ZUR THEORIE DER METALLE.

Von P. GOMBÁS.

(Eingegangen am 29. März 1947.)

Die in einigen früheren Arbeiten¹ vom Verfasser auf Grund des statistischen Atommodells ausgearbeitete Theorie der metallischen Bindung wird hier auf der Grundlage eines modifizierten Potentialfeldes der Metallionen neu entwickelt und weiter ausgebaut. Hierdurch gelangt man zu einer sehr einfachen Theorie der Alkali- und Erdalkalimetalle mit zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten. Die Theorie wird zur Erklärung der Bindung der Alkali- und Erdalkalimetalle und zur Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Konstanten dieser Metalle herangezogen. Ausserdem wird eine Beziehung zwischen dem Druck und der Dichte für die genannten Metalle hergeleitet. Die theoretischen Resultate stimmen mit den empirischen gut überein, wobei besonders hervorzuheben ist, dass in der Theorie keinerlei empirische oder halbempirische Parameter zu Hilfe genommen wurden.

1. §. EINLEITUNG.

Versuche eine Theorie der Metalle auszuarbeiten gehen auf die klassische Physik zurück. Obwohl diese Versuche Teilerfolge erzielten, so war ihnen ein umfassender Erfolg nicht beschieden, denn mehrere wichtige Metalleigenschaften so z. B. das wichtige Problem der metallischen Bindung fand auf Grund der klassischen Theorie keine Erklärung. Die Ursache hierfür ist in den bekannten Mängeln der klassischen Theorie zu suchen. Der Ausbau einer konsequenten und umfassenden Theorie der Metalle konnte erst auf Grund der modernen Quantentheorie in Angriff genommen werden. Die moderne Quantenmechanik bildet auch hier wie in so vielen anderen Gebieten der Physik das Fundament, auf das sich die Theorie der Metalle gründet.

In mehreren früheren Arbeiten¹ wurde vom Verfasser ausgehend aus dem statistischen Modell der Atome eine Theorie der metallischen Bindung entwickelt, die einerseits eine Erklärung der metallischen Bindung gibt und andererseits die Berechnung der wichtigsten Konstanten der einfacheren Metalle in erster Linie der Alkali- und Erdalkalimetalle ermöglicht. Wesentlich ist, dass in die Theorie keinerlei empirische oder halbempirische Parameter eingeführt werden.

¹ P. Gombás, ZS. f. Phys. 94, 473, 1935; 95, 687, 1935; insbesondere 99, 729, 1936; 100, 599, 1936; 104, 81, 1936; 104, 592, 1937; 117, 322, 1941; Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LIX, 125, 1940; Nature (London) 137, 950, 1936; 157, 668, 1946; P. Gombás u. Gy. Péter, ZS. f. Phys. 107, 656, 1937.

Mit Hilfe der seither ebenfalls vom Verfasser gegebenen statistischen Formulierung des Besetzungsverbotens der vollbesetzten Quantenzustände von Atomen² kann diese Theorie der metallischen Bindung auf eine äusserst einfache Form gebracht werden, die die Grundlage einer sehr einfachen allgemeinen Metalltheorie bildet und deren Anwendung auf verschiedene konkrete Probleme sich ausserordentlich einfach gestaltet.

Das Metallmodell, das die Grundlage dieser Arbeit bildet, ist sehr einfach und anschaulich. Die Alkali- und Erdalkalimetalle, auf die wir uns in dieser Arbeit in erster Linie beschränken, bauen wir aus dem Gitter der statistisch behandelten Metallionen und aus dem Metallelektronengas, bestehend aus den Valenzelektronen, auf. Die Valenzelektronen, auf deren Verhalten es in der Theorie der Metalle gerade ankommt, behandeln wir gesondert von den Rumpfelektronen auf Grund der Wellenmechanik, was sich im Folgenden als wesentlich erweist. Das eingangs erwähnte Neue in dieser Arbeit im Vergleich zu den früheren Arbeiten des Verfassers besteht darin, dass wir die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Metallionen nicht auf Grund des elektrostatischen Potentials der Ionen, sondern auf Grund eines modifizierten Potentials berechnen, das sich auf die statistische Formulierung des Besetzungsverbotens der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände der Metallatome gründet.

Nach Erörterung einiger mit der Begründung des Modells zusammenhängender allgemeiner Fragen befassen wir uns im Folgenden mit der metallischen Bindung, mit der Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Konstanten, mit dem Zusammenhang zwischen dem Druck und der Dichte der Metalle und schliesslich mit der Berechnung der Austrittsarbeit der Elektronen. Die Berechnungen beziehen sich im allgemeinen auf die Alkali- und Erdalkalimetalle mit Ausnahme von *Li* und *Be*; die Ionen der beiden letztgenannten Metalle besitzen nämlich nur je 2 Elektronen, wodurch die auf der statistischen Theorie der Atome beruhende Modifikation des Potentials illusorisch wird.

Durch das Zusammenfügen der freien Metallatome zum metallischen Verbands erfährt bei den einfacheren Metallen (Alkali- und Erdalkalimetallen) nur die Eigenfunktion und die Energie der Valenzelektronen eine wesentliche Änderung, die Verteilung und Energie der Rumpfelektronen bleibt praktisch ungeändert. Unsere wichtigste Aufgabe ist also die Bestimmung der Energie und der Verteilung bzw. der Eigenfunktion der Valenzelektronen im Gitter.

² P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941.

2. §. ALLGEMEINE GRUNDLAGEN.

Beim Zusammenbau der einzelnen freien Atome zum Gefüge eines Gitters entsteht bekanntlich aus dem diskreten Energiespektrum der freien Atome das Energiebandspektrum des Gitters, das die elektrischen und magnetischen Eigenschaften des festen Körpers determiniert.

Im Grundzustand, auf den sich alle unsere folgenden Betrachtungen beziehen, besetzen die Valenzelektronen die energetisch tiefsten Zustände ihres energetisch tiefsten Energiebandes. Zur Bestimmung der Verteilung der Valenzelektronen im Grundzustand im Gitter haben wir die Eigenfunktionen dieser Zustände zu bestimmen. Es ist leicht einzusehen,³ dass die Eigenfunktion eines Valenzelektrons im Gitter in einem beliebigen Zustand in der allgemeinen Form $\psi = \omega e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r})}$ dargestellt werden kann, wo ω eine periodische Funktion des Ortes mit der Periodizität des Gitters, $\mathbf{r}$ den Ortsvektor und $\mathbf{k}$ den Ausbreitungsvektor bezeichnet; im reziproken Gitter ist $\mathbf{k}$ ein ganzzahliger Vektor. Im Grundzustand, wenn sich also die Metallelektronen in den energetisch tiefstmöglichen Zuständen befinden, können wir die Eigenfunktion der Valenzelektronen — jedenfalls für Alkalimetalle — in der Form $\psi = \omega_0 e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r})}$ ansetzen, wo ω_0 die Funktion ω für den tiefsten Energiezustand, also für den unteren Rand des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen bezeichnet. Für diesen Zustand ist $\mathbf{k} = 0$, also $\psi = \omega_0$. Die Bestimmung der Verteilung der Valenzelektronen im Gitter im Grundzustand geht also auf die Bestimmung von ω_0 zurück.

Die Berechnung der Eigenfunktion eines Metallelektrons kann sehr vereinfacht und im Falle eines s-Termes auf ein Problem mit Kugelsymmetrie zurückgeführt werden. Hierzu ziehen wir nach dem Vorbild von Wigner und Seitz⁴ zwischen einem Metallatom und allen seinen Nachbarn die Symmetrieebenen. Diese Ebenen umschliessen ein Polyeder von hoher Symmetrie, dessen Volumen das auf ein Metallatom entfallende Gittervolumen darstellt. Diesen Polyeder nennen wir im Folgenden die ein Metallatom oder Metallion enthaltende Elementarzelle. Für das raumzentriert kubische, das flächenzentriert kubische Gitter und für das Gitter der hexagonal dichtesten Kugelpackung veranschaulichen die Elementarzelle die Figuren 1a, 1b und 1c. Aus diesen Figuren ist zu sehen — was noch durch die Berechnungen bestätigt wird —, dass diese Polyeder in guter Näherung durch Kugeln gleichen Volumens approximiert werden können. Wir nennen im Folgenden diese Kugeln kurz

³ Man vgl. z. B. H. Fröhlich, Elektronentheorie d. Metalle (Struktur u. Eigenschaften d. Materie Bd. XVIII), Springer, Berlin, 1936.

⁴ E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) 43, 804, 1933.

Elementarzellen für einige Gittertypen.

Fig. 1a.
Raumzentriertes
kubisches Gitter.

Fig. 1b.
Flächenzentriertes
kubisches Gitter.

Fig. 1c.
Gitter der hexagonal
dichtesten Kugelpackung.

Elementarkugeln, ihren Radius bezeichnen wir mit R , ihr Volumen (das Volumen der Elementarzelle) mit Ω .

Der Zusammenhang zwischen R und der Gitterkonstante lässt sich einfach feststellen. Wenn wir den kürzesten Abstand zweier Atome im Gitter mit δ bezeichnen, so ist für das raumzentrierte kubische Gitter $R = \left(\frac{1}{\sqrt{3}\pi}\right)^{1/3} \delta$, für das flächenzentrierte kubische Gitter $R = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \delta$ und für das Gitter der hexagonal dichtesten Packung $R = \frac{1}{2} \left(\frac{3\sqrt{3}}{2\pi} \frac{\delta'}{\delta}\right)^{1/3} \delta$, wo δ' im Idealfall durch die Relation $\delta' = 2 \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \delta$ definiert ist.

Da die Elementarkugel ein Atom, also — wenn wir die Anzahl der Valenzelektronen mit z bezeichnen — ein z -fach geladenes positives Metallion und z Valenzelektronen enthält und das Zentrum der Elementarkugel mit dem Kern zusammenfällt, ist die Elementarkugel nach aussen hin elektrisch neutral. Demzufolge kann man sich bei der Bestimmung der Verteilung und Energie der Metallelektronen auf die Elementarkugel beschränken, wodurch das sehr komplizierte Vielelektronenproblem auf ein z -Elektronenproblem reduziert wird, das im Falle von s -Termen — und nur diese kommen im Folgenden in Betracht — kugelsymmetrisch ist.

