

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 3 (1930)

Heft: V-VI

Artikel: Bestimmung der Elektrizitätsverteilung im Lithium-Atom

Autor: Arakatzu, B. / Scherrer, P.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-109812>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 12.02.2026

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

Bestimmung der Elektrizitätsverteilung im Lithium-Atom

von B. Arakatzu und P. Scherrer.

(13. IX. 30.)

Inhalt: Mit Hilfe der röntgenometrischen Pulvermethode wird die Streufunktion von metallischem Lithium bestimmt. Sie stimmt überein mit den Werten, die sich nach wellenmechanischer Rechnung für das Lithium-Ion ergeben.

Einleitung.

Durch Messung der Zerstreuung von Röntgenstrahlen ist es möglich, Aufschluss zu gewinnen über die Anordnung der negativen Elektrizität im Atom. Nach der Wellenmechanik ist sie kontinuierlich um den positiven Atomkern verteilt. Im Falle einer kugelsymmetrischen Elektrizitätsverteilung im ruhenden Atom, bei der im Abstande r vom Kern die Ladungsdichte $u(r)$ ist, hat der kohärente Anteil der Streuamplitude unter dem Winkel 2ϑ zur einfallenden Strahlung den Wert.¹⁾

$$F_0(2\vartheta) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{u(r) \sin x}{x} dr \quad (1)$$

mit

$$x = 4\pi r \frac{\sin \vartheta}{\lambda}.$$

Dabei ist $u(r)$ in Einheiten der Elektronenladung e gemessen und die Streufunktion F_0 in Einheiten der Streuamplitude für ein punktförmiges Elektron. (Ein solches gibt bekanntlich nach R. THOMSON eine Streuintensität

$$\frac{e^4}{\mu^2 r^2 c^4} \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{2};$$

μ = Elektronenmasse, c = Lichtgeschwindigkeit, r = Abstand des Aufpunktes). F_0 ist auch das Verhältnis der Streuamplitude, welche der im Atom wirklich vorkommenden Elektrizitätsverteilung entspricht, zur Streuung, die vorhanden sein würde, wenn die ganze negative Ladung in einem Punkte vereinigt wäre.

¹⁾ W. H. JAMES, Proc. Roy. Soc. 118, 334.

Die oben angegebene Formel lässt sich umkehren, d. h. man kann aus den gemessenen Werten der Streufunktion F_0 die Elektrizitätsverteilung $u(r)$ sofort ableiten. Man hat:

$$u(r) = \frac{1}{r} \int_0^{\infty} \xi \cdot F \sin(4\pi r \xi) d\xi \quad \text{mit} \quad \xi = \frac{\sin \vartheta}{\lambda}. \quad (2)$$

Die heute schon gut ausgebildete Methode der Beugung von Elektronenstrahlen eignet sich für die Bestimmung der Elektrizitätsverteilung im Atom nicht so gut wie die Untersuchung mit Röntgenstrahlen. Die Elektronenbeugungsbilder geben mehr Aufschluss über die Lage des Kernes.

Es ist sehr interessant, diese Streufunktion und damit die Elektronenverteilung für das Li-Atom zu messen, weil hier wegen der geringen Elektronenzahl der Unterschied zwischen Bohr'scher und wellenmechanischer Elektrizitätsverteilung besonders schön in Erscheinung tritt; bei Atomen mit sehr vielen Elektronen verschwischen sich die Details viel stärker.

Man hat die Möglichkeit, das Li-Atom in Form von Li-Dampf, Li-Metall oder einem Li-Salz zu untersuchen. Die Untersuchung von Li-Dampf würde wohl wesentliche experimentelle Schwierigkeiten wegen der hohen erforderlichen Temperatur (Sdp. über 1400° C) bieten. In Li-Salzen liegt das Li als Ion vor. Von diesen Salzen ist tatsächlich die Streuung am Li-Fluorid schon untersucht worden, und zwar von DEBYE und SCHERRER¹⁾ und von HAVIGHURST²⁾. Diese Untersuchungen sind aber sehr ungenau wegen der überwiegenden Streuung des Fluor-Ions, das mit seinen 10 Elektronen viel stärker streut als das Li-Ion mit den 2 Elektronen.

