

## Über die Berechnung der ultravioletten Absorptionsfrequenzen der Alkalihalogenide.

Von Th. Neugebauer in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Oktober 1936.)

Der zur Berechnung der Eigenabsorptionsfrequenzen der Alkalihalogenide von Wolf, Herzfeld und Klemm angegebene Kreisprozeß wird mit den aus der Inhomogenität des Feldes der Ionen herrührenden Teilen der Polarisationsenergie ergänzt. Zur numerischen Berechnung der dabei auftretenden Integrale, die im Falle des NaCl durchgeführt wird, werden die neuen Hartreeschen Tabellen für die Ladungsverteilung des Cl<sup>-</sup>-Ions benutzt, in denen der Austausch berücksichtigt ist, da gegen diese Korrektur die genannten Integrale sehr empfindlich sind. Aus der Rechnung folgt, daß zur Erklärung der Messungsergebnisse bedeutend kleinere Adsorptionsenergien der gebildeten Alkaliatome als die bisher angenommenen genügen. Die noch unberücksichtigt gebliebenen Energieanteile werden besprochen.

*Einleitung.* Bekannterweise haben die zuerst von Hilsch und Pohl<sup>1)</sup> gemessene ultraviolette Eigenabsorption der Alkalihalogenide Wolf und Herzfeld<sup>2)</sup> mit der Hypothese erklärt, daß ein Anion im Gitter sein überschüssiges Elektron einem entlang der Würfelkante der Elementarzelle benachbarten Kation abgibt. Die zur gegenseitigen Neutralisation eines solchen Ionenpaares notwendige Energie haben dann die genannten Autoren mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses berechnet. Das Anion gibt zuerst sein am lockersten gebundenes Elektron ab, dazu muß eine Energie, die gleich der Summe der Elektronenaffinität und der auf das Anion fallenden elektrostatischen Gitterenergie ist, aufgebraucht werden. Das abgetrennte Elektron neutralisiert jetzt ein eng benachbartes Kation, wobei die Ionisierungsenergie dieses Kations gewonnen und die elektrostatische Energie desselben verbraucht wird. Die letztere Energie ist aber nicht mehr gleich der auf das Kation fallenden elektrostatischen Gitterenergie, weil ein entlang der Würfelkante benachbartes Anion schon neutralisiert ist. Also erhalten wir

$$h\nu = (2M - 1) \frac{e^2}{\delta} + E - J, \quad (1)$$

---

<sup>1)</sup> R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930; vgl. auch A. H. Pfund, Phys. Rev. **31**, 315, 1928 und G. Bauer, Ann. d. Phys. **19**, 434, 1934. Aus den Messungen von Z. Gyulai (ZS. f. Phys. **46**, 80, 1927) hat man schon die ungefähre Lage dieser Absorptionsbanden extrapolieren können. — <sup>2)</sup> Geiger-Scheel, Handb. d. Physik XX, Artikel von K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, S. 632, 1928.

wo  $\nu$  die Absorptionsfrequenz,  $M$  die Madelungsche Konstante,  $E$  die Elektronenaffinität des Halogenions und  $J$  die Ionisierungsenergie des Alkaliatoms bedeuten.  $\delta$  ist die Entfernung der zwei Ionen, also die halbe Gitterkonstante.

Aus Formel (1) erhält man aber ungefähr um 30% zu hohe Werte für die Eigenabsorptionsfrequenzen. Die Erklärung dieses Widerspruches hat zuerst Born<sup>1)</sup> versucht. Danach hat dann Klemm<sup>2)</sup> das Problem dadurch gelöst, daß er die im Kreisprozeß (1) noch nicht berücksichtigten Polarisationsenergien im Gitter, die infolge der Neutralisation des fraglichen Ionenpaares auftreten und außerdem die Adsorptionsenergie des bei dem photographischen Elementarprozeß gebildeten Alkali- und Halogenatoms einführt. Also

