

# Über einige Beziehungen zwischen Kristallstrukturen

## IV. Stapelfolge dichtester Kugelpackungen

Von KONRAD SCHUBERT

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart  
(Z. Naturforsch. 13 a, 443—451 [1958]; eingegangen am 19. März 1958)

Die Berücksichtigung der elektrostatischen Energie eines korrelierten Elektronengases bezüglich der Kristallstruktur gibt ein Strukturargument, d. h. ein Hilfsmittel zur Untersuchung der energetischen Vorteilhaftigkeit einer Kristallstruktur für eine bestimmte Phase. Mit Hilfe der früher vorgeschlagenen B 1-Ortskorrelation der Außenelektronen ist eine Systematik eines großen Teils der bei Elementen und Legierungen vorkommenden (annähernd) dichtesten Kugelpackungen möglich.

In dem vorausgehenden Aufsatz<sup>1</sup> war gezeigt worden, daß es in der Kristallchemie eine Regelmäßigkeit gibt, die man Dehnungsmorphotropie nennen kann, und die darin besteht, daß bei einer kleinen chemischen Änderung, welche die Elektronenkonzentration nicht konstant läßt (Quasihomologie), häufig eine wesentlich einachsige Dehnung der Struktur stattfindet, die in einer merklichen Änderung des Achsverhältnisses ihren Ausdruck findet. Der Grund für diese Erscheinung wurde darin gesehen, daß in den Strukturen eine quasikristalline Ortskorrelation der äußeren Elektronen vorliegt, die das Bestreben hat, mit dem Kristallgitter kommensurabel zu sein, und die, wenn vermöge einer chemischen Änderung die Elektronenkonzentration zu hoch wird, nur in einer Richtung die Kommensurabilität ändert, so daß also senkrecht zu einer bestimmten Gitterrichtung Elektronenplättchen eingeschoben werden, wodurch die Kristallstruktur gedehnt wird, wenn die Korrelation ihre Abmessung annähernd beibehält.

Mit der Dehnungsmorphotropie geht häufig eine Erscheinung einher, die eng mit der Dehnung verknüpft ist, und die für einige dichteste Kugelpackungen in dem vorliegenden Aufsatz besprochen werden soll. Sie besteht darin, daß eine morphotrope Änderung der Stapelfolge stattfindet. Stapeländerungsmorphotropien oder, wie wir kurz sagen wollen, Verwerfungsmorphotropien sind in der Literatur öfters gefunden worden. Es soll die Aufgabe vorliegender Betrachtung sein, zu zeigen, daß diese Einzelfälle durch einen gemeinsamen Zug miteinander verbunden sind, so daß bei ihnen nicht zufällige Übereinstimmungen vorliegen, sondern wieder die Folgen eines bindungsmäßigen Prozesses. Der gemeinsame Zug besteht wie gezeigt werden soll darin, daß die Verwerfungsmorphotropien verknüpft sind mit

einer morphotropen Änderung der Elektronenkonzentration, die zwar in einigen Fällen von sekundären Zügen überdeckt wird, dafür aber in anderen Fällen klar zu Tage tritt.

Wir wollen zu einer ersten Deutung wieder die früher benutzte Annahme der quasikristallinen Ortskorrelation der äußeren Elektronen heranziehen.

### Energie der Außenelektronen

Im Gas der Außenelektronen sind folgende Energiebeiträge von Bedeutung: 1. die kinetische Energie, sie soll durch das Bandmodell der Elektronentheorie gegeben sein; 2. die gegenseitige potentielle Energie, sie wird durch die Annahme einer quasikristallinen Ortskorrelation klein gemacht; und 3. die Energie der Elektronen im Kristallgitter, die in vorliegender Untersuchung betrachtet werden soll. Es ist von Vorteil, die im ersten Teil der Arbeit<sup>2</sup> betrachtete Funktion (die relative mittlere Ortskorrelation) etwas abzuändern, und zwar so, daß sie ihre Eigenschaften für kleine und große Elektronenabstände  $x^{(2)} - x^{(1)}$  oder wie kurz geschrieben werden möge,  $x^2 - x^1$ , beibehält. Wir wollen wieder die Paar- und Einzelwahrscheinlichkeiten

$$w(x^1, x^2) \, dV_{x^1} \, dV_{x^2} \quad \text{und} \quad v(x^1) \, dV_{x^1}$$

betrachten und aus  $w$  durch Integration über das Kristallvolumen  $V$  eine dreidimensionale Funktion herleiten, die kurz Ortskorrelation  $k(x)$  genannt werde und die möglicherweise quasikristalline Eigenschaften hat:

$$k(x) = \int_V w(x^1, x^1 + x) / v(x^1) \, v(x^1 + x) \, dV / V,$$

$k \approx 0$  für  $|x| < |\hat{x}|$ ,  $k \approx \text{const}$  für  $|x| > |\hat{x}|$ .

<sup>1</sup> K. SCHUBERT, Z. Naturforsch. 12 a, 310 [1957].

<sup>2</sup> K. SCHUBERT, Z. Naturforsch. 11 a, 920 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Diese Funktion hat nämlich die Eigenschaft  $k(x) = k(-x)$  und erlaubt daher folgende Vereinfachung von  $w$ :

$$w(x^1, x^2) \approx v(x^2) k(x^2 - x^1) v(x^1).$$

Die potentielle Energie der Elektronen im Kristallgitter ist gleich:

$$E = \text{const} \int dx^1 \left[ \int dx^2 v(x^2) k(x^2 - x^1) v(x^1) u(x^1) \right],$$

wo  $u(x)$  das Potential an der Stelle  $x$  ist.

