

Es bedarf noch mehr experimenteller Unterlagen, um weitergehende Aussagen über das Verhalten der Moleküle im Lösungsmittel am Fällungspunkte machen zu können. Es ist vorgesehen, bei tieferen Temperaturen mit reinen Lösungsmitteln zu arbeiten, da das Arbeiten mit Gemischen zusätzliche, nicht ohne weiteres zu übersehende Schwierigkeiten mit sich bringt, vor allem, wenn man bei höheren Temperaturen mißt.

Für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeit sind wir besonders der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet, für die freundliche Überlassung von Präparaten dem Polytechnic Institute of Brooklyn und dem Phys. Chem. Institut der Universität Mainz. Für Gastfreundschaft haben wir dem Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Hannover und insbesondere seinem Direktor, Herrn Prof. Braune, zu danken.

## NOTIZEN

### Die Kräfte zwischen den Atomen des festen Körpers

Von W. Brenig

Institut für theoretische Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 9a, 560—561 [1954]; eingeg. am 6. Mai 1954)

Für die Theorie der Gitterschwingungen spielen die atomistischen Kopplungskonstanten  $\Phi_{kl}^{m-n}$  eine entscheidende Rolle. Sie sind definiert<sup>1</sup> als die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie  $\Phi(\dots, \mathfrak{R}^m + \xi^m, \mathfrak{R}^n + \xi^n, \dots)$  der Atome nach den Komponenten  $s_k^m$  und  $s_l^n$  ihrer Verschiebungen  $\xi^m$  und  $\xi^n$  aus den Gleichgewichtslagen  $\mathfrak{R}^m$  und  $\mathfrak{R}^n$ . (Obere Indizes beziehen sich auf die Atomnummern, untere auf die Koordinatenrichtungen. Wir beschränken uns auf die Betrachtung von Gittern mit einem Atom in der Elementarzelle.)

Die Bestimmung der Kopplungskonstanten geschah bisher so, daß man ein Modell mit hinreichend wenigen atomistischen Parametern benutzte, die dann aus makroskopischen Daten, in der Hauptsache den elastischen Konstanten, bestimmt wurden. Da man jedoch neuerdings<sup>2</sup> die Möglichkeit hat, durch Intensitätsmessungen des thermischen Röntgenstreulichtes mehr ins einzelne gehende Aufschlüsse über die Größe der Kopplungskonstanten zu gewinnen, ist es von Interesse, sie auch theoretisch etwas genauer zu untersuchen. Wir geben hier einige Möglichkeiten und Resultate einer entsprechenden Theorie an. Ihre ausführliche Begründung und Anwendung geschieht in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

Nach der adiabatischen Näherung von Born und Oppenheimer<sup>3</sup> ist die potentielle Energie der Kerne die Summe der Coulomb-Abstoßung zwischen den Kernen und der Gesamtenergie der Elektronen. Diese ist gegeben als Eigenwert der Schrödinger-Gleichung für die Elektronen und enthält die Kernkoordinaten noch als Parameter. Durch zweimalige Ableitung nach den Kernkoordinaten erhält man:

$$\Phi_{kl}^m = -e^2 Z \int \frac{\partial}{\partial X_k^m} \frac{1}{|\mathfrak{R}^m - \mathbf{r}|} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial X_l^n} d\mathbf{r} - e^2 Z^2 \frac{\partial^2}{\partial X_k^m \partial X_l^n} \frac{1}{|\mathfrak{R}^m|}; \quad (1)$$

<sup>1</sup> G. H. Begbie u. M. Born, Proc. Roy. Soc., Lond. 188, 179 [1947].

$Z$  ist die Kernladungszahl,  $\partial \rho / \partial X_l^n$  die Änderung der Gesamtelektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  bei der Verrückung des Kernes 0 in Richtung der Koordinate  $l$ . Es läßt sich zeigen, daß in primitiven Gittern bei der Kernbewegung insgesamt keine Dipolmomente auftreten. Die Kopplungskräfte haben also im allgemeinen eine kürzere Reichweite als in Ionenkristallen. Bei kubisch raum- und flächenzentrierten Gittern läßt sich  $\partial \rho / \partial X_l^n$  näherungsweise als Gradient einer Funktion  $\rho^0(\mathbf{r})$  schreiben. Aus (1) folgt dann:

