

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 3 (1930)
Heft: III-IV

Artikel: Zur Mosaikstruktur der Kristalle
Autor: Zwicky, F.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-109805>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur Mosaikstruktur der Kristalle

von F. Zwicky.

(13. V. 30.)

Eine Zusammenfassung der Resultate ist am Schluss der Arbeit zu finden.

§ 1. Einleitung und Problemstellung.

In dieser, sowie in einer zweiten Arbeit, gedenke ich in groben Umrissen eine Theorie darzustellen, die mir geeignet scheint, in ein bis anhin dunkles Gebiet der Physik der Festkörper etwas mehr Licht zu bringen. Ich werde mich dabei vorläufig auf die Diskussion gewisser Eigenschaften von Kristallen beschränken, deren Verständnis mir für die Anbahnung weiterer Fortschritte besonders wichtig erscheint. Um jedoch zu zeigen, dass die vorgetragenen Ideen von beträchtlicher Allgemeinheit sind, habe ich am Schlusse dieser Arbeit versucht, sie in dem *Prinzip der schwachen Asymmetrie komplexer molekularer Systeme* auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Es wird dort auch kurz angedeutet, inwiefern dieses Prinzip für die Theorie von stationären Zuständen in Flüssigkeiten, sowie für gewisse Phasen des Molekülbaus von Bedeutung sein kann.

Diese erste Mitteilung befasst sich im wesentlichen mit der *Theorie* der Mosaikstruktur, während eine zweite Arbeit dem Vergleich mit der Erfahrung, sowie der Beschreibung einiger im hiesigen Institut ausgeführten Experimente gewidmet sein soll.

Wenn wir im folgenden von festen Körpern sprechen, so verstehen wir darunter entweder Einkristalle oder polykristalline Aggregate. Unterkühlte Flüssigkeiten, Gläser usw. seien vorläufig ausgeschlossen.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass es eine ganze Reihe von Eigenschaften der festen Materie gibt, die von der inneren Struktur des jeweils vorliegenden Probestücks in weitgehendem Masse unabhängig sind. Solche Eigenschaften werden als *strukturunabhängig*¹⁾ bezeichnet. Sie haben für Polykristalle ungefähr dieselben Werte wie für Einkristalle. Dabei muss natürlich bei diesem Übergang über eine eventuell vorhandene Richtungsasymmetrie in den Einkristallen gemittelt werden.

¹⁾ Für die Einteilung in strukturabhängige und strukturunabhängige Eigenschaften siehe insbesondere A. SMEKAL, Zeitschr. f. Phys. Bd. 55, S. 289, 1929. Wir benutzen zur leichteren Schreibweise die sofort verständlichen Abkürzungen „Str. A. E.“ und „Str. U. E.“.

Str. U. E. sind z. B. die Dichte, die spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient, der totale chemische Energieinhalt, die Kompressibilität, die Gitterstruktur, wie sie sich aus der Röntgenanalyse ergibt usw.

Demgegenüber gibt es aber eine ganze Reihe von Eigenschaften, wie die mechanische und die elektrische Festigkeit, die Elastizitätsgrenze, die Ionenleitfähigkeit von Kristallen, oft auch die Grenzwellenlänge beim Photoeffekt und andere, die man als *strukturabhängig* zu bezeichnen hat. Diese Eigenschaften können in der Tat durch Kaltverformung, durch Tempern oder durch Zusatz geringer Mengen von Verunreinigungen sehr stark beeinflusst werden. Es ist bekannt, dass von dieser Beeinflussbarkeit bei technischen Anwendungen ausgiebig Gebrauch gemacht wird.

Es ist natürlich nicht möglich, zwischen Str. A. E. und Str. U. E. eine scharfe Grenze zu ziehen. Einmal existiert im genauen Sinne des Wortes vielleicht keine einzige vollkommen Str. U. E. bei Festkörpern; und zweitens gibt es Eigenschaften, die bei tiefer Temperatur strukturabhängig, bei hohen Temperaturen dagegen strukturunabhängig sind. Trotzdem werden wir die obige Unterscheidung in die beiden Klassen durchweg benutzen. Dabei soll aber im Auge behalten werden, dass Str. U. E. fester Körper sich bei Bearbeitung derselben immerhin um einige Prozente ändern können. Bei Str. A. E. werden im Gegensatz dazu die sie charakterisierenden Werte durch die oben angeführten Prozesse oft um Größenordnungen beeinflusst.

Die Hauptaufgabe der theoretischen Forschung besteht nun gegenwärtig darin, die Koexistenz von Str. A. E. und Str. U. E. von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu verstehen, eine Aufgabe, die bereits von A. SMEKAL¹⁾ in ausgezeichnete Weise formuliert worden ist.

Zwar ist es LAUE, BRAGG, MADELUNG, KOSSEL, BORN und anderen gelungen, eine Theorie aufzustellen, welche die Str. U. E. im wesentlichen als Äusserungen der Gitterstruktur der Kristalle auffasst, und Methoden zu entwickeln, die es im Prinzip gestatten, dieselben quantitativ zu berechnen.

Es ist vielleicht angebracht, hier einige Grundzüge der Kristallgittertheorie kurz zu erwähnen, von denen im folgenden fortwährend Gebrauch gemacht werden wird.

Die elementaren Bausteine eines Kristallgitters sind entweder

¹⁾ Für die Einteilung in strukturabhängige und strukturunabhängige Eigenschaften siehe insbesondere A. SMEKAL, Zeitschr. f. Phys. Bd. 55, S. 289, 1929. Wir benutzen zur leichteren Schreibweise die sofort verständlichen Abkürzungen „Str. A. E.“ und „Str. U. E.“.

Ionen oder neutrale Atome. Im ersten Falle sprechen wir von einem *Ionengitter* (heteropolare Kristalle), im zweiten Falle von einem *Atomgitter* (homöopolare Kristalle). Ein charakteristischer Unterschied der beiden Typen besteht z. B. darin, dass die Ionengitter Eigenfrequenzen im Ultraroten besitzen, welche auf äussere elektrische Felder ansprechen, während ein solcher Effekt bei den homöopolaren Kristallen nicht auftritt. Doch sind auch hier wieder Übergänge zwischen den beiden Typen möglich.

Wohl die wichtigste Frage in der Physik der Kristalle ist die nach der Natur der Kohäsionskräfte. Diese Frage fand im Falle *heteropolarer Substanzen* eine befriedigende Antwort in der Annahme, dass die Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen es sind, welche das Gitter zusammenhalten. Um die Stabilität dieser Gitter zu sichern, hatte man allerdings zusätzliche abstossende Kräfte einzuführen, deren Natur anfänglich unbekannt war. Für uns ist wesentlich nur, dass es mit einem primitiven Ansatz vom Typus (1) für die gegenseitige potentielle Energie u_{ik}

$$U_{ik} = \frac{e_i e_k}{r_{ik}} + \frac{A}{r_{ik}^p} \quad (1)$$

zweier Ionen i und k gelingt, die wesentlichen Str.U.E. von Ionenkristallen befriedigend darzustellen¹⁾. Die unbekannten Parameter A und p kann man nach LENNARD-JONES²⁾ auf indirektem Wege aus Messungen an Edelgasen, z. B. aus deren Viskosität ableiten und auf diese Weise Absolutwerte für die Gitterkonstanten, die Sublimationswärme, die Reststrahlfrequenz usw. von Alkali-Halogeniden in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen. Nach der Wellenmechanik haben wir die abstossenden Kräfte als verursacht durch die Übereinanderlagerung der Elektronenatmosphären der beiden Ionen aufzufassen. Die Energie u_{ik} kann dabei nicht mehr durch zwei einfache Terme wie in (1) dargestellt werden. Da man aber in dieser Richtung noch nicht sehr weit vorgeschritten ist, werden wir im folgenden immer den Ausdruck (1) benutzen. Es wird sich im Laufe der Diskussion auch herausstellen, dass die Allgemeinheit der Resultate in keiner Weise durch die Wahl dieses speziellen Kraftansatzes beeinträchtigt wird.

Unsere Kenntnisse des physikalischen Aufbaus der *homöopolaren Kristalle* sind dagegen noch äusserst spärlich. Zwar hat

¹⁾ M. BORN, Die Theorie des festen Zustandes, Enzyklopädie d. Math. Wissenschaften Bd. V 3, Heft 4.

²⁾ J. E. LENNARD-JONES und P. A. TAYLOR, Proc. of the Royal Soc. Bd. 109, S. 476, 1925, und J. E. LENNARD-JONES, ebenda Bd. 109, S. 584, 1925.

die Quantenmechanik uns durch Einführung der Elektronenaustausche einen Elementareffekt an die Hand gegeben, auf Grund dessen es gelingt, die Kohäsionskräfte zwischen neutralen Atomen quantitativ zu erfassen. Doch steckt diese Theorie noch zu sehr in den Kinderschuhen, indem noch in keinem einzigen Falle die Str. U. E. eines homöopolaren Kristalls theoretisch bestimmt worden sind. Wir werden uns deshalb im folgenden im wesentlichen mit heteropolaren Gittern befassen. Es wird immerhin möglich sein, auf Grund unserer qualitativen Kenntnisse der Kohäsionskräfte auch bei unpolaren Bindungen zu einigen interessanten Resultaten zu gelangen.

Aus dem obigen folgt, dass wir zwar nur in sehr speziellen Fällen in der Lage sind, Str. U. E. der festen Körper quantitativ zu erfassen; wir sehen aber auch, dass aus diesem Lager der Theorie wohl keine grundlegenden Schwierigkeiten erwachsen werden.

Ganz anders steht es dagegen mit den Str. A. E., indem diese in der Tat vollkommen aus dem Rahmen der bisherigen Statik und Dynamik der Kristallgitter zu fallen scheinen. Einige Beispiele mögen diese Behauptung etwas näher erläutern.

