

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

## Über das Pseudo-Neon-Modell des Berylliumkarbidkristalls

### Eine Absolutberechnung von Kristalleigenschaften

Von

H. HARTMANN und W. MOSCH

Die vorliegende Rechnung zeigt, daß man mit dem Pseudo-Neon-Modell nicht nur — wie bisher — einfache Molekülprobleme behandeln kann, sondern es gelingt, auch manche Eigenschaften von Kristallen mit erträglichem mathematischen Aufwand und zufriedenstellender Genauigkeit zu berechnen, wobei die Ordnungszahlen der beteiligten Elemente die einzigen Grundlagen der Berechnung sind.

Im einzelnen lieferte die Modellrechnung den Kristalltyp, die Gitterkonstante, die Gitterenergie, die Kompressibilität, die Konstanten der Bornschen Näherung für die Gitterenergie und Angaben über die Elektronenverteilung.

Verglichen mit anderen Kristallen besitzt das Berylliumkarbid keine speziellen, für die Modellrechnung notwendigen Eigenschaften, so daß viele andere Kristalle, insbesondere Ionenkristalle, eine ähnliche Behandlung erlauben.

In the following we show that by the pseudo neon model not only simple molecules can be treated, but also several properties of crystals can be calculated with tolerable effort and sufficient precision. The atomic numbers are the only data required. The calculation gives the type, constant and energy of the lattice, its compressibility, the Born constants and data on the electron distribution.

The  $Be_2C$  crystal has no special properties which go into the calculation; therefore many other crystals, especially ionic ones, allow a similar treatment.

A l'aide du modèle du pseudo-atome de néon on ne peut seulement traiter des molécules simples. Comme nous le montrons ci-dessous, il est possible de calculer de certaines propriétés des cristaux avec un effort et une précision tolérables, les charges des noyaux étant les seules données.

Le calcul donne le type, la constante et l'énergie du réseau, la compressibilité, les constantes de Born et des informations sur la distribution des électrons. Le cristal de  $Be_2C$  n'a pas de propriété spéciale s'introduisant dans le calcul; il s'ensuit que beaucoup d'autres cristaux, spécialement ioniques, permettent un traitement semblable.

### Einleitung

Prinzipiell gestattet die Quantenmechanik, die Eigenschaften der Materie zu berechnen, die von der Gestalt der Elektronenhüllen bestimmt werden. Die Quantenmechanik liefert jedoch nur bei den allereinfachsten Problemen genaueste Ergebnisse. Schon bei den weniger komplizierten Molekülen und molekülartigen Gebilden ist man wegen der mathematischen Schwierigkeiten auf Näherungsmethoden angewiesen, deren Genauigkeit sich nur durch äußerst mühevoller Rechenarbeit steigern läßt. Darin liegt die Beschränkung der Anwendbarkeit dieser Methoden. Das Hauptproblem bei der Anwendung von Näherungsmethoden liegt in der Ermittlung brauchbarer Elektroneneigenfunktionen. Während die wahren Eigenfunktionen durch ihre Kompliziertheit kaum zu ermitteln und zu

behandeln sind, erhält man in manchen Fällen mit Hilfe von Modellvorstellungen über das molekulare System angenäherte, gut brauchbare Eigenfunktionen. Eine auf solche Eigenfunktionen aufgebaute quantentheoretische Rechnung scheint berechtigt, da — wie die Störungsrechnung lehrt — eine Eigenfunktion nullter Näherung die Energie bereits in erster Näherung liefert.

Nachdem solche „Modellrechnungen“ an einfachen molekularen Gebilden, z. B. Methan, erfolgreich durchgeführt werden konnten [4], liegt es nahe, ein ähnliches Verfahren auch auf Kristalle — in der vorliegenden Arbeit den Berylliumkarbid-Kristall — anzuwenden.

### Das Gitter des Berylliumkarbids und die Modellvorstellung als Grundlage der Berechnung

Berylliumkarbid kristallisiert im Antiflußpatgitter, d. h. die Kohlenstoffatome befinden sich in den Ecken und Flächenmitten einer kubischen Einheitszelle (s. o.), also bei  $(000)$ ,  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  usw., und die Berylliumatome im ersten und dritten Viertel aller Raumdiagonalen dieser Einheitszelle, also bei  $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$  usw.

