2. Zur Gittertheorie der Zinkblende; von Max Born und Elisabeth Bormann.

Einleitung.

Die vorliegende Abhandlung¹⁾ soll einen Beitrag zu der Frage liefern, ob sich die Kohäsionskräfte der Kristalle heteropolarer Verbindungen als elektrische Anziehungen deuten lassen. Untersucht und bis zu einem gewissen Grade positiv beantwortet ist diese Frage in der Hauptsache nur bei den Alkali-Halogenosalzen vom Typus des Steinsalzes NaCl , die das einfachste Ionengitter haben; und zwar sind nicht nur die wichtigsten physikalischen Eigenschaften dieser Kristalle theoretisch berechnet und an der Erfahrung geprüft worden²⁾, sondern auch die chemischen Wärmetönungen bei Reaktionen zwischen solchen Salzen.³⁾ Die Auswahl von Substanzen, die sich für solche Untersuchungen eignen, ist leider gering⁴⁾; denn bei der Kompliziertheit der Rechnungen kommen nur einfache Strukturen in Betracht, deren die röntgenometrische Forschung bisher nur wenige sichergestellt hat. Unter diesen ist die Zinkblende ZnS aus mehreren Gründen ausgezeichnet (Fig. 1):

1. Die Substanz ist ebenso, wie die früher untersuchten binären Halogenosalze vom Typus NaCl , zweiatomig und

1) Eine vorläufige Mitteilung ist unter demselben Titel in den Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 733 1919 erschienen.

2) M. Born u. A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. 20. S. 210. 1918; M. Born, ebenda, 21. S. 533. 1919; Ann. d. Phys. 61. S. 87. 1920.

3) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 13, 879. 1919; K. Fajans, ebenda 21. S. 539, 714. 1919.

4) In den hier zitierten Arbeiten werden auch Calciumsalze in den Kreis der Betrachtung gezogen; diese Rechnungen stützen sich auf das Selbstpotential des Flußspatgitters, das A. Landé nach der Methode von Madelung berechnet hat (Verh. d. D. Phys. Ges. 20. S. 217. 1918). Leider ist die von Landé angegebene Zahl wegen eines Rechenfehlers falsch; daher sind alle darauf gebauten Schlüsse unbegründet. Eine neue Berechnung des Flußspatgitters wird demnächst mitgeteilt werden.

regulär kristallinisch, aber ihr Gitter ist von dem des NaCl verschieden¹⁾; daher lauten die Formeln für die physikalischen Konstanten ganz anders als dort.

2. Nach dem elektrolytischen Verhalten sind die Ionen Zn und S zweiwertig; diese Tatsache muß auf Grund der elektrischen Kohäsionstheorie auch aus den Werten der Kristallkonstanten erschlossen werden können.

3. Der Kristall besitzt eine polare Achse und ist piezoelektrisch; er ist daher besonders geeignet, um darüber Auskunft zu geben, ob bei einer Deformation die Atome wesentlich wie punktförmige Kraftzentra fungieren, oder ob sie selbst Drehungen und Deformationen erfahren.

4. Sämtliche, aus dem elementaren Potentialansatze berechenbaren Konstanten, nämlich die der Elastizität, der Piezoelektrizität und die langwellige, ultrarote Eigenfrequenz (Reststrahl) sind durch gute Messungen bekannt.

5. Wenn die elektrostatische Deutung des Abstoßungsexponenten n richtig ist²⁾, so muß man bei Zinkblende nicht $n = 9$, wie bei den Salzen vom Typus NaCl, sondern einen kleineren Wert erwarten; denn während beim NaCl-Gitter die Symmetrie auf kubische Atome deutet, wird beim ZnS-Gitter jedes Atom von seinen Nachbarn in der Weise umgeben, wie das Zentrum eines regulären Tetraeders von den Ecken. Die Atome besitzen daher gewiß niedrigere Symmetrie, folglich wird auch der Abstoßungsexponent kleiner sein. Die Feststellung seines Wertes führt also zu einer Einsicht in die Symmetrieverhältnisse der Atome.

Fig. 1. *

1) Das Gitter entsteht aus dem bekannten des **Diamanten** dadurch, daß man die C-Atome abwechselnd durch Zn- und S-Atome ersetzt. Vgl. etwa A. Johnsen, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr.* 14. S. 52. 1917.

2) Vgl. M. Born, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 20. S. 230. 1918.

Aus diesen Gründen schien uns die Theorie der Zinkblende von Interesse und die darauf zu wendende Rechenarbeit gerechtfertigt. Auch darf man hoffen, in ähnlicher Weise wie bei den Alkali-Halogensalzen thermochemische Daten aus der Gittertheorie zu gewinnen.

Allerdings hätte es keinen Sinn, die mühsamen Berechnungen der Gitterpotentiale zu beginnen, bevor nicht die der Theorie zugrunde liegende Annahme punktförmiger Kraftzentra auf Grund allgemeiner Sätze der Gittertheorie an dem Beobachtungsmaterial geprüft worden ist. Wir schicken die Diskussion dieser Frage im § 1 der eigentlichen elektrostatischen Gittertheorie voraus.

§ 1. Allgemeine Prüfung der Annahme punktförmiger Kraftzentra.

Nach der Gittertheorie¹⁾ hat für einen zweiatomigen, regulären Kristall, dessen Atome als punktförmige Kraftzentra fungieren, die Dichte der potentiellen Energie den Ausdruck:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi = & \frac{1}{2} A (x_x^2 + y_y^2 + z_z^2) + \frac{1}{2} B \{ 2 (y_y z_z + z_z x_x + x_x y_y) \\ & + y_z^2 + z_x^2 + x_y^2 \} + C \{ (u_1 - u_2) y_s + (v_1 - v_2) z_x \\ & + (w_1 - w_2) x_y \} + \frac{1}{2} D \{ (u_1 - u_2)^2 + (v_1 - v_2)^2 \\ & + (w_1 - w_2)^2 \}. \end{aligned} \right.$$

Dabei bedeuten $x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y$ die Verzerrungskomponenten, u_1, v_1, w_1 und u_2, v_2, w_2 die Verrückungskomponenten der beiden einfachen, von je einer Atomart gebildeten Gitter und A, B, C, D Konstante, die von den Atomkräften abhängen. Die Berechnung dieser Konstanten auf Grund der über die Atomkräfte gemachten Hypothesen wird später unsere Aufgabe sein; hier wollen wir zunächst nur angeben, wie sie mit den beobachtbaren Größen zusammenhängen.

Wir bezeichnen mit e die Ladung des Elektrons und mit z die Anzahl der Ladungen e eines Ions. Nach dem elektro-

1) Vgl. M. Born, *Dynamik der Kristallgitter*, Leipzig, B. G. Teubner, 1915. Wir zitieren dieses Buch im folgenden D.K. — M. Born, *Phys. Ztschr.* 19, S. 539. 1918. Die in dieser Abhandlung gebrauchte Bezeichnung behalten wir bei, obwohl die Konstanten A, B, C, D ihrer Entstehung nach in der umgekehrten Reihenfolge zu schreiben wären.

lytischen Verhalten der Zinkblende ist $z = 2$ anzunehmen. Die Massen der Ionen seien m_1, m_2 . Ein elementares Parallelepipet, das ein Ion von jeder Art, also eine chemische Molekel, enthält, habe das Volumen Δ . Ein regulärer Kristall hat drei Elastizitätskonstanten, c_{11}, c_{12}, c_{44} , eine piezoelektrische Konstante e_{14} und eine ultrarote, langwellige Eigenfrequenz (Reststrahl) ω ; ferner sei ε die Dielektrizitätskonstante und ε_0 ihr Wert, soweit er von den Elektronenschwingungen, aber nicht den (ultraroten) Ionenschwingungen beeinflusst wird.