$$\Sigma_l \Phi_{ll}^m = -4\pi e^2 Z \rho^0(\mathfrak{R}^m). \quad (2)$$

Würden die Elektronen der Kernbewegung insgesamt starr folgen, so wäre  $\rho^0 = \rho$ . Dies ist natürlich nicht der Fall, vielmehr hat  $\rho^0(\mathbf{r})$  die Gestalt  $\rho^0 = \rho \cdot \beta(\mathbf{r})$ , wobei der Bruchteil  $\beta(\mathbf{r})$  von  $\rho$ , welcher sich bei der Verschiebung des Kernes 0 mitbewegt, mit zunehmendem  $|\mathbf{r}|$  von  $\beta(0) \approx 1$  auf Null abfällt. Der Abfall ist relativ gleichmäßig außer in der engeren Umgebung der Stellen  $\mathfrak{R}^n$  ( $n \neq 0$ ), wo sich der Einfluß der Kerne bemerkbar macht. Dieser Einfluß fällt jedoch aus den Verhältnissen  $\beta(\mathfrak{R}^m)/\beta(\mathfrak{R}^n)$  näherungsweise heraus, d. h.  $\beta(\mathbf{r})$  läßt sich schreiben in der Form  $\beta = \zeta(\mathbf{r}) \varkappa(\mathbf{r})$ , wobei  $\zeta(\mathbf{r})$  eine überall gleichmäßig abfallende Funktion ist und  $\varkappa(\mathbf{r})$  den Einfluß der Kerne beschreibt.  $\varkappa(\mathbf{r})$  ist überall Eins außer in der engeren Umgebung der Stellen  $\mathfrak{R}^n$ , wo es auf einen für alle  $n$  gleichen Bruchteil von Eins abfällt.

Man kann damit zunächst eine halbempirische Theorie der  $\Phi_{kl}^m$  entwickeln, in der nur das Abfallsgesetz der Funktion  $\zeta$ , und statt der numerischen Werte von  $\rho \cdot \varkappa$  die empirischen Werte der elastischen Konstanten vorkommen. Bei den Alkalien stellt sich heraus, daß  $\zeta$  so schnell abfällt, daß man Nachbarn höherer als dritter Ordnung nicht mehr zu berücksichtigen braucht. Vernachlässigt man bei den Nachbarn dritter Ordnung die Kräfte senkrecht zur Verbindungslinie der Atome (das entspricht der Annahme von Federbindungen), so hat man nur 5 unabhängige atomistische Parameter<sup>1,2</sup>. Diese lassen sich bestimmen aus den 3 elastischen Konstanten, und den 2 Verhältnissen der Funktion  $\rho^0$  bzw.  $\zeta$  für die Nachbarn erster, zweiter und dritter Ordnung.

<sup>2</sup> H. Curien, Thèses, Paris (1952).

<sup>3</sup> M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84, 457 [1927].



$\zeta(r)$  läßt sich aus den Hartreeschen Gleichungen für die Valenzelektronen bestimmen, wenn man die vereinfachenden Annahmen macht: 1. starre Mitbewegung der inneren Schalen der Atome mit den Kernen, 2. die Wellenfunktion der Valenzelektronen hat im unverzerrten Gitter die Gestalt  $b_{\uparrow}(r) = ue^{i\mathbf{r}r}$  mit periodischem, von  $\mathbf{r}$  unabhängigen, im größten Teil der Elementarzelle konstanten  $u(r)$ . Es ergibt sich ein exponentieller Abfall  $\zeta(r) = A \exp(-|r|/a)/|r|$  mit der Abfallslänge  $a = \sqrt[3]{a_0 l^3 / 8\pi}$  ( $a_0$  der Bohrsche Radius,  $l$  der Abstand der übernächsten Nachbarn). Da  $a$  bei den Alkali von der Größenordnung des Ionenradius ist, liefert die Berücksichtigung der inneren Schalen näherungsweise nur eine Änderung des Zahlenfaktors  $A$ , welcher in unserer halbempirischen Theorie keine Rolle spielt.

Wir geben zum Vergleich die Werte der Kopplungskonstanten für drei verschiedene Modelle für Natrium<sup>4</sup> an: 1. Federbindungen zwischen Nachbarn erster und zweiter Ordnung. 2. Beliebige Kräfte zwischen Nachbarn erster, Federbindungen zwischen Nachbarn zweiter Ordnung. 3. Beliebige Kräfte zwischen Nachbarn erster und zweiter, Federbindungen zwischen Nachbarn dritter Ordnung.

	1.	2.	3.
$\Phi_{11}^{11} = \alpha$	0,29	0,29	0,19
$\Phi_{12}^{11} = \beta$	0,29	0,26	0,24
$\Phi_{12}^{20} = \alpha'$	0,07	0,01	0,08
$\Phi_{20}^{20} = \beta'$	0	0	0,08
$\Phi_{22}^{22} = \beta''$	0	0	0,01
$\Phi$ [° K]	164	160	151

)  $\cdot l \cdot 10^{11}$  [dyn/cm<sup>2</sup>]

<sup>4</sup> Entsprechende Rechnungen für die Übergangsmetalle sind bedeutend schwieriger wegen der starken Beteiligung der inneren Schalen an den Kopplungskräften. Eine einfache Anwendung der Formel (2) auf die von Curien für  $\alpha$ -Fe gemessenen Werte der Kopplungskonstanten legt jedoch schon die Vermutung nahe, daß der bei ihm angegebene Wert von  $\alpha' + 2\beta'$  etwas zu klein ist.