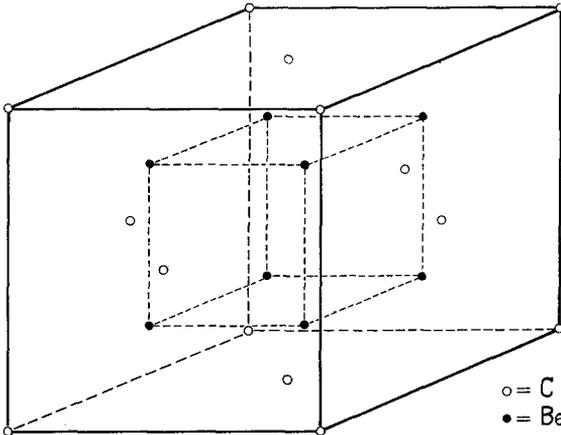


Fig. 1. Einheitszelle des  $Be_2C$

Wir gehen nun von der Vorstellung aus, daß der ganze Kristall aus vierfach negativ geladenen Kohlenstoffionen und doppelt so vielen doppelt positiv geladenen Berylliumionen aufgebaut ist. Diese Annahme läßt sich dadurch rechtfertigen, daß die Kohlenstoff-Beryllium-Bindung verglichen mit der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine 2,5mal größere Elektronegativitätsdifferenz besitzt und damit stärker ionisiert ist. Doch hat selbst die wenig polare Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung im Pseudo-Neon-Methan zu vernünftigen Ergebnissen geführt. Nach unserer Vorstellung ist also jedes Kohlenstoffion von acht Berylliumionen, die sich in den Ecken eines Würfels befinden, umgeben und jedes Berylliumion tetraedrisch von vier Kohlenstoffionen.

Unter diesen Gesichtspunkten werden wir nun eine quantenmechanische Modellrechnung durchführen, die im wesentlichen parallel zu der des Methan nach der Pseudo-Neon-Methode verlaufen soll.

Unter diesen Gesichtspunkten werden wir nun eine quantenmechanische Modellrechnung durchführen, die im wesentlichen parallel zu der des Methan nach der Pseudo-Neon-Methode verlaufen soll.

### Die Schrödingergleichung des Problems und die Energie des ungestörten Problems

Die Schrödingergleichung lautet in at. Einheiten:

$$\sum_i \Delta_i \Psi + 2 \left( E + \sum_i \sum_a \frac{Z}{r_{ia}} - \sum_i \sum_{i'} \frac{1}{r_{ii'}} + \sum_a \sum_{a'} \frac{ZZ'}{r_{aa'}} \right) \Psi = 0.$$

$i, i'$  sind Elektronenindices,  $a, a'$  sind die Indices der Atomrümpfe und  $Z, Z'$  sind die um 2 verminderten Kernladungszahlen der Kohlenstoff- bzw. Berylliumatome,

also 4 bzw. 2. Bei einem Kristall von  $N^3$  Elementarzellen geht  $i, i'$  von 1 bis  $32 N^3$ ; ähnliche Werte nehmen auch die  $a, a'$  an. Dadurch wird die Schrödingergleichung sehr kompliziert.

Da aber das elektrostatische Potential eines Atomrumpfes zusammen mit seiner Elektronenwolke gegenüber einem weit entfernten ähnlichen Gebilde gleich dem Potential zweier entsprechender Punktladungen ist, läßt sich obige Gleichung vereinfachen.

Die Atomrümpfe und Elektronen seien unendlich weit voneinander im Raum verteilt. Die potentielle Energie dieses Zustands sei null. Nun erhalte jeder Kohlenstoffrumpf acht Elektronen. Aus den so erhaltenen Kohlenstoff- und Berylliumionen wird das Gitter aufgebaut. Die dabei aufzuwendenden Energien sind leicht zu berechnen. Für benachbarte Ionen ist diese Madelungsche Summation sicher nicht genau. Wir subtrahieren daher die Coulombenergie der acht pro Kohlenstoffrumpf im Kern vereinigt gedachten Elektronen gegenüber den acht benachbarten Berylliumrümpfen und addieren die Wechselwirkungsenergie der  $2s^2 2p^6$ -Elektronenwolken der Kohlenstoffionen mit den benachbarten, angenähert punktförmigen Berylliumrümpfen. Die Abstoßung zweier benachbarter Kohlenstoffionen, die sich zusätzlich wegen gegenseitiger Überlappung der Elektronenwolken ergibt, wird ganz am Schluß durch eine statistische Rechnung berücksichtigt.

