

Aus dem Physikalischen Institut der Universität für Technische Wissenschaften  
Budapest

## Über statistische Näherungen für Vielelektronenprobleme

Von

P. GOMBÁS

Mit 2 Figuren im Text

(Eingegangen am 2. November 1962)

Zunächst wird gezeigt, daß man die Bohr-Sommerfeldsche Quantenbedingung für den radialen Impuls ausgehend von der statistischen Theorie des Atoms sehr anschaulich begründen kann: Diese Quantenbedingung erweist sich im Falle von Atomen als eine naturgemäße Normierungsbedingung. Im Anschluß hieran wird für das in einer früheren Arbeit entwickelte Zusatzpotential, welches im Falle von Elektronen dem Paulischen Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden Quantenzustände Rechnung trägt, eine höhere Näherung hergeleitet.

### § 1. Einleitung und Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst gezeigt werden, daß auf Grund statistischer Betrachtungen, insbesondere ohne Zuhilfenahme der Wentzel-Kramers-Brillouinschen Methode, die Bohrsche Quantenbedingung für den radialen Impuls eines Elektrons im Atom als eine naturgemäße Normierungsbedingung der Dichteverteilung von bestimmten Elektronengruppen des Atoms auf eine sehr anschauliche Weise interpretiert werden kann. Weiterhin wird im Anschluß hieran eine höhere Näherung für das Abstoßungspotential hergeleitet, das in vorangehenden Arbeiten<sup>1</sup> im Falle von Elektronen als Ersatz des aus dem Pauli-Prinzip folgenden Besetzungsverbot der vollbesetzten Elektronenzustände eines Atoms entwickelt wurde.

Die Grundlage der folgenden Betrachtungen bildet eine verfeinerte statistische Behandlungsweise der Elektronen eines schweren Atoms, bei welcher die Elektronen nach der Nebenquantenzahl  $l$  gruppiert werden<sup>2</sup>. Für den ersten Teil der folgenden Resultate (§2) ist es wesentlich, daß

---

<sup>1</sup> GOMBÁS, P.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **1**, 285 (1952). Man vgl. auch GOMBÁS, P.: Handbuch der Physik, Bd. 36/2, S. 168 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

<sup>2</sup> GOMBÁS, P.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **1**, 285, 295 (1952). Man vgl. auch GOMBÁS, P.: Handbuch der Physik, Bd. 36/2, S. 148 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

diese Gruppierung der Elektronen vollkommen unabhängig von der Wentzel-Kramers-Brillouinschen Methode auf rein statistischem Wege durchgeführt werden kann. Eben deswegen wollen wir den Gedankengang, der dieser Gruppierung zugrunde liegt, sowie einige Resultate dieser Gruppierung kurz zusammenfassen.

Wir ziehen die Elektronen in einem Raumelement  $dv$  in Betracht, das sich an dem durch den Ortsvektor  $r$  definierten Ort befindet, wobei wir als Ursprung des Koordinatensystems den Atomkern wählen. Diese statistisch zu behandelnden Elektronen (genauer die Bildpunkte dieser Elektronen) besetzen bekanntlich im Phasenraum Zellen vom Volumen  $\hbar^3/2$ , wo  $\hbar$  die Plancksche Konstante bezeichnet.

Zu der für unsere Zwecke entsprechenden Einteilung des Impulsraumes gelangt man, wenn man von dem grundlegenden Zusammenhang ausgeht, der den Betrag  $M$  des Drehimpulses eines Elektrons quantisiert. Dieser lautet

$$M = r p_k = k \frac{\hbar}{2\pi}, \quad (1)$$

wo  $r = |\mathbf{r}|$  die Entfernung vom Kern,  $p_k$  die azimutale Impulskomponente des Elektrons und  $k$  die azimutale Quantenzahl bedeutet, für die man gemäß dem Kompromiß zwischen der halbklassischen statistischen Betrachtungsweise und der Wellenmechanik den halbzahligen Wert  $l + \frac{1}{2}$  zu setzen pflegt. Wir wollen jedoch den Wert von  $k$  einstweilen noch nicht endgültig festlegen und auf dessen endgültige Bestimmung später noch zurückkommen.

