

## Möglichkeiten

„To Give is to Have“  
Helmut Schmidt

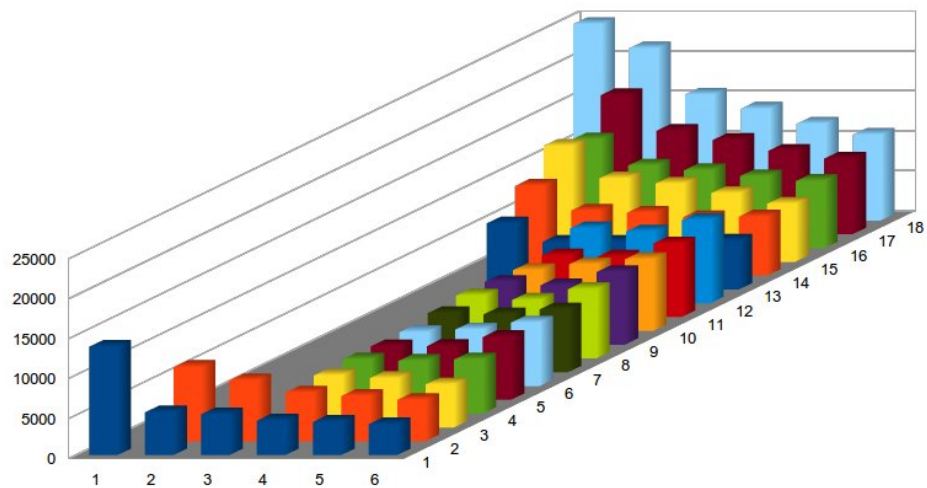


Abbildung 1: Ionisationsenergien der chemischen Elemente

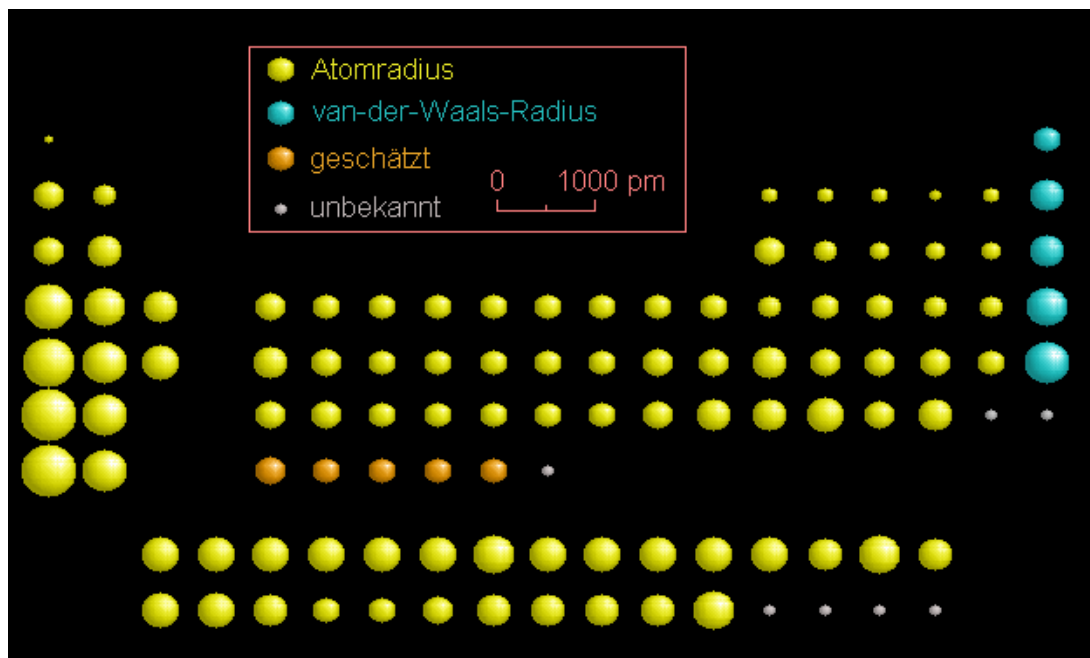


Abbildung 2: Atomradien der chemischen Elemente

Wir haben uns von der Physikliteratur verabschiedet und ein allgemeines Chemiebuch zum Programm befragt:

