

Aus (7) entnimmt man sofort für die Lambshift

$$E - E^{(S)} = \delta E = \frac{\pi Z e^2 \hbar}{m \omega} (\psi^{(S)*} \psi^{(S)})_{r=0}, \quad (8)$$

also werden die S-Niveaus angehoben um

$$\delta E_{l=0} = I \alpha^2 \frac{2m c^2}{\hbar \omega} \cdot \frac{Z^4}{n^3}, \quad (9)$$

wo $I = Ry/\hbar c$ die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms, α die Feinstrukturkonstante bedeutet. Das Vorzeichen ist notwendig positiv.

Die Quantenelektrodynamik⁶ ergibt

$$\delta E_{l=0} = I \alpha^2 \frac{8}{3\pi} \alpha \ln \left(\frac{m c^2}{\hbar \omega} \right) \cdot \frac{Z^4}{n^3}, \quad (10)$$

Gruppentheorie und Quantenmechanik der Übergangsmetall-Strukturen

Von K. Ganzhorn*

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Prof. Dr. Dehlinger, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **8a**, 330—331 [1953]; eingeg. am 14. März 1953)

Die Kristallstrukturen der Übergangsmetalle werden durch die Konfiguration der d-Elektronen in einer nicht abgeschlossenen inneren Schale der Elektronenhülle des Atoms bestimmt. Eine Analyse der Elektronenzustände im Kristallgitter ist mit Hilfe der Gruppentheorie und quantenmechanischer Überlegungen möglich. In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß das kubisch raumzentrierte Gitter in der Reihe der Übergangsmetalle von 3 bis 7 d-Elektronen, also von den Spalten des Titans bis zum α -Eisen gebildet werden kann, was mit dem empirischen Material übereinstimmt. Das dort angewandte Verfahren kann auf das hexagonale und kubisch flächenzentrierte Gitter ausgedehnt werden und gibt die Abgrenzungen für das Auftreten dieser Gitter im periodischen System der Elemente und die Richtung der allotropen Umwandlungen richtig wieder.

Das in ¹ angewandte Verfahren gliedert sich in 2 Teile: Einerseits wird mit Hilfe der Gruppentheorie ein Zusammenhang zwischen den Elektronenkonfigurationen bei verschiedenen d-Elektronenzahlen und der Symmetriegruppe des Kristallgitters aufgestellt, indem Gittereigenfunktionen nullter Näherung als Linearkombinationen aus wasserstoffähnlichen Atom-eigenfunktionen abgeleitet werden. Diese müssen zusammen der Punktsymmetrie des Atoms im Gitter genügen. Im zweiten Teil der Untersuchungen wird die Austauschenergie abgeschätzt, welche sich auf Grund der Überlappungen der Gittereigenfunktionen

wo $\hbar\omega = 17,8 I$, also $\ln \dots = 7,65$. Wir müssen also, um auch zahlenmäßig Übereinstimmung von (9) und (10) zu haben, unser $\hbar\omega = 42 mc^2$ setzen. Kehren wir mit diesem Wert zur klassischen Gl. (1) zurück, so kommt $b = 10 r_0$, wo $r_0 = e^2/mc^2$ und $f = 1$ gesetzt ist.

Dieser Radius des Elektrons muß aber als vorläufig gelten. Aus der Wellenfunktion $\Psi \sim \exp(-v_k v_k/4 v_0^2)$ des kräftefreien impulslosen Elektrons im Normalzustand ergibt sich nämlich die mittlere Schwankung $(v_1^2)^{1/2} = v_0$, wo nach (6) $v_0 = 4,6c$. Die Zitterbewegung erfolgt also mit Überlichtgeschwindigkeit, sie muß, auch bei verschwindendem Impuls, jedenfalls relativistisch behandelt werden. Es bleibt noch offen, welchen Wert die relativistische Formulierung des Problems (3), die der nichteuklidischen Metrik des v -Raums Rechnung trägt, für den Elektronenradius liefert.

nullter Näherung mit Vorzugsrichtungen im Sinn einer homöopolaren Störungsrechnung ergeben. Damit gelangt man zu einer Aussage, welche Gitterstrukturen bei einer bestimmten Zahl von d-Elektronen energetisch am günstigsten sind.