Betrachten wir z. B. das Phänomen der *Plastizität* von Einkristallen, so können wir uns etwa folgendermassen überlegen. Verstehen wir unter einem *idealen Atomgitter* ein solches, das geometrisch durch eine der mathematisch möglichen kristallographischen Gruppen vollkommen charakterisiert wird, so kann ein solches Gitter nur dann plastisch sein, falls es mechanisch eine indifferente Gleichgewichtslage darstellt. Oder es ist zum mindesten zu fordern, dass das Gitter durch äussere Eingriffe in eine Reihe dynamisch stabiler Gitter umgewandelt werden kann. Nun mag es allerdings vorkommen, dass ausgehend von einem bestimmten Baustein verschiedene stabile Kristalle gebildet werden können, wie z. B. Graphit und Diamant beim Kohlenstoffatom. (Allotrope Modifikationen.) Da aber nach Ausweis der Röntgenanalyse beinahe oder vollkommen kontinuierliche Reihen von Gittern bei gegebenen Bausteinen im allgemeinen nicht existieren, so müssen wir schliessen, dass ein idealer Einkristall nach der Entfernung von etwaigen äusseren Belastungen entweder in den Ausgangszustand zurückkehrt (elastischer Vorgang), oder dass ein Bruch vorliegt. Es bleibt also nur noch etwa die Möglichkeit, die plastische Verformung als eine Verwandlung des Einkristalls in ein Aggregat von Mikrokristallen aufzufassen. Dass diese Auffassung auch nicht das Richtige trifft, kann leicht an Hand einer direkten Berechnung der bei dem beschriebenen

Vorgang zu überwindenden Bruch- und Gleitfestigkeit gezeigt werden. Für Steinsalz z. B. ergibt die Theorie¹⁾ für diese beiden Grössen Werte in der Ordnung von ca. 20,000 kg/cm², während eine plastische Verformung schon bei 10 kg/cm² auftritt. Dass diese Diskrepanz ganz allgemeiner Natur ist, kann sehr leicht gezeigt werden, wenn man sich überlegt, dass die molekulare Reissfestigkeit R_M immer etwa von der Grössenordnung von ein Zehntel des Elastizitätsmoduls E sein müsste.

$$R_M = \lambda E \quad \text{mit} \quad \lambda \sim 0,1. \quad (2)$$

Das folgt daraus dass die Anziehungskräfte zwischen Atomen im allgemeinen bei einer Vergrösserung des Gleichgewichtsabstandes um ca. 10% ihr Maximum erreichen. Für Substanzen mit bekannter Oberflächenspannung σ kann man λ auch rein phänomenologisch abschätzen, indem man schreibt

$$2 \sigma \sim \lambda d R_M, \quad (3)$$

wobei d = Gitterkonstante. Oder nach Kombination von (2) und (3)

$$\lambda^2 \cong \frac{2 \sigma}{E d}. \quad (4)$$

Für Steinsalz ist z. B. $E = 3,7 \times 10^{11}$ dyn/cm², $\sigma \sim 100$ erg/cm², $d = 5,628$ Å, woraus folgt

$$\lambda \sim 0,1.$$

Die Reissfestigkeit wird damit

$$R_M \sim 3,7 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2 \sim 37,000 \text{ kg/cm}^2.$$

Die genaue Berechnung auf Grund der Bornschen Theorie liefert für λ und R_M Werte derselben Grössenordnung.

Eine qualitative Abschätzung der für eine Reihe von Metallen zu erwartenden molekularen Reissfestigkeiten ist auch auf anderem Wege von S. DUSHMAN²⁾ gegeben worden. Sie sind immer ca. 100 mal grösser als die beobachteten technischen Festigkeiten.

Im Anschluss an die obige Feststellung, dass die berechnete „molekulare“ Festigkeit die beobachtete technische Festigkeit um Faktoren hundert bis tausend übertrifft, erwähnen wir, dass die Theorie für die elektrische Durchschlagsspannung von heteropolaren Kristallen ebenfalls viel zu hohe Werte ergibt³⁾. Auch die gewöhnliche Ionenleitung in Kristallen scheint unter keinen Umständen verständlich.

¹⁾ F. ZWICKY, Physik. Zeitschr. Bd. 24, S. 131, 1923.

²⁾ S. DUSHMAN, Proc. of the American Soc. for Testing Materials, Vol. 29, Part II, 1929.

³⁾ W. ROGOWSKI, Archiv f. Elektrotechnik Bd. 18, S. 123, 1927.

Eine weitere grosse Schwierigkeit für die Theorie ist verknüpft mit der Tatsache, dass geringe Verunreinigungen oder Zumischungen den physikalischen Charakter eines Kristalls in vieler Beziehung radikal ändern. S. DUSHMAN erwähnt z. B. den ausgesprochenen Einfluss eines Zusatzes von nur 0,07% Stickstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Eisen und von Eisenlegierungen. Der Beispiele gibt es natürlich die Menge. Äusserst wichtige Anhaltspunkte für die Theorie dürften sich aus dem Einfluss von Verunreinigungen auf die Supraleitfähigkeit ergeben, die damit zur Str. A. E. gestempelt würde.

In engem Zusammenhang mit der Kaltverformung stehen die durch Tempern zu erzielenden Veränderungen. Wenn man z. B. einen Steinsalz um einige hundert Grade erhitzt und dann wieder zur Ausgangstemperatur abkühlt, so werden im allgemeinen seine Str. A. E. durch diesen Prozess wesentlich verändert. Ebenso zeigt ein aus der Schmelze gezüchteter und auf Zimmertemperatur abgekühlter Kristall nicht dasselbe Verhalten wie ein aus der Lösung auskristallisiertes Exemplar bei derselben Temperatur. Dies ist von A. SMEKAL und seinen Mitarbeitern¹⁾ besonders schön an Hand der Ionenleitfähigkeit von NaCl gezeigt worden. Nach dem schon ausgeführten ist es klar, dass für solche Hysteresiseffekte in der Theorie der idealen Kristallgitter kein Platz zu finden ist.

Zusammenfassend können wir sagen, dass die bisherige Gittertheorie für die Erscheinungen der Plastizität und der Hysterese in Einkristallen nicht nur keine Erklärung abzugeben imstande ist, sondern ihnen direkt widerspricht. Das vollständige Versagen dieser Theorie ist weiter demonstriert durch die Tatsache, dass die Werte, die sich aus ihr für die mechanische und die elektrische Festigkeit, sowie für die Ionenleitfähigkeit ableiten lassen, um zwei bis drei Grössenordnungen zu hoch ausfallen.

Von einer rationellen Theorie der Festkörper ist in erster Linie zu verlangen, dass sie alle im obigen erwähnten Phänomene auf eine einheitliche Basis bringt. Im folgenden Abschnitt seien deshalb einige der nächstliegenden Möglichkeiten für die Lösung der aufgeworfenen Probleme diskutiert.

§ 2. Wege zur Lösung.

Wir besprechen in diesem Abschnitt in Kürze drei sich anbietende Wege zur Lösung, von denen indessen die ersten beiden aus anzugebenden Gründen nicht zum Ziele führen, während der

¹⁾ A. SMEKAL, Zeitschr. f. Physik, Bd. 55, S. 289, 1929.

dritte im Prinzip allen bisherigen Anforderungen Genüge zu leisten imstande ist.

Arbeitshypothese A.

Der einfachste Versuch, die Str. A. E. zu klassifizieren, besteht wohl darin, sie auf zufällige Kristallfehler zurückzuführen. Es genügt aber, zwei äusserst schwer wiegende Gründe ins Feld zu führen, um diese Möglichkeit auszuschalten. Würde nämlich die gemachte Annahme zutreffen, so müsste man erwarten, dass das Verhalten der Realkristalle dem der Idealkristalle um so ähnlicher wird, je mehr die zufälligen Störungen während ihres Wachstums vermieden werden. In Wirklichkeit ist das gerade Gegenteil der Fall. Es ist z. B. allgemein bekannt, dass das Gleiten in Realkristallen um so leichter vor sich geht, je weniger Fehlstellen sie aufweisen, während die Theorie für ein ideales Gitter eine ca. tausend mal grössere Gleitfestigkeit voraussagt. Die Zufälligkeiten des Wachstums üben also auf die Str. A. E. einen Einfluss aus, der dem von der Hypothese A) postulierten gerade entgegengesetzt ist. Ein zweiter Grund für das Versagen dieser Hypothese besteht darin, dass mit der Annahme der zufälligen Bedingtheit der Str. A. E. diese nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen verteilt sein müssten, während sie in Wirklichkeit innerhalb enger Grenzen reproduzierbar sind. Wenn z. B. Risse zufälliger Natur¹⁾ die Reissfestigkeit R des Steinsalzes von $R_{\text{molekular}} = 20\,000 \text{ kg/cm}^2$ auf $R_{\text{techn}} = 50 \text{ kg/cm}^2$ heruntersetzen, so müsste man für die „technischen“ Werte von unter gleichen Umständen gewachsenen Kristall-exemplaren sehr grosse Abweichungen von dem mittleren R_t erwarten, die aber tatsächlich nicht auftreten.

Diese Überlegungen führen uns zu der Schlussfolgerung, entweder, dass den Fehlstellen in Kristallen eine primäre Bedeutung ganz abzusprechen sei (siehe Arbeitshypothese C), oder, zu der Annahme, dass diese Fehlstellen atomistisch bedingt und von prädeterminierten Ausmassen sind (Hypothese B).

Arbeitshypothese B.

Es war der letztere der beiden soeben formulierten Vorschläge, welchen ich vor etwa einem Jahre zu entwickeln suchte. Es gelang mir damals, auf Grund rein energetischer Betrachtungen zu zeigen, dass in heteropolaren Kristallen mikroskopische Risse notwendigerweise existieren müssen und ihre Dimensionen zu

¹⁾ A. A. GRIFFITH, Phil. Trans. Bd. 221, S. 163, 1921.

berechnen¹⁾. Die von mir qualitativ abgeleiteten Resultate wurden von H. M. EVJEN durch genauere Rechnungen bestätigt²⁾. Wie ich in der erwähnten Arbeit zeigen konnte, schien dieser Versuch sehr aussichtsreich, indem eine grosse Anzahl strukturabhängiger Erscheinungen damit ihre Aufklärung fanden. Doch überzeugte ich mich bald, dass auch auf diesem Wege keine vollständige Lösung des gestellten Problems erreicht werden konnte. Es stellte sich heraus, dass die schon am Schlusse von A) aufgestellte Alternative, dass nämlich den Fehlstellen eine primäre Bedeutung abzusprechen sei, zum Ausgangspunkt aller weiteren Betrachtungen gemacht werden musste. Es ist dies leicht an Hand von einigen konkreten Beispielen einzusehen.

Man ist z. B. imstande, auf Grund der Arbeitshypothese B) die bekannte Diskrepanz zwischen der technischen und der molekularen Reissfestigkeit aufzuklären. Doch ist es ganz ausgeschlossen, auf gleiche Weise mit Hilfe von Haarrissen die analoge Diskrepanz bei der Gleitfestigkeit zu beseitigen. Dazu würde man in der Tat den von Rissen überdeckten Teil eines gegebenen Querschnitts zu ca. 99% desselben anzunehmen haben, was zu vollkommen haltlosen Schlussfolgerungen über das Verhältnis von direkt beobachteter makroskopischer und indirekt mit Hilfe von Röntgenstrahlen bestimmten mikroskopischen Dichte führt. Die in meiner Arbeit vorgeschlagene Theorie ermöglicht ausserdem kein derart ausgedehntes System von über das ganze Innere des Kristalls auftretenden Haarrissen, indem auf diese Weise wohl kein Energiezustand erreicht werden könnte, der denjenigen eines Idealkristalls unterschreitet. Eine weitere Schwierigkeit taucht auf, falls man die von mir für heteropolare Kristalle angegebenen Überlegungen auf homöopolare Gitter auszudehnen sucht. In den letzteren dürfte infolge der intimeren Bindung zwischen den einzelnen Gitterebenen die Bildung von Rissen viel weniger wahrscheinlich sein. Wir sehen also, dass die Existenz von mikroskopischen Rissen zwar in gewissen Fällen atomistisch begründet werden kann, dass man aber mit der Annahme, dass sie allein für die Str. A.-Phänomene verantwortlich sind, nicht auskommt. Wir gehen deshalb zu der uns noch verbleibenden dritten Möglichkeit über.

