektorielle Differenz des Wellenvektors vor und nach dem Stoß mit dem Absolutbetrag (wegen  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$  bei elastischer Streuung)

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (3a)$$

$\lambda = 2\pi/k$  die Wellenlänge des gestreuten Elektrons und

$$f = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varrho(r) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (4)$$

den Atomformfaktor [ $\varrho(r)$  = radiale Elektronendichteverteilung]. Die erweiterte Streuformel von MORSE<sup>2</sup> berücksichtigt nicht nur die elastische, sondern auch die unelastische Streuung; sie geht aus Gl. (1) durch das Hinzutreten der unelastischen Streufunktion  $S$  hervor:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4}{a_H^2 q^4} [(Z-f)^2 + S]. \quad (5)$$

Hierbei ist

$$S(q) = \sum_n \left| \int \psi_n^* \left( Z - \sum_{j=1}^Z \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \right) \psi_0 d\tau \right|^2 - (Z-f)^2, \quad (6)$$

wobei die Summe über sämtliche durch den Index  $n$  gekennzeichneten Zustände der Hüllenelektronen zu erstrecken ist und  $\mathbf{r}_j$  den Ortsvektor des  $j$ -ten Atom elektrons bedeutet. Nach WENTZEL<sup>9</sup> kann  $S$  dabei durch einen Ausdruck der Form

$$S(q, Z) = Z - \sum_{i=1}^Z f_i^2 \quad (7)$$

angenähert werden, wobei

$$f_i = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varrho_i(r) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (8)$$

der Streufaktor des  $i$ -ten Elektrons im Atom ist.  $\varrho_i(r)$  ist die radiale Dichteverteilung des  $i$ -ten Elektrons. Daß die Näherung (7) für kleine  $q$  dasselbe asymptotische Verhalten besitzt wie der strengere Ausdruck (6), wird im Anhang gezeigt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß  $q$  nicht wie bei der elastischen Streuung in (3a) gleich  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\vartheta/2)$  gesetzt werden kann. Hier ist

$$q = \sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \vartheta}. \quad (9)$$

Wenn  $k - k' = \Delta k \ll k$  ist, kann man statt (9)

$$q = 2k \sqrt{\left(1 - \frac{\Delta k}{k}\right) \sin^2 \frac{\vartheta}{2} + \left(\frac{\Delta k}{2k}\right)^2} \quad (10)$$

schreiben, woraus für  $\vartheta \ll 1$  weiter

$$q \approx \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\vartheta^2 + \left(\frac{\Delta k}{k}\right)^2} \quad (11)$$

<sup>10</sup> D. HARTREE, s. Literaturnachweise am Anfang der Arbeit.

<sup>11</sup> H. KOPPE, Z. Phys. **124**, 658 [1948].

<sup>12</sup> N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **127**, 658 [1930].

wird.  $k$  hängt dabei mit der beim unelastischen Streuakt abgegebenen Energie  $\Delta E$  wegen

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}; \quad E - \Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} (k - \Delta k)^2 \quad (12), (13)$$

$$\text{nach} \quad \Delta k/k = \Delta E/2E \quad (14)$$

zusammen. Für den Energieverlust  $\Delta E$  kann man näherungsweise einen mittleren Wert einsetzen, etwa nach einem Vorschlag von KOPPE<sup>11</sup> die Hälfte der Ionisierungsenergie oder besser die durch hochauflösende Geschwindigkeitsanalyse (RUTHEMANN<sup>12</sup>, MÖLLENSTEDT<sup>13</sup> u. a.) experimentell bestimmten diskreten Geschwindigkeitsverluste von durch dünne Folien hindurchgegangenen Elektronenstrahlen.

### Die Berechnung der Streufaktoren

Die numerische Berechnung der  $f_i$  aus den HARTREE-Funktionen kann für kugelsymmetrische Ladungsdichteverteilungen  $\varrho_i(r)$  durch eine Umformung der Gl. (8) wesentlich vereinfacht werden. Legt man ein Polarkoordinatensystem so, daß die  $z$ -Achse in Richtung von  $q$  weist, erhält man

$$\begin{aligned} f_i &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varrho_i(r) \exp(i q r \cos \vartheta) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varrho_i(r) \exp(i q r \cos \vartheta) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \\ &= \int_0^\infty \varrho_i(r) \frac{\sin q r}{q r} 4\pi r^2 dr. \end{aligned} \quad (15)$$

Diese Formel eignet sich bei gegebenem  $\varrho_i(r)$  zur numerischen Bestimmung von  $f_i$ . Die zur Zeit genauesten Angaben über  $\varrho_i(r)$  erhält man aus den radialen Eigenfunktionen, die nach der von HARTREE eingeführten und später von HARTREE<sup>5</sup> und FOCK<sup>14</sup> verbesserten Methode des „self consistent field“ errechnet wurden. In der Literatur sind diese Funktionen für mehrere Elemente angegeben. Die Angaben sind meist bis zur 3. Dezimalen in der dimensionslosen Form  $P_i(\zeta)$  gemacht, wobei

$$P_i^2(\zeta) = \varrho_i(a_H \zeta) 4\pi a_H^3 \zeta^2 \quad (16)$$

$$\text{und} \quad \zeta = r/a_H \quad (16a)$$

sind. Hier gehorchen die  $P_i(\zeta)$  der Normierungsbeziehung  $\int_0^\infty P_i^2(\zeta) d\zeta = 1$ . Setzt man (16) in