Die Schrödingergleichung nimmt nun folgende Form an:

$$\sum_i^{32 N^3} A_i \Psi + 2 \left[ E + \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum^* \frac{Z_0}{r_i} + \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum^* \frac{(Z-Z_0)}{r_i} - \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum_{i' < i}^* \sum_{i i'}^* \frac{1}{r_{i i'}} + \frac{5,03878 - 128}{\frac{a}{4} \sqrt{3}} 4 N^3 + \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum_{Be}^* \sum_{r_i Be}^* \frac{2}{r_i Be} \right] \Psi = 0.$$

Die Symbole bedeuten:

- $Z$ : Rumpfladung des Kohlenstoffatoms: 4,
- $Z_0$ : effektive Kernladung des Kohlenstoffatoms,
- $a$ : Gitterkonstante des Berylliumkarbids,
- \*: Der Stern bedeutet, daß bei der Summation nur ein einziges Kohlenstoffatom betrachtet werden soll.

$C, Be, i$ : Der Index  $C, Be$  bzw.  $i$  am Summenzeichen bedeutet, daß die Summation über die Kohlenstoffionen, Berylliumionen bzw. Elektronen zu erstrecken ist.

Die Eigenfunktion dieses Modells in nullter Näherung ist eine Heisenberg-Slater-Funktion aus Keplereigenfunktionen:

$$\Psi = A \prod_C^{4 N^3} s(C 1) \alpha(C 1) \cdot s(C 2) \beta(C 2) \cdot p_-(C 3) \alpha(C 3) \cdot p_-(C 4) \beta(C 4) \cdot p_0(C 5) \alpha(C 5) \cdot p_0(C 6) \beta(C 6) \cdot p_+(C 7) \alpha(C 7) \cdot p_+(C 8) \beta(C 8).$$

Da zwischen zwei Kohlenstoffionen die Berylliumionen liegen, das zu einem Kohlenstoffion benachbarte Kohlenstoffion also bereits als übernächstes Atom gerechnet werden kann, dürfen Permutationen von Elektronen, die zu verschiedenen Kohlenstoffrümpfen gehören, unberücksichtigt bleiben. Die Eigenfunktion des Kristalls lautet dann:

$$\Psi = \prod_C^{4 N^3} (A^* s p^3 \alpha^4 \cdot s p^3 \beta^4).$$

Das ungestörte Problem sei:

$$\sum_i^{32 N^3} \Delta \Psi + 2 \left( E + \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \frac{Z_0}{r_i} \right) \Psi = 0.$$

Es läßt sich mit obiger Funktion in Ein-Atom-Probleme separieren:

$$\sum_i^8 \Delta_i \Psi + 2 \left( E + \sum_i^8 \frac{Z_0}{r_i} \right) \Psi = 0.$$

Die repräsentative Einelektronengleichung lautet:

$$\Delta \Psi + 2 \left( E^0 + \frac{Z_0}{r} \right) \Psi = 0.$$

Die zugehörige Energie lautet:

$$E^0 = -\frac{1}{2} \left( \frac{Z_0}{2} \right)^2 = -\frac{Z_0^2}{8}.$$

Die Kristallenergie des ungestörten Problems wird dann:

$$E_0 = -4 N^3 \cdot 8 \cdot \frac{Z_0^2}{8} = -4 N^3 Z_0^2 \text{ (a. E.)}$$

### Berechnung der Störenergie

Der Störoperator lautet:

$$\mathbf{H}' = -\sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \frac{(Z-Z_0)}{r_i} + \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum_{i' < i}^8 \frac{1}{r_{ii'}} - \frac{16}{a\sqrt{3}} (5,03878 - 32) \cdot 4 N^3 - \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum_{B_e}^8 \frac{2}{r_i B_e}.$$

Die Störenergie wird, da  $\Psi$  normiert ist:

$$E' = \int \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \mathbf{H}' \Psi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_{32 N^3}.$$

Mit

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{32 N^3!}} \sum_{\nu=1}^{32 N^3!} (-1)^\nu P_\nu [\Psi_{(1)} \Psi_{(2)} \dots \Psi_{(32 N^3)}]$$

ergibt sich:

$$E' = \sum_{\nu=1}^{32 N^3!} \int \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{4 N^3}{C} (sp^3 \alpha^4 sp^3 \beta^4) \right] \cdot H' (-1)^\nu P_\nu \left[ \frac{4 N^3}{C} (sp^3 \alpha^4 sp^3 \beta^4) \right] \frac{32 N^3}{i} \Psi d\tau_i.$$

