

Die Fehlordnung des Natriumazides und deren Einfluß auf die thermische Zersetzung, 2. Mitt.:

Berechnung der Polarisationsenergie für den Ausbau eines Ionenpaares aus Natriumazid

Von

Karl Torkar und Gerhard W. Herzog

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Graz

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Mai 1966)

Zur Berechnung der Polarisationsenergie nach dem Konzept eines starren Gitters wird zuerst die Polarisierbarkeit des N_3^- in NaN_3 berechnet. Mit den bekannten Daten für die Brechungsindizes in den Hauptachsen kann nach einer Methode von *Mott* der erforderliche Polarisierbarkeitstensor aufgestellt werden. Um Argumente für die Berechtigung des Verfahrens zu erhalten, wird die Polarisierbarkeit des Chlorions in NaCl analog berechnet. Unter Zugrundelegung der von *Pauling* gegebenen Strukturdaten des NaN_3 wird dann die Polarisationsenergie mit Hilfe verallgemeinerter Grundlagen für den Ausbau eines Ionenpaares aus NaN_3 und NaCl berechnet, während Dipol—Dipol-Wechselwirkungen abgeschätzt werden. Vernachlässigt man den Beitrag der Verschiebungspolarisation, so erhält man für die gesamte Polarisationsenergie bei NaN_3 3,4 eV und bei NaCl 4,2 eV, was *Schottky*-Fehlordnung vermuten läßt. Der Zusammenhang mit der Fehlerbildungsenergie wird im Anschluß daran diskutiert.

For the determination of the polarization energy based upon the model of a rigid lattice, the polarizability of the azide ion in sodium azide is calculated. With *Mott's* method and the known data for the refractive indices along the main directions the polarizability tensor can be constructed. An analogous calculation is performed for the polarizability of the chlorine ion in NaCl in order to test arguments of our method. With *Pauling's* data of the NaN_3 structure, the polarization energy for the removal of an ion pair from both NaN_3 and NaCl is calculated by means of a generalized basis estimating dipole—dipole interactions.

Neglecting the displacement polarization, one obtains for the total polarization energy a value of 3,4 eV for NaN_3 , and 4,2 eV for NaCl , resp., pointing at *Schottky*-disorder. The connection with the energy of defect formation is discussed hereupon.

Die Ausbauarbeit, d. h. die zur Entfernung eines Ions von seinem normalen Gitterplatz ins Unendliche erforderliche Arbeit, ist nicht identisch mit der potentiellen Energie dieses Ions im Bezug auf die übrigen Gitterpunkte. Wäre bei der Entfernung von Ionen nur diese potentielle Energie (Gitterenergie) zu berücksichtigen, so müßten die Fehlordnungenergien in der Größenordnung von 10 eV liegen. Experimentell bestimmte Fehlordnungenergien aus Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen sind aber bedeutend kleiner. Dies ist die Folge der bei der Polarisation der Umgebung einer Leerstelle frei werdenden Energie (Polarisationsenergie). Bei der Entfernung eines Ions besitzt nämlich die entstandene Leerstelle eine Überschlußladung, die eine Polarisation der Umgebung hervorruft. Diese setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, und zwar aus der Deformation der Elektronenhüllen der umgebenden Ionen (Elektronenpolarisation) und aus der Verschiebung dieser Ionen aus ihrer Gleichgewichtslage (Verschiebungspolarisation).

Die tatsächliche Ausbauarbeit eines Ions vermindert sich somit um die Polarisationsenergie, die ohne Polarisation mit der Gitterenergie identisch wäre.

Beschränkt man sich in erster Näherung auf ein starres Gittermodell, vernachlässigt man also die Verschiebungspolarisation, so wird die Polarisationsenergie allein durch die Elektronenpolarisation getragen, die, zumindest bei kubischen Kristallen, auch den Hauptanteil ausmacht. Dieses Modell wird auch beim Natriumazid verwendet und der Beitrag der Verschiebungspolarisation, der meist nicht mehr als 10% der Gesamtpolarisation beträgt, vernachlässigt.

