

## Über die Bindung des metallischen Calciums.

Von Paul Gombás in Kolozsvár (Ungarn).

(Eingegangen am 2. Dezember 1940.)

Es werden die wichtigsten Bindungskonstanten des metallischen Calciums auf Grund einer vom Verfasser in einigen früheren Arbeiten ausgearbeiteten Theorie der metallischen Bindung bestimmt und mit der Erfahrung verglichen. Empirische oder halbempirische Parameter werden nicht zu Hilfe genommen.

In einigen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurde vom Verfasser eine Theorie der metallischen Bindung ausgearbeitet, auf Grund derer man ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter die wichtigsten Konstanten der Alkali- und Erdalkalimetalle leicht berechnen kann. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist diese Theorie auf das metallische Ca anzuwenden, die wichtigsten Bindungskonstanten zu bestimmen und mit der Erfahrung zu vergleichen.

Die Theorie gründet sich auf ein vereinfachtes Metallmodell, in welchem die Verteilung der Valenzelektronen als konstant angenommen wird. Ähnlich wie bei den polaren Kristallen wird zunächst die Gitterenergie des Metalls als Funktion des Gitterabstandes der Atome bzw. als Funktion des Radius der Elementarkugel ermittelt, aus welcher dann alles weitere einfach folgt. Die Gitterenergie setzt sich einerseits aus der Energie des Metallelektronengases und andererseits aus jener Energie zusammen, welche aus der Wechselwirkung des Metallelektronengases mit den Ionen resultiert. Bezüglich der einzelnen Energieausdrücke verweisen wir auf die zitierten Arbeiten, insbesondere auf l. c. II.

Die Bindung des metallischen Calciums nebst den anderen Erdalkalimetallen wurde vom Verfasser schon in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> in erster Näherung behandelt, wobei in der Gitterenergie alle Glieder, welche von höherer Ordnung klein sind, vernachlässigt wurden. Dort wurde auch für die Gitterenergie und für die Kompressibilität der Erdalkalimetalle eine allgemeine Näherungsformel hergeleitet.

In einer weiteren Arbeit<sup>3)</sup> wurde dann die Bindung des metallischen Strontiums und Bariums in zweiter Näherung, also mit Berücksichtigung

<sup>1)</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. **94**, 473, 1935; **95**, 687, 1935; **99**, 729, 1936; **100**, 599, 1936; **104**, 81, 1936; **104**, 592, 1937, im folgenden als I zitiert; P. Gombás u. Gy. Péter, ZS. f. Phys. **107**, 656, 1937, im folgenden als II zitiert. —

<sup>2)</sup> l. c. I. — <sup>3)</sup> l. c. II.

der Energien, welche von höherer Ordnung klein sind, behandelt und die wichtigsten Bindungskonstanten in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wurde die Bindung des metallischen Calciums auf ganz dieselbe Weise wie die des metallischen Strontiums und Bariums in l. c. II berechnet, so daß wir hier bezüglich der Einzelheiten auf l. c. II verweisen. Für das Potential und die Elektronenverteilung des  $\text{Ca}^{++}$ -Ions, welche in die Rechnungen eingehen, wurden die von Hartree mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches bestimmten tabellierten Funktionen<sup>1)</sup> benutzt. In der Tabelle 1 sind die Gitterenergie  $U$  und die einzelnen Energieanteile für verschiedene Werte des Radius,  $r_s$ , der Elementarkugel angegeben, deren Volumen dem Atomvolumen gleich ist. Die Bedeutung der einzelnen Energieanteile  $U_C$ ,  $U_F$ ,  $U_A$ ,  $U_K$ ,  $W_E$  und  $W_F$ , als deren Summe sich  $U$  zusammensetzt, ist dieselbe wie in l. c. II. In der Tabelle 1 sind  $r_s$  in  $a_H$  und die Energien in  $\epsilon^2/a_H$ -Einheiten angegeben, wobei  $a_H$  den ersten  $H$ -Radius und  $\epsilon$  die positive Elementarladung bezeichnet.

Tabelle 1. Die einzelnen Energieterme und deren Summe, die Gitterenergie, als Funktion von  $r_s$ .

$r_s$	3,6	3,8	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4
$U_C$	-1,00000	-0,94737	-0,90000	-0,87805	-0,85714	-0,83721	-0,81818
$U_F$	+0,27068	+0,24294	+0,21925	+0,20869	+0,19887	+0,18972	+0,18120
$U_A$	-0,32070	-0,30382	-0,28863	-0,28159	-0,27488	-0,26850	-0,26239
$U_K$	-0,07687	-0,07196	-0,07057	-0,06991	-0,06925	-0,06860	-0,06797
$W_E + W_F$	+0,40962	+0,35494	+0,30936	+0,28941	+0,27113	+0,25441	+0,24012
$U$	-0,71727	-0,72527	-0,73059	-0,73145	-0,73127	-0,73018	-0,72722

Eine graphische Interpolation ergibt, daß das Minimum von  $U$  bei  $r_s = 4,14 a_H$  liegt und  $-0,73155 \epsilon^2/a_H$  beträgt. Der Betrag des Minimums von  $U$ , den wir mit  $U_0$  bezeichnen, gibt den Betrag der Gitterenergie in der Gleichgewichtslage. Den Radius der Elementarkugel in der Gleichgewichtslage bezeichnen wir mit  $R$ . Wenn man von  $U_0$  die Summe der ersten und zweiten empirisch bestimmten Ionisierungsenergien  $J_1$  bzw.  $J_2$  des freien  $\text{Ca}$ -Atoms in Abzug bringt, erhält man die Sublimationsenergie,  $S$ , des metallischen Calciums. Die Resultate sind neben den empirischen Konstanten<sup>2)</sup> in der Tabelle 2 eingetragen. In der Tabelle 2 ist  $R$  in  $\text{Å}$ -Einheiten, die Energien sind in Kilogrammkalorien pro Mol angegeben.

<sup>1)</sup> D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 167, 1938. — <sup>2)</sup> Die empirischen Konstanten sind den in l. c. I angegebenen Arbeiten entnommen.

Tabelle 2. Vergleich der theoretischen Resultate mit den experimentellen.

Theorie			Experiment				
$R$	$U_0$	$S$	$R$	$U_0$	$S$	$J_1$	$J_2$
2,19	456,2	43,0	2,17	452,4	39,2	140,5	272,7

Die Resultate stimmen sehr gut mit den empirischen überein. Besonders gut ist die Übereinstimmung bei  $R$  und  $U_0$ . Bei  $S$ , welche sich als Differenz zweier relativ großer Energien ergibt, ist der relative Fehler naturgemäß größer. Die hier erhaltenen Resultate wurden, wie schon erwähnt, in zweiter Näherung gewonnen. Wir geben hier zum Vergleich die in l. c. I erhaltenen Resultate der ersten Näherung an, welche die folgenden sind:  $R = 2,80 \text{ \AA}$ ,  $U_0 = 458,1 \text{ kcal/Mol}$ ,  $S = 44,9 \text{ kcal/Mol}$ . Die zweite Näherung führt also erwartungsgemäß zu einer Verbesserung der Resultate. Bezüglich der Genauigkeit der angewendeten Methode bzw. der erhaltenen Resultate gilt das am Schluß von l. c. II Gesagte.

Den Herren stud. phil. F. Berenez und J. Dombi danke ich für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

*Kolozsvár* (Ungarn), Institut für theor. Phys. d. Univ., Nov. 1940.