

Zusatz b. d. Korr.: L. Couture-Mathieu und J.-P. Mathieu (Acta Cryst. 5, 571 [1952]) haben kürzlich Werte für die Komponenten des Tensors der Änderung der Polarisierbarkeit für das H_2O -Molekül in $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angegeben, die sich gut in das hier betrachtete Modell einfügen. Sie erhalten für die symmetrische Valenzschwingung $\epsilon_{xx} : \epsilon_{yy} : \epsilon_{zz} = 0,26 : 0,19 : 0,78$ oder $0,78 : 0,19 : 0,26$. Das Modell liefert aus $\epsilon_{xx}/\epsilon_{zz} = 1/3$ (mit $\alpha_H = 0,4$, $\alpha_O = 0,75$, $\beta = \gamma = 1$)

$\alpha'_H = 1,68$, $\alpha'_O = 1,64$. Hieraus folgt $\epsilon_{yy} = 0,28$. Die Alternative $\epsilon_{xx}/\epsilon_{zz} = 3$ gibt keine mögliche Lösung. Die Diskrepanz für ϵ_{yy} kann wohl durch geeignete Wahl von β verringert werden, jedoch lohnen sich die umständlichen Rechnungen zur Zeit nicht. Die Angabe von Couture und Mathieu, daß ϵ_{xx} und ϵ_{yy} entgegengesetzte Vorzeichen haben, beruht auf einem Versehen. Aber selbst dann wäre eine Darstellung im Rahmen des Modells möglich.

Entropie der Elektronen in Metallgittern

Von ULRICH DEHLINGER

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik
der Technischen Hochschule, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 8a, 67—69 [1953]; eingegangen am 1. September 1952)

Erwin Fues zum 60. Geburtstag

Wenn die Fermi-Grenze mit steigender Temperatur schmale Bänder durchschreitet, entsteht eine anomale spezifische Wärme, deren Betrag gegenüber der sonstigen nicht zu vernachlässigen ist. Außerdem erhält das Elektronensystem dann eine mit der Symmetrie und Koordinationszahl oder mit dem Paramagnetismus des Gitters zusammenhängende Entropie, die die allotropen Umwandlungen, vor allem beim Eisen, hervorrufen kann.

Schon vor Jahren hat der Verf. vorgeschlagen, zur Erklärung der Allotropie metallischer Elemente und Verbindungen eine dem Elektronensystem hochsymmetrischer Gitter zukommende Entropie heranzuziehen¹. Es haben nämlich sämtliche Elemente, die in mehreren Modifikationen kristallisieren, bei höherer Temperatur ein Gitter mit höherer Symmetrie oder mit größerer Koordinationszahl als bei tieferen Temperaturen². Dabei ist diese Art von Allotropie besonders häufig im Bereich der Übergangsmetalle mit ihren nicht abgeschlossenen d-Schalen. Da nun die Symmetrie der Atom-Eigenfunktionen nicht abgeschlossener Schalen nicht ohne weiteres³ mit der Punktsymmetrie des Atoms in einem hochsymmetrischen Gitter übereinstimmt, wird es vielfach verschiedene Einstellungsmöglichkeiten der Atomfunktionen geben und damit eine Entropie des Elektronensystems auftreten, die in bekannter Weise die thermodynamische Stabilität des betreffenden Zustands bei höherer Temperatur erhöht. Da die Umwandlungswärme der allotropen Modifikationen der Elemente untereinander einige hundert g-cal je Mol beträgt, genügt eine Entropie-

differenz von der Größenordnung $R \ln 2$, wie sie nach diesen Überlegungen zu erwarten ist, um einen Umwandlungspunkt von mehreren hundert Grad Kelvin zu erzeugen.

Dieser Versuch, Allotropie bei Metallen nicht auf Gitterschwingungen, sondern auf Änderung der Elektronenzustände zurückzuführen, begegnete u. a. folgendem Einwand: Am absoluten Nullpunkt ist die quantenmechanische Entartung der Elektronenzustände aufgehoben und damit ihre Entropie für jeden tatsächlich dort noch existierenden Zustand sicher gleich Null. Wenn also bei einer höheren Temperatur das Elektronensystem eine Entropie besitzt, so muß zwischen absolutem Nullpunkt und dieser Temperatur eine anomale spezifische Wärme der Elektronen aufgetreten sein, als deren Integral $\int_0^T (c/T) dT$ die Entropie erscheint. Nun ist aber nach der Fermi-Statistik die spezifische Wärme der Metallelektronen so klein, daß auch ihre Entropie nur bei sehr hohen Temperaturen nicht vernachlässigbar kleine Werte annehmen kann.

Ein spezieller Fall dieser Art zeigt aber, daß

das mit steigender Temperatur von der kubischen in die hexagonale dichteste Packung übergeht. Der letztere Fall ist vermutlich mit dem Übergang eines d- in ein s-Elektron verknüpft.