„Als ein Maß für den Metall- bzw. Nichtmetallcharakter eines Elements kann die Ionisierungsenergie seiner Atome aufge-

faßt werden: das ist die Energie die aufgewendet werden muß, um ein Elektron aus dem Atom zu entfernen. Metalle haben niedrige Ionisierungsenergien (z.B. Natrium 492 kJ/mol; Al 579 kJ/mol; Fe 753 kJ/mol), Nichtmetalle hohe Ionisierungsenergien (z.B. F 1679 kJ/mol; N 1399 kJ/mol; S 1003 kJ/mol), die Edelgase liegen noch darüber (z.B. He 2374 kJ/mol; Ne 2084 kJ/mol) die Halbmetalle zwischen Metallen und Nichtmetallen. In den Gruppen des PSE nehmen die Ionisierungsenergien mit zunehmenden Atomradius ab.“

Metalle ----- Nichtmetalle  
 Basenbildner ---- Säurebildner  
 elektropositiv -----elektronegativ

[2]

In den drei Anfangskapiteln zwei bis fünf des Buches *Physik unter Verwendung des Virialsatzes* von Heinrich Wulff geschieht dreierlei:

1. Einfachste experimentelle Überprüfung der Nullpunktsenergie durch das Periodensystem mit Bezug auf Ionisationsenergie und Atomradius.
2. Hinweise zu der Art der Herleitungen/Ableitungen.
3. Kleine Hinweise zu physikalischen Gebilden, wie Potentialtopf, periodicity condition, Fermi-Energie, Paulis Ausschließungsprinzip, effektive Massen (Dirac), negative kinetische Energien etc.

Diese ersten drei Kapitel setzen nichts voraus. Die Ableitungen, die den Virialsatz, die Thermodynamik und Quantenmechanik behandeln, werden gesondert gebracht. (Dieses klassische Programm verfolgte schon einmal Sommerfeld, mit Bohr, in *Atombau und Spektrallinien*, dort kommt ebenso ein Faktor  $\alpha$  vor. Siehe bitte dort bei einer der späten 1944er Auflagen .)

## 1. Experimentelle Überprüfung

Die Nullpunktsenergie wird laut Anhang 2 im Zusammenhang mit der gemittelten Gesamtenergie angegeben und hängt dabei mit gemittelter kinetischer und Fermi-Energie zusammen.

Die Überprüfung anhand experimenteller Daten geht mit

$$E_0 + \sum_1^z E_{Ij} = z z_{eff} \frac{1}{2} (2 \pi^2)^{1/3} e^2 n^{1/3}$$

$E_0$  Festkörperbindungsenergie (kaum berechenbar, bedingt experimentell bekannt),  $E_{Ij}$  sukzessive Ionisationsenergien (ex-

perimentell bekannt),  $z$  Anzahl der Außen- oder Valenzelektronen oder Gruppen davon,  $z_{\text{eff}}$  effektive Kernladungszahl,  $e$  Elementarladung des Elektrons [3],  $n = N/V$  Anzahldichte hängt mit dem Bohrradius  $a_B$  zusammen. „Statistische Gewichte geben die Anzahl derjenigen Elementarvolumina  $h^3$  oder wie hier Elementarflächen  $h^2$  des Phasenraumes an, welche die angegebene Energie spezifiziert und welche so zur angegebenen Energie gehören.“

Links stehen die experimentellen Werte, ganz rechts die Nullpunktenergie, die mit erklärten Faktoren  $z$  und  $z_{\text{eff}}$  auf die Kernladung bezogen wird, denn ein Faktor  $\alpha$  bei den Alkalien wurde abgeleitet aus u.a.  $n = n_B = 1/(2 \pi^2 a_B^3)$  und  $T \rightarrow 0$  (Nullpunktsverhältnissen) und für die weiteren Gruppen erkannt.