Dann drücken sich diese Größen folgendermaßen durch die vier Konstanten A, B, C, D aus¹⁾:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_{11} = A, \quad c_{12} = B, \quad c_{44} = B - \frac{C^2}{D}, \\ e_{14} = -\frac{zeC}{AD}, \\ \varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{4\pi x^2 e^2}{A^2 \left(D - \frac{C^2}{B} \right)}, \\ \omega^2 = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) AD. \end{array} \right.$$

Zwischen den sechs Größen $c_{11}, c_{12}, c_{44}, e_{14}, \varepsilon - \varepsilon_0, \omega^2$ bestehen also zwei von A, B, C, D unabhängige Relationen, allein als Folge des Ansatzes (1) für einen regulären, zweiatomigen Kristall mit punktförmigen Atomen. Die eine von diesen Relationen ist auch von der Ionenladung ze und dem Volumen Δ unabhängig und lautet:

$$(3) \quad \frac{4\pi e_{14}^2}{\varepsilon - \varepsilon_0} = (c_{12} - c_{44}) \frac{c_{44}}{c_{12}},$$

die andere läßt sich in folgenden Formen schreiben:

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega^2 = \frac{4\pi x^2 e^2}{A} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \cdot \frac{c_{12}}{c_{44}} \cdot \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0}, \\ \omega^2 = -\frac{x^2 e^2}{A} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \cdot \frac{c_{12} - c_{44}}{c_{44}^2}. \end{array} \right.$$

1) Die in der zitierten Arbeit (Phys. Ztschr. 19. S. 539. 1918) angegebenen Formeln (18), (20), (21), (22) unterscheiden sich von diesen dadurch, daß dort die Ionenladung mit e , hier mit ze bezeichnet ist. Ferner sind dort im Ausdruck für $\varepsilon - \varepsilon_0$ rationelle, hier elektrostatische Einheiten benutzt; leider ist die zweite Formel (25) der zitierten Arbeit um den Faktor $\sqrt{4\pi}$ falsch, der richtige Ausdruck ist der hier angegebene (5)

Führt man hier die Atomgewichte $\mu_1 = N m_1$, $\mu_2 = N m_2$, die Dichte $\rho = \frac{m_1 + m_2}{\Delta}$, die Faradaysche Konstante $F = Ne$ und die Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ ein, so erhält man folgende Darstellungen der Elektrovalenz z durch meßbare Größen: -

$$(5) \left\{ \begin{array}{l} z = \frac{c \sqrt{\pi}}{\lambda F} \sqrt{\frac{\mu_1 \mu_2}{\rho} \cdot \frac{c_{44}}{c_{12}} (\varepsilon - \varepsilon_0)} \\ z = \frac{2\pi c |e_{14}|}{\lambda F} \sqrt{\frac{\mu_1 \mu_2}{\rho} \cdot \frac{1}{c_{12} - c_{44}}} \end{array} \right.$$

Wir werden hier nur die zweite Formel benutzen; denn die darin vorkommenden Größen sind sämtlich durch genaue Messungen gut bekannt, während der Wert von $\varepsilon - \varepsilon_0$ unsicher ist.¹⁾

Wir setzen die numerischen Werte ein. Es ist in C.G.S.-Einheiten:

$$c = 3 \cdot 10^{10}, \quad F = 2,90 \cdot 10^{14}.$$

Die Atomgewichte sind:

$$\text{für Zn } \mu_1 = 65,4, \quad \text{für S } \mu_2 = 32,1.$$

Nach Landolt-Börnstein ist die Dichte:

$$\rho = 4,00.$$

Die Elastizitätskonstanten sind von W. Voigt²⁾ nach einer neuen, sinnreichen Methode gemessen worden. Seine Ergebnisse, in C.G.S.-Einheiten umgerechnet, lauten:

$$c_{11} = 9,43 \cdot 10^{11}, \quad c_{12} = 5,68 \cdot 10^{11}, \quad c_{44} = 4,84 \cdot 10^{11}.$$

Die piezoelektrische Konstante e_{14} läßt sich aus dem direkt beobachtbaren piezoelektrischen Modul d_{14} und der Elastizitätskonstante c_{44} berechnen nach der Formel:

$$e_{14} = c_{44} d_{14}.$$

1) Die erste Formel, in der $\varepsilon - \varepsilon_0$ vorkommt, ist zuerst von Dehlinger (Phys. Ztschr. 15. S. 276. 1914), später unter allgemeineren Voraussetzungen von M. Born (Phys. Ztschr. 19. S. 539. 1919) abgeleitet und geprüft worden. Sie trifft für einfache Salze wie NaCl, KCl, KBr, KJ einigermaßen zu, versagt aber bei Tl- und Ag-Salzen. Gründe hierfür sind von M. Born (in der soeben zitierten Arbeit und in den Ann. d. Phys. 61. S. 87. 1920) erörtert worden.

2) W. Voigt, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl. 1918.

d_{14} ist einmal von van der Veen¹⁾ gemessen worden; außerdem wurde uns durch Vermittlung von Hrn. P. P. Ewald eine noch unveröffentlichte Messung des Hrn. du Pre²⁾ zugänglich gemacht. van der Veen hat d_{14} für Zinkblende relativ zu der piezoelektrischen Konstante d_{11} von Quarz gemessen, die er selbst in absolutem Maße zu $6,80 \cdot 10^{-8}$ bestimmt hat; dagegen hat Röntgen³⁾ diese Konstante des Quarz zu $6,94 \cdot 10^{-8}$ angegeben. Da der Röntgensche Wert mit großer Wahrscheinlichkeit besser ist, haben wir die van der Veensche Messung damit umgerechnet und

$$d_{14} = -5,24 \cdot 10^{-8}$$

gefunden; dann wird

$$e_{14} = -2,28 \cdot 10^4.$$

Der du Pre'sche Wert stimmt damit genau überein.

Die Wellenlänge der Reststrahlen von Zinkblende hat Hr. Rubens gemessen und uns brieflich mitgeteilt⁴⁾; sie beträgt:

$$\lambda = 30,9 \mu = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

Setzt man diese Werte in die zweite Formel (5) ein, so findet man:

$$z = 0,300$$

statt des zu erwartenden Wertes $z = 2$.

Dieser Widerspruch scheint jeden Versuch einer eingehenden Theorie von vornherein überflüssig zu machen. Doch haben wir uns von folgenden Erwägungen dazu bestimmen lassen, die recht mühsamen Rechnungen trotzdem durchzuführen.

Erstens nämlich ergibt sich die Elektrovalenz z zwar etwa siebenmal zu klein, aber sie fällt doch in die richtige

1) A. L. W. E. van der Veen, *Physisch- en kristallografisch Onderzoek naar de Symmetrie van Diamant*. Diss. Leiden 1911.

2) Die Arbeit ist in dem unter Röntgens Leitung stehenden Physikalischen Institute der Universität München ausgeführt worden. Wir schulden den genannten Herren für die Mitteilung großen Dank.

3) W. C. Röntgen, *Ann. d. Phys.* 41. S. 449. 1913.

4) Wir sind Hrn. Rubens für die Überlassung dieses noch nicht publizierten Wertes zu großem Danke verpflichtet.

Größenordnung, und das lehrt, daß der Grundgedanke der Theorie nicht gänzlich falsch sein wird.

Sodann ist der Wert von z wesentlich bestimmt durch die Größe $c_{12} - c_{44}$, die als Differenz ähnlicher Größen nicht sehr sicher ist; vielleicht wird die Diskrepanz hierdurch zufällig vergrößert.

Endlich und vor allem aber gehen in die Bestimmung von z nur die drei Größen λ , e_{14} , $c_{12} - c_{44}$ ein, nicht aber c_{11} und c_{12} ; es ist nun von vornherein klar, daß gerade diese drei Größen λ , e_{14} , $c_{12} - c_{44}$ von Drehungen und Deformationen der Atome viel stärker beeinflußt werden als c_{11} und c_{12} . Daher kann man erwarten, daß die Durchführung der Theorie zwar c_{11} und c_{12} einigermaßen richtig zu berechnen erlaubt, dagegen λ , e_{14} , $c_{12} - c_{44}$ nicht, und man kann hoffen, Hinweise zu finden, wo die Ursache des Fehlschlagens steckt.

§ 2. Formeln für die Kristallkonstanten.

Die vier Konstanten A , B , C , D , welche die beobachtbaren Eigenschaften des Kristalls nach (2) bestimmen, lassen sich bei bekannter Gitterstruktur aus den zwischen den Atomen wirkenden Kräften berechnen. Wir setzen voraus, daß diese reine Zentralkräfte seien und nennen $\varphi_{kk'}(r)$ die potentielle Energie der Kräfte, die zwei im Abstände r voneinander befindliche Partikel der Arten k und k' ($k, k' = 1, 2$) aufeinander ausüben. Man bilde nun:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} P_{kk'}^{(l)} &= \left[\frac{1}{r} \frac{d \varphi_{kk'}^{(l)}}{dr} \right]_{r_{kk'}^{(l)}}, \\ Q_{kk'}^{(l)} &= \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d \varphi_{kk'}^{(l)}}{dr} \right) \right]_{r_{kk'}^{(l)}}, \end{aligned} \right.$$

wobei der Index $r_{kk'}^{(l)}$ bedeutet, daß nach Ausführung der in der Klammer vorgeschriebenen Operationen für r der Gleichgewichtsabstand $r_{kk'}^{(l)}$ der Partikel ($k l_1 l_2 l_3$) und ($k' 0 0 0$) einzusetzen ist.¹⁾ Sind $x_{kk'}^{(l)}$, $y_{kk'}^{(l)}$, $z_{kk'}^{(l)}$ die Projektionen dieses

1) In der Bezeichnung weichen wir hier ein wenig von der in D.K. gebrauchten ab, indem wir die drei Indizes l_1, l_2, l_3 , die die Punkte eines einfachen Gitters unterscheiden, durch den einen, oben angesetzten Index l andeuten. Die Formeln (6) entsprechen D.K. (14), S. 21. Die Größe A heißt in D.K. a_{11} (wegen der regulären