$$h\nu = (2M - 1) \frac{e^2}{\delta} + E - J - P - \Psi_A - \Psi_H, \quad (2)$$

wo  $P$  die im Gitter auftretende Polarisationsenergie und  $\Psi_A$  und  $\Psi_H$  die Adsorptionsenergien des Alkali- und Halogenatoms bedeuten. Die Polarisationsenergie, die infolge des Verschwindens eines Ionendipols im Gitter entsteht, hat im Zusammenhang mit der Arbeit von Klemm, Born berechnen lassen, wobei die dem parallelen Felde entsprechenden Glieder berücksichtigt wurden. Die Anlagerungsenergie des Halogenatoms ist auch einfach die Polarisationsenergie desselben im Felde der umgebenden Gitterionen. Schwieriger ist dagegen die Berechnung von  $\Psi_A$ . Klemm versuchte diese Größe gleich  $\sqrt{S_{\text{Alk}} \cdot S_{\text{Salz}}}$  zu setzen, wo  $S_{\text{Alk}}$  die Sublimationsenergie des Alkalimetalls und  $S_{\text{Salz}}$  die des Alkalihalogenides bedeutet. Bezüglich dieser Frage sei auf die Arbeit von Klemm verwiesen<sup>3)</sup>. Mit Hilfe dieser Größen führte (2) zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>4)</sup>.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die im Gitter auftretende Polarisationsenergie mit den von der starken Inhomogenität des inneren Feldes herührenden Gliedern zu ergänzen, die keineswegs vernachlässigbar klein

---

<sup>1)</sup> M. Born, ZS. f. Phys. **79**, 62, 1932. — <sup>2)</sup> W. Klemm, ebenda **82**, 529, 1933. — <sup>3)</sup> Es sei noch erwähnt, daß auch von A. v. Hippel (ZS. f. Phys. **101**, 680, 1936) ein Kreisprozeß zur Berechnung dieser Frequenzen angegeben wurde. Während der Korrektur sind außerdem noch die Arbeiten von Slater und Shockley über die optische Absorption der Alkalihalogenide erschienen. Vgl. J. C. Slater u. W. Shockley, Phys. Rev. **50**, 705, 1936 und W. Shockley, ebenda, S. 754. — <sup>4)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung dieser Frage ist in dem Werke von J. H. de Boer, Electron Emission and Absorption Phenomena (Cambridge, University Press 1935) zu finden.

sind, weil ja im Gitter die Entfernungen der benachbarten Ionen von derselben Größenordnung, wie die räumliche Ausdehnung der Elektronenwolken sind. Wenn man diese ergänzte Polarisationsenergie in (2) einführt, so kann man die beobachteten Absorptionsfrequenzen mit Hilfe von viel kleineren Adsorptionsenergien der Alkaliatome erklären, wie wir das im folgenden zeigen wollen.

1. Die Polarisationsenergie, die infolge des Verschwindens eines Gitterdipols auftritt, soll hier nach der vom Verfasser angegebenen Methode<sup>1)</sup> berechnet werden. Die Potentiale der Ionen entwickeln wir nach diesem Verfahren nach Kugelfunktionen, dann verschwinden in einem ungestörten Gitter vom Steinsalztyp alle von den Kugelfunktionen ungerader Laufzahl herrührenden Glieder in der Reihenentwicklung, wenn man über alle Nachbarionen summiert. Die geraden Kugelfunktionen liefern dagegen Glieder, die nicht mehr alle verschwinden. Zur Berechnung der Polarisationsenergie benötigt man die Quadrate dieser Kugelfunktionen, integriert über eine das fragliche Ion konzentrisch umgebenden Kugelfläche, weil in die quantenmechanische Formel

$$W = \sum_{s'} \frac{|H_1(s s')|^2}{h \nu(s' s)}, \quad (3)$$

wo  $H_1(s s') = \int \psi_s e V \bar{\psi}_{s'} d\tau$  ist und  $V$  das Potential der Nachbarionen bedeutet,  $V$  quadratisch eingeht. Nach der in l. c. angegebenen Methode führen wir im Nenner statt den einzelnen Frequenzen  $\nu(s s')$  einen Mittelwert derselben ein, den wir mit  $\bar{\nu}$  bezeichnen und können dann nach einer bekannten matrizentheoretischen Umformung (3) schreiben:

$$W = \frac{H_1^2(s s)}{h \bar{\nu}}, \quad (4)$$

wo  $H_1^2(s s) = e^2 \int \psi_s V^2 \bar{\psi}_s d\tau$  ist [l. c. (2)].  $\psi_s$  bedeutet die Eigenfunktion aller Elektronen des fraglichen Ions im Grundzustande. Da die Elektronenverteilung der hier in Rede kommenden edelgasartigen Ionen kugelsymmetrisch ist, können wir  $H_1^2$  folgendermaßen schreiben:

$$H_1^2(s s) = e^2 \int_0^\infty |R(\varrho)|^2 \varrho^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} V^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\varrho, \quad (5)$$