Grundlagen zur Berechnung der Elektronenpolarisationsenergie

Befindet sich ein elektronisch deformierbares Ion i in einem elektrischen Feld E_i , dann wird im Ion i ein Dipol mit dem Moment M_i erzeugt:

$$M_i = \alpha_i \cdot E_i (= Q_i \cdot x_i) \quad (1)$$

α_i ist die Polarisierbarkeit und charakterisiert die Deformierbarkeit des Ions i . Sie ist im allgemeinsten Fall ein Tensor (z. B. Azid-Ion) und im einfachsten Fall eine Konstante (Halogen-Ion). Q_i ist die Ladung des Ions und x_i der Abstandsvektor der Ladungsschwerpunkte. Die vom Feld E_i zur Ladungstrennung aufgebrauchte Energie ist:

$$\int_0^{x_i} Q_i \cdot E_i \cdot dx_i \quad (2)$$

Setzt man für E_i aus (1):

$$E_i = Q_i \cdot (\alpha_i^{-1} \cdot x_i) \quad (3)$$

in (2) ein, so erhält man:

$$1/2 \cdot ((\alpha_i^{-1} \cdot M_i) \cdot M_i) \quad (4)$$

Befindet sich das Ion im Feld E_i :

$$E_i = e \cdot r_i / |r_i|^3 \quad (5)$$

einer Punktladung e , wobei r_i der Ortsvektor sein soll, dann wird das Dipolmoment M_i :

$$M_i = e \cdot (\alpha_i \cdot r_i) / |r_i|^3 \quad (6)$$

und der zur Induzierung eines Dipols aufzuwendende Energiebetrag:

$$1/2 \cdot ((\alpha_i^{-1} \cdot M_i) \cdot M_i) = e^2/2 \cdot ((\alpha_i \cdot r_i) \cdot r_i) / |r_i|^6 \quad (7)$$

Nach der Erzeugung des Dipols M_i wird dieser von der Punktladung e angezogen, wobei Energie gewonnen wird:

$$(E_i \cdot M_i) = -e^2 \cdot \frac{((\alpha_i \cdot r_i) \cdot r_i)}{|r_i|^6} \quad (8)$$

Der Energiegewinn durch die Polarisierung eines Ions i setzt sich dann additiv aus den Energiebeiträgen (7) und (8) zusammen:

$$-e^2/2 \cdot \frac{((\alpha_i \cdot r_i) \cdot r_i)}{|r_i|^6} \quad (9)$$

Um die Energie der ganzen Umgebung einer Leerstelle zu erhalten, hat man noch über alle Ionen der Umgebung zu summieren:

$$V' = -e^2/2 \cdot \sum_i \frac{((\alpha_i \cdot r_i) \cdot r_i)}{|r_i|^6} \quad (10)$$

V' stellt den Energiegewinn durch die Elektronenpolarisation ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung der induzierten Dipole untereinander dar. Dieses Konzept entspricht völlig den von *Stasiw*¹ referierten Ansätzen, doch muß der Anisotropie des untersuchten Systems durch Einführen von Vektoren und Tensoren Rechnung getragen werden. Desgleichen können die Bestimmungsmethoden der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie von *Mott* und *Littleton*² u. a. nicht verwendet werden, da sie der Anisotropie nicht genügen. Diese Methoden müßten entweder verallgemeinert werden oder die Wechselwirkungsenergie nach:

$$V'' = 1/|r_i - r_k|^3 \cdot \left[M_i \cdot M_k - 3 \cdot \frac{(M_i(r_i - r_k) \cdot M_k(r_i - r_k))}{|r_i - r_k|^2} \right] \quad (11)$$

$k \neq i$

berechnet werden. Die gesamte durch Elektronenpolarisation hervorgerufene Energie ist somit durch $V' + V'' = V$ gegeben.

¹ O. Stasiw, Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen, S. 20, Springer (1959).

² N. F. Mott und M. J. Littleton, Trans. Farad. Soc. **34**, 485 (1938).