Abstandes auf die Koordinatenachsen, dann wird für den regulären, zweiatomigen Kristall:

$$(7) \quad \begin{cases} A = \frac{1}{2A} \sum_i \left(Q_{11}^{(i)} x_{11}^{(i)^4} + Q_{22}^{(i)} x_{22}^{(i)^4} + 2 Q_{12}^{(i)} x_{12}^{(i)^4} \right), \\ B = \frac{1}{2A} \sum_i \left(Q_{11}^{(i)} x_{11}^{(i)^2} y_{11}^{(i)^2} + Q_{22}^{(i)} x_{22}^{(i)^2} y_{22}^{(i)^2} + 2 Q_{12}^{(i)} x_{12}^{(i)^2} y_{12}^{(i)^2} \right), \\ C = \frac{1}{A} \sum_i Q_{12}^{(i)} x_{12}^{(i)} y_{12}^{(i)} z_{12}^{(i)}, \\ D = \frac{1}{A} \sum_i \left(P_{12}^{(i)} + Q_{12}^{(i)} x_{12}^{(i)^2} \right). \end{cases}$$

Anstatt die Konstante B direkt zu berechnen, ist es bequemer, sie aus A und der Kompressibilität κ abzuleiten, wobei κ sich aus der Gitterenergie bestimmt. Die Energie des Gitters pro Zelle Δ ist:

$$(8) \quad \Phi(\Delta) = \frac{1}{2} \sum_i \left(\varphi_{11}^{(i)} + \varphi_{22}^{(i)} + 2 \varphi_{12}^{(i)} \right),$$

eine Funktion von Δ allein; dann ist:

$$(9) \quad \frac{1}{\kappa} = \Delta \frac{d^2 \Phi}{d \Delta^2} = \frac{A + 2B}{3}.$$

Bei der Zinkblende bilden nun sowohl die Zn-, als auch die S-Ionen je ein flächenzentriertes kubisches Gitter mit der Würfelkante δ ; diese beiden Gitter sind um $\frac{1}{4}$ der Würfel-diagonale gegeneinander verschoben. Der Würfel enthält vier Ionen von jeder Art, also vier chemische Molekeln ZnS; daher ist:

$$(10) \quad \delta^3 = 4 \Delta.$$

Wir setzen nun, wie bei den Alkalihalogeniden¹⁾, voraus, daß die Kräfte zwischen den Ionen aus 1. den Coulombschen Anziehungen ihrer Ladungen, 2. gewissen, einer höheren Potenz der Entfernung umgekehrt proportionalen Wirkungen bestehen, und machen demgemäß den Ansatz:

$$(11) \quad \varphi_{kk'} = \pm (2e)^2 r^{-1} + b_{kk'} r^{-n} \quad (k, k' = 1, 2);$$

Symmetrie ist $a_{11} = b_{22} = c_{33}$, definiert durch (42), S. 28; B ist identisch mit a_{22} ($= a_{33} = b_{11} = b_{33} = c_{11} = c_{22} = c_{33} = f_{31} = g_{12}$); C ist $e_1^{(k)}$ ($= f_2^{(k)} = g_3^{(k)}$) D.K. (36), endlich ist $D a_0^{(12)}$ ($= b_0^{(12)} = c_0^{(12)}$), D.K. (33).

1) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. S. 533. 1919.

dabei ist die Elektrovalenz $z = 2$ angenommen und es gilt das positive oder negative Vorzeichen im ersten Gliede, je nachdem $k = k'$ oder $k \neq k'$ ist. Wir müssen ferner voraussetzen, daß:

$$b_{12} = b_{21} > 0$$

ist, während die Vorzeichen von b_{11} und b_{22} offen bleiben.

Man kann nun die relativen Koordinaten eines Gitterpunktes $(k l_1 l_2 l_3)$ gegen eine Partikel der Basiszelle $(k' 0 0 0)$ so darstellen:

$$(12) \left\{ \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} x_{11}^{(l)} = x_{22}^{(l)} = \frac{\delta}{2} l_1 \\ y_{11}^{(l)} = y_{22}^{(l)} = \frac{\delta}{2} l_2 \\ z_{11}^{(l)} = z_{22}^{(l)} = \frac{\delta}{2} l_3 \end{array} \right\} l_1 + l_2 + l_3 \equiv 0 \pmod{2}, \\ \left. \begin{array}{l} x_{12}^{(l)} = \frac{\delta}{4} l_1 \\ y_{12}^{(l)} = \frac{\delta}{4} l_2 \\ z_{12}^{(l)} = \frac{\delta}{4} l_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} l_1, \quad l_2, \quad l_3 \equiv 1 \pmod{2}, \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}. \end{array} \end{array} \right.$$

Daher ergibt sich nach (8):

$$(13) \left\{ \begin{array}{l} \Phi = -\frac{a}{4} \delta^{-1} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{2} \right)^{-n} (b_{11} S_2(n) + b_{22} S_2(n) + 2 b_{12} S_1(n)) \\ = -\frac{a e^2}{4} \delta^{-1} + b \left(\frac{\delta}{2} \right)^{-n} (S_1(n) + \beta S_2(n)), \end{array} \right.$$

wenn:

$$(14) \quad b_{12} = b, \quad \frac{b_{11} + b_{22}}{2b_{12}} = \beta$$

gesetzt ist. Dabei ist, in Übereinstimmung mit früherem Gebrauche, mit $a = \alpha e^2$ die negative elektrostatische potentielle Energie des Gitters mit der Würfelkante $\delta = 1$ pro Würfel bezeichnet, und es ist gesetzt:

$$(15) \left\{ \begin{array}{l} S_1(n) = 2^n \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}}, \\ S_2(n) = \sum_{l_1 + l_2 + l_3 \equiv 0 \pmod{2}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}}. \end{array} \right.$$

Wir eliminieren nun in bekannter Weise die Größe b mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{d\Phi}{d\delta} = 0,$$

woraus folgt:

$$(16) \quad b = \frac{\alpha e^2}{8n} \left(\frac{\delta}{2}\right)^{n-1} \frac{1}{S_1(n) + \beta S_2(n)}.$$

Dann ergibt sich aus (9), (18) der bekannte Ausdruck:

$$(17) \quad \frac{1}{\kappa} = \frac{\alpha(n-1)e^2}{9\delta^4}.$$

Jetzt berechnen wir die Konstanten A , C , D nach (7); dabei trennen wir immer den elektrostatischen Anteil ab und schreiben ihn so, daß der numerische Faktor sich auf ein Gitter mit der Ladung 2 und der Würfelkante 1 bezieht. Dann wird:

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{e^2}{\delta^4} \alpha_1 + \frac{1}{2A} \left(\frac{\delta}{2}\right)^{-n} n(n+2) \{ (b_{11} + b_{22}) C_2(n+4) \\ &\quad + 2b_{12} C_1(n+4) \} \\ &= \frac{e^2}{\delta^4} \alpha_1 + \frac{4}{\delta^3} \left(\frac{\delta}{2}\right)^{-n} n(n+2) b \{ C_1(n+4) + \beta C_2(n+4) \}, \end{aligned} \right.$$

wo:

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} C_1(n) &= 2^{n-4} \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} l_1^4, \\ C_2(n) &= \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 0 \pmod{2}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} l_1^4 \end{aligned} \right.$$

gesetzt ist. Führt man hier den Wert (16) von b ein, so erhält man:

$$(20) \quad A = \frac{e^2}{\delta^4} f_1(n, \beta),$$

$$(21) \quad f_1(n, \beta) = \alpha(n+2) \frac{C_1(n+4) + \beta C_2(n+4)}{S_1(n) + \beta S_2(n)} + \alpha_1.$$

In derselben Weise folgt aus (7):

$$(22) \quad A \cdot C = - \frac{e^2}{\delta^3} \alpha_2 + n(n+2) b \left(\frac{\delta}{2}\right)^{n-1} S_2(n+4),$$

wo

$$(23) \quad S_2(n) = 2^{n-3} \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) l_1 l_2 l_3$$

gesetzt ist. Nach (16) erhält man:

$$(24) \quad A \cdot C = \frac{e^2}{\delta^3} f_2(n, \beta),$$

$$(25) \quad f_2(n, \beta) = \alpha \frac{n+2}{2} \cdot \frac{S_2(n+4)}{S_1(n) + \beta S_2(n)} - \alpha_2.$$

Bei der Berechnung von D ist zu beachten, daß dabei die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Kräfte berücksichtigt werden muß; man findet für den elektrischen Anteil von D A (vgl. Anhang 2, Formel (k)):

$$- \frac{4\pi}{3} \frac{(2e)^2}{A} = - \frac{64}{-3} \pi \cdot \frac{e^2}{\delta^3}.$$

Daher wird nach (7):

$$\begin{aligned} A \cdot D = & - \frac{64}{3} \pi \cdot \frac{e^2}{\delta^3} - n b \left(\frac{\delta}{2} \right)^{-n-2} \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n+2}{2}} \\ & + n(n+2) b \left(\frac{\delta}{2} \right)^{-n-4} \left(\frac{\delta}{2} \right)^3 \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n+4}{2}} l_1^2. \end{aligned}$$