Bei einem Faktor  $\beta$  in Kapitel vier kommt zur linken Seite noch eine Ionenfestkörperbindungsenergie  $E_0^+$  dazu

Wie in der zweiten Kapitelüberschrift angekündigt werden behandelt: Energie der Außenelektronen, chemische Valenz und elektrische Leitfähigkeit. Meist sind nicht alle Außenelektronen chemisch aktiv (z.B. Mn – Fe s.u.). Daß der Autor mit nur wenigen einfachen Formeln auskommt, ist bemerkenswert und dasselbe wird wohl nirgends so kompakt dargestellt, da man bei diesem Thema beim Herleiten der Verhältnisse schnell in schwierige und verstreute Physikbereiche, Quantenmechanik, Festkörperphysik, oder zu Behelfsgrößen, vordringt. Hier ist das nicht der Fall.

Informativ sind dabei auffällige Elemente wie Beryllium (fast ein Nichtmetall, Halbmetall), Phosphor (schwarz, weiß), Kohlenstoff (Diamant kaum leitfähig, Graphit (anisotrop) leitfähig), sowie in der achten Nebengruppe die Nachbarn Mangan (siebenwertig) und Eisen (max. vierwertig).

Zusammen mit der Dichte (Anzahldichte) ergibt das ein Maß für die Leitfähigkeit, wenn sie so dicht stehen, daß sich Elektronenhüllen überlappen, . Der Faktor  $\beta_3$  wird dazu genauer festgelegt und ist aussagelräftiger als allein die Abstände im Ionengitter.

Man kann jetzt dem Autor die paar Seiten folgen und diese wieder vorher nie angegebenen Tabellen wertschätzen oder 500 Seiten Einführung in Festkörperphysik lesen und nichts verstehen.

Die Atomabstände im Festkörper entsprechen den Dichten, dicht für Metalle, weniger dicht für Nichtmetalle. Bei Leitern stehen sie so dicht, daß die Elektronen am Ionengitter streuen. Das Kapitel DeBrogliewellenlänge untersucht das.

Der Autor entwickelt alles aus  $E_i$  der Ionisationsenergie, plus einer Festkörperbindungsenergie, die er addiert, einen korrigierenden Parameter  $\alpha$ , der sich als stark erweiterungsfähige effektive Kernladungszahl  $z_{\text{eff}}$  herausstellt. Mit den errechneten Werten für  $\alpha$ ,  $z_{\text{eff}}$ , und  $\beta$  lassen sich im Zusammenhang viele Festkörpereigenschaften ableiten und erklären, wie Verdichtung bei Kondensation, Leiter oder Nichtleiter etc.

Der Autor führt vor, wie und in welchen Bereichen  $z_{\text{eff}}$  für die summierten sukzessiven experimentellen Ionisationsenergien steht, und wie sie berechnet und überprüft wird. Dabei stellt sich heraus, dass sich die tatsächlichen chemischen Wertigkeiten ergeben und begründen lassen, dabei werden Abschirmgrößen berücksichtigt sowie aktive gegenüber inaktiven Außenelektronen auf Tauchbahnen. Daran geknüpft ist ein maximaler Wert  $\hat{z}$  für diese valenten Elektronen, der kleiner als  $z$  ist.

$z \cdot z_{\text{eff}}$  steht ursprünglich für die Außenelektronen, aber gerade in den Nebengruppen, sind nicht mehr alle Außenelektronen chemisch aktiv oder gleichwertig (Valenz), deshalb wird eingeführt, wie man damit nur gleiche Gruppen von Elektronen behandelt, worüber sukzessive summiert werden kann.

