

# Modifiziertes Statistisches Atommodell

W. H. EUGEN SCHWARZ

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn

Eingegangen am 22. April 1971

## *Modified Statistical Atom Model*

The statistical atom model of Thomas and Fermi leads to a wrong behaviour of electron density near the nucleus. A modified statistical occupation rule has been suggested, which improves this weakness of the model. Whereas the simple statistics of Fermi only satisfy the Pauli exclusion principle, the modified statistics allows for the Heisenberg uncertainty principle, too, by excluding small momentum domains of the phase space from occupation by spatially localized electrons. The modified statistics necessitate a redetermination of the statistical exchange potential. Atomic charge distributions and expectation values are calculated by the new model and compared with HF-results.

Die statistische Atomtheorie nach Thomas und Fermi liefert ein fehlerhaftes Verhalten der Elektronendichte bei kleinen Kernabständen. Es wird eine modifizierte statistische Besetzungsvorschrift vorgeschlagen, die hier zu einer Verbesserung führt. Während die einfache Fermi-Statistik nur das Pauliprinzip berücksichtigt, befriedigt die modifizierte Statistik auch die Heisenbergsche Unschärferelation, indem für stark lokalisierte Elektronen Phasenraum-Bereiche mit kleinen Impulsen verboten sind. Die modifizierte Statistik erfordert eine Neubehandlung des statistischen Austauschpotentials. Dichteverteilungen und verschiedene Erwartungswerte werden mit dem neuen Atommodell berechnet und mit exakten Werten verglichen.

Le modèle statistique de l'atome de Thomas et Fermi conduit à un comportement erroné de la densité électronique au voisinage du noyau. On suggère une règle d'occupation modifiée qui remédie à cette faiblesse du modèle. Alors que la simple statistique de Fermi ne satisfait qu'au principe d'exclusion de Pauli, la statistique modifiée satisfait aussi au principe d'incertitude de Heisenberg, en excluant de l'occupation par des électrons localisés dans l'espace de petits domaines de moment dans l'espace des phases. La statistique modifiée nécessite une nouvelle évaluation du potentiel d'échange statistique. Les distributions de charge atomiques et les valeurs moyennes sont calculées à l'aide de ce nouveau modèle et comparées aux résultats Hartree-Fock.

## 1. Einleitung

Bekanntlich [1] vermag das auf Thomas [2] und Fermi [3] zurückgehende statistische Atommodell keine chemischen Bindungsphänomene zu erklären. Dagegen ist es durchaus möglich, zum einen recht hübsche, wenn auch grobe Zusammenhänge zwischen verschiedenen Erwartungswerten sowie der Kernladungszahl herzuleiten [z. B. 4, 5], zum anderen repulsive Effekte einigermaßen genau zu erfassen. Hier wären etwa die statistische „*ab initio*“-Berechnung von lokalen und halblokalen Besetzungsverbot- oder Pseudopotentialen [6, 6a] und ein vertieftes Verständnis für sie zu nennen. Weiterhin lassen sich mit dem statistischen Elektronengas-Modell die abstoßenden Teile von Potentialkurven, spez. zwischen Systemen mit abgeschlossenen Schalen, vielfach mit ausreichender Genauigkeit berechnen, etwa für Edelgasatom-Streuung, für Bornsche Ab-

stoßungsexponenten von edelgasähnlichen Ionen oder für Strahlenschäden in Festkörpern [7, 8].

Von besonderer Bedeutung aber ist das statistische Atommodell zur Berechnung thermodynamischer Zustandsfunktionen für Materie unter extrem hohen Drucken, wie sie im Inneren von Sternen auftreten [9]. Zur Zeit ist es praktisch unmöglich, die dafür notwendige Vielzahl von Festkörperrechnungen durchzuführen. Das halbklassische statistische Atommodell erlaubt es dagegen, das Problem ohne Schwierigkeiten auf ein einzelnes atomares zu reduzieren.

Im folgenden Abschnitt 2 wird zunächst das Problem der kinetischen Energie in der Elektronengasttheorie diskutiert. Im Abschnitt 3 werden Versuche besprochen, die statistische kinetische Energiedichte-Formel zu verbessern; insbesondere wird ein einfaches Modell präsentiert, welches dies leistet und mit der Grundidee der Thomas-Fermi-Theorie konsistent ist. In Abschnitt 4 wird auf dieser Grundlage ein modifiziertes Thomas-Fermisches Atommodell entwickelt. In Abschnitt 5 werden Ausdrücke für die Austauschkorrektur unter Verwendung der modifizierten Statistik und unter Berücksichtigung der Selbstwechselwirkung hergeleitet und in einem modifizierten Thomas-Fermi-Dirac-Modell angewendet. Im Abschnitt 6 werden schließlich mit dem modifizierten statistischen Atommodell berechnete Größen mitgeteilt und diskutiert.

## 2. Das Problem des Statistischen Atommodells

Im Begriffsschema der Hartree-Fock-Theorie läßt sich die atomare Gesamtenergie in der Form

$$E = E_{\text{kin}} + E_n + E_e + E_a + E_c \quad (1)$$

schreiben. Dabei bedeuten

- $E_{\text{kin}}$  = kinetische Energie der Elektronen,
- $E_n$  = Kern-Elektronen-Anziehungsenergie,
- $E_e$  = Elektronen-Wechselwirkung,
- $E_a$  = Austauschenergie,
- $E_c$  = Korrelationskorrektur.

Die atomare Einelektronen-Gesamtdichte  $\varrho(r)$  ( $r$  = Kernabstand) mit

$$N = \int \varrho \cdot d\tau \quad (2)$$

( $N$  = Elektronen-Zahl) wird wie üblich aus dem Variationsprinzip für die Energie

$$\delta_{\varrho} E = 0 \quad (3)$$

bestimmt. Die Beiträge  $E_i$  zur Energie nach Gl. (1) werden dabei in der Form

$$E_i = \int \varepsilon_i(\varrho) \cdot \varrho \cdot d\tau \quad (4)$$

angesetzt. Exakt gilt

$$\varepsilon_n = - \frac{Z}{r} \quad (5)$$

( $Z = \text{Kernladungszahl}$ ) und<sup>1</sup>

$$\varepsilon_e = \frac{1}{2} \int \frac{\varrho(r_2)}{r_{12}} d\tau_2. \tag{6}$$

Die wesentliche Idee der Elektronengasttheorie ist nun, als Näherung für die restlichen, außerordentlich komplizierten Funktionale  $\varepsilon_i(\varrho)$  [10] einfache Funktionen von  $\varrho$  modellmäßig abzuleiten. Der bei weitem größte Term ist  $\varepsilon_{\text{kin}}$ ; mit ihm wollen wir uns vornehmlich beschäftigen.