(15) ein, erhält man für  $f_i$  die Gleichung

$$f_i = \int_0^\infty P_i^2(\zeta) \frac{\sin \eta \zeta}{\eta \zeta} d\zeta \quad (17)$$

$$\text{bzw.} \quad f = \int_0^\infty \pi(\zeta) \frac{\sin \eta \zeta}{\eta \zeta} d\zeta \quad (17a)$$

$$\text{mit} \quad \eta = q a_H \quad (17b)$$

$$\text{und} \quad \pi = \sum_{i=1}^Z P_i^2(\zeta). \quad (17c)$$

Für hinreichend stark mit  $\zeta \rightarrow \infty$  abfallende  $P_i(\zeta)$  ergibt eine Reihenentwicklung von  $\sin \eta \zeta / \eta \zeta$  eine für  $\eta \ll 1$  brauchbare Näherungsformel:

$$\begin{aligned} f_i &= \int_0^\infty P_i^2(\zeta) \left[ 1 - \frac{\eta^2 \zeta^2}{6} + O(\eta^4) \right] d\zeta \\ &= 1 - \frac{\eta^2}{6} \int_0^\infty P_i^2(\zeta) \zeta^2 d\zeta + O(\eta^4). \end{aligned} \quad (18)$$

Für den Gesamtstreu faktor gilt also für  $\eta \ll 1$

$$f = \sum_{i=1}^Z f_i = Z - \frac{\eta^2}{6} \int_0^\infty \pi(\zeta) \zeta^2 d\zeta. \quad (18a)$$

Als Abkürzung führt man zweckmäßigerweise

$$\Theta_i = \int_0^\infty P_i^2(\zeta) \zeta^2 d\zeta \quad (19)$$

$$\text{und} \quad \Theta = \int_0^\infty \pi(\zeta) \zeta^2 d\zeta = \sum_{i=1}^Z \Theta_i \quad (19a)$$

ein. Zwischen der früher von anderen Autoren (z. B. BETHE<sup>15</sup> und LENZ<sup>16</sup>) benutzten Größe  $\Theta^*$ , welche die Dimension einer Fläche hat, und dem in (19a) eingeführten dimensionslosen  $\Theta$  besteht die Beziehung

$$\Theta^* = a_H^2 \Theta. \quad (20)$$

Mit Hilfe der SIMPSON-Regel wurden die  $f_i$  nach Gl. (17) und Gl. (18) für die Elemente He, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Ca, Zn, Ga, Ge und As berechnet.

Für Wasserstoff kann  $f$  direkt aus der radialen Dichtefunktion

$$\varrho_H(r) = \frac{1}{\pi a_H^3} \exp\left(-\frac{2r}{a_H}\right) \quad (21)$$

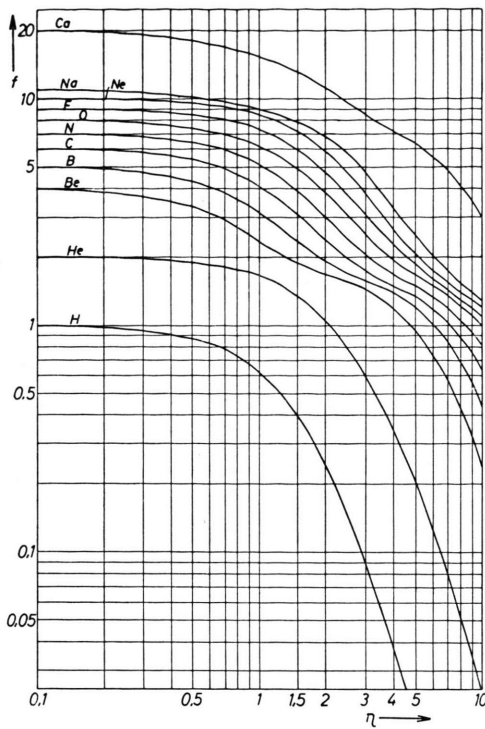
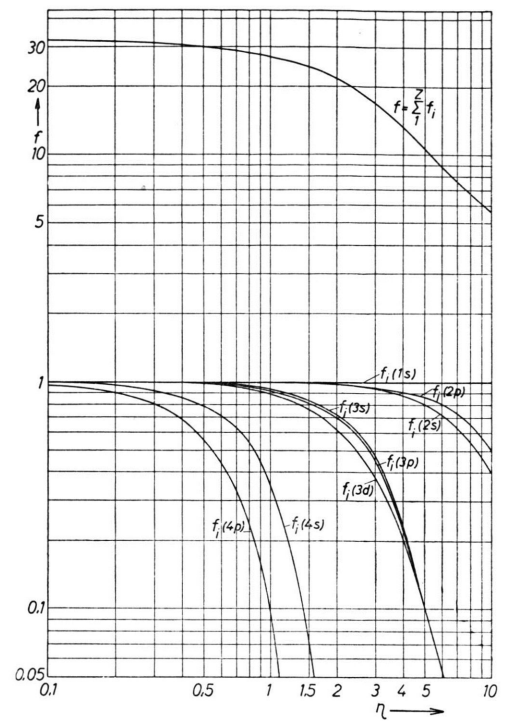
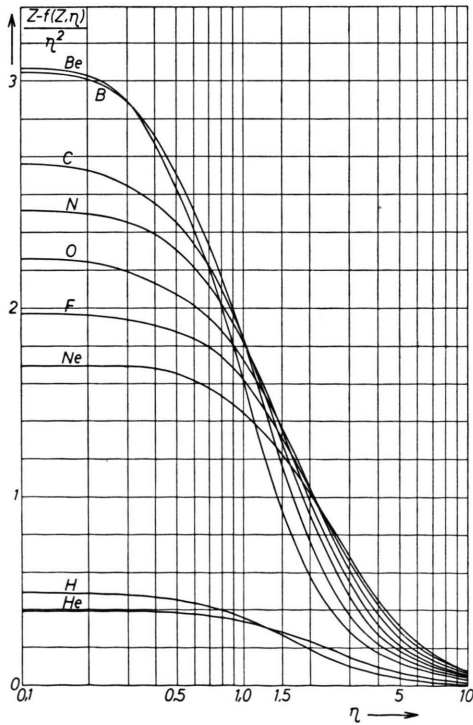
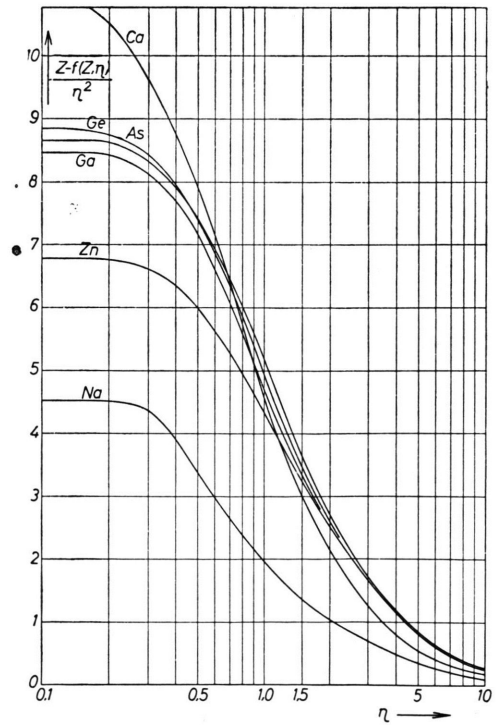
<sup>12</sup> G. RUTHEMANN, Ann. Phys., Lpz. **6**, 113 [1948].