Der Hamiltonoperator setzt sich aus vier Teilen zusammen. Entsprechend gibt es auch vier Teile der Störenergie:

$$E' = E_1 + E_2 + E_3 + E_4$$

$$E_1 = -\sum_{\nu=1}^{32 N^3!} \int \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \frac{(Z-Z_0)}{r_i} \cdot \Psi \frac{32 N^3}{i'} d\tau_{i'}$$

$$E_2 = +\sum_{\nu=1}^{32 N^3!} \int \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum_{i' < i}^8 \frac{1}{r_{ii'}} \Psi \frac{32 N^3}{i''} d\tau_{i''}$$

$$E_3 = -\sum_{\nu=1}^{32 N^3!} \int \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{16}{a\sqrt{3}} (5,03878 - 32) \cdot 4 N^3 \Psi \frac{32 N^3}{i''} d\tau_{i''}$$

$$E_4 = - \sum_{\nu=1}^{32 N^3} \int \int \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_C^{4 N^3} \sum_i^8 \sum_{Be}^8 \frac{2}{r_{i Be}} \Psi \prod_{i''}^{32 N^3} d\tau_{i''}.$$

Die Summation über die Kohlenstoffionen läßt sich vor die Integration ziehen. Wegen der angenäherten Orthogonalität der Eigenfunktionen verschiedener Kohlenstoffionen werden alle Permutationen zwischen Elektronen verschiedener Atome null. Die Integration über Koordinaten der Elektronen, die nicht im speziell betrachteten Hamiltonoperator vorkommen, ergibt wegen der Normierung 1. Weiter ergibt sich bei der Summation über die Kohlenstoffionen einfach das  $4 N^3$ -fache.

Dadurch lassen sich obige Anteile der Störenergie vereinfachen:

$$\begin{aligned} E_1 &= - 4 N^3 \cdot \sum_{\nu=1}^{8!} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_i^8 \frac{(Z-Z_0)}{r_i} \Psi \cdot d\tau_1 \dots d\tau_8, \\ E_2 &= + 4 N^3 \cdot \sum_{\nu=1}^{8!} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_{i:i' < i''}^8 \frac{1}{r_{i i''}} \Psi \cdot d\tau_1 \dots d\tau_8, \\ E_3 &= - 4 N^3 \cdot \frac{16}{a\sqrt{3}} (5,03878 - 32), \\ E_4 &= - 4 N^3 \cdot \sum_{\nu=1}^{8!} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \sum_i^8 \sum_{Be}^8 \frac{2}{r_{i Be}} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_8. \end{aligned}$$

Die hier noch auftretenden Integrale sind gleich bzw. ähnlich denen des Pseudo-Neon-Methans [I]. Es folgt:

$$\begin{aligned} E_1 &= - 4 N^3 \cdot 2 Z_0 (Z - Z_0) \text{ (a.E.)} \\ E_2 &= + 4 N^3 \cdot \frac{581}{128} Z_0 \text{ (a.E.)} \\ E_3 &= - 4 N^3 \cdot \frac{16}{a\sqrt{3}} (5,03878 - 32) = 4 N^3 \cdot \frac{249,057}{a} \text{ (a.E.)} \\ E_4 &= - 4 N^3 \cdot \frac{512}{a\sqrt{3}} \left\{ 1 - e^{-\frac{aZ_0\sqrt{3}}{4}} \left[ 1 + \frac{3\sqrt{3}}{16} (a Z_0) + \frac{3}{64} (a Z_0)^2 + \frac{3\sqrt{3}}{1024} (a Z_0)^3 \right] \right\} \\ &= - 4 N^3 \left\{ \frac{295,603}{a} - e^{-0,433013 (Z_0 a)} \cdot Z_0 \cdot \left[ \frac{295,603}{(Z_0 a)} + 96 + 13,8564 (Z_0 a) + 1,5 (Z_0 a)^2 \right] \right\}. \end{aligned}$$

### Die Ermittlung des Gittertyps

Die bisherige Berechnung der Energie läßt sich verallgemeinern. Für ein Gitter, dessen Kohlenstoffionen alle die Koordinationszahl  $K$  und alle Berylliumionen die Koordinationszahl  $K/2$  haben, gilt, wenn  $M$  die Madelungsche Zahl dieses Gitters ist, und  $R$  den kleinsten Kationen-Anionen-Abstand bezeichnet:

$$E_{(\text{pro } Be_2C)} = Z_0^2 - 3,46 Z_0 - \frac{4M}{R} + K e^{-Z_0 R} \left( \frac{16}{R} + 12 Z_0 + 4 Z_0^2 R + Z_0^3 R^2 \right).$$

Durch Minimisieren lassen sich daraus für verschiedene Gittertypen  $Z_0$  und  $R$  bestimmen.