*Die kinetische Energiedichte*

Im Elektronengasmodell von Thomas und Fermi wird der Einteilchen-Konfigurationsraum vom Impuls  $p=0$  an aufwärts gemäß der Fermi-Dirac-Statistik mit „klassischen“ Elektronen besetzt; d. h. bei  $T=0^\circ \text{ K}$  z. B. mit der konstanten Dichte  $\frac{1}{4\pi^3}$  bis zu einer Maximalenergie  $\varepsilon_F$ , dem Ferminiveau, hinauf. Wir wollen uns im folgenden der Einfachheit halber auf den Fall  $T=0$  beschrän-

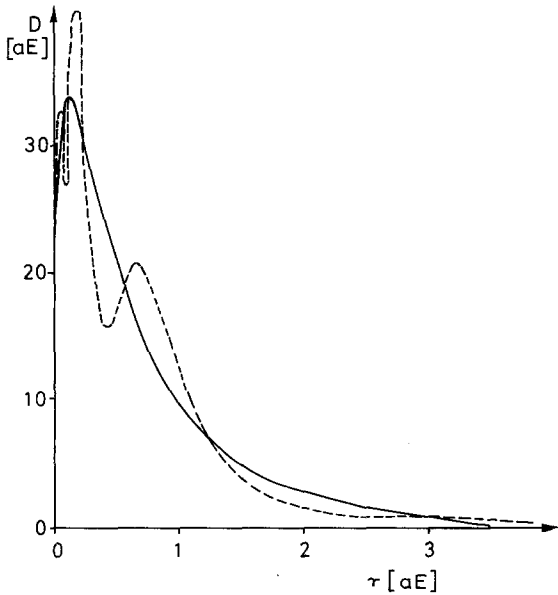


Fig. 1

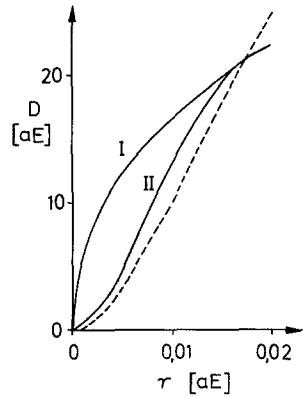


Fig. 2

Fig. 1. Radiale Dichte  $D = 4\pi r^2 \varrho$  von Ni. ——— statistische Methode (normale und modifizierte Statistik unterscheiden sich praktisch nicht); - - - - - Hartree-Fock-Resultat

Fig. 2. Radiale Dichte  $D = 4\pi r^2 \varrho$  von Ni in Kernnähe. ——— statistische Methode (I: normale TFDA-Rechnung; II: modifizierte Statistik mit  $\gamma = 2,4$ ); - - - - - Hartree-Fock-Resultat (die modifizierte Statistik mit  $\gamma = 1,6$  liefert praktisch die gleiche Kurve)

<sup>1</sup> Entsprechend dem Vorgehen in der HF-Theorie umfaßt  $\varepsilon_e$  die Elektronenselbstwechselwirkung. Auf diese Weise ist es möglich, zu einem lokalen und basisinvarianten Coulombpotential zu gelangen, im Gegensatz zum Hartree-Potential. Allerdings macht das spezielle Überlegungen beim statistischen Austauschpotential erforderlich, s. Abschnitt 5.

ken<sup>2</sup>. Das bekannte Resultat [4, 6] ist

$$\varepsilon_{\text{kin}}^0 = \frac{9\pi}{10} \sqrt[3]{\frac{\pi}{3}} \varrho^{2/3}. \quad (7)$$

Das gleiche Ergebnis erhält man auch mittels der HF-Theorie für ein System von  $N = V \cdot \bar{\varrho}$  Elektronen der mittleren Dichte  $\bar{\varrho}$  in einem Potentialkasten vom Volumen  $V$  für  $V$  und  $\bar{\varrho}$  beide  $\gg 1$ . Wendet man Näherung (7) auf ein Atom mit *endlicher Zahl* von Elektronen an, die im wesentlichen auf ein *endliches Volumen* lokalisiert sind, sind die fehlerhaften Resultate [4] nicht verwunderlich:

Die Elektronendichte zeigt keine Schalenstruktur und bricht bei einem endlichen „Atomradius“ ab, anstatt exponentiell zu verschwinden (s. Fig. 1). Besonders unerfreulich aber ist, daß  $\varrho$  in Kernnähe wie  $r^{-3/2}$  gegen  $\infty$  strebt. Daher ist die Radialdichte  $D = 4\pi r^2 \varrho$  zwar noch integrabel, jedoch in Kernnähe wesentlich zu groß (s. Fig. 2). Dem entspricht, daß man mit Gl. (7) viel zu kleine kinetische Energien erhält (s. Tabelle 1, Spalte 3). Und die statistisch berechnete Dichte  $\varrho$  liefert fälschliche Ergebnisse für Erwartungswerte, die im wesentlichen von den kernnahen Gebieten bestimmt werden (s. Tabelle 2, Spalte 4).

### 3. Kinetische Energie-Korrektur

Eine Verbesserung dieses Mißstandes wurde bisher auf verschiedenen Wegen versucht.

Erstens kann man auf exakt quantenmechanischer Basis eine Reihenentwicklung der Form

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_{\text{kin}}^0 + \sum_{i=2}^{\infty} g_i(\varrho) \cdot \varrho^i \quad (8)$$

erhalten [10]. Leider lassen sich die Funktionale  $g_i(\varrho)$  nur für sehr einfache Modell-Systeme bestimmen [10–13], und weiterhin scheint die Entwicklung (8) für normale (Potential- und) Dichteschwankungen nicht konvergent zu sein [10]. Entsprechend unterscheiden sich auch die Resultate, die für  $g_2$  schon früh auf Grund von Modellvorstellungen erhalten wurden [14–17]. Die besten Resultate erhält man immer noch, indem man gemäß Hellmann [18] im Ansatz

$$\varepsilon_{\text{kin}} = \varepsilon_{\text{kin}}^0 + g_2^0(\varrho) \cdot \Delta\varrho \quad (9)$$

$g_2^0$  empirisch an bekannte HF-Atomresultate anpaßt [19–22].

Zweitens kann man, ebenfalls empirisch, die Variationsfunktion  $\varrho$  in Gl. (3) von vornherein so ansetzen, daß für große und speziell kleine  $r$  das gewünschte Verhalten erzwungen ist [23, 24].

Da beide Ansätze im Rahmen eines konsistenten statistischen Modells nicht befriedigen können, wurde verschiedentlich versucht, das statistische Modell selbst geeignet zu modifizieren [15, 25, 26], was bisher jedoch nur sehr komplizierte oder unbefriedigende Resultate (etwa  $\varrho = 0$  in kernnahen Gebieten) gezeitigt hat.

Im folgenden wird nun eine sehr einfache Modellkorrektur vorgeschlagen, die sich konsistent in die Thomas-Fermi-Theorie einpaßt und (zumindest teilweise) sehr gute numerische Resultate liefert.

<sup>2</sup> Der Fall  $T > 0$  bietet keine wesentlichen begrifflichen oder numerischen Schwierigkeiten [4]. Die unten vorgeschlagene modifizierte Statistik läßt sich unschwer auf  $T > 0$  verallgemeinern.

*Die Heisenberg-Energie*

Im TF-Modell werden die Elektronen als klassische Teilchen betrachtet; quantenmechanische Phänomene werden durch Verwendung einer entsprechenden Statistik simuliert. Wesentlich für die Quantenmechanik sind zwei Prinzipien: 1. das Pauliprinzip, 2. die Heisenbergsche Unschärfe-Relation. Das Pauliprinzip besagt, daß die Zellen des Phasenraumes durch Elektronen nicht mehrfach besetzt werden können; dem wird durch die Fermi-Dirac-Statistik Rechnung getragen. Danach wären bei  $T = 0$  alle Bereiche des Einteilchen-Phasenraumes einfach zu besetzen, die der schraffierten Fläche in Fig. 3a entsprechen.