Berechnung der Polarisierbarkeit des Azid-Ions

Die wichtigste Größe bei der Berechnung der Polarisationsenergie ist die Polarisierbarkeit α . Im Falle des Azid-Ions ist diese nicht bekannt. Man kann jedoch α , auf Hauptachsen transformiert, aus den Daten der Brechungsindizes des Natriumazides erhalten. *Mott*³ leitet für isotrope Kristalle einen Zusammenhang zwischen der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante k_0 und den Polarisierbarkeiten α_1 und α_2 der Kristallionen ab, und zwar für solche Fälle, wo sich die Wellenfunktionen beider Ionensorten partiell überlappen, was beim Natriumazid a priori nicht ausgeschlossen werden kann:

$$\frac{k_0 - 1}{4\pi} = \frac{8\pi/3 \cdot N^2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot (\gamma - 1) + N \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - 4\pi/3 \cdot N \cdot (\alpha_1 + \alpha_2) + (4\pi/3)^2 \cdot N^2 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot (1 - \gamma^2)} \quad (12)$$

N ist die Zahl der Ionenpaare pro Volumseinheit und γ ist definiert durch:

$$\gamma = 1 - 3/\pi \cdot (1 - \beta) \quad (13)$$

worin β einen Faktor darstellt, der die Überlappung der Ionen berücksichtigt. Da γ unbekannt ist, aber sicher zwischen 0 und 1 liegt, geht man zu den Grenzformen über:

$$\frac{k_0 - 1}{4\pi} = \frac{N \cdot \alpha_1}{1 - 4\pi/3 \cdot N \cdot \alpha_1} + \frac{N \cdot \alpha_2}{1 - 4\pi/3 \cdot N \cdot \alpha_2} \quad (\gamma = 0) \quad (14)$$

$$\frac{k_0 - 1}{4\pi} = \frac{N \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - 4\pi/3 \cdot N \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)} \quad (\gamma = 1) \quad (15)$$

Kennt man k_0 für die Hauptachsen der nach *Pauling*⁴ rhomboedrischen bzw. hexagonalen Zelle des Natriumazides, so kann man bei Kenntnis der Polarisierbarkeit des Natrium-Ions die Polarisierbarkeit in den Hauptachsen aus beiden Grenzformen errechnen. Wenn man starre Anordnung der Azid-Ionen in der z -Richtung annimmt, ist der Polarisierbarkeitstensor für die Azidionen festgelegt. Mit Hilfe der Beziehung: $k_0 = n^2$ werden aus den von *Dreyfus* und *Levy*⁵ zitierten Brechungsindizes die k_0 -Werte berechnet.

Folgende Daten wurden verwendet:

Brechungsindizes: $n_{xx,yy} = 1,38$

$$n_{zz} = 1,52$$

³ *N. F. Mott* und *R. W. Gurney*, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, S. 17; Oxford (1948).

⁴ *L. Pauling*, *J. Chem. Soc. [London]* **47**, 2904 (1925).

⁵ *R. W. Dreyfus* und *P. W. Levy*, *Proceed. Roy. Soc. A* **246**, 233 (1957).

Hochfrequenzdielektrizitätskonstanten:

$$xx,yyk_0 = 1,91$$

$$zzk_0 = 2,31$$

Molekulargewicht: $M = 65,02$

Dichte: $\rho = 1,85 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

Polarisierbarkeit des Na-Ions:

$$\alpha_{\text{Na}^+} = 0,17 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)} \text{ (Pauling}^6\text{)}$$

Als Resultat erhält man für den Grenzfall $\gamma = 0$:

$$xx,yy\alpha_{\text{N}_3^-} = 2,99 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$zz\alpha_{\text{N}_3^-} = 4,07 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)}$$

und für den Grenzfall $\gamma = 1$

$$xx,yy\alpha_{\text{N}_3^-} = 3,08 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$zz\alpha_{\text{N}_3^-} = 4,04 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)}.$$

