

# ÜBER EINE KINETISCHE ENERGIEKORREKTION DES STATISTISCHEN ATOMMODELLS

Von

P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen 24. IV. 1953)

Eine an der statistisch berechneten kinetischen Energie des Atoms angebrachte Korrektur ermöglicht den Einbau des Weizsäckerschen Inhomogenitätsanteils der kinetischen Energie in die statistische Theorie des Atoms und eine Erweiterung des statistischen Atommodells. Das zur Bestimmung der Elektronen-, bzw. Potentialverteilung im erweiterten Modell dienende Variationsprinzip und eine mit diesem äquivalente Integrodifferentialgleichung wird hergeleitet. Die Energie des Atoms wird aus dem Variationsprinzip mit dem Ritzschen Verfahren in erster Näherung berechnet. Durch einige, hauptsächlich für kleine Elektronenzahlen wichtige Korrekturen lassen sich die Berechnungen auch auf die leichtesten Atome ausdehnen. Die Energie der Atome ist von den leichtesten Atomen an bis zu den schwersten in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den empirischen, halbempirischen Slaterschen und wellenmechanischen Energiewerten; die maximale Abweichung ist kleiner als 3%, während sich bei den bisherigen statistischen Modellen Abweichungen bis zu 50% ergeben. Für die Elektronendichte erhält man folgende Resultate. Erstens wird die Dichte am Ort des Kernes, im Gegensatz zu den bisherigen statistischen Modellen, nicht unendlich und zweitens zeigt die Dichte in grosser Entfernung vom Kern mit wachsender Entfernung einen exponentiellen Abfall. Beide Resultate stehen in bester Übereinstimmung mit den wellenmechanischen Ergebnissen und bedeuten eine wesentliche Verbesserung des statistischen Dichteverlaufes in unmittelbarer Kernnähe und in grosser Entfernung vom Kern.

## § 1. Einleitung und Zusammenfassung

Bekanntlich führt die Weizsäckersche Inhomogenitätskorrektur der kinetischen Energie des statistischen Atoms zu einer sehr konsequenten Weiterentwicklung der statistischen Theorie des Atoms.<sup>1</sup> Mit dieser Korrektur ergibt sich für die Elektronendichte ein Verlauf, der in unmittelbarer Umgebung des Kernes, sowie in grosser Entfernung vom Kern den wellenmechanischen bedeutend besser approximiert als die ohne der Weizsäckerschen Korrektur berechneten Dichtefunktionen. Hinsichtlich der Energie des statistischen Atoms erfüllte jedoch diese Korrektur nicht die Erwartung, denn die mit dieser Korrektur berechnete Energie der Atome erweist sich als bedeutend zu hoch; so erhält man z. B. für das  $\text{Rb}^+$ -Ion nach Sokolov<sup>2</sup> eine um 20% zu hohe Energie. Die in der ursprünglichen, nicht korrigierten Thomas-Fermischen Theorie zu tiefe Energie der Atome wird also durch die Weizsäckersche Korrektur überkompensiert. Dies ist auch der Grund dafür, dass diese meiner Ansicht nach sehr wesentliche Korrektur in der statistischen Theorie der Elektronenhülle des Atoms nicht den Platz einnehmen konnte, der ihr ihrer Wichtigkeit nach zukommen sollte.

In einer vorangehenden Arbeit des Verfassers<sup>3</sup> wurde die statistische Berechnungsweise der kinetischen Energie eines Elektronengases ausführlich diskutiert und gezeigt, dass man einen Fehler begeht, wenn man zur Fermischen kinetischen Energie des Elektronengases den Weizsäckerschen Inhomogenitätsanteil einfach hinzuaddiert. Als Resultat der dort durchgeführten Betrachtungen ergab sich, dass man diesen Fehler korrigieren kann, wenn man die kinetische Selbstenergie der freien Elektronen, d. h. die aus der endlichen Impulsbreite der freien Elektronen resultierende Energie in Abzug bringt.

Diese mehr qualitativen Feststellungen von I wollen wir in der vorliegenden Arbeit quantitativ formulieren. Es zeigt sich, dass man die kinetische Selbstenergie der Elektronen durch eine einfache Formel darstellen und somit den besagten Fehler einfach korrigieren kann. Man gelangt so zu einem erweiterten statistischen Atommodell, für das einerseits der Verlauf der Elektronendichte die eingangs erwähnten Vorzüge aufweist und das andererseits für die Energie der Atome sehr befriedigende Werte liefert. Die Elektronendichte bleibt im erweiterten Modell am Ort des Kernes endlich und fällt in grosser Entfernung vom Kern mit wachsender Entfernung exponentiell ab. Dies ist in bester Übereinstimmung mit dem wellenmechanischen Dichteverlauf und bedeutet in unmittelbarer Kernnähe und in grosser Entfernung vom Kern eine wesentliche Verbesserung der bisherigen statistischen Dichteverläufe, die am Ort des Kernes singular werden und in grosser Entfernung vom Kern zu langsam verschwinden, oder aber am Rand des Atoms unstetig von einem endlichen Wert auf Null abfallen. Für die auf Grund des erweiterten Modells berechnete Energie der Atome ergeben sich Werte, die mit den empirischen oder auf wellenmechanischem Wege berechneten Energiewerten, oder, sofern solche nicht vorliegen, mit den halbempirischen Slaterschen Energiewerten<sup>4</sup> sehr gut übereinstimmen. Durch Anbringung einiger, hauptsächlich für kleinere Elektronenzahlen wichtiger Korrekturen kann man erreichen, dass die mit dem erweiterten statistischen Modell berechnete Atomenergie die Energie der Atome von den leichtesten Atomen bis zu den schwersten mit einem durchweg kleineren Fehler als 3% darstellt. Wenn man in Betracht zieht, dass die auf Grund der bisherigen Modelle berechneten Atomenergien Fehler bis zu 50% aufweisen, so kann man dies als einen wesentlichen Erfolg des erweiterten Modells ansehen.

Die Einteilung der vorliegenden Arbeit ist die folgende. Nach dieser Einleitung und kurzen Zusammenfassung wird im § 2 der korrigierte Ausdruck für die kinetische Energie hergeleitet und im § 3 das erweiterte statistische Atommodell entwickelt. Im § 4 besprechen wir einige in erster Linie für kleine Elektronenzahlen wichtige Korrekturen des Modells. Im § 5 berechnen wir die Energie des Atoms mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens und geben eine ausführliche Diskussion der Resultate.

§ 2. Herleitung der kinetischen Energiekorrektion

Wir ziehen ein Fermi-Gas mit einer kugelsymmetrischen Teilchendichte  $\varrho$  in Betracht, das einstweilen sowohl die Elektronendichte des statistischen Atoms als die Nucleonendichte des statistischen Atomkerns darstellen kann. Voraussetzungsgemäss ist also  $\varrho$  eine Funktion der einzigen unabhängigen Variablen  $r$ , die die Entfernung vom Zentrum (Atomkern, bzw. Kernmittelpunkt) bedeutet.

Die Dichte der Fermischen kinetischen Energie  $U_F$  und des Weizsäcker'schen Energieanteils  $U_w$  kann man bekanntlich mit der Teilchendichte  $\varrho$  folgendermassen darstellen

$$U_F = \kappa_F \varrho^{5/3} \quad \text{und} \quad U_w = \kappa_w \frac{(\text{grad } \varrho)^2}{\varrho}, \tag{1}$$

mit

$$\kappa_F = \frac{3}{40} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} \quad \text{und} \quad \kappa_w = \frac{h^2}{32\pi^2 m}, \tag{2}$$

wo  $h$  die Planksche Konstante und  $m$  die Masse des Teilchens bezeichnet. Wegen der Kugelsymmetrie der Verteilung  $\varrho$  ist unter  $\text{grad } \varrho$  die radiale Komponente des Gradienten von  $\varrho$  zu verstehen.

Als gesamte kinetische Energiedichte hat man bisher den Ausdruck

$$U = U_F + U_w \tag{3}$$

betrachtet. Wie in I ausführlich gezeigt wurde, ist jedoch dieser Ausdruck unrichtig, da er den radialen Anteil der aus der endlichen Impulsbreite der freien Teilchen resultierenden kinetischen Energie — die wir in I kurz kinetische Selbstenergie der freien Teilchen nannten — doppelt enthält.<sup>5</sup> Zur Herleitung des richtigen Ausdruckes hat man also den radialen Anteil der kinetischen Selbstenergie der freien Teilchen von  $U$  in Abzug zu bringen. Unsere Aufgabe besteht also zunächst in der Berechnung dieser kinetischen Selbstenergie.

Hierzu sei zunächst erwähnt, dass man — wie in I ausführlich besprochen wurde — den Impuls  $p$  eines Teilchens in zwei Anteile zerlegen kann. Der eine Anteil ist ein Mindestimpuls, der daraus resultiert, dass das in Betracht gezogene Teilchen (genauer der Bildpunkt des in Betracht gezogenen Teilchens) die energetisch tiefer liegenden, vollbesetzten Impulsraumzellen zufolge des Pauli-Prinzips, d. h. zufolge der Orthogonalitätsbedingungen der Eigenfunktionen nicht besetzen kann, das Teilchen also über einen Mindestimpuls verfügen muss, der es aus dem Inneren der vollbestzten Impulskugel bis an den Rand dieser

Kugel hebt. Der andere Impulsanteil representiert die endliche Impulsbreite des Teilchens, die eine unmittelbare Folge der endlichen Ausdehnung der Impulsraumzellen ist.