Aus der obenstehenden Beziehung folgt für die azimutale Impulskomponente der Ausdruck

$$p_k = k \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{r}. \quad (2)$$

Auf Grund dessen hat FERMI den Impulsraum mit Hilfe von koaxialen Kreiszyylinderflächen, deren gemeinsame Achse mit dem Ortsvektor  $r$  zusammenfällt, in Zylinderschalen eingeteilt, die die Elektronen (genauer Bildpunkte der Elektronen) mit gleicher Nebenquantenzahl  $l$  enthalten; man vgl. hierzu Fig. 1. Mit Rücksicht auf den Ausdruck für  $p_k$  liegt es an der Hand, für die Radien der Zylinderquerschnitte

$$\left. \begin{aligned} p_l &= l \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{r} \\ (l &= 0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

zu setzen. Es enthalten so beginnend von innen die aufeinanderfolgenden Zylinderschalen die Bildpunkte der  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -, ... Elektronen.

Die im Raumelement  $dv$  befindlichen Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  besetzen die energetisch tiefsten Impulsraumzellen der  $l$ -ten Zylinderschale, sie füllen also diese bis zu einem maximalen radialen Impuls  $p_{r\mu}$  bzw.  $-\dot{p}_{r\mu}$  voll auf.

Wenn wir das vollbesetzte Impulsraumvolumen der  $l$ -ten Zylinderschale mit  $\omega_l$  und die Anzahl der Elektronen im Volumenelement  $dv$  mit  $dN_l$  bezeichnen, so hat man

$$\omega_l dv = \frac{h^3}{2} dN_l. \quad (4)$$

Wenn wir weiterhin die Dichte der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  durch  $\varrho_l$  bezeichnen, d. h.  $\varrho_l = \frac{dN_l}{dv}$  setzen, so folgt

$$\omega_l = \frac{h^3}{2} \varrho_l. \quad (5)$$

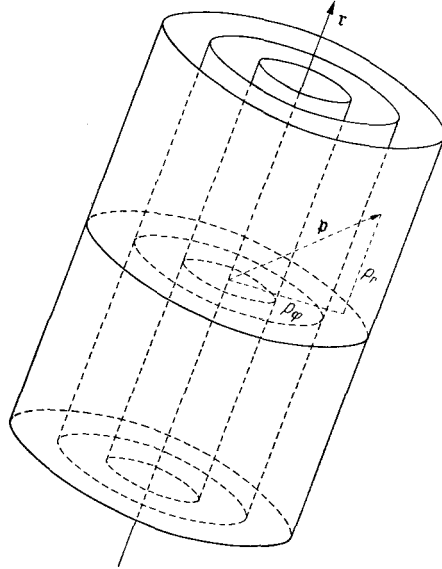


Fig. 1. Zur Aufteilung des Impulsraumes

$\omega_l$  ist das Volumen der  $l$ -ten Zylinderschale von der Höhe  $2p_{r\mu}$ , dem inneren Radius  $p_l$  und dem äußeren Radius  $p_{l+1}$ . Man hat also

$$\omega_l = (p_{l+1}^2 - p_l^2) \pi 2p_{r\mu}. \quad (6)$$

Mit Rücksicht auf (5) folgt hieraus sofort

$$p_{r\mu} = \frac{h}{4(2l+1)} D_l, \quad (7)$$

wo  $D_l = 4\pi r^2 \varrho_l$  ist, also  $D_l$  die radiale Dichte der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  bedeutet.

## § 2. Erste Näherung: Wentzel-Kramers-Brillouinsches Verfahren

Wir wollen nun das Resultat (7) zur Bestimmung der Energie und der Verteilungsfunktion eines Valenzelektrons im Grundzustand in einem schweren Atom heranziehen, und zwar legen wir ein Alkaliatom zugrunde und haben es dann nur mit einem Valenzelektron zu tun. Dieses Elektron ist das Elektron im höchsten besetzten Energiezustand des Atoms. Der klassische Energieausdruck lautet folgendermaßen

$$\frac{p_\mu^2}{2m} - Ve = E_\mu, \quad (8)$$

wo  $\phi_\mu$  den Betrag des Elektronenimpulses,  $V$  das elektrostatische Potential und  $E_\mu$  die Energie des Elektrons bezeichnet;  $m$  ist die Masse des Elektrons und  $e$  die positive Elementarladung.