Setzt man noch statt  $V_{ei}$  den Ausdruck:

$$V_{ei} = -\frac{N_i}{r_i} + \gamma_i(r_i)$$

und wertet Integrale vom Typ  $\int \frac{1}{r_1} \varrho_2 dv$  nach dem Greenschen Satz aus:

$$\int \frac{1}{r_1} \varrho_2 dv = \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{r_1} \Delta V_{e2} dv = -V_{e2}(\delta) = \frac{N_2}{\delta} - \gamma_2(\delta),$$

so erhält man für  $U$ :

$$U = (Z_1 - N_1)(Z_2 - N_2) \frac{1}{\delta} + Z_2 \gamma_1(\delta) + Z_1 \gamma_2(\delta) - \frac{1}{2} N_2 \gamma_1(\delta) - \frac{1}{2} N_1 \gamma_2(\delta) - \\ - \frac{1}{2} \left[ \int \gamma_1(r_1) \varrho_2 dv + \int \gamma_2(r_2) \varrho_1 dv \right] + \kappa_k \int \left[ (\varrho_1 + \varrho_2)^{\frac{5}{3}} - \varrho_1^{\frac{5}{3}} - \varrho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv.$$

Da die Coulombenergie der punktförmigen Ionen (1. Glied in obigem Ausdruck) schon in der Rechnung am Beginn dieser Arbeit berücksichtigt wurde und wegen  $Z_1 = Z_2 = Z$  und  $N_1 = N_2 = N$  sowie wegen  $\gamma_1(\delta) = \gamma_2(\delta) = \gamma(\delta)$  ergibt sich:

$$\Delta E = U - \frac{(Z_1 - N_1)(Z_2 - N_2)}{\delta} = (2Z - N) \gamma(\delta) - \int \gamma_1(r_1) \varrho_2 dv + \\ + \kappa_k \int \left[ (\varrho_1 + \varrho_2)^{\frac{5}{3}} - \varrho_1^{\frac{5}{3}} - \varrho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv.$$

Mit  $Z = 4$  und  $N = 8$  wird

$$\Delta E = - \int \gamma_1(r_1) \varrho_2 dv + \kappa_k \int \left[ (\varrho_1 + \varrho_2)^{\frac{5}{3}} - \varrho_1^{\frac{5}{3}} - \varrho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv$$

$$\kappa_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} e^2 a_0 = 2,871 e^2 a_0$$

$$\gamma_1 = e^{-Z_0 r_1} \left( \frac{8}{r_1} + 6 Z_0 + 2 Z_0^2 r_1 + \frac{1}{2} Z_0^3 r_1^2 \right)$$

$$\varrho_2 = \frac{1}{8\pi} Z_0^3 e^{-Z_0 r_2} (Z_0^2 r_2^2 - 2 Z_0 r_2 + 2); \text{ entspr. } \varrho_1.$$

( $r_1$  und  $r_2$  in atom. Einheiten)

Neben den Anteilen der Energie  $E_0, E_1, E_2, E_3, E_4$  sind also noch die Energie  $E_5$  als Änderung der potentiellen Energie und  $E_6$  als Änderung der kinetischen Energie der Elektronen infolge Überlappung der Elektronenwolken benachbarter Kohlenstoffionen zu berücksichtigen.

$$E_5 = -\frac{1}{8\pi} Z_0^3 \int \left( \frac{8}{r_1} + 6 Z_0 + 2 Z_0^2 r_1 + \frac{1}{2} Z_0^3 r_1^2 \right) \cdot \left( Z_0^2 r_2^2 - 2 Z_0 r_2 + 2 \right) \cdot \\ \cdot e^{-Z_0(r_1+r_2)} dv$$

$$E_6 = \kappa_k \int \left[ (\varrho_1 + \varrho_2)^{\frac{5}{3}} - \varrho_1^{\frac{5}{3}} - \varrho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv.$$

Die Berechnung von  $E_6$  stößt auf große Schwierigkeiten. Da es sich jedoch nur um eine Korrektur der Energieberechnung von Seite 32 handelt, scheint es erlaubt, dieses Integral durch einen Näherungsausdruck zu lösen. (Bei ähnlichen Berechnungen wurde die Überlappung der Elektronenwolken nicht benachbarter