„Im quantenmechanischen Variationsverfahren werden geeignete Funktionsparameter eingeführt, am wirksamsten ist die effektive Kernladungszahl...“ (S. 12 Physik unter Verwendung des Virialsatzes (PuVdV))

Damit werden Abschirmgrößen betrachtet, z.B. elliptische Tauchbahnen. Es wird für bestimmte Konfigurationen ein wirksames  $\hat{z}$  gewählt.

Die Leitfähigkeit wird noch einmal an der DeBrogliewellenlänge und den Kernabständen qualitativ festgemacht. Streuung am Ionengitter und Trennung Leiter - Nichtleiter.

Die DeBrogliewellenlänge wird für die dritte kurze und vierte erste lange Periode vorgerechnet.

Die experimentelle Überprüfung der Austrittsarbeit wird in der Maxwellschen Theorie ohne Einführung von Behelfsgrößen behandelt: Man erhält eine bei Ablösung eines Elektrons aufzuwendende Hubarbeit, die Austrittsarbeit (work function). (Negative Hubarbeit ist ein Potential). Das Verhältnis der experimentellen zur theoretisch ermittelten Austrittsarbeit wird ermittelt und trifft weit besser als nur größenordnungsmäßig durch die Ionenabstände bestimmt zu.

„In einem Stern ist es die überwiegend zwischen den schweren Teilchen wirkende Gravitationskraft, welche die Materie über die Nullpunktsdichte hinaus verdichtet.(!)“ (S.77 PuVdV)

In Tabelle sieben wird abschließend besser dargestellt, wie die Austrittsarbeit Energien wiedergibt.

Diese führt die Größe  $\beta$  ein, die mit der Austrittsarbeit differenzierter auf die Festkörperbindungsenergie und Ionisationsenergie bezogen werden kann, als diese allein mit den Ionenabständen und an sie geknüpfte Bedingungen erfüllt.

## 2. Herleitung

Orientierung wir am einfachsten Bohrschen Atommodell gesucht, das ein wenig variiert wird, so daß von Alkali, mit einem Elektron zu Erdalkali mit zwei Elektronen und weiter zu mehreren Außenelektronen übergegangen wird.

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert ergibt sich durch Hinzunahme von Parametern, die die gegenseitige Lage der Teilchen betreffen, (Bei Sommerfeld Atombau und Spektrallinien wird S 657 die Hylleraassche Arbeit referiert. Die Austrittsarbeit wird im Rahmen der Maxwellschen Theorie ohne die Einführung von Behelfsgrößen wie Wirkungsquerschnitte behandelt. (S. 13 PuVdV)

Die „Schottkysche“ Bildkraft  $e^2/r^2$  bezieht sich auf den Abstand der Metallionen im Gitter. „offensichtlich wird die Austrittsarbeit weit besser als nur größenordnungsmäßig durch die Ionenabstände bestimmt.“ (S. 26 PuVdV). Mit der Festkörperbindungsenergie des spiegelbildlichen Ions wird des noch genauer gefasst.

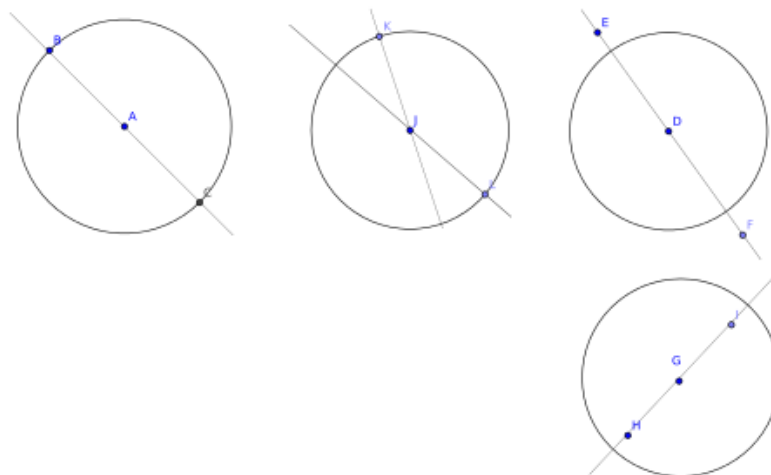


Abbildung 3: Gegenläufige Lage, Winkel- und radiale Oszillation

Vergessen können wir erst einmal diverse Begriffe wie Fermi-Energie, Nullpunktsenergie, statistische Gewichte [4]. Sogar den Virialsatz, er wird nur zur Korrektur eines konkreten