Nun ist hier offenbar die zweite Summe gleich dem dritten Teil der ersten und diese nach (15) gleich $S_1(n+2)$; daher wird:

$$A \cdot D = - \frac{64}{3} \pi \cdot \frac{e^2}{\delta^3} + \frac{n(n-1)}{3} \left(\frac{\delta}{2} \right)^{-n-2} b S_1(n+2),$$

und nach (16):

$$(26) \quad A \cdot D = \frac{e^2}{\delta^3} f(n, \beta),$$

$$(27) \quad f(n, \beta) = \frac{1}{3} \left(\alpha \frac{(n-1) S_1(n+2)}{S_1(n) + \beta S_2(n)} - 64\pi \right).$$

Wir bilden nun nach (2) folgende Kombinationen der gemessenen Konstanten:

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{\pi} &= \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = \frac{e^2}{\delta^4} \cdot \frac{\alpha(n-1)}{9}; \\ c_{11} &= \frac{e^2}{\delta^4} \cdot f_1(n, \beta), \\ c_{12} - c_{44} &= \frac{e^2}{\delta^4} \cdot \frac{4f_2(n, \beta)}{f(n, \beta)}, \\ c_{14} &= - \frac{e}{\delta^2} \frac{8f_2(n, \beta)}{f(n, \beta)}, \\ \lambda &= \frac{2\pi e}{\omega} = \frac{4\pi e}{F} \sqrt{\frac{\mu_1 \mu_2}{\varphi f(n, \beta)}}. \end{aligned} \right.$$

Damit sind diese auf die zwei Parameter n und β zurückgeführt.

§ 3. Numerische Diskussion der Formeln.

Die Gitterkonstante δ kommt nur in der Verbindung:

$$(29) \quad \frac{e}{\delta^2} = e \left(\frac{4(\mu_1 + \mu_2)}{Nq} \right)^{-\frac{2}{3}} = \left(\frac{\sqrt{e} F q}{4(\mu_1 + \mu_2)} \right)^{\frac{2}{3}}$$

vor, die mit den in § 1 benutzten Werten und $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ den Zahlenwert:

$$(29') \quad \frac{e}{\delta^2} = 1,615 \cdot 10^5$$

hat.

Wir bestimmen nun zunächst den Exponenten n aus der Kompressibilität:

$$(30) \quad n = 1 + \frac{9\delta^4}{\alpha x e^2}.$$

Die elektrostatische Konstante α hat den Wert (vgl. Anhang 2a, Formel (g)):

$$(31) \quad \alpha = 61,2.$$

Ferner wird mit den in § 1 angegebenen Zahlen für c_{11} und c_{12} :

$$\frac{1}{x} = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} = 6,93 \cdot 10^{11}.$$

Damit ergibt sich:

$$(30') \quad n = 1 + \frac{9 \cdot 6,93 \cdot 10^{11}}{61,2 \cdot 2,61 \cdot 10^{10}} = 4,92,$$

sehr nahe dem ganzzahligen Werte $n = 5$.

Demnach besteht ein wesentlicher Unterschied in dem Abstoßungsgesetz der Atome bei den Alkalihalogeniden und bei Zinkblende; bei ersteren ist $n = 9$, bei der letzteren $n = 5$. Dieses Ergebnis bietet der Deutung einige Schwierigkeit. Faßt man nämlich die abstoßende Kraft als elektrostatische Wirkung der den Kern umgebenden Elektronen auf, so läßt sich der Exponent $n = 9$ deuten, indem man die beiden wirkenden Atome (Ionen) als nahezu gleich große Elektronenwürfel annimmt. Das entspricht der kubischen Natur des

Gitters der Alkalihalogenide. Bei sehr verschiedenen großen Elektronenwürfeln würde allerdings in der potentiellen Energie der Abstoßung neben dem Term mit $n = 9$ ein Term mit $n = 5$ auftreten. Bei Zinkblende weist die Struktur des Gitters auf tetraedrische Atome hin, weil jedes Atom von seinen vier Nachbarn der anderen Art umgeben wird wie das Zentrum eines regulären Tetraeders von den vier Ecken. Aber zwei nahezu gleiche Elektronentetraeder geben als Hauptglied der Abstoßung $n = 7$, und, wenn sie verschieden groß sind, daneben einen Term mit $n = 4$. Der Exponent $n = 5$ tritt im Hauptgliede der Abstoßung bei rotationssymmetrischen Elektronenanordnungen (Elektronenringen nach Bohr) auf; aber solche Ringsysteme erscheinen aus manchen Gründen unwahrscheinlich. Die Frage nach der Deutung des Abstoßungsexponenten muß vorläufig wohl noch offen bleiben.

Im folgenden wollen wir mit dem Werte

$$n = 5$$

rechnen. Wir haben ihn in die drei Funktionen f , f_1 , f_2 einzusetzen; die dazu nötigen Rechnungen finden sich im Anhang 1; sie ergeben (Formeln (a) bis (f)):

$$(32) \quad \begin{cases} S_1(5) = 9,97, & S_2(5) = 2,994, & C_1(9) = 1,283, \\ S_1(7) = 11,39, & S_3(9) = 1,787, & C_2(9) = 0,546. \end{cases}$$

Im Anhang 2 finden sich auch die elektrostatischen Konstanten α_1 , α_2 berechnet und zwar mit dem Ergebnis (Formeln (h), (i)):

$$(33) \quad \alpha_1 = 3,885, \quad \alpha_2 = 70,0.$$

Setzt man das in (21), (25), (27) ein, so kommt:

$$(34) \quad \begin{cases} f_1(\beta) = \frac{-22,9}{1 + 0,3003\beta} + 81,9, \\ f_2(\beta) = \frac{38,3}{1 + 0,3003\beta} - 70,0, \\ f(\beta) = \frac{93,1}{1 + 0,3003\beta} - 67,0. \end{cases}$$

Wir schreiben nun die noch nicht benutzten der Formeln (28) mit numerischen Faktoren an, wobei wir die Wellenlänge in $\mu = 10^{-4}$ cm ausdrücken:

$$(35) \left\{ \begin{aligned} c_{11} &= 2,61 \cdot 10^{10} f_1(\beta), \\ c_{12} - c_{44} &= 10,44 \cdot 10^{10} \frac{f_2^2(\beta)}{f(\beta)}, \\ e_{14} &= -12,92 \cdot 10^8 \frac{f_2(\beta)}{f(\beta)}, \\ \lambda &= \frac{298}{\sqrt{f(\beta)}}. \end{aligned} \right.$$

Während der Wert von β bei den Alkalihalogeniden ziemlich gleichgültig ist, spielt er hier eine wesentliche Rolle, was mit dem kleineren Werte des Exponenten n zusammenhängt.

Zur ersten Übersicht geben wir eine Tabelle der Funktionen f_1 , f_2 , f von β , nebst den zugehörigen Werten von c_{11} und λ nach (35). Die gemessenen Werte sind (vgl. § 1):

$$c_{11} \cdot 10^{-11} = 9,48, \quad \lambda = 90,9;$$

sie deuten darauf hin, daß β in der Gegend von $-1,5$ liegen wird. Dieses höchst merkwürdige Resultat eines negativen β

Tabelle 1.

β	f_1	f_2	f	$c_{11} \cdot 10^{-11}$	λ
-2,0	24,60	25,98	166,0	6,42	23,1
-1,5	40,25	-0,24	102,3	10,50	29,5
-1,0	49,18	-15,21	65,99	12,84	36,7
-0,5	54,97	-24,89	42,50	14,85	45,7
0,0	59,00	-31,66	26,05	15,40	58,4
0,5	61,99	-36,66	13,92	16,18	79,8
1,0	64,28	-40,51	4,57	16,78	139,0
1,5	66,11	-43,58	-2,88	17,25	—
2,0	67,59	-46,05	-8,82	17,63	—

wird nun aber weiter gestützt durch den Umstand, daß dicht bei dem Werte $\beta = -1,5$ die Funktion f_2 durch Null geht und für größere β -Werte negativ wird; negative Werte von f_2 sind aber unmöglich, weil sonst e_{14} positiv würde im Widerspruch zu den Beobachtungen. Wir verfeinern nun unsere Tabelle im Intervalle von $\beta = -2,0$ bis $\beta = -1,45$ und ergänzen sie durch Hinzufügen der nach (35) berechneten Werte von $c_{12} - c_{44}$ und e_{14} .

