

wichte können zur Überprüfung von (21) nicht herangezogen werden, da ausschließlich Volumkonzentrationen angegeben sind und zuverlässige Werte der Dichten fehlen. Zum Vergleich der zweiten Näherung mit der Erfahrung wurde daher das Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff bei  $(25 \pm 0,01)^\circ \text{C}$  gemessen. Die Lösungen wurden 24 Stdn. im Thermostaten geschüttelt und nach der von Kortüm und

Kortüm-Seiler<sup>3</sup> angegebenen Methode analysiert. Der relative Fehler in  $x_{\text{Jod}}$  betrug maximal 30%. Die Meßwerte sind in Tab. 1, die nach (21) berechneten Werte in Tab. 2 zusammengestellt.

$x_{\text{Jod}}$ in $\text{H}_2\text{O}$	$x_{\text{Jod}}$ in $\text{CS}_2$
$1,995 \cdot 10^{-5}$	$4,254 \cdot 10^{-2}$
$1,348 \cdot 10^{-5}$	$2,774 \cdot 10^{-2}$
$1,114 \cdot 10^{-5}$	$2,216 \cdot 10^{-2}$
$0,820 \cdot 10^{-5}$	$1,601 \cdot 10^{-2}$
$0,517 \cdot 10^{-5}$	$1,039 \cdot 10^{-2}$
$0,316 \cdot 10^{-5}$	$0,634 \cdot 10^{-2}$

Tab. 1. Experimentelle Werte des Verteilungsgleichgewichtes von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

$x_{\text{Jod}}$ in $\text{CS}_2$	$x_{\text{Jod}}$ in $\text{H}_2\text{O}$
0,010	$0,515 \cdot 10^{-5}$
0,020	$0,995 \cdot 10^{-5}$
0,030	$1,440 \cdot 10^{-5}$
0,040	$1,860 \cdot 10^{-5}$
0,050	$2,247 \cdot 10^{-5}$
0,0546	$2,418 \cdot 10^{-5}$

Tab. 2. Berechnete Werte des Verteilungsgleichgewichtes von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff.

<sup>3</sup> G. Kortüm u. M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. **5a**, 544 [1950].

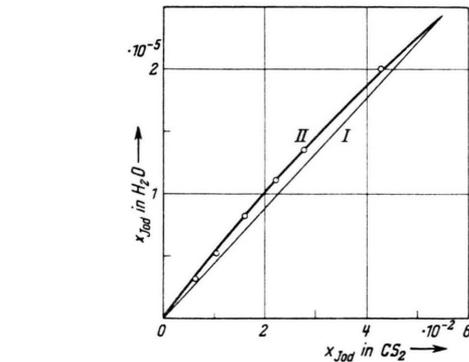


Abb. 1. Verteilungsgleichgewicht von Jod zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, I: 1. Näherung; II: 2. Näherung.  $\circ$  Meßpunkte.

Die ideale Löslichkeit von Jod,  $x^i = 0,258$ , und die reale Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff,  $x = 0,0546$ , wurden aus Hildebrand und Scott<sup>1</sup> (S. 274) entnommen; die Löslichkeit des Jods in Wasser,  $x = 2,418 \cdot 10^{-2}$ , wurde aus Löslichkeitsangaben bei Pascal<sup>4</sup> ermittelt. In Abb. 1 sind erste und zweite Näherung sowie die Meßpunkte eingetragen.

<sup>4</sup> P. Pascal, Traité de chimie minérale I, Masson et Cie, Paris 1931, S. 662.

## Der Zusammenhang von Elektronenemission und Lumineszenzerscheinungen angeregter Kristalle \*

Von J. LEPPER

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

(Z. Naturforsch. **10a**, 47—52 [1955]; eingegangen am 3. Dezember 1954)

Die Beziehungen zwischen Lumineszenz und Elektronenemission angeregter Kristalle werden untersucht, um auf den Mechanismus der Elektronenemission schließen zu können.