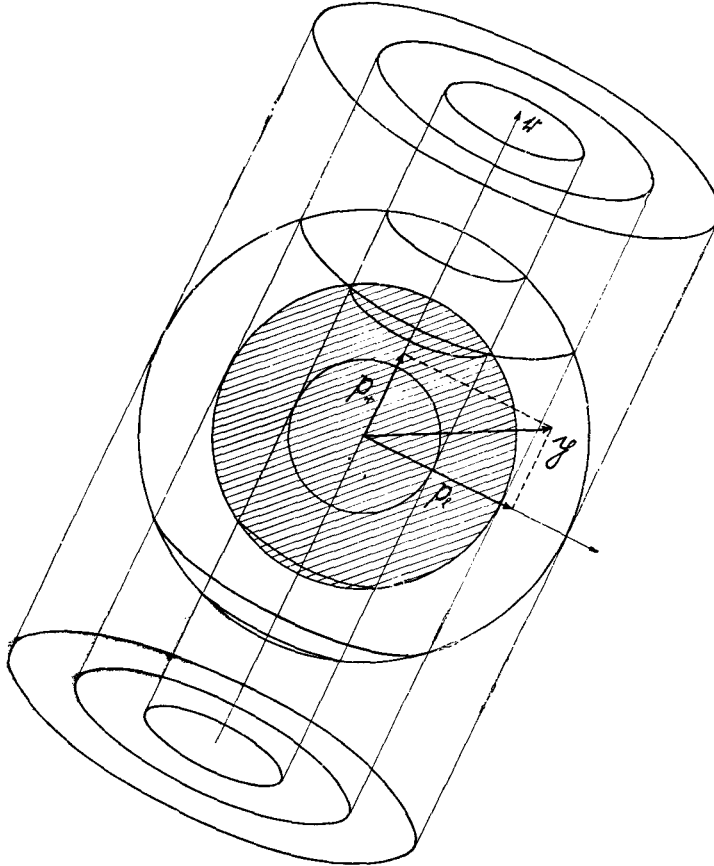


Fig. 1. Zerlegung des Elektronenimpulses  $\mathfrak{p}$  in die Komponenten  $p_r$  und  $p_l$  und Aufteilung der Impulskugel in Kugelschalen. Die schraffierten Raumteile sollen die vollbesetzten Teile des Impulsraumes veranschaulichen

Zur Berechnung dieser Impulsanteile zerlegen wir zunächst den Impuls  $\mathfrak{p}$  eines Teilchens in eine radiale und azimutale Komponente, die wir mit  $p_r$  bzw.  $p_l$  bezeichnen; man vgl. hierzu Fig. 1. Aus der Forderung, dass der Drehimpulsbetrag des Teilchens,  $rp_l$  gleich  $(l + \frac{1}{2}) h/(2\pi)$  sei,<sup>6</sup> ergibt sich für  $p_l$

$$p_l = \left( l + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \frac{1}{r}, \quad (4)$$

wo  $l$  die Nebenquantenzahl bezeichnet.

Dieser Zusammenhang ermöglicht eine Einteilung der Impulskugel in Zylinderschalen mit Zylinderflächen, deren gemeinsame Achse mit dem Orts-

vektor  $r$  gleichgerichtet ist und deren Querschnitte Kreise mit den Radien

$$p_n = n \frac{h}{2\pi} \frac{1}{r} \tag{5}$$

$$(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

sind. Mit Hilfe dieser Einteilung konnte *Fermi*<sup>7</sup> die Anzahl der *s*-, *p*-, *d*-,... Elektronen im Atom in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen.

Auf Grund dieses Ergebnisses liegt es nahe, die Impulskugel mit Hilfe von Kugelflächen mit den Radien (5) in Kugelschalen zu unterteilen. Wir setzen also für den maximalen Impulsbetrag in den einzelnen Kugelschalen

$$p = p_n = n p_0 \tag{6}$$

$$(n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

mit  $p_0 = h/(2\pi r)$ ; man vgl. hierzu Fig. 1. Da sich die Energie des Teilchens zu  $p^2 = n^2 p_0^2$  als proportional ergibt, ist die Quantenzahl  $n$  für die Energie massgebend, weist also in dieser Hinsicht eine gewisse Analogie zur Hauptquantenzahl auf. Eine weitere Analogie zur Hauptquantenzahl besteht darin, dass die erste, d. h. energetisch tiefste Kugelschale (deren innere Berandungsfläche auf den Kugelmittelpunkt zusammengezogen ist) die einquantigen *s*-Teilchen, die zweite Kugelschale die zweiquantigen *s*- und *p*-Teilchen, die dritte Kugelschale die dreiquantigen *s*-, *p*- und *d*-Teilchen usw. besetzen, ganz analog zur Elektronenstruktur der Atome, wo dem Volumen der Kugelschalen die zu einer Hauptquantenzahl gehörenden Zustände entsprechen. Weiterhin ist für grosse  $p$  die Anzahl der Teilchen mit der Quantenzahl  $n$  zu  $4\pi p^2 dp = 4\pi n^2 p_0^3$ , d. h. zu  $n^2$  proportional, ganz ähnlich zur Anzahl der Elektronen im Atom die in Zustände mit der Hauptquantenzahl  $n$  gebunden sind.

Auf Grund dieser Schaleneinteilung der Impulskugel kann man den weiter oben definierten, aus dem Pauli-Prinzip resultierenden Mindestimpuls der Teilchen und mit diesem die kinetische Selbstenergie der Teilchen einfach berechnen. Die Teilchen besetzen beginnend von der innersten, energetisch tiefsten Kugelschale die nacheinander folgenden energetisch höheren Kugelschalen sukzessive. Wenn die energetisch tiefsten  $n$  Kugelschalen voll besetzt sind, so werden beim Einbau weiterer Teilchen diese die  $(n + 1)$ -te Kugelschale besetzen. Hierzu müssen die Teilchen zufolge des Pauli-Prinzips bis an den Rand der vollbesetzten Impulskugel gehoben werden, d. h. sie müssen einen Mindestimpulsbetrag  $p_n = n p_0$  besitzen. Der Betrag des mittleren Impulses eines Teilchens in der  $(n + 1)$ -ten Kugelschale ist also

$$p = p_n + \frac{1}{2} p_0 = n p_0 + \frac{1}{2} p_0. \tag{7}$$

Der Betrag des Mindestimpulses, den das Teilchen zufolge des Pauli-Prinzips besitzen muss, wird also  $p - \frac{1}{2}p_0$ . Wenn man also die kinetische Energie des Fermigases anstatt mit dem Impulsbetrag  $p$  mit dem reduzierten Impulsbetrag  $p - \frac{1}{2}p_0$  berechnet, so ist die aus der endlichen Breite der Kugelschalen resultierende kinetische Selbstenergie des Teilchens ausgeschaltet. Die mittlere kinetische Selbstenergie  $u_s$  eines Teilchens ist die Differenz der mit  $p$  und  $p - \frac{1}{2}p_0$  berechneten kinetischen Energie des Teilchens. Es ist also

$$u_s = \frac{p^2}{2m} - \frac{\left(p - \frac{1}{2}p_0\right)^2}{2m}. \quad (8)$$

Da der radiale und azimutale kinetische Energieanteil für freie Teilchen im Mittel gleich ist<sup>8</sup>, beträgt die radiale kinetische Selbstenergie des Teilchens im Mittel  $u_s/2$ . Die mit diesem radialen Anteil der kinetischen Selbstenergie reduzierte kinetische Energie  $u$  des Teilchens beträgt also

$$u = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} u_s = \frac{1}{2} \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{\left(p - \frac{1}{2}p_0\right)^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left( p^2 - \frac{1}{2} p_0 p + \frac{1}{8} p_0^2 \right). \quad (9)$$

Die zweite Form auf der rechten Seite zeigt, dass die reduzierte kinetische Energie des Teilchens aus zwei Teilen besteht. Im ersten Teil  $u_a = \frac{1}{2} \frac{p^2}{2m}$ , der gerade die Hälfte der ursprünglichen kinetischen Energie des Teilchens beträgt, geht der ursprüngliche Impuls unverändert ein, dies ist der azimutale kinetische Energieanteil des Teilchens. Der zweite Teil  $u_r = \frac{1}{2} \frac{\left(p - \frac{1}{2}p_0\right)^2}{2m}$ , repräsentiert den radialen Anteil der reduzierten kinetischen Energie des Teilchens. In diesem steht statt dem ursprünglichen Impulsbetrag  $p$  der reduzierte Impulsbetrag  $p - \frac{1}{2}p_0$  des Teilchens. Eine Reduktion des Impulses tritt also nur beim radialen Anteil der kinetischen Energie auf, während der azimutale unverändert bleibt, wie dies auch sein soll.

Zur Berechnung der gesamten reduzierten Fermischen kinetischen Energiedichte  $U_F$  unseres Fermi-Gases hat man  $u = u_a + u_r$  für alle besetzten Zustände pro Volumeneinheit zu summieren. Die Anzahl der Quantenzustände zwischen dem Impulsbetrag  $p$  und  $p + dp$  beträgt pro Volumeneinheit

$$dQ = \frac{8\pi p^2}{h^3} dp. \quad (10)$$

Für den azimutalen Anteil  $u_a$  haben wir die Summation über alle Quantenzustände von  $p = 0$  bis zum maximalen Impulsbetrag  $p_\mu$  der vollbesetzten Zustände

durchzuführen, für den radialen Anteil  $u_r$  beginnt aber die Summation nicht mit den Quantenzuständen  $p = 0$ , sondern von  $p = \frac{1}{2}p_0$  an, da der Impulsbetrag  $2mu_r^{1/2}$  für  $p = \frac{1}{2}p_0$  verschwindet und für kleinere Impulsbeträge als  $\frac{1}{2}p_0$  negativ wird, also seinen physikalischen Sinn verliert. Wenn wir den azimutalen und radialen Anteil der reduzierten Fermischen kinetischen Energiedichte mit  $U_a$ , bzw. mit  $U_r$  bezeichnen, so hat man

$$U_a = \int u_a dQ = \int_0^{p_\mu} \frac{1}{2} \frac{p^2}{2m} \frac{8\pi p^2}{h^3} dp = \frac{2\pi}{5mh^3} p_\mu^5, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} U_r &= \int u_r dQ = \int_{\frac{1}{2}p_0}^{p_\mu} \frac{1}{2} \frac{1}{2m} \left( p^2 - p_0 p + \frac{1}{4} p_0^2 \right) \frac{8\pi p^2}{h^3} dp = \\ &= \frac{2\pi}{5mh^3} p_\mu^5 - \frac{\pi}{2mh^3} p_0 p_\mu^4 + \frac{\pi}{6mh^3} p_0^2 p_\mu^3 - \frac{\pi}{480mh^3} p_0^5, \end{aligned} \quad (12)$$

$$U_F = U_a + U_r. \quad (13)$$

Es sei hier noch betont, dass — wie aus der Herleitung ersichtlich ist — der Ausdruck (12) nur für solche Impulse Gültigkeit hat, deren Betrag grösser ist als  $\frac{1}{2}p_0$ ; für  $p_\mu \leq \frac{1}{2}p_0$  hat man  $U_r = 0$  zu setzen. Für  $U_a$  besteht keine derartige Einschränkung. Dies ist auch der Grund dafür, dass man den auf der rechten Seite von (11) stehenden Ausdruck nicht mit dem ersten Glied des auf der rechten Seite von (12) stehenden Ausdruckes zusammenziehen kann.