<sup>13</sup> G. MÖLLENSTEDT, Optik **9**, 473 [1952].

<sup>14</sup> W. A. FOCK, Z. Phys. **61**, 126 [1930] und **62**, 795 [1930].

<sup>15</sup> H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. **5**, 325 [1930].

<sup>16</sup> F. LENZ, Z. Naturforschg. **9a**, 185 [1954].

Abb. 1. Kurven der  $f=f(Z, \eta)$  für die angegebenen Elemente.Abb. 2. Kurven der  $f=f(Z, \eta)$  und  $f_i=f_i(Z, \eta)$  für Germanium ( $Z=32$ ).Abb. 3. Darstellung der  $[Z-f(Z, \eta)]/\eta^2$ .Abb. 4. Darstellung der  $[Z-f(Z, \eta)]/\eta^2$ .



nach Gl. (15) berechnet werden. Die Quadratur von Gl. (15) liefert

$$f_H(\eta) = \frac{1}{[1 + (\eta/2)^2]^2}. \quad (22)$$

Für  $\eta \ll 1$  ergeben sich gute Näherungen durch die Reihenentwicklungen

$$f_H(\eta) = 1 - \frac{1}{2}\eta^2 + \frac{3}{16}\eta^4 - \frac{1}{16}\eta^6 + O(\eta^8), \quad (23)$$

$$\frac{1-f_H}{\eta^2} = \frac{1}{2} - \frac{3}{16}\eta^2 + \frac{1}{16}\eta^4 - \frac{5}{256}\eta^6 + O(\eta^8), \quad (24)$$

$$S_H(\eta) = \eta^2 - \frac{5}{8}\eta^4 + \frac{5}{16}\eta^6 - O(\eta^8). \quad (25)$$

### Diskussion der Rechenergebnisse

Zur Berechnung der Streufaktoren  $f_i$  wurden nur HARTREE-Funktionen der Elemente verwendet, die nicht mit Integralen berechnet sind. Die Angaben beziehen sich auf Atome im Grundzustand.

Die  $f_i$  wurden für  $\eta = 10^{-3} \dots 10^{-1}$  bzw.  $\eta = 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^{-1}$  nach Gl. (18) und für  $\eta \geq 2 \cdot 10^{-1}$  nach Gl. (17) berechnet. Die Werte der Streufunk-

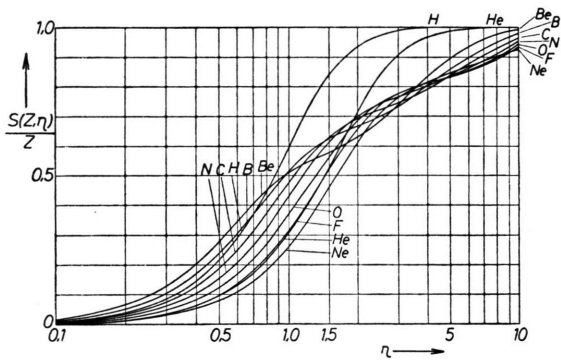


Abb. 5. Kurven der  $S(Z, \eta)/Z$ .