Wir nehmen an, daß der Grundzustand, in dem sich das Valenzelektron befindet, ein Zustand mit der Nebenquantenzahl  $l$  ist; es läßt sich dann in (8) von der kinetischen Energie der azimutale Anteil abspalten, und man erhält

$$\frac{\phi_{r\mu}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{k^2}{r^2} - Ve = E_\mu, \quad (9)$$

wo  $\phi_{r\mu}$  den radialen Impuls des Elektrons im höchsten Energiezustand des Atoms bezeichnet. Im azimutalen Anteil setzen wir im Zähler statt dem exakten Wert  $l(l+1)$  den Ausdruck  $k^2 = l(l+1) + \alpha$ , das uns die Möglichkeit gibt, durch eine entsprechende Wahl von  $\alpha$  den folgenden beiden Fällen Rechnung zu tragen.

1. Für  $\alpha = \frac{1}{4}$ , d. h. für  $k^2 = (l + \frac{1}{2})^2$  ergibt sich der bei einer halbklassischen Betrachtungsweise übliche Kompromiß zwischen der älteren und neuen Quantentheorie, das dem algebraischen Mittelwert von  $l$  und  $l+1$  bzw. dem Mittelwert der entsprechenden Impulskomponenten entspricht.

2. Für  $\alpha = \frac{1}{2}$ , d. h. für  $k^2 = \frac{1}{2} [(l+1)^2 + l^2]$  ergibt sich der statistische Mittelwert des azimutalen kinetischen Energieanteils, also des Quadrates der azimutalen Impulskomponente<sup>3</sup>, d. h. der Mittelwert von  $l^2$  und  $(l+1)^2$ .

Der Wert  $k^2 = l(l+1)$ , d. h.  $\alpha = 0$ , der einer exakten quantenmechanischen Behandlungsweise entspricht, kommt hier nicht in Frage, da wir im folgenden eine halbklassische Auffassung zugrunde legen.

Für  $\phi_{r\mu}$  bieten sich zwei Ausdrücke, entweder der, den man aus (9) erhält

$$\phi_{r\mu} = \left[ 2m \left( E_\mu + Ve - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{k^2}{r^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

oder aber der statistisch hergeleitete Ausdruck (7). Wir wollen nun den letzteren zugrunde legen und nochmals betonen, daß  $D_l$  die radiale Dichte der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  im Atom bezeichnet. Dieser Zusammenhang führt unmittelbar zur Bohr-Sommerfeldschen Quantenbedingung. Wenn man beide Seiten mit 2 multipliziert und über den klassischen Bahnbereich von  $r$  ( $r_1 \leq r \leq r_2$ ) integriert, so folgt

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \phi_{r\mu} dr = \frac{\hbar}{2(2l+1)} \int_{r_1}^{r_2} D_l dr. \quad (11)$$

<sup>3</sup> Man vgl. hierzu GOMBÁS, P.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 1, 285 (1952), sowie GOMBÁS, P.: Handbuch der Physik, Bd. 36/2, S. 150. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

Das Integral  $\int_{r_1}^{r_2} D_l dr$  gibt die Anzahl  $N_l$  der Elektronen des Atoms, die sich in Quantenzuständen mit der Nebenquantenzahl  $l$  befinden. Diese Anzahl wollen wir nun mit den Quantenzahlen ausdrücken. Wir bezeichnen die radiale Quantenzahl des energetisch höchsten Zustandes mit der Nebenquantenzahl  $l$  mit  $n_{r\mu}$ . Alle energetisch tiefer liegenden Zustände, d.h. alle Zustände mit der radialen Quantenzahl  $0, 1, \dots, n_{r\mu} - 1$ , sind voraussetzungsgemäß voll besetzt. Da jeder dieser Zustände  $2(2l+1)$ -fach entartet ist, bedeutet das, daß sich in diesen vollbesetzten Zuständen insgesamt  $2(2l+1)n_{r\mu}$  Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  befinden. Der energetisch höchste Quantenzustand mit der Nebenquantenzahl  $l$  ist im allgemeinen nicht voll besetzt: in diesem kann sich die Anzahl der Elektronen zwischen 1 und  $2(2l+1)$  bewegen. Die Gesamtzahl der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  im Atom liegt also zwischen der unteren Grenze  $2(2l+1)n_{r\mu} + 1$  und der oberen Grenze  $2(2l+1)n_{r\mu} + 2(2l+1) = 2(2l+1)(n_{r\mu} + 1)$ ; wobei bemerkt sei, daß bei einer statistischen Betrachtungsweise, bei der man die Elektronen als pulverisiert, d.h. als kontinuierlich verteilt betrachtet, als untere Grenze eher  $2(2l+1)n_{r\mu}$  zu setzen ist. Bei einer statistischen Betrachtungsweise des in Frage stehenden Atoms erhält man für die Anzahl der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  weder den unteren noch den oberen Grenzwert, sondern naturgemäß den Mittelwert  $2(2l+1)(n_{r\mu} + \frac{1}{2})$ . Aus (11) folgt also