Wertes herangezogen. Das erschließt sich bei genauer Lektüre der Einleitung und des aufzählenden Anfangs des zweiten Kapitels.

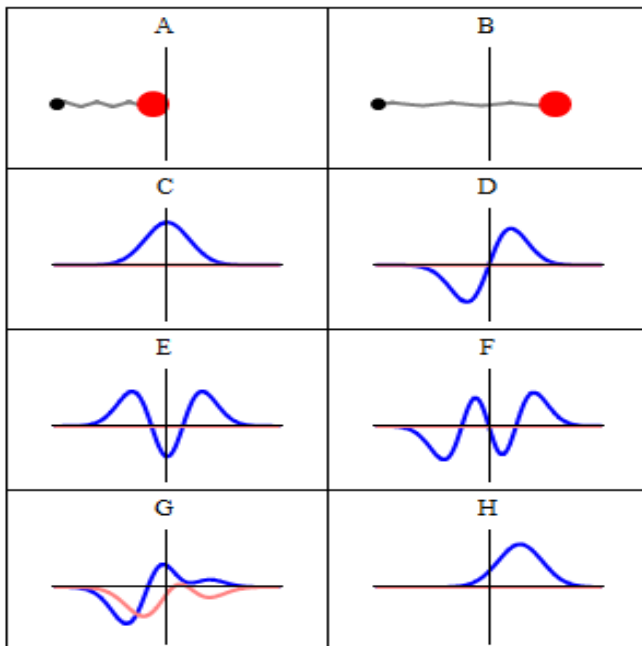
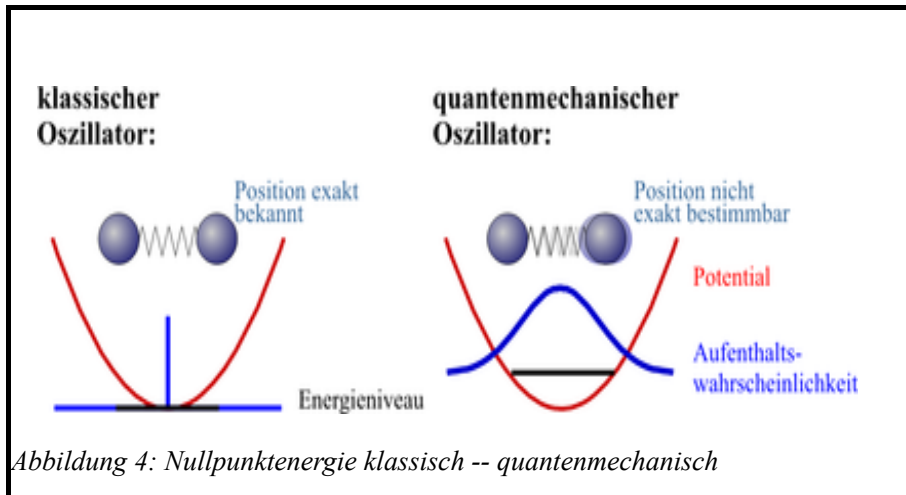