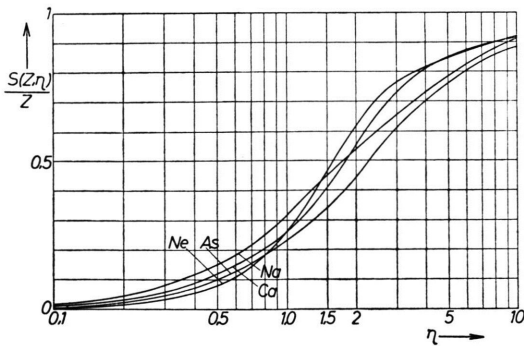


Abb. 6. Kurven der  $S(Z, \eta)/Z$ .

tion  $S$  wurden nach Gl. (7) bestimmt. Sämtliche Rechengänge wurden zur Vermeidung von Rechenfehlern doppelt durchgeführt.

Die Kurven für  $f = f(Z, \eta)$  sind in den Abb. 1 und 2, für  $(Z-f)/\eta^2$  in den Abb. 3 und 4 und für  $S(Z, \eta)/Z$  in den Abb. 5 und 6 dargestellt.

### Vergleich mit den Näherungsverfahren nach dem Thomas und Fermi- und Wentzelschen Atommodell

Um den zur Berechnung der  $f$  aus HARTREE-Funktionen erforderlichen Rechenaufwand zu vermeiden, sind von mehreren Autoren weniger genaue, aber für die Rechnung bequemere Atommodelle an Stelle der HARTREE-Funktionen verwandt worden. Die drei bekanntesten dieser Methoden stützen sich auf die Atommodelle von PAULING und SHERMAN<sup>8</sup> (abgeschirmte Wasserstoff-Eigenfunktionen), von THOMAS<sup>3</sup> und FERMI<sup>4</sup> (statistisches Atommodell) und auf das von WENTZEL<sup>17</sup> (exponentiell abgeschirmtes COULOMB-Feld). Im folgenden sollen die Ergebnisse der beiden letzten Näherungsmethoden mit den aus HARTREE-Funktionen berechneten verglichen werden.

In dem statistischen Atommodell nach THOMAS und FERMI beträgt die Elektronendichteverteilung

$$\varrho_{TF} = \frac{Z}{4\pi a^3} \frac{1}{x} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{Z}{4\pi a^3} \left( \frac{\Phi(x)}{x} \right)^{3/2}. \quad (26)$$

Hierbei ist  $\Phi(\zeta)$  diejenige Lösung der Differentialgleichung von THOMAS und FERMI

$$d^2\Phi/dx^2 = \Phi^{3/2}/x^{1/2}, \quad (27)$$

für welche  $\Phi(0) = 1$  und  $\Phi(\infty) = 0$  ist,

$$a = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{4 m_0 e^2} \left( \frac{9}{2\pi Z} \right)^{1/3} = 0,468 Z^{-1/3}, \quad x = r/a. \quad (28)$$

Die Differentialgleichung ist von FERMI numerisch integriert worden.

Aus der Kombination von Gl. (15) und (26) erhält man

$$\begin{aligned} f &= Z \int_0^\infty \frac{d^2\Phi}{dx^2} \frac{\sin q a x}{q a} d\zeta \\ &= Z - Z q a \int_0^\infty \Phi(x) \sin q a x dx. \end{aligned} \quad (29)$$

<sup>17</sup> G. WENTZEL, Z. Phys. **40**, 590 [1927].

Das Integral  $\int_0^\infty \Phi(x) \sin qax dx$  ist zunächst von

MITCHELL<sup>18</sup> für einige Werte von  $qa$ , später von BULLARD und MASSEY<sup>19</sup> ausführlich tabuliert worden.

Entsprechend (19 a) erhält man nach LENZ<sup>16</sup> für

$$\Theta_{TF} = 43,6 Z^{1/3} a_H^2. \quad (30)$$

Daraus ergibt sich wie in (18 a)

$$f_{TF} = Z - \frac{\Theta_{TF}}{6} \eta^2 + O(\eta^4). \quad (31)$$

Eine für kleine Winkel bessere Näherung ist nach LENZ<sup>16</sup> vom WENTZELSchen Atommodell zu erwarten. WENTZEL<sup>17</sup> macht den Potentialansatz

$$\Phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-r/R) \quad (32)$$

mit einem zunächst noch nicht festgelegten Atomradius  $R$ . Daraus folgt nach der POISSONSchen Gleichung für die Elektronendichteverteilung

$$\varrho_{We}(r) = \frac{Z}{4\pi R^2 r} \exp(-r/R). \quad (33)$$

Setzt man dies in (15) ein, so liefert die Integration

$$f_{We} = \frac{Z}{1+q^2 R^2} = \frac{Z}{1+\eta^2 (R^2/a_H^2)}. \quad (34)$$

Der Atomradius wird zweckmäßig so gewählt, daß  $f_{We}(\eta=0)$  mit  $f_H(\eta=0)$  übereinstimmt. Das ergibt

$$R = \sqrt{\Theta a_H^2/6 Z} \quad (35)$$

und 
$$f_{We} = \frac{Z}{1+(\Theta/6 Z) \eta^2}. \quad (36)$$

Der Vergleich der drei besprochenen Methoden zeigt, daß für  $\eta=0$

1.  $f_H = f_{We} = f_{TF} = Z,$
  2.  $\lim_{q \rightarrow 0} \left( \frac{Z-f_H}{\eta^2} \right) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{Z-f_{We}}{\eta^2} \right) = \frac{\Theta}{6},$
- dagegen  $\lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \frac{Z-f_{TF}}{\eta^2} \right) = \frac{\Theta_{TF}}{6}.$