Es ist zu vermuten, daß mit einer vorgegebenen Ortskorrelation  $k(x)$  nicht alle Kristallstrukturen  $v, u$  die gleiche Energie  $E$  ergeben, man kann also die Energiewerte verschiedener Strukturen bei ein und derselben Ortskorrelation abschätzen.

Weil  $v$  im Rahmen dieser Betrachtung eine streng periodische Raumfunktion ist, kann man das Integral in eine Summe zerlegen, wenn man zu den FOURIER-Transformierten übergeht:

$$E = \text{const} \cdot \int dh \left[ \int dx^2 v(x^2) \mathcal{F}_1 k(x^2 - x^1) v(x^1) \cdot \mathcal{F}_1^* u^*(x^1) \right],$$

$$\mathcal{F}_1 = \int dx^1 \varepsilon h x^1, \quad \varepsilon = \exp 2\pi i, \quad \mathcal{F}_1^* = \mathcal{F}_1^{-1 \text{ trp}}, \\ u^*(x^1) = u(x^1).$$

Es ist nicht sinnvoll, den Faktor  $v(x^1)$  unter den Operator  $\mathcal{F}^*$  zu stellen, weil er sozusagen ein Ersatz für die nicht zum Ausdruck gebrachte Phasenmodulation von  $w(x_1, x_2)$  ist, die durch das Hereinziehen der Elektronen in das Atom entsteht. — Da die „Gitterpunkte“ von  $k(x)$  eine minimale Breite haben, gibt es einen Radius  $|h|$  außerhalb dessen  $\mathcal{F}k$  so klein wird, daß die Energiebeiträge bedeutsungslos werden. Auch die Abnahme<sup>3</sup> von  $\mathcal{F}u$  mit  $|h|$  bewirkt, daß nur  $\mathcal{F}k$ -Maxima, oder wie wir sagen wollen  $k$ -Reflexe, in hinreichender Nähe von  $|h|=0$  betrachtet zu werden brauchen.

Enthält die Kristallstruktur nur ein Atom je Zelle und befindet sich ein Atom im Koordinatenursprung, so sind alle  $v$ - bzw.  $u$ -Reflexe positiv und (abgesehen von der Atom-FOURIER-Amplitude von  $v$  bzw.  $u$ ) gleich 1. Für  $k$  gilt analoges, wenn wir  $x^2=0$  setzen. Die Größe  $\mathcal{F}(k v) = \mathcal{F}k * \mathcal{F}v$  (wo  $*$  das Faltungsoperator bedeutet soll) hat Reflexe an den Stellen von  $\mathcal{F}v$ , wenn das Gitter von  $\mathcal{F}k$  Untergitter von  $\mathcal{F}v$  ist. Die Reflexe von  $\mathcal{F}(k v)$  und  $\mathcal{F}u$  koinzidieren dann alle, was energetisch vorteilhaft ist. Ist dagegen  $\mathcal{F}k$  nur zum Teil Untergitter von  $\mathcal{F}v$ , dann werden die

Reflexe von  $\mathcal{F}(k v)$  kleiner und zahlreicher, was energetisch unvorteilhaft ist, weil die Koinzidenzen mit  $u$  beeinträchtigt werden. Es ist zu vermuten, daß der Mittelungsprozeß  $\int dx^2 v(x^2)$  die eben erwähnten unmittelbaren Energiebeträge etwa im gleichen Verhältnis verkleinert. Wir machen deshalb die Annahme, daß es bei der Entscheidung der energetischen Vorteilhaftigkeit zweier Strukturen auf die Zahl der Koinzidenzen zwischen  $\mathcal{F}k$  und  $\mathcal{F}u$  und ihr Gewicht ankommt. Wenn diese Koinzidenzbetrachtung keine Entscheidung bringt, mögen Koinzidenzen von  $\mathcal{F}(k v)$  mit  $\mathcal{F}u$  untersucht werden. Diese Annahme wird durch den Erfolg ihrer Anwendung gestützt.