Arbeitshypothese C.

Die Untersuchungen, zu denen die Hypothese B) führte, zeigten zum erstenmal, dass ideale Gitter thermodynamisch nicht

¹⁾ F. ZWICKY, Proc. of the Nat. Acad. Bd. 15, S. 253, 1929.

²⁾ H. M. EVJEN, Dissertation, California Institute of Technology, 1929. Die wesentlichen Resultate sind zu finden in Phys. Review, Bd. 34, S. 1385, 1929.

stabil sind, indem Energiezustände, z. B. heteropolare Kristalle mit Oberflächenrissen, gefunden werden können, die tiefer liegen als diejenigen von Idealkristallen. Diese Tatsache lässt uns sofort vermuten, dass eine nähere Betrachtung von kleinen, aber endlichen Abweichungen von den idealen Gittern zum gewünschten Ziele führen dürfte. Dies ist in der Tat der Fall. Wir werden im § 4 beweisen, dass ein Kristall im energetisch tiefsten Zustand durch ein ideales Gitter nicht genügend charakterisiert ist. *Dem primären Gitter, wie es sich aus der Röntgenanalyse ergibt, ist eine Sekundärstruktur (Mosaikstruktur) überlagert, die im allgemeinen als eine geringe periodische Variation der Dichte zu deuten ist.* Es gelingt, alle Str. U. E. dem primären Gitter zuzuordnen, während die Str. A. E. wesentlich durch das Sekundärgitter bestimmt sind. Zur Erleichterung der Ausdrucksweise bezeichne ich Grössen, die sich auf das Primärgitter beziehen mit „ p “, diejenigen, die für das Sekundärgitter charakteristisch sind mit „ II “. Es wird z. B. fortwährend von p - und II -Ebenen die Rede sein.

Wir werden die quantitativen Rechnungen zuerst an Hand einfacher Ionengitter auseinandersetzen. Zu diesem Zwecke benötigen wir eine Anzahl von Beziehungen, die wir im nächsten Abschnitt zusammenstellen.

§ 3. Einige wichtige physikalische Grössen eines kubisch-flächenzentrierten Ionengitters.¹⁾

a) Energie und Parameter des räumlichen Gitters.

Wir benutzen für die gegenseitige potentielle Energie zweier Ionen e_i und e_k den schon eingeführten einfachen Ansatz (1).

$$U_{ik} = \frac{e_i e_k}{r_{ik}} + \frac{A}{r_{ik}^p}.$$

Dabei müssen die vorläufig noch unbestimmt gelassenen Parameter phänomenologisch durch Vergleich mit beobachteten Grössen bestimmt werden, wozu man gewöhnlich die Gitterkonstante und die Kompressibilität benutzt. Es ist bekannt, dass sich bei diesem Vergleich für die Alkalihalogenide Werte $p \sim 8$ ergeben. Der Übersichtlichkeit wegen werde ich die Rechnungen für den einen Wert $p = 8$ durchführen. Am Schlusse gebe ich dann noch die Resultate für $p = 9$, um zu zeigen, dass die wesentlichen Schlussfolgerungen dadurch nicht beeinflusst werden.

¹⁾ Eine Rechtfertigung für die im folgenden benutzten Methoden ist etwa bei M. BORN und O. F. BOLINOV, Handbuch d. Physik Bd. 24, S. 370, nachzulesen.

Zur Berechnung von *Gitterpotentialen* sind in der Literatur verschiedene Methoden entwickelt worden. Um das Zusammenwirken der Ionen im Gitter zu beschreiben, benutzen wir für unsere Zwecke vorteilhaft die von MADELUNG¹⁾ angegebenen Ausdrücke. Wir denken uns dabei das Gitter aus Geraden aufgebaut, auf welchen sich in gleichen Abständen $\varrho/2$ die beiden Ionenarten abwechselungsweise aufeinanderfolgen. Wählen wir eine dieser Geraden als x -Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems (x, y, z) , dessen Nullpunkt mit einem positiven Ion zusammenfällt, so erzeugt sie im Aufpunkt $P(x, y, z)$ ein Potential

$$\Phi = \frac{8e}{\varrho} \sum_{l=1}^{\infty} K_0 \left[2\pi(2l-1) \frac{\sqrt{y^2 + z^2}}{\varrho} \right] \cos \left[2\pi(2l-1) \frac{x}{\varrho} \right] \quad (5)$$

wobei e die Ladung der Ionen und K_0 eine Hankelsche Funktion bedeutet. Man findet die für numerische Rechnungen notwendigen Angaben in den Tafeln von JAHNKE und EMDE, in denen folgende Bezeichnungen gebraucht werden.

$$K_0(x) = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(ix) = \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(y). \quad (6)$$

$H_0(y)$ ist die eigentliche Hankelsche Funktion erster Art (vom Index Null).

Die gegenseitige Energie der Ionen, die derselben Geraden angehören, muss direkt berechnet werden, was keine Schwierigkeiten bietet.

Da das zweite Glied in (1) sehr stark mit der Entfernung abnimmt, haben wir bei der Bestimmung der potentiellen Energie eines Ions im Gitter nur die ihm nächstliegenden Ionen zu berücksichtigen und ihre Effekte zu summieren.

Man erhält durch das angedeutete Verfahren leicht für die mittlere Energie ε eines Ions im Kristall

$$\varepsilon = -1,747 e^2/\varrho + 887 A/\varrho^8. \quad (7)$$

Damit das Gitter für $\varrho = d$ im Gleichgewicht sei, muss

$$\left(\frac{\delta \varepsilon}{\delta \varrho} \right)_{\varrho=d} = 0 \quad \text{sein.} \quad (8)$$

Das ergibt

$$A = 2,46 \times 10^{-4} e^2 d^7 \quad (9)$$

und

$$\varepsilon = -1,529 e^2/d \quad (10)$$

¹⁾ E. MADELUNG, Phys. Zeitschr. 19, 524, 1918.

Der numerische Wert für Steinsalz ist, mit $d = 5,628 \text{ \AA}$

$$\varepsilon = -6,19 \times 10^{-12} \text{ erg} \quad (10')$$

(was etwa 3,89 Volt entspricht). Wir bemerken noch, dass vorläufig alle Rechnungen ohne Berücksichtigung der Temperaturbewegung durchgeführt werden. Auch der Einfluss der Nullpunktsenergie wird erst später diskutiert.

Eine für unsere Betrachtungen wichtige Grösse ist die *Oberflächenenergie* ε_s pro Ion. Dabei denken wir uns die gegenseitigen Abstände der Ionen in der Oberfläche und normal dazu als dieselben wie im Inneren des Kristalls. Das entspricht natürlich nicht ganz der Wirklichkeit; man hat also im Auge zu behalten, dass man ε_s nicht ohne weiteres mit der beobachteten Oberflächenenergie vergleichen darf. Für unser flächenzentriertes kubisches Gitter ist

$$\varepsilon_s = 0,0657 e^2/d - 168 A/d^8 \quad (11)$$

oder mit (9)

$$\varepsilon_s = 0,0243 e^2/d. \quad (12)$$

Falls wir wieder den Wert $d = 5,628 \text{ \AA}$ von Steinsalz einsetzen, folgt für die Energie ϱ der oben beschriebenen schematisierten Oberfläche

$$\sigma = 4 \varepsilon_s/d^2 = 125 \text{ erg/cm}^2 \quad (12')$$

b) Einzelne Kristallebene im Gleichgewicht.

Wir werden für unsere Beweisführung die Parameter benötigen, welche eine einzelne im Gleichgewicht befindliche Gitterebene (100) charakterisieren. Wir müssen natürlich erwarten, dass die Gitterkonstante d_E einer solchen Ebene kleiner sein wird als diejenige d , welche das Raumgitter charakterisiert. Dies folgt aus der Tatsache der Querkontraktion, die notwendigerweise mit einer Dehnung längs einer (100) Achse verknüpft ist. Uns interessiert der Maximalwert dieser Kontraktion bei unendlicher Ausdehnung. Eine leichte Rechnung liefert für die „ebene“ Gitterkonstante den Wert

$$d_E = 0,944 d \quad (13)$$

so dass also die maximale Querkontraktion einer (100) Ebene ungefähr 6% beträgt.

Für die mittlere Energie ε_E eines nur mit Ionen derselben (100) Ebene in Wechselwirkung stehenden Ions folgt dann

$$\varepsilon_E = -1,616 e^2/d_E + 547 A/d_E^8 \quad (14)$$

oder mit (9)

$$\varepsilon_E = -1,498 e^2/d. \quad (15)$$

Uns wird weiter interessieren die Kontraktionsenergie, welche frei wird, falls wir eine einzelne Gitterebene (100) mit der Gitterkonstanten d in die Gleichgewichtskonfiguration mit der Konstanten d_E übergeführt denken. Es ist nach obigem

$$\delta \varepsilon_E = 1,498 e^2/d - 1,616 e^2/d + 547 A/d^8$$

oder ausgeführt

$$\delta \varepsilon_E = 0,016 e^2/d. \quad (16)$$

Die Kontraktionsenergie $\Delta \varepsilon_E$ pro cm^2 ergibt sich zu

$$\Delta \varepsilon_E = \frac{4}{d^2} \delta \varepsilon_E \quad (17)$$

oder für Steinsalz numerisch

$$\Delta \varepsilon_E = 82 \text{ erg/cm}^2.$$

c) Eine einzelne Kristallgerade im Gleichgewicht.

Wir führen hier für eine Gerade genau die analoge Rechnung durch, wie unter b) für eine Ebene. Die Energie ε_G eines Ions einer gemischten Geraden, auf der sich die positiven und negativen Teilchen in gleichen Abständen $\varrho/2$ abwechselungsweise aufeinanderfolgen, ist

$$\varepsilon_G = -1,386 e^2/\varrho + 257 A/\varrho^8. \quad (18)$$

Soll die Ionenreihe für $\varrho = d_G$ in sich selbst im Gleichgewicht sein, so folgt aus

$$\left(\frac{\delta \varepsilon_G}{\delta \varrho} \right)_{\varrho=d_G} = 0,$$

dass

$$d_G = 0,866 d. \quad (19)$$

Die mittlere Energie ε_G pro Ion wird damit

$$\varepsilon_G = -1,400 e^2/d = -1,213 e^2/d_G. \quad (20)$$

Wir bestimmen noch die Kontraktionsenergie $\delta \varepsilon_G$ pro Ion, welche frei wird, wenn wir die Punktreihe von $\varrho = d$ auf $\varrho = d_G$ sich kontrahieren lassen. Es ist

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_G &= 1,400 e^2/d - 1,386 e^2/d + 257 A/d^8 \\ \delta \varepsilon_G &= 0,077 e^2/d \end{aligned} \quad (21)$$

also ein beträchtlich grösserer Wert als $\delta \varepsilon_E$.

d) „Molekül“ im Gleichgewicht.