Die Versuche zeigen, daß die gleichen Haftstellen, die für die Lumineszenz verantwortlich sind, auch die Elektronenemission verursachen. Die Ergebnisse werden dahin gedeutet, daß ein Teil der Elektronen des angeregten Kristalls entweder unter Lumineszenz oder strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt, ein anderer Teil aber auf Grund der geringen Austrittsarbeit vieler Kristalle aus der Oberfläche austreten kann. Die Elektronenemission kann damit als Maß für die zeitliche Elektronendichte im Leitfähigkeitsband angesehen werden.

**K**ramer stellte fest, daß angeregte Kristalle Elektronen emittieren können. Nichtmetalle in kristalliner Form, wie Quarz, Flußspat oder Ka-

liumsulfat, zeigen nach Zertrümmerung eine abklingende Elektronenemission<sup>1</sup>. Den gleichen Effekt einer Elektronenemission weisen viele Kri-

\* Auszugsweise vorgetragen auf der gemeinsamen Tagung der Physikalischen Gesellschaften Hessen-Mittelrhein und Württemberg-Baden in Stuttgart am

30. 4. 1954, vergl. Phys. Verhandl. **5**, Heft 3, 63 [1954].  
<sup>1</sup> J. Kramer, Z. Phys. **128**, 538 [1950].



stalle nach Röntgenbestrahlung oder Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf<sup>2, 3</sup>. Das Abklingen der Elektronenemission kann durch Temperaturänderung, durch Bestrahlung mit Licht oder durch vorherige Behandlung der Kristallproben beeinflusst werden. Insbesondere werden beim Aufheizen der Kristalle verschiedene Maxima der Elektronenemission gemessen; durch Einstrahlung von Licht bestimmter Wellenlänge klingt die Emission von Elektronen schnell ab, ein Effekt, der bei der Lumineszenz als „Ausleuchten“ bekannt ist.

Die Elektronenemission zeigt somit Paralleltäten zu Erscheinungen, die bei der Lumineszenz beobachtet werden. Kramer weist darauf hin<sup>4</sup>, daß viele Prozesse, die eine Lumineszenz von Kristallen verursachen, ebenfalls auch zu einer Elektronenemission führen können. Er vergleicht daher die Emission von „kaltem“ Licht mit der Emission von Elektronen bei Temperaturen, bei denen noch keine Glühelktronen austreten sollten. Ein gleichzeitiges Auftreten von Lumineszenz und Elektronenemission wurde von Kramer nicht beobachtet.

Während der Vorgang der Lumineszenz weitgehend geklärt worden ist, konnte für die Elektronenemission angeregter Kristalle bisher noch keine Deutung gefunden werden. In der vorliegenden Arbeit werden die Beziehungen zwischen Lumineszenz und Elektronenemission näher erforscht, um daraus auf den Mechanismus der Elektronenemission schließen zu können. Zu diesem Zweck wird eine Apparatur verwendet, die es ermöglicht, gleichzeitig sowohl die Lumineszenz als auch die Elektronenemission zu messen.

### Die Apparatur

Zur Aufnahme von Glow-Kurven der Lumineszenz und Elektronenemission bei hohen Temperaturen wurde eine Apparatur benutzt, deren schematischen Aufbau Abb. 1 zeigt. Die Apparatur besteht aus einem Spitzenzähler mit elektronischer Zählvorrichtung zur Registrierung der emittierten Elektronen, einem Photosekundärelektronenverstärker mit Galvanometer zur gleichzeitigen Aufnahme der emittierten Quanten sowie einem zylindrischen Ofen. In den Ofen ist oben der Spitzenzähler, der eine Blendenöffnung über dem Kristall hat, eingeführt. Der Spitzenzähler arbeitet in Luft bei Atmosphärendruck. Die Impulse werden über einen Verstärker mit einem Zählwerk registriert. Ein Lautsprecher zeigt gleichzeitig ein Ansprechen des Spitzenzählers an. Der Ofen ist unten

durch ein Quarzfenster abgeschlossen. Die Entfernung Photosekundärelektronenverstärker — Kristall beträgt 160 mm, die Entfernung Spitzenzähler — Kristall 1 mm.