### Kupfer-Zweig des A1-Typs und Zink-Struktur

Für Cu (A 1) war eine kubisch primitive Korrelation der Valenz- und 3 d-Elektronen vom „Raster“  $a/4$  ( $a$  = Gitterkonstante von Cu) und vom „Besetzungsverhältnis“ 0,69 vorgeschlagen worden<sup>2</sup>. Dem Zink (A 3) sollte ebenfalls eine B 1-Korrelation zu kommen, wobei aber in Richtung der  $[001]_{\text{A}3}$ -Achse nicht 8 sondern 9 Elektronenplatzebenen parallel  $(001)_{\text{A}3}$  je  $c_{\text{A}3}$ -Länge vorkommen sollten<sup>2</sup>. Mit diesem Vorschlag konnte das „abnormale“ Achsverhältnis von Zink auf eine (zwar hypothetische, aber) tieferliegende Tatsache zurückgeführt werden. Es erhebt sich nun die Frage, ob auch die gegenüber der A 1-Struktur andersartige Stapelfolge des Zn durch den Ortskorrelationsvorschlag erklärt werden kann. Es möge gezeigt werden, daß für die Korrelation für Cu die Cu-Struktur und für die Korrelation für Zn die Zn-Struktur energetisch günstiger ist. Man kann sich das ganz einfach wie folgt plausibel machen. Im Falle des Cu sind die  $v$ -Gitterpunkte Untermenge der  $k$ -Gitterpunkte, wenn man in  $k(-x^2 + x^1)$  die Koordinaten  $x^2=0$  setzt. Wenn also ein Atom ein Elektron in seinem Potentialminimum, das wir uns ganz in der Nähe des Kerns denken, hat, so haben alle Atome ein Elektron in ihrem Potentialminimum. Im Falle des Zn ist wegen der eingeschobenen neunten Elektronenplatzebene parallel zur Basis diese Beziehung zerstört. Geht man jedoch zur A 3-Stapelung über, so hat man zwar nicht erreicht, daß jedes Atom ein Elektron in seinem Potentialminimum hat, aber gegenüber dem gedachten A 1-Fall mit Zusatzebenen hat man wenig-

<sup>3</sup> Vgl. z. B. B. H. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, Springer-Verlag, Berlin 1936.

stens erreicht, daß jedes zweite Atom ein Elektron in seinem Potentialminimum hat. Mithin ist in diesem Fall die A 3-Stapelung energetisch günstiger als die A 1-Stapelung.

In verwickelteren Fällen wird man auf eine exaktere Rechenmethode zurückgreifen müssen, z. B. auf die oben dargelegte Summendarstellung der potentiellen Energie.

Um die Gitter A 1 und A 3 für Cu miteinander zu vergleichen, ist es zweckmäßig, eine vereinheitlichte hexagonale Aufstellung mit den Einheitsvektoren  $a_1, a_2, c$  zu benutzen. Wir schreiben für die Zellfunktion:

$$v_{A1} = v_{At} * (\delta 000 + \delta \frac{2}{3} \frac{1}{3} 1 + \delta \frac{1}{3} \frac{2}{3} 2), \\ a_1^{A1}/a_1 = a_2^{A1}/a_2 = 1, \quad c^{A1}/c = 3,$$

$$v_{A3} = v_{At} * (\delta 000 + \delta \frac{2}{3} \frac{1}{3} 1), \\ a_1^{A3}/a_1 = a_2^{A3}/a_1 = 1, \quad c^{A3}/c = 2,$$

$$k = k_{At} * (\delta 000 + \delta \frac{2}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{4} + \delta \frac{1}{6} \frac{2}{6} \frac{2}{4}), \\ a_1^k/a_1 = a_2^k/a_2 = \frac{1}{2}, \quad c^k/c = \frac{3}{4},$$

wobei  $v_{At}$  = Elektronendichte eines Atoms mit Kern im Ursprung des Koordinatensystems,  $\delta x y z$  = DIRAC-Funktion mit Gipfel in  $x y z$ ,  $*$  = Faltungsymbol.

Man leitet daraus die Zellamplituden her:

$$\mathcal{F}v_{A1} = \mathcal{F}v_{Cu} [1 + \varepsilon(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + l) + \varepsilon(\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k + 2l)],$$

$$\mathcal{F}v_{A3} = \mathcal{F}v_{Cu} [1 + \varepsilon(\frac{2}{3}h + \frac{1}{3}k + l)],$$

und entnimmt die Reflexbedingungen

$$A1: h = h_{A1}, k = k_{A1},$$

$$l = l_{A1}/3, (h k l)_{A1} = \text{ganze Zahlen},$$

$$h k l \text{ nur mit } -h + k + 3l = 3n;$$

$$n = \text{ganze Zahlen};$$

$$A3: h = h_{A3}, k = k_{A3}, l = l_{A3}/2,$$

$$h k l \text{ falls } -h + k = 3n \text{ nur mit } l = n;$$

$$k: h = 2h_k, k = 2k_k, l = \frac{4}{3}l_k,$$

$$h k l \text{ nur mit } -\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + \frac{3}{4}l = 3n.$$

Die Zellamplituden normieren wir der Einfachheit halber auf 1 Atom. Die A 3-Amplituden sind nicht alle positiv reell, haben aber in der obigen Aufstellung alle einen positiven Realteil, so daß  $\mathcal{F}v(h) + \mathcal{F}v(-h) = \mathcal{F}v + \mathcal{F}v^* > 0$ . Da  $k$  eine reelle also inversionssymmetrische Amplitude hat, brau-

chen wir uns nur um den Realteil von  $\mathcal{F}v$  zu kümmern.