Den Betrag des maximalen Impulses,  $p_\mu$ , kann man mit der Dichte  $\varrho$  ausdrücken. Da nämlich voraussetzungsgemäss die innerhalb der Impulskugel vom Radius  $p_\mu$  liegenden Zustände alle vollbesetzt sind, muss die Anzahl der vollbesetzten Quantenzustände pro Volumeneinheit mit der Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit, d. h. mit der Teilchendichte  $\varrho$  gleich sein. Man hat also die Beziehung

$$\frac{8\pi p_\mu^3}{3h^3} = \varrho, \quad (14)$$

woraus der wichtige Zusammenhang

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} h\varrho^{1/3} \quad (15)$$

folgt.

Wenn man in (11) und (12) für  $p_\mu$  den Ausdruck (15) und für  $p_0$  den Ausdruck  $p_0 = h/(2\pi r)$  einsetzt, so folgt

$$U_a = \kappa_0 \varrho^{5/3}, \quad (16)$$

$$U_r = \kappa_0 \varrho^{5/3} - \kappa_1 \varrho^{1/3} \frac{1}{r} + \kappa_2 \varrho \frac{1}{r^2} - \kappa_3 \frac{1}{r^5}, \quad (17)$$

mit

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= \frac{3}{80} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m}, & \kappa_1 &= \frac{3}{64\pi} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{h^2}{m}, \\ \kappa_2 &= \frac{1}{64\pi^2} \frac{h^2}{m}, & \kappa_3 &= \frac{1}{153 \cdot 60 \pi^4} \frac{h^2}{m}. \end{aligned} \quad (18)$$

Es sei noch bemerkt, dass für verschwindende Korrektur, d. h. für  $p_0 = 0$  in  $U_r$  nur das erste Glied bestehen bleibt und alle übrigen Glieder verschwinden, es wird dann  $U_a = U_r$ . Da weiterhin  $\kappa_0 = \kappa_F/2$  ist, folgt, dass in diesem Fall  $U'_F = U_a + U_r$  in  $U_F$  übergeht, wie dies auch sein soll.

Schliesslich sei erwähnt, dass die hier erhaltenen Resultate sowohl für ein Neutronen- oder Protonengas als für ein Elektronengas Gültigkeit haben.

### § 3. Die Grundgleichung des erweiterten statistischen Atommodells

Wir wollen nun die im vorangehenden Paragraphen erhaltenen Resultate auf die Elektronenhülle des Atoms zur Bestimmung der Elektronen- und Potentialverteilung des Atoms anwenden. Hierzu bilden wir zunächst den Energieausdruck des statistischen Atoms, das im Anschluss an *Lenz*<sup>9</sup> folgendermassen geschehen kann. Man führt ein System von Scheidewänden ein, mit dem man das Elektronengas in Teilvolumina unterteilt und zwar in der Weise, dass jedes räumliche Volumenelement  $dv$  noch viele Elektronen enthalte und das Potential in diesen Zellen von einem konstanten Wert nicht stark abweiche. Wir wollen im Folgenden zunächst davon absehen, dass diese Bedingungen in grosser Entfernung vom Atomkern wegen der kleinen Elektronendichte und in der unmittelbaren Umgebung des Kernes, wo sich das Potential des Atoms sehr stark ändert, nicht erfüllbar sind. Man kann dann die Elektronen in den Teilvolumina als ein Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur betrachten und die Energie des Atoms einfach berechnen. Die kinetische Energie und Austauschenergie des Atoms ergibt sich durch eine einfache Integration der kinetischen Energie, bzw. der Austauschenergie der einzelnen Teilvolumina über das ganze Atomvolumen; die potentielle Energie des Atoms erhält man, wenn man einerseits die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungselemente des Elektronengases mit dem Kern auf das ganze Atom integriert und andererseits die gegenseitige elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungselemente der Elektronenwolke auf alle Ladungselement-Paare summiert, d. h. integriert.



Da diese Berechnungsweise in der statistischen Theorie des Atoms mehrfach gebraucht wurde<sup>10</sup> und der einzige Unterschied gegenüber diesen Berechnungen hier darin besteht, dass man statt der ursprünglichen Fermischen kinetischen Energiedichte  $U_F$  die reduzierte Fermische kinetische Energiedichte  $U'_F$  einzusetzen hat, können wir uns kurz fassen und die einzelnen Energieanteile, aus denen sich die Energie des Atoms zusammensetzt, kurz angeben. Wenn wir für das Atom den azimutalen Anteil der Fermischen kinetischen Energie mit  $E_f^a$ , den reduzierten radialen Fermischen kinetischen Energieanteil mit  $E_f^r$ , den Weizsäckerschen kinetischen Energieanteil mit  $E_w$ , die aus der Wechselwirkung des Kernes mit der Elektronenwolke resultierende elektrostatische potentielle Energie mit  $E_p^k$ , die aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen des Elektronengases resultierende elektrostatische potentielle Energie mit  $E_p^e$  und schliesslich die Austauschenergie mit  $E_a$  bezeichnen, so ist

$$E_f^a = \kappa_0 \int \varrho^{5/3} dv, \quad (19)$$

$$E_f^r = \int_{p_\mu \cong \frac{1}{3} p_0} \left( \kappa_0 \varrho^{5/3} - \kappa_1 \varrho^{4/3} \frac{1}{r} + \kappa_2 \varrho \frac{1}{r^2} - \kappa_3 \frac{1}{r^5} \right) dv, \quad (20)$$

$$E_w = \kappa_w \int \frac{(\text{grad } \varrho)^2}{\varrho} dv = \kappa_w \int \frac{1}{\varrho} \left( \frac{d\varrho}{dr} \right)^2 dv, \quad (21)$$

$$E_p^k = - \int \frac{Ze^2}{r} \varrho dv, \quad (22)$$

$$E_p^e = \frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\varrho(\mathbf{r})\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv' = - \frac{1}{2} \int V_e e \varrho dv, \quad (23)$$

$$E_a = - \kappa_a \int \varrho^{4/3} dv. \quad (24)$$

Hier bezeichnet  $\varrho$  die Elektronendichte des Atoms,  $dv$  das Volumenelement,  $Z$  die Ordnungszahl des Atoms,  $\mathbf{r}$  den Ortsvektor und  $e$  die positive Elementarladung. Die Werte der Konstanten  $\kappa_0, \kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$  und  $\kappa_w$  erhält man, wenn man in (18), bzw. in der zweiten Gleichung (2)  $m$  mit der Elektronenmasse identifiziert. In atomaren Einheiten ausgedrückt ergibt sich

$$\begin{aligned} \kappa_0 &= \frac{3}{20} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0, & \kappa_1 &= \frac{3}{16} (3\pi^2)^{1/3} e^2 a_0 = \frac{5}{4\pi} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/3} \kappa_0, \\ \kappa_2 &= \frac{1}{16} e^2 a_0 = \frac{5}{12\pi^2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{2/3} \kappa_0, & \kappa_3 &= \frac{1}{3840\pi^2} e^2 a_0 = \frac{1}{2310\pi^4} \frac{1}{(3\pi^2)^{2/3}} \kappa_0, \\ \kappa_w &= \frac{1}{8} e^2 a_0, \end{aligned} \quad (25)$$

wo  $a_0$  den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Die Konstante  $\kappa_a$  im Ausdruck der Austauschenergie hat folgenden Wert<sup>11</sup>

$$\kappa_a = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2. \quad (26)$$

$V_e$  ist das Potential der Elektronenwolke, das man folgendermassen darstellen kann

$$V_e(\mathbf{r}) = -e \int \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv'. \quad (27)$$

Die Integration ist bei allen Energieanteilen mit Ausnahme von  $E_f^r$  auf das ganze Atom, d. h. auf alle diejenigen Gebiete auszudehnen, in denen  $\varrho > 0$  ist. Im Energieanteil  $E_f^r$  hingegen, hat man die Integration nur auf den Raumteil auszudehnen, in welchem  $p_\mu \geq \frac{1}{2} p_0$  ist. Die Grenze dieses Raumteiles ist durch die Gleichung

$$p_\mu = \frac{1}{2} p_0 \quad (28)$$

gegeben. Wenn man für  $p_\mu$  den Ausdruck (15) und für  $p_0$  den Ausdruck  $p_0 = h/(2\pi r)$  einsetzt, weiterhin beide Seiten auf die dritte Potenz hebt und mit  $r^3$  multipliziert, so erhält man

$$r^3 \varrho = \frac{1}{24\pi^2}. \quad (29)$$

Diese Gleichung ist für  $r$  zu lösen, wozu man  $\varrho$  als Funktion von  $r$  kennen muss. Wenn wir die weiter unten erhaltenen Resultate, wonach  $\varrho$  für  $r = 0$  nicht unendlich wird und für  $r = \infty$  exponentiell verschwindet, vorwegnehmen, so ist zu sehen, dass die Gleichung (29) für  $r$  zwei reelle positive Wurzeln hat, von denen wir die kleinere mit  $r_i$  und die grössere mit  $r_a$  bezeichnen. Die Integration in  $E_f^r$  ist also auf eine Kugelschale auszudehnen, deren innere Berandungsfläche die Kugelfläche mit dem Radius  $r_i$  und deren äussere Berandungsfläche die Kugelfläche mit dem Radius  $r_a$  ist.