Wegen (30) und der berechneten Werte für  $\Theta$  nach HARTREE liefert die THOMAS und FERMI-Methode für  $(Z-f)/\eta^2$  bei  $\eta \rightarrow \infty$ , d. h. für kleine Winkel, zu große Werte, wohingegen das WENTZELSche Verfahren wegen (35) mit den aus HARTREE-Funktionen berechneten übereinstimmende Werte liefert. Der Vergleich der nach Gl. (7) mit Hilfe von HARTREE-Funktionen berechneten unelastischen Streufunktion

nen soll mit den nach der Streuformel von COMPTON<sup>20</sup>

$$S = Z - \frac{f^2}{Z} \quad (37)$$

aus den Atommodellen von WENTZEL sowie von THOMAS und FERMI berechneten durchgeführt werden, da für diese keine nach (8) berechneten Daten vorliegen. Setzt man die unter (29), (31) und (36) ermittelten Werte in (37) ein, erhält man

$$S_{TF}(Z, \eta) = Z - \frac{f_{TF}^2}{Z} \quad (38)$$

bzw. 
$$S_{We}(Z, \eta) = Z \left( 1 - \frac{1}{[1 + \eta^2 (\Theta/6 Z)]^2} \right). \quad (39)$$

Der Vergleich zwischen den nach verschiedenen Methoden berechneten Werten von  $(Z-f)/\eta^2$  und  $S$  wurde für  $Z=6$  durchgeführt und in den Abb. 7 a, 7 b und 7 c veranschaulicht.

Die Ergebnisse zeigen, wie für das H-Atom von BOERSCH<sup>21</sup> und für andere Atome später von LENZ<sup>16</sup> festgestellt wurde, daß das THOMAS-FERMI-Modell für die Berechnung der Streufaktoren  $f$  und der Streufunktion  $S$  für kleine Winkel zu einer starken Erhöhung gegenüber den Modellen von HARTREE und WENTZEL führt. Die Abweichungen, die bei den Werten von  $f$  nicht so deutlich zu erkennen sind, werden bei der Berechnung des Ausdrucks  $(Z-f)/\eta^2$  gut hervorgehoben. Sie sind in dem zu langsamen Abfall der Elektronendichte des THOMAS-FERMI-Modells für größere  $r$  begründet. Bei der Berechnung der Streufaktoren für größere Winkel fällt das nicht so stark ins Gewicht, da für große Winkel der Integrand (25) sehr stark oszilliert und die Dichtefunktion  $\varrho(r)$  für große  $r$  keinen wesentlichen Beitrag zum Integral (29) liefert. Das Verhalten von  $f$  für  $\eta \rightarrow \infty$  wird im Anhang besonders untersucht. Gegenüber dem genannten Modell von HARTREE ist das THOMAS-FERMI-Modell überall dort, wo Berechnungen über Elektronenstreuung in kleine Winkel angestellt werden sollen, unterlegen. Das Atommodell von WENTZEL mit dem aus der HARTREE-Methode gewonnenen Atomradius liefert für kleine Winkel ( $\eta < 0,5$ ) Werte, die sich von den direkt aus HARTREE-Funktionen berechneten nicht merklich unterscheiden. — Das wird in den Abbildungen für  $f$ ,  $(Z-f)/\eta^2$  und  $S$  sehr deutlich. Es wird sich demnach, wenn man auf Werte für diese drei Größen über

<sup>18</sup> A. C. G. MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Sci. **15**, 520 [1929].

<sup>19</sup> E. C. BULLARD u. H. S. W. MASSEY, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 556 [1930].

<sup>20</sup> A. H. COMPTON, Phys. Rev. **35**, 928 [1930].

<sup>21</sup> H. BOERSCH, Monatsschr. Chemie **76** 163 [1946].

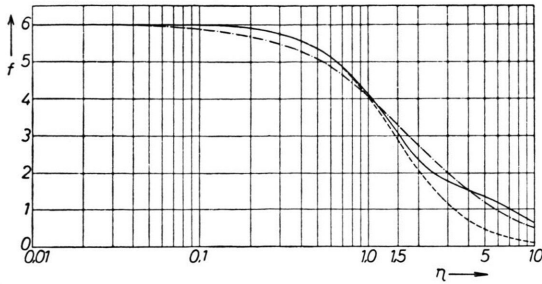


Abb. 7 a. Die Streufaktoren für Kohlenstoff. Vergleich der Näherungsmethoden nach den Atommodellen von HARTREE, WENTZEL und THOMAS und FERMI. —  $f_H$ ; ---  $f_{We}$ ; - · - · -  $f_{TF}$ .