Wir fragen nun nach den Reflexkoinzidenzen von  $k$  mit  $v_{A1}$  bzw.  $v_{A3}$ . In Abb. 1 sind die FOURIER-Amplituden von  $v_{A1}$ ,  $v_{A3}$  und  $k$  schematisch dargestellt. Schnittpunkte der Geraden des Netzes bedeuten Fußpunkte von Gittergeraden parallel zu  $c^w$  in der Basisebene\*. Mit einem Kreis umfahren sind diejenigen Punkte, die im rhomboedrischen Fall in der

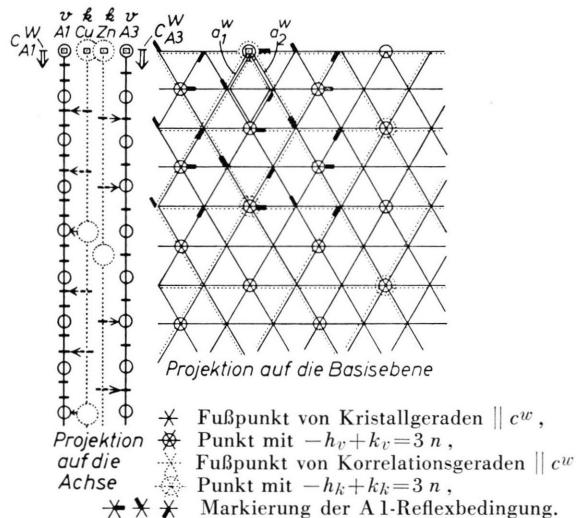


Abb. 1. Kupferzweig der dichtesten Kugelpackungen, Wellenzahlraum.  $\square$  Ursprung der Koordinaten;  $\rightarrow$  Markierung von Koinzidenzen;  $a^w, c^w$  Gitterkonstanten des reziproken Gitters.

Basis nicht ausgelöscht sind. Im A 3-Fall weisen alle Fußpunkte eine mehr oder weniger große Intensität auf, dagegen ist nur auf den umfahrenen Punkten jeder zweite Reflex ausgelöscht. Diese Verhältnisse sind ebenfalls in Abb. 1 bei der Projektion des Wellenzahlraums auf die Achse angedeutet. Im A 1-Fall ist nur jeder dritte Gitterpunkt auf einer Geraden parallel  $c^w$  mit Intensität belegt.  $k$  ist durch Strichierung bezeichnet und hat in der Basis nur auf Geraden mit  $-h + k = 6n$  Intensität. Dort hat sowohl  $v_{A1}$  als auch  $v_{A3}$  die Amplitude 1. Setzt man dagegen  $l \neq 0$  voraus, so ist eine Koinzidenz mit A 3-Reflexen nur für  $l_k = \frac{3}{4}l \equiv 0 \pmod{3}$  möglich. Das bedeutet aber, daß in der Tat die A 3-Struktur für Cu energetisch weniger günstig ist als die A 1-Struktur.

\*  $c^w$  ist die  $c$ -Achse im Wellenzahlraum.

Gehen wir über zu Zn, so ist zu prüfen, ob eine A 1- oder eine A 3-Struktur energetisch günstiger ist, wenn die Struktur mit dem Faktor 9/8 längs der *c*-Achse der gemeinsamen Aufstellung gedehnt wird. Wir nehmen also an, daß das Elektronenplatzgitter *k* praktisch idealkubisch bleibt (in Abb. 1 ist allerdings aus zeichnerischen Gründen  $\mathcal{F}k$  verzerrt). Da das Wellenzahlgitter der Struktur mit dem Faktor 8/9 verkürzt wird, geht die Koinzidenz im A 1-Fall i. a. verloren, nur bei den Reflexen  $\frac{1}{3}l_{A1} \cdot \frac{8}{9} = \frac{4}{3}l_k$ , d. h.  $l_{A1} = \frac{9}{2}l_k$ ,  $l_{A1}, l_k = \text{ganze Zahlen}$ , kann eine neue Koinzidenz gewonnen werden. Als Beispiel sei erwähnt, daß für  $l_k = 2$  und  $l_k = 4$  keine Koinzidenz gewonnen wird, weil die Reflexbedingungen nicht zusammenpassen, das System

$$-h+k+9=3n, \quad -h+k+4=6n$$

ist ohne Lösung.

Andererseits werden bei einer A 3-Struktur, die im unverzerrten Fall nur die Koinzidenzen mit  $l_k \equiv 0 \pmod{3}$  aufwies, neue Koinzidenzen gewonnen. In der Tat liefert die Gleichung

$$\frac{1}{2}l_{A3} \cdot \frac{8}{9} = \frac{4}{3}l_k, \quad \text{d. h.} \\ l_{A3} = 3 \cdot l_k, \quad l_{A3}, l_k = \text{ganze Zahlen}$$

lauter Koinzidenzen. Von diesen fallen auf Grund der Reflexbedingungen einige fort: falls  $-h+k=3n$  ist, hat  $v_{A3}$  eine Auslösung, die Koinzidenz kann also fortfallen. Falls aber  $-h+k \neq 3n$  ist, führt jeder *k*-Reflex zu einer Koinzidenz. — Damit haben wir erkannt, daß für Zn die A 3-Stapelung energetisch günstiger als die A 1-Stapelung ist.

Das Achsverhältnis von Zn ist nicht allein von der Ortskorrelation abhängig. Es wirkt, wie H. JONES gezeigt hat, auch die BRILLOUIN-Zonen-Struktur mit. Extreme Beispiele von „verzerrten Zn-Strukturen“ sind  $\text{Zn}_3\text{Hg}$  ( $c/a = 2,01$ ) und  $\text{Cd}_3\text{Hg}$  ( $c/a = 1,93$ ).