Messungen bei tiefen Temperaturen wurden mit einer zweiten Anordnung ausgeführt. Der Spitzenzähler befand sich in einer Glasumhüllung; unter der Blende des Zählers war der Kristall befestigt. Die Glasumhüllung wurde evakuiert und dann mit trockener Luft gefüllt. Dann wurde die Anordnung in flüssige Luft getaucht und der Kristall mit Röntgenstrahlen bestrahlt. Das Aufheizen des Kristalls von der Temperatur der flüssigen Luft auf Zimmertemperatur erfolgte mittels eines Rohrofens aus Glas mit leitender Oberfläche, der das Lumineszenzlicht des Kristalls nicht absorbierte.

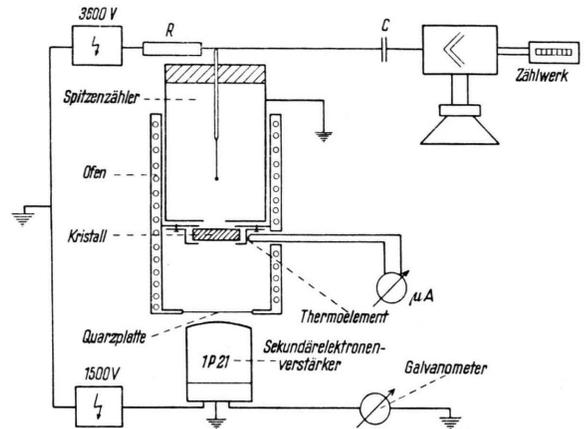


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur.

Für die Versuche wurden mit Ag aktivierte NaCl-Kristalle und Mn-aktiviertes  $\text{CaSO}_4$  verwendet, die außer Licht auch Elektronen emittieren. Letzteres zeigt eine sehr große Elektronenemission, so daß eine Zählrohrblende von 1,5 mm  $\varnothing$  genügte, um die Elektronenemissionskurve zu messen. Bei den NaCl-Kristallen wurde eine Blende von 5 mm  $\varnothing$  verwendet. Die Prozentangaben der Ag-aktivierten Alkalihalogenide beziehen sich auf den AgCl-Gehalt der Schmelze, aus der die Kristalle gezogen wurden. Die Calciumsulfatphosphore wurden durch Vermischung von Erdalkalisulfat mit  $\text{MnSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen. Die Schwefelsäure wurde abgedampft und die Proben dann bei  $850^\circ\text{C}$  15 min lang getempert. Die Reinheit der Proben entspricht derjenigen der handelsüblichen pro-analysesubstanzen. Die Alkalihalogenide lagen als Einkristalle vor, während die Erdalkalisulfate zu Tablettenform gepreßt wurden.

### Versuchsergebnisse

#### Die Natur der die Zählimpulse auslösenden Teilchen

Entscheidend für die Diskussion der nachfolgenden Messungen ist die Frage, ob tatsächlich Elektronen den Spitzenzähler zum Ansprechen bringen

<sup>2</sup> J. Kramer, Z. Phys. **129**, 34 [1951].

<sup>3</sup> J. Kramer, Z. Phys. **133**, 629 [1952].

<sup>4</sup> J. Kramer, Naturwiss. **41**, 160 [1954].

gen. Mit Silber aktiviertes Natriumchlorid emittiert zum Beispiel Licht der Wellenlänge 2500 Å. Es könnten also auch durch einen Photoeffekt Elektronen im Spitzenzähler ausgelöst werden, die die Zählpulse verursachen.