Mit den Energienanteilen (19)–(24) erhält man für die Energie des Atoms als Funktion von  $\varrho$  folgenden Ausdruck

$$E = E_f^a + E_f^r + E_w + E_p^k + E_p^e + E_a \quad (30)$$

Die Elektronendichte  $\varrho$  hat der Bedingung

$$\int \varrho e dv = Ne \quad (31)$$

zu genügen, die besagt, dass die Anzahl der Elektronen des Atoms  $N$  sei.

Wir haben nun mit Rücksicht auf die Nebenbedingung (31) diejenige Dichteverteilung  $\varrho$  zu bestimmen, die  $E$  zum Minimum macht. Wenn man mit  $V_0$  einen Lagrangeschen Multiplikator bezeichnet, so kann man zur Bestimmung von  $\varrho$  von folgendem Variationsprinzip ausgehen

$$\delta(E_j + V_0 Ne) = 0, \tag{32}$$

wo die Variation hinsichtlich  $\varrho$  durchzuführen ist. Mit der Bezeichnung

$$\psi = \varrho^{1/2} \tag{33}$$

ergibt sich hieraus die folgende Grundgleichung

$$4\kappa_w \Delta\psi - \frac{5}{3} \kappa_0 \psi^{7/3} - f(\psi, r) + \frac{4}{3} \kappa_1 \psi^{5/3} + (V - V_0)e\psi = 0, \tag{34}$$

die den wichtigen Zusammenhang zwischen dem Potential und  $\psi = \varrho^{1/2}$  darstellt.

Die Funktion  $f(\psi, r)$ , die aus dem radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie resultiert, hat folgende Bedeutung:

$$\text{für } r_i \leq r \leq r_a \text{ ist } f(\psi, r) = \psi \frac{\partial U_r}{\partial \varrho} = \frac{5}{3} \kappa_0 \psi^{7/3} - \frac{4}{3} \kappa_1 \psi^{5/3} \frac{1}{r} + \kappa_2 \psi \frac{1}{r^2}, \tag{35}$$

$$\text{für } 0 \leq r \leq r_i, \text{ sowie für } r \geq r_a \text{ ist } f(\psi, r) \equiv 0. \tag{36}$$

Dass  $f(\psi, r)$  in den Gebieten innerhalb  $r_i$  und ausserhalb  $r_a$ , identisch 0 ist, hängt damit zusammen, dass  $U_r$  für  $p_\mu \leq \frac{1}{2} p_0$  identisch verschwindet. Die Funktion  $f$  und ihre Ableitung nach  $r$ ,  $\partial f/\partial r$  sind bei den Grenzradien  $r_i$  und  $r_a$  stetig. Aus (29) folgen nämlich bei  $r_i$  und  $r_a$  für  $\psi$  die Werte

$$\psi = \frac{1}{(24\pi^2 r_i^3)^{1/2}}, \text{ bzw. } \psi = \frac{1}{(24\pi^2 r_a^3)^{1/2}}, \tag{37}$$

mit denen man sich leicht überzeugt, dass bei  $r_i$  und  $r_a$  sowohl  $f = 0$  wie  $\partial f/\partial r = 0$  ist, was mit Rücksicht auf (36) bedeutet, dass  $f$  und  $\partial f/\partial r$  an den genannten Stellen und somit im ganzen Raum stetig sind.

$V$  bezeichnet das Gesamtpotential des Atoms, es ist also

$$V(r) = \frac{Ze}{r} + V_e = \frac{Ze}{r} - e \int \frac{\psi^2(r')}{|r - r'|} dv'. \tag{38}$$

Dies bedeutet mit anderen Worten, dass  $V$  der Poissonschen Gleichung

$$\Delta V = 4\pi e\psi^2 \quad (39)$$

genügt.

In Verbindung mit (34) könnte man aus (39) für  $\psi$ , als erweiterte Thomas-Fermische Gleichung, eine Differentialgleichung vierter Ordnung herleiten, deren Lösung sich aber äusserst kompliziert gestalten würde. Es ist deshalb zweckmässiger die Gleichung (34) zu Grunde zu legen, die mit (38) eine Integro-Differentialgleichung darstellt, in der der Lagrangesche Multiplikator  $V_0$  aus der Bedingung (31) zu bestimmen ist. Auf die Randbedingungen und auf die Lösung der Gleichung (34) kommen wir in einer späteren Arbeit zurück.

Hier möchten wir noch zeigen, dass man die Gleichung (34) ganz ähnlich wie die ursprüngliche Thomas-Fermische Gleichung auch noch auf einem anderen und zwar auf einem elementaren Wege herleiten kann. Hierzu berechnen wir an einem Ort  $r$  im Atom die Gesamtenergie eines Elektrons. Diese setzt sich aus der kinetischen, der potentiellen und der Austauschenergie des Elektrons zusammen.

Die kinetische Energie eines Elektrons mit dem Impulsbetrag  $p$  ist  $p^2/(2m)$ . Als zeitlichen Mittelwert betrachtet, kann man diese in zwei gleiche Teile zerlegen, von denen der eine den azimuthalen und der andere den radialen Anteil der kinetischen Energie des Elektrons darstellt. Zur Ausschaltung der radialen kinetischen Selbstenergie des Elektrons hat man — wie dies im § 2 ausführlich diskutiert wurde — den Impulsbetrag bei der Berechnung des radialen Anteiles um  $p_0/2$  zu reduzieren, also für den radialen Anteil der kinetischen Energie  $\frac{1}{2}(p - \frac{1}{2}p_0)^2/(2m)$  zu setzen. Den radialen Anteil der kinetischen Selbstenergie der Elektronen ziehen wir durch den Weizsäckerschen Energieanteil, d. h. durch den für alle Elektronen als gleich gross vorausgesetzten Schrödingerschen radialen kinetischen Energieanteil  $-4\kappa_w \Delta \varrho^{1/2}/\varrho^{1/2} = -4\kappa_w \Delta \psi/\psi$  in Betracht. Wir haben also für die kinetische Energie des hervorgehobenen Elektrons

$$\varepsilon_k = -4\kappa_w \frac{\Delta \psi}{\psi} + \frac{1}{2} \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{\left(p - \frac{1}{2}p_0\right)^2}{2m}. \quad (40)$$

Die potentielle Energie des Elektrons lässt sich mit dem Gesamtpotential  $V$  des Atoms folgendermassen darstellen

$$\varepsilon_p = -Ve. \quad (41)$$

Für die Austauschenergie des hervorgehobenen Elektrons mit dem Impulsbetrag  $p$ , die aus der Austauschwechselwirkung dieses Elektrons mit allen übrigen Elektronen (und sich selbst) resultiert, erhält man<sup>12</sup>

$$\varepsilon_a = -\frac{e^2}{h} \left( \frac{p_\mu^2 - p^2}{p} \ln \frac{p_\mu + p}{p_\mu - p} + 2p_\mu \right). \quad (42)$$

Die Gesamtenergie des hervorgehobenen Elektrons mit dem Impulsbetrag  $p$  wird also

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p + \varepsilon_a. \tag{43}$$

Den höchsten Wert erreicht  $\varepsilon$  für  $p = p_\mu$ ; wir bezeichnen diese höchste Gesamtenergie des Elektrons mit  $\varepsilon_\mu$ . Damit das Elektron im Verbands des Atoms verbleibe, d. h. an das Atom gebunden sei, kann  $\varepsilon_\mu$  höchstens gleich werden mit der höchstmöglichen potentiellen Energie des Elektrons im Atom. Wenn wir annehmen, dass alle Zustände vollbesetzt sind, so wird  $\varepsilon_\mu$  gerade gleich mit der höchstmöglichen potentiellen Energie. Wenn wir das höchste Potential im Atom mit  $V_0$  bezeichnen, so besteht also dann die Gleichung

$$\varepsilon_\mu = -V_0 e. \tag{44}$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes für  $\varepsilon_\mu$ , d. h. des Ausdruckes (43) für  $p = p_\mu$  ergibt sich hieraus die Gleichung

$$4\kappa_w \frac{\Delta\psi}{\psi} - \frac{1}{2} \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} \frac{\left(p - \frac{1}{2} p^0\right)^2}{2m} + \frac{2e^2 p_\mu}{h} + Ve = V_0 e, \tag{45}$$

in der das dritte Glied auf der linken Seite natürlich nur in dem Raumteil einen Sinn hat, in welchem  $p_\mu \geq \frac{1}{2} p_0$  ist. Wenn man dies berücksichtigt, so ergibt sich aus (45) mit der mit (15) identischen Beziehung

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} h \psi^{2/3} \tag{46}$$

genau die Gleichung (34).

Aus der Grundgleichung (34) lässt sich das Verhalten von  $\psi = \varrho^{1/2}$  bei  $r = 0$  und für sehr grosse  $r$  verhältnismässig einfach feststellen, worauf wir in einer demnächst folgenden Arbeit zurückkommen wollen; hier seien nur kurz die Resultate erwähnt. Mit einer Reihenentwicklung in der Umgebung von  $r = 0$  ergibt sich, dass  $\varrho$ , im Gegensatz zu den früheren statistischen Atommodellen, bei  $r = 0$  endlich bleibt, also ein ähnliches Verhalten aufweist wie die wellenmechanische Dichteverteilung, was als eine wesentliche Verbesserung des statistischen Dichteverlaufes anzusehen ist. Das Verhalten von  $\varrho$  für sehr grosse  $r$ -Werte lässt sich aus der asymptotischen Gleichung ermitteln. Aus dieser folgt, dass  $\varrho$  für sehr grosse  $r$ -Werte mit wachsendem  $r$  exponentiell abfällt, sich also auch hier ähnlich zum wellenmechanischen Dichteverlauf verhält. Auch hier entsteht also im Dichteverlauf eine wesentliche Verbesserung,

denn in den früheren statistischen Atommodellen geht die Dichte in grosser Entfernung vom Kern entweder viel zu langsam — nämlich wie  $1/r^6$  — gegen Null, oder aber die Dichte fällt bei einem endlichen  $r$ -Wert unstetig auf Null ab. Durch die Weizsäckersche Korrektur, der in der Gleichung das Glied  $4\kappa_w \Delta\psi$  entspricht, wird also sowohl bei  $r = 0$  als in grosser Entfernung vom Kern ein gutes Anpassen an den wellenmechanischen Dichteverlauf erzielt.