Abbildung 5: Einige Bahnen des harmonischen Oszillators (Eine Kugel an einer Feder befestigt) in klassischer Mechanik (A-B) und Quantenmechanik (C-H), Die Kugel hat eine Wellenfunktion, die mit einem Realteil in blau und einem Imaginärteil in rot gezeigt wird. Die Bahnen C, D, E, F (aber nicht G und H) sind Beispiele für stehenden Wellen (oder „stationäre Zustände“). Jede Frequenz einer stehenden Welle ist proportional zu einem möglichen Energieniveau des Oszillators. Diese Energiequantelung gibt es nicht in klassischer Mechanik,

*wo der Oszillator jede Energie haben kann.[5]*

Die Nullpunktenergie des harmonischen Oszillators ist in der klassischen Mechanik null, nicht in der Quantenmechanik, der Kenner weiß das, sie ist nicht experimentell bestimmbar, und der Autor erhält sie wegen des durchgängigen Anschlusses (continuous fitting) der Energien gebundener und freier Zustände seiner Energieverteilung, der Grenzzustand fest-frei wird mittels dem Gesetz des Virialsatzes erhalten, weil freie Teilchen keinem stationären System angehören, und somit sind gleichzeitig alle Potentiale von Teilchen stationärer Systeme festgelegt und nicht wie bisher die Nullpunktenergie verschiebbar (was mit dem Energiesatz verträglich ist), Potentiale haben eine Integrationskonstante. Also man kann nicht die y-Nulllinie in die unterste Linie legen, weil man dann auch den Zustand gebunden-frei verschiebt, der aber verständlicherweise an ein und dieselbe Energie geknüpft ist.

Ab gewissen kinetischen Energien sind die Elektronen frei, die Atome ionisiert. Das System Ion-Elektron ist danach nicht mehr stationär, das Verhältnis aus dem Virialsatz gilt nicht mehr.

Die Austrittsarbeit („Schottkysche“ Bildkraft bei Sommerfeld) präzisiert das Ganze für den Zusammenhalt des Festkörpers, dort wird der Faktor  $\alpha$  in einen Faktor  $\beta$  erweitert. Es kommt ein fiktives Ion dazu das sich spiegelbildlich zum Elektron in den Festkörper bewegt und eine weitere Festkörperbindungsenergie  $E_0^+$  zufügt. (In Kapitel fünf b wird ein „Elektronenteilchen“ (Planet) aus dem Schwerpunkt bis auf ei-

ne „unendliche“ Entfernung angehoben und ist dann frei. Die potentielle Energie ist diejenige, die die Teilchen aus dem Schwerpunkt des Systems auf die Abstände eines stationären Systems bringt. Liegt eine Nullpunktsenergie vor ist das, wie vom Autor, gesondert zu betrachten.) Soll ein freies Teilchen wieder stationär eingefangen werden gilt der Virialsatz. Die Bestimmung des Nullpunktes am Temperaturnullpunkt (Koordinate T oder kinetische Energie gleich null) ist theoretisch und unklar. Man beachte die Vorbemerkung des Autors, daß die Eichtransformation mit der Setzung  $H = \text{rot } A$  aus der Maxwell'schen Theorie sich nicht auf die Mechanik übertragen lassen. (H gibt es auch in der Mechanik, aber  $\text{rot } H$  ist null. Auch Lorenz Konvention (ohne t) oder -Eichung, oder Eichtransformation genannt)

### 3. Bemerkungen

Die kleinen Hinweise unter drei erschließen sich dem Rezensenten, weil er die gesamte Hintergrundinformation kennt: Veröffentlichungen, Briefwechsel, Kritiken und Behinderungen. Aber auch dem aufmerksamen Leser: Man kann sie alle als „... Akkumulate mit einer Masse behafteter kinematischer Größen ...“, die kein physikalisches System beschreiben, abtun.