Die Randbedingungen unseres Problems gestalten sich folgendermassen. Das Gesamtpotential und die Eigenfunktion der Valenzelektronen zeigt in jeder Elementarkugel den gleichen Verlauf, es muss daher die Eigenfunktion mit ihrer erster Ableitung von einer Elementarkugel in die andere stetig übergehen. Hieraus folgt aus Symmetriegründen, dass für den Zustand, der dem unteren Rand des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen entspricht, folgende Bedingung gilt

$$\psi'(R) = 0, \quad (1)$$

wo ψ' die Ableitung der Eigenfunktion ψ nach der Entfernung vom Kern, r , bezeichnet. Die Randbedingung für $r = 0$ bleibt dieselbe wie beim freien Atom, es muss also ψ bei $r = 0$ endlich bleiben.

3. §. VERTEILUNG DER VALENZELEKTRONEN IM MODIFIZIERTEN POTENTIALFELD DER METALLIONEN.

Wir wenden uns zunächst dem wichtigen Problem der Bestimmung der Verteilung bzw. der Eigenfunktion der Valenzelektronen im modifizierten Potentialfeld der Metallionen für den Fall der Alkalimetalle zu. Dieses Problem wurde in einer früheren Arbeit⁵ des Verfassers ausführlich behandelt und wir verweisen bezüglich der Einzelheiten auf diese Arbeit; es stehe aber hier eine kurze Übersicht der erzielten Ergebnisse, da diese die Grundlage zu unseren weiteren Ausführungen bilden.

Aus der zitierten Arbeit des Verfassers geht hervor, dass man die Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen einfach bestimmen kann, wenn man statt dem elektrostatischen Potential des Metallions ein modifiziertes Potential einführt, welches dem Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände Rechnung trägt. Wie in der zitierten Arbeit aus der statistischen Theorie des Atoms ausgehend gezeigt wurde, kann man nämlich dieses Besetzungsverbot in Bezug auf die Valenzelektronen eines Atoms mit edelgasähnlichem Rumpf dadurch berücksichtigen, dass man zum elektrostatischen Potential des Rumpfes, V , das Abstossungspotential

$$F = -\gamma_0 \nu^{2/3} \quad (2)$$

hinzuaddiert, wo

$$\gamma_0 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} \varepsilon a_H \quad (3)$$

ist und ν die Elektronendichte des Rumpfes, ε die positive Elementarladung und a_H den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Für das modifizierte Potential⁶ ergibt sich daher der Ausdruck

$$\Phi = V + F. \quad (4)$$

⁵ P. Gombás, Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LIX, 125, 1940.

⁶ Es sei hier kurz darauf hingewiesen, dass sich das modifizierte Potential aus Versuchen mit Röntgenstrahlen oder raschen Elektronenstrahlen nicht bestimmen lässt, da für diese, wie aus der Herleitung von F (l. c.) folgt, F verschwindet.

Durch Einführung dieses Potentials gestaltet sich die Bestimmung der Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen ausserordentlich einfach; in diesem Potentialfeld fallen nämlich die für die Durchführung der Berechnungen sehr lästigen Orthogonalitätsbedingungen, denen die Eigenfunktion der Valenzelektronen in Bezug auf die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände zu genügen hat, fort, da diesen durch das Zusatzpotential F Rechnung getragen wird. Bei der Berechnung des Grundzustandes der Valenzelektronen hat man also den energetisch *absolut* tiefsten Zustand zu bestimmen. Dies wurde in einigen früheren Arbeiten⁷ für freie Atome durchgeführt.

Nun wollen wir dieses modifizierte Potential zur Berechnung des Grundzustandes der Metallelektronen, also zur Berechnung desjenigen Zustandes, der dem unteren Rand des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen entspricht, heranziehen. Dieses Problem unterscheidet sich von dem entsprechenden Problem für das freie Atom nur darin, dass jetzt die Eigenfunktion des gesuchten Zustandes der Randbedingung (1) zu genügen hat, in dem R einen endlichen Wert hat. Für $R = \infty$ geht unser Problem in das des freien Atoms über.

Im Falle von Alkalimetallen, auf die wir uns zunächst beschränken, ist es zweckmässig das modifizierte Potential in folgender Form zu schreiben

$$\Phi = \frac{\varepsilon}{r} + \left(V - \frac{\varepsilon}{r} \right) + F, \quad (5)$$

in der das Coulombsche Glied $\frac{\varepsilon}{r}$ von dem nicht-Coulombschen elektrostatischen Potential $\left(V - \frac{\varepsilon}{r} \right)$ und dem ebenfalls nicht-Coulombschen Zusatzpotential F abgesondert wurde. Der nicht-Coulombsche Anteil des Potentials $V - \frac{\varepsilon}{r} + F$ fällt mit wachsendem r exponentiell ab. Man kann diesen Potentialanteil aus der Verteilung des Hartreeschen „self-consistent field“ numerisch berechnen und dann zur Vereinfachung der Rechnungen durch einen analytischen Ausdruck approximieren.

Für Rb ist die potentielle Energie des Valenzelektrons als Funktion von r in dem aus der Hartreeschen Verteilung⁸ berechneten modifizierten

⁷ P. Gombás, ZS. f. Phys. 119, 318, 1942. B. Kozma u. A. Kónya, ZS. f. Phys. 118, 153, 1941. Man vgl. auch P. Gombás, Ann. d. Phys. 5. Folge, 35, 65, 1939; 5. Folge, 36, 680, 1939; ZS. f. Phys. 116, 184, 1940.

⁸ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, 96, 1935.

1. we cannot increase the transmitted energy,
2. our receiver is not of the high degree of development, which could be arrived at by a further approach to the border of principal possibilities. (Our receivers were only experimental devices, and not technically developed sets),
3. the electrical noise-level inside the town is not favourable for sensitive experiments like this (the coulometer, however, eliminates outer disturbances too),
4. the frequency-constancy of the transmitter during one impulse is not of such a high degree as could be expected in case of a technically developed equipment.

All these sources of inaccuracy were successfully eliminated by the cumulating method realized with the aid of coulometers. This, however, has as a consequence, according to the general theory of physical measurements, long periods of observation, that require the apparatus to be in operation for long periods, and make the observation troublesome.

DESCRIPTION OF THE EQUIPMENT.

Only that equipment is described here, which — as mentioned in the introduction — was developed in the second half of 1945, as it was this by which successful Moon-experiments were carried out. Owing to the grave situation of the Tungsram Works at that time, it seemed almost impossible to build a new equipment at our own cost for the replacement of the one lost. Therefore I applied to the Ministry of Home Defence, which kindly put all the constituent parts left over from the war, and manufactured by the Standard Electrical Co. Ltd. for the purpose of a radar working at 2,5 m wavelength, at my disposal.⁶ So we could get a transmitter and a receiver set and a power-supply for the latter. It was at this stage that *E. Istvánffy*, Manager of the Standard El. Co. Ltd. joined our researches, who was in charge of the development of these apparatuses during the war.

It happened on account of these apparatuses that we determined to change the wavelength of our earlier experiments from 0,5 m to 2,5 m, after having been shown by the calculations of *Istvánffy* that 2,5 m wavelength is not more disadvantageous than 0,5 m from the point of view of passing through the ionosphere. *Istvánffy* considered the effect of the ionosphere as a dispersing lens too, and found that this effect cannot reduce the energy density more than by a factor of 12%.

⁶ I should like to take this opportunity of again expressing my thanks to the Ministry of Home Defence.

The antenna system, the high-power-supply for the transmitter, the rotating switch, the band-width reducing output stage, the coulometers and relays had to be constructed anew.

The arrangement of the whole equipment is schematically shown on Fig. 1. Transmitter, receiver, output stage with measuring instruments

Fig. 1.

were located in two rooms on the second floor of the Tungsram Research Laboratory, the antenna system being situated on the roof, above these rooms.

Fig. 2. shows the block diagram of the whole system. Both the transmitter and the receiver join the transmission line of the antenna system,

1 sinkt. Dies ist im besten Einklang mit dem von Wigner und Seitz für das metallische *Na* auf einem anderen Weg erhaltenen Resultat.¹⁰

Im Inneren des Atomrumpfes verliert die Störungsrechnung ihre Gültigkeit, da dort φ_s nicht mehr als kleine Störung betrachtet werden kann. Der hypothetische Verlauf der Funktionen ψ/ψ_0 und $(\psi/\psi_0)^2$ in diesem Raumteil, der uns des Näheren hier nicht interessiert, ist in den Figuren 3a und 3b gestrichelt eingezeichnet. Der Grund dafür, dass die Eigenfunktionen keine Nullstellen besitzen, ist darin zu suchen, dass wir statt dem elektrostatischen Potential das modifizierte Potential zu Grunde legten; dies wurde in einer früheren Arbeit des Verfassers ausführlich diskutiert.¹¹

Die Verteilung der Valenzelektronen kann auch auf Grund des im Folgenden herzuleitenden statistischen Ausdruckes der Gitterenergie des Metalles mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens bestimmt werden.¹² Auf diese Weise erhält man ebenfalls ausserhalb des Atomrumpfes eine praktisch konstante Verteilung der Valenzelektronen. Vom Verfasser wurde auch die Energie der Metallelektronen mit dieser genaueren Verteilung berechnet, wobei sich ein nur um 1,7% tieferer Wert ergab als der, welcher der vollkommen konstanten Verteilung entspricht.