Atome sogar meist ganz vernachlässigt.) Als Näherung bietet sich die von HELLMANN [5] angegebene an. Unter Wahrung der Symmetrie, der Dimension und des Funktionswertes in der zur Kernverbindungsline senkrechten Symmetrieebene erhält man:

$$\int \left[ (\varrho_1 + \varrho_2)^{\frac{5}{3}} - \varrho_1^{\frac{5}{3}} - \varrho_2^{\frac{5}{3}} \right] dv \approx \int \left( 2^{\frac{5}{3}} - 2 \right) \varrho_1^{\frac{5}{6}} \varrho_2^{\frac{5}{6}} dv.$$

Diese Näherung gibt die Funktion im wichtigsten Bereich — zwischen den beiden Zentren — gut wieder, führt aber in den unbedeutenderen kernnahen Bereichen zu zu großen Werten.

Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem nun auftretenden Faktor  $(\sigma^2 - 2\sigma + 2)^{\frac{5}{6}}$  mit  $\sigma = Z_0 r$ . Wir ersetzen diesen Ausdruck durch ein Polynom in  $\sigma$ , das bei  $\sigma = 8$

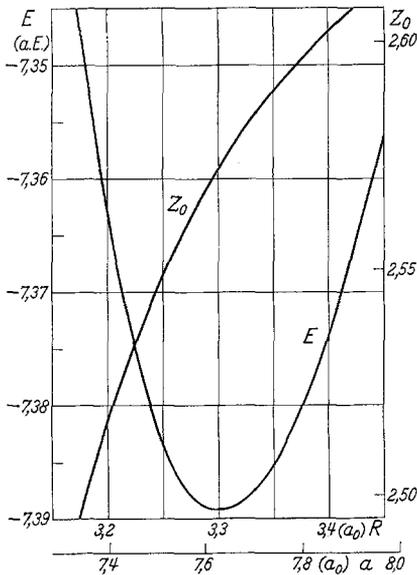


Fig. 2. Der Verlauf der Potentialmulde des  $Be_2$  C-Kristalls

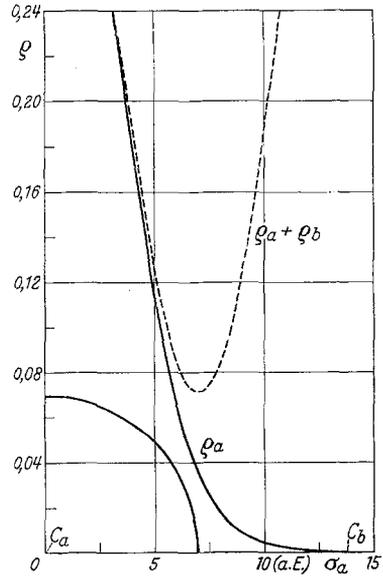


Fig. 3. Veranschaulichung der Überlapung zweier benachbarter  $C^{4-}$ . In der angedeuteten Kugel sind 6,19 der 8 L-Elektronen des  $C_a$  enthalten

(nach der bisherigen Rechnung entspricht dies einem Punkt, der ziemlich genau zwischen beiden Zentren liegt) den gleichen Funktionswert und den gleichen ersten, zweiten und dritten Differentialquotienten besitzt wie der ursprüngliche Ausdruck. Die ursprüngliche Funktion wird durch dieses Polynomgut dargestellt:

$$(\sigma_i^2 - 2\sigma_i + 2)^{\frac{5}{6}} \approx \frac{1}{\sqrt[6]{50}} \left[ 50 + \frac{35}{3}(\sigma_i - 8) + \frac{101}{180}(\sigma_i - 8)^2 - \frac{749}{81000}(\sigma_i - 8)^3 \right].$$

Nun lassen sich die beiden Ausdrücke  $E_5$  und  $E_6$  integrieren. Die dazu nötigen Zweizentrenintegrale sind zum Teil in der Lit. [2] angegeben, die übrigen wurden nach [5] berechnet.