Schon Kramer stellte fest, daß der Spitzenzähler nicht anspricht, wenn der angeregte Kristall mit einem Zaponlack-Häutchen überzogen wird, und schloß daraus, daß eine UV-Strahlung nicht der Grund für den Zählereffekt sein kann. Die in den folgenden Versuchen gemessenen Parallelitäten zwischen Lumineszenz und Elektronenemission waren jedoch so auffällig, daß weitere Experimente gemacht wurden, um die Feststellung von Kramer zu bestätigen. Wurde zwischen Phosphor und Zähler eine Quarzplatte gelegt, so sprach der Spitzenzähler nicht an, während ohne Platte eine hohe Impulszahl registriert wurde. — Weiterhin wurde zwischen Zählrohr und Kristall ein elektrisches Feld angelegt. Der Zähler sprach nur bei einer Polung mit dem Zählrohr als Anode an. — Mn-aktiviertes  $\text{CaSO}_4$  verursachte nach Anregung eine hohe Impulszahl im Spitzenzähler, die Substanz emittierte aber keine UV-Strahlung, wie mit einem Photosekundärelektronenverstärker, der für Licht der Wellenlängen 2000—3500 Å empfindlich war, gemessen wurde.

Durch diese Versuche ist gezeigt, daß der Photoeffekt als Ursache für das Ansprechen des Spitzenzählers ausgeschlossen ist. Außerdem zeigen sie, daß negative Ladungsträger das Ansprechen des Spitzenzählers verursachen.

#### Abklingkurven von Lumineszenz und Elektronenemission

Die von Kramer untersuchten Substanzen zeigten nach ihrer Anregung ein hyperbolisches Abklingen der Elektronenemission. Der Abfall der Kurven war dabei von Substanz zu Substanz verschieden. Daran anknüpfend wurden die Abklingkurven von Lumineszenz und Elektronenemission gleichzeitig nebeneinander gemessen. Abb. 2 zeigt die Meßergebnisse an einem  $\text{CaSO}_4 + 1\%$  Mn-Phosphor nach Röntgenbestrahlung. Die Probe phosphoresziert intensiv grün. Die Abklingkurven der Emissionserscheinungen haben hyperbolischen Charakter von der Form  $I = I_0 t^{-a}$ . Aus der Parallelität der Geraden in doppelt-logarithmischem Koordinatenpapier ist zu ersehen, daß der Abklingexponent  $a$  in beiden Fällen der gleiche ist.

$\text{NaCl} + 1,5\%$  AgCl phosphoresziert nach Röntgenbestrahlung intensiv blau. Eine genaue Messung des Abklings der Phosphoreszenz über längere Zeit zeigt, daß die Lumineszenz nach einem hyperbolischen Gesetz von der Form  $I = I_0 (c + t)^{-n}$  abklingt ( $c, n$  sind konstant). Diese Formel kann in dem in Abb. 3 gemessenen Zeitintervall durch ein exponentielles Gesetz  $I = I_0 e^{-bt}$  angenähert werden. Die Messungen zeigen, daß auch bei diesen Kristallen die Elektronenemission und die Phosphoreszenz parallel gehen.

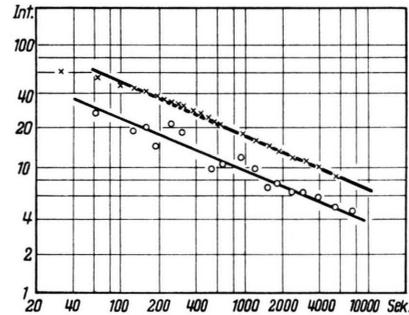


Abb. 2. Abklingkurven der Elektronenemission (O) und Phosphoreszenz (X) von  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Mn}$ .

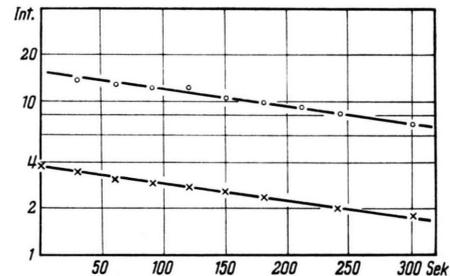


Abb. 3. Abklingkurven der Elektronenemission (O) und Phosphoreszenz (X) eines angeregten  $\text{NaCl} + 1,5\%$  AgCl-Kristalls (5 min nach Bestrahlungsende).