Die Indizes x, y, z beziehen sich auf ein in die hexagonale Zelle gelegtes, rechtwinkliges Koordinatensystem, wobei die Z -Achse identisch mit der C -Achse gewählt wurde (s. Abb. 1). Aus den angeschriebenen Resultaten kann mit guter Näherung der Polarisierbarkeitstensor für das Azid-Ion wie folgt angegeben werden:

$$\alpha_{\text{N}_3^-} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (15)$$

Um eine Vergleichsmöglichkeit mit einem Alkalihalogenid zu schaffen, wurde die Polarisierbarkeit des Cl-Ions in NaCl analog berechnet:

$$\alpha_{\text{Cl}^-} = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \cdot 10^{-24} = 3 \cdot 10^{-24} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (16)$$

Es ist dies ein Wert, den auch *Du Pré*, *Hutner* und *Rittner*⁷ angeben.

Konzept zur numerischen Berechnung der Polarisationsenergie V'

Die numerische Berechnung von V' nach (10) wurde an Hand einer hexagonalen Gitteranordnung, in welcher Natriumazid kristallisiert,

⁶ *L. Pauling*, *Proceed. Roy. Soc. A* **114**, 191 (1927).

⁷ *F. K. Du Pré*, *R. A. Hutner*, *E. S. Rittner*, *J. Chem. Physics* **17**, 198, 204 (1949); **18**, 379 (1950).

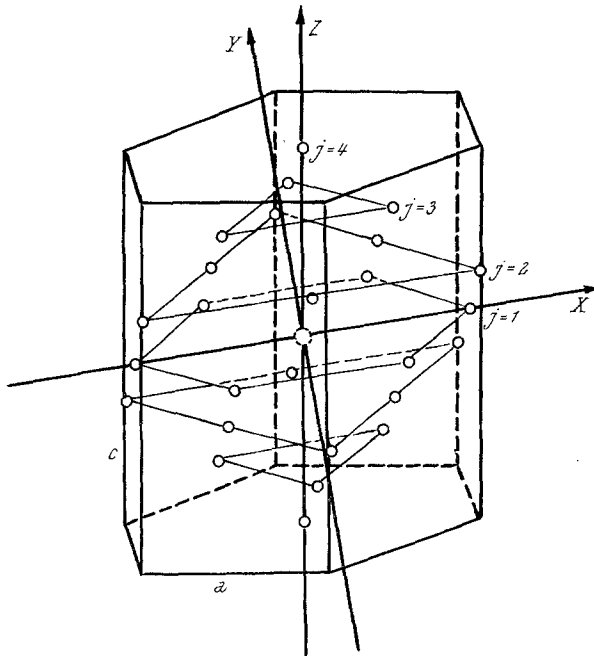


Abb. 1. Hexagonales Punktgitter des Natriumazids:
 $a = 4,21 \text{ \AA}$, $c = 15,12 \text{ \AA}$

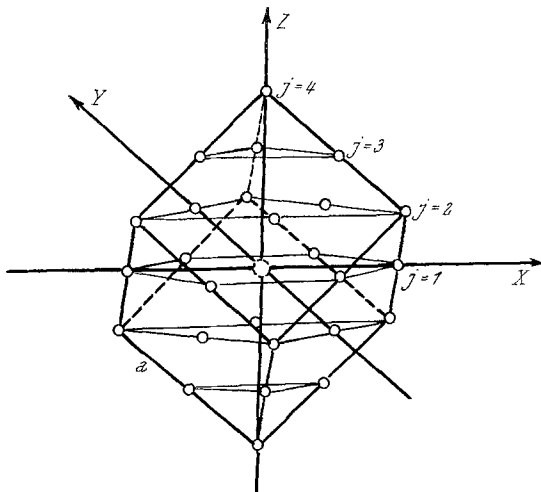


Abb. 2. Punktgitter des Natriumchlorids:
 $a = 5,64 \text{ \AA}$

durchgeführt. Abb. 2 zeigt eine solche Zelle mit ihren Abmessungen. Ihr ist die rhomboedrische Zelle, deren Daten von *Pauling*⁶ stammen, ein-

geschrieben. Zu Vergleichszwecken ist auch die kubische Zelle des NaCl gezeichnet (Abb. 3). Um die Polarisationsenergien V' beim Ausbau eines