Wir können uns natürlich aus einem positiven und einem negativen Teilchen, deren Wechselwirkung durch (1) beschrieben ist, auch ein Molekül aufgebaut denken. Seien wieder die Ionen im gegenseitigen Abstand $\varrho/2$, dann ist die mittlere Energie ε_M pro Ion

$$\varepsilon_M = -e^2/\varrho + 128 A/\varrho^8. \quad (22)$$

Damit das Molekül für $\varrho = d_M$ im Gleichgewicht sei, muss

$$d_M = 0,846 d \quad (23)$$

gewählt werden, woraus resultiert

$$\varepsilon_M = -1,063 e^2/d. \quad (24)$$

Die beim Übergang des Moleküls von $\varrho = d$ zu $\varrho = d_M$ frei werdende Kontraktionsenergie $\delta\varepsilon_M$ ist

$$\delta\varepsilon_M = 0,094 e^2/d \quad \text{pro Ion.} \quad (25)$$

e) Zusammenstellung der Resultate für $p = 9$.

Es gelten in diesem Falle mit den bereits verwendeten Bezeichnungen folgende Relationen:

α) Gitterkonstanten im Gleichgewicht.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kristall: } \varrho = d \\ \text{Ebene: } \varrho = d_E = 0,953 d \\ \text{Gerade: } \varrho = d_G = 0,886 d \\ \text{Molekül: } \varrho = d_M = 0,846 d \end{array} \right\} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (26)$$

β) Mittlere Energie pro Ion im Gleichgewichtszustand.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Kristall: } \varepsilon = -1,747 e^2/d + 1700 A/d^9 = -1,553 e^2/d \\ \text{Ebene: } \varepsilon_E = -1,616 e^2/d_E + 1072 A/d_E^9 = -1,507 e^2/d_E \\ \text{Gerade: } \varepsilon_G = -1,386 e^2/d_G + 513 A/d_G^9 = -1,39 e^2/d \\ \text{Molekül: } \varepsilon_M = -e^2/d_M + 256 A/d_M^9 = -1,06 e^2/d \end{array} \right\} \quad (27)$$

γ) Kontraktion einer Ebene von $\varrho = d$ auf $\varrho = d_E$.

$$\text{Mittlere Kontraktionsenergie pro Ion} = \delta\varepsilon_E = 0,0131 e^2/d. \quad (28)$$

δ) Kontraktion einer Geraden von $\varrho = d$ auf $\varrho = d_G$.

$$\text{Mittlere Kontraktionsenergie pro Ion} = \delta\varepsilon_G = 0,063 e^2/d. \quad (29)$$

ϵ) Kontraktion eines Moleküls von $\varrho = d$ auf $\varrho = d_M$.

Mittlere Kontraktionsenergie pro Ion $= \delta \epsilon_M = 0,090 e^2/d$. (30)

φ) Oberflächenenergie.

Für diese erhält man pro Ion gerechnet $\epsilon_S = 0,030 e^2/d$. (31)

Diese Beziehungen gelten für kubisch-flächenzentrierte Gitter mit gleichwertigen positiven und negativen Ionen. Sie finden also Anwendung bei den Typen Na^+Cl^- , $\text{Mg}^{++}\text{O}^{--}$, $\text{Al}^{+++}\text{N}^{---}$ usw. Dagegen müsste für Gitter wie CaF_2 , ZnS , CsCl usw. eine neue Berechnung durchgeführt werden, was keine prinzipiellen Schwierigkeiten in sich birgt.

Ich habe bereits bei trüherer Gelegenheit einige der obigen Gleichungen benutzt, um den Einfluss der Querkontraktion auf die Reissfestigkeit zu bestimmen¹⁾. Auch von J. LENNARD-JONES und B. M. DENT²⁾ wurden später ähnliche Formeln angegeben.

§ 4. Beweis für die Existenz einer Sekundärstruktur bei Ionengittern.

Die in § 2 besprochenen Überlegungen haben uns vermuten lassen, dass kristallographisch vollkommene Gitter nicht die tiefsten Energiezustände der Gesamtheiten der sie aufbauenden atomaren Teilchen darstellen. Diese Vermutung wurde durch meine und H. M. EVJENS Rechnungen bestätigt, indem es uns gelang, das Auftreten von mikroskopischen Rissen atomistisch zu begründen. Zu der Arbeitshypothese C) übergehend, stehen wir vor dem Problem, kleine aber endliche Variationen vom idealen Gitter zu finden, die uns zu den tiefsten Energiezuständen führen sollen. Eine solche Aufgabe scheint auf den ersten Blick hoffnungslos. Sie wird uns immerhin dadurch erleichtert, dass wir an Hand von Erfahrungstatsachen, kombiniert mit einigen theoretischen Betrachtungen, die Anzahl der in Frage kommenden Variationen auf ein Minimum beschränken können. Wir wissen nämlich *erstens*, dass die geometrischen Abweichungen vom idealen Gitter nur geringfügige sein können und jedenfalls nur einen kleinen Teil des Gesamtkristalls ernstlich betreffen. *Zweitens* ist leicht ersichtlich, dass Rotationen von Elementarkomplexen im

¹⁾ F. ZWICKY, Phys. Zeitschr. Bd. 24, S. 131, 1923.

²⁾ J. LENNARD-JONES und B. M. DENT, Proc. of the Royal Soc. Bd. 121, S. 247, 1929.

Gitter nur in sehr beschränktem Masse zulässig sind, da man sonst die Schärfe der an Kristallen reflektierten Röntgenlinien nicht verstehen könnte. *Drittens* liefern uns die Partialerfolge, die wir ausgehend von der Hypothese B) erzielten, den Fingerzeig, dass die Kontraktion von gewissen Gitterebenen, Geraden

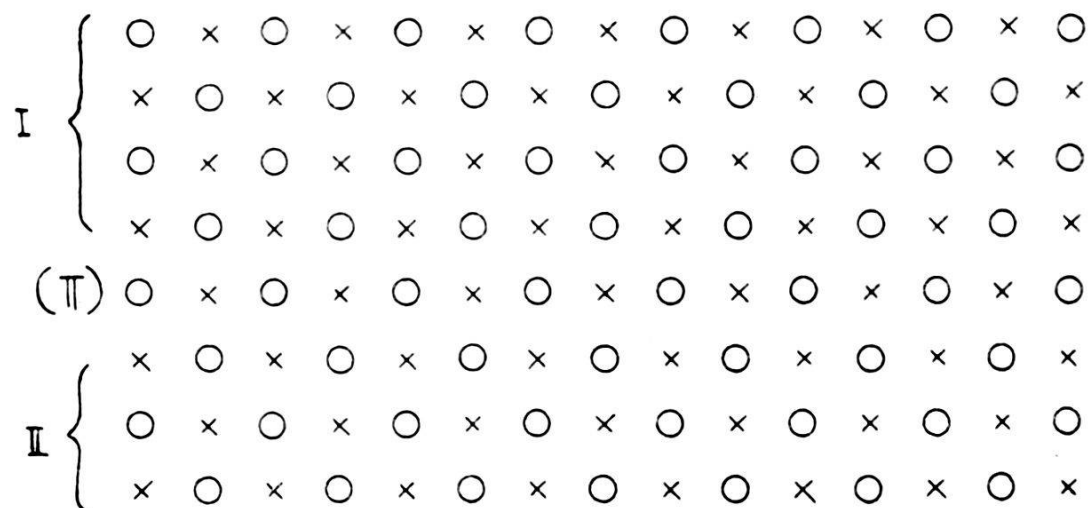


Fig. 1. Gitter vor Ausführung der Variationen α), β), γ).
 = Positives Ion, $\times$ = Negatives Ion. (II) bezeichnet die zu kontrahierende Ebene.

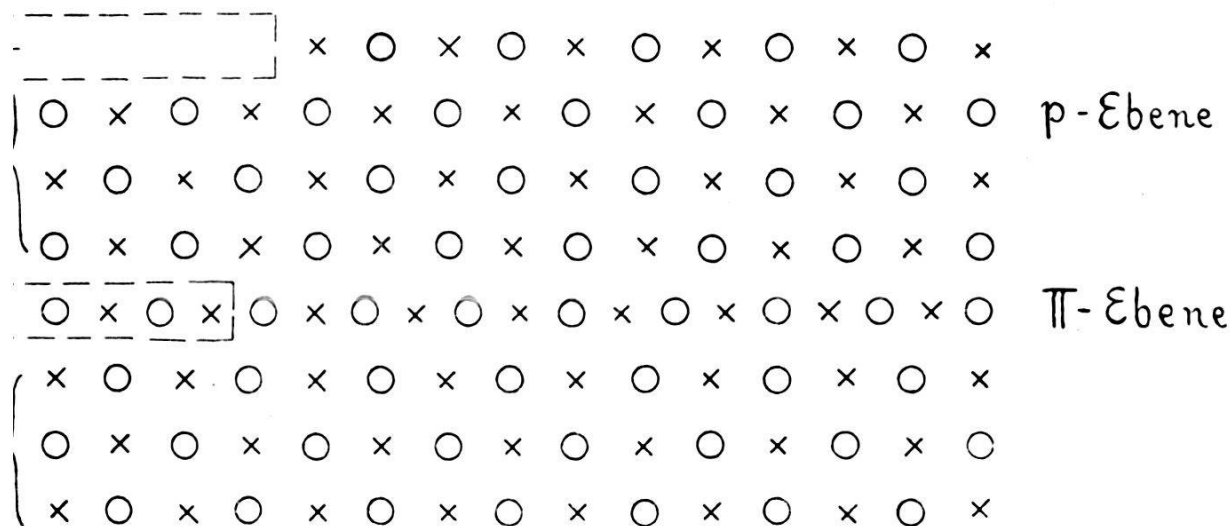


Fig. 2. Gitter nach Ausführung der Variationen α), β), γ).

Die Kontraktion ist übertrieben gross gewählt (20%).

und Molekülen auf ihre eigenen Gleichgewichtsdistanzen energetisch vorteilhafte Prozesse sind. Wir versuchen daher vorerst, unsere Variationen auf Kontraktion und Dilatation von im Kristall auftretenden Elementargebilden aufzubauen. Dabei besprechen wir ausführlich den Fall, dass dieses Gebilde eine (100). Ebene ist und gehen auf andere Möglichkeiten nur ganz kurz ein.