#### Glow-Kurven von Lumineszenz und Elektronenemission

Es ist bekannt, daß beim Aufheizen angeregter Kristalle in vielen Fällen Thermolumineszenz erfolgt. Bei Aufnahme der Glow-Kurve zeigen sich dabei oft mehrere Maxima der Lichtaussendung. Wie Kramer feststellte, weisen angeregte Kristalle beim Aufheizen den Glow-Kurven der Lumineszenz analoge Erscheinungen auf, da auch die Elektronenemission bei Erwärmen der Kristalle bei bestimmten Temperaturen Maxima besitzt. Da mit Ag aktiviertes NaCl und Mn-aktiviertes  $\text{CaSO}_4$  nach Röntgenbestrahlung beim Aufheizen sowohl

Elektronen als auch Licht emittieren, wurde durch gleichzeitige Messung von Thermolumineszenz und Elektronenemission Zahl und Lage der Maxima beider Emissionserscheinungen angeregter Kristalle verglichen. — Ein mit einer Dosis von 1500 r bestrahlter  $\text{NaCl} + 1,5\% \text{AgCl}$ -Kristall wurde mit konstantem Temperaturgradienten aufgeheizt. Abb. 4a zeigt die Glow-Kurven von Lumineszenz und Elektronenemission nach einmaliger Bestrahlung eines frischen Kristalls. Als Abszisse ist die Zeit aufgetragen, als Ordinate einerseits in willkürlichem Maßstab die Intensität des Lichtes und die Zählimpulse/sec, andererseits die Temperatur.

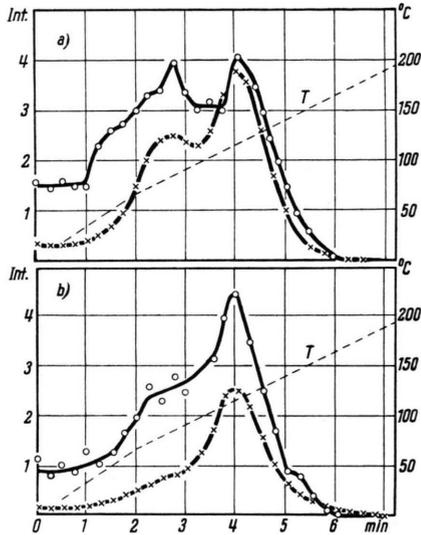


Abb. 4. Glow-Kurven der Elektronenemission (O) und Lumineszenz (X) eines angeregten  $\text{NaCl} + 1,5\% \text{AgCl}$ -Kristalls; a) nach einmaliger Bestrahlung; b) nach mehrmaliger Bestrahlung und Aufheizung.

(Da das Thermoelement keinen direkten Kontakt mit dem Kristall hatte, beziehen sich die Temperaturangaben nicht auf die wirkliche Temperatur des Kristalls.) Die Kurven zeigen vergleichend, daß sowohl die Thermolumineszenz als auch die Elektronenemission zwei Maxima aufweisen, die zur gleichen Zeit, also auch bei der gleichen Temperatur auftreten. Die Meßpunkte wurden in Abständen von 15 sec aufgenommen.

Nach mehrmaliger Bestrahlung und Ausheizung des gleichen Kristalls treten Veränderungen in dem Kristall auf, was aus Abb. 4b zu ersehen ist. Das erste Maximum ist jetzt fast vollkommen verschwunden. Die Veränderung der Glow-Kurven tritt bei beiden Emissionserscheinungen auf. Die

relative Höhe der Maxima der Elektronenemission läßt sich nicht vergleichen, da das geringe Auflösungsvermögen der Zählapparatur bei hohen Stoßzahlen ( $> 50 \text{ Imp./sec}$ ) beträchtliche Fehler zur Folge hat.