Die von Sauter kritisierte Darstellung der Austrittsarbeit mittels Fermi-Energie wird in Tabelle VI angegeben. Sauter hält sie für halbemprisch. Dort kompensiert ein nicht berechenbarer Anteil den Gang der Werte. Das ist ein theoretischer Wert, der eine Doppelschicht (potential wall) wiedergibt und nicht berechenbar sein soll, aber dennoch nur als mit den experimentellen Daten bestimmbar angesehen wird. (S. 28 PuVdV)

„Und im Zustand der Materieentartung für

$$n = n_B = 1/(2 \pi^2 a_B^3) \text{ und } T \rightarrow 0$$

gibt dieser Grenzwert der Energie  $E_{ij}$  die Nullpunktsenergie an. Der Zustand der Materieentartung mit  $n > n_B$ , i.e.  $if < 1$ , muss durch eine äußere Kraft erzwungen werden, so daß zu seiner Beschreibung der Begriffs des „äußeren Drucks“ benötigt wird. Davon wird abschließend im nächstfolgenden Abschnitt (Thermodynamik) gehandelt werden können. (S. 46 PuVdV)

„Wenn aber die stets positive Fermi-Energie zugrunde gelegt wird, ist es notwendig, die Existenz von Teilchen, die ein begrenztes Volumen nicht verlassen zu begründen: Eine gegebene Anzahl N von Teilchen kann in ein gegebenes Volumen durch eine der beiden Methoden eingeschlossen werden: Entweder mittels Potentialwänden, so daß Elektronen im Potentialtopf nicht entweichen, oder indem man eine periodische Bedingung auferlegt.“ („a given number N of electrons can be confined



in a given volume V by one of the methods: either by means of „potential walls“ such that electrons inside the „potential hole“ cannot escape or by means of imposing a certain periodicity condition.“) Chandrasekhar Stellar Structure S 357. (S. 26 PuVdV).

„Schon die Art der Alternative sollte bedenklich machen.“ (S.69 PuVdV)

„Wir müßten also annehmen, daß sich Teilchen mit Ladungen mit gleichen Vorzeichens anziehen oder eine negative kinetische Energie zulassen, wie es die Diracsche Theorie erlaubt. Daß man damit zu physikalisch absolut unmöglichen Gebilden kommt (Becker/Sauter Theorie der Elektrizität Bd. II S. 243) ist ohne Folgen geblieben. Vielmehr hat sich eine Disziplin entwickelt, die wir eher als eine naturphilosophische denn als eine physikalische ansehen können. Wie es zu dieser Entwicklung gekommen ist, wird im quantenmechanischen Teil dargelegt.“ (S.35 Kap 5a. PuVdV)

## Fußnoten

[1] Ein Bild: Das eine sieht aus wie ein Gebirge (Zustandsdiagramm der Bestandteile der Welt), hohe Gipfel = viel aus der Puste, das andere wie verschieden große Planeten (was es im Kleinen auch ist) und dann stellt man Beziehungen her, kleiner hoher Berg, großer niedriger Berg, einzelne Hügel, Gebirge etc. geht in das Chemie/Elektrolabor und stellt Bedingungen her, damit Experimente gelingen.

[2] Taschenbuch der Chemie, Harri Deutsch, 1983 (© VEB Fachbuchverlag Leipzig (sic!))

[3] Im Anhang l.c.2 Energy Distribution:  
„In the literature, however, one only finds the equation (30), which is referred to as «Fermi energy».

(Instead of  $(2\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2 = (\frac{1}{4\pi})^{\frac{2}{3}}\hbar^2$  one has  $(\frac{3}{8\pi})^{\frac{2}{3}}\hbar^2$ .)“

~~Es war zu erwarten, daß mit e gleich 1,602 .. gerechnet werden könnte, bei ersten Kontrollen des Rezensenten stellte sich heraus, daß ein Faktor 1,2 in die Energie eingeht (an der Stelle für e-Werte wären dann um 1,758 - 1,760 angebracht) und er erwähnt es hier, damit er den Leser nicht enttäuscht sieht. Es scheint einen üblichen theoretischen Umgang mit experimentell nicht nachprüfbaren Konstanten darzustellen, wenn Exponenten deren Gang überwiegen. Wir vertrauen uns hier dem Autor an. Festgestellt wurde, dass viele Werte zu diesem Themenbereich unbefriedigend sind, so Festkörperbindungsenergien, Austrittsarbeiten mit Abweichungen von 10-20%~~