Für Erdalkalimetalle ($z = 2$) ist die Bestimmung der Verteilung der Valenzelektronen wegen der grösseren Anzahl der Valenzelektronen ein bedeutend komplizierteres Problem und wurde bis jetzt auf den im Vorangehenden geschilderten Grundlagen noch nicht durchgeführt. Aus dem Verlauf des modifizierten Potentials der Erdalkalitionen ist zu erwarten, dass sich für den Dichteverlauf der Valenzelektronen ein vom konstanten stärker abweichender Verlauf ergeben würde als für die Alkalimetalle, der aber in erster Näherung mit einem konstanten Verlauf noch genügend gut approximiert werden kann.

4. §. DAS STATISTISCHE METALLMODELL.

Auf Grund des im vorangehenden § gewonnenen Resultates für die Verteilung der Metallelektronen und mit Hilfe statistischer Ansätze kann man ein statistisches Metallmodell entwickeln, nach welchem die Alkali- und Erdalkalimetalle aus dem Gitter der positiven Metallionen und aus dem gleichmässig verteilten Elektronengas der Metallelektronen aufgebaut sind. Die Metallelektronen werden von den Metallionen gesondert in Betracht gezogen, was sich im Folgenden als wesentlich erweist.

¹⁰ E. Wigner u. F. Seitz, l. c.

¹¹ P. Gombás, ZS. f. Phys. 118, 164, 1941.

¹² P. Gombás, ZS. f. Phys. 108, 509, 1938; Math. u. Naturwiss. Anz. d. ung. Akademie d. Wiss. LVI, 417, 1937.

Für die Metallelektronen wird das Besetzungsverbot der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände durch die Annahme in Betracht gezogen, dass sich die Metallelektronen nicht im elektrostatischen, sondern im modifizierten Potentialfeld der Metallionen befinden. Dieses Modell gibt nicht nur eine befriedigende Erklärung der metallischen Bindung, sondern ermöglicht die Berechnung der wichtigsten strukturunempfindlichen Konstanten und die Herleitung wichtiger Zusammenhänge z. B. des Druck-Dichte-Diagramms dieser Metalle. *Empirische oder halbempirische Konstanten werden nirgends zu Hilfe genommen.* Die Resultate sind besonders für Alkalimetalle in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Der Allgemeinheit halber setzen wir voraus, dass das Gitter aus z -fach geladenen positiven Metallionen aufgebaut ist; dementsprechend befinden sich in jeder Elementarkugel z Elektronen des Metallelektronengases. Für Alkalimetalle ist $z = 1$, für Erdalkalimetalle $z = 2$ zu setzen. Die Metallelektronen ziehen wir, wie schon gesagt, von den Rumpfelektronen gesondert in Betracht. Die Elektronendichte ν des Metallions im Gitter können wir mit der Elektronendichte des freien Ions als identisch betrachten, da sich diese durch den Einbau ins Gitter nur unbedeutend ändert. Die Elektronendichte ϱ des Metallelektronengases kann man nach dem im vorangehenden § gewonnenen Resultat durch eine konstante Verteilung approximieren; wir setzen also

$$\varrho = \frac{z}{\Omega} = \frac{3z}{4\pi R^3}. \quad (7)$$

Die gesamte Elektronendichte des Metalls ergibt sich somit aus der Superposition von ν und ϱ , wird also durch $\nu + \varrho$ dargestellt. Wie aus den Vorangehenden hervorgeht, gibt der Ausdruck (7) für Alkalimetalle eine sehr gute Näherung, für Erdalkalimetalle ist aber die Näherung weniger gut, dementsprechend kann man für Erdalkalimetalle auch relativ weniger gute Resultate erwarten.

5. §. THEORIE DER METALLISCHEN BINDUNG. BERECHNUNG DER WICHTIGSTEN KONSTANTEN DER ALKALI- UND ERDALKALIMETALLE.

Unsere nächste Aufgabe ist die Berechnung der Gitterenergie U des Metalles als Funktion von R am absoluten Nullpunkt der Temperatur, aus der alles Weitere sehr einfach folgt. So entspricht z. B. der stabilen Gleichgewichtslage das Minimum von U und der Betrag des Minimums

ist die Energie, die man aufzuwenden hat um das Gitter in freie Metallionen und freie Metallelektronen zu zerlegen.

Da die Elementarkugeln nach aussen hin elektrisch neutral sind, genügt es die Energie einer einzigen Elementarkugel zu berechnen, die die Gitterenergie pro Metallatom bzw. pro Elementarkugel darstellt. Diese Energie setzt sich aus der Selbstenergie des Metallelektronengases und aus der Wechselwirkungsenergie des Metallelektronengases mit den Metallionen zusammen.

Wir berechnen zunächst die Selbstenergie des Metallelektronengases. Diese zerfällt in folgende Anteile: die gegenseitige Coulombsche elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen E_C , die Fermische kinetische Nullpunktsenergie des Metallelektronengases E_K , die gegenseitige Austauschenergie der Metallelektronen E_A und die gegenseitige Correlationsenergie der Metallelektronen E_W .

Die Energie E_C ist die elektrostatische Energie einer Kugel vom Radius R , in der sich eine elektrische Ladung von $-ze$ befindet, die in der Kugel gleichmässig mit der Dichte $-\rho e$ verteilt ist.¹³ Bekanntlich ist das

Potential dieser Kugel $-2\pi\rho e \left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right)$. Es ergibt sich also mit Rücksicht auf (7)

$$\begin{aligned} E_C &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} 2\pi\rho e \left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right) \rho e \, dv = 4\pi^2 \rho^2 e^2 \int_0^R \left(R^2 - \frac{r^2}{3}\right) r^2 \, dr = \\ &= \frac{3}{5} \frac{z^2 e^2}{R} \cdot \end{aligned} \quad (8)$$

Für die Fermische kinetische Nullpunktsenergie der Metallelektronen erhält man¹⁴

$$E_K = \kappa_k \rho^{\frac{5}{3}} \frac{4\pi R^3}{3} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \kappa_k z^{\frac{5}{3}} \frac{1}{R^2} = 1,105 z^{\frac{5}{3}} e^2 a_H \frac{1}{R^2}, \quad (9)$$

wo

$$\kappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} e^2 a_H \quad (10)$$

ist.

¹³ Die Energie, die sich aus der elektrostatischen Selbstwechselwirkung der Metallelektronen ergibt, kann vernachlässigt werden, da die Anzahl der Metallelektronen im gesamten Metall voraussetzungsgemäss sehr gross, im Idealfall ∞ ist. Ausserdem wird diese Energie durch die im Ausdruck E_A (siehe weiter unten) inbegriffene Energie des Selbstaustausches der Metallelektronen gerade kompensiert.

¹⁴ Man vgl. z. B. H. Fröhlich, l. c.

Die aus der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung der Metallelektronen resultierende Energie E_A ergibt sich folgendermassen¹⁵

$$E_A = -z_a \varrho^{4/3} \frac{4\pi R^3}{3} = -\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} z_a z^{4/3} \frac{1}{R} = -0,4582 z^{4/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R}, \quad (11)$$

wo

$$z_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \varepsilon^2 \quad (12)$$

ist.

Die Correlationsenergie der Metallelektronen gibt zur Gitterenergie nur einen relativ geringen Beitrag. Demzufolge ist es gerechtfertigt den Ausdruck¹⁶ für die Correlationsenergie

$$E_W = -z \frac{0,05647 \varrho^{1/3} \varepsilon^2}{\varrho^{1/3} + 0,1216 \frac{1}{a_H}}$$

zu vereinfachen, indem man E_W/z durch die Tangente in dem für uns wichtigen Dichtegebiet ersetzt; diesem entspricht $\varrho^{1/3} \simeq 0,15 \frac{1}{a_H}$. Auf diese Weise lässt sich die Correlationsenergie durch den vollkommen ausreichenden Näherungsausdruck

$$E_W = -0,0172z \frac{\varepsilon^2}{a_H} - 0,0577z^{4/3} \varepsilon^2 \frac{1}{R} \quad (13)$$

darstellen, den wir im folgenden gebrauchen wollen.

Ausser diesen Energieanteilen haben wir noch die Wechselwirkungsenergie des gleichmässig verteilten Metallelektronengases mit den Metallionen in Betracht zu ziehen, die zur Gitterenergie einen wesentlichen Anteil liefern. Bei der Berechnung dieser Wechselwirkung legen wir das modifizierte Potential $\Phi = V + F$ der Metallionen zu Grunde. Da im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle der Grundzustand der Valenzelektronen ein s -Zustand ist, ergibt sich für F der Ausdruck $F = -\gamma_0 \nu^{2/3}$, wo ν wieder die Elektronendichte der Metallionen bezeichnet. Wie bei der Bestimmung der Elektronenverteilung ist es auch hier zweckmässig vom elektro-

¹⁵ Man vgl. z. B. H. Fröhlich, l. c.

¹⁶ E. Wigner, Phys. Rev. (2) 46, 1002, 1934.

statischen Potential V das Coulombsche Potential $\frac{z e}{r}$ der Ionenladung abzuspalten, also Φ in folgender Form zu schreiben

$$\Phi = \frac{z e}{r} + \left(V - \frac{z e}{r} \right) - \gamma_0 v^{2/3}. \quad (14)$$

Das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential $V - \frac{z e}{r}$ und das Zusatzpotential $-\gamma_0 v^{2/3}$ fallen mit wachsendem r exponentiell auf 0 ab.

Gemäss dieser Aufteilung des Potentials Φ zerfällt die Wechselwirkungsenergie des Metallelektronengases mit dem Metallion in drei Teile. Diese sind: die elektrostatische Coulombsche Wechselwirkungsenergie W_C der punktförmigen Ionenladung $z e$ mit dem Metallelektronengas, die elektrostatische nicht-Coulombsche Wechselwirkungsenergie W_E , die aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolke der Metallionen resultiert, und schliesslich die nicht elektrostatische Energie W_K , die sich als Folge des Zusatzpotentials $F = -\gamma_0 v^{2/3}$ ergibt.