$$2 \int_{r_1}^{r_2} \hat{p}_{r\mu} dr = \oint \hat{p}_{r\mu} dr = (n_{r\mu} + \frac{1}{2}) h, \quad (12)$$

was mit der Bohr-Sommerfeldschen Quantenbedingung identisch ist. Diese Quantenbedingung ergibt sich hier also als eine naturgemäße Normierungsbedingung der Elektronendichte  $\frac{2}{h} 2(2l+1) p_{r\mu}$ , deren Integral in dem zur Verfügung stehenden Raum, d.h. im klassischen Bahnbereich mit der Anzahl der Elektronen identisch sein muß. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich bei dieser halbklassischen statistischen Betrachtungsweise die halbzahlige Quantelung, d.h. daß auf der rechten Seite in (12)  $n_{r\mu} + \frac{1}{2}$  statt  $n_{r\mu}$  steht, auf natürliche Weise ergibt im besten Einklang mit der halbzahligen Quantelungsvorschrift der Wentzel-Kramers-Brillouinschen Methode.

Was die Bestimmung des Energieeigenwertes anbelangt, gelangt man also zur Wentzel-Kramers-Brillouinschen Methode. Die Bestimmung des Eigenwertes  $E_\mu$  erfolgt nun in der üblichen Weise, indem man in (12) für  $\hat{p}_{r\mu}$  den Ausdruck (10) setzt und  $E_\mu$  so bestimmt, daß (12) befriedigt sei.

Wir können in dieser Näherung auch einige Feststellungen bezüglich der Verteilung des in Frage stehenden Valenzelektrons machen. Mit

Rücksicht auf (7) und (10) folgt

$$D_l = \frac{2(2l+1)}{\pi} \frac{1}{\gamma} \left( E_\mu + Ve - \gamma^2 \frac{\hbar^2}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (13)$$

wo wir zur Abkürzung

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} = \frac{1}{2} e^2 a_0 = \gamma^2 \quad (14)$$

setzen und  $a_0$  den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Da sich  $D_l$  in erster Näherung aus der radialen Dichteverteilung  $D_{l0}$  der Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  und aus der radialen Verteilungsfunktion  $P_l$  des Valenzelektrons zusammensetzt, also

$$D_l = D_{l0} + P_l \quad (15)$$

ist, folgt für  $P_l$  der Ausdruck

$$P_l = \frac{2(2l+1)}{\pi} \frac{1}{\gamma} \left( E_\mu + Ve - \gamma^2 \frac{\hbar^2}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} - D_{l0}, \quad (16)$$

der nur für positive Werte und den Wert Null Gültigkeit hat und für negative Werte identisch gleich Null zu setzen ist.



Fig. 2.  $P_l$  als Funktion von  $r$  für das Valenzelektron im 4s-Zustand des K-Atoms

Wir haben mit diesem Ausdruck mehrere Berechnungen durchgeführt, auf die wir an einer anderen Stelle demnächst zurückkommen. Hier seien nur kurz die Resultate für das Elektron des K-Atoms erwähnt, die alle wesentlichen Züge enthalten. Wenn man für  $V$  und  $D_{l0}$  die Hartree-Fock'schen Verteilungen<sup>4</sup> des  $K^+$ -Ions einsetzt, so folgt mit  $\alpha = \frac{1}{2}$  für  $P_l$  der in Fig. 2 dargestellte Verlauf. Die drei im Inneren des Rumpfes liegenden Maxima entsprechen den drei Maxima der exakten wellenmechanischen Verteilung und liegen an den Stellen, wo  $D_{l0}$  Minima aufweist. Es ist überraschend, daß man mit diesen einfachen Überlegungen über diese inneren Maxima, wenn auch nur durchaus qualitativ, aber immerhin einen Aufschluß bekommt.