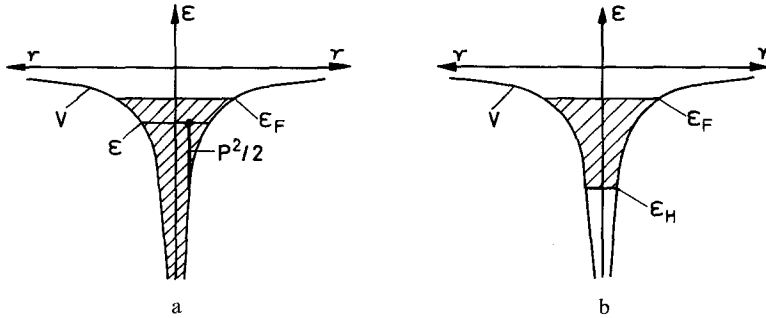


Fig. 3. Besetzung des Phasenraumes durch Atom-Elektronen, a) nach der Thomas-Fermi-Statistik, b) nach der modifizierten Statistik.  $V$  = Elektrostatisches Atom-Potential,  $\varepsilon_F$  = Fermi-Niveau,  $\varepsilon$  = Energie eines herausgegriffenen Elektrons,  $\varepsilon_H$  = Heisenberg-Niveau

Anschaulich ist aber plausibel: je tiefer das Energieniveau eines Elektrons liegt, desto stärker ist es räumlich lokalisiert; dem entspricht aber keine vergleichbare Zunahme des mittleren Impulsquadrats. Das heißt in den energetisch tief liegenden Bereichen des Phasenraumes ist die Heisenberg-Relation

$$\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p_x^2} \geq \frac{1}{4} \tag{10}$$

verletzt. Diese Bereiche sollten daher von einer Besetzung mit Elektronen ausgenommen werden [vgl. auch 15, 27]. Dementsprechend soll der Phasenraum gemäß der Fermi-Dirac-Statistik nicht von der Energie  $\varepsilon = -\infty$  an, sondern erst oberhalb der Energie  $\varepsilon_H$  besetzt werden, wie es für  $T = 0$  schematisch in Fig. 3b angedeutet ist.  $\varepsilon_H$  wollen wir Heisenberg-Niveau nennen.

Im Anhang A wird  $\varepsilon_H$  abgeschätzt. Das approximative Resultat ist

$$\varepsilon_H = -\gamma \cdot Z^2, \tag{11}$$

wobei  $\gamma$  eine Konstante der Größenordnung Eins ist (je nach der zugrunde gelegten Modellvorstellung z. B. 2,4, 1,8 oder 0,8).

*Kinetische Energiedichte nach der modifizierten Statistik*

Ein Elektron im Abstand  $r$  vom Kern hat nun einen Mindestimpuls, der sich aus

$$\varepsilon_F > \frac{p^2}{2} + V(r) > \varepsilon_H \tag{12}$$

zu

$$p_{\min} = \sqrt{\text{Max}\{0; 2(\varepsilon_{\text{H}} - V(r))\}} \quad (13)$$

ergibt, während man für den Maximalimpuls an der Fermigrenze

$$p_{\text{Max}} = \sqrt{2(\varepsilon_{\text{F}} - V(r))} \quad (14)$$

erhält. Mit der Zustandsdichte  $\frac{1}{4\pi^3}$  im Phasenraum berechnet sich die mittlere kinetische Energiedichte beim Kernabstand  $r$  nach der modifizierten statistischen Besetzungsvorschrift zu

$$\varepsilon_{\text{kin}} \cdot \varrho = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \int_{p_{\min}}^{p_{\text{Max}}} 4\pi p^2 dp \cdot \frac{p^2}{2} = \frac{1}{10\pi^2} (p_{\text{Max}}^5 - p_{\min}^5), \quad (15)$$

während der Maximalimpuls  $p_{\text{Max}}$  mit der Elektronendichte  $\varrho$  über

$$\varrho = \frac{1}{4\pi^3} \int_{p_{\min}}^{p_{\text{Max}}} 4\pi p^2 dp = \frac{1}{3\pi^2} (p_{\text{Max}}^3 - p_{\min}^3) \quad (16)$$

verknüpft ist. Durch Eliminieren von  $p_{\text{Max}}$  erhält man aus (15) und (16)

$$\varepsilon_{\text{kin}} \cdot \varrho = \frac{1}{10\pi^2} [(3\pi^2 \varrho + p_{\min}^3)^{5/3} - p_{\min}^5]. \quad (17)$$

Für  $\varepsilon_{\text{H}} = -\infty$ , d. h.  $p_{\min} = 0$ , geht Gl. (17) in Gl. (7) über.

Um die Güte des Modells zu prüfen, wurden aus Hartree-Fock-Dichten einiger Atome [28] die kinetischen Energien nach der Fermi-Statistik (Gl. (7)) und der modifizierten Statistik (Gln. (13a), (17), (A18)) berechnet. Die Resultate finden sich in Tabelle 1. Die vorgeschlagene Modifikation verringert den Fehler bei allen Atomen mit Ausnahme des Wasserstoffs um mindestens eine Zehnerpotenz. Während nach der Fermi-statistischen Formel die kinetischen Energien um 4–11% zu klein herauskommen, führt das modifizierte Modell nur noch zu Fehlern von einigen 0/00.

Tabelle 1. Kinetische Energien einiger Atome [in aE]<sup>a</sup>

Z	Atom	berechnet aus der SCF-Dichte		
		statistisch nach Gl. (7)	quantenmechanisch	nach modifizierter Statistik, Gl. (17), $\gamma = 2,4$
1	H	0,29 (42)	0,50	0,35 (30)
2	He	2,56 (11)	2,86	2,89 ( ,8)
4	Be	13,1 (10)	14,6	14,7 ( ,7)
10	Ne	117,8 ( ,8)	128,6	128,5 ( ,1)
18	Ar	490,0 ( ,7)	526,8	526,3 ( ,1)
28	Ni	1408, ( ,7)	1507,	1498, ( ,6)
36	Kr	2591, ( ,6)	2752,	2743, ( ,3)
54	Xe	6860, ( ,5)	7232,	7199, ( ,5)
72	Hf	13636, ( ,5)	14321,	14250, ( ,5)
86	Rn	20898, ( ,4)	21867,	21795, ( ,3)
102	No	31426, ( ,4)	32790,	32665, ( ,4)

<sup>a</sup> Zahlen in Klammern: Abweichung in % vom exakten quantenmechanischen SCF-Wert.

#### 4. Modifiziertes Statistisches Atommodell

Auf der Basis der so modifizierten Statistik soll nun in der üblichen Weise [4] eine modifizierte Thomas-Fermi-Gleichung des statistischen Atommodells abgeleitet werden. Zunächst wollen wir den Austausch- und Korrelations-Term in Gl. (1) vernachlässigen. Es ist also

$$E = \int \left[ -\frac{Z}{r} + \varepsilon_e + \varepsilon_{\text{kin}} \right] \varrho d\tau, \quad (18)$$

wobei für  $\varepsilon_e$  gemäß der Poisson-Gleichung

$$\Delta \varepsilon_e = -2\pi\varrho \quad (19)$$

gilt. Das in  $\varepsilon_{\text{kin}}$  nach Gl. (17) auftretende  $p_{\text{min}}$  hängt nach Gl. (13) nur in den kernnahen Gebieten von  $V(r)$  ab. Dort kann  $V(r)$  gut durch  $-\frac{Z}{r}$  approximiert werden, so daß wir

$$p_{\text{min}} \approx \sqrt{\text{Max} \left[ 0; 2 \left( \varepsilon_{\text{H}} + \frac{Z}{r} \right) \right]} \quad (13a)$$

schreiben können. Da jetzt  $p_{\text{min}}$  nicht mehr von  $\varrho$  abhängt, liefert die Variation bezüglich  $\varrho$  die sehr einfache Beziehung

$$-\frac{Z}{r} + 2 \cdot \varepsilon_e + \frac{1}{2} \left( p_{\text{min}}^3 - \frac{3\pi}{2} \cdot \Delta \varepsilon_e \right)^{2/3} = \varepsilon. \quad (20)$$