Für diese Energieanteile erhält man die folgenden Ausdrücke¹⁷:

$$W_C = - \int_{\Omega} \frac{z e}{r} \rho e dv = - 4 \pi z \rho e^2 \int_0^R r dr = - \frac{3 z^2 e^2}{2} \frac{1}{R}, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} W_E &= - \int_{\Omega} \left(V - \frac{z e}{r} \right) \rho e dv = - 4 \pi \rho e^2 \int_0^{\infty} \left(V - \frac{z e}{r} \right) r^2 dr = \\ &= - 3 z e^2 I_E \frac{1}{R^3}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$W_K = \int_{\Omega} F \rho e dv = 4 \pi \gamma_0 \rho e^2 \int_0^{\infty} v^{2/3} r^2 dr = 3 z e^2 I_K \frac{1}{R^3}, \quad (17)$$

¹⁷ Die Energiesumme $E_C + W_C$ wurde mit der Madelung'schen Methode für den raumzentrierten und flächenzentrierten kubischen Gittertyp auch exakt berechnet (man vgl. *K. Fuchs*, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, 585, 1935). Es ergibt sich für das raumzentrierte Gitter $-0,89593 z^2 e^2/R$ und für das flächenzentrierte Gitter $-0,89586 z^2 e^2/R$, während wir in unserer Näherung für beide den Wert $-0,9 z^2 e^2/R$ erhalten, der sich vom exakten um weniger als 0,5% unterscheidet.

wo

$$I_E = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\infty} \left(V - \frac{z \varepsilon}{r} \right) r^2 dr \quad \text{und} \quad I_K = \frac{\gamma_0}{\varepsilon} \int_0^{\infty} \nu^{2/3} r^2 dr \quad (18)$$

ist. Bei den Integralen in W_E und W_K kann man die Integration in der Umgebung der Gleichgewichtslage anstatt auf Ω auf den ganzen Raum ausdehnen, da beide Integranden mit wachsendem r exponentiell auf 0 abfallen und am Rand der Elementarkugel praktisch 0 sind. Die Integrale I_E und I_K sind demzufolge unabhängig von R .

Außer diesen Energieanteilen hat man noch die aus der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Energie W_A zu berücksichtigen, die ebenfalls aus dem Eindringen des Elektronengases der Metallelektronen in die Elektronenwolke der Ionen resultiert, aber von viel geringerer Bedeutung ist als die Energieanteile W_C , W_E und W_K . Den Energieanteil W_A kann man mit der aus diesem Eindringen resultierenden Änderung der Austauschenergie des gesamten Elektronengases gleichsetzen, man erhält so

$$W_A = -z_a \int_{\Omega} \left[(\nu + \varrho)^{4/3} - \nu^{4/3} - \varrho^{4/3} \right] dv. \quad (19)$$

Mit dieser Formel lässt sich aber W_A nur dann konsequent berechnen,¹⁸ wenn man für die Elektronendichte ν der Metallionen das mit dem Austausch oder mit dem Austausch und Correlation erweiterte statistische Atommodell einsetzt, in welchem der Dichteverlauf bei einer endlichen Grenzdichte ν_0 abbricht und von dort an 0 ist. Wenn wir also W_A mit einer bis ins Unendliche auslaufenden Elektronendichte ν berechnen wollen, dann darf man in der Formel (19) nur bis zum Grenzradius r_g integrieren, für den $\nu = \nu_0$ wird. Da die Korrektur des Dichteverlaufs durch die Correlation hier unwesentlich ist, können wir sie vernachlässigen und wählen in den Folgenden für ν_0 die Randdichte des nur mit dem Austausch korrigierten statistischen Atommodells, des sogenannten Thomas—Fermi—Diracschen Atommodells, wodurch r_g für beliebige Dichteverteilungen festgelegt ist. Die Randdichte des Thomas—Fermi—Diracschen Modells beträgt¹⁹ $\nu_0 = \left(\frac{z_a}{z_k} \right)^3 = 0,002127 \frac{1}{a_H^3}$. Da im

¹⁸ Man vgl. P. Gombás, ZS. f. Phys. 119, 318, 1942.

¹⁹ Man vgl. H. Jensen, ZS. f. Phys. 93, 232, 1935.

Fälle der Alkalimetalle in der Umgebung der Gleichgewichtslage $\rho \approx \nu_0$ ist und ν in dem Gebiet $r < r_g$ sehr rasch anwächst, kann man den Ausdruck (19) nach ρ/ν in eine Reihe entwickeln. Bei Vernachlässigung der Glieder, welche von höherer Ordnung klein sind, ergibt sich

$$W_A = -\frac{4}{3} \kappa_a \int_{r < r_g} \nu^{1/3} \rho \, dV + \kappa_a \int_{r < r_g} \rho^{4/3} \, dV = -3 z e^2 I_A \frac{1}{R^3} + \alpha z^{4/3} e^2 \frac{1}{R^4}, \quad (20)$$

wo

$$I_A = \frac{4}{3} \frac{\kappa_a}{e^2} \int_0^{r_g} \nu^{1/3} r^2 \, dr \quad \text{und} \quad \alpha = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\kappa_a}{e^2} r_g^3 \quad (21)$$

von R unabhängige Konstanten sind.

Bei den Erdalkalimetallen ist ρ in der Umgebung der Gleichgewichtslage in den Randgebieten des Ions grösser als ν , die Reihenentwicklung des Integranden nach ρ/ν verliert also in den Randgebieten ihre Gültigkeit, man kann aber den Ausdruck (20) trotzdem benutzen, da der hierdurch begangene Fehler wegen der relativ geringen Bedeutung der Energie W_A im Verhältniss zur gesamten Gitterenergie klein ist.

Die Energieanteile W_E , W_K und W_A sind durch die räumliche Ausdehnung der Elektronenwolke der Ionen bedingt und würden im Falle punktförmiger Ionen verschwinden.

Die aus der Correlation der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierende Wechselwirkungsenergie, weiterhin die aus der Polarisierung des Rumpfes durch die Metallelektronen resultierende Energie und die van der Waalssche Wechselwirkungsenergie der Rumpfe sind klein und können vernachlässigt werden. Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich in der Umgebung der Gleichgewichtslage die Elektronenwolken der Ionen nicht überlappen. Die Grenzzadien r_g der statistischen Thomas—Fermi—Diracschen Ionen sind nämlich immer kleiner als der Radius der Elementarkugel in der Gleichgewichtslage R_0 und die wellenmechanische z. B. Hartreesche Elektronendichte ist bei $r = R_0$ praktisch 0.

Die Gitterenergie U des Metalles kann man also durch folgende Summe darstellen

$$U = E_C + E_K + E_A + E_W + W_C + W_E + W_K + W_A. \quad (22)$$

Nach Einsetzen der einzelnen Energieausdrücke erhält man hieraus U als ein Polynom vierten Grades von $1/R$. Es ist also

$$U = A_0 + \frac{A_1}{R} + \frac{A_2}{R^2} + \frac{A_3}{R^3} + \frac{A_4}{R^4}, \quad (23)$$

wo die Konstanten A_i folgende Bedeutung haben

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= -0,0172 \, z \, \varepsilon^2 / a_H, & A_1 &= -\left(\frac{9}{10} z^2 + 0,5159 \, z^{4/3}\right) \varepsilon^2, \\ A_2 &= 1,105 \, z^{5/3} \varepsilon^2 a_H, & A_3 &= 3 \, z \, \varepsilon^2 (I_K - I_E - I_A), \\ A_4 &= \alpha \, z^{4/3} \varepsilon^2. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Die A_i sind also von R unabhängige Konstanten, die alle noch von z abhängen; A_3 und A_4 sind ausserdem auch noch von der Elektronenverteilung der Metallionen abhängig. I_K , I_E , I_A und α kann man entweder auf Grund des Thomas—Fermi—Diracschen statistischen Modells der Metallionen oder aber auf Grund des wellenmechanischen Dichteverlaufes der Metallionen berechnen. $I_K - I_E - I_A$ ergibt sich hierbei immer als positiv.

Man gelangt schon zu einer sehr guten Näherung, wenn man die Metallionen mit dem statistischen Thomas—Fermi—Diracschen Modell approximiert. Die Grundgleichung dieses Modells lautet²⁰

$$(V - V_0) - \frac{5}{3} \, z_k \, v^{2/3} + \frac{4}{3} \, z_a \, v^{1/3} = 0, \quad (25)$$

wo

$$V_0 = \frac{z \, \varepsilon}{r_g} + \frac{z_a^2}{4 \, z_k \, \varepsilon} \quad (26)$$

ist. Mit Hilfe von (25) und mit Rücksicht auf den Zusammenhang

$$\gamma_0 = \frac{5}{3 \, \varepsilon} \, z_k \text{ ergibt sich}$$

$$I_K - I_E - I_A = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{r_g} \left(\frac{z \, \varepsilon}{r} - V_0 \right) r^2 \, dr. \quad (27)$$

Da V_0 eine von r unabhängige Konstante ist, kann man die Integration sofort ausführen und erhält nach Einsetzen des Ausdruckes (26) für V_0

$$I_K - I_E - I_A = \frac{z \, r_g^2}{6} - \frac{5 \, r_g^3}{32 \, \pi^2 \, a_H}. \quad (28)$$

²⁰ Man vgl. z. B. H. Jensen, ZS. f. Phys. 89, 713, 1934; 93, 232, 1935.

Die Grenzradien der Alkali- und Erdalkalitionen im Falle des Thomas—Fermi—Diracschen Modells sind in a_H -Einheiten in der Tabelle 1 angegeben.²¹

TABELLE 1.

Grenzradien des Thomas—Fermi—Diracschen Modells für Alkali- und Erdalkalitionen in a_H -Einheiten.

	r_g		r_g
Na^+	2,72	Mg^{++}	2,17
K^+	3,08	Ca^{++}	2,51
Rb^+	3,44	Sr^{++}	2,88
Cs^+	3,59	Ba^{++}	3,02

Mit diesen Werten kann man den Ausdruck (28) sofort berechnen, womit nun alle Koeffizienten im Ausdruck der Gitterenergie bekannt sind.