Es soll daher in dieser Arbeit versucht werden, Li-Metall als streuenden Körper zu verwenden. Nach der Vorstellung, die wir heute von der metallischen Leitung besitzen, muss das Lithium im Metall ebenfalls als Ion vorhanden sein. Jedes Atom hat ein Elektron als Leitfähigkeitselektron abgespalten³⁾. Diese Elektronen bilden ein entartetes Gas und verteilen sich ihrer grossen Energie wegen ziemlich gleichmässig im Gitter der Atomreste. Natürlich ist nicht die volle Gleichförmigkeit der Verteilung erreicht; die Potentialmulden in der Nähe der positiven Ionen sind bei der Verteilung bevorzugt gegenüber den weiter vom positiven Ion entfernten Volumgebieten.

¹⁾ P. DEBYE und P. SCHERRER, Phys. Zsch. XVII, 1916, 277.

²⁾ R. J. HAVIGHURST, Phys. Rev. 28, 1926, 869.

³⁾ A. SOMMERFELD, Z. f. Phys. 47, 1928, 1.

Nach diesen Ausführungen muss man erwarten, dass metallisches Lithium sehr angenähert die Streufunktion des *Li-Ions* gibt, und in der Tat bestätigen die Versuchsergebnisse diese Erwartung.

Verwendet man die Pulvermethode, so ergibt sich für die Gesamtintensität einer Interferenzlinie (die ja nur durch die kohärente Strahlung erzeugt wird), die folgende Formel:

$$J = \text{konst.} \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{\sin\vartheta \sin(2\vartheta)} p F^2 e^{-2M} A(2\vartheta). \quad (3)$$

Darin bedeutet p den Häufigkeitsfaktor, der angibt, wie oft eine bestimmte Netzebene in dem untersuchten Krystalsystem vorkommt. A ist der Absorptionsfaktor, der durch die Absorption der Primär- und Streustrahlung im Präparat bedingt ist. Für die verwendete Wellenlänge einer Kupferantikathode erweist die Rechnung den Absorptionseinfluss in dem leichten Lithium vernachlässigbar klein, so dass $A = 1$ gesetzt werden kann.

e^{-2M} berücksichtigt die Intensitätsverminderung infolge der Temperaturbewegung der Li-Atome. Nach DEBYE und WALLER hat M die Werte:

$$M = \frac{6h^2}{mk\Theta} \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right] \quad (4)$$

bei Annahme von Nullpunktsenergie für die Atome und

$$M' = \frac{6h^2}{mk\Theta} \frac{\sin^2\vartheta}{\lambda^2} \frac{\Phi(x)}{x} \quad (5)$$

ohne Nullpunktsenergie.

Dabei sind:

h : Planck'sches Wirkungsquantum,

m : Masse des Li-Atoms,

k : Boltzmann'sche Konstante.

$\Phi(x)$ ist eine aus Tabellen zu entnehmende Funktion von $x = \frac{\Theta}{T}$, wo Θ die charakteristische Temperatur des Li-Kristalls bedeutet.

Wenn Θ bekannt ist, können aus den experimentell gemessenen Intensitäten J die F -Werte für die verschiedenen Streuwinkel oder die verschiedenen Werte der Variablen $\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$ bestimmt werden (Gl. 3).

Die Ermittlung der charakteristischen Temperatur von Lithium ist nach *Simon*¹⁾ insofern mit Schwierigkeiten verknüpft,

¹⁾ Nach freundl. brieflicher Mitteilung, wofür wir Herrn Prof. SIMON sehr zu Dank verpflichtet sind.

als die experimentell gemessene C_v -Kurve für die spezifische Wärme nicht durch eine Debye-Funktion dargestellt werden kann. SIMON hat vielmehr (auch bei den Elementen¹⁾ Sn, C, Na, K, Fe, Co, Ni) die spezifische Wärmekurve durch die Superposition einer Debye-Funktion und einer Umlagerungsfunktion erklärt, in der Annahme, dass die dem Li-Metall zugeführte Wärme einerseits zur Steigerung der Atomschwingungen, anderseits zu einer inneratomaren Umwandlung verbraucht wird.

Er findet so für die Atomschwingungen allein die charakteristische Temperatur $\Theta = 510^0$ massgebend; mit diesem Wert soll auch in dieser Arbeit gerechnet werden. Über eine direkte Messung der Atomschwingungen mit Hilfe der Röntgeninterferenzen soll in einer zweiten Mitteilung berichtet werden²⁾.