Bevor wir uns der näherungsweisen Bestimmung der Atomenergien mit Hilfe des Ritzschen Verfahrens zuwenden, wollen wir im nächsten Paragraphen noch einige für kleine Elektronenzahlen wichtige Korrekturen besprechen.

#### § 4. Korrekturen für kleine Elektronenzahlen

Um die Berechnungen auch auf Atome mit kleiner Elektronenzahl ausdehnen zu können, wollen wir einige Korrekturen besprechen, die für kleine und auch noch für mittlere Elektronenzahlen von Wichtigkeit sind.

Wir wollen zunächst den aus der elektrostatischen Selbstwechselwirkung des Elektrons und aus der Selbstaustauschwechselwirkung des Elektrons resultierenden Fehler korrigieren. In der wellenmechanischen Hartree-Fock'schen Näherung kompensieren sich diese beiden Fehler vollständig, so dass eine Korrektur dort nicht erforderlich ist. Beim statistischen Atommodell besteht aber nur eine teilweise Kompensation,<sup>13</sup> so dass eine Korrektur dieser Fehler notwendig ist.

Die elektrostatische Selbstwechselwirkung des Elektrons kann man nach *Fermi* und *Amaldi*<sup>14</sup> in der Weise korrigieren, dass man für das Potential der Elektronenwolke  $V_e$  überall das korrigierte Potential

$$V'_e = \left(1 - \frac{1}{N}\right) V_e \quad (47)$$

setzt. Diese Korrektur äussert sich darin, dass im Energieausdruck an Stelle von  $E_p^e$  die korrigierte Energie

$$E_p^{e'} = \left(1 - \frac{1}{N}\right) E_p^e \quad (48)$$

tritt und in der Grundgleichung (34) an Stelle von  $V$  das korrigierte Potential

$$V' = \frac{Ze}{r} + \left(1 - \frac{1}{N}\right) V_e \quad (49)$$

zu setzen ist. Für  $N = 1$  verschwindet  $V_e$  und  $E_p^{e'}$ , wie dies auch sein soll.

Die aus der Selbstaustauschwechselwirkung des Elektrons resultierende Energie kann man auf Grund ähnlicher Betrachtungen wie die, auf denen die Fermi-Amaldische Korrektur der elektrostatischen Selbstwechselwirkung beruht, korrigieren. Mit Rücksicht darauf, dass nur die Elektronen mit parallelem Spin

miteinander in Austauschwechselwirkung treten und die Anzahl der Elektronen mit gleicher Spinrichtung  $N/2$  beträgt, kann man die Austauschenergie durch Multiplikation mit dem Faktor  $1 - \frac{\sigma}{N}$  korrigieren, was damit gleichbedeutend ist, dass man sowohl in der Grundgleichung (34) als im Ausdruck der Austauschenergie (24) statt der Konstante  $\kappa_a$  die Konstante

$$\kappa'_a = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) \kappa_a \tag{50}$$

eingführt, wo  $\sigma$  die Anzahl der Elektronen in der  $K$ -Elektronenschale der Atome im Grundzustand bezeichnet. Es ist also für Wasserstoff  $\sigma = 1$  und für alle übrigen Atome  $\sigma = 2$ . Der Ausdruck für die korrigierte Austauschenergie lautet somit

$$E'_a = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) E_a. \tag{51}$$

Die korrigierte Austauschenergie verschwindet also für das Wasserstoffatom und für das Heliumatom, wie dies auch sein soll und zwar für das Heliumatom wegen der zueinander antiparallelen Spineinstellung der beiden Elektronen im Grundzustand, derzufolge zwischen den beiden Elektronen keine Austauschwechselwirkung stattfindet.

Es sei noch erwähnt, dass die ziemlich grobe Korrektur von  $E_a$  nur von geringer Bedeutung ist, da  $E_a$  schon an sich nur eine kleine Korrektionsenergie darstellt.

Wir haben schliesslich noch an der Fermischen kinetischen Energie eine Korrektur anzubringen. Diese Energie sollte nämlich für die beiden Elektronen der  $K$ -Elektronenschale verschwinden, da für diese Elektronen die kinetische Energie allein durch den Weizsäckerschen Energieanteil dargestellt wird. Dementsprechend sollte man in der statistischen Betrachtungsweise die Fermische kinetische Energie der Elektronen in der energetisch tiefsten Impulsraumzelle, d. h. etwa in der Impulskugel vom Radius  $p_0$ , nicht mitzählen. Da aber diese Energie im Energieausdruck (30) enthalten ist, hat man zur Korrektur dieses Fehlers die Fermische kinetische Energie der Elektronen in der Impulskugel vom Radius  $p_0$  von der Energie des Atoms noch in Abzug zu bringen.

Für die Dichte dieser Energie erhält man mit Hilfe von (9) und (10)

$$\begin{aligned} U_0 &= \int u \, dQ = \int_0^{p_0} \frac{1}{2m} \left( p^2 - \frac{1}{2} p_0 p + \frac{1}{8} p_0^2 \right) \frac{8\pi p^2}{h^3} dp = \\ &= \frac{7\pi}{15 m h^3} p_0^5 = 224 \kappa_3 \frac{1}{r^5}, \end{aligned} \tag{52}$$

wobei zu beachten ist, dass dieser Ausdruck für  $U_0$  nur für  $p_\mu \cong p_0$  Gültigkeit hat.

In dem Raumteil, in welchem  $p_\mu \cong p_0$  ist, ergibt sich also für die Fermische kinetische Energie der Elektronen in der energetisch tiefsten Impulszone

$$\eta_1 = \int_{p_\mu \cong p_0} U_0 dv. \quad (53)$$

Die Integration ist hier nur auf diejenigen Raumteile auszudehnen, in welchen  $p_\mu \geq p_0$  ist. Die Grenze dieses Integrationsgebietes wird durch die Gleichung

$$p_\mu = p_0 \quad (54)$$

definiert, aus der ganz analog zu (28) und (29) jetzt die Gleichung

$$r^3 \rho = \frac{1}{3\pi^2} \quad (55)$$

folgt. Diese hat ganz ähnlich zu (29) wieder zwei reelle positive Wurzeln, von denen wir die kleinere mit  $r'_i$  und die grössere mit  $r'_a$  bezeichnen. Die Integration in (53) ist also auf eine Kugelschale auszudehnen, die innen von der Kugelfläche mit dem Radius  $r'_i$  und aussen von der Kugelfläche mit dem Radius  $r'_a$  begrenzt wird. Es ergibt sich also

$$\eta_1 = 896 \pi \kappa_3 \int_{r'_i}^{r'_a} \frac{1}{r^3} dr = \frac{7}{60\pi} \left( \frac{1}{r'^2_i} - \frac{1}{r'^2_a} \right) \frac{e^2}{a_0}. \quad (56)$$

Dies ist aber noch nicht die vollständige kinetische Energie der Elektronen in der energetisch tiefsten Impulszone, denn die Integration wurde nur in der weiter oben definierten Kugelschale ausgeführt. Man hat also noch die Raumteile ausserhalb dieser Kugelschale, d. h. den Raumteil, den die Kugelfläche vom Radius  $r'_i$  einschliesst und den ausserhalb der Kugel mit dem Radius  $r'_a$  befindlichen Raumteil in Betracht zu ziehen. In beiden Raumteilen ist die Fermische radiale kinetische Energiedichte — wie man sich an Hand der Definitionsgleichungen (11) und (12) leicht überzeugt — im Verhältnis zur azimuthalen klein, so dass man nur die azimuthale Fermische kinetische Energie in Betracht zu ziehen hat, die durch den Ausdruck (19) dargestellt wird. Wie sich aus den im folgenden Paragraphen erhaltenen Resultaten ergibt, erweist sich die azimuthale Fermische kinetische Energie in dem ausserhalb der Kugel vom Radius  $r_a$  befind-



lichen Raumteil als sehr klein und kann vernachlässigt werden. Hingegen ist die azimutale Fermische kinetische Energie in der Kugel vom Radius  $r_i$ , die man folgendermassen darstellen kann

$$\eta_2 = 4\pi\kappa_0 \int_0^{r_i'} \varrho^{5/3} r^2 dr \quad (57)$$

von gleicher Grössenordnung wie  $\eta_1$ .

Die gesamte kinetische Energiekorrektion wird also

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 . \quad (58)$$

Das Verfahren zur Bestimmung der Elektronendichte und Energie des Atoms gestaltet sich nun folgendermassen. Man wird  $\psi = \varrho^{1/2}$  aus der Gleichung

$$4\kappa_w \Delta\psi - \frac{5}{3}\kappa_0 \psi^{7/3} - f(\psi, r) + \frac{4}{3}\kappa_a' \psi^{5/3} + (V' - V_0)e\psi = 0, \quad (59)$$

oder aber  $\psi$  samt  $E'$  direkt aus dem mit diesem äquivalenten Variationsprinzip

$$\delta(E' + V_0 Ne) = 0 \quad (60)$$

mit dem Energieausdruck

$$E' = E_f^a + E_f^r + E_w + E_p^k + E_p^{e'} + E_a' \quad (61)$$

bestimmen.<sup>15</sup> Für die Gesamtenergie  $E$  des Atoms erhält man

$$E_g' = E_0' - \eta, \quad (62)$$

wo  $E_0'$  den mit der Lösung  $\psi$  aus (61) berechneten Energiewert bezeichnet. Wir nennen dieses Verfahren im Folgenden Verfahren I.

Man kann die Fermische kinetische Energie der Elektronen in der Impuls-kugel mit dem Radius  $p_0$  auch noch auf eine andere Weise ausschalten, die sich zwar nicht so gut begründen lässt wie die Korrektion  $\eta$ , aber den Vorteil hat, dass für  $N = 1$  und  $2$  der statistische Energieausdruck in den Schrödingerschen Energieausdruck übergeht. Diese Form der Korrektion beruht einfach darauf, dass man in grober Näherung die Fermische kinetische Energie eines Elektrons in der tiefsten Impulszelle mit dem Mittelwert der Fermischen kinetischen Energie, d. h. mit  $(E_f^a + E_f^r)/N$  gleichsetzt und diese mittlere Energie für die Elektronen der  $K$ -Elektronenschale — deren Anzahl  $\sigma$  beträgt — in Abzug bringt.