Mit den transformierten Variablen

$$x = \sqrt[3]{\frac{128}{9\pi^2} Z \cdot r} \quad (21)$$

und

$$\phi = 1 + \frac{r}{Z} (\varepsilon - 2 \cdot \varepsilon_e) \quad (22)$$

läßt sich Gl. (20) auf die Normalform

$$\frac{\phi''(x)}{x} = \left( \frac{\phi}{x} \right)^{3/2} - \text{Max}^{3/2} \left( 0; \frac{1}{x} - \delta \right) \quad (23)$$

mit

$$\delta = -\varepsilon_{\text{H}} \cdot \sqrt[3]{\frac{9\pi^2}{128Z^4}} \quad (24)$$

bringen. Die Elektronendichte ist durch

$$\varrho = \frac{32Z^2}{9\pi^3} \frac{\phi''(x)}{x} \quad (25)$$

gegeben. Die Forderung, daß das Integral über die Dichte endlich und gleich  $N$  sei, liefert die beiden Randbedingungen

$$\phi(0) = 1, \quad \phi(x_{\text{R}}) = \frac{Z - N}{N} + x_{\text{R}} \cdot \phi'(x_{\text{R}}), \quad (26)$$

wobei sich der Atomradius  $x_R$  aus der Forderung  $\frac{\partial E}{\partial x_R} = 0$  über die Gleichung

$$\phi(x_R) = 0 \quad (27)$$

ergibt.

Um zu untersuchen, wie sich die Elektronendichte des neuen Modells bei kleinen Kernabständen verhält, wird die Gl. (23) iterativ integriert, was auf die Reihenentwicklung

$$\begin{aligned} \phi(x) = & 1 - A \cdot x + \frac{2}{5} (\delta - A) \cdot x^{5/2} - \frac{3}{70} (\delta^2 - A^2) \cdot x^{7/2} + \frac{1}{20} (\delta - A) \cdot x^4 \\ & - \frac{1}{252} (\delta^3 - A^3) \cdot x^{9/2} + 0(x^5) \end{aligned} \quad (28)$$

führt. Dabei ist  $A$  die negative Anfangssteigung der gesuchten Funktion  $\phi(x)$ .

Während sich  $\varrho$  im ursprünglichen Modell wie  $r^{-3/2}$  verhält, haben wir in diesem Modell  $\varrho \sim r^{-1/2}$ . Die damit erreichte wesentliche Verbesserung der radialen Dichte in Kernnähe ist aus Fig. 2 ersichtlich. Für  $\gamma = 2,4$  (Gl. (A18)) erhält man die Kurve II, während für  $\gamma = 1,8$  (Gl. (A14)) die statistische Kurve fast mit dem Hartree-Fock-Resultat zusammenfällt.

## 5. Austauschkorrektur

Während das Hartree'sche Potential das effektive Einelektronenpotential sehr gut approximiert, trifft dies für das elektrostatische Hartree-Fock-Potential, spez. im Fall leichter Atome, nicht zu, da letzteres die Elektronenselbstwechselwirkung einschließt [vgl. 29]. Es sollte daher eine wesentliche Verbesserung bedeuten, wenn man die Austauschkorrektur mitberücksichtigt (die Korrelationskorrektur mit ca. 1 eV pro Elektron bei der Energie ist um eine Größenordnung kleiner).

Die Austauschkorrektur darf jedoch nicht durch den bekannten Ausdruck

$$\varepsilon_a^0 = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \varrho^{1/3} \quad (29)$$

erfolgen. Vielmehr muß, damit das modifizierte Modell konsistent bleibt, bei der Berechnung von  $\varepsilon_a$  ebenfalls die neue statistische Besetzungsvorschrift von Abschnitt 3 herangezogen werden. Anderenfalls würde  $\varepsilon_a$  in Kernnähe zu groß werden und das relativ schwache Anwachsen von  $\varrho$  wieder zunichte machen.

Nach Gombás [6] ist die mittlere Austauschenergiedichte pro Elektron im Falle eines freien Elektronengases im Volumen  $V$

$$\varepsilon_a^1 = -\frac{1}{V \cdot \varrho} \sum_{i,j}^{N/2} A_{ij} \quad \text{mit} \quad A_{ij} = \frac{4\pi}{V \cdot |\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|^2}. \quad (30)$$

Ersetzt man die Summationen näherungsweise durch Integrationen über  $\frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{p}$ , erhält man

$$\varepsilon_a^1 = -\frac{1}{16\pi^5 \cdot \varrho} \iint \frac{1}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|^2} d\mathbf{p}_i d\mathbf{p}_j, \quad (31)$$



wobei als Integrationsgrenzen  $p_{\min}$  und  $p_{\max}$  gemäß Gl. (13), (14) zu berücksichtigen sind. Die explizite Auswertung des Mehrfachintegrals (31) liefert

$$\varepsilon_a^1 = -\frac{p_{\max}^4}{4\pi^3 \cdot Q} \cdot \left[ 1 - F\left(\frac{p_{\min}}{p_{\max}}\right) \right] \quad (32)$$

mit

$$F(\zeta) = \zeta + \zeta^3 - \zeta^4 - \frac{(1-\zeta^2)^2}{2} \cdot \ln \frac{1+\zeta}{1-\zeta}. \quad (33)$$

Für  $p_{\min} = 0$  (normale Statistik) geht Gl. (32) in Gl. (29) über.

Wie in Ref. [29] diskutiert, scheint das in der Näherung des freien Elektronengases berechnete Austauschpotential im wesentlichen den Nettoaustausch ohne Einschluß der Selbstwechselwirkung zu erfassen<sup>3</sup>. Während letztere im Falle von Festkörperrechnungen, spez. bei Verwendung von Blochfunktionen, vernachlässigbar klein ist, trifft dies bei Atomrechnungen, an denen wir interessiert sind, wegen der starken Lokalisierung der Elektronen keinesfalls zu. Speziell bei mittleren und großen Kernabständen ist die Modifizierung des Austauschpotentials bei Einschluß des Selbstwechselwirkungseffektes bedeutend, so daß selbiger von Wichtigkeit für Eigenschaften des „Atomrandes“ wie z. B. thermodynamische Drucke ist.