<sup>1)</sup> Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **95**, 717, 1935. Im folgenden als l. c. zitiert.

wo  $|R(\varrho)|^2$  die radiale Dichteverteilung in der Elektronenwolke des Ions bedeutet. Für  $V$  setzen wir jetzt die Potentiale der sechs unmittelbaren Nachbarn entlang der Würfelkanten ein, also

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^6 V_i = \sum_{i=1}^6 \left( \frac{e}{\sqrt{\delta^2 + \varrho^2 - 2\delta\varrho \cos \varphi_i}} - \frac{e}{\delta} \right) \\ &= e \sum_{i=1}^6 \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos \varphi_i) \frac{\varrho^n}{\delta^{n+1}}, \end{aligned} \quad (6)$$

wo die  $P_n$  Kugelfunktionen bedeuten.

Wie wir es schon erwähnt haben, verschwinden in dieser Reihe alle ungeraden Kugelfunktionen; für die von den Geraden herrührenden Glieder erhält man dagegen, wenn wir (6) in das zweite Integral von (5) einsetzen [l. c. (11)]:

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \left[ \sum_{i=1}^6 P_n(\cos \varphi_i) \right]^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \\ = \frac{48\pi}{2n+1} \left[ 1 + (-1)^{n/2} \frac{(n-1)(n-3)\cdots 1}{n(n-2)\cdots 2} 2 \right], \end{aligned} \quad (7)$$

wo also  $n$  jede gerade Zahl bedeuten kann. Die bilinearen Glieder zwischen Kugelfunktionen verschiedener Laufzahl verschwinden alle. Aus (7) folgt gleich, daß auch das von der zweiten Kugelfunktion herrührende Glied verschwindet. Im Steinsalztyp rührt also das erste nichtverschwindende Glied in der Reihe der Polarisationsenergie von der vierten Kugelfunktion her.

Diese Resultate können wir unmittelbar auf unser Problem anwenden. Entfernen wir vom Gitter einige Ionenladungen, so kann man das Potential und demzufolge auch die Polarisationsenergie ganz bis zu den von der vierten Kugelfunktion herrührenden Gliedern so berechnen, als ob die im Gitter vorhandenen Ionen (bei Erhaltung ihrer Polarisierbarkeit) ladungsfrei wären, dagegen eben die neutralisierten Ionen ihre Ladungen wieder erhalten würden. Im Falle des photographischen Elementarprozesses reduziert sich also die Berechnung der Polarisationsenergie auf den einfachen Fall, daß man sich eben das neutralisierte Paar geladen vorstellt und berechnet im Felde desselben die Polarisationsenergie der ladungsfrei gedachten Nachbarionen, was ganz bis zu den Gliedern, die von der vierten Kugelfunktion herrühren, erlaubt ist. Die von der ersten Kugelfunktion herrührenden Glieder entsprechen denen nach der elementaren Theorie hergeleiteten Polarisationsenergien im parallelen Feld. Für diese ist unser Resultat trivial, für die übrigen dagegen nicht. Es sei noch bemerkt, daß wir

mit Hilfe von (7) nur für die von den sechs unmittelbaren Nachbarn herrührenden Potentiale das Verschwinden der von der zweiten Kugelfunktion herrührenden Glieder hergeleitet haben, doch läßt sich die Methode ganz analog auch auf die weiteren Nachbarn ausdehnen.

2. Die von der ersten Kugelfunktion herrührenden Glieder kann man also ganz nach der elementaren Theorie berechnen, doch kommt man mit Hilfe der quantenmechanischen Formel schneller zum Ziel, weil man ja nicht Feldstärken, sondern nur Potentiale zu addieren hat, außerdem ist bei den höheren Gliedern nur mehr diese Methode anwendbar.