Als letzte Spalte ist das Produkt κc_{11} eingetragen, das nach (28) und (31) den Ausdruck:

$$\kappa c_{11} = \frac{9f_1(n, \beta)}{\alpha(n-1)} = 0,0369 \cdot f_1(\beta)$$

hat und von der Ionenladung und der Gitterkonstanten vollkommen unabhängig ist; aus den Messungen erhält man dafür den Betrag:

$$\kappa c_{11} = 1,360.$$

Dieser führt auf einen Wert von β zwischen $-1,60$ und $-1,65$. Dafür stimmt dann c_{11} gut, während λ ein wenig zu klein ist. Vergleicht man nun auch $c_{12} - c_{44}$ und e_{14} für dieses β mit den beobachteten Werten

$$(c_{12} - c_{44}) \cdot 10^{-11} = 1,34, \quad -e_{14} \cdot 10^{-4} = 2,28,$$

so sieht man, daß $c_{12} - c_{44}$ zu klein, e_{14} zu groß wird. Eine etwas andere Wahl von β hat auf c_{11} und λ nur geringen Einfluß, dagegen einen sehr großen auf $c_{12} - c_{44}$ und e_{14} ; man

Tabelle 2.

β	f_1	f_2	f	$c_{11} \cdot 10^{-11}$	λ	$(c_{12} - c_{44}) \cdot 10^{-11}$	$-e_{14} \cdot 10^{-4}$	κc_{11}
-2,00	24,60	25,98	166,0	6,42	23,1	4,25	20,2	0,906
-1,95	26,67	22,50	157,6	6,96	23,8	3,35	18,4	0,982
-1,90	28,60	19,27	149,7	7,42	24,4	2,59	16,6	1,053
-1,85	30,40	16,26	142,4	7,93	25,0	1,94	14,8	1,120
-1,80	32,09	13,43	135,5	8,38	25,6	1,39	12,8	1,182
-1,75	33,66	10,79	129,1	8,79	26,2	0,942	10,8	1,240
-1,70	35,14	8,31	123,1	9,17	26,9	0,586	8,72	1,294
-1,65	36,53	5,99	117,5	9,53	27,5	0,319	6,59	1,345
-1,60	37,84	3,79	112,1	9,88	28,1	0,131	4,27	1,394
-1,55	39,08	1,72	107,1	10,20	28,8	0,028	2,03	1,440
-1,50	40,25	-0,24	102,3	10,51	29,5	—	—	1,483
-1,45	41,36	-2,10	97,8	10,79	30,1	—	—	1,523

kann z. B. e_{14} zur Übereinstimmung bringen, indem man β etwa gleich $-1,55$ wählt, dann bleibt der Fehler von c_{11} noch gering, λ wird sogar verbessert, aber $c_{12} - c_{44}$ wird vielfach zu klein.

Jetzt wird das Ergebnis des § 1, das Versagen der Formel (5), verständlich: Die Werte von $c_{12} - c_{44}$ und von e_{14} sind eben äußerst empfindlich gegen kleine Änderungen des Mechanismus. Drehungen und Deformationen der Atome, die hier vernachlässigt sind, werden in Wirklichkeit wesentlichen Einfluß auf $c_{12} - c_{44}$ und besonders auf e_{14} haben. Wenn sich z. B. der

Kern eines Atoms gegen die Elektronenhülle verschiebt, wird ein intraatomarer Beitrag zum piezoelektrischen Momente entstehen, der voraussichtlich den Betrag von e_{14} zu verkleinern strebt.

Die elastischen Eigenschaften werden jedenfalls durch die Theorie gerade so gut wiedergegeben wie bei den Salzen des Typus NaCl. Dabei ist die Annahme doppelt geladener Ionen ($z = 2$) wesentlich; würde man $z = 1$ wählen, müßte nach (30) $n - 1$ viermal so groß, also n etwa gleich 17 genommen werden, was ganz unwahrscheinlich ist. Dann würden aber auch alle anderen Übereinstimmungen verschwinden.

Endlich müssen einige Worte über das auffällige Resultat gesagt werden, daß β negativ herauskommt. Es bedeutet nach (14), daß die Ionen gleicher Art sich *anziehen*, mit einem Potentiale br^{-5} , während die Ionen ungleicher Art sich nach demselben Entfernungsgesetze abstoßen. Man könnte hieran allerlei Spekulationen knüpfen, etwa daß in dieser Anziehung die rätselhafte Kohäsionskraft gefunden sei, die homöopolare Verbindungen, einatomige Kristalle zusammenhält. Doch möchten wir eine solche Vermutung nur mit dem größten Vorbehalte aussprechen. Andererseits möchten wir darauf hinweisen, daß diese Erscheinung des negativen β vom Standpunkte der elektrostatischen Atommodelle keineswegs so unerklärlich ist, wie es den Anschein hat. Denn die Wirkung zweier Elektronensysteme aufeinander ist nicht bloß eine Funktion der Entfernung, sondern auch von der wechselseitigen Orientierung der Systeme abhängig, und zwar ist sie für gewisse Stellungen Anziehung, für andere Abstoßung. Es wäre nun möglich, daß infolge der Verteilung und Stellung der Ionen im Gitter bei den Ionen der gleichen Art die Anziehung, bei denen verschiedener Art die Abstoßung überwiegt. Doch ist ein ausführliches Eingehen auf diese Umstände vorläufig noch nicht geboten; denn diese elektrostatischen Wirkungen fallen gar nicht unter unser Schema von Zentralkräften und liefern überdies niemals stabile Gleichgewichte. Ohne quantentheoretische Ergänzungen haben also solche Betrachtungen keine Aussicht auf Erfolg.

Wir glauben durch unsere Ausführungen gezeigt zu haben, daß die Annahme der elektrostatischen Kohäsion zusammen mit einer Zentralkraft vom Exponenten $n = 5$ zwar nicht

alle Eigenschaften der Zinkblende erklärt, aber als eine richtig gewählte erste Näherung der exakten Theorie gelten darf.

Anhang.

1. Berechnung der Summen S und C .

Es handelt sich um Summen der Form:

$$S = \sum_{(K)} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} l_1^a l_2^b l_3^c,$$

wo a, b, c positive ganze Zahlen oder Null sind und die Summation über alle ganzen Zahlen l_1, l_2, l_3 , die gewissen Kongruenzen (K) genügen, zu erstrecken ist.

Wir ordnen die Summe nach wachsenden Werten der Entfernung:

$$r_i = (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{1/2};$$

das geschieht in jedem Falle durch Anlegung einer Tabelle der zulässigen Werte von l_1, l_2, l_3 . Dann nimmt die Summe S die Form an:

$$S = \sum_{i=1}^{\infty} C_i r_i^{-n},$$

wo die C_i ganzzahlige Koeffizienten sind, die man mit Hilfe der Tabelle leicht berechnen kann. Für die numerische Ausrechnung muß man die Reihe bei einem bestimmten Gliede abbrechen; wir setzen:

$$S = S^{(p)} + R^{(p)},$$

wo

$$S^{(p)} = \sum_{i=1}^p C_i r_i^{-n}.$$

Den Rest $R^{(p)}$ berechnen wir näherungsweise, indem wir die Summe S durch das entsprechende Integral ersetzen:

$$R^{(p)} = \eta \iiint_{r > r_p} r^{-n} x^a y^b z^c dx dy dz;$$

dabei ist η ein echter Bruch, der angibt, welcher Bruchteil aller Gitterpunkte l_1, l_2, l_3 auf Grund der Kongruenzen (K) zugelassen ist. Um die Genauigkeit dieser Restberechnung abzuschätzen, vergleichen wir die Differenz:

$$R^{(p-1)} - R^{(p)}$$

mit dem letzten Reihengliede

$$C_p r_p^{-n};$$

unterscheiden sich diese Größen nun wesentlich weniger als die angestrebte Genauigkeit der Rechnung (1%), so begnügen wir uns mit dem erreichten Werte.

Auf diese Weise finden wir:

$$(1) \left\{ \begin{aligned} 2^{-n} S_1(n) &= \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} \\ &= \frac{4}{\sqrt{3^n}} + \frac{12}{\sqrt{11^n}} + \frac{12}{\sqrt{19^n}} + \frac{16}{\sqrt{27^n}} + \frac{24}{\sqrt{35^n}} + \frac{12}{\sqrt{43^n}} + \frac{24}{\sqrt{51^n}} \\ &\quad + \frac{36}{\sqrt{59^n}} + \frac{12}{\sqrt{67^n}} + \frac{28}{\sqrt{75^n}} + \frac{36}{\sqrt{83^n}} + \frac{24}{\sqrt{91^n}} + \frac{36}{\sqrt{99^n}} + \frac{36}{\sqrt{107^n}} + \dots, \\ 2^{-n} R^{(p)} &= \frac{4\pi}{16} \int_{r_p}^{\infty} r^{-n} \cdot r^2 dr = \frac{\pi}{4(n-3)r_p^{n-3}}. \end{aligned} \right.$$