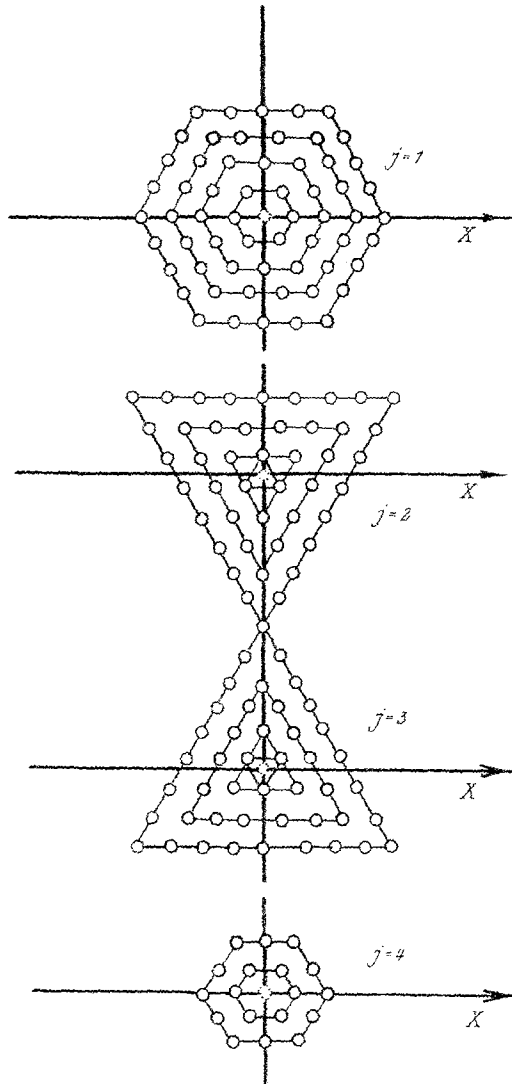


Abb. 3. Projektionen der Ebenen (j) auf die XY -Ebene

ionenpaares aus Natriumazid mit jenen eines bekannten Alkalihalogenides vergleichen zu können, wurden die entsprechenden Rechnungen für NaCl parallel durchgeführt.

Die Berechnung der Energien erfolgte im bezug auf die Entfernung r des Mittelions der Zelle. Der Polarisationsbeitrag v_j' jeder einzelnen

(111)-Ebene (mit j indiziert) wird schrittweise errechnet. Die Projektionen der Ebenen j auf die x,y -Ebene zeigt Abb. 4. Vom innersten Ring ausgehend wird der Energiebeitrag jedes einzelnen Ionenringes zur Polarisationsenergie v_j' berechnet. Um nach einer endlichen Ringanzahl abbrechen zu können, werden die Ringbeiträge gegen die Ringindizes in einem Diagramm aufgetragen und die erhaltenen Kurven nach höheren Ringindizes hin extrapoliert. Man erkennt aus den Kurven, daß man

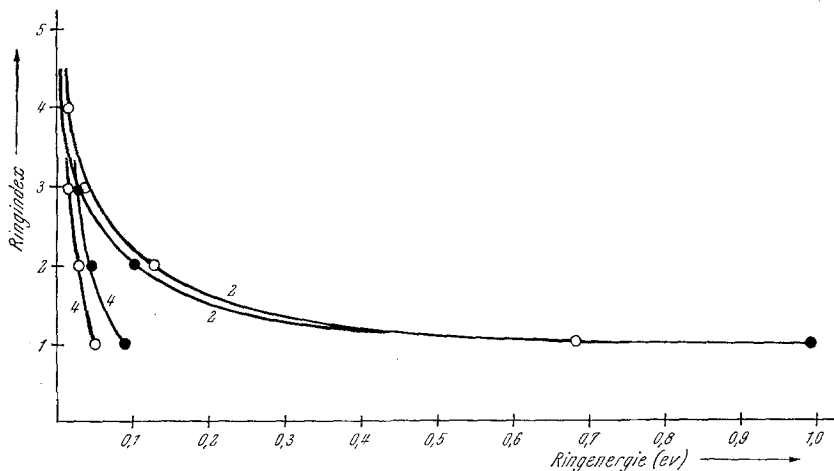


Abb. 4. Ringindex/Ringenergie-Kurven für die Ebenen
 $j = 2, 4$: ○ Azid-Ionen ● Chlorid-Ionen