Die von einer Ladung der Größe  $e$  hervorgerufene Polarisationsenergie erhält man aus

$$W_{P_1} = \frac{1}{2} \alpha \frac{e^2}{\delta^4}, \tag{8}$$

wo

$$\alpha = 2 \sum_{s'}' \frac{|\int \psi_s e \varrho \cos \vartheta \bar{\psi}_{s'} d \tau|^2}{h \nu (s' s)} \tag{9}$$

bedeutet. Analog folgt aus der quantenmechanischen Formel (3), wenn wir das Potential  $V$  nach Kugelfunktionen entwickeln, also

$$V = \frac{e}{\delta} \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos \vartheta) \left(\frac{\varrho}{\delta}\right)^n \tag{10}$$

setzen und die Reihe nach der ersten Kugelfunktion abbrechen,

$$W_{P_1} = \sum_{s'}' \frac{e^2 |\int \psi_s e \varrho \cos \vartheta \bar{\psi}_{s'} d \tau|^2}{\delta^4 h \nu (s' s)}, \tag{11}$$

also dasselbe Resultat, wie nach der elementaren Theorie. Um nun die Rechnung auf unser Problem anwenden zu können, schreiben wir erstens das erste Glied vom Potential des geladenen gedachten Paares in der Form:

$$V_{P_1} = \frac{e}{\delta_1^2} \varrho \cos \vartheta_1 - \frac{e}{\delta_2^2} \varrho \cos \vartheta_2, \tag{12}$$

das wir dann in (4) einsetzen. Zur Berechnung des im zweiten Faktor von (5) auftretenden Integrals wollen wir erstens mit  $\vartheta_1$  den Winkel, den die Verbindungsgerade des fraglichen Ions (dessen Polarisationsenergie wir berechnen wollen) mit dem näherliegenden Gliede vom neutralisierten Ionenpaar und eine vom fraglichen Ion ausgehende Gerade miteinander ein-

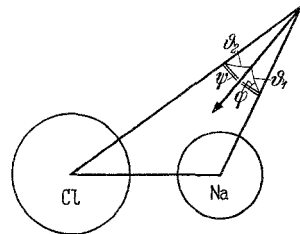


Fig. 1.

schließen, bezeichnen.  $\vartheta_2$  drücken wir dann mit Hilfe von  $\vartheta_1$  und den Winkel, den die zwei Verbindungsgeraden miteinander einschließen, aus (Fig. 1). Aus dem Seitenkosinussatz folgt

$$\cos \vartheta_2 = \cos \vartheta_1 \cos \psi + \sin \vartheta_1 \sin \psi \cos \varphi. \quad (13)$$

Setzen wir jetzt (12) in das zweite Integral von (5) ein, also

$$e^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{\rho}{\delta_1^2} \cos \vartheta_1 - \frac{\rho}{\delta_2^2} (\cos \vartheta_1 \cos \psi + \sin \vartheta_1 \sin \psi \cos \varphi) \right\}^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \quad (14)$$

so liefern die zwei reinen Quadrate die Polarisationsenergien der von den einzelnen Ionen des Paares herrührenden Felder ganz so, als ob das andere Ion gar nicht vorhanden wäre, im bilinearen Gliede dagegen, das zwischen den zwei Potentialen auftritt, verschwindet das Glied, das von  $\varphi$  abhängt, infolge der Integration nach  $\varphi$ , das erste Glied

$$- \frac{2e^2}{\delta_1^2 \delta_2^2} \cos^2 \vartheta \cos \psi \quad (15)$$

dagegen nicht, vielmehr gibt es zu einer Polarisationsenergie Anlaß, die gleich

$$- \alpha \frac{e^2}{\delta_1^2 \delta_2^2} \cos \psi \quad (16)$$

ist.