Bei 1. wurden die beiden Schubmoduln  $c_{44}$  und  $(c_{11} - c_{12})/2$  benutzt, bei 2. und 3. alle drei elastischen Konstanten bei 3. zusätzlich die beiden theoretisch bestimmten Verhältnisse  $\zeta_1 : \zeta_2 : \zeta_3$ .

Die Unterschiede zwischen den drei Modellen sind relativ groß, und es sollte möglich sein, die Richtigkeit des vermutlich besten Modelles 3. mit Hilfe von Röntgenuntersuchungen zu prüfen. Eine erste Prüfung ist schon möglich an den Atomwärmern. Für höhere Temperaturen ( $T > \Theta_{\text{Debye}}/2$ ) gilt nämlich<sup>5</sup>:

$$C_v = 3k \left( 1 - \frac{1}{20} \frac{\Theta^2}{T^2} + \dots \right)$$

mit  $\hbar^2 \Theta^2 = - \frac{1}{3m} \sum_{l, m \neq 0} \Phi_{ll}^m$

( $m$  die Masse der Atome). Der empirische Wert ist<sup>6</sup>  $\Theta = 155^\circ \text{K}$ .

Die benutzten elastischen Konstanten stammen von Quimby und Siegel<sup>7</sup>. Sie weichen von den von Bender<sup>8</sup> gemessenen merklich ab, zumindestens in der Kompressibilität. Quimby und Siegel vermuten, daß ihre Kompressibilität zu groß ist. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache würde die Übereinstimmung von 3. mit der Erfahrung verbessert, die von 1. und 2. jedoch verschlechtert. Die von Bender benutzte Bridgmanische Kompressibilität scheint jedoch zu klein zu sein, denn alle drei Modelle ergeben mit den Benderschen Konstanten merklich zu große Werte für  $\Theta$ .

Herrn Dr. G. Leibfried danke ich für klärende Diskussionen, ebenso Herrn Prof. R. Becker für sein förderndes Interesse.

<sup>5</sup> G. Leibfried u. W. Brenig, Z. Phys. **134**, 451 [1953].

<sup>6</sup> F. Simon u. W. Zeidler, Z. phys. Chem. **123**, 383 [1926].

<sup>7</sup> S. L. Quimby u. S. Siegel, Phys. Rev. **54**, 293 [1938].

$c_{11} = 0,61, c_{12} = 0,46, c_{44} = 0,59$  ( $\cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>).

<sup>8</sup> O. Bender, Ann. Phys. **34**, 359 [1939].  
 $c_{11} = 0,94, c_{12} = 0,78, c_{44} = 0,61$  ( $\cdot 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>).

## Zur Stabilität senkrechter Schmelzzonen

Von W. Heywang und G. Ziegler

Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske A.G.

(Z. Naturforsch. **9a**, 561—562 [1954]; eingeg. am 24. April 1954)

Auf Grund der wachsenden Bedeutung des tiegel-freien Zonenschmelzens für die Halbleitertechnologie<sup>1,2</sup> wurden die Stabilitätsbedingungen senkrechter Schmelzzonen theoretisch untersucht.

Die Schmelze tropft so lange nicht ab, wie die Oberflächenspannung dem hydrostatischen Innendruck das Gleichgewicht zu halten vermag. Diese Gleichge-

wichtsbedingung führt unter Berücksichtigung der Rotationssymmetrie auf folgende Differentialgleichung für das Schmelzzonenprofil:

$$\frac{d^2 \varrho / d\zeta^2}{(1 + (d\varrho/d\zeta)^2)^{3/2}} - \frac{1}{\varrho (1 + (d\varrho/d\zeta)^2)^{1/2}} + \pi - \zeta = 0. \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $\zeta, \varrho$  und  $\pi$  die reduzierten Größen der Ortskoordinaten  $z$  und  $r$  (vgl. Abb. 1) und des inneren Druckes  $p$  gemäß dem Zusammenhang

$$\zeta = \sqrt{\frac{dg}{\sigma}} z, \quad \varrho = \sqrt{\frac{dg}{\sigma}} r, \quad \pi = \frac{p}{\sqrt{\sigma dg}} \quad (2)$$

( $\sigma$  = spez. Oberflächenenergie,  $d$  = Dichte,  $g$  = Erdbeschleunigung). Dabei ist der Druckparameter  $\pi$  von der

<sup>1</sup> P. H. Keck u. M. J. E. Golay, Phys. Rev. **89**, 1297 [1954].

<sup>2</sup> R. Emeis, Z. Naturforsch. **9a**, 67 [1954].