In der Gleichgewichtslage besitzt die Gitterenergie ein Minimum, es ist also dort

$$\frac{dU}{dR} = 0. \quad (29)$$

Nach Einsetzen des Ausdruckes (23) für U erhält man hieraus eine Gleichung dritten Grades in R , aus der man den Wert von R in der Gleichgewichtslage, R_0 , mit Hilfe der Cardanischen Formel bestimmen kann. Durch Einsetzen von R_0 in den Ausdruck von U ergibt sich die Gitterenergie in der Gleichgewichtslage U_0 . Der Betrag von U_0 setzt sich aus der Sublimationsenergie S und der Energie zusammen, die man aufzuwenden hat um die z Valenzelektronen vom freien Atom abzutrennen. Man erhält also für Alkalimetalle

$$S = |U_0| - J_1 \quad (30)$$

und für Erdalkalimetalle

$$S = |U_0| - J_1 - J_2, \quad (31)$$

wo in (30) J_1 die erste Ionisierungsenergie der freien Alkaliatome und in (31) J_1 und J_2 die erste bzw. zweite Ionisierungsenergie der freien Erd-

²¹ Man vgl. die Monographie des Verfassers „Die statistische Theorie des Atoms u. ihre Anwendungen“, die demnächst im Verlag Springer (Wien) erscheint.

alkaliatome bezeichnet. Zur Berechnung von S kann man die experimentellen Werte von J_1 und J_2 heranziehen; man kann aber auch J_1 und J_2 auf theoretischem Wege bestimmen, wodurch man zu einer rein theoretischen Bestimmung von S gelangt.

Wir haben die Berechnungen für Alkalimetalle ($z = 1$) und für Erdalkalimetalle ($z = 2$) durchgeführt. Die berechneten Werte von R_0 , U_0 , S und soweit sie vorliegen von J_1 und J_2 sind mit den experimentellen Werten in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Bei den theoretischen R_0 -Werten haben wir die durch die Nullpunktschwingung bedingte unbedeutende Korrektur vernachlässigt; die experimentellen Werte²² von R_0 beziehen sich auf die Temperatur der flüssigen Luft. Die Berechnung von J_1 und J_2 wurde ebenfalls auf Grund des modifizierten Potentials also auf denselben Grundlagen wie die Berechnung von U_0 durchgeführt.²³ S wurde sowohl mit den empirischen²⁴ als auch mit den in einigen Fällen vorliegenden theoretischen Werten von J_1 und J_2 berechnet. Als experimentelle Werte der Sublimationsenergie sind die von Rabinowitsch und Thilo²⁵ auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechneten Werte angegeben. Die experimentellen Werte von U_0 sind aus diesen S -Werten und den experimentellen Werten der Ionisierungsenergien nach (30) und (31) berechnet.

TABELLE 2.

Berechnete und beobachtete Werte von R_0 , U_0 , S und J_1 für Alkalimetalle.
 R_0 in A-Einheiten, die Energien U_0 , S , J_1 in kcal/Grammatom-Einheiten.

		Na	K	Rb	Cs
R_0	Berechnet	2,28	2,51	2,73	2,83
	Beobachtet	2,09	2,58	2,77	2,98
U_0	Berechnet	-141,2	-130,9	-122,1	-119,0
	Beobachtet	-148,1	-125,9	-120,7	-113,4
S	Berechnet mit $J_{1ber.}$	27,9	33,9	—	—
	Berechnet mit $J_{1beob.}$	23,3	31,4	26,3	29,6
	Beobachtet	30,2	26,4	24,9	24,0
J_1	Berechnet	113,3	97,0	—	—
	Beobachtet	117,9	99,5	95,8	89,4

²² Aus Landolt—Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

²³ P. Gombás, ZS. f. Phys. 119, 318, 1942.

²⁴ Aus Geiger—Scheels, Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl. S. 927, Springer, Berlin, 1933.

²⁵ E. Rabinowitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) 6, 298, 1930.

TABELLE 3.

Berechnete und beobachtete Werte von R_0 , U_0 , S , J_1 und J_2 für Erdalkalimetalle.
 R_0 in $\text{\AA}$ -Einheiten, die Energien U_0 , S , J_1 , J_2 in kcal/Grammatom-Einheiten.

		Mg	Ca	Sr	Ba
R_0	Berechnet	1,91	2,13	2,38	2,47
	Beobachtet	1,77	2,17	2,37	2,47
U_0	Berechnet	—547,8	—498,9	—455,0	—440,6
	Beobachtet	—560,9	—451,7	—422,7	—387,8
S	Berechnet mit $J_{1\text{ber.}}$ u. $J_{2\text{ber.}}$..	—	76,3	—	—
	Berechnet mit $J_{1\text{beob.}}$ u. $J_{2\text{beob.}}$	27,7	86,4	71,5	92,0
	Beobachtet	40,8	39,2	39,2	39,2
J_1	Berechnet	—	136,8	—	—
	Beobachtet	175,3	140,3	130,6	119,5
J_2	Berechnet	—	285,8	—	—
	Beobachtet	344,8	272,2	252,9	229,1

Bei den Alkalimetallen, für die die theoretischen Voraussetzungen am besten zutreffen, ist die Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit den empirischen sehr gut; die relativ grössere Abweichung bei Na ist auf die für statistische Ansätze etwas geringe Elektronenzahl des Na^+ -Ions zurückzuführen. Dass die berechneten Werte von S von den empirischen stärker abweichen als bei U_0 , hat seine Ursache darin, dass sich S nach (30) als Differenz der cca 5-mal grösseren Werte von $|U_0|$ und J_1 ergibt, wodurch ein relativ kleiner Fehler in U_0 in S sehr stark hervortritt. Hierauf ist es auch zurückzuführen, dass sich bei den berechneten S -Werten kein Gang mit der Ordnungszahl ausprägt, obwohl dieser bei den berechneten U_0 -Werten richtig herauskommt. Bei den Erdalkalimetallen ist die Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit den empirischen erwartungsgemäss schlechter als bei den Alkalimetallen, aber immer noch ganz befriedigend; die grosse Abweichung der berechneten S -Werte von den empirischen ist auf die selben Ursachen zurückzuführen wie bei den Alkalimetallen; S ergibt sich hier als Differenz zweier cca 10-mal grösserer Energien, $|U_0|$ und $J_1 + J_2$.

Eine weitere wichtige Metallkonstante ist die Kompressibilität, κ , die folgendermassen definiert ist

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{12 \pi R_0} \left(\frac{d^2 U}{d R^2} \right)_{R=R_0} \quad (32)$$

Mit Hilfe des Ausdruckes (23) für U kann man κ aus dieser Formel einfach berechnen. Mit den theoretischen Werten für R_0 d. h. für den Druck $P = 0$ erhält man die in den Tabellen 4 und 5 angeführten Werte.

Die berechneten Kompressibilitäten kann man nicht unmittelbar mit den experimentellen Werten vergleichen. Die theoretischen Werte beziehen sich nämlich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur, während die experimentellen für Zimmertemperatur gelten. Dies bedeutet besonders für die Alkalimetalle eine Schwierigkeit, da bei diesen die Kompressibilität eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist; die Kompressibilität der Erdalkalimetalle ändert sich nur wenig mit der Temperatur. Um einen Vergleich vornehmen zu können, extrapolieren wir aus den gemessenen Werten die Kompressibilität auf $T = 273^\circ$ und $T = 0^\circ$; die wirklichen Werte bei $T = 0^\circ$ werden zwischen diesen liegen. Die gemessenen Kompressibilitäten²⁶ sind mit den extrapolierten ebenfalls in den Tabellen 4 und 5 angegeben. Bei Rb und Cs sind die experimentellen Daten nicht genügend genau um die Extrapolation durchzuführen. Die empirischen Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle beziehen sich auf $P = 0$, die der Alkalimetalle zum Teil auf $P = 0$ und zum Teil auf relativ kleine Drucke, so dass eine Umrechnung auf $P = 0$ nicht erforderlich ist.

Die für die Alkalimetalle berechneten κ -Werte sind sehr befriedigend, sie liegen alle zwischen denen der beiden letzten Zeilen der Tabelle 4, also im Intervall, in dem auch die empirischen liegen. Der etwas zu grosse theoretische κ -Wert für Na ist darauf zurückzuführen, dass der theoretische R_0 -Wert für Na , mit dem κ berechnet wurde, etwas zu gross ist. Letzten Endes hängt dies damit zusammen, dass das Na^+ -Ion nicht genügend Elektronen besitzt um eine statistische Behandlungsweise des Ions zu rechtfertigen. Die berechneten Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle sind um 20—40% zu klein. Bei diesen Metallen kann man aber auch keine bessere Übereinstimmung erwarten, da die Voraussetzungen, auf denen unser Metallmodell beruht, bei diesen weniger gut zutreffen, als bei den Alkalimetallen.

Bei den bisherigen Berechnungen haben wir das Metallion mit dem Thomas—Fermi—Diracschen Ionmodell approximiert. Man erhält noch genauere Resultate, wenn man für die Elektronenverteilung der Metallionen die genauere Hartree-Focksche Elektronenverteilung²⁷ zu Grunde legt. In diesem Falle hat man r_g und die Integrale I_E , I_K und I_A numerisch oder graphisch zu bestimmen. Diese Grössen und die berechneten Metallkonstanten sind in der Tabelle 6 angegeben, wobei zu bemerken ist, dass

²⁶ Aus Landolt—Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

²⁷ D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 166, 450, 1938 (K^+); 164, 167, 1938 (Ca^{++}).

die Werte von S mit Hilfe der in den Tabellen 2 und 3 angegebenen theoretischen Werten von J_1 und J_2 bestimmt wurden; J_1 und J_2 sind ebenfalls auf Grund der Hartreeschen bzw. Hartree-Fockschen Elektronenverteilung²⁸ des K^+ bzw. des Ca^{++} Ions mit Hilfe des modifizierten Potentialfeldes berechnet worden. Die Gitterenergie als Funktion von R ist für K und Ca in den Figuren 4 und 5 dargestellt.