Für $n = 5$ brechen wir die Reihe bei dem Gliede mit:

$$r_p = \sqrt{99}$$

ab; die Summe der ersten Glieder ist:

$$2^{-5} S^{(p)} = 0,807461,$$

ferner:

$$2^{-5} R^{(p)} = \frac{\pi}{4 \cdot 2 \cdot 99} = 0,003967,$$

$$2^{-5} R^{(p-1)} = \frac{\pi}{4 \cdot 2 \cdot 91} = 0,004315,$$

also:

$$2^{-5} (R^{(p-1)} - R^{(p)}) = 0,000348,$$

während das letzte Glied mit $r_p = \sqrt{99}$ den Wert 0,000369 hat; der Unterschied ist also weniger als 1‰ des Betrages von $2^{-n} S^{(p)}$. Daher haben wir:

$$\begin{aligned} 2^{-5} S_1(5) &= 2^{-5} (S^{(p)} + R^{(p)}) = 0,807461 + 0,003967 \\ &= 0,811428, \end{aligned}$$

$$(2) \quad S_1(5) = 9,965.$$

Für $n = 7$ wird mit $r_p = \sqrt{99}$:

$$2^{-7} S^{(p)} = 0,089002 ,$$

$$2^{-7} R^{(p)} = \frac{\pi}{4 \cdot 4 \cdot 99^2} = 0,000020$$

$$2^{-7} R^{(p-1)} = \frac{\pi}{4 \cdot 4 \cdot 91^2} = 0,000024 .$$

Die Differenz ist 0,000004, das letzte Glied ebenso groß. Also wird:

$$2^{-7} S_1(7) = 0,089002 + 0,000020 = 0,089022 ,$$

$$(b) \quad S_1(7) = 11,392 .$$

$$(II) \left\{ \begin{aligned} S_2(n) &= \sum_{l_1 + l_2 + l_3 \equiv 0 \pmod{2}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} \\ &= \frac{12}{\sqrt{2^n}} + \frac{6}{\sqrt{4^n}} + \frac{24}{\sqrt{6^n}} + \frac{12}{\sqrt{8^n}} + \frac{24}{\sqrt{10^n}} + \frac{8}{\sqrt{12^n}} + \frac{48}{\sqrt{14^n}} \\ &\quad + \frac{6}{\sqrt{16^n}} + \frac{36}{\sqrt{18^n}} + \frac{24}{\sqrt{20^n}} + \frac{24}{\sqrt{22^n}} + \frac{24}{\sqrt{24^n}} + \frac{72}{\sqrt{26^n}} + \frac{48}{\sqrt{30^n}} \\ &\quad + \frac{12}{\sqrt{32^n}} + \frac{48}{\sqrt{34^n}} + \frac{30}{\sqrt{36^n}} + \frac{72}{\sqrt{38^n}} + \frac{24}{\sqrt{40^n}} + \dots \\ R^{(p)} &= \frac{4\pi}{2} \int_{r_p}^{\infty} r^{-n} r^2 dr = \frac{2\pi}{(n-3)r_p^{n-3}} . \end{aligned} \right.$$

Für $n = 5$ wird mit $r_p = \sqrt{40}$:

$$S^{(p)} = 2,9152 ,$$

$$R^{(p)} = \frac{2\pi}{2 \cdot 40} = 0,07856 ,$$

$$R^{(p-1)} = \frac{2\pi}{2 \cdot 38} = 0,08264 .$$

Die Differenz ist 0,00408, das letzte Glied 0,00240; der Unterschied dieser Zahlen ist hinreichend klein gegen $S^{(p)}$. Daher wird:

$$S_2(5) = 2,9152 + 0,0786$$

$$(c) \quad S_2(5) = 2,994$$

$$(III) \left\{ \begin{aligned} 2^{-n+3} S_3(n) &= \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} l_1 l_2 l_3 \\ &= \frac{4}{\sqrt{8^n}} - \frac{36}{\sqrt{11^n}} + \frac{108}{\sqrt{19^n}} - \frac{48}{\sqrt{27^n}} - \frac{360}{\sqrt{35^n}} + \frac{540}{\sqrt{43^n}} \\ &\quad + \frac{316}{\sqrt{51^n}} - \frac{396}{\sqrt{59^n}} + \dots \end{aligned} \right.$$

Der Rest $R^{(p)}$ wird hier, als Integral berechnet, gleich Null. Die absolute Größe des letzten Gliedes liefert daher einen Anhalt für die erreichte Genauigkeit. Mit $r_p = \sqrt{59}$ wird:

$$2^{-6} S_3(9) = 0,027926$$

und das letzte Glied $-0,000004$; die Genauigkeit genügt also. Daher wird:

$$(d) \quad S_3(9) = 1,787.$$

$$(IV) \left\{ \begin{aligned} 2^{-n+4} C_1(n) &= \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3 \equiv 1 \pmod{2} \\ l_1 + l_2 + l_3 \equiv 3 \pmod{4}}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} l_1^4 \\ &= \frac{4}{\sqrt{9^n}} + \frac{332}{\sqrt{11^n}} + \frac{652}{\sqrt{19^n}} + \frac{2832}{\sqrt{27^n}} + \frac{5648}{\sqrt{35^n}} \\ &\quad + \frac{3148}{\sqrt{43^n}} + \frac{14616}{\sqrt{51^n}} + \frac{25188}{\sqrt{59^n}} + \frac{10252}{\sqrt{67^n}} + \frac{26716}{\sqrt{75^n}} \\ &\quad + \frac{51108}{\sqrt{83^n}} + \frac{58144}{\sqrt{91^n}} + \frac{41496}{\sqrt{99^n}} + \frac{77028}{\sqrt{107^n}} + \dots, \\ R^{(p)} &= \frac{2\pi}{16} \int_0^\infty \int_0^\pi r^{-n} \cdot r^4 \cos^4 \vartheta r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta = \frac{\pi}{20(n-7)r_p^{n-7}} \end{aligned} \right.$$

Für $n = 9$ und $r_p = \sqrt{91}$ wird:

$$2^{-5} C^{(p)}(9) = 0,03923,$$

$$R^{(p)} = \frac{\pi}{40 \cdot 91} = 0,000863,$$

$$R^{(p-1)} = \frac{\pi}{40 \cdot 83} = 0,000946.$$

Die Differenz der Reste 0,000088 unterscheidet sich vom letzten Gliede 0,000081 genügend wenig. Also wird:

$$2^{-5} C_1(9) = 0,03923 + 0,00086 = 0,04009$$

$$(e) \quad C_1(9) = 1,283.$$

$$(V) \quad \left\{ \begin{aligned} C_2(n) &= \sum_{l_1 + l_2 + l_3 \equiv 0 \pmod{2}} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2)^{-\frac{n}{2}} l_1^4 \\ &= \frac{8}{\sqrt{2^n}} + \frac{32}{\sqrt{4^n}} + \frac{144}{\sqrt{6^n}} + \frac{128}{\sqrt{8^n}} + \frac{656}{\sqrt{10^n}} \\ &\quad + \frac{128}{\sqrt{12^n}} + \frac{1568}{\sqrt{14^n}} + \frac{512}{\sqrt{16^n}} + \frac{2712}{\sqrt{18^n}} \\ &\quad + \frac{2176}{\sqrt{20^n}} + \frac{1424}{\sqrt{22^n}} + \frac{2304}{\sqrt{24^n}} + \frac{10422}{\sqrt{26^n}} \\ &\quad + \frac{10272}{\sqrt{30^n}} + \frac{2048}{\sqrt{32^n}} + \frac{8992}{\sqrt{34^n}} + \frac{6816}{\sqrt{36^n}} + \dots, \\ R^{(p)} &= \frac{2\pi}{2} \int_{r_p=0}^{\infty} \int_0^{\pi} r^{-n} r^4 \cos^4 \vartheta r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta = \frac{2\pi}{5(n-7)r_p^{n-7}} \end{aligned} \right.$$

Für $n = 9$ und $r_p = \sqrt{36} = 6$ wird:

$$C^{(p)}(9) = 0,52872;$$

$$R^{(p)} = 0,01744,$$

$$R^{(p-1)} = 0,01848.$$

Die Differenz der Reste ist 0,00104, das letzte Glied 0,00068, der Unterschied beider genügend klein. Also wird:

$$C_2(9) = 0,5287 + 0,0174$$

$$(f) \quad C_2(9) = 0,5461.$$

2. Berechnung der elektrostatischen Gitterkonstanten.

I. Die Konstante α ist die negative elektrostatische Energie des Gitters pro Elementarwürfel, wenn dessen Kante $\delta = 1$ und die Ionenladung $2e = 2$ gesetzt wird.

Wir bezeichnen den Abstand zweier auf der Würfel diagonale benachbarter Ionen Zn^{++} und S^{--} mit h ; dann ist:

$$\delta = \frac{4}{\sqrt{3}} h.$$

Wir betrachten nun ein Gitter, für das $h = 1$ und die Ionenladung $2e = 1$ ist, und bezeichnen das Potential aller Gitterpunkte auf einen mit φ ; dieses hat den gleichen Wert für alle Gitterpunkte. Dann ist das Potential aller Gitter-

punkte auf die 4 Zn^{++} - und die 4 S^{--} -Ionen eines Elementarwürfels:

$$8 \frac{(2e)^2}{h} \varphi = \frac{128 e^2}{\sqrt{3} \delta} \varphi ;$$

die potentielle Energie pro Elementarwürfel erhält man durch Division mit 2, und daraus entsteht dann α für $e = 1$, $\delta = 1$:

$$\alpha = - \frac{64}{\sqrt{3}} \varphi = - 36,95 \varphi .$$

Die Größe φ berechnen wir nach der Methode von Madelung¹⁾ in folgender Weise.