Man führt also statt  $E_f^a$  und  $E_f^r$  die entsprechenden korrigierten Energieausdrücke

$$E_f^{a'} = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) E_f^a \quad \text{und} \quad E_f^{r'} = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) E_f^r \quad (63)$$

ein. Dies kann man auch so formulieren, dass man in den Energieausdrücken (19) und (20) und in der Grundgleichung (34) statt der Konstanten  $\varkappa_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) die korrigierten Konstanten

$$\varkappa_i' = \left(1 - \frac{\sigma}{N}\right) \varkappa_i \quad (64)$$

setzt.

Tatsächlich ist diese Korrektur bei Weitem nicht so grob, wie es auf den ersten Blick hin erscheint. Diese Korrektur ist nämlich sowieso nur für kleine Elektronenzahlen von Wichtigkeit und gerade für diese ist sie brauchbar und zwar umso besser je kleiner  $N$  ist; für  $N = 1$  und  $2$  gilt sie exakt. Bei kleinen Elektronenzahlen ist ausserdem zu beachten, dass den wesentlichen Anteil der kinetischen Energie der Weizsäckersche Anteil darstellt und der Fermische Anteil im Verhältnis zu diesem klein ist, demzufolge ein Fehler in der Korrektur sehr stark abgeschwächt wird. Für grosse Elektronenzahlen ist die Korrektur (64) nur eine grobe Näherung, aber für grosse  $N$  ist die Korrektur im Verhältnis zur Gesamtenergie sehr klein, so dass sich ein Fehler in der Korrektur auf die Gesamtenergie nur unbedeutend auswirkt. Die relativ grösste Unsicherheit liegt bei mittelgrossen  $N$ -Werten, aber auch hier wird der Fehler durch den auch hier noch stark ins Gewicht fallenden Weizsäckerschen Energieanteil ganz bedeutend verringert.

Mit dieser Korrektur gestaltet sich also das Verfahren zur Bestimmung der Elektronenverteilung und Energie des Atoms so, dass man  $\psi$  entweder aus der Gleichung

$$4\varkappa_w \Delta\psi - \frac{5}{3} \varkappa_0' \psi^{7/3} - f'(\psi, r)'_1 + \frac{4}{3} \varkappa_a' \psi^{5/3} + (V' - V_0) e\psi = 0 \quad (65)$$

bestimmt, wo  $f'$  folgende Bedeutung hat

$$f' = \frac{5}{3} \varkappa_0' \psi^{7/3} - \frac{4}{3} \varkappa_1' \psi^{5/3} \frac{1}{r} + \varkappa_2' \psi \frac{1}{r^2}, \quad (66)$$

oder aber man kann  $\psi$  und  $E''$  auch direkt aus dem Variationsprinzip

$$\delta(E'' + V_0 Ne) = 0 \quad (67)$$

mit dem Energieausdruck

$$E'' = E_f^{a'} + E_f' + E_w + E_p^k + E_p^{e'} + E_a' \quad (68)$$

bestimmen.<sup>15</sup> Für die Gesamtenergie des Atoms  $E_g''$  ergibt sich

$$E_g'' = E_0'', \quad (69)$$

wo  $E_0''$  den mit der Lösung  $\psi$  nach (68) berechneten Energiewert bezeichnet. Dieses Verfahren nennen wir im Folgenden Verfahren II.

Ob dieses Verfahren bei konstant gehaltenem  $Z$  die Abhängigkeit der Gesamtenergie von  $N$  richtig wiedergibt, kann erst dann festgestellt werden, wenn genügend genaue Lösungen der Gleichung (65) vorliegen. Wir kommen auf diese Frage noch im nächsten Paragraphen zurück.

### § 5. Bestimmung der Energie des Atoms in erster Näherung mit dem Ritzschen Verfahren

Wir wollen nun ausgehend vom Variationsprinzip (60) die Energie einiger Atome mit dem Ritzschen Verfahren in erster Näherung bestimmen. Wie wir schon im Paragraph 3 erwähnt haben, ergibt sich aus der Grundgleichung (34), dass  $\varrho$  bei  $r = 0$  konstant ist und für  $r = \infty$  exponentiell gegen Null geht. Dementsprechend machen wir für  $\varrho$  in erster Näherung den Ansatz

$$\varrho = \frac{N}{A} e^{-x}, \quad (70)$$

wo  $A$  eine Normierungskonstante bezeichnet und die Variable  $x$  mit  $r$  folgendermassen zusammenhängt

$$r = \frac{1}{\lambda} x^n. \quad (71)$$

Die Konstanten  $\lambda$  und  $n$  betrachten wir als Variationsparameter, die aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt werden. Wie sich zeigt, hängt die Energie des Atoms sehr empfindlich von den Parametern  $\lambda$  und  $n$  ab und man erhält mit diesem einfachen Ansatz für die Energie des Atoms schon eine sehr gute Näherung. Für die Elektronendichte gibt jedoch dieser einfache Ansatz der ersten Näherung — wie dies bei dem Ritzschen Verfahren ganz allgemein der Fall ist — eine bedeutend weniger gute Approximation. Zur Erzielung einer grösseren Genauigkeit für die Dichteverteilung hätte man die höheren Näherungen des Variationsverfahrens durchzurechnen. Zu diesen höheren Näherungen

gelangt man z. B. wenn man den Ansatz (70) mit einem Polynom  $F$  von folgender Form  $F = (1 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots + c_k x^k)^3$  multipliziert, wo die Konstanten  $c_1, c_2, \dots, c_k$  als weitere Variationsparameter zu betrachten sind.<sup>16</sup>

Wir berechnen zunächst die Normierungskonstante  $A$ , für die sich aus der Normierungsbedingung (31) der Wert

$$A = \frac{4\pi}{\lambda^3} n\Gamma(3n) \quad (72)$$

ergibt.

Wir gehen nun zur Berechnung der Energieanteile (19)—(24) mit dem Ausdruck (70) über. Die Abhängigkeit der Energieanteile von  $Z$  und dem Variationsparameter  $\lambda$  gestaltet sich als sehr einfach; die Abhängigkeit von  $N$  und dem Variationsparameter  $n$  ist komplizierter. Man findet

$$E_f^a = \lambda^2 Q_a, \quad E_f^r = \lambda^2 Q_r, \quad E_w = \lambda^2 Q_w, \quad (73)$$

$$E_p^k = -\lambda P_k, \quad E_p^e = \lambda P_e, \quad E_p^a = -\lambda P_a, \quad (74)$$

wo  $Q_a, Q_r, Q_w, P_k, P_e$  und  $P_a$  die folgenden von  $\lambda$  unabhängigen Ausdrücke bezeichnen

$$Q_a = \frac{\kappa_0}{[4\pi n\Gamma(3n)]^{2/3}} \left(\frac{3}{5}\right)^{3n} N^{5/3}, \quad (75)$$

$$Q_r = \frac{4\pi\kappa_0 n}{[4\pi n\Gamma(3n)]^{5/3}} N^{5/3} \int_{x_i}^{x_a} e^{-\frac{5}{3}x} x^{3n-1} dx - \frac{4\pi\kappa_1 n}{[4\pi n\Gamma(3n)]^{4/3}} N^{4/3} \int_{x_i}^{x_a} e^{-\frac{4}{3}x} x^{2n-1} dx + \quad (76)$$

$$+ \frac{\kappa_2}{\Gamma(3n)} N \int_{x_i}^{x_a} e^{-x} x^{n+1} dx - 2\pi\kappa_3 \left( \frac{1}{x_i^{2n}} - \frac{1}{x_a^{2n}} \right),$$

$$Q_w = \kappa_w N \frac{9\Gamma(n+2)}{n^2\Gamma(3n)}, \quad (77)$$

$$P_k = ZNe^2 \frac{\Gamma(2n)}{\Gamma(3n)}, \quad (78)$$

$$P_r = N(N-1) \frac{e^2}{[\Gamma(3n)]^2} \int_0^\infty e^{-x} x^{2n-1} \int_0^x e^{-x'} x'^{3n-1} dx' dx, \quad (79)$$

$$P_a = \frac{\kappa'_a}{[4\pi n\Gamma(3n)]^{1/3}} \left(\frac{3}{4}\right)^{3n} N^{4/3}. \quad (80)$$

Hier bedeutet  $x_i$  und  $x_a$  die den aus (29) bestimmten Radien  $r_i$  und  $r_a$  entsprechenden  $x$ -Werte; es bestehen also die Zusammenhänge

$$x_i = (\lambda r_i)^{1/n} \quad \text{und} \quad x_a = (\lambda r_a)^{1/n}. \tag{81}$$

Für  $x_i$  und  $x_a$  ergibt sich mit (70), (71) und (72) aus (29) die folgende Bestimmungsgleichung

$$x^{3n}e^{-x} = \frac{1}{N} \frac{n\Gamma(3n)}{6\pi}, \tag{82}$$

die zwei positive reelle Wurzeln hat, von denen  $x_i$  die kleinere und  $x_a$  die grössere bezeichnet. Eine wesentliche Erleichterung bei der Durchführung der Rechnungen bedeutet, dass die Bestimmungsgleichung (82) den Variationsparameter  $\lambda$  nicht enthält.

Hier sei erwähnt, dass  $x_a$  mit Ausnahme der leichtesten Atome so gross ist, dass man in den Integralen im Ausdruck (76)  $x_a$  überall durch  $\infty$  ersetzen kann.

Wie die im nächsten Paragraphen durchgeführten Berechnungen zeigen, kann man im Ausdruck (76) das Glied  $2\pi\kappa_3\left(\frac{1}{x_i^{2n}} - \frac{1}{x_a^{2n}}\right)$  vernachlässigen, da es neben den anderen Gliedern im Ausdruck der kinetischen Energie sehr klein ist.