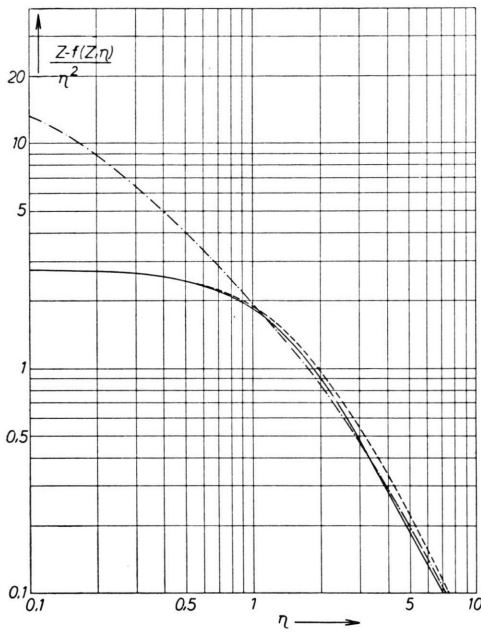


Abb. 7 b. Text s. Abb. 7 a. —  $(Z-f_H)/\eta^2$ ; ---  $(Z-f_{We})/\eta^2$ ; - · - · -  $(Z-f_{TF})/\eta^2$ .

$\eta=0,5$  verzichten will, als zweckmäßig erweisen, den Radius  $R$  aus den entsprechenden HARTREE-Funktionen zu bestimmen und die Werte für  $f$ ,  $(Z-f)/\eta^2$  und  $S$  aus dem WENTZEL'Schen Modell zu bestimmen. Für größere Winkel wird man, wenn die Genauigkeit es erfordert, die drei Größen aus HARTREE-Funktionen bestimmen müssen.

### Vergleich der Größe $\Theta$ mit den aus Atomgewicht und Dichte bestimmten Atomquerschnitten

Für die Abhängigkeit der Größe  $\Theta$  von der Ordnungszahl läßt sich keine Beziehung in Form einer einfachen analytischen Funktion angeben. Es fällt

aber auf, daß ebenso wie bei der bekannten Abhängigkeit der aus Atomgewicht  $A$  und Dichte  $\gamma$  berechneten Atomvolumina ein Gang mit den Perioden des periodischen Systems vorhanden ist, in dem Sinne, daß beispielsweise sowohl das Atomvolumen als auch  $\Theta$  für Alkalien besonders große Werte annimmt. Da die Größe  $\Theta a_H^2$  eine Fläche darstellt und ein Maß für den differentiellen Streuquerschnitt ist, liegt es nahe, aus dem Atomvolumen

$$V = \frac{\gamma}{A N M_0} \quad (40)$$

eine vergleichbare Größe von der Dimension einer Fläche abzuleiten. Es hat sich ergeben, daß die Größe

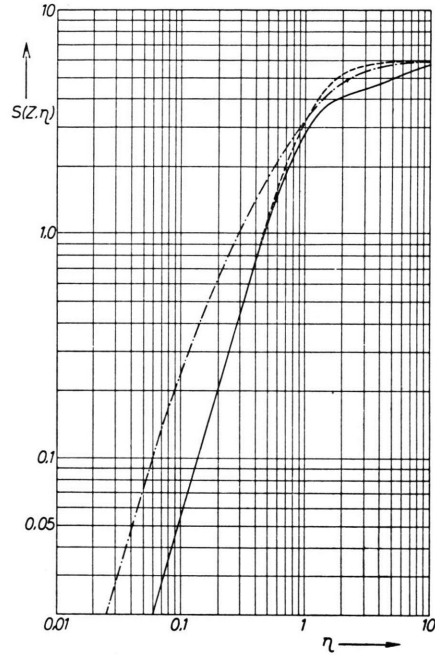


Abb. 7 c. Text s. Abb. 7 a. —  $S_H$ ; ---  $S_{We}$ ; - · - · -  $S_{TF}$ .

$(6V/\pi)^{2/3}$ , d. h. die Würfelfläche eines Kubus, in welchem eine Kugel vom Volumen  $V$  untergebracht werden kann, für viele Atome in guter Näherung mit  $\Theta a_H^2$  übereinstimmt. Man darf daher annehmen, daß auch für Atome, für die  $\Theta$  noch nicht aus HARTREE-Funktionen berechnet worden ist, die Größe  $(6V/\pi)^{2/3}$  eine brauchbare Näherung darstellt, die zumindest der Näherung nach THOMAS und FERMI deutlich überlegen sein dürfte.

### Anhang

Die Berechnung der Streufaktoren  $f_i$  und  $f$  für große  $\eta$

Da in der Elektronenmikroskopie nur die Werte von  $f$  für kleine Winkel interessieren, wurden die Streu-

faktoren für  $\eta > 10$  nicht berechnet. Es soll hier aber noch ein Verfahren angegeben werden, nach dem man Streufaktoren für große  $\eta$  näherungsweise bestimmen kann.

Die Funktion  $\frac{\sin \eta \zeta}{\eta \zeta}$  oszilliert für große Werte von  $\eta$  sehr rasch. Aus diesem Grund wird nach Gl. (17) das Verhalten von  $f_i(Z, \eta)$  für große  $\eta$  im wesentlichen durch das Verhalten von  $P_i^2(\zeta)$  für kleine  $\zeta$  bestimmt.