All dies läßt sich auf ein Elektron in einem beliebigen Zustand eines Atoms übertragen, sofern die zur selben Nebenquantenzahlgehörenden

<sup>4</sup> HARTREE, D.R.: Proc. Roy. Soc. Lond. A **143**, 506 (1934).

energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände des Atoms voll besetzt sind. Es ist dann  $D_{l_0}$  die radiale Dichte derjenigen Elektronen, die sich eben in diesen zur selben Nebenquantenzahl gehörenden energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Zuständen befinden.

### § 3. Zweite Näherung: Ersetzung des Paulischen Besetzungsverbot durch ein Zusatzpotential

Eine höhere Näherung zur Bestimmung des Eigenwertes  $E_\mu$  und der Dichteverteilung des Valenzelektrons läßt sich folgendermaßen herleiten. Wir zerlegen den radialen Impuls  $p_{r\mu}$  des Valenzelektrons in zwei Teile, in den Anteil  $p_{r_0}$ , der aus dem Paulischen Besetzungsverbot der vollbesetzten Rumpfelektronenzustände resultiert, d. h. das Valenzelektron (genauer den Bildpunkt des Valenzelektrons) bis zum unteren (inneren) Rand der energetisch tiefsten freien Impulsraumzelle hebt, und in den Anteil  $p_{r\epsilon}$ , der der endlichen Breite dieser freien Impulsraumzelle Rechnung trägt; es ist also dann

$$p_{r\mu} = p_{r_0} + p_{r\epsilon}. \quad (17)$$

Wenn man beide Seiten dieser Gleichung auf die zweite Potenz hebt und in dem in  $p_{r\epsilon}$  linearen Glied  $p_{r\epsilon}$  durch  $p_{r\mu} - p_{r_0}$  ersetzt, so folgt

$$p_{r\epsilon}^2 = p_{r\mu}^2 - p_{r_0}^2 - 2p_{r_0}(p_{r\mu} - p_{r_0}). \quad (18)$$

Für  $p_{r\mu}$  und  $p_{r_0}$  haben wir nun die Ausdrücke

$$p_{r\mu} = \left[ 2m \left( E_\mu + Ve - \gamma^2 \frac{\hbar^2}{r^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

$$p_{r\mu} = \frac{\hbar}{4(2l+1)} D_l = \frac{\hbar}{4(2l+1)} (D_{l_0} + P_l), \quad (20)$$

$$p_{r_0} = \frac{\hbar}{4(2l+1)} D_{l_0}. \quad (21)$$

Wenn man im ersten Glied auf der rechten Seite in (18) für  $p_{r\mu}$  den Ausdruck (19), im letzten den Ausdruck (20) und für  $p_{r_0}$  den Ausdruck (21) setzt, so folgt nach Division durch  $2m$

$$\frac{p_{r\epsilon}^2}{2m} = E_\mu + Ve - \gamma^2 \frac{\hbar^2}{r^2} - \frac{\pi^2}{4(2l+1)^2} \gamma^2 D_{l_0}^2 - 2 \frac{\pi^2}{4(2l+1)^2} \gamma^2 D_{l_0} P_l. \quad (22)$$

Diese Gleichung können wir auch folgendermaßen schreiben

$$\frac{p_{r\epsilon}^2}{2m} + \gamma^2 \frac{l(l+1)}{r^2} - (V + G_l') e = E_\mu, \quad (23)$$

wo auf der linken Seite das erste Glied die aus der endlichen Impulsbreite einer Impulsraumzelle resultierende radiale kinetische Energie (kurz radiale kinetische Selbstenergie), das zweite Glied die exakte

wellenmechanische azimutale kinetische Energie des Valenzelektrons bedeutet und das dritte Glied eine modifizierte potentielle Energie des Valenzelektrons im Potential

$$\Phi = V + G'_l \quad (24)$$

darstellt. Dieses modifizierte Potential setzt sich additiv aus dem elektrostatischen Potential  $V$  und aus dem Potential

$$G'_l = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 (D_{l0}^2 + 2D_{l0}P_l) - \frac{\alpha}{2} e a_0 \frac{1}{r^2} \quad (25)$$

zusammen. Dieses Zusatzpotential ist eine Folge des Paulischen Besetzungsverbotens der von den Rumpfelektronen vollbesetzten energetisch tiefer liegenden Quantenzustände, und man kann dieses Besetzungsverbot durch das nichtklassische Abstoßungspotential  $G'_l$  ersetzen. Wenn man also bei der Berechnung der Zustände des Valenzelektrons das modifizierte Potential  $\Phi$  zugrunde legt, so wird man von jedem Besetzungsverbot in bezug auf die Rumpfelektronenzustände, d. h. von den Orthogonalitätsforderungen der Eigenfunktion des Valenzelektrons auf die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen frei. Für  $G'_l$  gilt genau dasselbe wie für das in einer früheren Arbeit<sup>5</sup> hergeleitete Zusatzpotential

$$G_l = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_{l0}^2 - \frac{\alpha}{2} e a_0 \frac{1}{r^2}. \quad (26)$$