Fig. 4. Die Gitterenergie U als Funktion von R für K .
 R in a_H -Einheiten, U in e^2/a_H -Einheiten.

Fig. 5. Die Gitterenergie U als Funktion von R für Ca .
 R in a_H -Einheiten, U in e^2/a_H -Einheiten.

²⁸ Bei der Berechnung der Ionisierungsenergie des Kaliums wurde statt der Hartree-Fockschen Elektronenverteilung des Ions die Hartreesche Verteilung (*D. R. Hartree*, Proc. Roy. Soc. London (A) 143, 506, 1934) zu Grunde gelegt; der Unterschied zwischen den beiden Verteilungen ist jedoch nicht gross.

TABELLE 4.

Berechnete und beobachtete Kompressibilitäten der Alkalimetalle in $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn-Einheiten}$.

	Na	K	Rb	Cs
Berechnet	15,9	22,6	31,0	35,1
Gemessen bei $T = 325^\circ$	17,82	—	—	—
„ „ $T = 324^\circ$	—	45,60	—	—
„ „ $T = 323^\circ$	—	—	53,0	71,0
„ „ $T = 293^\circ$	—	—	41,0	61,0
„ „ $T = 274^\circ$	16,23	41,75	—	—
Linear extrapoliert auf $T = 273^\circ$	16,20	41,70	33,0	54,0
Linear extrapoliert auf $T = 0^\circ$	7,69	20,65	—	—

TABELLE 5.

Berechnete und beobachtete Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle in $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn-Einheiten}$.

	Mg	Ca	Sr	Ba
Berechnet	2,44	3,69	5,53	6,38
Gemessen bei $T = 348^\circ$	3,055	6,083	8,428	10,84
„ „ $T = 303^\circ$	3,017	6,061	8,346	10,39
Linear extrapoliert auf $T = 273^\circ$	2,992	6,047	8,291	10,09
Linear extrapoliert auf $T = 0^\circ$	2,763	5,917	7,790	7,37

TABELLE 6.

Die berechneten Konstanten R_0 , U_0 , S und κ mit r_g und den Integralen I_E , I_K und I_A für K und Ca bei Zugrundelegung der Hartree—Fock'schen Elektronenverteilung für die Metallionen.

R_0 in $\text{\AA}$, U_0 , S in kcal/Grammatom , κ in $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, r_g in a_H , I_E , I_K und I_A in a_H^2 -Einheiten.

	$R_0 (\text{\AA})$	U_0	S	κ	$r_g (a_H)$	I_E	I_K	I_A
K	2,59	—127,0	30,0	26,1	3,08	3,242	7,621	3,019
Ca	2,21	—486,8	64,2	4,12	2,77	2,571	6,756	2,367

Die in der Tabelle 6 angeführten Resultate für K und Ca kann man mit den entsprechenden empirischen Werten aus den Tabellen 2—5 vergleichen. Wie man sieht, ist bei K die Übereinstimmung mit der Erfahrung sehr gut und auch bei Ca ganz befriedigend. In beiden Fällen sind die Resultate, die mit der Hartree-Fockschen Elektronenverteilung der Metallionen erzielt wurden, besser als die, welche wir mit dem Thomas—Fermi—Diracschen Ionenmodell erhielten.

Es ist von Interesse, wie sich die Gitterenergie aus den einzelnen Energieanteilen zusammensetzt. Für K und Ca sind diese Energieanteile — bei Zugrundelegung der Hartree-Fockschen Elektronenverteilung für die Ionen — für den in der Tabelle 6 angegebenen theoretischen Wert von R_0 berechnet worden und in der Tabelle 7 zusammengestellt.

TABELLE 7.

Anteile der Gitterenergie für K und Ca in kcal/Grammatom-Einheiten.

	K	Ca
E_C	+ 76,8	+ 360,2
E_K	+ 28,8	+ 126,0
E_A	— 58,6	— 173,3
E_W	— 18,2	— 43,4
W_C	— 192,0	— 900,6
W_E	— 51,9	— 132,6
W_K	+ 121,8	+ 348,5
W_A	— 33,7	— 71,6
$E_C + E_A + I_W$	0,0	+ 143,5
$E_C + E_A + I_W + I_K$	+ 28,8	+ 269,5
$W_E + W_K + W_A$	+ 36,2	+ 144,3
$W_C + W_E + W_K + W_A$	— 155,8	— 756,3
U	— 127,0	— 486,8

Aus dieser Zusammenstellung ist zu sehen, dass der wesentlichste Teil der Anziehung W_C , also die Coulombsche Wechselwirkungsenergie zwischen der punktförmigen Ionenladung ze und dem Metallelektronengas ist. Die klassischen Anziehungsenergien (W_C und W_E) allein reichen aber zum Verständniss der metallischen Bindung nicht aus. Eine Erklärung der Bindung erhält man nur dann, wenn man zu diesen Anziehungsenergien die Austauschenergien W_A und E_A hinzunimmt, von denen

besonders E_A wesentlich ist. Einen relativ kleinen aber nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Bindung liefert die Correlationsenergie E_w . Unter den Abstossungsenergien ist W_K der wesentlichste Anteil; diese Energie resultiert aus dem nicht klassischen Zusatzpotential F , durch das verhindert wird, dass die Metallelektronen in die Rumpfe der Metallatome stürzen. Ohne dieser Energie würde das Metallgitter auf sehr kleine Dimensionen zusammenstürzen. Neben W_K spielt auch die gegenseitige elektrostatische Coulombsche Abstossungsenergie E_C der Metallelektronen und die kinetische Nullpunktsenergie E_K der Metallelektronen eine wichtige Rolle. Ausser den einzelnen Energietermen haben wir in der Tabelle 7 noch die folgenden Energieanteile angegeben: die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen $E_C + E_A + E_w$; die gesamte Selbstenergie (gegenseitige Wechselwirkungsenergie + kinetische Nullpunktsenergie) der Metallelektronen $E_C + E_A + E_w + E_K$; die aus dem Eindringen der Metallelektronen in den Rumpf (also von der räumlichen Ausgedehnthet der Ionen) herrührende Energie $W_E + W_K + W_A$, die immer positiv ist, da die positive Energie W_K überwiegt und schliesslich die gesamte Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen mit den Ionen $W_C + W_E + W_K + W_A$. Die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen, $E_C + E_A + E_w$, ist bei K kleiner als 0,03 kcal/Grammatom und wurde in der Tabelle 7 mit 0,0 angegeben. Mit den Ausdrücken (8), (11) und (13) rechnet man leicht nach, dass $E_C + E_A + E_w$ für alle Alkalimetalle weniger als 2,6 kcal/Grammatom beträgt. Die Ursache dessen ist darin zu suchen, dass bei kleinen Dichten des Metallelektronengases — wie sie bei den Alkalimetallen vorkommen — die Abmessungen des „Loches“, das zufolge der Abdrängung der Elektronen mit parallelem und antiparallelem Spin in der Elektronenverteilung der Metallelektronen entsteht, von der gleichen Grössenordnung ist wie die Elementarkugel.

Der Umstand, dass bei den Alkalimetallen die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen sehr klein ist und in erster Näherung vernachlässigt werden kann, gibt uns die Möglichkeit für die Alkalimetalle einige Vereinfachungen durchzuführen und für diese Metalle einige allgemeine Zusammenhänge herzuleiten. Aus der Tabelle 7 ist nämlich ersichtlich, dass bei K die Energien E_K und W_A für die Gitterenergie von viel geringerer Bedeutung sind als W_K und $W_C + W_E$. Dies ist verständlich, da die im Verhältnis zu ν kleine Elektronendichte ρ in E_K auf der $5/3$ -ten Potenz, in W_K aber linear eingeht und W_A ihrem Charakter nach eine Korrektionsgrösse ist. Ferner ist aus der Tabelle 7 zu sehen, dass sich für K E_K und W_A kompensieren und zwar trifft dies nicht nur für $r = R_0$ zu, sondern gilt in einer genügend grossen Umgebung von R_0 . All dies gilt nicht nur für K , sondern trifft auch für Na , Rb

und Cs zu. Auf Grund dessen gelangt man also zu dem Resultat, dass im Ausdruck (22) der Gitterenergie für Alkalimetalle die Energie $E_C + E_A + E_W + E_K + W_A$ klein ist und in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Man kann also im Falle der Alkalimetalle die Gitterenergie in erster Näherung in folgender Form schreiben

$$U = W_C + W_E + W_K = -\frac{C}{R} + \frac{B}{R^3}, \quad (33)$$

wo C und B die von R unabhängigen Konstanten $C = \frac{3}{2} \varepsilon^2$ und $B = 3\varepsilon^2(I_K - I_E)$ bezeichnen.

Mit diesem Ausdruck der Gitterenergie ergibt sich aus (29)

$$R_0 = \left(\frac{3B}{C} \right)^{1/2}. \quad (34)$$

Wenn man im Ausdruck (33) R_0 einsetzt und B mit Hilfe von (34) eliminiert, so folgt für die Gitterenergie in der Gleichgewichtslage der einfache Näherungsausdruck

$$U_0 = -\frac{\varepsilon^2}{R_0}. \quad (35)$$

Für die Kompressibilität der Alkalimetalle ergibt sich mit (33) und (34) aus (32) der Näherungsausdruck

$$\kappa = \frac{4\pi}{\varepsilon^2} R_0^4. \quad (36)$$

In dieser Näherung ist also die Gitterenergie in der stabilen Gleichgewichtslage zu $\frac{1}{R_0}$ und die Kompressibilität zu R_0^4 proportional. Dass die einfachen Zusammenhänge (35) und (36) für die in Betracht kommenden Alkalimetalle in guter Näherung erfüllt sind, zeigt die Tabelle 8, in der die mit den empirischen Werten von R_0 aus (35) und (36) berechneten Gitterenergien und Kompressibilitäten angegeben sind, die mit den entsprechenden empirischen Werten aus den Tabellen 2 und 4 gut übereinstimmen. Die einfache Form der Gitterenergie, nach welcher das Anziehungspotential mit $\frac{1}{R}$ und das Abstossungspotential mit $\frac{1}{R^3}$ proportional ist, wird also gut bestätigt.