Ich habe bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ folgendes Schema vorgeschlagen:

α) Kontrahiere eine Ebene (II), z. B. (100) derart, dass ihre Gitterkonstante von d auf d_E reduziert wird.

β) Schliesse die Löcher, welche infolge von α) zwischen den durch II getrennten Teilen I und II des Kristalls entstanden sind.

γ) Ändere die relative Lage von I und II in einer gewissen, in jedem Fall speziell zu beschreibenden Weise ab.

Wir führen dieses Schema am Beispiel NaCl mit $d = 5,628 \text{ \AA}$ und $e = 4,77 \times 10^{-10}$ es. E. durch, unter Angabe der α), β) und γ) entsprechenden Arbeitsaufwände. Es wird dabei vom Ansatz (1) mit $p = 8$ Gebrauch gemacht und alle Grössen auf 1 cm^2 einer II -Ebene bezogen²⁾. Zur leichteren Veranschaulichung seien die Figuren 1 und 2 mitgegeben.

Variation α).

Um diesen Prozess auszuführen, benötigen wir eine Energie

$$\varepsilon_a = \varepsilon_a^{(1)} + \varepsilon_a^{(2)} \quad (32)$$

wobei $\varepsilon_a^{(1)}$ von der Wechselwirkung der Ionen der II -Ebene mit denjenigen in den anliegenden Kristallteilen I und II herrührt, während $\varepsilon_a^{(2)}$ die Kontraktionsarbeit der II -Ebene ist. Es gilt

$$\varepsilon_a^{(1)} = 4 \sigma + \Delta \sigma \quad (33)$$

wobei σ die Oberflächenenergie bedeutet, da α) gewissermassen der Schaffung von vier neuen Oberflächen äquivalent ist. Die gegenseitige Energie der kontrahierten II -Ebene und der Teile I und II ist in der Tat Null, falls wir von der Polarisierbarkeit der Ionen vorläufig absehen. Wir haben also sozusagen vier Oberflächen geschaffen, von denen zwei der II -Ebene und je eine den Teilen I und II zuzuordnen sind. Nach (12') ist $4 \sigma = 500 \text{ erg/cm}^2$. $\Delta \sigma$ ist eine kleine Korrektur, welche die gegenseitige Energie von I und II berücksichtigt. $\Delta \sigma$ ist zwar leicht zu berechnen; aber es ist bequemer, diesen Betrag mit $\varepsilon_\gamma^{(1)}$ zusammenzuwerfen. Nach § 3 haben wir weiterhin $\varepsilon_a^{(2)} = 82 \text{ erg/cm}^2$. Also insgesamt

$$\varepsilon_a = 418 + \Delta \delta \quad \text{in erg/cm}^2,$$

wobei

$$\Delta \sigma = 0,0026 e^2/d. \quad (34)$$

¹⁾ F. ZWICKY, Proc. of the Nat. Acad. Bd. 15, S. 816, 1929.

²⁾ Siehe dazu meinen Brief in Phys. Review Bd. 35, S. 283, 1930. Dort ist irrtümlicherweise $\varepsilon_2 = 2\sigma$ anstatt $\varepsilon_2 = 4\sigma$ angegeben. Der dort verwendete Wert für $\varepsilon_a^{(2)}$ ist aus einer von J. E. LENNARD-JONES, Proc. of the Royal Society, Bd. 121, S. 247, 1929, publizierten Kurve abgeleitet und ist von dem unsrigen verschieden.

Variation β).

Durch α) ist der Raum Z zwischen I und II offen gelassen worden. Da $d_E = 0,944 d$ ist, haben wir pro cm^2 kontrahierter T -Fläche $Z = 0,112 \text{ cm}^2$. Falls wir Z durch Einführung von Oberflächenionen schliessen, leisten wir eine Arbeit $\varepsilon_\beta = -2 \times 0,112 \times \sigma$, bis auf vernachlässigbare Beträge von der Art $\Delta \sigma$. Es ist numerisch

$$\varepsilon_\beta = -28 \text{ erg/cm}^2$$

Variation γ).

Dieser Prozess besteht einfach in der Vertauschung der Plätze von positiven und negativen Ionen im Kristallteil I. Wir schreiben für die dabei aufzuwendende Arbeit

$$\varepsilon_\gamma = \varepsilon_\gamma^{(1)} + \varepsilon_\gamma^{(2)}. \quad (35)$$

$\varepsilon_\gamma^{(1)}$ ist der durch γ) verursachte Unterschied in der Wechselwirkung von I und II, ein offensichtlich negativer Betrag, indem wir von einer gegenseitigen Lage von I und II, in der sich gleichartige Ionen gegenüberstanden zu einer solchen übergegangen sind, in der dasselbe für die ungleichnamigen gilt. Es ist

$$\varepsilon_\gamma^{(1)} = -0,0032 ne^2/d. \quad (36)$$

Wir erhalten also

$$\Delta \sigma + \varepsilon_\gamma^{(1)} = -0,0006 ne^2/d. \quad (37)$$

Oder für Steinsalz

$$\Delta \sigma + \varepsilon_\gamma^{(1)} = -3,06 \text{ erg/cm}^2.$$

Die Vertauschung γ) hat aber noch eine andere äusserst wichtige Folge, da durch sie im Raum zwischen I und II grosse elektrische Felder ins Leben gerufen werden, wo vorher nur unbedeutende Streufelder existierten. $\varepsilon_\gamma^{(2)}$ sei die Energie, welche wir infolge der Polarisierung der Ionen in der II -Ebene und den ihr anliegenden Gebieten von I und II gewinnen. Es wäre ausserordentlich kompliziert, den genauen Wert dieser Energie zu berechnen. Es genügt indessen vollauf, einen Mittelwert für die Feldstärke zu finden, der offensichtlich von der Grössenordnung $4e/d^2$ sein wird, da die gegenseitigen Abstände der Teilchen ca. $d/2$ sind. In unserem speziellen Falle ist z. B. die Feldstärke F in einem Punkte der II -Ebene, der direkt über einem Ion von I oder II liegt, gleich

$$F = 2,56 e/d^2. \quad (38)$$

Die Energie, die einem Ion infolge seiner Polarisierbarkeit α in diesem Felde zukommt, ist

$$u_P = -\frac{\alpha}{2} F^2 \quad (39)$$

oder

$$u_P = -3,27 \alpha e^2/d^4. \quad (40)$$

Berücksichtigen wir, dass alle Ionen von II sowie den beiden anliegenden Ebenen sich in ähnlichen Feldern befinden, so erhalten wir für die durch die Deformierbarkeit der Teilchen bedingte Energie

$$\varepsilon_\gamma^{(2)} = 3 n u_P = -9,81 n \alpha e^2/d^4. \quad (41)$$

Eine Tabelle der für uns wichtigsten Polarisierbarkeiten von Ionen ist von BORN und BOLINOV angegeben worden¹⁾, die wir in § 7 reproduzieren. Für Na^+ ist $\alpha_1 = 0,21 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Für Cl^- ist ebenso $\alpha_2 = 3,05 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Der Mittelwert, den wir pro Ion in (41) einzutragen haben, ist also $\alpha = 1,63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Das liefert numerisch für Steinsalz

$$\varepsilon_\gamma^{(2)} = -457 \text{ erg/cm}^2.$$

Weitere Energieänderungen sind mit dem Prozess γ) nicht verknüpft, da II gegenüber I und II „ausser Phase und die wechselseitige Energie deshalb null ist. Alle drei Variationen α), β) und γ) ergeben zusammen pro cm^2 der II -Ebene eine Energieänderung

$$\varepsilon = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + \varepsilon_\gamma = -70 \text{ erg/cm}^2. \quad (42)$$

Dieser Betrag ist zwar nicht gross, beweist aber immerhin, dass wir auf der richtigen Fährte sind. Wir haben übrigens im obigen schlecht gerechnet, indem wir nach Ausführung der Prozesse α), β) und γ) sicher nicht zu einer dynamisch stabilen Konfiguration gelangt sind. Falls wir also die Ionen sich in ihre neuen Gleichgewichtslagen bewegen lassen, wird noch eine zusätzliche Energie frei, die von der Grössenordnung σ und $\varepsilon_\gamma^{(2)}$ sein wird. Wir dürfen deshalb die endgültige Verminderung der potentiellen Energie einer II -Ebene im Falle von NaCl auf ca. 200 bis 300 erg/cm^2 veranschlagen.

Die thermische Energie ε_T pro cm^2 ist gleich

$$\varepsilon_T = 3 n k T. \quad (43)$$

Oder für NaCl mit $n = 1,26 \times 10^{15}$ und $T = 300^\circ$

$$\varepsilon_T = 155 \text{ erg/cm}^2.$$

¹⁾ M. BORN und O. F. BOLINOV, Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 449.

Da die statistische Wahrscheinlichkeit durch den Boltzmannschen Faktor $e^{-\varepsilon/kT}$ bestimmt ist, sehen wir, dass die oben beschriebene Kontraktion einer (100) Ebene in NaCl bei mässigen Temperaturen zu einer thermodynamisch ausgesprochen begünstigten Konfiguration führt. Falls nicht etwaige Schwierigkeiten dynamischer Natur vorliegen, wird also Steinsalz nicht als ideales Gitter, sondern mit kontrahierten Ebenen auftreten. Die Ionen sind in diesen *II*-Ebenen etwas stärker gebunden als in den regulären *p*-Ebenen, eine Tatsache, die wichtige Konsequenzen hat.

Was die Anordnung der *II*-Ebenen anbetrifft, so ist klar, dass der niedrigste Energiezustand erreicht wird, wenn dieselben in den kleinsten möglichen und zudem gleichen Abständen *D* aufeinanderfolgen. Da keine der drei Würfelachsen irgendwie ausgezeichnet ist, wird man zu erwarten haben, dass die *II*-Ebenen ein dreidimensionales Gerüst bilden, das die in § 2 erwähnte kristallographisch regelmässige Sekundärstruktur darstellt. Im Hinblick auf andere Möglichkeiten bezeichnen wir sie als *Sekundärstruktur erster Art*.

Das Mass für den Abstand *D* wird etwa gegeben sein durch

$$D \sim d \frac{1}{1 - d_E/d} . \quad (44)$$

Eine Begründung für diese Beziehung habe ich anderorts zu geben versucht¹⁾, und H. M. EVJEN hat dieselbe durch genauere Rechnungen verifiziert²⁾. Der wesentliche Gedanke war, dass in regelmässigen Abständen *D* gleichnamige Ionen von *II* und den anliegenden Ebenen übereinander zu liegen kommen. Dadurch werden an diesen Stellen Störungen verursacht, welche den Anlass zur Ausbildung von *II*-Ebenen geben dürften, die normal zu der betrachteten stehen. Doch ist es mir bis anhin nicht gelungen, eine wirklich strenge Ableitung für die Werte von *D* zu finden.