Die Selbstwechselwirkung läßt sich nach Amaldi [29, 30] durch  $\frac{1}{N} \cdot \varepsilon_e$  approximieren, für die Austauschenergiedichte wäre also

$$\varepsilon_a \approx -\frac{1}{N} \cdot \varepsilon_e + \varepsilon_a^1 \quad (34)$$

zu setzen. An die Stelle der modifizierten Thomas-Fermi-Gleichungen (20)–(27) treten dann die modifizierten Thomas-Fermi-Dirac-Amaldischen (TFDA)-Gleichungen (20a)–(27a):

$$\begin{aligned} & -\frac{Z}{r} + 2\left(1 - \frac{1}{N}\right)\varepsilon_e + \frac{1}{2}\left(p_{\min}^3 - \frac{3\pi}{2} \cdot \Delta\varepsilon_e\right)^{2/3} \\ & - \sqrt[3]{\frac{-3}{2\pi^2} \cdot \Delta\varepsilon_e \cdot (1-\zeta)} \left(1 - \frac{1+\zeta}{2} \cdot \ln \frac{1-\zeta}{1+\zeta}\right) = \varepsilon \end{aligned} \quad (20a)$$

mit

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{p_{\min}}{p_{\max}}, \\ x &= \sqrt[3]{\frac{128}{9\pi^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right)^2 \cdot Z \cdot r} \end{aligned} \quad (21a)$$

$$\phi = 1 + \frac{r}{Z} \left[ \varepsilon - 2\left(1 - \frac{1}{N}\right) \cdot \varepsilon_e \right] \quad (22a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\phi}{x} &= \left( \frac{\phi''(x)}{x} + \text{Max}^{3/2} \left[ \frac{1}{x} - \delta; 0 \right] \right)^{2/3} \\ & - \kappa \cdot \left( \frac{\phi''(x)}{x} \right)^{1/3} \cdot (1-\zeta) \left( 1 - \frac{1+\zeta}{2} \cdot \ln \frac{1-\zeta}{1+\zeta} \right) \end{aligned} \quad (23a)$$

<sup>3</sup> Eine genauere Beschreibung der Verhältnisse findet sich in Anhang B.

mit

$$\kappa = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi^2 Z^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right)}}$$

$$\delta = -\varepsilon_H \sqrt[3]{\frac{9\pi^2}{128 Z^4 \left(1 - \frac{1}{N}\right)^2}} \quad (24a)$$

$$\varrho = \frac{32 Z^2}{9\pi^3} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \frac{\phi''(x)}{x} \quad (25a)$$

$$\phi(x_R) = \frac{Z - N + 1}{N} + x_R \cdot \phi'(x_R) \quad (26a)$$

$$\phi(x_R) = -\frac{15}{64} \kappa^2 \cdot x_R. \quad (27a)$$

Der logarithmische Term in Gl. (23a) hat das Auftreten von logarithmischen Gliedern in der zu Gl. (28) analogen Entwicklung zur Folge. Das erste dieser zusätzlichen Glieder ergibt sich zu  $x^{1/3} \ln x$ , was einem Glied  $r^{1/3} \cdot \ln r$  in der Entwicklung von  $\varrho$  nach  $r$  entspricht. Der führende Term  $r^{-1/2}$  in der Entwicklung von  $\varrho$  (s. Ende Abschnitt 4) wird also durch die Berücksichtigung des Austausches gemäß Gl. (34) nicht beeinflusst. Auf Gl. (29) trifft das nicht zu.

Abschließend sei noch bemerkt, daß die Korrektur des Austauschpotentials für niedrige Elektronendichten von Gombás [6] im statistischen Atommodell nicht angewendet werden kann, da die entsprechende Differentialgleichung keine physikalisch sinnvolle Lösung besitzt.

## 6. Resultate

Die Gleichungen des modifizierten statistischen TFDA-Modells von Abschnitt 5 wurden numerisch integriert, außer in Kernnähe, wo die Lösung durch eine Reihenentwicklung approximiert werden muß.

Während, wie schon gesagt, das modifizierte Atommodell die Elektronendichte in Kernnähe besser beschreibt (s. Fig. 2), unterscheidet es sich für mittlere und große Kernabstände nicht wesentlich von den normalen statistischen Resultaten (s. Fig. 1). Dementsprechend liefert auch das neue Modell keine wesentlich anderen Ergebnisse für Erwartungswerte, die von den mittleren und äußeren Bereichen der Elektronenwolke bestimmt werden wie Suszeptibilitäten, Streuamplituden, thermodynamische Drucke usw.

Dagegen werden Erwartungswerte verbessert, die von den kernnahen Gebieten abhängen, so etwa Gesamtenergien oder kernmagnetische Abschirmkonstanten

$$\sigma = \frac{\alpha^2}{3} \langle r^{-1} \rangle.$$

Entsprechende Resultate finden sich in den Tabellen 2 und 3. In Fig. 4 finden sich Molvolumen-Energie-Kurven. Optimale Gesamtenergien werden also mit

Tabelle 2. Gesamtenergien einiger Atome

Z	Atom	Hartree-Fock-Energie in aE	Fehler in % bei Rechnung nach dem		
			statistischen TFDA-Modell	modifizierten statistischen Modell $\gamma = 2,4$	statistischen Modell $\gamma = 1,0$
4	Be	14,6	60	19	-2
10	Ne	129	40	15	1
18	Ar	527	30	12	1
36	Kr	2752	23	9	2
86	Rn	21867	16	7	2

Tabelle 3. Kernmagnetische Abschirmkonstanten [in  $10^{-3}$  aE]

Z	Atom	Hartree-Fock- Methode	modifiziertes TFDA-Modell, $\gamma = 2,4$	statistisches TFD-Modell
4	Be	0,15	0,16	0,21
10	Ne	0,55	0,57	0,65
18	Ar	1,24	1,27	1,37
36	Kr	3,25	3,28	3,37
86	Rn	10,7	10,8	11,3

dem kleineren Modellparameter ( $\gamma \approx 1$ ) erhalten, während die größeren Parameter von Anhang A zu den besten Dichten und den direkt damit verknüpften Erwartungswerten führen. Diese Situation – für verschiedene Zwecke sind verschiedene Modellparameter optimal – ist typisch, wenn man komplizierte energetische Phänomene durch lokale Potentiale zu beschreiben versucht, und ist von den Austauschpotentialen seit längerem bekannt [29].

Im Gegensatz zu den Gesamtenergien  $E$ , die durch die Modifikation der Statistik beträchtlich verbessert werden, ist bei den thermodynamischen Drucken  $p = -\frac{dE}{dV}$  [29] nur die Amaldi-Korrektur der Selbstwechselwirkung von ausschlaggebender Bedeutung, wie Fig. 5 zeigt.

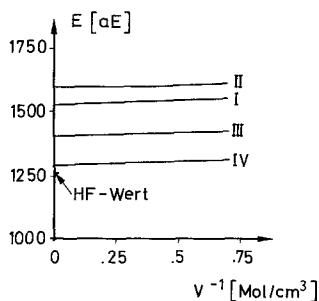


Fig. 4. Energie von Eisen als Funktion des Molvolumens. I: Thomas-Fermi-Methode. II: Thomas-Fermi-Dirac-Amaldi-Methode, III: desgleichen, aber modifizierte Statistik,  $\gamma = 2,4$ , IV: dito,  $\gamma = 1,0$