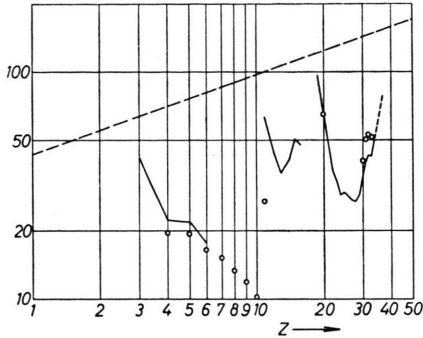


Abb. 8. Vergleich der Größen  $\Theta$  mit den aus Atomgewicht und Dichte bestimmten Atomquerschnitten.

$$\text{---} \frac{1}{a_H^2} \left( \frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}; \quad \text{---} \frac{1}{a_H^2} \Theta_{TF} Z^{1/3};$$

$$\circ \circ \circ \circ \quad \Theta = \int_0^\infty \sum_{i=1}^2 P_i^2(\zeta) \zeta^2 d\zeta.$$

Entwickelt man also  $P_i^2(\zeta)$  nach Potenzen von  $\zeta$ , so werden die ersten Glieder dieser Entwicklung zur Berechnung des asymptotischen Verhaltens von  $f_i(Z, \eta)$  für  $\eta \rightarrow \infty$  ausreichen.

Wenn die Reihenentwicklung von  $P_i^2(\zeta)$  in der Form

$$P_i^2(\zeta) = \zeta^2 \sum_{n=0}^\infty a_n \zeta^n \quad (41)$$

geschrieben werden kann, folgt

$$f_i(\eta) = \int_0^\infty P_i^2(\zeta) \frac{\sin \eta \zeta}{\eta \zeta} d\zeta$$

$$= \sum_{n=0}^\infty \frac{a_n}{\eta} \int_0^\infty \zeta^{\alpha+n-1} \sin \eta \zeta d\zeta. \quad (42)$$

Das Integral auf der rechten Seite von (42), dessen Integrand für  $\alpha+n > 1$  eine mit wachsender Amplitude oszillierende Funktion von  $\zeta$  ist, berechnen wir durch den Grenzübergang

$$\int_0^\infty \zeta^{\alpha+n-1} \sin \eta \zeta d\zeta = \lim_{\beta \rightarrow 0} \int_0^\infty \zeta^{\alpha+n-1} e^{-\beta \zeta} \sin \eta \zeta d\zeta$$

$$= \frac{\Gamma(\alpha+n) \sin(\pi/2)(\alpha+n)}{\eta^{\alpha+n}}. \quad (43)$$

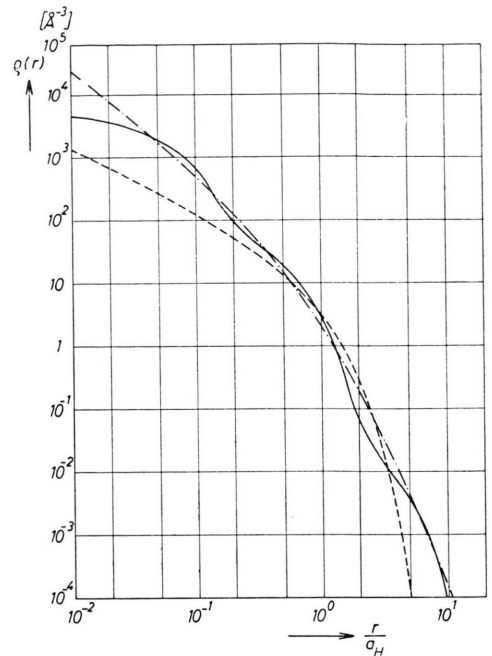


Abb. 9. Die radiale Elektronendichte  $\rho(\zeta)$  für Natrium nach den Atommodellen von HARTREE (—); WENTZEL (---) und THOMAS und FERMI (- · - · -).

Damit wird

$$f_i(\eta) = \sum_{n=0}^\infty \frac{a_n}{\eta^{\alpha+n+1}} \Gamma(\alpha+n) \sin[(\pi/2)(\alpha+n)]. \quad (44)$$

Für die nach der Methode des „self consistent field“ nach HARTREE berechneten Funktionen  $P_i^2(\zeta)$  ist  $\alpha = 2l+2$ , wenn  $l$  die Drehimpulsquantenzahl des  $i$ -ten Elektrons ist, und  $P_i^2$  kann in der Form

$$P_i^2(\zeta) = (\zeta P_i'(0) + \frac{1}{2} \zeta^2 P_i''(0) + \frac{1}{6} \zeta^3 P_i'''(0) + \dots)^2 \quad (45)$$

geschrieben werden, was auf

$$f_i(\eta) = -\frac{2}{\eta^4} P_i'(0) P_i''(0) + \frac{2}{\eta^6} [P_i'(0) P_i'''(0) + 2 P_i''(0) P_i'''(0)] + O(\eta^{-8}) \quad (46)$$

führt. Das erste Glied in (46) ist nur für die s-Elektronen von Null verschieden, weil nur für diese  $P_i'(0) \neq 0$  ist. Für das WENTZELSche Atommodell Gl. (33) ist

$$P_{we}^2(\zeta) = \frac{Z a_H^2 \zeta}{R^2} \exp\left(-\frac{a_H \zeta}{R}\right) \quad (47)$$

$$\text{also} \quad \alpha = 1; \quad a_n = \frac{Z}{n!} \left(-\frac{a_H}{R}\right)^{n+2},$$

woraus nach (44)

$$f(\eta) = Z \sum_{n=0}^\infty \left(\frac{a_H}{\eta R}\right)^{2n+2} (-1)^n \quad (48)$$



folgt, was eine für  $\eta R > 1$  konvergierende Reihenentwicklung für die bereits auf anderem Wege gefundene Beziehung (34)