Für die beiden Energien, bezogen auf den ganzen Kristall, erhält man:

$$E_5 = -4 N^3 e^{-0,707107 Z_0 a} (29,8125 Z_0 + 21,0806 Z_0^2 a + 3,71875 Z_0^3 a^2 + 1,94454 Z_0^4 a^3 + 0,17500 Z_0^5 a^4 + 0,0110485 Z_0^6 a^5 + 6,69643 \cdot 10^{-4} Z_0^6 a^6$$

$$E_6 = + 4 N^3 e^{-0,589256(Z_0 a)} (3,8800 Z_0^2 + 2,2863 Z_0^3 a + 0,55892 Z_0^4 a^2 + \\ + 0,064702 Z_0^5 a^3 + 1,0898 \cdot 10^{-2} Z_0^6 a^4 + 1,9318 \cdot 10^{-3} Z_0^7 a^5 + 8,9718 \cdot 10^{-5} Z_0^8 a^6 - \\ - 8,532 \cdot 10^{-7} Z_0^9 a^7 + 1,6295 \cdot 10^{-9} Z_0^{10} a^8).$$

(Dabei wurde die Abstoßungsenergie zweier einzelner Kohlenstoffionen mit  $6 \cdot 4 N^3$  multipliziert. Der Faktor 6 ergibt sich, weil jedes Kohlenstoffion von 12 weiteren Kohlenstoffionen umgeben ist unter Vermeidung der Doppelzählung.)

Die Gesamtenergie ergibt sich als Summe der oben berechneten Teilenergien:

$$E = \sum_{t=0}^6 E_t.$$

Durch Minimieren erhält man daraus:

	$Z_0$	$a$ (Å)	$E(e^2/a_0)$
berechnet .....	2,5736	7,628 a.E. 4,043 Å	-7,3893
experimentell .....	—	4,33	—
Abweichung .....	—	-6,6%	—

Die Gitterkonstante ergibt einen etwas zu kleinen Wert, weil einige kleinere Effekte vernachlässigt wurden, so die Abstoßung der Beryllium- $K$ -Schalen und die Austauschwechselwirkungen.

### Die Berechnung der Konstanten der Bornschen Näherung für die Kristallgitterenergie und die Ermittlung der Kompressibilität

In der Nähe der Potentialmulde läßt sich die Energiefunktion durch

$$\Delta E = 2,085 (\Delta R)^2 = 0,391 (\Delta a)^2$$

annähern.

Die Energiefunktion in Bornscher Näherung lautet [3, S. 300]:

$$E = -\frac{AZ^2}{R} + \frac{R}{B^n} = -\frac{AZ^2}{R} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \frac{dE}{dR} = 0; \frac{d^2E}{dR^2} = \frac{AZ^2}{R^3} (n-1) \\ (R = R_0).$$

Mit dem bekannten zweiten Differentialquotienten, der Madelungschen Zahl  $A$ , der Ionenladung des Berylliums  $Z = 2$  und dem berechneten Gleichgewichtsabstand  $R_0 = 3,303$  ergibt sich für  $n$ :

$$n = 8,46$$

$$\text{Aus } \frac{dE}{dR} = \frac{AZ^2}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0 \text{ folgt } B = 17610 \text{ (a.E.)}. \\ (R = R_0)$$

Daraus errechnet sich die Ionenwechselwirkungsenergie zu:

$$E_w = -5,376 \frac{e^2}{a_0}.$$

Addiert man zu dieser Ionenwechselwirkungsenergie die „innere“ Energie der getrennten Kohlenstoffionen, so sollte man wieder die gesamte Energie  $E_G$  erhalten:

$$E(in)_{\infty} = -Z_{0\infty}(3,461 - Z_{0\infty}) = -1,7305^2 = -2,994 \text{ (a.E.)},$$

$$E_G = E_w + E(in)_{\infty} = -5,376 - 2,994 = -8,370 \text{ (a.E.)}.$$

Die Krümmung der Energiefunktion in der Potentialmulde liefert auch noch die Kompressibilität des Kristalls:

$$\Delta E_{\text{Krist}} = 4 N^3 \cdot 0,394 (\Delta a)^2 = \int P dV = \frac{1}{V_0 \chi} \int (\Delta V) d(\Delta V) = \frac{(\Delta V)^2}{2 V_0 \chi}.$$

$$V_0 = N^3 a^3; \Delta V = 3 N^3 a^2 \Delta a; \text{ daraus folgt:}$$

$$\chi = 21,9 \text{ [at.E.]} = 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ [Atm}^{-1}\text{]}.$$

Die Kompressibilität ist also noch geringer als die des Diamanten, was die Erfahrung bestätigt, daß beide Kristalle ähnlich extreme Eigenschaften besitzen.