Im ganzen erhalten wir also

$$W_{P_1} = \frac{e^2}{2} \alpha \left\{ \frac{1}{\delta_1^4} + \frac{1}{\delta_2^4} - \frac{2}{\delta_1^2 \delta_2^2} \cos \psi \right\}, \quad (17)$$

das ist bezüglich der von der ersten Kugelfunktion herrührenden Glieder dasselbe Resultat, wie nach der elementaren Theorie. Solche Ausdrücke müssen wir jetzt über alle Ionen des Gitters summieren, die Energien nehmen jedoch mit der Entfernung ziemlich schnell ab, weil sie mit  $\delta^{-4}$  proportional sind. Bekannterweise erhält man für die vom homogenen Felde herrührende Polarisationsenergie

$$P_h = 4,054 \frac{\alpha + \beta}{2} \frac{e^2}{\delta^4}, \quad (18)$$

woraus wir im Falle des NaCl  $2,3979$  bzw.  $2,7657 \cdot 10^{-12}$  erg erhalten, wenn wir für  $\alpha$  den aus der Refraktion des Kristalles folgenden Wert für  $\text{Cl}^-$   $\alpha = 3,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  oder den aus der Refraktion des gelösten Chlorions ( $R_{\text{Cl}^-} = 9$ ) berechneten Wert benutzen.

3. Wir betrachten jetzt die von der zweiten Kugelfunktion herrührenden Glieder. Rührt das Feld von einer Punktladung in der Entfernung  $\delta$  her, so folgt nach (4), (5) und (6)

$$W_{P_{2i}} = \frac{N_{P_2}^2}{h\bar{\nu} \cdot \delta^6} \frac{1}{2} \int_0^\delta f(\varrho) \varrho^4 d\varrho, \quad (19)$$

wo  $f(\varrho) d\varrho = 4\pi |R(\varrho)|^2 \varrho^2 d\varrho$  die zwischen zwei konzentrischen Kugelschalen enthaltene Dichte und  $N_{P_2}$  den Normierungsfaktor der zweiten Kugelfunktion bedeutet. (19) ist allerdings nur dann gültig, wenn  $\delta > \varrho$  ist. Im entgegengesetzten Falle haben wir

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} P_n(\cos \vartheta) \frac{\delta^n}{\varrho^{n+1}} + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta} \quad (20)$$

und demzufolge

$$W_{P_{2\alpha}} = \frac{N_{P_2}^2 \cdot \delta^4}{h\bar{\nu}} \frac{1}{2} \int_\delta^\infty f(\varrho) \varrho^{-6} d\varrho. \quad (21)$$

In unserem Falle liefert jedoch dieses Integral nur ganz kleine Beiträge zur Energie. Weiter sollte auch noch (4) mit

$$W = \frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}} \quad (22)$$

ersetzt werden, weil infolge der außerhalb der Summe stehenden Glieder in (20) das zweite Glied in (22) nicht mehr verschwindet; die numerische Berechnung zeigt jedoch, daß es unbedeutend klein ist. Zur Berechnung von  $h\bar{\nu}$  verfahren wir folgendermaßen: Von D. R. Hartree und W. Hartree<sup>1)</sup> wurde neuerdings die Dichteverteilung in der Elektronenwolke des Chlorions unter Berücksichtigung der Austauscheffekte berechnet. Aus (9) folgt, wenn wir dort ebenso einen Frequenzmittelwert wie in (4) einführen:

$$\alpha = \sum_{s'} \frac{2 |\psi_s e \varrho \cos \vartheta \bar{\psi}_{s'} d\tau|^2}{h\nu(s's)} = \frac{\frac{2}{3} \int \psi_s e^2 \varrho^2 \bar{\psi}_s d\tau}{h\bar{\nu}} = \frac{\frac{2}{3} e^2 \int f(\varrho) \varrho^2 d\varrho}{h\bar{\nu}}, \quad (23)$$

wo  $f(\varrho)$  die vorher definierte Dichtefunktion bedeutet. Da  $\alpha$  empirisch bekannt, und das Integral aus den erwähnten Tabellen numerisch berechenbar ist, erhalten wir daraus  $h\bar{\nu}$ . Die in (19) und (21) stehenden Integrale können ebenfalls aus den neuen Hartreeschen Tabellen berechnet werden. Es sei noch hervorgehoben, daß eben in diesem Falle, wo eine höhere Potenz

<sup>1)</sup> D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 156, 45, 1936.