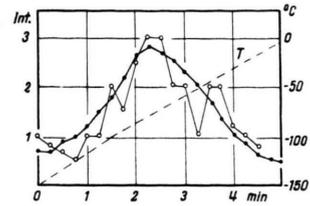


Abb. 5. Text wie bei Abb. 4 bei tiefen Temperaturen.

Abb. 5 zeigt die Glow-Kurven eines  $\text{NaCl} + 1,5\% \text{AgCl}$ -Kristalls der von  $-150^\circ \text{C}$  bis  $0^\circ \text{C}$  aufgeheizt wurde. Wegen der geringen Elektronenemission ist der statistische Fehler der Messung beträchtlich. Qualitativ ist aber auch hier eine Übereinstimmung zu erkennen. — Die gleichen Parallelitäten zwischen Elektronenemission und Lumineszenz weisen auch  $\text{NaCl}$  Kristalle anderer Silberkonzentrationen auf.

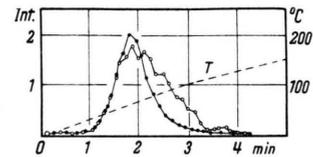


Abb. 6. Glow-Kurven der Elektronenemission (O) und Lumineszenz (X) von  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Mn}$  (bei  $850^\circ \text{C}$  getempert).

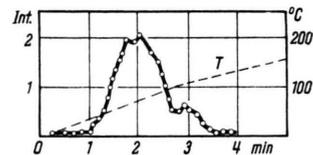


Abb. 7. Glow-Kurve der Elektronenemission von reinem  $\text{CaSO}_4$  (bei  $850^\circ \text{C}$  getempert).

Weiterhin wurden die Glow-Kurven von  $\text{CaSO}_4 + 1\% \text{MnSO}_4$ -Proben nach Röntgenstrahlenanregung aufgenommen (Abb. 6). Auch hier liegen die Maxima von Elektronenemission und Lumineszenz an der gleichen Stelle. — Reines  $\text{CaSO}_4$  luminesziert nicht, hingegen wird eine Elektronenemission beobachtet. Abb. 7 zeigt die Aufnahme einer Glow-Kurve von angeregtem reinem  $\text{CaSO}_4$ . Auffallend ist hier, daß sich die Glow-Kurven der Elektronenemission im Vergleich zur Abb. 6 weder in der Intensität, noch in der Lage des Maximums geändert

haben. Die Elektronenemission ist also — wenigstens in diesem Falle — weitgehend unabhängig von der Anwesenheit der Lumineszenzzentren.

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Die vorliegenden Versuchsergebnisse erlauben eine weitergehende Aussage über die Beziehungen von Elektronenemission und Lumineszenz angeregter Kristalle, als sie Kramer in seinen Arbeiten andeutete. Die Messungen weisen auf einen engen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen hin. Sie zeigen:

1. Bei den untersuchten Substanzen folgen die Abklingkurven jeweils dem gleichen hyperbolischen Abklinggesetz mit gleichem Abklingexponenten.
2. Glow-Kurven haben bei gleichzeitiger Elektronenemission und Lumineszenz die gleichen Maxima.
3. Lage und Intensität der Glow-Maxima der Elektronenemission bei reinem  $\text{CaSO}_4$  werden durch Einbau von Aktivatortermen in die Substanz nicht beeinflusst.

Die untersuchten Phosphore sind im unangeregten Zustand Isolatoren. Ihre Phosphoreszenz ist so zu verstehen, daß Elektronen des angeregten Kristalls aus den Haftstellen thermisch in das Leitfähigkeitsband gehoben werden und von dort unter Lichtaussendung in die Lumineszenzzentren fallen. Verschieden tief liegende Terme führen zu verschiedenen Maxima einer Glow-Kurve der Thermolumineszenz. Bei Anregung von Substanzen ohne Aktivatorterme werden ebenfalls Elektronen aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband gehoben und fallen von dort in die Haftstellen. In diesem Falle können die Elektronen nur durch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand zurückkehren.