Für NaCl haben wir nach (44) Blöcke von der Kantenlänge

$$D \cong 20 \, d \cong 110 \, \text{\AA} \quad (45)$$

zu erwarten. Das stimmt mit den phänomenologischen Abschätzungen SMEKALS, sowie mit neueren direkten Beobachtungen sehr schön überein.

Zusätzlich zur Durchrechnung der Variationen α), β), γ) ist noch folgendes zu sagen. Diese speziellen Verschiebungen von Ionen wurden nicht etwa deshalb gewählt, weil sie den grössten

¹⁾ F. ZWICKY, Proc. of the Nat. Acad. Bd. 15, S. 253, 1929.

²⁾ H. M. EVJEN, Phys. Review Bd. 34, S. 1385, 1929.

Energiegewinn ergeben, sondern weil sie sich am leichtesten durchrechnen lassen. Man sieht z. B. sofort, dass es vorteilhafter ist, statt nur eine, zwei benachbarte Ebenen auf ihre gleichzeitige Gleichgewichtslage zu kontrahieren. Die resultierende Gitterkonstante für dieses Paar von II -Ebenen liegt dabei zwischen d_E und d . Mit Hilfe dieser neuen Variation wird nämlich der Energieaufwand ε_a pro cm^2 einer II -Ebene auf die Hälfte reduziert, während der Hauptgewinn $\varepsilon_\gamma^{(2)}$, herrührend von der Polarisierbarkeit, nicht auf $\varepsilon_\gamma^{(2)}/2$, sondern nur auf ca. $2 \varepsilon_\gamma^{(2)}/3$ heruntergeht. Dass die II -Ebenen für die Alkali-Halogenide gewöhnlich zu zweien auftreten, werden wir im zweiten Teil dieser Arbeit an Hand von Berechnungen der Gleitfestigkeit noch eingehender begründen.

Als ausserordentlich wichtige Möglichkeit erwähnen wir noch die Fälle, dass die II -Ebenen nicht vom Charakter (100), sondern (110) oder (111) sind. Man kann in der Tat bei der Durchführung der Schritte α), β), γ) anstatt von einer Kontraktion der Ebene (100) ebenso gut von einer Dilatation von (111) ausgehen, einer Dilatation deshalb, weil eine solche Ebene nur mit Ionen der einen Art besetzt ist. Eine weitere Diskussion dieser Fragen soll a. a. O. gegeben werden. Hier kommt es mir nur darauf an, auf die interessante Schlussfolgerung hinzuweisen, dass die Elementarbereiche der Primär- und der Sekundärstruktur nicht notwendigerweise gleichartige geometrische Gebilde sein müssen. Bei einem Alkali-Halogenid kann der Elementarblock der Moasikstruktur z. B. ein Würfel oder auch ein Oktaeder sein.

Anstatt, wie wir es getan haben, Abweichungen vom idealen Gitter zu untersuchen, die im wesentlichen von der Kontraktion einzelner II -Ebenen ausgehen, könnte man auch daran denken, die Verkürzung der gegenseitigen Abstände von Ionen in einzelnen Kristallgeraden, oder gar in einzelnen Paaren unseren Betrachtungen zu Grunde zu legen. Es ist leicht zu beweisen, dass es auch in diesen Fällen gelingt, Energiegewinne zu erzielen. Die resultierende Sekundärstruktur wäre dann entweder eine „faserartige“, oder sie wäre charakterisiert durch eine molekelähnliche Schwarmbildung. Ich habe in dieser Richtung noch keine quantitativen Rechnungen durchgeführt. Aus dem in § 3 Gesagten ist immerhin ersichtlich, dass es hauptsächlich von dem Verhältnis der Grössen

$$\varepsilon - \varepsilon_E, \quad \varepsilon - \varepsilon_G, \quad \varepsilon - \varepsilon_M \quad (46)$$

abhängen wird, ob *Blöcke*, *Fasern* oder *molekülartige Gebilde* als die *elementaren Einheiten der Moasikstruktur* auftreten werden.

§ 5. Verallgemeinerung der Betrachtungen auf beliebige Kristalle.

Wir bemerken zuerst, dass die Beweisführung im vorigen Abschnitt sich wesentlich auf zwei Phänomene, nämlich die Querkontraktion (oder Dilatation) von festen Körpern, sowie auf die dielektrischen Eigenschaften der atomaren Bausteine stützte. Die Querkontraktion ist von solcher Allgemeinheit, dass in dieser Beziehung der Erfolg unserer Methode nur in vereinzelten Ausnahmefällen in Frage stehen dürfte. Etwas anders steht es mit der Deformierbarkeit der Atome. Trotzdem wir mit ihr immer rechnen können, ist doch aus den in § 4 erhaltenen quantitativen Resultaten abzulesen, dass nur dann eine ausgesprochene Sekundärstruktur von der beschriebenen Art vorliegen wird, falls die Polarisierbarkeit einen gewissen numerischen Wert nicht unterschreitet. Wir haben nämlich zu fordern, dass mit den verwendeten Bezeichnungen ungefähr

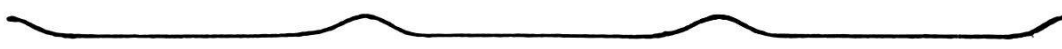
$$n \propto F^2/2 \sim \sigma \quad (47)$$

ist. Jedenfalls sollte die linke Seite nicht allzu klein werden. Die Beziehung (47) dürfte für Li^+F^- (siehe die Tabelle I) gerade noch etwa erfüllt sein, was bedeutet, dass in diesem Falle ideale Gitterpartien, sowie mosaikdurchsetzte Gebiete statistisch ungefähr gleich wahrscheinlich sind. Für die Alkali-Halogenide müsste die Mosaikstruktur um so ausgeprägter sein, je grösser die Polarisierbarkeit der Ionen, oder auch je höher ihre Ordnungszahl im periodischen System.

Bei *homöopolaren* Kristallen stehen wir natürlich vor der Schwierigkeit, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, Modelle zu konstruieren, die deren Str. U. E. einigermaßen vernünftig darstellen. Die Kenntnis solcher Modelle ist selbstverständlich unumgänglich, falls man quantitative Beziehungen für die Sekundärstruktur ableiten will. Einige Spekulationen sind aber doch wohl erlaubt, indem die für die Mosaikbildung notwendigen Voraussetzungen der Querkontraktion sowie der Deformierbarkeit der Bausteine auch bei nichtpolaren Substanzen erfüllt sind. Falls in einer Verbindung Elemente der ersten Reihe des periodischen Systems auftreten, muss man infolge ihrer kleinen Polarisierbarkeiten wieder darauf gefasst sein, dass teilweise Idealkristallbildung eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzt. Ich neige zu der Ansicht, dass auf diese Weise die Vollkommenheit von gewissen Diamanten verstanden werden kann. Da jedes C-Atom vier Elektronen zur Valenzbindung abgibt, bleibt nur ein Kern mit zwei sehr fest gebundenen K-Elektronen zurück, deren äusserst

geringe Polarisierbarkeit für die Ausbildung einer Sekundärstruktur gar nicht in Frage kommt.

Trotz unserer Unkenntnis des Aufbaus von homöopolaren Gittern können wir einige qualitative Aussagen über die zu erwartende Sekundärstruktur wagen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den polaren und den unpolaren Bindungen besteht wohl darin, dass es bei den ersteren möglich ist, relativ grosse Kontraktionen von Ebenen vorzunehmen, während bei homöopolaren Kristallen bei diesem Prozess die benachbarten Ebenen auch gezwungen werden, zu folgen. Der Grund dafür ist, dass die intime Bindung durch Elektronenaustausche nur kleine relative Änderungen der Gitterkonstanten von benachbarten Gitterebenen zulässt. Das bedeutet aber, dass das in (44) einzusetzende Verhältnis d_E/d dem Wert eins näher kommt als bei polaren Gittern. Wir werden daher unter Umständen bedeutend grössere Werte für D zu erwarten haben als die für die Alkali-Halogenide ge-

(1) 

(2) 

Fig. 3. Dichtekurven. (1) heteropolar, (2) homöopolar.

schätzten von ca. 100 Å. Unsere bisherigen experimentellen Untersuchungen haben auch in der Tat gezeigt, dass bei gewissen Metallen Perioden von der Grössenordnung 1μ auftreten.

Weiter ergibt sich aus den obigen Überlegungen die Schlussfolgerung, dass die periodische Dichteänderung in homöopolaren Kristallen eine mehr kontinuierliche sein dürfte als in heteropolaren. (Siehe Fig. 3).

Über einige wichtige experimentelle Tatsachen, die mit dem soeben beschriebenen Phänomen zusammenhängen, wird später die Rede sein.

Wir wollen noch kurz auf eine weitere Möglichkeit der Bildung von Sekundärstrukturen eingehen, die wir als *Mosaikstrukturen zweiter Art* bezeichnen. Bei den bis jetzt behandelten Erscheinungen haben wir nämlich nur von Eigenschaften kugelsymmetrischer Bausteine Gebrauch gemacht. Wir wissen aber, dass die Cauchyschen Relationen zwischen den elastischen Konstanten, die für reine Zentralkräfte charakteristisch sind, im allgemeinen nicht erfüllt sind. Um das Verhalten komplizierter Gitter zu schematisieren, denken wir uns deshalb jedes Partikel

in Kristall mit einem kleinen Vektor behaftet. Dieser repräsentiere entweder ein elektrisches Moment, oder häufiger einen magnetischen Dipol. Wir können ihn auch zur Charakterisierung von „Elektron-Austauschebenen“ benutzen. In den letzten beiden Fällen ist die wechselseitige Energie zweier solcher Vektoren im Abstand r im allgemeinen von der Grössenordnung

$$\varepsilon_{II} = \mu^2/r^3 \quad (48)$$

$\mu \sim 10^{-20}$ abs. E. (ca. ein Bohrsches Magneton).

Die Orientierung der genannten Vektoren kann nun derart sein, dass sie sich von einem Elementarbereich zum andern in absolut regelmässiger Weise wiederholt. Falls auch keine Mosaikstruktur erster Art vorliegt, haben wir es mit einem vollkommen idealen Kristall zu tun. Es ist aber auch denkbar, dass die Vektoren in vollkommen regelloser Weise orientiert sind. Dies ist sicher, der Kleinheit von ε_{II} wegen, bei hohen Temperaturen der Fall. Die dritte Möglichkeit besteht in einer systematischen Schwarmbildung der magnetischen oder elektrischen Momente, die nicht direkt mit der Primärstruktur zusammenzuhängen braucht, und deren charakteristische Dimensionen erheblich grösser sein können als diejenigen des primären Elementarbereichs. Wir sprechen in diesem Falle von einer Sekundärstruktur zweiter Art.