Experimentelles.

Reines Lithium wurde von Prof. TAMMANN, Göttingen³⁾, und der Firma KAHLBAUM bezogen. Ursprünglich wurde das Lithium mit einer Paraffinschicht überzogen, um es gegen Oxydation zu schützen. Die Aufnahmen sind dann aber wegen der Streuung des Paraffins schlecht auszuwerten. Es wurde daher eine Debye-Scherrer-Kamera gebaut, die es gestattet, das Lithium während der Exposition im Vakuum oder einer Wasserstoffatmosphäre zu behalten. Zu diesem Zwecke sind der Deckel, die Blende, das Austrittsrohr für die Röntgenstrahlen, sowie der Präparathalter durch Schlitte mit der Kamera verbunden. Die Blendenöffnung wird mit einer Ni-Folie verschlossen, die gleichzeitig zur Filterung der Kupferstrahlung dient. Das Lithium wurde in Paraffinöl zerkleinert und unter Öl viele Male durch eine Natriumpresse gedrückt. Das so fein pulverisierte Metall wurde in der Presse geformt, verdrillt, in einem getrockneten Wasserstoffstrom von Öl gereinigt und dann in die mit H_2 gefüllte Kamera eingesetzt. Es erwies sich als schwierig, schöne Li-Stäbchen zu erhalten, die sehr mikrokristallin und auch völlig frei von *Faserstruktur* waren. Jede schwache Berührung des Lithium ergibt Faserstruktur und diese wiederum eine Fälschung der Intensitäten der einzelnen Linien.

Die Kristallstruktur von reinem Lithium ist von HULL⁴⁾ und BYVOET-KARSEN⁵⁾ untersucht worden. Darnach ist das

¹⁾ F. SIMON, Preuss. Akad. 1926, XXXIII, 477.

²⁾ Vortrag P. SCHERRER und R. SIEGRIST, Schweiz. Phys. Ges. 1930. H. P. A.

³⁾ Herrn Prof. TAMMANN sei für die freundliche Überlassung bestens gedankt.

⁴⁾ A. W. HULL, Phys. Rev. 10, 1917, 661.

⁵⁾ BYVOET, Travaux chim. P. B. 42, 1923.

Gitter kubisch innenzentriert mit der Würfelkante $a = 3,5 \text{ \AA}$. Hierzu ist zu bemerken, dass HULL bei seinen Mo-K-Aufnahmen viele unerklärbare Linien beobachtete, und zwar die scheinbar von der Fläche (111) reflektierte Linie mit der grössten Intensität. Anfänglich wurde dieses Ergebnis auch bei den vorliegenden Messungen bestätigt. Mit zunehmender Sorgfalt bei der Behandlung des Lithium und bei völlig reinen Präparaten blieben aber schliesslich nur noch die dem innenzentrierten kubischen Gitter zugehörigen Linien bestehen (siehe Tabelle 1). Die Würfelkante a_w berechnet sich aus diesen Aufnahmen in Übereinstimmung mit den älteren Bestimmungen zu $3,50 \text{ \AA}$.

Auswertung und Photometrierung der Filme.

Die Filme wurden mit dem Moll'schen und dem Koch'schen Photometer ausgewertet¹⁾. Bei den Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass der absolute Wert der Schwärzung den Betrag 0,6 nicht übersteigt, damit der Betrag der Schwärzung und die Intensität der sie verursachenden Strahlung noch sicherlich proportional sind. Die Intensität J einer Linie ist bestimmt durch den Flächeninhalt der ihr entsprechenden Photometerkurve unter Abzug der Hintergrundschwärzung.