Die Morphotropie Cu...Zn ist nicht ohne Zwischentypen. Als solche müssen Strukturen angesehen werden, die in der Basis die  $a/2$ -Kommensurabilität aufweisen, und je Atomschicht parallel zur Basis eine Zahl zwischen 4,0 und 4,5 Elektronenplatzschichten haben. Als einfachstes Beispiel eines Zwischentyps betrachten wir die  $\text{DO}_{24}$ -Struktur<sup>4</sup>, die neuerdings auch im Messinggebiet gefunden wurde, nämlich im System Au-In<sup>5</sup>. Die Phase  $\text{Au}_{88}\text{In}_{12}$  ( $\text{DO}_{24}$ ) hat die Valenzelektronenkonzentration 1,37 (berechnet mit den Elektronenbeiträgen Au 1,15, In 3,00), die zwischen 1 und 2 liegt. Es liegt also

nahe mit der Schichtenzahl 4,25 zu rechnen, die zwischen 4,0 und 4,5 liegt. Aus Abb. 1 entnimmt man, daß hier weder A 1 noch A 3 energetisch bevorzugt ist. Die Natur hat jedoch noch Möglichkeiten, die Situation günstiger zu gestalten. Die  $\text{DO}_{24}$ -Struktur lautet bei Absehen von der Überstruktur in den angepaßten Koordinaten:

$$v_{\text{DO}_{24}} = v_{\text{At}}^* (\delta_{000} + \delta_{\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}} + \delta_{-\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}} + \delta_{000\frac{1}{2}}), \\ \text{bezogen auf } (a_1, a_2, c)_{\text{DO}_{24}}.$$

Der Amplitudenvorrat lautet mithin (unnormiert)

$-h+k \equiv$	$l \equiv 0(4)$	$l \equiv 1(4)$	$l \equiv 2(4)$	$l \equiv 3(4)$
0(3)	4	0	0	0
1(3)	1	-1,7	3	1,7
2(3)	1	1,7	3	-1,7

Da diese FOURIER-Amplitude inversionssymmetrisch ist, kann man es so einrichten, daß die Ortskorrelation in einer Ebene parallel zur Basis energetisch günstig liegt. Da die verschiedenen Ebenen mit sehr verschiedenem Gewicht zur Energie beitragen, weil die Koinzidenz in *c*-Richtung variiert, ist es wahrscheinlich, daß diese Stapelfolge energetisch vorteilhaft ist. Eine eingehendere Berechnung soll noch folgen, ferner soll geprüft werden, ob die Stapelvariationen der Unterstruktur, die bei dichtesten Kugelpackungen im System Au-Cd-In gefunden wurden, auf diese Weise erfaßt werden können.

### Messingzweig des A3-Typs

Zwischen der A 1-Struktur des Kupfers und der gedehnten A 3-Struktur des Zinks trifft man die A 3  $\varepsilon$ -Strukturen mit einem nicht sehr von dem idealen abweichenden Achsverhältnis, bei denen  $c/a$  mit wachsender Elektronenkonzentration abnimmt. Da das Achsverhältnis i. a. normal oder eher unternormal ist, kommt eine Elektronenplatzebeneneinschiebung nach Art des Zinks nicht in Frage. Nun werden wir unten bei Quecksilber die Annahme machen, daß sich die Ortskorrelation um *c* gegen die Struktur dreht und dehnt, so daß z. B. der Vektor  $h_k = (110)_k$  nach  $(040)$  wandert. Bevor er diesen Punkt erreicht, muß er aber die Lage  $(130)$  passieren. Wir wollen annehmen, daß diese Lage die Ortskorrelation der A 3-Phasen liefert (Abb. 2). Das Raster in Richtung der *c*-Achse bleibt  $c_{A3}/8$ ; wenn das Achsverhältnis der Korrelation ideal bleibt, muß  $a_v^w$  gegenüber dem A 1-Fall kleiner werden, d. h.

<sup>4</sup> F. LAVES u. H. J. WALLBAUM, Z. Krist. 101, 78 [1939].

$(c/a)_{A3}$  muß kleiner werden, wie es bei A3 in der Tat beobachtet wird. Koinzidenzmöglichkeit besteht für Korrelationsreflexe nur unter der Bedingung  $-h_k + k_k = 3n$ . Da aber eine größere Anzahl von

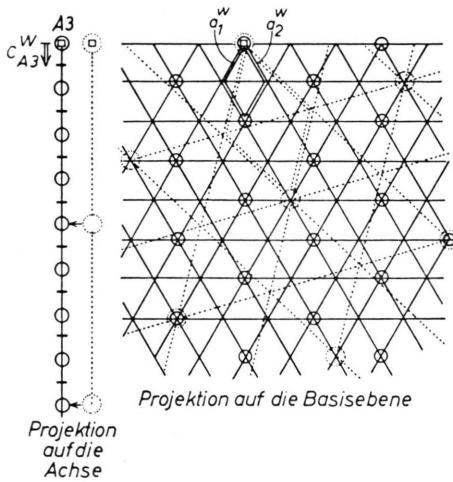


Abb. 2. Messingzweig des A3-Typs, Wellenzahlraum.  
(Bezeichnungen wie bei Abb. 1.)

solchen Reflexen nicht mit Geraden der Art  $-h+k=3n$  koinzidiert, wird wieder die A3-Struktur stabiler als die A1-Struktur, weil sie in der Basis keine Auslöschung zeigt. Das Achsverhältnis dieser Struktur bei idealkubischer Ortskorrelation ist, wie man an Hand von Abb. 2 berechnet, gleich  $8/\sqrt{26} = 1,57$ . Dieser Wert wird noch beeinflußt durch die Impulsverteilung, die nach JONES im Bandmodell der Elektronentheorie erfaßt wird. Eine vereinfachte Methode zur Abschätzung dieser Einflüsse wurde früher angegeben<sup>6</sup>. — Es erscheint sehr merkwürdig, daß vor kurzem eine Überstruktur einer A3-Phase bestimmt wurde  $[\text{Cu}_{3,3}\text{Sb}(\delta')]$ , die eine enge Verwandtschaft mit dem obigen Ortskorrelationsvorschlag zeigt<sup>7</sup>.