~~oder mehr und 50-100% bei der Kontrolle von Fermiwerten aufgrund neuerer Messwerte. Die Tabellen sind auf eV-Werte bezogen. Wie und in welchen Bereichen aber die statistischen Gewichte gelten, steht im Anhang 2 (Eine Abweichung vom Faktor 1,26 zu Travings sehr ähnlicher Energie wird erwähnt). Und damit stets wird der Virialsatz beachtet. Immerhin hätte der Autor den Wert angeben und motivieren können oder sagen, wo er Werte anpasst oder doch normiert? (Auf erste Werte: Lithium mit 1,005? Die Lösung des Wasserstoffproblems dürfte dabei den  $\alpha$ -Wert 1,000 ergeben. Kleinste Fehlerquadrate von  $\alpha$ ?) (Zurzeit sieht der Rezensent die Überprüfung anhand Sommerfelds *Atombau und Spektrallinien*, Bd.II 1944 vor. Sommerfelds Ansatz schien mit der Quantenmechanik hinfällig. Das kann aber nicht sein, da, wie in der Ergänzung, Kapitel 10, abgeleitet, Quantenmechanik und klassische Mechanik analog sind. Vielleicht findet sich noch etwas, und der Rezensent bittet um Mithilfe.) Vorliegende alte umgearbeitete und fremdkommentierte Vorarbeiten (aus den späten 1970ern) zeigen, daß der Autor lange dem Thema, das auf den „Calculations of the Stellar Structure of so-called Degenerate Stars Using a new Pressure Function“ aufbaut, anhing und es ins Buch aufnehmen wollte (mit demselben Faktor!). Dort findet sich das Fallengelassene, so (doch) Bänder bei Halbleitern etc. Eine andere ausführliche Herleitung erwähnt den Bezug zu Entartungsenergien und damit einen Faktor 1,2. Im quantenmechanischen Teil begründet der Autor, warum die Literatur diesen Ansatz nicht fand.~~

Ein Hinweis: Die Werte nach Gl (1) sind um einen Faktor  $\sim 1.2$  ( wir haben mit 1.211 oder 1.215 gute Erfahrungen gemacht.) verschoben. Lithium hat einen  $\alpha$  Faktor von 1.005, dieser ist irrenführend. Wulff nennt Voraussetzungen für die Verwendung der Formel (1), dasselbe, aber deutlicher herausgestellt in der Vorarbeit zu elektrischen Leitfähigkeit, nämlich, dass das Modell als Ein Elektron-Proton System zu verstehen sei. (In der Formel mit  $1 = 1^2 = z$  [“=  $\alpha$ ”] zu Beginn nicht sichtbar.) Nimmt man naiv die Formel eins her, so kommt ein um den Faktor 1.2 zu kleiner Wert heraus, so, dass dem Gebilde nur 0.83 Elektronen zur Verfügung ständen. Dieser Wert wird auf Eins angehoben und bei weiteren Rechnungen, insbesondere zu  $z_{\text{eff}}$  beibehalten. Unter dieser Voraussetzung lässt sich dann das ganze Perisodensystem darstellen. In die DeBroglie Wellenlänge geht der Faktor mit  $z_{\text{eff}}$  ein. Die Geschwindigkeit erhält man aus der kinetischen Energie.

[4] statistisches Gewicht: Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten wird auch statistisches Gewicht der Verteilung ge-

nannt. ([Spektrum Lexikon](#)).

[5] Soviel ich weiß, hat Planck den harmonischen Oszillator in die Wand des schwarzen Körpers eingebaut.

[Zurück](#)

[Gerne auch als Pdf.](#)

03.09.14

Sprache auswählen ▼