spätestens nach dem vierten Ring abbrechen und die Energien mit höherem Ringindex aus der Kurve ablesen kann. Die Summe aller Ringenergien, einschließlich der extrapolierten, ergibt dann v_j' und die doppelte Summe aller v_j' , $v'_{j=1}$ einfach gezählt, ergibt die Polarisationsenergie V' :

$$V' = 2 \sum_{j=1} v_j' \quad (17)$$

Berechnung von V' für den Ausbau eines Natrium-Ions

Um die Polarisationsenergie V' nach (10) zu berechnen, müssen die Ortsvektoren r_i von der Natrium-Ionen-Leerstelle zu den einzelnen Ionen der Umgebung im bereits definierten Koordinatensystem angegeben werden. Außerdem wird der Absolutwert von r_i benötigt. Sind alle

Vektoren durch ihre Komponenten $\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$ bekannt, erhält man die Polarisationsenergie eines Azid-Ions durch Ausführung der Multiplikation:

$$-\frac{e^2}{2 \cdot |x_i^2 + y_i^2 + z_i^2|^3} \cdot \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \cdot 10^{-24} \quad (18)$$

Der Ausdruck für die Polarisationsenergie eines Natrium-Ions vereinfacht sich zu:

$$-\frac{e^2}{2 \cdot |x^2 + y^2 + z^2|^2} \cdot 3 \cdot 10^{-24} \quad (19)$$

Die Durchführung der schichtenweisen Berechnung ergibt für die einzelnen Ebenen:

$$\begin{aligned} v_1' &= -0,047 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)} \\ v_2' &= -0,055 \text{ eV (Azid-Ion-Ebene)} \\ v_3' &= -0,005 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)} \\ v_4' &= -0,077 \text{ eV (Azid-Ion-Ebene)} \end{aligned}$$

Die v_j' -Werte der Azid-Ion-Ebenen resultieren aus der Berechnung der Energie von 5 Ionenringen, wovon die Ringenergien 4 und 5 aus den extrapolierten Ringindex/Ringenergie-Kurven abgelesen wurden. Für die Polarisation der Natrium-Ion-Ebenen erübrigt sich jede graphische Auftragung und Extrapolation, da die Absolutwerte an sich sehr klein sind. Ebenen $j > 4$ wurden wegen der Kleinheit ihres Beitrages vernachlässigt. Summiert man nach (17) so erhält man für die Polarisationsenergie einer Natriumleerstelle in Natriumazid:

$$V' = -1,92 \text{ eV}$$

Parallel hierzu wurde die Polarisation einer Natrium-Ion-Leerstellen-umgebung in NaCl berechnet. Für α_i wurde die berechnete Chlor-Ion-Polarisierbarkeit von $3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ und für das Natrium-Ion dieselbe Polarisierbarkeit wie für Natriumazid eingesetzt. Die Berechnung erfolgte wiederum ring- und schichtenweise. Abb. 5 zeigt neben den Azid-Kurven die analogen Kurven für NaCl . Man erhält so für die einzelnen Ebenen:

$$\begin{aligned} v_1' &= -0,032 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)} \\ v_2' &= -1,132 \text{ eV (Chlor-Ion-Ebene)} \\ v_3' &= -0,019 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)} \\ v_4' &= -0,155 \text{ eV (Chlor-Ion-Ebene)} \end{aligned}$$

Höher indizierte Ebenen wurden vernachlässigt. Die Summation nach (17) liefert die Polarisationsenergie beim Ausbau eines Natrium-Ions aus Natriumchlorid:

$$V' = -2,64 \text{ eV}$$

Berechnung von V' für den Ausbau eines Azidions

Vertauscht man in den Punktgittern der Abb. 2 und 3 Anionen und Kationen, so führt die analoge Durchrechnung zur Polarisationsenergie