### Quecksilber-Zweig der dichtesten Kugelpackungen

Bei Hg hat man mit einem Valenzelektronenbeitrag zu rechnen, der etwas größer als 2 ist<sup>6,8,9</sup>.

Rechnen wir mit dem Wert 2,2, so befinden wir uns außerhalb der für die Zn-Struktur tragbaren mittleren Elektronenzahl: Nach einer Zusammenstellung über Zink-Mischkristalle ist 2,03 der höchste beobachtete Wert<sup>10</sup>. Es ist daher besser verständlich, daß Cadmium und Quecksilber nicht isotyp sind. Die Struktur von Quecksilber ist ebenfalls eine verzerrte dichteste Kugelpackung, und zwar eine trigonal verkürzte A1-Struktur mit dem Achsverhältnis  $c/a = 1,93$ , das zu vergleichen ist mit dem idealen Wert 2,45. Ein  $a/2$ -Raster kommt also nicht in Frage, da es eine zu kleine Platzzahl liefern würde, während ein  $a/3$ -Raster eine zu große Platzzahl ergeben würde, wenn man wieder eine rhomboedrisch aufgestellte, kubisch primitive Ortskorrelation mit Achsrichtungen parallel zu den Kristallachsen voraussetzt. Nimmt man dagegen ein Raster  $(a_1 + a_2)/4$  an<sup>2</sup>, das dem Betrag nach gleich  $a/2,31$  ist und der Lage „(110)<sub>k</sub> auf (040)“ entspricht (Abb. 3), so gelangt man mit 11 Elektronenplatzschichten parallel zur Basis je  $c$ -Achse zu einem idealen  $c/a$ -Wert von 1,94. Entsprechend unserem obigen Vorgehen untersuchen wir nun, welche der Stapelfolgen A1 oder A3 bei dem gegebenen Raster energetisch günstiger ist.

In Abb. 3 ist die FOURIER-Amplitude der Hg-Struktur schematisch dargestellt. Da  $k$ -Geraden parallel  $c^w$ , die in der Basis keine Intensität tragen, keine Koinzidenzen mit Kristallreflexen haben können, sind in der Darstellung der Schichtenfolge

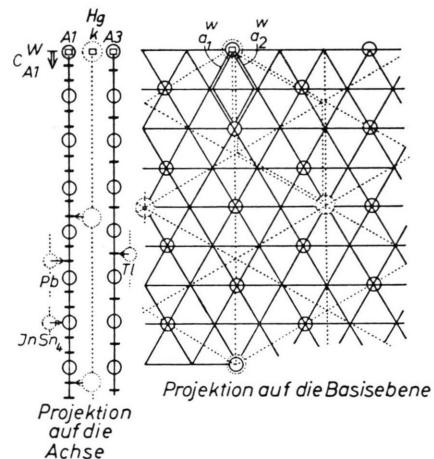


Abb. 3. Quecksilberzweig der dichtesten Kugelpackungen, Wellenzahlraum.

<sup>5</sup> J. WEGST u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde. demnächst.  
<sup>6</sup> K. SCHUBERT, Z. Metallkde. **43**, 1 [1952].

<sup>7</sup> E. GÜNZEL u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde., im Druck.

<sup>8</sup> K. SCHUBERT, U. RÖSLER, W. MAHLER, E. DÖRRE u. W. SCHÜTT, Z. Metallkde. **45**, 643 [1954].  
<sup>9</sup> J. WEGST u. K. SCHUBERT, Acta Met., im Druck.  
<sup>10</sup> K. LÖHBERG, Z. Metallkde. **40**, 68 [1949].

(Projektion auf die Achse) nur solche Schichten angedeutet, bei denen die Projektion eines Reflexes längs  $c^w$  in der Basis ebenfalls Intensität trägt. — Man erkennt, daß die Koinzidenzen eindeutig für die (verzerrte) A 1-Struktur sprechen. — Da Tl(A 3) eine mit Hg(A 1-Verz.) vergleichbare  $a$ -Achse hat (3,45 kX bzw. 3,46 kX), dürfen wir annehmen, daß das Basisraster beider Strukturen gleich ist, und beide Strukturen sich ebenso wie beim Kupfer und Zink nur durch die Zahl der Elektronenplatzschichten parallel zur Basis unterscheiden. Für Thallium sind nach dem Achsverhältnis 9 Elektronenplatzschichten je  $c$ -Achse anzunehmen; man folgert aus Abb. 3, daß dann die A 3-Struktur stabiler wird. Analog folgt für Pb mit 14 Schichten die A 1-Struktur. Das kubische Pb hat also eine rhomboedrische Ortskorrelation der Außenelektronen, deren Achse statistisch auf die verschiedenen Möglichkeiten verteilt sein muß.