³ Vgl. F. Hund, Z. Physik 99, 119 [1936].

¹ U. Dehlinger, Z. Physik 94, 231 [1935].

² Vgl. z. B. E. Brandenberger, Grundriß der allgem. Metallkde., Reinhardt, München und Basel 1952. Ausnahmen bilden das Li, das bei sehr tiefen Temperaturen ein flächenzentriertes Gitter hat, und das Ca,



dieser Einwand nicht stichhaltig sein kann: Der temperaturabhängige Paramagnetismus, der besonders bei den Übergangsmetallen auftritt, ist klassisch als Drehung der Atommomente zu berechnen und muß daher eine anomale spezifische Wärme von etwa $\frac{3}{2} R$ und eine entsprechende Entropie besitzen. Elektronentheoretisch gesprochen handelt es sich um eine Änderung in der Besetzung der d-Funktionen, die aber sehr viel stärker temperaturabhängig sein muß, als es nach der gewöhnlichen Fermi-Statistik zu erwarten ist.

Nun kann aber die Bändertheorie leicht zeigen, unter welchen Umständen auch im Bereich der Fermi-Statistik dem Elektronensystem eine spezifische Wärme und Entropie der oben genannten Größenordnung zukommt: Es müssen schmale Bänder vorhanden sein, die so nahe oberhalb der Fermi-Grenze des absoluten Nullpunkts liegen, daß sie schon bei tieferen Temperaturen von der mit der Temperatur fortschreitenden Fermi-Grenze durchlaufen werden. Ein solches Durchschreiten bedeutet ja, daß Elektronen innerhalb des Bandes oder auch aus tieferen Bändern von Zuständen kleinerer zu solchen größerer Energie übergehen. Die dadurch hervorgerufene spezifische Wärme ist proportional der Größe $\partial n_E / \partial E^4$, also näherungsweise umgekehrt proportional der Bandbreite. Bekanntlich beziehen sich aber die ursprünglichen Berechnungen Sommerfelds auf unendlich breite Bänder, wie sie mit guter Näherung den nahezu freien s-Elektronen zugeschrieben werden können. Für sie ergibt sich eine sehr kleine spezifische Wärme. Dagegen haben etwa die d-Elektronen der Übergangsmetalle infolge ihrer schwächeren gegenseitigen Wechselwirkung viel schmalere Bänder, trotzdem ihre Termenergie im freien Atom nahe bei der der s-Elektronen liegt und daher auch im Gitter sich in der Nähe der Fermi-Grenze befinden kann.

Liegen nun in einem solchen Band n Zustände nahezu gleicher Energie und sind nach Durchschreiten der Fermi-Grenze n_b von ihnen (je einfach) besetzt, so ist nach der Fermi-Statistik die Entropie dieser Elektronen näherungsweise

$$n_b K \ln (n - n_b) / n_b + n K \ln n / (n - n_b).$$

Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden: In einem bestimmten Temperaturgebiet, in dem die Phase beobachtet werden kann, kann das Band von der Fermi-Grenze schon vollständig durchschritten sein. Dann ist die von diesem Band herrührende Entropie temperaturunabhängig und kann als „Nullpunksentropie“ eingeführt werden, deren zugehöriges Anomaliegebiet der spezifischen Wärme bei tiefen, praktisch meist unerreichbaren Temperaturen liegt. Auch wenn man keine zuverlässigen Messungen der spezifischen Wärmen besitzt, kann man aus magnetischen Daten auf das Bestehen dieses Falls schließen, da sich diese bei Änderung der Bandbesetzung beträchtlich ändern werden. So ist er vermutlich beim flächenzentrierten γ -Eisen verwirklicht, dessen Paramagnetismus sich mit der Temperatur ja nur wenig ändert. Der andere Fall ergibt temperaturabhängigen Paramagnetismus. Dann befindet sich die Fermi-Grenze in dem betrachteten Temperaturgebiet innerhalb des Bandes und die Entropie der Elektronen nimmt mit der Temperatur zu. So ist es offensichtlich beim innenzentrierten α - δ -Eisen⁵, das unterhalb seines bei 790°C liegenden Curie-Punktes keine merkliche Elektronenentropie besitzt, von da ab jedoch einen wesentlich stärker temperaturabhängigen Paramagnetismus hat als das γ -Eisen. So kann es kommen, daß oberhalb 1410°C seine Elektronenentropie größer wird als die des letzteren und daß es daher wieder thermodynamisch stabil wird.

Nach diesen allgemeinen halbempirischen Betrachtungen wird es nötig sein, genauere Angaben über die den entropiebehafteten Zuständen entsprechenden Gitterfunktionen zu bekommen.