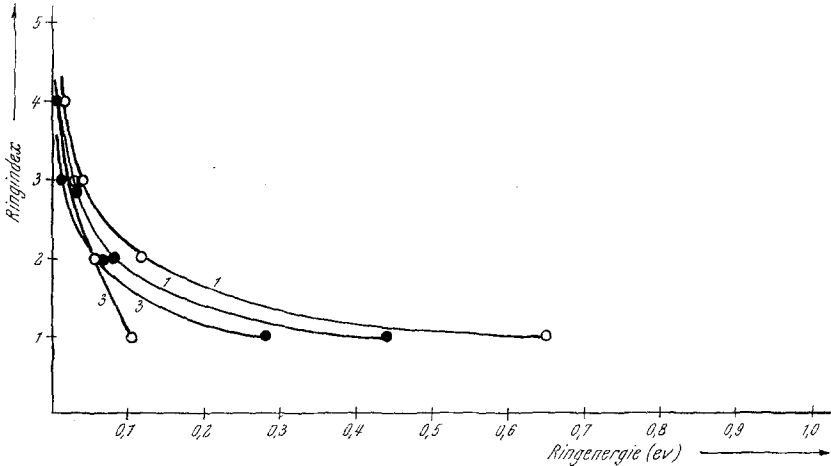


Abb. 5. Ringindex/Ringenergie-Kurven für die Ebenen $j = 1, 3$: \circ Azid-Ionen \bullet Chlorid-Ionen

einer Azid-Ionen-Leerstelle. Die Werte der Ringenergien zum jeweiligen Ringindex sind in Abb. 6 dargestellt. Folgende Werte werden erhalten:

$$v_1' = -0,850 \text{ eV (Azid-Ion-Ebene)}$$

$$v_2' = -0,009 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)}$$

$$v_3' = -0,207 \text{ eV (Azid-Ion-Ebene)}$$

$$v_4' = -0,002 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)}.$$

Die Summation nach (17) ergibt für den Ausbau eines Azid-Ions aus Natriumazid einen Wert von:

$$V' = -1,26 \text{ eV}$$

Die analoge Rechnung für den Ausbau eines Chlor-Ions aus Natrium-Chlorid ergibt:

$$v_1' = -0,556 \text{ eV (Chlor-Ion-Ebene)}$$

$$v_2' = -0,065 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)}$$

$$v_3' = -0,207 \text{ eV (Chlor-Ion-Ebene)}$$

$$v_4' = -0,009 \text{ eV (Natrium-Ion-Ebene)}$$

Die Summation aller Energiebeiträge — alle außer $j = 1$ doppelt gezählt — liefert daher:

$$V' = -1,36 \text{ eV.}$$

Einzelheiten dieser Berechnung der Polarisationsenergie sind in einer Arbeit von *G. W. Herzog*⁸ einzusehen.

Zusammenstellung der Resultate

Mit dem Modell eines starren Gitters und der Vernachlässigung der Dipol—Dipol-Wechselwirkung ergibt sich für die Polarisationsenergie beim Ausbau eines Natrium-Ions aus Natriumazid $V' = -1,91 \text{ eV}$ (für Natriumchlorid $V' = -2,64 \text{ eV}$) und für den Ausbau eines Azid-