### Die hypothetische Gitterenergie des $Be_2C$ im Cupritgitter

Auf S. 34 wurde die Energie des Berylliumkarbids in erster Näherung mit den Energien in anderen Kristallisationsmöglichkeiten verglichen. Nun soll noch die Energie des Berylliumkarbids im Cupritgitter in zweiter Näherung (unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der  $L$ -Schalen untereinander) berechnet werden, damit der Einfluß dieser Wechselwirkung bei verschiedenen Gittertypen verglichen werden kann. Die Rechnung verläuft analog zu der entsprechenden Rechnung für den Flußpattyp. (Beim Cuprittyp ist jedes Kohlenstoffion von 8 weiteren Kohlenstoffionen in nächster Nachbarschaft umgeben, statt von 12 beim Fluorittyp, was den Energien  $E_5$  und  $E_6$  den zusätzlichen Faktor  $2/3$  einbringt. Weiter muß berücksichtigt werden, daß das Abstandsverhältnis  $R(C-C):R(C-Be)$  beim Fluorittyp  $2/3 \cdot \sqrt{6} = 1,632$  und beim Cuprittyp 2 beträgt, wodurch die Exponenten und Polynome in  $E_4, E_5, E_6$  verändert werden.)

Man erhält so für die Energie im Cuprittyp:

$$E = Z_0^2 [1 + f_3(n)] - Z_0 \left[ 3,46093 + \frac{8M}{n} + f_2(n) - f_1(n) \right]$$

$$f_1(n) = \left( \frac{128}{n} + 48 + 8n + n^2 \right) e^{\frac{n}{2}}$$

$$f_2(n) = \left( \frac{159}{8} + \frac{159}{8}n + \frac{119}{24}n^2 + \frac{11}{3}n^3 + \frac{7}{15}n^4 + \frac{1}{24}n^5 + \frac{1}{280}n^6 \right) e^{-n}$$

$$f_3(n) = [48,475 + 40,396n + 13,966n^2 + 2,286n^3 + 0,54461n^4 + 0,13653n^5 +$$

$$+ 0,0089672n^6 - 1,206 \cdot 10^{-4}n^7 + 3,2573 \cdot 10^{-7}n^8] e^{-\frac{5}{6}n} \cdot 5,33606$$

$$n = Z_0 \delta; \delta \text{ bedeutet den kürzesten } C-C\text{-Abstand.}$$

Durch Minimieren obiger Gleichung erhält man folgende Kristalldaten für den Cuprittyp:

$$Z_0 = 2,599$$

$$E = -7,170 \text{ (e}^2/a_0\text{)}$$

$$R(C-C) = 5,525 \text{ (a.E.)} = 2,93 \text{ \AA}$$

$$R(C-Be) = 2,763 \text{ (a.E.)} = 1,47 \text{ \AA}.$$

Nun läßt sich der Einfluß der Überlappung in beiden untersuchten Gittern vergleichen:

*Die Änderung der Konstanten bei Einschalten der Wechselwirkung*

Typ	$\Delta E$ (a.E.)		$\Delta R$ (a.E.)		$\Delta Z_0$	
Fluorit .....	+0,745	9,2%	+0,663	25%	-0,276	9,7%
Cuprit .....	+0,38	5,0%	+0,363	15%	-0,14	5,1%

Die Überlappung ist beim Fluorittyp etwa doppelt so wirksam wie beim Cuprittyp. Das ist leicht verständlich, wenn man an den geringen  $C-C$ -Abstand (wegen des Tetraederwinkels  $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ Be \\ \diagup \\ C \end{matrix}$ ) denkt in Verbindung mit der größeren Koordinationszahl im Fluorittyp. Dagegen ist beim Cuprittyp wegen der gestreckten Form von  $C-Be-C$  der  $C-C$ -Abstand sehr groß.

Beim Quarzgitter, dessen  $C-Be-C$ -Winkel bei etwa  $142^\circ$  liegt und dessen  $C-Be$ -Entfernung — wie die Rechnung in erster Näherung gezeigt hat — noch kleiner ist als beim Cuprit, ist wegen dieser beiden Gründe ein wesentlich größerer Einfluß der Überlappung zu erwarten als beim Cuprit.

Wollte man die Gitterenergie im Quarztyp berechnen, müßte der  $C-Be-C$ -Winkel variabel behandelt werden, was die Rechnung mit einem dritten Parameter belasten würde.

#### Literatur

- [1] GOMBAS, P.: Die statistische Theorie des Atoms. Wien 1949, S. 144.  
 [2] — Th. und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik. Basel 1950, Integralanhang.  
 [3] HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954, S. 351.  
 [4] —, u. G. GLIEMANN: Z. physik Chem. N.F. 15, 108 (1958).  
 [5] HELLMANN, H.: Z. Physik 85, 180 (1933).

(Eingegangen am 7. November 1963)