Ganzhorn⁶ hat nach der gruppentheoretischen Methode von Bethe für das innenzentriert und flächenzentriert kubische Gitter sowie die hexagonale Kugelpackung diejenigen Linearkombinationen der d-Funktionen ermittelt, die die durch die Koordinationsverhältnisse in erster und zweiter Sphäre geforderten Symmetriebedingungen erfüllen. Er hat außerdem für die homöopolare Bindung des Diamant nachgewiesen⁷, daß solche Funktionen die Grundlage der die Wechselwirkung zwischen den Atomen berücksichtigenden Störungsrechnung

⁴ Vgl. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, 1936, J. Springer, Berlin.

⁵ U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle, 1939, S. 53—56. Akad. Verlagsges. Leipzig.

⁶ K. Ganzhorn, Stuttgarter Diss. 1952. Die Arbeit ist aus einer Arbeitsgemeinschaft mit E. Fues, H. Statz und dem Verf. hervorgegangen.

⁷ K. Ganzhorn, Diplomarbeit Stuttgart 1950. Kurze Mitt.: Naturwiss. 39, 62 [1952].

bilden müssen, die dann zu den Bändern führt. Daher erhält man aus der gruppentheoretischen Analyse die Anzahl der möglichen Bänder, während deren mittlere Störungsenergie und Breite qualitativ aus der Überlappung der entsprechenden benachbarten Atomfunktionen abgeschätzt werden.

Man kommt so zu der mit der Erfahrung vollständig übereinstimmenden Aussage, daß ein innen-zentriertes Gitter nur bei Anwesenheit von 3 bis 7 d-Elektronen⁸, eine hexagonale Packung nur mit 2 und 3, sowie 6 bis 8 d-Elektronen, ein flächenzentriertes Gitter mit 1 und 2, sowie 7 bis 10 d-Elektronen auftreten kann. Im letzteren Fall ergibt sich außerdem die Forderung, daß ein 3 einfache d-

Funktionen je Atom enthaltendes Band, von denen jede die Bindungen zu 4 Nachbaratomen mit antiparallelem Spin besorgen kann, nur von 2 Elektronen je Atom besetzt ist, weil bei antiferromagnetischer Spinverteilung im flächenzentrierten Gitter nur 8 von den 12 Nachbarn eines Atoms entgegengesetzten Spin tragen können. Am absoluten Nullpunkt ist eine streng regelmäßige Verteilung der Spins und damit auch der besetzten d-Funktionen anzunehmen. Schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen aber kann die Fernordnung verschwinden, also das ganze Band unter die Fermi-Grenze rücken und damit eine entsprechende Entropie auftreten⁹.

⁸ K. Ganzhorn, Z. Naturforschg. 7a, 291 [1952].

⁹ Beim α -Fe ist die mit dem Magnetismus zusammenhängende anormale spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen gemessen und von Mott und Slater ähn-

lich wie hier gedeutet. Vgl. F. Seitz, Modern Theory of Solids, 1940, McGraw Hill, New York; dagegen fehlen entsprechende Messungen für γ -Fe.

Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Von JOSEF MEIXNER

Aus dem Institut für theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. 8a, 69—73 [1953]; eingegangen am 24. September 1952)

Erwin Fues zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Euckensche Formel für die Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase wird in der Form, welche ihr Chapman und Cowling einerseits, Schaefer andererseits gegeben haben, mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse hergeleitet. Wesentlich hierfür ist die Berücksichtigung der gegenseitigen Diffusion der Moleküle in den verschiedenen Anregungszuständen. Den Koeffizienten der modifizierten Euckenschen Formel kommt nur in einfachen Fällen eine einfache Bedeutung zu.

1. Problemstellung

Die kinetische Gastheorie liefert für einatomige Gase einen einfachen Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit λ und der Viskosität η

$$\lambda = k c_v \eta = \frac{3}{5} k c_p \eta. \quad (1)$$

c_v und c_p sind die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck. Der Proportionalitätsfaktor k hängt noch von den Kräften zwischen den Atomen ab, liegt aber stets recht nahe an $5/2$; die Experimente bestätigen diesen Wert sehr gut, so daß wir im folgenden der Einfachheit halber setzen

$$\lambda = \frac{5}{2} c_v \eta = \frac{3}{2} c_p \eta. \quad (2)$$

Für mehratomige Gase hat Eucken¹ vorgeschlagen, die Wärmeleitfähigkeit in drei Anteile aufzuspalten, die der Translation, der Rotation und der Schwingung der Moleküle zuzuordnen sind und zu setzen

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{3}{2} c_{p,t} + c_r + c_s, \quad (3)$$

worin $c_{p,t} = 5R/2M$ (M -Molekulargewicht), c_r und c_s die Anteile der Translation, der Rotation und der Schwingung an der spezifischen Wärme sind. Dieser Ansatz bewährt sich zwar qualitativ recht gut für die Deutung der experimentell gefundenen Wärmeleitfähigkeiten, eine eigentliche theoretische Begründung hat er jedoch nicht gefunden. In der Tat

¹ A. Eucken, Physik. Z. 14, 1, 324 [1913].