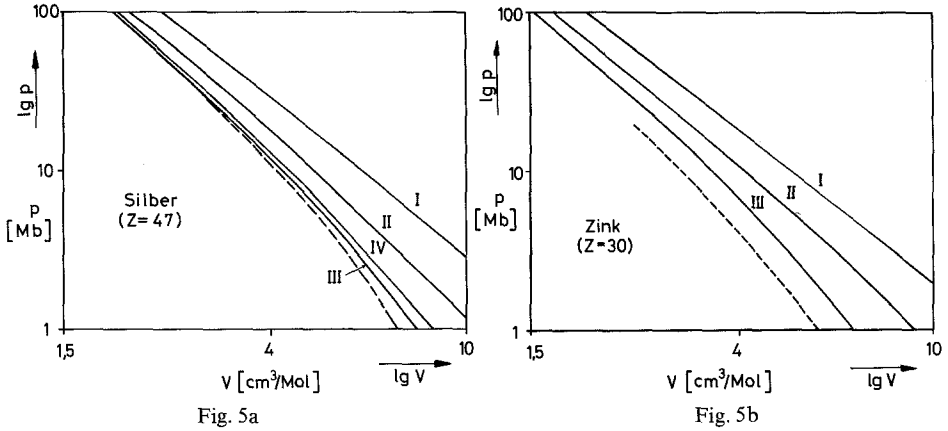


Fig. 5a

Fig. 5b

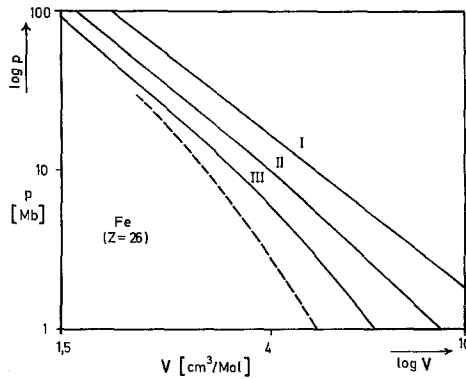


Fig. 5c

Fig. 5. — Statistisch berechnete Zustandskurven für 0° K (I: Thomas-Fermi-Methode; II: Thomas-Fermi-Dirac-Methode; III: Thomas-Fermi-Dirac-Amaldi-Methode; IV: wie III, aber modifizierte Statistik); - - - - Aus experimentellen Daten extrapolierte Zustandskurven. a) Silber,  $Z = 47$ , b) Zink,  $Z = 30$ , c) Eisen,  $Z = 26$

### Molekülbildung und statistische Theorie

Nach Rüdberg [33] besteht eine wesentliche Ursache der Molekülbildung darin, daß in der „Bindungsregion“ zwischen den Kernen die kinetische Energie abnimmt, während die Dichte höher ist als im gleichen Abstand eines einsamen Atomkerns. Es bedeutet, daß im Bereich der Bindung die kinetische Energie keine einfache Funktion der Elektronendichte sein kann. Mit anderen Worten, Äquipotentialkurven und Niveaulinien im Dichtediagramm, die im Atom parallel verlaufen, sollten dies im Molekül besonders in der Bindungsregion nicht mehr tun.

Um das nachzuprüfen, wurden TFA-Äquipotentialkurven und Dichteniveaulinien für das  $H_2^+$  berechnet. Fig. 6 zeigt, daß beide Kurvenscharen „hinter“ den Kernen und besonders in den Außenbezirken des Moleküls einigermaßen parallel verlaufen, während sie sich in der Bindungsregion tatsächlich unter Winkeln von bis über 30° schneiden. Die Rüdbergschen Vorstellungen tragen damit zum

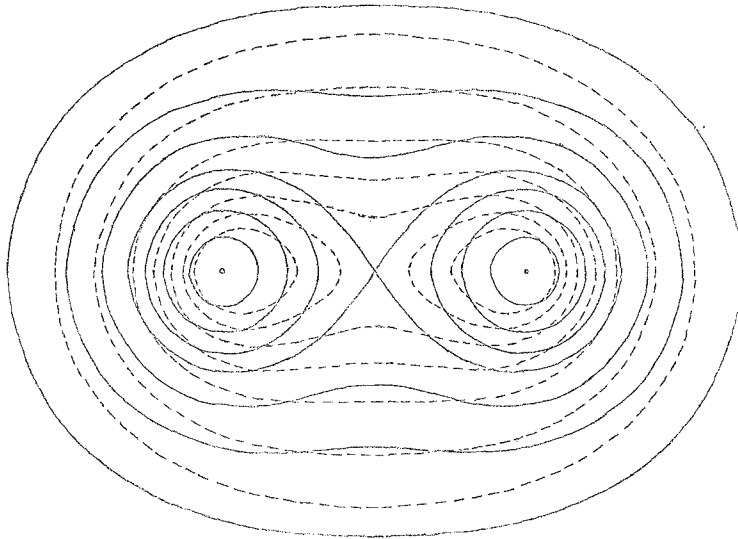


Fig. 6.  $H_2^+$ -Molekül. — Thomas-Fermi-Amaldi-Äquipotentiallinien. - - - - Linien konstanter Elektronendichte

Verständnis des Theorems von Balázs [1] bei, nach dem keine Theorie stabile Moleküle liefert, in der die Elektronendichte eine einfache Funktion des Potentials ist.

In der (vereinfachten (Gl. 20) wie auch der exakten) *modifizierten* Thomas-Fermi-Gleichung ist die Dichte eine Funktion von Potential *und Ort*. Im Gegensatz zur üblichen TF-Theorie und ihren Erweiterungen erfüllt die modifizierte Statistik also die Voraussetzung des Balázs-Theorems nicht mehr. Trotzdem scheint, nach einer expliziten Berechnung der asymptotischen Bindungskraft zu urteilen, eine stabile Molekülbildung weiterhin unmöglich. Dies ist nach dem Rüdberg'schen Bild auch nicht weiter verwunderlich; denn die modifizierte Statistik wirkt sich praktisch nur in Kernnähe, nicht aber in der Bindungsregion aus.

## 7. Anhang

### A. Modellmäßige Bestimmung der Heisenberg-Energie

Eine Möglichkeit,  $\epsilon_H$  zu bestimmen, besteht über die folgende Forderung: Für die energetisch tiefste Zelle des Einteilchenkonfigurationsraumes oberhalb  $\epsilon_H$  soll gerade

$$\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p_x^2} = \frac{1}{4} \tag{A1}$$

erfüllt sein. Das Volumen dieser Phasenraumzelle ist

$$\frac{h^3}{2} = 4\pi^3 = \int_0^R 4\pi r^2 dr \int_{P_{\min}}^{P_{\max}} 4\pi p^2 dp, \tag{A2}$$

wobei die Integrationsgrenzen durch

$$P_{\min} = \sqrt{\text{Max}[0; 2(\varepsilon_{\text{H}} - V(r))]} \quad (\text{A3})$$

$$P_{\text{Max}} = \sqrt{2(\varepsilon_0 - V(r))} \quad (\text{A4})$$

$$\varepsilon_0 = V(R) \quad (\text{A5})$$

miteinander verknüpft sind. Für die energetisch tiefliegenden Bereiche kann das Atompotential in guter Näherung als

$$V(r) = -\frac{Z}{r} \quad (\text{A6})$$

angesetzt werden. Die Auswertung des Integrals (A2) liefert unter Berücksichtigung der variablen Grenzen dann

$$4\pi^3 = \frac{\sqrt{8}\pi^3 Z^3}{3} \left( \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon_0^3}} - \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon_{\text{H}}^3}} \right). \quad (\text{A7})$$

Multipliziert man den Integranden von (A2) mit  $\frac{p^2}{3}$ , erhält man

$$4\pi^3 \cdot \overline{\Delta p_x^2} = \frac{\sqrt{32}\pi^3 Z^3}{3} \left( \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon_0}} - \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon_{\text{H}}}} \right). \quad (\text{A8})$$

Entsprechend ergibt sich

$$4\pi^3 \cdot \overline{\Delta x^2} = \frac{\pi^3 Z^5}{3\sqrt{32}} \left( \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon_0^7}} - \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon_{\text{H}}^7}} \right). \quad (\text{A9})$$

Die numerische Behandlung des Gleichungssystems (A1, 7, 8, 9) liefert das Resultat

$$\varepsilon_{\text{H}} = -0.804 Z^2. \quad (\text{A10})$$

Für Phasenraumzellen, deren Unterkante energetisch höher als  $-0,8 Z^2$  liegt, ist die Heisenbergsche Unschärferelation erfüllt, für tiefer liegende Zellen dagegen verletzt<sup>4</sup>.  $\varepsilon_{\text{H}}$  nach (A10) liefert sehr gute Gesamtenergien des statistischen Atommodells (s. Abschnitt 6, Tabelle 2 und Fig. 4).