von  $\varrho$  nach der Dichteverteilung gemittelt wird, es sehr wichtig ist, daß die Tabellen schon unter Berücksichtigung des Austausches berechnet sind, weil das die Dichteverteilung im Randgebiet stark beeinflußt und eben dieses Gebiet liefert die größten Beiträge zu unserem Integral. In noch erhöhtem Maße ist das bei den von der nächsten Kugelfunktion herrührenden Gliedern der Fall. Für (19) und (21) folgt also

$$W_{P_{2i}} = 0,1022 \quad \text{und} \quad W_{P_{2a}} = 0,0057 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad (24)$$

oder

$$W_{P_{2i}} = 0,1179 \quad \text{und} \quad W_{P_{2a}} = 0,0065 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad (25)$$

je nachdem, ob wir den früher erwähnten kleineren oder größeren Wert für die Polarisierbarkeit benutzen, da sich demzufolge auch  $h\bar{\nu}$  ändert, und zwar von 53,56 bis  $46,02 \cdot 10^{-12}$  erg. Da das Alkaliatom von fünf Halogenionen umgeben ist, müssen wir unser Resultat noch mit 5 multiplizieren, außerdem wollen wir noch die Nachbarn entlang der Flächen-diagonalen berücksichtigen, die übrigen Nachbarn sind schon ganz bedeutungslos. Daraus folgt:

$$E_{P_2} = 0,6474 \quad \text{bzw.} \quad 0,7467 \cdot 10^{-12} \text{ erg}. \quad (26)$$

In der kleinen Wolke des  $\text{Na}^+$ -Ions haben die von der Inhomogenität herrührenden Glieder keine Bedeutung.

Ganz analog können wir auch die von der dritten Kugelfunktion herrührenden Glieder berechnen

$$W_{P_{3i}} = \frac{N_{P_3}^2}{h\bar{\nu} \cdot \delta^8} \frac{1}{2} \int_0^\delta f(\varrho) \varrho^6 d\varrho \quad (27)$$

und

$$W_{P_{3a}} = \frac{N_{P_3}^2 \cdot \delta^6}{h\bar{\nu}} \frac{1}{2} \int_\delta^\infty f(\varrho) \varrho^{-8} d\varrho. \quad (28)$$

Die numerischen Integrationen ergeben für das Chlorion:

$$\left. \begin{aligned} \text{oder} \quad W_{P_{3i}} &= 0,0290 \quad \text{und} \quad W_{P_{3a}} = 0,0030 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \\ W_{P_{3i}} &= 0,0334 \quad \text{und} \quad W_{P_{3a}} = 0,0035 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

je nach dem benutzten Werte der Polarisierbarkeit. Wenn wir noch über dieselben Nachbarn summieren, so folgt

$$E_{P_3} = 0,1600 \quad \text{bzw.} \quad 0,1845 \cdot 10^{-12} \text{ erg}. \quad (30)$$



Noch weitere Glieder können wir nach dieser Methode nicht mehr berechnen, weil das von der vierten Kugelfunktion herrührende Glied nach (7) auch schon im ungestörten Gitter erscheint. Es ist jedoch aus dem Obigen zu ersehen, daß die Größe der Anteile der Polarisationsenergie mit zunehmender Laufzahl der Kugelfunktionen schnell abnimmt.

Für die ganze Polarisationsenergie erhält man also aus (18), (26) und (30)

$$P = 3,2053 \quad \text{bzw.} \quad 3,6969 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad (31)$$

entsprechend des kleineren und größeren Wertes der Polarisierbarkeit.

Bis jetzt haben wir die zwischen der ersten, zweiten und dritten Kugelfunktion möglicherweise auftretenden bilinearen Glieder und außerdem auch bei den von der zweiten und dritten Kugelfunktion herrührenden Gliedern die Wechselwirkungen der von den zwei Gliedern des Ionenpaares verursachten Polarisierungen vernachlässigt. Wir wollen es jetzt untersuchen, inwiefern das gerechtfertigt ist.