Bei  $\text{UHg}_3$  ( $a = 3,32 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,47$ ) und  $\text{LaHg}_3$  ( $c/a = 1,46$ ) muß man ebenfalls 9 Schichten annehmen, wenn man auf eine A 3-Struktur kommen will. Da diese 9 Schichten aber zu einem Achsverhältnis von 1,59 gehören, scheint diese Deutung unzulässig. Nun haben aber diese Phasen im Gegensatz zu Thallium eine Valenzelektronenkonzentration kleiner als 2, sind also als A 3  $\varepsilon$ -Phasen anzusehen, und bei diesen ist bekannt<sup>6</sup>, daß das Achsverhältnis bis etwa 1,49 herabgesetzt werden kann.

Schließlich gehören in diese Gruppe noch die Isootypen zu  $\text{HgSn}_6$ <sup>11</sup> nämlich  $\text{InSn}_4$ <sup>12</sup> und  $\text{CdSn}_9$ <sup>6</sup>. Mit 6 Elektronenplatzschichten je  $c$ -Achse und der Basis-Korrelation des Hg würde sich das ideale Achsverhältnis 1,06 und das sehr niedrige Besetzungsverhältnis 0,43 ergeben. Man leitet an Hand von Abb. 3 her, daß diese Korrelation energetisch günstig ist und insbesondere vor einer A 3-artigen Struktur zu bevorzugen ist, weil sie eine stärkere Bündelung der Intensität in den Reflexen der Art  $l_{A3} = 2n$  liefert. Daß das beobachtete Achsverhältnis erheblich zu kleineren Werten hin abliegt, ist wieder auf Bandeinflüsse zurückzuführen. Eine FERMI-Kugel die die BRIOULLIN-Ebene (011) der Phase tangiert, faßt 3,3 Valenzelektronen, und mit einem aus Analogiegründen zulässigen Aufbauchungsbeitrag von 0,5 Elektronen je Atom kommt man zur empirischen

Valenzelektronenkonzentration der Verbindung<sup>6, 8</sup>. Die Nachrechnung zeigt in der Tat, daß diese Taktion zu einer Depression des Achsverhältnisses führt. Ferner haben RAYNOR und LEE<sup>13</sup> durch Gitterkonstantenmessung an diesen Phasen gezeigt, daß das Achsverhältnis  $c/a$  mit steigender VEK fällt, was eine weitere Bestätigung des Vorschlags für die Bandstruktur darstellt. Der beobachtete Abfall ist erheblich schwächer als der Abfall bei kugelförmigem FERMI-Körper. Das paßt gut zu der Annahme, daß das Achsverhältnis im Hinblick auf die vorgeschlagene Korrelation bereits unternormal ist. — Durch eine kleine Änderung geht die Struktur des  $\text{Sn(A 5)}$  in die des  $\text{InSn}_4$  über, und zwar fallen (220) und (121) des innenzentriert aufgestellten  $\text{Sn(A 5)}$  in (011) der hexagonal primitiven Struktur zusammen<sup>8, 13, 14</sup>. Sieht man von der kleinen Veränderung der Atomlagen beim Übergang zum weißen Zinn ab, so ist dies eine Verzerrung einer hexagonalen Struktur in eine orthorhombische Struktur vom „Lambda“-Typ<sup>15</sup>. Auch die von STENBECK<sup>16</sup> gefundene orthorhombische Abart von  $\text{HgSn}_6$  zeigt eine schwache Lambda-Aufspaltung. Es bestätigt sich damit die Regel, daß die Lambda-Aufspaltung mit steigender Elektronenkonzentration wächst.

### Ruthenzweig des A3-Typs

Außer den A 3  $\varepsilon$ -Strukturen und Tl-Verwandten enthält der A 3-Typ noch den starken Zweig der A 3-Strukturen mit einer Außenelektronenkonzentration zwischen 7 und 8<sup>17</sup>. Es war gezeigt worden, daß eine Abnahme des Achsverhältnisses mit steigender Außenelektronenkonzentration vorherrschte. Die Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration ist aber weniger steil als bei den A 3  $\varepsilon$ -Phasen; der Mittelwert von  $c/a$  liegt bei 1,60. Nimmt man für (110) <sub>$k$</sub>  die Lage (300) an, so bedeutet dies das Raster  $(a_1 - a_2)/3$ , das zu 6,8 bis 7 Schichten je  $c$ -Achse führt, so daß je Atom 10,3 Plätze vorliegen, d. h. ein Besetzungsverhältnis von 0,68 bis 0,78 erreicht wird. Da alle Korrelationsreflexe auf  $c$ -Gittergeraden liegen, die der Reflexbedingung  $l_{A1} \equiv 0 \bmod 3$  bzw.  $l_{A3} \equiv 0 \bmod 2$  genügen (Abb. 4), wird in der bisherigen Näherung [ $v(x^4) = \text{const}$ ] kein Entscheid zwischen A 1 und A 3 herbeigeführt, weil in beiden

<sup>11</sup> CL. v. SIMSON, Z. Phys. Chem. **109**, 183 [1924].

<sup>12</sup> C. G. FINK u. Mitarb., Trans. Amer. Electrochem. Soc. **75**, 463 [1939].