Die Symmetriegruppe der hexagonal dichtesten Kugelpackung besitzt 6 Klassen mit 6 irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1 \dots \Gamma_6$, 4 eindimensionale und 2 zweidimensionale². Die Zuordnung der Atomeigenfunktionen zu diesen Darstellungen führt zu einer Aufspaltung in 2 Familien zu je 2 Funktionen und in 1 einzelne Funktion. Die beiden zur Darstellung Γ_5 gehörigen Funktionen $\Psi_{3d}^{x^2-y^2}$ und Ψ_{3d}^{xy} bilden im hexagonalen Gitter zusammen mit der 4s-Funktion oder der einzelnen d-Funktion die 3 äquivalenten Gitterfunktionen

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi_{4s} + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{x^2-y^2} \right), \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi_{4s} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{x^2-y^2} + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{xy} \right), \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\Psi_{4s} - \frac{1}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{x^2-y^2} - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \Psi_{3d}^{xy} \right). \end{aligned}$$

Diese haben 6 Vorzugsrichtungen zu den 6 nächsten Nachbarn, welche zu Überlappungen innerhalb der Schichten von Atom zu Atom und damit zu einer bindenden Austauschenergie führen, wenn die sich überlappenden Funktionen antiparallelen Spin haben. Bei gleichmäßiger Spinverteilung im Kristall können 4 von den 6 Nachbaratomen der hexagonalen Schicht Elektronen mit entgegengerichtetem Spin haben, d. h. es werden viermal eine bindende und zweimal eine abstoßende Austauschenergie, zusammen also 2 bindende Energiebeiträge auftreten. Die restlichen 2 Funktionen Ψ_{3d}^{yz} und Ψ_{3d}^{zx} ergeben zusammen mit der einzelnen d-Funktion $\Psi_{3d}^{z^2}$ oder der Funktion Ψ_{4s} eine Konfiguration, welche nicht die Symmetrie des Gitter

* Jetzt IBM Deutschland, Werk Böblingen, Entwicklungslaboratorium.

¹ K. Ganzhorn, Z. Naturforsch. **7a**, 290 [1952].
² H. A. Bethe, Ann. Physik **3**, 133 [1929].



ters besitzt. Man kann damit von vornherein sagen, daß das hexagonale Gitter durch diese Konfiguration energetisch gestört werden wird, sobald sie einfach besetzt werden muß. In diesem Fall ist kein hexagonales Gitter zu erwarten. (Bei Doppelbesetzung hebt sich die Störung wieder auf.)

Die Konfiguration in der hexagonalen Schichtebene kann zum erstenmal mit 1s- und 2d-Elektronen verwirklicht werden, also in der Spalte des Sc. Bei 3d-Elektronen ist diese Konfiguration ebenfalls einfach besetzt. Bei 4 und 5 d-Elektronen muß zwangsläufig die „antihexagonale“ Konfiguration einfach besetzt werden, d. h. bei 4 und 5 d-Elektronen ist das hexagonale Gitter nicht zu erwarten. Dagegen wird es bei 6 bis 8 d-Elektronen wieder stabil, weil dann die störende Konfiguration doppelt besetzt werden kann, während die hexagonale einfach besetzte Bindung ergibt. Bei 9 d-Elektronen muß auch sie teilweise doppelt besetzt werden, so daß das hexagonale Gitter bei 2 und 3 und von 6 bis 8 d-Elektronen auftreten wird. Diese Abgrenzungen stimmen mit der Empirie überein.

Im flächenzentriert kubischen Gitter spalten die d-Funktionen genau wie im raumzentrierten in eine Gruppe zu 3 (ψ_{3d}^{yz} , ψ_{3d}^{zx} , ψ_{3d}^{xy}) und eine zu 2 Funktionen ($\psi_{3d}^{x^2-y^2}$, $\psi_{3d}^{z^2}$) auf². Die Funktionen der Dreiergruppe besitzen jede für sich bereits die Symmetrie des Atoms im flächenzentrierten Gitter, jede weist 4 Vorzugsrichtungen in Richtung der Würfeldiagonalen also zu 4 der 12 nächsten Nachbarn des Atoms auf. Dies führt zu Überlappungen zwischen nächsten Nachbarn und bei antiparallelen Spins zu einer Bindungsenergie. Bei gleichmäßiger Spinverteilung im Gitter können 8 der 12 Nachbarelektronen entgegengesetzten Spin haben, d. h. 2 der 3 Funktionen vermögen bindende Zustände einzugehen. Bei Besetzung aller 3 Funktionen fügt sich die Spinstruktur der 3. Funktion in die der ersten beiden ein, wobei die Gesamtenergie höher liegt als im Fall von 2 besetzten Funktionen