Die durch die Mosaikbildung bedingte Variation in der Energie zwischen verschiedenen Atomen (Differenz zwischen p - und II -Atom) ist grössenordnungsmässig

$$\varepsilon_I \cong 10^{-13} \text{ erg (Sekundärstruktur erster Art)} \quad (49)$$

$$\varepsilon_{II} \cong 10^{-16} \text{ erg (Sekundärstruktur zweiter Art).} \quad (50)$$

§ 6. Temperaturabhängigkeiten.

a) Sekundärstruktur erster Art.

Wir haben bereits in § 4 dargetan, dass der Energieunterschied eines Atoms in einer II -Ebene gegenüber einem solchen in einer idealen p -Ebene ca. $10^{-14} - 10^{-13}$ erg beträgt, und deshalb von derselben Grössenordnung ist wie die thermische Energie pro Atom bei Zimmertemperatur. Falls die zwei Konfigurationen, welche dem idealen Gitter und dem Mosaikkristall entsprechen, beide dynamisch stabil sind, was im allgemeinen der Fall ist, so wird der Übergang von einem Zustand in den anderen nur unter Überwindung einer Potentialschwelle vor sich gehen können. Aus den Betrachtungen des § 4 folgt, dass dieser Potentialberg

eine Höhe vergleichbar der Energie ε_I erreichen dürfte. Es ergibt sich daraus die wichtige Schlussfolgerung, dass eine gewisse „Zündungstemperatur“ T_z existiert, oberhalb welcher die Sekundärstruktur eindeutig durch die Temperatur bestimmt ist, was die ebenso eindeutige Abhängigkeit der Str. A. E. von T bedingt. Für $T < T_z$ dagegen kann es vorkommen, dass der Kristall sich für lange Zeit in einem thermisch pseudostabilen Zustand befindet, indem die thermische Agitation nicht hinreicht, um den Übergang zum tiefsten Energieniveau zu erzwingen. Die Verhältnisse liegen analog den in der Chemie reichlich bekannten Fällen von Scheingleichgewichten vom Typus $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$. Wir folgern, dass unsere Theorie durchaus imstande sein wird, die Phänomene der Plastizität und der Hysterese von Str. A. E. systematisch zu erfassen. Wir werden uns indessen auf dieses weitläufige Gebiet erst in der zweiten Arbeit näher einlassen.

Erhöhung der Temperatur wirkt dahin, den Unterschied zwischen Ideal- und Mosaikkristall zu verwischen. In der Schmelze wird im allgemeinen nur noch eine geringe Tendenz zur Bildung von kleinen molekularen Schwärmen übrig geblieben sein. Wir werden daher wohl erwarten, dass D mit wachsender Temperatur abnimmt und der Kristall dem dritten Typus von Mosaikbildung, charakterisiert durch molekulare Schwärme, immer ähnlicher wird.

b) *Sekundärstruktur zweiter Art.*

Hier liegen die Verhältnisse bedeutend komplizierter als im Falle a). Dies aus folgendem Grunde. Zwar ist leicht abzuschätzen, wie wir es getan haben, dass die gegenseitige Orientierung von Elektron-Austauschebenen und magnetischen Momenten Energieänderungen von der Ordnung $\varepsilon_{II} \sim 10^{-16}$ erg pro Atom bedingt. Dagegen kann man nicht wie unter a) schliessen, dass der „zwischen“ zwei mosaikartigen Konfigurationen liegende Potentialberg mit ε_{II} vergleichbar ist. Das wäre in der Tat gleichbedeutend einer etwaigen Behauptung, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die damit verknüpfte Energieänderung bestimmt ist. Wir wissen vielmehr, dass die in Frage kommenden Potentialberge von vorläufig unberechenbaren Ausmassen sind.

Es ist zu erwarten, dass die Sekundärstruktur zweiter Art dadurch beeinflusst werden kann, dass man die Kristalle in elektrischen oder magnetischen Feldern wachsen lässt. Man darf dann weiter hoffen, durch Beobachtung der Übergangsgeschwindigkeiten von einer mosaikartigen Formation zur andern bei verschiedenen Temperaturen weitgehende Aufschlüsse über die Ausmasse der in Frage stehenden Potentialschwellen zu erhalten.

Wir erwähnen noch kurz, das Phänomene wie die Supraleitfähigkeit mit beiden Sekundärstrukturen, erster und zweiter Art, zusammenhängen werden. Doch soll auf diese Fragen an anderer Stelle eingegangen werden.

c) *Nullpunktsenergie.*

Für die Berechnung der Str. U. E. hat man die Nullpunktsenergie im allgemeinen nicht zu berücksichtigen. Sie gibt zwar einen kleinen Beitrag zu der Sublimationswärme, die nötig ist, um einen Kristall zu verdampfen, da bei diesem Vorgang die Nullpunktsenergie der einzelnen Partikel sich ändert. Wir hatten z. B. für Steinsalz pro Ion eine Gitterenergie u :

$$u = -6,3 \times 10^{-12} \text{ erg.}$$

Die Größenordnung der Nullpunktsenergie ist gegeben durch

$$u_0 = h\nu = k\Theta = 1,37 \times 10^{-16} \times \Theta. \quad (51)$$

Für Steinsalz ist $\Theta = 280^\circ$, also $u_0 = 3,8 \times 10^{-14} \text{ erg}$, wobei man für ν die Debyesche Grenzfrequenz einzusetzen hat¹⁾. u_0 kann also gegenüber u vernachlässigt werden. Die Verhältnisse liegen indessen etwas anders, falls man Prozesse vom Typus unserer Variationen α), β), γ) betrachtet. Die Nullpunktsenergie eines Atoms in einer II -Ebene u_{0II} wird sich in der Tat von derjenigen u_{0p} eines Atoms in einer p -Ebene um einen Betrag Δu_0 (= Bruchteil von u_0) von der Größenordnung $10^{-15} - 10^{-14} \text{ erg}$ unterscheiden. Dieses Δu_0 ist aber jetzt nicht mit u , sondern mit ε/n ($= 8 \times 10^{-14} \text{ erg}$ für Steinsalz) zu vergleichen und daher nicht ohne weiteres zu vernachlässigen.

§ 7. Das Prinzip der schwachen Asymmetrie komplexer Atomsysteme.

Wir wollen in diesem Abschnitt die Grundideen, die uns zum Postulat einer Sekundärstruktur in Kristallen geführt haben, nochmals in etwas allgemeinerer Weise wiederholen und zeigen, dass dieselben auch in andern Gebieten der Physik Verwendung finden können.

Unsere Überlegungen haben uns zu dem Schluss geführt, dass im Reich der Kristalle ideale Gitter im geometrisch kristallographischen Sinne im allgemeinen nicht vorkommen. Die in der Natur statistisch bevorzugten Konfigurationen sind vielmehr

¹⁾ Für die Θ -Werte siehe E. SCHRÖDINGER, Handbuch d. Physik, Bd. X, S. 310.

„schwach asymmetrisch“. Dabei bezieht sich das Adjektiv „schwach“ nur auf die Geometrie des betrachteten Systems. Die physikalischen Eigenschaften werden durch die Asymmetrie oft radikal geändert. Wir formulieren die folgende Arbeitshypothese, die ich als *Prinzip der schwachen Asymmetrie komplexer Konfigurationen* bezeichne.

Prinzip: Komplexe Systeme von schwach asymmetrischem Charakter sind in der Natur solchen von höchster Symmetrie statistisch im allgemeinen bevorzugt. Das hängt damit zusammen, dass die zwischen den Bausteinen wirkenden Kräfte nur in Ausnahmefällen reine Zentralkräfte sind. Die Abweichungen von den Zentralkräften rühren her, a) von der Deformierbarkeit der Atome

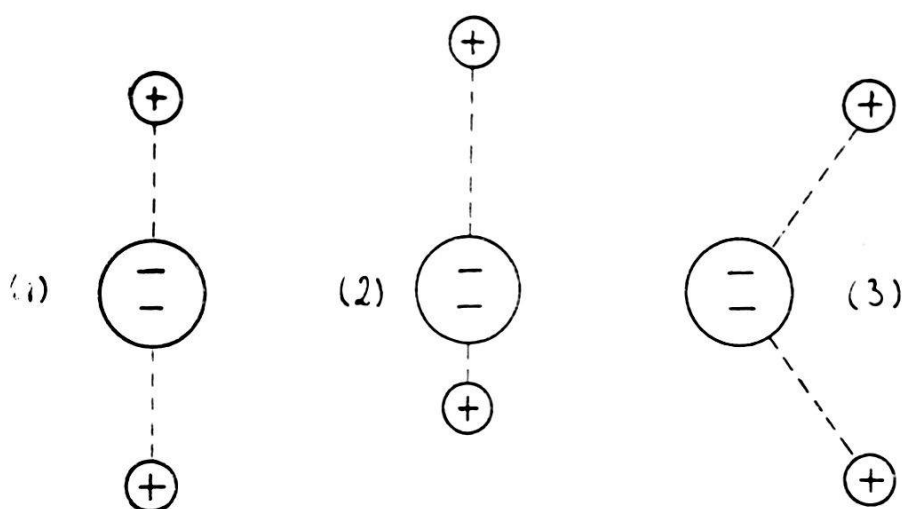


Fig. 4. Modelle für das H_2O -Molekül.

und Moleküle, b) von Asymmetrien, die bereits den einzelnen elementaren Teilchen eignen.

Ich gebe einige einfache Illustrationen für das obige Prinzip und behalte mir vor, auf eine systematische Auseinandersetzung später einzugehen.

Ein wohlbekanntes Beispiel sei zuerst angeführt. — Falls man etwa versucht, ein statisches Modell für ein H_2O -Molekül aus punktförmig gedachten Ionen aufzubauen, so wird die symmetrische Konfiguration 1 (siehe Fig. 4) die kleinste potentielle Energie aufweisen.

Berücksichtigt man aber, dass dem Teilchen O^{--} eine Polarisierbarkeit ($\alpha = 3,1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$) zukommt, so stellt es sich heraus, dass das Modell 1 nicht das tiefste Energieniveau darstellt. Um dieses zu realisieren, muss man zu einem asymmetrischen Modell übergehen [Typus (2) oder (3)]. Dann befindet sich nämlich das O^{--} -Ion in einem nicht verschwindenden elektrischen Feld F und der erzielte Energiegewinn $\propto F^2/2$ genügt, um einen

ev. durch das Zusammenrücken der beiden positiven Teilchen bedingten Energieverlust zu überkompensieren.