Für die Erdalkalimetalle kann man auch analoge Zusammenhänge herleiten. Hier liegen aber wegen der bedeutend grösseren Dichte der Metallelektronen andere Verhältnisse vor wie bei den Alkalimetallen. Eine so weitgehende Kompensation von Energieanteilen wie bei den

Alkalimetallen findet hier nicht statt. Wie aus der Tabelle 7 für *Ca* zu sehen ist, kompensieren sich hier E_K und $E_W + W_A$ und zwar gilt dies, wie man leicht nachrechnet, ebenfalls nicht nur für $r = R_0$, sondern in einer genügend grossen Umgebung von R_0 . Es kann also im Ausdruck der Gitterenergie für *Ca* die Energie $E_K + E_W + W_A$ in erster Näherung vernachlässigt werden und man kann sich überzeugen, dass dies auch für *Mg*, *Sr* und *Ba* zutrifft. Die Gitterenergie der in Frage kommenden Erdalkalimetalle kann man also auch in der Form $-\frac{C}{R} + \frac{B}{R^3}$ darstellen; es ist aber jetzt $C = \frac{9}{10} z^2 \varepsilon^2 + 0,4582 z \varepsilon^{4/3} = 4,755 \varepsilon^2$ und $B = 6 \varepsilon^2 (I_K - I_E)$ und man findet

$$U_0 = -\frac{3,17 \varepsilon^2}{R_0} \quad \text{und} \quad z = \frac{3,96}{\varepsilon^2} R_0^4. \quad (37)$$

Die aus diesen Zusammenhängen mit den empirischen Werten von R_0 berechneten Gitterenergien und Kompressibilitäten der Erdalkalimetalle befinden sich in der Tabelle 9. Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden gemessenen Werten in den Tabellen 3 und 5 zeigt, dass diese Zusammenhänge befriedigend erfüllt sind.

TABELLE 8.

Alkalimetalle.

U_0 und κ aus den Formeln (35) und (36) mit den empirischen Werten von R_0 berechnet.

U_0 in kcal/Grammatom- und κ in 10^{-12} cm²/dyn-Einheiten.

	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
U_0	158,8	128,5	119,7	111,4
κ	10,4	24,2	32,2	42,9

TABELLE 9.

Erdalkalimetalle.

U_0 und κ aus den Formeln (37) mit den empirischen Werten von R_0 berechnet.

U_0 in kcal/Grammatom- und κ in 10^{-12} cm²/dyn-Einheiten.

	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Sr</i>	<i>Ba</i>
U_0	593,4	484,9	443,7	425,7
κ	1,69	3,80	5,42	6,39

Die Anwendbarkeit der hier entwickelten Theorie der metallischen Bindung auf die Metalle *Cu, Ag, Au* und *Zn, Cd, Hg* wurde noch nicht untersucht. Diese Metalle unterscheiden sich von den Alkalimetallen darin, dass die äussere Elektronenschale ihrer Ionen eine abgeschlossene *d*-Schale und nicht wie bei den Alkaliionen eine edelgasähnliche abgeschlossene (*s, p*)-Schale ist. Dies dürfte bei der Berechnung der aus der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen resultierenden Austauschenergie W_A zu Schwierigkeiten führen, da in diesem Falle die einfache Formel (19) dem spezifisch wellenmechanischen Austauscheffekt wahrscheinlich nicht mehr genügend Rechnung tragen kann. Weiterhin wird man bei diesen Metallen wegen der im Verhältniss zu den Alkaliatomen grösseren Ausdehnung der Rumpfe und der relativ kleineren Gitterkonstanten auch die aus der Überdeckung der Elektronenwolken benachbarter Metallionen resultierende Energie zu berücksichtigen haben.

Es sei noch erwähnt, dass das hier entwickelte Metallmodell für den Fall, dass die Metallionen auf punktförmige Ionenladungen von der Grösse ze zusammenschrumpfen, instabil wird, was im besten Einklang mit dem empirischen Befund steht. Der Fall $z = 1$ würde nämlich einem metallischen Hydrogen und der Fall $z = 2$ einem metallischen Helium entsprechen, die nicht existieren. Die Rechnungen kann man sehr einfach durchführen. Da die aus der räumlichen Ausdehnung der Rumpfe resultierenden Anteile der Gitterenergie verschwinden, ergibt sich für U

$$U = E_C + E_K + E_A + E_W + W_C.$$

Mit diesem Ausdruck erhält man für $z = 1$ auf dieselbe Weise wie weiter oben

$$R_0 = 1,56 a_H = 0,826 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad U_0 = -12,82 \text{ e-Volt.}$$

Da die Ionisierungsenergie des freien *H*-Atoms $J_1 = 13,54$ e-Volt beträgt, ergibt sich für die Sublimationsenergie

$$S = -0,72 \text{ e-Volt.}$$

Für den Fall $z = 2$ erhält man

$$R_0 = 1,43 a_H = 0,757 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad U_0 = -47,52 \text{ e-Volt.}$$

Die Abtrennungsenergie der beiden Elektronen im freien *He*-Atom beträgt $J_1 + J_2 = 78,63$ e-Volt, womit für die Sublimationsenergie

$$S = -31,1 \text{ e-Volt}$$

folgt.

Die Sublimationsenergie ergibt sich in beiden Fällen als negativ, was bedeutet, dass das Modell instabil ist, also das Gitter in freie Atome zerfällt. Im Rahmen unseres Metallmodells ist also ein metallisches H und He nicht existenzfähig im besten Einklang mit dem experimentellen Befund. Dieses Resultat kann man aber nicht als einen Beweis dafür betrachten, dass ein metallisches H und He überhaupt (also auch ausserhalb des Rahmens unseres Modelles) nicht existiert. Hierzu hätte man nämlich zunächst diejenige Elektronenverteilung im Gitter zu bestimmen, die U zum Minimum macht und die Rechnungen mit dieser durchzuführen.²⁹ Die Elektronenverteilung kann nämlich für diese Gitter von der konstanten Verteilung der Metallelektronen, die wir für das modifizierte Potentialfeld der Alkaliionen im 2. § gefunden haben, verschieden sein, da hier statt dem flach verlaufenden modifizierten Potential der Metallionen das mit $r \rightarrow 0$ monoton ansteigende Coulombsche Potential $\frac{ze}{r}$ steht. Für He würden sich allerdings Rechnungen dieser Art erübrigen, da bei He ein metallischer Zustand ab ovo äusserst unwahrscheinlich ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Hellmann und Kassatotschkin³⁰ 1 Jahr später als die ersten beiden Arbeiten des Verfassers über die metallische Bindung erschienen sind, mit demselben Modell die wichtigsten Konstanten der Alkalimetalle und einiger Erdalkalimetalle berechnet haben; der einzige Unterschied gegenüber den Arbeiten des Verfassers besteht darin, dass Hellmann und Kassatotschkin für Φ einen mit empirischen Parametern von Hellmann angegebenen Ausdruck zugrunde legten, wodurch aber die rein theoretische Basis verloren geht, die gerade bei einer willkürfreien Erklärung der Bindung wesentlich ist.

6. §. DRUCK-DICHTE BEZIEHUNG AM ABSOLUTEN NULLPUNKT DER TEMPERATUR.

Mit dem Ausdruck (23) der Gitterenergie kann man sehr einfach eine Beziehung zwischen dem Metallvolumen oder der Massendichte und dem Druck P für den absoluten Nullpunkt der Temperatur herleiten. Wenn wir das Volumen der Elementarkugel auch weiterhin mit Ω bezeichnen, so ist $\Omega = \frac{4\pi}{3} R^3$, also $d\Omega = 4\pi R^2 dR$ und es gilt am absoluten Nullpunkt der Temperatur die Beziehung

²⁹ Man vgl. hierzu *E. Wigner u. H. B. Huntington*, Journ. Chem. Phys. 3, 764, 1935.

³⁰ *H. Hellmann u. W. Kassatotschkin*, Acta Physicochimica U. R. S. S. 5, 23, 1936; man vgl. auch *H. Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie S. 40. Verlag Deuticke, Leipzig u. Wien, 1937.

$$P = - \frac{d U}{d \Omega} = - \frac{1}{4 \pi R^2} \frac{d U}{d R}, \quad (38)$$

aus der sich mit dem Ausdruck (23) für U der folgende Zusammenhang zwischen P und R ergibt

$$P = \frac{1}{4 \pi R^7} (A_1 R^3 + 2 A_2 R^2 + 3 A_3 R + 4 A_4). \quad (39)$$

Aus diesem kann man die Druck-Dichte Beziehung einfach ermitteln. Wir führen hierzu statt R das relative Volumen $q = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \left(\frac{R}{R_0}\right)^3$ als unabhängige Variable ein, wo $\Omega_0 = \frac{4 \pi}{3} R_0^3$ das Volumen der Elementarkugel im Gleichgewichtszustand bezeichnet. Man erhält so zwischen P und q den Zusammenhang

$$P = \frac{1}{4 \pi R_0^7 q^{7/3}} (A_1 R_0^3 q + 2 A_2 R_0^2 q^{2/3} + 3 A_3 R_0 q^{1/3} + 4 A_4). \quad (40)$$

Dieser Zusammenhang gibt zugleich die gesuchte Druck-Dichte Beziehung, da $q = \frac{\Omega}{\Omega_0}$ mit der reziproken relativen Massendichte $\frac{n_0}{n}$ identisch ist, wo n_0 und n die Massendichten bezeichnen, die dem Volumen Ω_0 bzw. Ω entsprechen.

Die Formel (40) gilt nur für R -Werte, bei denen sich die benachbarten Metallionen noch nicht merklich überdecken. Bei R -Werten, die wesentlich kleiner sind als R_0 , also bei sehr starker Kompression, verliert nämlich der Ausdruck für U seine Gültigkeit, da sich dann auch die Elektronenwolken benachbarter Metallionen merklich zu überdecken beginnen, woraus eine zusätzliche Abstossung resultiert, weiterhin kann dann auch die Dichteverteilung des Metallelektronengases von der konstanten Verteilung grössere Abweichungen zeigen.