Der Wert von x in Gln. 4 und 5 beträgt mit

$$\left. \begin{array}{l} \Theta = 510^\circ \\ T = 293^\circ \end{array} \right\} x = \frac{\Theta}{T} = 1,74.$$

Dem entspricht nach DEBYE $\Phi(x) = 0,645$ und also

$$\frac{\Phi(x)}{x} = \frac{0,645}{1,74} = 0,370$$

$$\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4} = 0,620.$$

Setzt man in Gln. 4 und 5 die Bragg'sche Beziehung ein:

$$2 a_w \sin \vartheta = \lambda \sqrt{\sum h^2} \quad (6)$$

(h Indices der reflektierenden Fläche),

so wird

$$M = 0,0411 \sum h^2 \text{ mit Nullpunktsenergie}$$

und

$$M' = 0,0245 \sum h^2 \text{ ohne Nullpunktsenergie.}$$

¹⁾ Herrn Prof. HAGENBACH in Basel sei für die freundliche Erlaubnis der Benützung des Photometers gedankt, sowie Herrn Prof. KOCH und Dr. KUHLMANN in Hamburg für die sorgfältige Photometrierung.

In der folgenden Tabelle sind alle Größen angegeben, aus welchen mit Gl. 3 zu den gemessenen Linienintensitäten (bei $T = 293^\circ$) die relativen Streuamplituden berechnet werden können. (Die Konstante in Gl. 3 wird gleich 1 gesetzt.) Dabei bedeutet $F_{\text{rel} 293^\circ}$ diese Amplitude ohne Korrektur für die Wärmebewegung der Atome, d. h. mit $e^{-M} = 1$. Die Reduktion auf 0° , d. h. die Werte F_0 und F_0' , erhält man durch Multiplikation mit $e^{+M} \cdot F_{\text{rel} 293^\circ}$ und F_0' beziehen sich auf die Werte mit und ohne Nullpunktsenergie.

Tabelle 1.

h	J_{293}^0	ϑ	$\sin \vartheta$	$\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$	p	$1 + \frac{\sin \vartheta \cdot F_{\text{rel} 293^\circ}^0}{\cos^2(2\vartheta) \sin(2\vartheta)}$	$F_{\text{rel} 293^\circ}^0$	e^M	$e^{M'}$	F_0	F_0'
(011)	1,000	$18^\circ 3'$	0,311	0,202	12	1,652	0,186	6,86	1,087	1,050	7,47
(002)	0,135	$25^\circ 59'$	0,440	0,286	6	1,377	0,145	5,32	1,182	1,103	6,28
(112)	0,230	$32^\circ 28'$	0,538	0,348	24	1,178	0,486	4,46	1,279	1,158	5,69
(022)	0,055	$38^\circ 18'$	0,622	0,403	12	1,051	0,604	3,63	1,389	1,217	5,04
(013)	0,065	$43^\circ 52'$	0,695	0,450	24	1,001	0,694	3,06	1,507	1,278	4,62
(123)	0,065	$55^\circ 51'$	0,822	0,535	48	1,112	0,770	2,17	1,780	1,409	3,86
											3,06

BRINDLEY hat eine von HARTREE berechnete Tabelle für die nach der Wellenmechanik zu erwartenden F_0 -Werte für das Li-Ion gegeben¹⁾. Diese Werte sind auf Grund des Atommodells bestimmt, das der Hartree'schen Methode des self-consistent field entspricht. Tabelle 2 enthält diese Werte als F_0 Brindley. Schliesst man die experimentelle an die theoretische Kurve bei der Reflexion (002) an, so ergeben sich die in Tab. 2 angegebenen Zahlen für F_0 mit und ohne Nullpunktsenergie.

Tabelle 2.

h	F_0 Brindley	F_0	F_0'
(011)	1,76	1,84	1,91
(002)	1,55	1,55	1,55
(112)	1,40	1,40	1,37
(022)	1,27	1,24	1,17
(013)	1,15	1,14	1,03
(123)	0,96	0,95	0,81

In Fig. 1 sind die verschiedenen F -Werte als Funktionen von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ aufgetragen.

¹⁾ G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. **53**, 1930, 193.

Diskussion der Resultate.

Es zeigt sich, dass die experimentelle F -Kurve sehr gut übereinstimmt mit der nach der Wellenmechanik errechneten Atomformfaktorkurve für das *Li-Ion*, sobald mit Nullpunktsenergie gerechnet wird. Ohne Nullpunktsenergie würde die Übereinstimmung ganz bedeutend verschlechtert werden.