Analog zu (14) erhalten wir das bilineare Glied zwischen der ersten und zweiten Kugelfunktion, wenn das fragliche Ion dem neutralisierten Paare entlang einer Würfelkante und einer Flächendiagonale benachbart ist. Da nämlich

$$P_2(z) = \frac{3}{2} z^2 - \frac{1}{2} \quad (32)$$

ist, so folgt mit Hilfe von (13)

$$e^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{\varrho^2}{\delta_1^3} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_1 - \frac{1}{2} \right) - \frac{\varrho}{2\delta_1^3} \left( \cos \vartheta_1 \frac{1}{\sqrt{2}} + \sin \vartheta_1 \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \varphi \right) \right\}^2 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi. \quad (33)$$

Die reinen Quadrate haben wir schon berücksichtigt, das bilineare Glied verschwindet infolge der Integration, so daß in diesem Falle unser Rechenverfahren gerechtfertigt ist.

Betrachten wir jetzt noch das bilineare Glied, das im Falle derselben räumlichen Anordnung zwischen den zweiten Kugelfunktionen entsteht:

$$e^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{\varrho^2}{\delta_1^3} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_1 - \frac{1}{2} \right) - \frac{\varrho^2}{2\sqrt{2}\delta_1^3} \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta_1 + \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_1 \cos \varphi + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta_1 \cos^2 \varphi \right) - \frac{1}{2} \right] \right\}^2 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi. \quad (34)$$

In unserer Rechnung haben wir nur das erste reine Quadrat berücksichtigt, das bilineare Glied und das zweite reine Quadrat machen dagegen zusammen nur etwa 5% des ersten aus und können daher in unserer Näherung vernachlässigt werden.

4. Zur Berechnung der Adsorptionsenergie des photochemisch gebildeten Chloratoms im Gitter nehmen wir mit Klemm (l. c.) an, daß die Polarisierbarkeit desselben um etwa 30% kleiner als die des Halogenions ist. Daraus folgt in unserem Falle

$$0,4066 \quad \text{bzw.} \quad 0,4732 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (35)$$

für diesen Energieanteil.

Außerdem wollen wir noch die bei diesem Prozeß frei werdende Fermi-Energie berücksichtigen. Da die sechs äußeren Elektronen am wesentlichsten zur Fermi-Abstoßung beitragen, so werden wir ein sechstel dieser Energie zu (35) noch hinzuaddieren. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß diese Energie noch viel zu klein ist, weil infolge der Entfernung des einen Elektrons die ganze Ladungswolke sich zusammenzieht, und die Abstoßungsenergie daher weiter verringert wird. Aus der Bornschen Theorie folgt also für diese Energie:

$$E_F = \frac{1}{6} \frac{1}{n} \frac{e^2}{\delta} \cdot 1,748, \quad (36)$$

wofür wir mit Hilfe von  $n = 9$

$$E_F = 0,2620 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (37)$$

erhalten.

5. Die Berechnung der Adsorptionsenergie des im photographischen Elementarprozeß gebildeten Alkaliatoms ist die schwierigste Frage in solchen Rechnungen, wir verweisen diesbezüglich auf die Arbeit von Klemm. Hier wollen wir dagegen eben aus den gemessenen Absorptionsfrequenzen diese Adsorptionsenergien berechnen.

Aus (2) folgt, wenn wir unsere numerischen Ergebnisse für die verschiedenen Energieanteile einsetzen, ohne dem Glied  $\Psi_A$ , für NaCl

$$h\nu' = 14,026 \quad \text{bzw.} \quad 13,468 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad (38)$$

entsprechend der kleineren und größeren Polarisierbarkeit. Daraus folgt

$$\lambda' = 1401 \text{ \AA} \quad \text{bzw.} \quad 1459 \text{ \AA}. \quad (39)$$

Die Wellenlänge der gemessenen Eigenabsorption des NaCl,  $\lambda = 1580 \text{ \AA}$ , führt dagegen zur Energie

$$h\nu = 12,4367 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad (40)$$

daraus folgt für die Adsorptionsenergie des Natriumatoms

$$\Psi_A = 1,590 \quad \text{und} \quad 1,031 \cdot 10^{-12} \text{ erg,} \quad (41)$$

also wesentlich kleinere Werte, als ohne Berücksichtigung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie, wofür Klemm  $2,9 \cdot 10^{-12}$  erg berechnet hat.