Zur Ableitung von (A10) hatten wir  $\overline{\Delta x^2}$  und  $\overline{\Delta p_x^2}$  einzeln durch Mittelung über eine Phasenraumzelle bestimmt. Im Rahmen eines Elektronengas-Modells ist es aber genauso vernünftig, zunächst  $\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p_x^2}$  für ein Energieniveau  $\varepsilon$  zu berechnen und diesen Wert dann über eine Zelle zu mitteln. Differenzieren von (A7)–(9) liefert

$$\begin{aligned} dV &= \sqrt{2}\pi^3 Z^3 \cdot (-\varepsilon)^{-5/2} \cdot d\varepsilon \\ \overline{\Delta p_x^2} \cdot dV &= \sqrt{\frac{8}{9}}\pi^3 Z^3 \cdot (-\varepsilon)^{-3/2} \cdot d\varepsilon \\ \overline{\Delta x^2} \cdot dV &= \frac{7}{24\sqrt{2}}\pi^3 Z^5 \cdot (-\varepsilon)^{-9/2} d\varepsilon, \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

<sup>4</sup> Für sehr tiefliegende Zellen ( $\varepsilon_{\text{H}} < -4.755 \cdot Z^2$ ) wird  $\overline{\Delta p_x^2} \cdot \overline{\Delta x^2}$  allerdings wieder wenig größer als 1/4.

woraus

$$\overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p_x^2} = \frac{7 \cdot Z^2}{-72\epsilon} \quad (\text{A12})$$

folgt. Mittelung über eine Zelle führt zu

$$\frac{1}{4} = \int_{\epsilon_H}^{\epsilon_0} \overline{\Delta x^2} \cdot \overline{\Delta p_x^2} \cdot \frac{dV}{4\pi^3} = \frac{7\sqrt{2}}{720} Z^5 \left( \frac{1}{\sqrt{-\epsilon_0}^5} - \frac{1}{\sqrt{-\epsilon_H}^5} \right). \quad (\text{A13})$$

Das Gleichungssystem (A7, 13) hat die Lösung

$$\epsilon_H = -1.822 \cdot Z^2. \quad (\text{A14})$$

Dieser Wert von  $\epsilon_H$  liefert ausgezeichnete Elektronendichten in Kernnähe (s. Abschnitt 6, Fig. 2).

Schließlich kann man den Mindestimpuls  $p_{\min}$  aus der Forderung bestimmen, daß der mittlere Impulsbetrag  $\sqrt{\overline{p^2}}$  in der tiefsten Zelle der Größe  $h^3$  dem wellenmechanischen Wert einer  $1s^2$ -Schale entspricht, d. h. es soll näherungsweise

$$\overline{p^2} = Z^2 \quad (\text{A15})$$

sein. Für Phasenvolumen und Impulsquadrat gilt

$$h^3 = 8\pi^3 = \int dV = \frac{2}{3} \sqrt{2} \pi^3 Z^3 \left( \frac{1}{\sqrt{-\epsilon_0}^3} - \frac{1}{\sqrt{-\epsilon_H}^3} \right) \quad (\text{A16})$$

und

$$\overline{p^2} \cdot 8\pi^3 = \int \overline{p^2} \cdot dV = 4\sqrt{2} \pi^3 Z^3 \left( \frac{1}{\sqrt{-\epsilon_0}} - \frac{1}{\sqrt{-\epsilon_H}} \right). \quad (\text{A17})$$

Die Gln. (A15–17) haben als Lösung

$$\epsilon_H = -\frac{3}{7-\sqrt{33}} \cdot Z^2 = -2.390 \cdot Z^2. \quad (\text{A18})$$

Aufgrund dieser Ableitung verwundert es nicht, daß man mit dem Heisenberg-Parameter (A18) besonders gut den Zusammenhang von kinetischer Energie und Elektronendichte erfaßt (s. Abschnitt 3, Tabelle 1).

### B. Korrigiertes statistisches Austauschpotential

Nach [29] besteht die Austauschkorrektur  $E_a$  aus zwei Anteilen, dem eigentlichen Austauscheffekt zwischen verschiedenen Elektronen und der Selbstwechselwirkung. Während im unendlich-ausgedehnten und homogenen Elektronengas die Selbstwechselwirkung gegen Null geht, stellt sie bei den lokalisierten Wenig-Elektronensystemen von Atomen den Hauptanteil dar (s. Tabelle 4).

Man sollte daher von der Austausch-Energie  $E_a^{\text{FE}}$ , die in Freier Elektronengas-Näherung nach Gl. (29) erhalten wird, zunächst den Selbstenergie-Anteil  $E_s^{\text{FE}}$  abziehen, der einer homogenen Ladungswolke endlicher Elektronenzahl  $N$  entspricht, und dann einen Anteil  $E_s^{\text{A}}$  hinzuziehen, der die Selbstenergie der stark lokalisierten und inhomogenen atomaren Dichteverteilungen approximiert, etwa

Tabelle 4. Austauschenergien  $E_a$  einiger Atome [in aE]

Z	Atom	Brutto- $E_a$ nach HF-Methode	Selbst- Energie Anteil in %	$E_a^{FEa}$ Elektronen- gas-Näherung	$E_a^{FE} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{N}}$	$\frac{E_{coulomb}}{N}$	$E_a^{FE}$ korrigiert nach Gl. (B1)
1	H	0,312	100	0,212 (-32)	0,212	0,312	0,312 ( 0,0)
2	He	1,03	100	0,88 (-15)	0,70	1,03	1,21 ( 18, )
4	Be	2,67	98	2,32 (-13)	1,46	1,79	2,65 (-0,8)
10	Ne	12,1	83	11,0 (- 9)	5,1	6,6	12,5 ( 3,4)
18	Ar	30,3	75	27,8 (- 8)	10,6	12,9	30,1 (-0,8)
28	Ni	61,8	70	58,0 (- 6)	19,1	23,2	62,0 ( 0,4)
36	Kr	94,2	66	89,6 (- 5)	27,1	32,6	95,0 ( 0,9)
54	Xe	180,	61	171 (- 5)	45,	53,	179, (-0,5)
72	Hf	291,	56	279 (- 4)	67,	80,	292, ( 0,3)
86	Rn	390,	54	374 (- 4)	85,	100,	390, (-0,1)
102	No	520,	51	495 (- 5)	106,	125,	515, (-1,0)

<sup>a</sup> Zahlen in Klammern: Abweichung in % vom Hartree-Fock-Wert.

nach Amaldi [30] den  $N$ -ten Teil der Coulombenergie  $E_c$

$$E_a \approx E_a^{FE} - E_s^{FE} + \frac{E_c}{N}. \quad (\text{B1})$$

Für  $E_s^{FE}$  hatte Gombás [31] den Ausdruck  $\left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{2}{N}}\right) \cdot E_a^{FE}$  verwendet.