Die F_0 -Kurve für das Li-Ion erreicht für $\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0$ den Wert 2 entsprechend den 2 Elektronen des Ions. Aus Messungen am Li-Kristall lässt sich die Streukurve nur bis zum kleinsten Wert

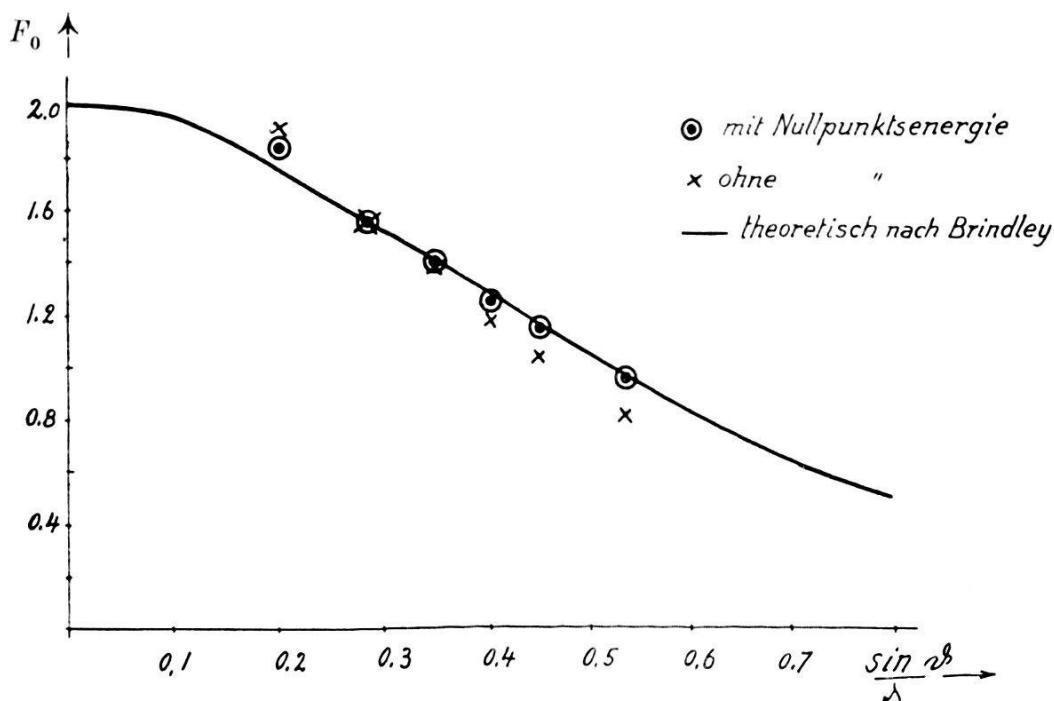


Fig. 1.

$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,2$ verfolgen; es ist also unmöglich zu entscheiden, bis wohin die experimentelle Kurve weiter der theoretischen folgt. Die untere, dem Experiment zugängliche Grenze von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ ist gegeben durch die Bragg'sche Gleichung (6), nach der die erste Interferenz für den Wert

$$\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = \frac{\sqrt{0+1+1}}{2 a_w}$$

auftritt. Eine Verkleinerung der Wellenlänge verkleinert zwar den Winkel ϑ , nicht aber den Wert von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$.

Die Streuung der Leitfähigkeitelektronen wäre allein im kontinuierlichen Untergrund zu finden, wenn dieselben *vollkommen*

gleichmässig über den Raum verteilt wären. Ihre grössere Konzentration in der Nähe der Ionen (Gitterpunkte) gibt Anlass zu einer Beteiligung derselben an der Intensität der Interferenzmaxima. Diese Beteiligung betrifft in stärkerem Masse die Maxima unter kleinem Winkel ϑ , d. h. die F_0 -Kurve steigt unter Berücksichtigung dieser „Bindung“ des freien Elektrons bei kleinen Werten $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ nach dem Werte 3. Für welche Werte von $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ eine merkliche Einwirkung des freien Elektrons auf die F_0 -Kurve des Ions eintritt, kann nur eine genaue Rechnung zeigen. Der vorderste gemessene Punkt unserer Streukurve

$$\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda} = 0,2 \right)$$

liegt ein wenig oberhalb der theoretischen Kurve für das Ion. Die Abweichung ist aber so klein, dass sie nicht mit Sicherheit als Einfluss des Valenzelektrons gelten kann. Nur eine Messung des kontinuierlichen Untergrundes, die bereits im Gange ist, wird über die Verteilung der Leitungselektronen im Metall Aufschluss geben.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.