6. Wir wollen jetzt noch die bei der Rechnung gemachten Vernachlässigungen besprechen. Erstens sind (4), (5) und (22) nur dann streng richtig, wenn es sich um ein Elektron in einem *s*-Zustande handelt, können aber auch auf den Fall von abgeschlossenen Schalen ausgedehnt werden, wenn wir die Eigenfunktion des ganzen Ions als Produkt der Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen darstellen. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips würden noch Korrektionsglieder hinzukommen, jedoch sind die von ganz untergeordneter Bedeutung. Zweitens haben wir für das ganze Ion nur einen Frequenzmittelwert  $\bar{\nu}$  eingeführt, strenggenommen sollte man für jede Schale so einen Mittelwert einführen. Da aber die Polarisierbarkeiten von mehrfachen positiven Ionen sehr klein sind, hat in unseren Rechnungen nur die äußerste Schale eine Bedeutung. Drittens sei noch die Ungewißheit im numerischen Werte der Polarisierbarkeit erwähnt. Für diese Größe erhält man im Falle des Cl<sup>-</sup>-Ions aus der Refraktion der Alkalihalogenide den Mittelwert  $3,05 \cdot 10^{-24}$ . Bekannterweise werden jedoch die Halogenionen im Gitter nach den Untersuchungen von Fajans und Joos<sup>1)</sup> von den positiven Ionen verfestigt, wie ja das auch theoretisch zu erwarten ist<sup>2)</sup>. Dadurch wird ihre scheinbare Polarisierbarkeit kleiner. Tatsächlich folgt aus der Refraktion des freien Chlorions (*R* = 9) eine viel größere Polarisierbarkeit. Die zwei verschiedenen Zahlenangaben für die Polarisationsenergie beziehen sich auf diese zwei Größen.

Wir wollen jetzt noch darauf hinweisen, daß außer der hier berücksichtigten Anteile der Polarisationsenergie, die von der Inhomogenität des Feldes herrühren, es noch andere gibt, die zu berechnen sehr schwierig wäre, die jedoch sicherlich im Gitter auftreten müssen. Erstens treten in unserem Problem alle von den Kugelfunktionen ungerader Laufzahl verursachten Glieder in der Polarisationsenergie auf, die Ungewißheit in der Berechnung derselben wäre aber zu groß, wenn es sich um Glieder höherer Laufzahl handelt, weil eine um so höhere Potenz von *ρ* gemittelt werden muß, und das Maximum dieses Integrals verschiebt sich immer

---

<sup>1)</sup> K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924; K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. (B) **24**, 103, 1934. — <sup>2)</sup> Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **94**, 655, 1935; Math. u. Naturwissensch. Anzeiger d. ungar. Akad. d. Wiss. **54**, 339, 1936.

mehr nach außen, wo die Wolke am stärksten deformiert sein wird. Zweitens sollten ja bei der Berechnung der Adsorptionsenergie des Halogenatoms ebenfalls die von der Inhomogenität des Feldes herrührenden Glieder auftreten, da aber schon die gewöhnliche Polarisierbarkeit desselben ungewiß ist, wollen wir auf die Berechnung der letzteren nicht eingehen. Drittens sind die Ladungen im Gitter nicht punktförmig, sondern die Elektronenwolken überdecken sich, besonders die lockere Wolke des Chlorions wird tief in die des  $\text{Na}^+$ -Ions eindringen und dort einem erhöhten Felde ausgesetzt sein<sup>1)</sup>. Diese Polarisationsenergie tritt schon im ungestörten Gitter auf, wie das eben die schon erwähnte von Fajans und Joos beobachtete Ionenverfestigung zeigt, im gestörten muß sie sich auf die von den punktförmig gedachten Ladungen verursachten Polarisation superponieren. Da es sich aber um einen quadratischen Effekt handelt, müssen bilineare Glieder zwischen diesen beiden Wirkungen auftreten. Alles das spricht dafür, daß die Adsorptionsenergie des Alkaliions noch kleiner als (41) ist.

*Budapest, Institut f. theoret. Phys. d. Universität, Oktober 1936.*

---

<sup>1)</sup> Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **90**, 693, 1934.