TABELLE 1

Werte von  $J$  für verschiedene Werte von  $p$ , bzw.  $n$

$p$	$n$	$J$
2	6/6	0,1562 <sub>6</sub>
2,5	7/6	0,1078 <sub>3</sub>
3	8/6	0,07280 <sub>2</sub>
3,5	9/6	0,04820 <sub>3</sub>
4	10/6	0,03137 <sub>0</sub>
4,5	11/6	0,02009 <sub>9</sub>
5	12/6	0,01269 <sub>5</sub>
6	14/6	0,004874 <sub>3</sub>
7	16/6	0,001794 <sub>0</sub>
8	18/6	0,0006308 <sub>5</sub>
9	20/6	0,0002147 <sub>7</sub>
10	22/6	0,00007081 <sub>4</sub>
11	24/6	0,00002268 <sub>2</sub>
12	26/6	0,000007074 <sub>0</sub>

Das Doppelintegral in (79) lässt sich sehr einfach geschlossen auswerten, wenn der Exponent von  $x'$  im inneren Integral,  $3n-1$ , eine ganze Zahl ist. Für nicht ganzzahlige Exponenten kann man das Doppelintegral mit Hilfe der Tabellen der unvollständigen Gammafunktion von *Pearson*<sup>17</sup> auf numerischem Wege mit geringer Mühe bis auf 4-5 Stellen genau bestimmen. Wir haben

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{P_e}{N(N-1)e^2} = \frac{1}{[\Gamma(3n)]^2} \int_0^\infty e^{-x} x^{2n-1} \int_0^x e^{-x'} x'^{3n-1} dx' dx = \\
 &= \frac{1}{[\Gamma(p+1)]^2} \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{2p-1}{3}} \int_0^x e^{-x'} x'^p dx' dx, \quad (83)
 \end{aligned}$$

wo

$$p = 3n - 1 \quad (84)$$

ist, für mehrere  $p$  Werte bis zu 4 Stellen genau berechnet; die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Wir wollen nun die Energie des Atoms mit dem Verfahren I bestimmen. Hierzu hat man zunächst die Energie  $E'$  zu berechnen, für die sich der folgende Ausdruck

$$E' = (Q_a + Q_r + Q_w) \lambda^2 - (P_k - P_e + P_a) \lambda \quad (85)$$

ergibt. Das Glied mit  $\lambda^2$  representiert die kinetische und das Glied mit  $\lambda$  die potentielle Energie. Die Variationsparameter  $\lambda$  und  $n$  hat man aus der Minimumforderung der Energie, d. h. aus dem Gleichungssystem

$$\frac{\partial E'}{\partial \lambda} = 0, \quad \frac{\partial E'}{\partial n} = 0 \quad (86)$$

zu berechnen. Aus der ersten Gleichung dieses Gleichungssystems folgt für  $\lambda$  der Wert

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{P_k - P_e + P_a}{Q_a + Q_r + Q_w}. \quad (87)$$

Mit diesem  $\lambda$ -Wert erhält man aus (85) für  $E'$  den Ausdruck

$$E' = -\frac{1}{4} \frac{(P_k - P_e + P_a)^2}{Q_a + Q_r + Q_w}, \quad (88)$$

der nur mehr eine Funktion des Variationsparameters  $n$  ist. Diesen hat man so zu bestimmen, dass (88) zum Minimum wird. Dies ist auf analytischem Wege nicht möglich und hat auf numerischen Wege zu geschehen. Hierbei sei erwähnt, dass bei der Variation von  $n$ , bzw.  $p = 3n-1$  nur die in der Tabelle 1 angegebenen

$p$ -Werte in Betracht gezogen wurden und als Energieminimum der bei diesen  $p$ -Werten tiefste  $E'$ -Wert betrachtet wurde, was für die Energie nur eine Unge- nauigkeit von höchstens 1 bis 2 Promillen bedeutet, also unwesentlich ist.

Nachdem man die Variationsparameter  $\lambda$  und  $n$  aus der Minimumsfor- derung von  $E'$  bestimmt hat, kann man die Korrektionsenergie  $\eta$  nach (58), (56) und (57) berechnen. Es ergibt sich

$$\eta = \frac{7}{60\pi} \lambda^2 \left( \frac{1}{x_i^{2n}} - \frac{1}{x_a^{2n}} \right) + \frac{4\pi\kappa_0 n \lambda^2}{[4\pi n \Gamma(3n)]^{5/3}} N^{5/3} \int_0^{x_i} e^{-\frac{5}{3}x} x^{3n-1} dx, \quad (89)$$

wo  $x_i$  und  $x_a$  die beiden positiven Wurzeln der Gleichung

$$x^{3n} e^{-x} = \frac{1}{N} \frac{4n\Gamma(3n)}{3\pi} \quad (90)$$

sind, die sich aus (55) analog zu (82) ergibt. Die Wurzeln  $x_i$  und  $x_a$  hängen mit den Wurzeln  $r_i$  und  $r_a$  der Gleichung (55) gemäss (81) zusammen.

Für die Gesamtenergie  $E'_g$  des Atoms erhält man nach (62)

$$E'_g = E'_0 - \eta, \quad (91)$$

wo  $E'_0$  das Minimum von  $E'$  bedeutet, und  $\eta$  durch (89) definiert ist.

Die Werte der Variationsparameter, sowie die Werte von  $E'_0$ ,  $\eta$  und  $E'_g$  sind für einige Atome in der Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

Die Werte von  $\lambda$ ,  $p$ ,  $E'_0$ ,  $\eta$  und  $E'_g$  für einige Atome.  $\lambda$  in  $1/a_0$ -Einheiten,  $E'_0$ ,  $\eta$  und  $E'_g$  in  $e^2/a_0$ -Einheiten.

	$Z$	$\lambda$	$p$	$-E'_0$	$\eta$	$-E'_g$
Be	4	14,665	4	11,333	1,832	13,165
C	6	18,514	4	31,346	4,022	35,368
Ne	10	55,768	5	111,93	12,56	124,49
Ar	18	181,29	6	478,42	44,33	522,75
Kr	36	1680,9	8	2619,3	209,5	2828,8
X	54	2019,4	8	7035,5	442,9	7478,4
Hg	80	6568,8	9	18264	1032	19296

Wir wollen nun die Berechnungen mit dem im § 4 besprochenen Verfahren II durchführen, wir legen also jetzt unseren Betrachtungen das Variationsprinzip (67) zu Grunde, wo  $E''$  den durch (68) definierten Energieausdruck bezeichnet, der sich von  $E'$  nur darin unterscheidet, dass in (75) und (76) statt den Konstan-

ten  $\kappa_i$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) überall die Konstanten  $\kappa_i$  stehen. Die Bestimmung der Variationsparameter  $\lambda$  und  $n$  erfolgt auf dieselbe Weise wie vorhin, wobei man aber für diese Parameter etwas andere Werte erhält wie zuvor, was davon herrührt, dass im vorangehenden Fall die Korrektur  $\eta$  als eine Störungsenergie in Betracht gezogen wurde, die sich auf den Verlauf der Elektronendichte in erster Näherung nicht auswirkt, während im vorliegenden Fall die Korrektur schon in das zu variierende Energieintegral eingebaut ist, also auf den Dichteverlauf mitbestimmend wirkt. Für die Gesamtenergie des Atoms erhält man

$$E_g'' = E_0'', \quad (92)$$

wo  $E_0''$  das Minimum von  $E''$  bezeichnet. Die Resultate dieser Berechnungen sind in der Tabelle 3 angegeben. Nebst diesen ist auch — sofern dieser bekannt ist — der empirische Wert  $E_{gemp}$  der Gesamtenergie des Atoms angeführt. Für leichte Atome sind die empirischen Werte der Gesamtenergie aus den Spektren entnommen, bei den Atomen mit höherer Ordnungszahl wurden zu den empirischen Daten noch die mit Hilfe wellenmechanischer Verfahren erhaltenen Resultate von *Hylleraas*,<sup>18</sup> von *Fock* und *Petrashen*,<sup>19</sup> von *Morse*, *Young* und *Haurwitz*,<sup>20</sup> sowie bei Hg von *D. R. Hartree* und *W. Hartree*<sup>21</sup> zugezogen; bei Ar, Fe, Kr, X und U wurde eine halbempirische Formel von *Slater*<sup>22</sup> herangezogen.

TABELLE 3

Die Werte von  $\lambda$ ,  $n$ ,  $E_g''$  und  $E_{gemp}$  für einige Atome.  $\lambda$  in  $1/a_0$ -Einheiten,  $E_g''$  und  $E_{gemp}$  in  $e^2/a_0$ -Einheiten

	Z	$\lambda$	p	$-E_g''$	$-E_{gemp}$
H	1	1	2	0,5	0,5
He	2	4,6965	2,5	2,8588	2,904
Be	4	8,8440	3	14,584	14,68
C	6	22,273	4	37,713	37,86
O	8	25,079	4	74,187	75,07
Ne	10	62,885	5	126,22	129,5
Na	11	65,521	5	158,41	162,0
Ar	18	195,05	6	514,73	525,36
Fe	26	576,75	7	1243,3	1248,7
Kr	36	1746,8	8	2721,9	2703,6
X	54	2076,5	8	7234,1	7079,4
Hg	80	6696,9	9	18620	18684
U	92	7084,8	9	26016	25522



Ein Vergleich der Energiewerte  $E_g''$  mit den Energiewerten  $E_g'$  aus der Tabelle 2 zeigt zunächst, dass der Unterschied zwischen  $E_g''$  und  $E_g'$  mit Ausnahme der leichtesten Atome sehr klein ist. Die Korrektur  $\eta$  führt also mit Ausnahme der leichtesten Atome praktisch zum selben Resultat wie die Korrektur (64). Wenn man noch in Betracht zieht, dass von den beiden Korrekturen für die leichten Atome bestimmt die Korrektur (64) die genauere ist, und diese Korrektur sich bedeutend einfacher gestaltet als die Korrektur  $\eta$ , so wird man dem mit der Korrektur (64) entwickelten Verfahren II gegenüber dem Verfahren I den Vorzug erteilen.