Diese Korrektur hat sich als etwas zu klein erwiesen [vgl. 29]. Verwendet man als Modell zur Beschreibung der Selbstwechselwirkung die potentielle Energie einer

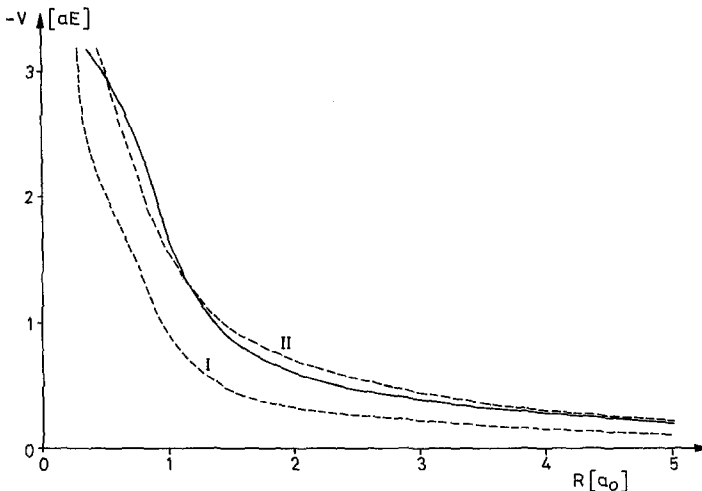


Fig. 7. Austauschpotentiale für das Ge-Atom. — mittleres Slatersches Austauschpotential. - - - - statistische Approximation  $V = \frac{d}{dQ} (\epsilon \cdot \rho)$ . I: einfache Elektronengasnäherung nach Gl. (29), II: gemäß Gln. (B1, 2) korrigiertes Potential



homogenen Ladungskugel, erhält man die Beziehung

$$E_s^{\text{FE}} = \frac{c}{\sqrt[3]{N}} \cdot E_a^{\text{FE}}. \quad (\text{B2})$$

Mit einem optimalen Wert für die Konstante von  $c = 1,0^5$  wurden die korrigierten Austauschenergien der Tabelle 4 berechnet. Ebenfalls recht befriedigend sind mittlere Austauschpotentiale (fürs Ge-Atom, Fig. 7), speziell für mittlere und für große Kernabstände, wo sie das richtige asymptotische Verhalten  $-\frac{1}{r}$  zeigen.

Ich danke Herrn Dr. E. Frenkel für Diskussionsbemerkungen und der GMD Bonn für Rechenzeit auf der IBM 7090.

### Literatur

1. Teller, E.: Rev. mod. Physics **34**, 627 (1962).  
Balázs, N. L.: Physic. Rev. **156**, 42 (1967).  
Roberts, R. E.: Physic. Rev. **170**, 8 (1968).
2. Thomas, L. H.: Proc. Cambridge phil. Soc. **23**, 542 (1926).
3. Fermi, E.: Z. Physik **48**, 73 (1928).
4. Gombás, P.: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen. Wien: Springer 1949.
5. Goodisman, J.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **15**, 165 (1969).
6. Gombás, P.: Pseudopotentiale. Wien: Springer 1967.
- 6a. Schwarz, W. H. E.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **27**, 391 (1969).
7. Abrahamson, A. A.: Physic. Rev. **130**, 693 (1963); **178**, 76 (1969).  
Gaydaenko, V. I., Nikulin, V. K.: Chem Physics Letters **7**, 360 (1970).
8. Wedepohl, P. T.: Proc. physic. Soc. (London) **92**, 79 (1967); J. Physics B **1**, 307 (1968).
9. Gilvarry, J. J.: In: Applications of modern physics to the earth and planetary interiors, ed. S. K. Runcorn. London: Interscience 1969.
10. Hohenberg, P., Kohn, W.: Physic. Rev. B **136**, 864 (1964).  
Kohn, W., Sham, L. J.: Physic. Rev. A **137**, 1697; **140**, 1133 (1965).
11. Kirzhnits, D. A.: J. eksper. teoret. Fis. USSR **32**, 115 (1957).
12. LeConteur, K. J.: Proc. physic. Soc. (London) **84**, 837 (1964).
13. March, N. H., Marray, A. M.: Proc. Roy. Soc. (London) A **261**, 119 (1961).  
Stoddart, J. C., March, N. H.: Proc. Roy. Soc. (London) A **299**, 279 (1967).
14. v. Weizsäcker, C. F.: Z. Physik **96**, 431 (1935).
15. Gombás, P.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **3**, 105ff. (1954), **25**, 361 (1968); Ann. Physik (6. Folge) **18**, 1 (1956); Rev. mod. Physics **35**, 512 (1963).
16. Fényes, I.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **5**, 235 (1956).
17. Szépfalusy, P.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **6**, 273 (1957).
18. Hellmann, H.: Acta physicochim. URSS **4**, 225 (1936).
19. Lindhard, J.: Unveröffentlichte Resultate (s. Zitat 12).
20. Berg, R., Wilets, L.: Proc. physic. Soc. (London) A **68**, 229 (1955).
21. Yonei, K., Tomishima, Y.: J. physic. Soc. (Japan) **20**, 1051 (1965).
22. Goodisman, J.: Physic. Rev. A **2**, 1193 (1970).
23. Czavinsky, P.: Physic. Rev. **166**, 53 (1968); J. chem. Physics **50**, 1176, 2476, 3629 (1969).
24. Ashby, N., Holzman, M. A.: Physic. Rev. A **1**, 764 (1970).
25. March, N. H., Plaskett, J. S.: Proc. Roy. Soc. (London) A **235**, 419 (1956).
26. Barnes, J. F., Cowan, R. D.: Physic. Rev. **132**, 263 (1963).  
— Physic. Rev. A **140**, 721 (1965).

<sup>5</sup> Das Modell liefert allerdings den merklich größeren Wert  $c = 1.31$ . Lindgren und Rosén [32] sind kürzlich auf anderem Wege zu einem ähnlichen Resultat gelangt. Ein für Atome besser geeignetes verkleinertes Austauschpotential haben auch Robinson *et al.* [34] vorgeschlagen.

27. Pauncz, R.: *Acta physica Acad. Sci. Hung.* **1**, 277 (1952).  
Ladányi, K.: *Acta physica Acad. Sci. Hung.* **7**, 161 (1957).
28. Mann, J. B.: *Atomic structure calculations. II. Hartree-Fock wavefunctions and radical expectation values.* Los Alamos Scientific Laboratory 1968.
29. Schwarz, W. H. E.: *Z. Physik* **214**, 149 (1968); **239**, 162 (1970).
30. Fermi, E., Amaldi, E.: *Mem. Acc. Italia* **6**, 117 (1934).
31. Gombás, P.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 157 (1967).
32. Lindgren, I., Rosén, A.: *Inst. Physics Göteborgs Univ. Report GIPR 034* (1970).
33. Rüdénberg, K.: *Rev. mod. Physics* **34**, 326 (1962).  
Feinberg, M. J.: *Advances quant. Chem.* **5**, 28 (1970).
34. Robinson, J. E., Bassani, F., Knox, R. S., Schrieffer, J. R.: *Physic. Rev. Letters* **9**, 215 (1962).  
Muda, Y., Sugata, E.: *Physics Letters A* **29**, 647 (1969).

Dr. Eugen Schwarz  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
der Universität Bonn  
D-5300 Bonn, Wegelerstr. 12  
Deutschland