Das hier hergeleitete Zusatzpotential  $G'_l$  stellt eine höhere Näherung von  $G_l$  dar und unterscheidet sich von diesem darin, daß neben  $D_{l0}^2$  noch das im Verhältnis zu  $D_{l0}^2$  kleine Korrektionsglied  $2D_{l0}P_l$  steht. Wenn man das Zusatzpotential nach der kleinen Größe  $P_l$  entwickelt, so stellt  $G_l$  das erste und  $G'_l$  das erste und zweite Glied der Entwicklung dar, es ist also

$$G'_l = G_l + \frac{\partial G_l}{\partial D_{l0}} P_l, \quad (27)$$

wie dies aus einem Vergleich von (25) und (26) unmittelbar zu sehen ist. Die höheren Glieder der Entwicklung verschwinden.

Die weiter oben erwähnte höhere Näherung unseres Verfahrens zur Bestimmung des Eigenwertes und der Dichteverteilung des Valenzelektrons besteht nun darin, daß wir vom Energieausdruck (23) zur entsprechenden Schrödinger-Gleichung übergehen, indem wir für  $\hat{p}_{r_e}$  den entsprechenden Differentialoperator einführen und die linke Seite als einen erweiterten Hamilton-Operator betrachten. Man erhält so

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r^2} \left[ E_\mu + \Phi e^{-\gamma^2 \frac{l(l+1)}{r^2}} \right] f = 0, \quad (28)$$

wobei  $f$  das  $r$ -fache der radialen Eigenfunktion bezeichnet, d. h.  $f = rR$  ist.

<sup>5</sup> GOMBÁS, P.: Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **1**, 285 (1952). Man vgl. auch GOMBÁS, P.: Handbuch der Physik, Bd. 36/2, S. 168ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.



Da man bei Zugrundelegung des modifizierten Potentials  $\Phi$  von den Orthogonalitätsforderungen der Eigenfunktion des Valenzelektrons auf die Eigenfunktionen der Rumpfelektronen frei wird, kann man so verfahren, als ob sich das Valenzelektron im modifizierten Potential  $\Phi$  im energetisch absolut tiefsten Quantenzustand befände, was bei der Bestimmung des Eigenwertes und der Dichteverteilung zu sehr großen Vereinfachungen führt. Die Dichteverteilung des Valenzelektrons wird natürlich nur in den für chemische Probleme wichtigen äußeren Gebieten des Atoms richtig dargestellt, im Inneren des Atoms — wo die Näherungseigenfunktion wegen dem Fehlen der Nullstellen von der exakten wesentlich verschieden ist — kann natürlich nur davon die Rede sein, daß unser Näherungsverfahren die mittlere Dichteverteilung approximiert.

Auf einige Anwendungen der hier hergeleiteten genaueren Form des Zusatzpotentials möchten wir an einer anderen Stelle demnächst zurückkommen. Hier sei nur bezüglich der Wahl des Wertes von  $\alpha$  folgendes erwähnt. Aus den Termberechnungen von Atomen zeigt sich, daß für kleine Ordnungszahlen der Wert  $\alpha = \frac{1}{4}$  und für höhere der Wert  $\alpha = \frac{1}{2}$  günstiger ist. Allerdings ist dieser Unterschied im Wert von  $\alpha$  nur für  $s$ -Zustände ( $l=0$ ) wesentlich, für  $l \geq 1$  verliert dieser Unterschied um so mehr an Bedeutung, je größer  $l$  ist.

Das in diesem Paragraph hergeleitete Zusatzpotential läßt sich ebenfalls auf ein Elektron in einem beliebigen Zustand eines Atoms anwenden, sofern die zur gleichen Nebenquantenzahl gehörenden energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände voll besetzt sind. Es ist dann  $D_{l0}$  die radiale Dichte derjenigen Elektronen, die sich eben in diesen zur selben Nebenquantenzahl gehörenden energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Zuständen befinden.