Auf Grund dieser Vorstellungen über die Vorgänge bei der Lumineszenz lassen sich nun Rückschlüsse auf den Mechanismus der Elektronenemission ziehen. Die gleichen Maxima der Glowkurven zeigen, daß für Elektronenemission und Lumineszenz die gleichen Haftstellen verantwortlich sind. Das bedeutet, daß bei Entleerung der Haftstellen, also beim Anheben der Elektronen in das Leitfähigkeitsband, ein Teil der Elektronen unter Lumineszenz in den Grundzustand zurückkehrt, ein kleiner Teil von ihnen aber aus dem Kristall über das Oberflächenband austritt.

Wir wollen uns im folgenden ein Bild davon machen, welche Energie es den einzelnen Elektronen ermöglicht, die Potentialschwelle an der Kristalloberfläche zu überwinden. Daß das Lumineszenzlicht des Kristalls durch Photoeffekt an der Oberfläche eine Elektronenemission hervorruft, ist ausgeschlossen, da auch bei nicht lumineszierenden Kristallen eine Elektronenemission beobachtet wird. Ebenso ist es unwahrscheinlich, daß strahlungslose Übergänge von Elektronen infolge örtlicher Abgabe von Wärmeenergie den Emissionseffekt bewirken, da die Intensität der Elektronenemission mit und ohne Lumineszenz die gleiche ist.

Nun ist die Austrittsarbeit vieler Kristalle sehr klein. So beträgt sie bei  $\text{NaCl}$  0,53 eV. Wenn man nun berücksichtigt, daß Gitterstörungen an der Oberfläche und Gasbeladungen die Austrittsarbeit weiter herabsetzen können, so ist es gut möglich, daß an einzelnen Stellen der Oberfläche die Austrittsarbeit so klein ist, daß die thermische Energie bei Zimmertemperatur schon ausreicht, um Elektronen aus der Oberfläche freizumachen. Nach Bardeen<sup>5</sup> befinden sich die Elektronen in den Oberflächenbändern in Energiezuständen, die im Kristall in der verbotenen Zone liegen würden. Die Elektronen sind in den Oberflächenbändern gebunden, können also nicht mehr in den Kristall zurückdiffundieren. Nimmt man an, daß Elektronen an der Oberfläche das Austrittspotential überwinden können, so werden Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband an die Oberfläche diffundieren. Maßgebend für die Elektronenemission ist also das Kristallinnere mit den gleichen Haftstellen, die auch für die Lumineszenz verantwortlich sind. Es ergibt sich daher kein Widerspruch zu der Tatsache, daß die Elektronenemission ein Oberflächeneffekt, die Lumineszenz aber ein Volumeneffekt ist. Drei Möglichkeiten müssen unterschieden werden:

- a) Zeitliche Parallelität von Lumineszenz und Elektronenemission,
- b) Elektronenemission ohne Lumineszenz,
- c) Lumineszenz ohne Elektronenemission.

Der Mechanismus dieser drei Alternativen ist folgender:

a) Elektronen aus den Haftstellen werden thermisch in das Leitfähigkeitsband gehoben und fallen unter Lumineszenz in die Aktivatorterme. Ein um Größenordnungen kleinerer Bruchteil in der

<sup>5</sup> J. Bardeen, Phys. Rev. **71**, 717 [1947].