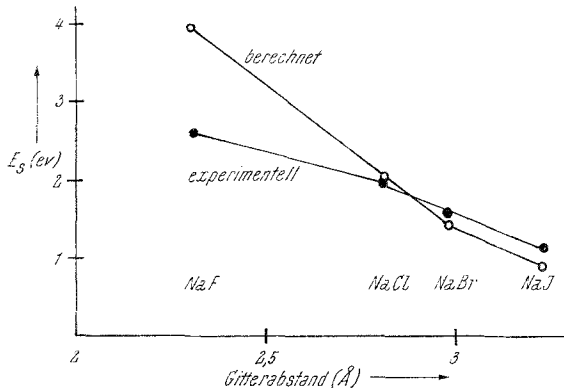


Abb. 6. Fehlerbildungsenergien der Alkalihalogenide
○ berechnet ● experimentell

Ions $V' = -1,26 \text{ eV}$ (für den Chloridausbau aus Natriumchlorid $V' = -1,26 \text{ eV}$). Für die Dipol—Dipol-Wechselwirkung V'' nach (11) berechnet man beim Ausbau eines Natrium-Ions $0,11 \text{ eV}$, wenn man nur die nächsten Azid-Ionen berücksichtigt. Schätzt man den Gesamtbeitrag einschließlich der Natrium-Ionen zu 10% der Polarisationsenergie ab, so wären $0,2 \text{ eV}$ in Rechnung zu stellen. Beim Ausbau eines Azid-Ions kann man die Dipol—Dipol-Wechselwirkung in erster Näherung auf Grund der geringen Polarisierbarkeit der Natrium-Ionen vernachlässigen. Man erhält so für die gesamte Polarisationsenergie V beim Ausbau eines Ionen-Paares aus Natriumazid $3,4 \text{ eV}$. Für Natriumchlorid erhält man $4,25 \text{ eV}$. Eine analoge Berechnung von *Du Pré, Hutner* und *Rittner*⁷ lieferte einen Wert von $3,996 \text{ eV}$ für Natriumchlorid, so daß man auf die Brauchbarkeit des beschrittenen Rechenweges schließen kann. Vergleiche mit den von *Du Pré, Hutner* und *Rittner*⁷ berechneten Daten für Kristalle vom *Schottky*- und *Frenkel*typ bestätigen indirekt das Vorliegen einer *Schottky*fehlordnung, wie sie in unserer 1. Mitt. auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen vermutet worden war.

⁸ *G. W. Herzog*, Dissertat. Techn. Hochsch. Graz (1965).

Die Fehlerbildungsenergie für *Schottky*-Fehler
in Natrium-Azid

*Jost*⁹ leitet zur Berechnung der Fehlerbildungsenergien E_S für *Schottky*-Fehler den Ansatz ab:

$$E_S = L - V \quad (20)$$

wobei L die Gitterenergie und V die Polarisationsenergie beim Ausbau eines Ionenpaares darstellen. Hierbei wird von der Annahme ausgegangen, daß zwar beim Ausbau eines Ionenpaares Polarisationsenergie frei wird, hingegen bei der Anlagerung in wiederholbaren Schritten an der Oberfläche nur die Gitterenergie ohne Berücksichtigung einer Polarisationsenergie gewonnen wird. Verwendet man zur Berechnung nach (20) die in der Literatur für die Alkalihalogenide referierten Daten⁷ oder auch die in der vorliegenden Arbeit berechneten Werte, so treten beim Vergleich mit den experimentellen Daten Diskrepanzen auf. Um Übereinstimmung zu erzielen, müßten die Polarisationsenergien im Durchschnitt um die Hälfte größer sein, was weder durch Berücksichtigung von höheren Multipol—Multipol-Wechselwirkungen, noch durch Berücksichtigung der Verschiebungspolarisation erreicht werden kann. Eine Übereinstimmung wird nur dann erzielt, wenn man bei der Anlagerung an der Oberfläche einen Polarisationsbeitrag in Rechnung stellt, der halb so groß ist als beim Ausbau aus dem Inneren des Kristalles. Auf diese Weise erhält man 1,7 eV für Natriumchlorid und 2,5 eV für Natriumazid, ein Ergebnis, das sich innerhalb der experimentellen und rechnerischen Fehlergrenzen mit den experimentell ermittelbaren Fehlerenergien vergleichen läßt (s. Abb. 6).

Herrn Prof. Dr. *L. Breitenhuber* vom Institut für Theoretische Physik an der Technischen Hochschule Graz sei an dieser Stelle für wertvolle Diskussionen und für die Durchsicht des Manuskriptes gedankt.

Diese Arbeit wurde von der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gefördert.

⁹ *W. Jost*, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, S. 103; Academic Press (1952).