Bei einem Vergleich der Formel (40) mit der Erfahrung hat man zu beachten, dass sich diese auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur bezieht, man hat also diese Formel mit den auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur umgerechneten empirischen Daten zu vergleichen. In Fig. 6 bringen wir einen Vergleich für die Alkalimetalle, bei welchen alle Voraussetzungen, auf denen (40) beruht, am besten erfüllt sind. Für die Koeffizienten A_3 und A_4 wurden die Werte eingesetzt, die man mit

dem Thomas—Fermi—Diracschen Ionenmodell erhält. Für R_0 wurden dementsprechend die theoretischen Werte aus der Tabelle 2 benutzt. Die empirischen Vergleichskurven beziehen sich auf den absoluten Null-

Fig. 6. Zusammenhang zwischen dem relativen Volumen $q = \Omega/\Omega_0$ und dem Druck P für die Metalle Na , K , Rb und Cs .
 ————— theoretisch, empirisch. P in 10^{10} dyn/cm²-Einheiten.

punkt der Temperatur, sie wurden von Bardeen³¹ aus den Messergebnissen von Bridgman³² ermittelt. Die Unstetigkeit der empirischen Kurve für Cs in der Nähe von $2 \cdot 10^{10}$ dyn/cm² entspricht einem Umwandlungspunkt.

Der Vergleich der theoretischen und empirischen Kurven zeigt, dass die Übereinstimmung der Beziehung (40) mit der Erfahrung sehr befriedigend ist. Dies ist umsomehr bemerkenswert, da in (40) die für kleine Fehler sehr empfindliche Ableitung von U nach R eingeht. Dass die Abweichungen der theoretischen Kurven für Na und Cs grösser sind als für K und Rb und im Verhältniss zueinander in entgegengesetzter Richtung liegen, ist darauf zurückzuführen, dass die Abweichungen der theoretischen R_0 -Werte von den empirischen für die erstgenannten beiden Metalle ebenfalls grösser sind als für die letztgenannten und sich auch ihrer Richtung nach ganz entsprechend verhalten.

Mit Hilfe des Zusammenhanges (39) kann man auch die Druckabhängigkeit der Kompressibilität am absoluten Nullpunkt der Temperatur bestimmen. Man hat hierzu die Kompressibilität κ aus der Definitionsgleichung

³¹ J. Bardeen, Journ. Chem. Phys. 6, 372, 1938.

³² P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. 72, 207, 1938.

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{12 \pi R} \frac{d^2 U}{d R^2}$$

als Funktion von R zu bestimmen und dann κ mit Hilfe von (39) als Funktion von P zu berechnen. Wir gehen hierauf nicht näher ein, da sich ein Vergleich mit der Erfahrung — wegen der Unsicherheit der Extrapolation der gemessenen Kompressibilitäten auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur — nicht genügend genau vornehmen lässt.

7. §. AUSTRITTSARBEIT.

Die Austrittsarbeit der Elektronen aus einem Metall ist auf zweierlei Ursachen zurückzuführen. Erstens auf die Wechselwirkung des abzutrennenden Elektrons mit den Metallionen und den übrigen Metallelektronen im Metall und zweitens auf eine elektrische Doppelschicht auf der Metalloberfläche, deren Wirkung natürlich nur in der Nähe der Metalloberfläche zu Tage tritt. Tamm und Blochinzev³³ haben auf Grund eines sehr vereinfachten Metallmodells, bei dem alle Elektronen wie in einem statistischen Thomas—Fermischen Atom global statistisch behandelt werden, die Abtrennungsarbeit bei Vernachlässigung der Doppelschicht berechnet. Es wurde also angenommen, dass die Ursache der Austrittsarbeit allein in der Wechselwirkung des abzutrennenden Elektrons mit den Metallionen und den übrigen Metallelektronen besteht. Ihre Resultate für Alkalimetalle stimmen mit dem empirischen Befund gut überein, woraus man folgern kann, dass für die Alkalimetalle die Doppelschicht nur eine geringe Rolle spielt und vernachlässigt werden kann. Der Grundgedanke des von Tamm und Blochinzev zur Berechnung der Austrittsarbeit benutzten Verfahrens besteht darin, dass man die Energie des Gitters berechnet, von dem ein Elektron abgetrennt ist und von diesem die Energie des neutralen Gitters in Abzug bringt; der Betrag dieser Differenz ist die Austrittsarbeit. Dieses Verfahren wurde von Wigner und Bardeen³⁴ für das wellenmechanische Metallmodell verfeinert und kann in dieser Form auf das hier zugrunde gelegte statistisch-wellenmechanisches Modell übertragen werden.

Wir ziehen hierzu ein neutrales Metall in Betracht, das aus n Metallionen und aus dem Elektronengas der Valenzelektronen aufgebaut ist; n sei als sehr gross vorausgesetzt. Weiterhin nehmen wir an, dass die

³³ Ig. Tamm u. D. Blochinzev, ZS. f. Phys. 77, 774, 1932; Phys. ZS. d. Sowjetunion 3, 170, 1933.

³⁴ E. Wigner u. J. Bardeen, Phys. Rev. (2) 48, 84, 1935; J. Bardeen, Phys. Rev. (2) 49, 653, 1936.

Anzahl der Metallelektronen pro Atom wieder z und dementsprechend die Ladung eines Metallions $z\epsilon = (Z-N)\epsilon$ ist. Die Anzahl der Metallelektronen im Metall beträgt nz . Wenn man von diesen ein Metallelektron entfernt, so ändert sich die Anzahl der Metallelektronen pro Atom um $-\frac{1}{n}$ und die Energie des Metalls pro Atom um $-\frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)_{R=R_0}$, wo U auch weiterhin die Gitterenergie pro Elementarkugel also pro Metallatom bezeichnet. Die gesamte Energieänderung des Metalls beim Entfernen eines Elektrons erhält man durch Multiplikation mit n ; für die Austrittsarbeit w ergibt sich also beim Fehlen einer Doppelschicht

$$w = - \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)_{R=R_0} \quad (41)$$

Hierbei wurde vernachlässigt, dass im ionisierten Metall die Elementarkugeln nicht mehr neutral sind, sondern einen positiven Ladungsüberschuss von der Grösse $\frac{\epsilon}{n}$ besitzen. Die Wirkung dieses Ladungsüberschusses auf die Ladungen einer hervorgehobenen Elementarkugel kann man aber, wenn n gross ist — was vorausgesetzt wurde — vernachlässigen.

Bei der Differentiation des Ausdrucks (22) bzw. (23) nach z ist zu beachten, dass im Glied W_C nicht nur die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom, sondern auch die Anzahl der Elementarladungen der überschüssigen Ionenladung $Z-N$, die bei der Differentiation konstant zu halten ist, mit z bezeichnet wurde. Zur Berechnung von w aus (41) hat man also in U den Energieausdruck W_C in der Form

$$W_C = -\frac{3}{2} (Z-N) z \epsilon^2 \frac{1}{R}$$

einzusetzen und Z und N bei der Differentiation nach z konstant zu halten. Das im Ausdruck von I_E bzw. von $I_K - I_E - I_A$ stehende z [man vergleiche (18), (27) und (28)] ist ebenfalls mit $Z-N$ identisch und bei der Differentiation in (41) als eine Konstante zu betrachten.

Mit Rücksicht hierauf erhält man aus (41) nach zweckmässiger Gruppierung der Glieder

$$w = -\frac{1}{z} U_0 - \frac{3}{5} z \epsilon^2 \frac{1}{R_0} + \frac{1}{3} 0,4582 z^{1/3} \epsilon^2 \frac{1}{R_0} + \\ + \frac{1}{3} 0,0577 z^{1/3} \epsilon^2 \frac{1}{R_0} - \frac{2}{3} 1,105 z^{2/3} \epsilon^2 a_H \frac{1}{R_0^2} - \frac{1}{3} \alpha z^{1/3} \epsilon^2 \frac{1}{R_0^4},$$

wo für die Alkalimetalle wieder $z = 1$ und für die Erdalkalimetalle $z = 2$ zu setzen ist. Die aus dieser Formel für die Alkalimetalle mit den theoretischen Werten von R_0 und U aus den Tabellen 2 und 3 berechneten Werte³⁵ für w befinden sich zum Vergleich mit den empirischen Daten in der Tabelle 10. Die in dieser Tabelle angeführten empirischen Werte sind Mittelwerte der stark schwankenden Messergebnisse.

TABELLE 10.

Theoretische und empirische Austrittsarbeiten der Alkalimetalle in e-Volt-Einheiten.

	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>
Theoretisch	2,11	2,09	2,06	2,05
Empirisch	2,3	2,2	2,1	1,9

Abgesehen von dem zu wenig ausgeprägten Gang der theoretischen Austrittsarbeiten mit der Ordnungszahl stimmen die berechneten Austrittsarbeiten mit den empirischen ziemlich gut überein, was darauf hinweist, dass bei diesen Metallen die Doppelschicht an der Metalloberfläche keine bedeutende Rolle spielt. Für die Erdalkalimetalle ergibt sich die theoretische Austrittsarbeit als bedeutend zu klein, woraus man auf einen starken Einfluss der Doppelschicht schliessen muss.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass das auf statistischen Grundlagen entwickelte Metallmodell die wichtigsten Metalleigenschaften nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ sehr befriedigend zu erklären vermag. Es ist zu erwarten, dass man dieses Modell auch noch zur Behandlung weiterer Metallprobleme heranziehen wird können.

³⁵ Die in den vorläufigen Mitteilungen P. Gombás, Nature (London) 157, 668, 1946 und Mitteilungen der Technischen Hochschule (Budapest) 1, 25, 1947 angeführten theoretischen Werte für w sind unrichtig; sie wurden irrtümlich um etwa 0,24 e-Volt zu gross angegeben.