Unser Prinzip gestattet auch, eine einfache Theorie für die monomolekularen Filme zu entwickeln. Ihm entsprechend gibt es zwei Ursachen, warum z. B. ein organisches Säuremolekül vom Typus des gezeichneten immer den Kopf K_2 gegen das Lösungsmittel einstellt. Einmal hat offenbar das Ende K_2 eine beträchtlich grössere Polarisierbarkeit als K_1 . Befinden sich die Moleküle z. B. auf einer Wasseroberfläche, so werden also die K_2 immer

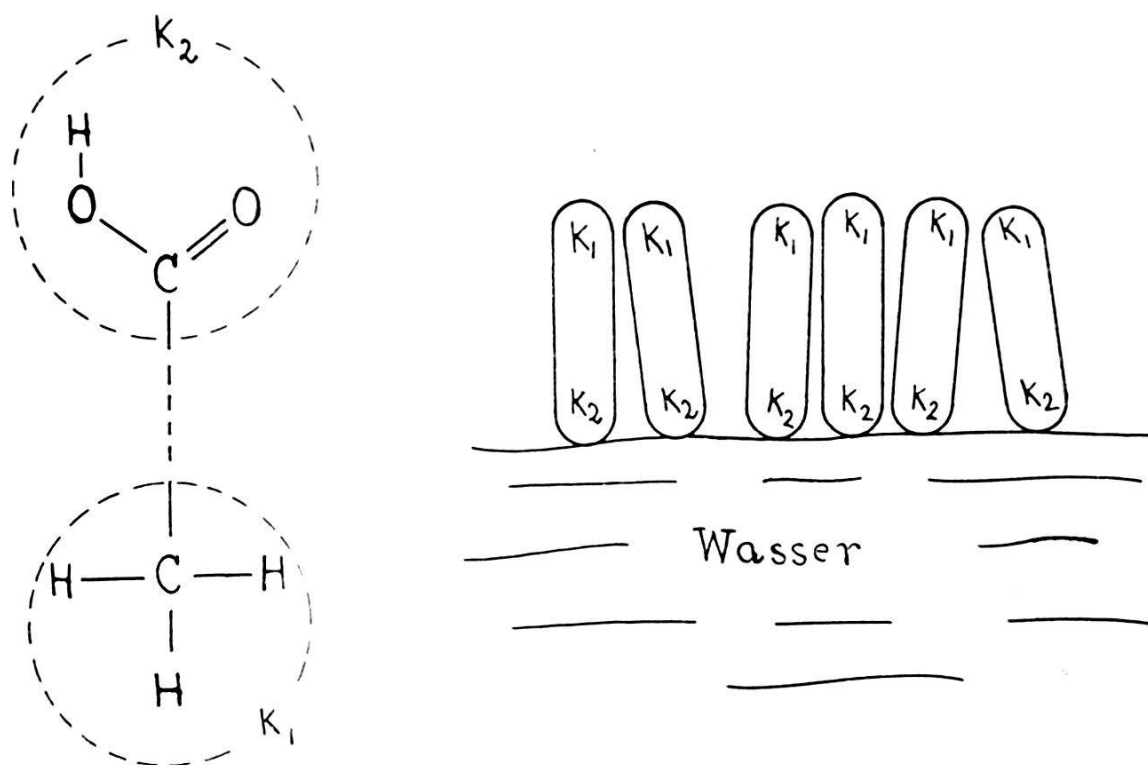


Fig. 5. Monomolekulare Schicht.

direkt an dieser Oberfläche haften, während die K_1 nach aussen gerichtet sind. Auf diese Weise wird von den elektrischen Streufeldern der Wassermoleküle in bezug auf Verwirklichung des tiefsten Energiezustandes der ausgiebigste Gebrauch gemacht. Zweitens erzeugt aber auch das Ende K_2 infolge seiner elektrischen Polarität (Dipol) ein intensiveres Feld als K_1 . Indem man also die Köpfe K_2 vorzugsweise mit den Wassermolekülen in Berührung bringt, macht man auch von deren Polarisierbarkeit den bestmöglichen Gebrauch.

Auf Grund obiger Überlegungen lässt sich wahrscheinlich auch das Problem der Mischbarkeit von verschiedenen Flüssigkeiten behandeln.

Uns interessiert augenblicklich die Bedeutung des Prinzips der schwachen Asymmetrie für die Struktur der Kristalle. Wir

fassen die Grundideen nochmals kurz zusammen. Falls zwischen den elementaren Bausteinen eines Kristalls reine Zentralkräfte wirken, so ist die Gleichgewichtskonfiguration ein ideales Gitter, das sowohl dynamisch, als auch gewöhnlich thermodynamisch stabil ist. Zwar lässt sich in gewissen Fällen zeigen, dass es daneben noch asymmetrische, dynamisch stabile Modelle gibt¹⁾; aber es ist nicht allgemein zu übersehen, ob deren Energieinhalt grösser oder kleiner ist als der des idealen Gitters. Berücksichtigt man aber die elektrische Deformierbarkeit der Atome und Moleküle, und ist dieselbe gross genug, um der Forderung (4) zu genügen, dann wird das Gitter immer eine superponierte Sekundärstruktur aufweisen. Es ist vielleicht angebracht, in diesem Zusammenhang eine wertvolle Zusammenstellung von Polarisierbarkeiten aus dem Artikel von BORN und BOLINOV, Handbuch der Physik, Bd. 24, S. 449, abzudrucken.

Tabelle I. Polarisierbarkeiten der Ionen.

$\alpha \cdot 10^{24} =$			He	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ⁺⁺⁺	
			0,202	0,075	(0,028)	(0,0145)	
$\alpha \cdot 10^{24} =$	O ⁻⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Si ⁺⁺⁺⁺
	(3,1)	0,99	0,392	0,21	0,12	0,065	0,043
$\alpha \cdot 10^{24} =$	S ⁻⁻	Cl ⁻	A	K ⁺	Ca ⁺⁺	Sc ⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺⁺⁺
	(7,25)	3,05	1,629	0,85	(0,57)	(0,38)	(0,27)
$\alpha \cdot 10^{24} =$	Se ⁻⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ⁺⁺	Y ⁺⁺⁺	Zr
	(6,4)	4,17	2,46	1,81	1,42	(1,04)	(0,80)
$\alpha \cdot 10^{24} =$	Te ⁻⁻	J ⁻	X	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	La ⁺⁺⁺	Ce ⁺⁺⁺⁺
	(9,6)	6,28	4,00	2,79	(2,08)	(1,56)	(1,20)

Zur Veranschaulichung der in Frage stehenden Energien seien noch folgende Vergleichswerte mitgegeben, wobei für α ein Normalwert 10^{-24} cm^3 benutzt ist.

Tabelle II.

r in Å	1	1,5	2	2,5	3
$u_C = e^2/r \text{ (} \times 10^{12} \text{ in erg)}$	22,75	15,16	11,38	9,10	7,58
$u_P = \frac{\alpha}{z} e^2/r' \text{ (} \times 10^{12} \text{ in erg)}$	11,38	2,25	0,71	0,29	0,14

Es ist zu beachten, dass für sehr grosse Felder eine Korrektion in u_P eingeführt werden müsste, falls die induzierten Dipole nicht mehr den Feldstärken proportional sein sollten.

¹⁾ Siehe z. B. H. M. EVJEN, Phys. Review Bd. 34, S. 1385, 1929.

Auf die andere Möglichkeit von schwachen Asymmetrien, herührend von Polaritäten der elementaren Bausteine, gehen wir nicht weiter ein. Wir machen nur darauf aufmerksam, dass sie sich zu einem sekundären Kristall innerhalb des primären Kristalls organisieren können. Das sekundäre Gitter weist dabei in vieler Beziehung eine beträchtliche Selbständigkeit auf. Es kann z. B. seinen eigenen, vom primären Gitter verschiedenen Schmelzpunkt („Curiepunkt“) besitzen. Die sekundäre Schmelztemperatur T_s wird etwa durch die Beziehung

$$k T_s \sim \mu^2/r^3 \sim 10^{-16} \text{ erg} \quad (52)$$

bestimmt sein. Mit $k = 1,37 \times 10^{-16} \text{ erg}$ ergibt sich $T_s \sim 1^0 \text{ abs.}$

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das Prinzip der schwachen Asymmetrie besonders bei nicht statischen, aber stationären Zuständen von grosser Bedeutung zu werden verspricht, d. h. für elektrische Ströme (supraleitender Zustand), sowie auch für Flüssigkeitsbewegungen (Turbulenz). Weiter ermöglicht es uns, die Tendenz fester und flüssiger Materie zur Bildung von Teilchen kolloidaler Grösse wenigstens qualitativ zu verstehen.

§ 3. Zusammenfassung.

In § 1 wird die Einteilung der Eigenschaften von festen Körpern in strukturabhängige und strukturunabhängige besprochen. Die bisherige Gitterdynamik erfasst allein die Str. U. E. und steht dem Problem der Str. A. E. vollkommen ratlos gegenüber.

In § 2 werden drei Arbeitshypothesen diskutiert. Die erste, welche die Str. A. E. als durch zufällige Wachstumsfehler bedingt auffasst, steht in Widerspruch mit der Erfahrung. Die zweite geht aus von der Erkenntnis, dass in vielen Kristallen submikroskopische Risse notwendigerweise mit dem Gitteraufbau verknüpft sind. Diese Hypothese erfasst zwar eine ganze Reihe von Str. A. E., führt indessen aus angeführten Gründen nicht zu einer vollkommen befriedigenden Lösung. Die dritte Hypothese geht aus von der in § 4 theoretisch begründeten Tatsache, dass dem primären Gitter der Kristalle im allgemeinen eine Sekundärstruktur überlagert ist, welche im wesentlichen die Str. A. E. bedingt. Die auf dieser Grundlage entwickelte Theorie ermöglicht im Prinzip ein rationelles Verständnis beider Gruppen von Eigenschaften von Festkörpern.

§ 3 gibt die Ableitung einiger wichtiger Eigenschaften von räumlichen, ebenen und linearen Ionengittern, die im § 4 benutzt

werden, um zu beweisen, dass ein Ionengitter mit überlagerter Sekundärstruktur ein tieferes Energieniveau darstellt als ein ideales Gitter.

§ 5 bringt die Verallgemeinerung der obigen Überlegungen auf beliebige Kristalle, ausgehend von der Erkenntnis, dass die Existenz einer Sekundärstruktur wesentlich mit dem Phänomen der Querkontraktion, sowie der Polarisierbarkeit der das Gitter aufbauenden Elementarteilchen zusammenhängt. Es wird auch kurz angedeutet, dass man bei nicht zentralsymmetrischen Bausteinen eine Sekundärstruktur zweiter Art zu erwarten hat.

§ 6 handelt von der Temperaturabhängigkeit der Mosaikstruktur, sowie der damit verknüpften Str. A. E.

Endlich wird versucht, die wichtigsten in dieser Arbeit entwickelten Ideen in dem Prinzip der schwachen Asymmetrie komplexer Atomsysteme auf eine allgemeine Basis zu bringen.

Für viele anregende Diskussionen in theoretischen Fragen bin ich meinem Freunde Dr. H. M. EVJEN zu Dank verpflichtet. Von den Arbeiten meiner Freunde von der Experimentalphysik an unserem Institut wird im zweiten Teil dieser Abhandlung die Rede sein.

Norman Bridge Laboratory of Physics,
California Institute of Technology,
Pasadena, California, den 15. April 1930.