Wir zerlegen φ in ein Punkt-, Linien- und Ebenenpotential:

$$\varphi = \varphi_P + \varphi_L + \varphi_E .$$

Fig. 2.

1. *Punktpotential.* φ_P sei das Potential aller Punkte einer Würfeldiagonalen D auf einen von ihnen (Fig. 2). Offenbar ist:

$$\begin{aligned} \varphi_P &= -\frac{1}{1} + \frac{1}{4} - \frac{1}{5} + \frac{1}{8} - \frac{1}{9} + \frac{1}{12} - + \dots \\ &\quad - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \frac{1}{7} + \frac{1}{8} - \frac{1}{11} + \frac{1}{12} - + \dots \\ &= -\frac{1}{1} + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \frac{1}{5} + \frac{1}{6} - \frac{1}{7} + \frac{1}{8} - \frac{1}{9} + \frac{1}{10} - \frac{1}{11} + \dots \\ &\quad - \frac{1}{2} \quad + \frac{1}{4} \quad - \frac{1}{6} \quad + \frac{1}{8} \quad - \frac{1}{10} \quad + \dots \\ &= -\log 2 - \frac{1}{2} \log 2 = -\frac{3}{2} \log 2 . \\ &= -1,0897 . \end{aligned}$$

2. *Linienpotential.* Wir legen durch die Würfeldiagonale D und eine Würfelkante die Ebene E ; diese enthält eine Schar zur Würfeldiagonale D parallel Punktreihen. Das Potential aller dieser auf einen Punkt der Diagonale D sei φ_L (Fig. 3). Nach Madelung ist das Potential einer periodischen Ladungs-

1) E. Madelung, Phys. Ztschr. 19. S. 524. 1918.

verteilung auf der Achse der Zylinderkoordinaten r, z durch die Summe:

$$\sum_{n=0}^{\infty} 2 c_n K(v_n r) \cos(v_n z)$$

dargestellt¹⁾; dabei drücken sich die Koeffizienten durch die Periode Z und die lineare Dichte σ so aus:

$$c_0 = \frac{1}{Z} \int_Z \sigma dz, \quad c_n = \frac{1}{Z} \int_Z \sigma \cos(v_n z) dz,$$

und es ist:

$$v_n = \frac{2\pi n}{Z}.$$

Im Falle unserer Punktreihen wird $Z = 4$ und:

$$c_n = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{\pi n}{2} \right) = \begin{cases} 0 & \text{für } n = 0, 4, 8, \dots \\ \frac{1}{2} & \text{,, } n = 1, 3, 5, \dots \\ 1 & \text{,, } n = 2, 6, 10, \dots \end{cases}$$

Fig. 3.

Um das Potential der parallelen Punktreihen auf einen Punkt der Diagonale D zu finden, hat man in der Summe als Aufpunkt der Reihe nach die folgenden Punkte zu nehmen:

1. Parallele: $r = 1 \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2}$, $z = 1 \cdot \frac{4}{3}$,
 2. „ $r = 2 \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2}$, $z = 2 \cdot \frac{4}{3}$,
 3. „ $r = 3 \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2}$, $z = 3 \cdot \frac{4}{3} - 4 = 0$,
 4. „ $r = 4 \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2}$, $z = 1 \cdot \frac{4}{3}$
-

1) Es ist $K(x) = \frac{i\pi}{2} H_0^1(ix)$, wo H_0^1 die bekannte Hankel'sche Zylinderfunktion darstellt.

Dabei haben die z -Werte offenbar die Periode 3. Setzt man diese Werte ein und summiert, so findet man nach längerer Rechnung:

$$\begin{aligned} \varphi_L = & -K \left(\frac{\pi \sqrt{2}}{3} \right) - 3K \left(\frac{2\pi \sqrt{2}}{3} \right) + K \left(\frac{3\pi \sqrt{2}}{3} \right) + K \left(\frac{4\pi \sqrt{2}}{3} \right) \\ & - 2K \left(\frac{5\pi \sqrt{2}}{3} \right) + 3K \left(\frac{6\pi \sqrt{2}}{3} \right) - 2K \left(\frac{7\pi \sqrt{2}}{4} \right) - 3K \left(\frac{8\pi \sqrt{2}}{3} \right) \\ & + 2K \left(\frac{9\pi \sqrt{2}}{3} \right) - 6K \left(\frac{10\pi \sqrt{2}}{3} \right) + \dots \\ = & -0.8208. \end{aligned}$$

3. *Ebenenpotential.* Die Summe der Potentiale aller zu E parallelen Netzebenen auf einen Punkt von E sei φ_K

Fig. 4.

(Fig. 4). Nun ist nach Madelung das Potential einer Belegung σ der xy -Ebene, die nach x und y periodisch ist, in einem Aufpunkte $x y z$:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} 2c_{mn} \pi \frac{e^{-\sqrt{\mu_m^2 + \nu_n^2} |z|}}{\sqrt{\mu_m^2 + \nu_n^2}} \cos(\mu_m x) \cos(\nu_n y),$$

wo die Koeffizienten durch die Perioden X , Y und die Ladungsdichte σ sich so ausdrücken:

$$c_{00} = \frac{1}{XY} \int_X \int_Y \sigma dx dy,$$

$$c_{m0} = \frac{2}{XY} \int_X \int_Y \sigma \cos(\mu_m x) dx dy,$$

$$c_{0n} = \frac{2}{XY} \int_X \int_Y \sigma \cos(v_n y) dx dy,$$

$$c_{mn} = \frac{4}{XY} \int_X \int_Y \sigma \cos(\mu_m x) \cos(v_n y) dx dy,$$

und wo:

$$\mu_m = \frac{2\pi m}{X}, \quad v_n = \frac{2\pi n}{Y}$$

gesetzt ist.

Im Falle unserer Netzebenen ist $X = 4\sqrt{\frac{2}{3}}$, $Y = 4\sqrt{\frac{1}{3}}$ und:

$$c_{00} = 0,$$

$$c_{0n} = \frac{3}{8\sqrt{2}} \left(2 - 2 \cos \frac{\pi n}{2} \right) = \begin{cases} 0 & \text{für } n = 4, 8, 12, \dots \\ \frac{3}{4\sqrt{2}} & \text{„ } n = 1, 3, 5, \dots \\ \frac{3}{2\sqrt{2}} & \text{„ } n = 2, 6, 10, \dots \end{cases}$$

$$c_{m0} = \frac{3}{8\sqrt{2}} \left(1 + \cos \pi m - \cos \frac{\pi m}{2} - \cos \frac{3\pi m}{2} \right) = \begin{cases} 0 & \text{für } m = 4, 8, 12, \dots \\ 0 & \text{„ } m = 1, 3, 5, \dots \\ \frac{3}{2\sqrt{2}} & \text{„ } m = 2, 6, 10, \dots \end{cases}$$

$$c_{mn} = \frac{3}{4\sqrt{2}} \left(1 + \cos \pi m - \cos \frac{\pi n}{2} \cos \frac{\pi m}{2} - \cos \frac{\pi n}{2} \cos \frac{3\pi m}{2} \right)$$

$$= \begin{cases} \frac{3}{2\sqrt{2}} & \text{für } \begin{cases} m = 4, 8, 12, \dots \\ n = 1, 3, 5, \dots \\ m = 2, 6, 10, \dots \\ n = 1, 3, 5, \dots \end{cases} \\ \frac{3}{\sqrt{2}} & \text{für } \begin{cases} m = 4, 8, 12, \dots \\ n = 2, 6, 10, \dots \\ m = 2, 6, 10, \dots \\ n = 4, 8, 12, \dots \end{cases} \end{cases}$$

Um das Potential der parallelen Netzebenen auf einen Punkt der Ebene E zu finden, hat man als Aufpunkte der Reihe nach folgende Punkte zu wählen:

1. Nachbarebene: $x = \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad y = \frac{2}{\sqrt{3}}, \quad z = \sqrt{\frac{2}{3}},$
2. „ $x = 0, \quad y = 0, \quad z = 2\sqrt{\frac{2}{3}},$
3. „ $x = \sqrt{\frac{2}{3}}, \quad y = \frac{2}{\sqrt{3}}, \quad z = 3\sqrt{\frac{2}{3}}$
-

Die x, y -Werte haben offenbar die Periode 2.