$$f_{\text{we}}(Z, \eta) = \frac{Z}{1 + \eta^2 (R^2/a_H^2)} \quad \text{ist.}$$

Für das Atommodell von THOMAS und FERMI ist

$$P_{\text{TF}}^2(\zeta) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} Z^{3/2} \zeta^{-1/2} \Phi^{3/2}(r/a) \quad (49)$$

mit  $\Phi(0) = 1$ , d. h. es ist  $\alpha = \frac{1}{2}$  und  $a_0 = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} Z^{3/2}$ . Daraus folgt wegen (44) für das asymptotische Verhalten des Streufaktors  $f$  für  $\eta \rightarrow \infty$

$$f(\eta) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} Z^{3/2} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}) \sqrt{\frac{1}{2}}}{\eta^{3/2}} + O(\eta^{-5/2}) \\ = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{Z^{3/2}}{\eta^{3/2}} + O(\eta^{-5/2}). \quad (50)$$

#### Das asymptotische Verhalten der unelastischen Streufunktion $S$ für kleine $q$

HEISENBERG<sup>22</sup> hat den Ausdruck (6) für die unelastische Streufunktion durch einige Umformungen einer einfacheren Berechnung zugänglich gemacht. Dadurch, daß er von den Regeln der Matrixmultiplikation Gebrauch macht und die Wellenfunktion  $\psi_0$  des Grundzustandes als antimetrische Kombination der Produkte von Eigenfunktionen für die einzelnen Elektronen ansetzt, erhält er

$$S = Z - 2 \iint \left| \sum_t \varphi_t^*(r_j) \varphi_t(r_k) \right|^2 \exp[iq(r_j - r_k)] dr_j dr_k. \quad (51)$$

In Gl. (51) bedeutet  $\varphi_t$  die Orts-Eigenfunktion des  $t$ -ten Elektronenzustandes, die Summation ist über alle besetzten Zustände und die Integration über die Räume des  $j$ -ten und  $k$ -ten Elektrons durchzuführen. Gl. (51) folgt durch Einsetzen der Gl. (15) in Gl. (12) der zitierten Originalarbeit von HEISENBERG. Legen wir für die Integration der  $z$ -Achsen der Integrationsräume in Richtung von  $q$  und entwickeln wir

$$\exp[iq(r_j - r_k)] = \exp[iq(r_j \cos \vartheta_j - r_k \cos \vartheta_k)] \quad (52)$$

nach Potenzen von  $q$ , so wird

$$S = Z - 2 \iint \left| \sum_t \varphi_t^*(r_j) \varphi_t(r_k) \right|^2 \left[ 1 - \frac{q^2}{2} (r_j^2 \cos^2 \vartheta_j + r_k^2 \cos^2 \vartheta_k) + O(q^4) \right] \\ \cdot r_j^2 r_k^2 dr_j dr_k \sin \vartheta_j \sin \vartheta_k d\vartheta_j d\vartheta_k d\varphi_j d\varphi_k. \quad (53)$$

$$\text{Wegen der Orthogonalitätsrelation} \quad \int \varphi_t^*(r_k) \varphi_s(r_k) dr_k = \delta_{st} \quad (54)$$

$$\text{wird daraus} \quad S = q^2 \iint \left| \sum_t \varphi_t^*(r_j) \varphi_t(r_k) \right|^2 (r_j^2 \cos^2 \vartheta_j + r_k^2 \cos^2 \vartheta_k) dr_j dr_k \\ = 2 q^2 \int \sum_t |\varphi_t(r_j)|^2 r_j^2 \cos^2 \vartheta_j r_j^2 dr_j \sin \vartheta_j d\vartheta_j d\varphi_j = \frac{4\pi}{3} q^2 \int \varrho(r) r^4 dr + O(q^4) = \frac{\eta^2}{3} \Theta + O(\eta^4). \quad (55)$$

Daß der Näherungsausdruck in Gl. (7) dasselbe asymptotische Verhalten für kleine  $\eta$  besitzt, folgt durch Einsetzen von (18) in (7) unter Berücksichtigung von (19) und (19 a).

E	Z	$\Theta_i$ (1a)	$\Theta_i$ (2a)	$\Theta_i$ (2p)	$\Theta_i$ (3a)	$\Theta_i$ (3p)	$\Theta_i$ (3d)	$\Theta_i$ (4a)	$\Theta_i$ (4p)	$\Theta$
He	2	1,188								2,4
Be	4	0,238	9,569							19,6
B	5	0,145	5,056	9,080						19,5
C	6	0,097	3,323	4,867						16,6
N	7	0,070	2,322	3,439						15,1
O	8	0,053	1,749	2,446						13,4
F	9	0,041	1,338	1,819						11,9
Ne	10	0,033	1,106	1,313						10,2
Na	11	0,027	0,731	0,816	20,760					27,2
Ca	20	0,008	0,164	0,137	1,678	2,161		24,046		65,6
Zn	30	0,004	0,063	0,049	0,574	0,641	1,284	11,189		40,6
Ga	31	0,002	0,059	0,045	0,526	0,581	0,888	7,724	21,431	50,7
Ge	32	0,003	0,055	0,043	0,487	0,528	0,765	6,044	14,422	53,1
As	33	0,003	0,051	0,039	0,444	0,479	0,627	4,936	10,552	51,9

Tab. 1. Werte der  $\Theta_i$  und  $\Theta$ .

<sup>22</sup> W. HEISENBERG, Phys. Z. **32**, 737 [1931].