Ob das Verfahren II bei konstant gehaltenem  $Z$  auch die Abhängigkeit der Gesamtenergie von  $N$  richtig wiedergibt, d. h. ob die Berechnung von Ionisierungsenergien mit diesem Verfahren möglich ist, sei einstweilen dahingestellt. Zur Entscheidung dieser Frage hätte man zunächst die Dichteverteilung der Atome in höherer Näherung zu bestimmen, oder aber noch besser die Grundgleichung (34) exakt zu lösen. Auf diese Fragen — die die Resultate der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen der Atomenergien nicht beeinträchtigen — möchten wir in einer demnächst folgenden Arbeit zurückkommen.

Die Resultate für die Energie des Atoms sind sehr befriedigend; die Abweichung der berechneten Energien von den empirischen, den wellenmechanischen, oder den Slaterschen halbempirischen Werten ist durchweg kleiner als 3%. Bei einem Vergleich unserer Energien mit den wellenmechanischen ist zu bemerken, dass unsere Energien — da sie mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches berechnet wurden — mit den ebenfalls mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches bestimmten Hartree-Fockschen Energiewerten und nicht mit den ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches berechneten etwas höher liegenden Hartreeschen Energiewerten zu vergleichen sind. Dies haben wir im Fall von Hg in der Weise berücksichtigt, dass wir die aus den Hartreeschen Tabellen<sup>23</sup> von uns berechneten Hartreesche Energie —  $18306 e^2/a_0$  mit der statistisch nach (24) berechneten Austauschenergie —  $378 e^2/a_0$  ergänzten. Man erhält so für  $Z = 80$  als sehr gute Schätzung der Hartree-Fockschen Energie den Wert —  $18684 e^2/a_0$  mit dem unser in der Tabelle 3 angegebener statistisch berechneter Energiewert  $E_g''$  ausgezeichnet übereinstimmt. Bezüglich der in der Tabelle 3 angegebenen Slaterschen halbempirischen Energien sei erwähnt, dass diese nur eine Schätzung, und zwar eine im allgemeinen mit den empirischen Energien sehr gut, cca bis auf 3% übereinstimmende Schätzung geben.

Wie schon im § 4 erwähnt wurde, sichert das Verfahren II für die Atome und Ionen mit  $N = 1$  und 2 einen Übergang unseres Energieausdruckes und unserer Elektronendichte in den wellenmechanischen Energieausdruck, bzw. in die wellenmechanische Elektronendichte. Diesermöglicht die Ausdehnung des Verfahrens auf leichte und ganz leichte Atome, wobei sich für die Energie der Atome eine

ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem empirischen Befund ergibt. Für He erhält man so einen Energiewert (man vgl. Tabelle 3), der zum empirischen etwas näher liegt, als der mit der Hylleraasschen ersten Näherung<sup>24</sup> erhaltene Wert —  $2,848 e^2/a_0$ , was seinen Grund darin hat, dass wir neben dem Variationsparameter  $\lambda$  auch noch  $n$  variierten, während bei *Hylleraas*  $n = 1$  gesetzt wurde.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man aus der ursprünglichen Thomas-Fermischen Theorie für die Energie der neutralen Atome den Ausdruck

$$E_g = -0,769 Z^{7/3} \frac{e^2}{a_0} \quad (93)$$

erhält, der für die schweren und mittelschweren Atome um cca 20% und für die leichten Atome bis über 50% zu tiefe Energien gibt.<sup>25</sup> Die von uns durchgeführte Korrektur des statistischen Modells führt also für die Energien der Atome zu einer ganz wesentlichen Verbesserung.

Wir kommen nun noch auf die Dichteverteilung der Elektronen zu sprechen, die man nach (70) — mit Rücksicht auf (71) und (72) — einfach als Funktion von  $r$  darstellen kann, wobei für die Variationsparameter  $\lambda$  und  $n$  die aus der Minimumforderung der Energie bestimmten Werte einzusetzen sind. Wie schon erwähnt wurde, kann man die mit dem ersten Schritt des Variationsverfahrens bestimmte Elektronendichte  $\rho$  nur als eine sehr grobe Näherung betrachten. Dass man mit dem ersten Schritt des Variationsverfahrens für die Dichteverteilung der Elektronen eine ganz bedeutend schlechtere Näherung erhält als für die Energie des Atoms, hängt damit zusammen, dass bei dem Ritzschen Verfahren ganz allgemein der exakte Eigenwert viel rascher approximiert wird als die exakte Eigenfunktion.<sup>26</sup> Eine besonders grosse Unsicherheit in dem von uns berechneten Dichteverlauf entsteht hauptsächlich in den vom Kern weit entfernten Gebieten. In grosser Entfernung vom Kern wird nämlich einerseits der Dichteverlauf durch unseren einfachen Ansatz voraussichtlich nur unzureichend dargestellt und andererseits bedeuten die vom Kern weit entfernten Gebiete für das Variationsverfahren überhaupt eine Schwierigkeit, da die Gesamtenergie des Atoms gegen eine Dichteänderung in diesen Gebieten ausserordentlich unempfindlich ist.<sup>27</sup>

In Anbetracht der Ungenauigkeit der mit dem ersten Schritt des Ritzschen Verfahrens gewonnenen Dichteverteilung können wir auf Grund unserer Resultate über den Verlauf der Elektronendichte im erweiterten Modell noch nichts Endgültiges sagen. Zur genaueren Bestimmung des Dichteverlaufes hat man die Grundgleichung (34) zu lösen, worauf wir in einer demnächst folgenden Arbeit zurückkommen möchten.

Für die Durchführung der numerischen Rechnungen möchte ich auch an dieser Stelle meinen Assistenten Frl. *O. Kunvári*, Frau *J. Pozsonyi* und Frl. *J. Vaczó* meinen Dank aussprechen.

LITERATURANGABEN UND HINWEISE

1. Man vgl. hierzu z. B. *P. Gombás*, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949, im Folgenden kurz als Statistische Theorie zitiert.
2. *N. Sokolov*, Journ. exp. theoret. Phys. **8**, 365, 1938.
3. *P. Gombás*, Acta Phys. Hung. **III**, 105, 1953, im Folgenden als I zitiert.
4. *J. C. Slater*, Phys. Rev. (2) **36**, 57, 1930.
5. Man vgl. hierzu § 2 von I.
6. Die Ersetzung von  $[l(l+1)]^{1/2}$  durch  $l+\frac{1}{2}$  im Ausdruck des Drehimpulsbetrages entspricht dem üblichen Kompromiss zwischen der Wellenmechanik und der älteren Quantentheorie.
7. *E. Fermi*, Nature (London) **121**, 502, 1928; Rend. Lincei (6) **7**, 342, 1928; ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.
8. Man vgl. hierzu auch I § 2.
9. *W. Lenz*, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; man vgl. auch *P. Gombás*, Statistische Theorie.
10. Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Berechnungen findet man in der Monographie *P. Gombás*, Statistische Theorie.
11. Man vgl. z. B. *P. Gombás*, Statistische Theorie, S. 25.
12. Man vgl. z. B. *P. Gombás*, Statistische Theorie, S. 24 u. 25.
13. Man vgl. z. B. *P. Gombás*, Statistische Theorie, S. 88.
14. *E. Fermi* u. *E. Amaldi*, Mem. Acc. Italia **6**, 117, 1934; man vgl. auch *P. Gombás*, Statistische Theorie, S. 65 ff.
15. Bezüglich der Schwierigkeiten, die bei einer direkten Bestimmung von  $\psi$  (nicht aber der Energie) aus dem Variationsprinzip auftreten vgl. man das am Ende des § 5 Gesagte.
16. Die dritte Potenz im Ausdruck von  $F$  hat man zu wählen um die Integration in den Energieanteilen (19), (20) und (24) — in denen der Integrand die Ausdrücke  $q^{5/3}$  und  $q^{4/3}$  enthält — möglichst einfach durchführen zu können.
17. *K. Pearson*, Tables of the Incomplete  $\Gamma$ -Function, H. M. Stationery Office, London, 1922.
18. *E. A. Hylleraas*, ZS. f. Phys. **65**, 209, 1930.
19. *V. Fock* u. *M. J. Petrashen*, Phys. ZS. d. Sowjetunion **6**, 368, 1934.
20. *P. M. Morse*, *L. A. Young* u. *E. S. Haurwitz*, Phys. Rev. (2) **48**, 948, 1935.
21. *D. R. Hartree* u. *W. Hartree*, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 210, 1935.
22. *J. C. Slater*, Phys. Rev. (2) **36**, 57, 1930.
23. *D. R. Hartree* u. *W. Hartree*, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 210, 1935.
24. *E. A. Hylleraas*, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.
25. Man vgl. z. B. *P. Gombás*, Statistische Theorie, S. 173 ff.
26. Man vgl. hierzu z. B. *P. Gombás*, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel, 1950, S. 153.
27. Man vgl. hierzu *H. Jensen*, ZS. f. Phys. **101**, 141, 1936, sowie *P. Gombás*, Statistische Theorie, S. 76.

КОРРЕКЦИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ  
МОДЕЛИ

П. Гомбаш

## Резюме

Коррекция кинетической энергии, рассчитанной статистическим путём делает возможным включить в статистическую теорию атома ингомогенную часть лимени Вейцсеккера кинетической энергии и расширить статистическую атомную модель. В статье выводится вариационный принцип, служащий для определения распределения электронов и потенциалов расширенной модели, и эквивалентное с этим интегрально-дифференциальное уравнение. Распределение плотности электронов и энергия атома рассчитываются в первом приближении из вариационного принципа при помощи метода Ритца. Посредством нескольких коррекций, особенно важных для случая немногих электронов имеется возможность распространить расчеты и на самые легкие атомы. Энергия атомов от легчайших — до наиболее тяжелых хорошо согласуется с эмпирическими полуэмпирическими значениями энергии, а также со значениями энергии по Слэтеру и по волновой механике; наибольшее отклонение ниже 3%, тогда как для статистических моделей, применявшихся до сих пор, отклонения достигали до 50%. Ход плотности электронов также достаточно удовлетворительно, т. к., во первых, плотность наместе ядра, в отличие от применявшихся до настоящего времени статистических моделей, не будет бесконечной, и во-вторых, плотность на большом расстоянии от ядра экспоненциально уменьшается с ростом расстояния. Оба результаты хорошо совпадают с результатами волновой механики и означают значительную поправку статистического распределения плотности.