Setzt man das in die Reihe ein und summiert über alle Parallelebenen, so findet man nach längerer Rechnung:

$$\begin{aligned} \varphi_E = & -\sqrt{6} \left(e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2}}} + \sqrt{2} e^{-\pi} + 2 e^{-\frac{3\pi}{\sqrt{2}}} + \frac{4}{3\sqrt{2}} e^{-3\pi} \right. \\ & \left. - 2 e^{-\pi\sqrt{2}} - \frac{2}{\sqrt{3}} e^{-\pi\sqrt{\frac{4}{3}}} - \frac{4}{\sqrt{3}} e^{-\pi\sqrt{6}} - \sqrt{2} e^{-2\pi} - 2 e^{-2\pi\sqrt{2}} + \dots \right) \\ & = -0,2960. \end{aligned}$$

Aus den Werten von $\varphi_P, \varphi_L, \varphi_E$ erhält man nun:

$$\varphi = \varphi_P + \varphi_L + \varphi_E = -1,0397 - 0,3208 - 0,2960 = -1,6565,$$

und daraus:

$$(g) \quad \alpha = -36,95 \quad \varphi = 61,21.$$

II. Für den elektrischen Anteil der Konstante A benutzen wir den Ausdruck¹⁾:

$$\frac{e^2}{\delta^4} \alpha_1 = \frac{1}{2d} \sum_k \sum_{k'} \S \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\pm 4e^2}{r} \right) \right]_{r_{kk'}}^{(i)} \cdot z_{kk'}^{(i)2},$$

wo das $+$ -Zeichen für $k = k'$, das $-$ -Zeichen für $k \neq k'$ gilt. Wir beziehen jetzt die Summe auf ein Hilfsgitter, bei dem die Länge $\delta/4$ als Einheit gewählt ist; dann wird:

$$\frac{e^2}{\delta^4} \alpha_1 = 2 \cdot \frac{4e^2}{\delta/4} \cdot \frac{1}{2d} \sum_k \S \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\pm 1}{r} \right) \right]_{r_{kk'}}^{(i)} \cdot z_{kk'}^{(i)2},$$

weil die hier auftretende Summe offenbar vom Index k unabhängig ist. Wegen (10) folgt:

1) D.K. (8), (26), (42).

$$\alpha_1 = 64 \cdot \sum_k \sum_l \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{\pm 1}{r} \right) \right]_{r_{kk'}}^{(l)} \cdot z_{kk'}^{(l)2}.$$

Diese Summe setzen wir aus den Beiträgen zusammen, die die Netzebenen $z = \text{konst.}$ liefern; ist φ das Potential einer solchen Netzebene, so wird:

$$\alpha_1 = 64 \cdot 2 \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} z^2 \right)_p.$$

Nach der oben mitgeteilten Madelungschen Formel für das Potential einer Netzebene wird:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} 2 c_{mn} \pi \sqrt{\mu_m^2 + \nu_n^2} e^{-\sqrt{\mu_m^2 + \nu_n^2} z} \cos(\mu_m x) \cos(\nu_n y);$$

dabei sind hier die Perioden $X = 4$, $Y = 4$, also:

$$\mu_m = \frac{\pi m}{2}, \quad \nu_n = \frac{\pi n}{2}$$

und:

$$c_{0n} = \frac{1}{8} (1 + \cos n \pi) = \begin{cases} \frac{1}{8} & \text{für gerade } n, \\ 0 & \text{„ ungerade } n; \end{cases}$$

$$c_{m0} = \frac{1}{8} (1 + \cos m \pi) = \begin{cases} \frac{1}{8} & \text{für gerade } m, \\ 0 & \text{„ ungerade } m; \end{cases}$$

$$c_{mn} = \frac{1}{4} (1 + \cos \pi m \cos \pi n) = \begin{cases} \frac{1}{4}, & \text{wenn } m, n \text{ beide gerade oder} \\ & \text{beide ungerade,} \\ 0 & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases}$$

Für die aufeinander folgenden Nachbarebenen sind in der Summe folgende Aufpunkte einzusetzen:

1. Nachbarebene: $x = 1, y = 1, z = 1$; Ladung -1 ,
2. „ $x = 2, y = 0, z = 2$; „ $+1$,
3. „ $x = 3, y = 1, z = 3$; „ -1 ,
4. „ $x = 0, y = 0, z = 4$; „ $+1$,
5. „ $x = 1, y = 1, z = 5$; „ -1 ,

(Periode 4)

Nach längerer Rechnung findet man schließlich folgende Reihe:

$$\begin{aligned} \alpha_1 = & 128 \pi^2 (e^{-\pi} - 3 \sqrt{2} e^{-\pi \sqrt{2}} + 2 e^{-2\pi} + 2 \sqrt{5} e^{-\pi \sqrt{5}} \\ & + 10 \sqrt{2} e^{-2\pi \sqrt{2}} + 12 e^{-3\pi} - 6 \sqrt{10} e^{-\pi \sqrt{10}} + 2 \sqrt{13} e^{-\pi \sqrt{13}} \\ & + 4 e^{-4\pi} + 2 \sqrt{17} e^{-\pi \sqrt{17}} - 36 \sqrt{2} e^{-3\pi \sqrt{2}} + (8 \sqrt{5} - 20) e^{-\pi \sqrt{20}} \\ & - 4 \sqrt{26} e^{-\pi \sqrt{26}} + \dots) \end{aligned}$$

$$(h) \quad \alpha_1 = 3,885.$$

III. Für den elektrischen Anteil der Konstanten C gilt die Formel¹⁾:

$$-\frac{e^2}{\delta^2} \alpha_2 = \oint \left[\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{\pm 4e^2}{r} \right) \right]_{r_{12}^{(l)}} \cdot z_{12}^{(l)}.$$

Beziehen wir die Summe wieder auf ein Hilfsgitter mit $\delta/4$ als Einheit, so wird:

$$-\frac{e^2}{\delta^2} \alpha_2 = \frac{4e^2}{(\delta/4)^2} \oint \left[\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left(\frac{\pm 1}{r} \right) \right]_{r_{12}^{(l)}} \cdot z_{12}^{(l)}.$$

Die Summe setzen wir aus den Beiträgen der Netzebenen $z = \text{konst.}$ zusammen; dann folgt:

$$\alpha_2 = -64 \cdot 2 \cdot \sum_{p=1}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} z \right)_p,$$

wo φ das Potential einer Netzebene ist. Dabei ist φ dieselbe unter II. benützte Reihe. Man findet leicht:

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 64 \pi^2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p+1} (2p+1) \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{m n e^{-\frac{\pi}{2} (2p+1) \sqrt{m^2+n^2}}}{\sqrt{m^2+n^2}} \\ &= 64 \pi^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{\pi}{\sqrt{2}}} + \sqrt{2} e^{-\pi \sqrt{2}} + \frac{6}{\sqrt{10}} e^{-\pi \sqrt{\frac{5}{2}}} + \frac{8}{\sqrt{5}} e^{-\pi \sqrt{5}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{10}{\sqrt{26}} e^{-\pi \sqrt{\frac{13}{2}}} + 2 \sqrt{2} e^{-2\pi \sqrt{2}} + \frac{5}{\sqrt{2}} e^{-\frac{5\pi}{\sqrt{2}}} \right. \\ &\quad \left. - 3 \sqrt{2} e^{-3\pi \sqrt{2}} - \frac{18}{\sqrt{10}} e^{-3\pi \sqrt{\frac{5}{2}}} + \dots \right), \end{aligned}$$

$$(i) \quad \alpha_2 = 70,0$$

IV. Der elektrische Anteil der Konstanten D ist die Kraft, die von den Ionen der einen Art auf die der anderen ausgeübt wird, wenn die beiden einfachen Gitter gegeneinander schwingen. Die auf ein negatives Ion wirkende Kraft in der x -Richtung ist gleich dem Werte von $-2e \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$ an der Stelle des Ions, wobei φ die von den positiven Ionen herrührende Wirkung darstellt; φ genügt der Wellengleichung und wird an allen positiven Gitterpunkten unendlich wie $2e r^{-1}$. Wie

1) D.K. (8), (25), (36).

a. a. O.¹⁾ gezeigt worden ist, muß der Grenzwert von φ für unendlich lange Wellen so berechnet werden, daß der Mittelwert des Feldes über eine Zelle nicht verschwindet. Dann erhält man in erster Näherung für φ die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{4\pi(2e)}{A}.$$

Da nun aus Symmetriegründen in jedem negativen Gitterpunkte:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$$

ist, so folgt für die Kraft auf ein Ion:

$$(k) \quad -2e \frac{\partial \varphi}{\partial x^2} = \frac{4\pi(2e)^2}{9A} = \frac{64\pi e^2}{3\delta^3};$$

das ist der Anteil der elektrischen Kräfte zu der quasielastischen Kraft $D\Delta$.]

1) D.K. 2. Teil (238), S. 91; vgl. auch § 31, S. 98. Vgl. auch M. Born, Ann. d. Phys. 61. S. 87. 1920. Anhang.

(Eingegangen 3. November 1919.)