Nähe der Oberfläche diffundiert in das Oberflächenband, wo die Elektronen erneut thermische Energie aufnehmen und damit das Austrittspotential der Substanz überwinden können.

b) Fehlen Aktivatorterme in einem Kristall, so kommen nur strahlungslose Übergänge vor, jedoch können Elektronen aus den Haftstellen in das Leitfähigkeitsband gehoben werden. Eine Elektronenemission kann daher auch ohne Lumineszenz stattfinden.

c) Lumineszenz ohne Elektronenemission ist in zwei Fällen möglich: Einmal, wenn die Austrittsarbeit zu hoch ist, so daß thermisch keine Elektronen emittiert werden können, zum anderen, wenn

die Lumineszenz ohne Auftreten von Elektronen im Leitfähigkeitsband erfolgt.

Durch die Messung der Elektronenemission angeregter Kristalle ist ein weiteres Hilfsmittel gegeben, um Aufschluß über die Energiezustände angeregter Kristalle zu erhalten. Die Methode ist in den Fällen, in denen keine Lumineszenz auftritt, von Bedeutung.

Herrn Professor Dr. W. Hanle danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge und sein förderndes Interesse, Herrn Dr. H. Hinrichs für wertvolle Diskussionen. Besonders sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Firmen E. Leitz und A. Pfeiffer, Wetzlar, für die Bereitstellung von Mitteln gedankt.

## Ein Zusammenhang zwischen dem Überlappungsintegral und einigen empirischen Werten der beteiligten Atome

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 10a, 52—54 [1955]; eingegangen am 22. Dezember 1954)

Im Gleichgewichtsfall wird eine Beziehung zwischen dem Überlappungsintegral der Atome a und b, den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der beteiligten Atome sowie den Bindungsenergien a—a und b—b angegeben. Soweit ein Vergleich mit den vorliegenden Tabellenwerten möglich ist, wird dieser Zusammenhang auf wenige Prozent genau bestätigt. Die vorliegende Beziehung kann durch eine halbempirische Betrachtung verständlich gemacht werden.

**O**bwohl das Ziel aller Untersuchungen immer die möglichst strenge Lösung der vorliegenden quantenchemischen Probleme sein wird, haben die halbempirischen Verfahren doch oft wesentliche Einblicke gewährt und ergänzen dadurch in gewisser Weise die strengen Rechnungen. Sie bieten auch heute oft die einzige Möglichkeit, über zu erwartende Moleküleigenschaften numerische Aussagen zu machen.

Es ist zuweilen erstaunlich, wie gut halbempirische Zusammenhänge, die entweder an einigen Meßergebnissen justiert oder durch eine plausible Betrachtung erhalten wurden, mit weiteren Ergebnissen übereinstimmen<sup>1</sup>. Sie berechtigen zu der Hoffnung, daß auch von der Theorie her vielleicht ein weit umfassenderes und genaueres Berechnungsverfahren der chemischen Bindung herausgearbeitet werden könnte, das keineswegs so kom-

pliziert sein dürfte, wie dies nach den bisherigen Ansätzen zu vermuten ist.

Ein neuer Zusammenhang zwischen dem Überlappungsintegral

$$S = \int \varphi_a \varphi_b d\tau \quad (1)$$

und den Ionisierungsenergien  $I$  und Elektronenaffinitäten  $E$  der Atome a und b ( $I_a$ ,  $I_b$ ,  $E_a$ ,  $E_b$ ) sowie den Bindungsenergien zwischen gleichen Atomen  $\epsilon_{aa}$  und  $\epsilon_{bb}$  wird im Gleichgewichtsfall durch die Beziehung

$$S \cong \frac{4 \sqrt{\epsilon_{aa} \epsilon_{bb}}}{I_a + E_a + I_b + E_b} \quad (2)$$

gegeben, wobei in (1)  $\varphi_a$  bzw.  $\varphi_b$  die Atomfunktionen der Valenzelektronen der Atome a bzw. b bedeuten.

Wir haben hier wieder einen Zusammenhang vorliegen, wie er oft in verschiedenen Verfahren angenommen wird, indem versucht wird, Eigenschaften eines Moleküls auf die der beteiligten Atome zurückzuführen.

<sup>1</sup> Vgl. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca NY 1939.