der Dreier-Gruppe. Von 4 bis 7 d-Elektronen ist das raumzentrierte Gitter mit 8 bindenden Beiträgen pro Atom in der Dreiergruppe stabiler als das flächenzentrierte. Bei 8 d-Elektronen bleiben 2 Funktionen der Dreiergruppe einfach besetzt und führen wie bei 2 d-Elektronen zu 8 Bindungen pro Atom im flächenzentrierten Gitter. Bei 9 d-Elektronen dürfte bereits eine allseitige Bindung ohne Vorzugsrichtungen wie beim sich anschließenden Kupfer mit abgeschlossener d-Schale vorliegen.

Beim γ -Eisen mit 7 d-Elektronen besteht auf Grund des Bandmodells des α -Eisens, welches aus solchen Überlegungen heraus entwickelt werden konnte, die Möglichkeit, daß ein Elektron unter Wechsel seiner Eigenfunktion von der Zweier- in die Dreiergruppe übertritt, so daß die Bindungsverhältnisse dieselben wie bei 8 d-Elektronen sind.

Darüber hinaus haben im flächenzentriert kubischen Gitter das erste bzw. zweite d-Elektron die Wahl zwischen den drei entarteten Zustandsfunktionen der Dreiergruppe. Nach der Fermi-Statistik ergibt sich daraus eine Zusatz-Entropie, welche in die freie Energie eingeht und das flächenzentrierte Gitter bei hohen Temperaturen stabil werden läßt, was bei allen Allotropen der Übergangsmetalle der Fall ist. Das kubisch flächenzentrierte Gitter ist somit immer zu erwarten, wenn die ausgesprochen antiferromagnetische Bindung des raumzentrierten Gitters energetisch nicht bis zu hohen Temperaturen überwiegt. Dies erklärt auch die neuerdings gefundenen flächenzentrierten Hochtemperaturphasen des Chroms^{3,4} und des Mangans⁵.

³ D. S. Bloom, J. W. Putman u. N. J. Grant, *J. Metals* **4**, 626 [1952].

⁴ D. S. Bloom u. N. J. Grant, *J. Metals* **3**, 1009 [1951].

⁵ Z. S. Basinski u. J. W. Christian, *J. Inst. Metals* **80**, 659 [1952].

Der Ettingshausen-Effekt in Bi-Pb-Legierungen

Von B. Neumann und K. M. Koch

Elektrotechnisches Institut der Techn. Hochschule, Wien

(Z. Naturforsch. **8a**, 331–332 [1953]; eingeg. am 10. April 1953)

Während der *Hall-Effekt* und die Widerstandsänderung im Magnetfeld an Bi-Legierungen in mehreren systematischen Untersuchungen aus neuerer Zeit behandelt worden sind, liegt über Messungen des *Ettingshausen-Effekts* ($dT/dy = PH_z j_x$) ein einziger Bericht von Smith¹ aus dem Jahre 1916 vor. Wir haben im Anschluß an umfangreiche Messungen des Hall-Effekts und des Widerstandes, über die an anderer Stelle berichtet wird, auch den Ettingshausen-Effekt in Bi-Pb-Legierungen, vorläufig nur bei Zimmertemperatur, gemessen. Unsere Proben waren soweit als möglich polykristallin, allerdings war besonders bei niedrigen

Konzentrationen die Ausbildung größerer Kristallite nicht zu vermeiden. Die Messung erfolgte mit einem Differentialthermoelement (Manganin-Konstanten), dessen Lötstellen durch dünne Trolitulschichten von den Probestreifen elektrisch isoliert waren. Wir konnten feststellen, daß bei unmittelbarem Kontakt und getrennter Temperaturmessung gegen ein festes Temperaturniveau Abweichungen von höchstens 2% auftraten. Die Streifen waren durch Wattlepackungen gegen Luftströmungen geschützt. Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse.

Im Gegensatz zu Smith¹ finden wir einen beträchtlichen Anstieg des Effekts mit wachsender Pb-Konzentration, der bei ungefähr 2 Gewichtsprozenten Blei sein Maximum hat, dann erfolgt eine rasche Abnahme. Die an den gleichen Proben gemessenen Hall-Spannungen [Abb. 2] zeigen einen Anstieg bis zu 0,2% Pb, dann folgt eine Abnahme und bei Annähe-

¹ W. Smith, *Physic. Rev.* **8**, 79 [1916].