<sup>13</sup> G. V. RAYNOR u. I. A. LEE, Acta Met. **2**, 616 [1954].

<sup>14</sup> K. SCHUBERT, Z. Metalkde. **41**, 417 [1950].

<sup>15</sup> K. SCHUBERT u. G. BRANDAUER, Z. Metalkde. **43**, 262 [1952].

<sup>16</sup> ST. STENBECK, Z. anorg. Chem. **214**, 16 [1933].

<sup>17</sup> K. SCHUBERT, Z. Naturforschg. **11a**, 999 [1956].

Fällen die energetisch wesentlichen Reflexe außerhalb der Basisebene nicht mit Kristallreflexen koindizieren. Beachtet man jedoch die Faltung der

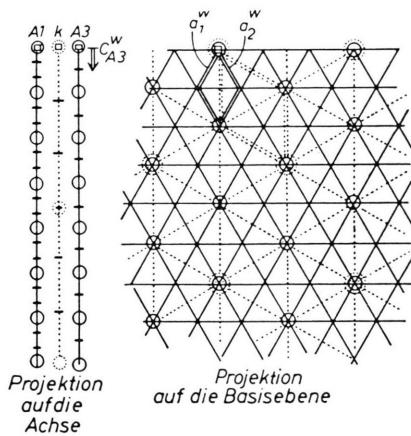


Abb. 4. Ruthenzweig des A3-Typs, Wellenzahlraum.

Korrelationsamplitude mit der Kristallamplitude, so dürfte wegen der Lage von  $(002)_k$ ,  $(003)_k$  und  $(004)_k$  bezüglich der Kristallstruktur die A3-Struktur bevorzugt werden, weil die dadurch entstehenden Satellitenreflexe dann mehr Koinzidenzen mit  $u(x)$  liefern. Da hier aber nicht alle Amplituden positiv reell sind, scheint eine eingehendere Abschätzung wünschenswert. Eine Deutung der Abnahme des Achsverhältnisses von der Elektronenkonzentration ist hier schwieriger als bei den Strukturen vom A3 $\varepsilon$ -Typ, weil die Aufteilung der Außenelektronen auf die Bänder nicht bekannt ist. Vielleicht darf man annehmen, daß auch diese Legierungen zwischen 1 und 2 Valenzelektronen aufweisen und somit eine ähnliche Abhängigkeit des Achsverhältnisses von der Elektronenkonzentration zeigen wie die A3 $\varepsilon$ -Strukturen. Die Tatsache, daß der Anstieg hier schwächer ist, könnte dann so verstanden werden, daß die zusätzlichen Elektronen sich auf 2 Bänder verteilen.

### Einige weitere Phasengruppen

Im folgenden sollen noch einige weitere Ortskorrelationsvorschläge erwähnt werden, die auf Grund der vorliegenden Betrachtungen als neue Möglichkeiten zu den früher für einige Elemente gegebenen Vorschlägen hinzukommen. In dem vorliegenden Aufsatz soll die Frage, welche der Ortskorrelationen

für die folgenden Elemente wahrscheinlicher ist, nicht beantwortet werden.

Die Ortskorrelation mit  $(110)_k$  in  $(110)$  würde bei idealem Achsverhältnis der Struktur gerade 2 Plätze je Atom liefern. Es ist unwahrscheinlich, daß das daraus folgende Besetzungsverhältnis 1 für Beryllium in Anspruch genommen werden darf. Das unterideale Achsverhältnis von Be spricht dagegen, es müßte ja mindestens ideal sein. Außerdem verlangt diese Ortskorrelation eine A1-Struktur und könnte daher vielleicht für die A1-Tieftemperaturmodifikation des Li in Anspruch genommen werden, die mit Gehalten bis 24 At.-% Mg nach Verformung unterhalb  $-196^\circ$  entsteht<sup>18</sup>.

Dagegen zeigt die Ortskorrelation mit  $(110)_k$  in  $(200)$  folgende Eigenschaften. Das hexagonal dichtest gepackte Raster in der Basis baut auf  $(a_1 - a_2)/2$  auf; mit 4,5 Schichten je c-Achse bei idealer B1-Korrelation ergibt sich das Achsverhältnis je zwei Atomenschichten von 1,59; die Zahl der Plätze je Atom ist dann 3, d. h. das Besetzungsverhältnis wird für Beryllium 0,66. Die Betrachtung des Wellenzahlraums zeigt, daß unter diesen Umständen eine A3-Struktur vor der A1-Struktur bevorzugt wird. Die Achsverhältnisse 1,57 (Be) und 1,62 (Mg) passen gut zu dieser Annahme.

Schließlich kann für die A3-Strukturen zwischen der Be-Gruppe und der Mn-Gruppe den Sc-Zweig der A3-Strukturen noch eine B1-Ortskorrelation mit  $(110)_k$  in  $(120)$  angeführt werden. Das Basisraster hat die Länge  $a_b \sqrt{3}/\sqrt{7}$ . Mit 6 Schichten je  $c_b$ -Translation ergibt sich das Achsverhältnis 1,60. Es stehen 7 Elektronenplätze je Atom zur Verfügung, die allerdings bei Sc zu dem bemerkenswert niedrigen Besetzungsverhältnis 0,43 führen würden. Es ist für Mg und seine schweren Homologen sowie für Al und seine schwereren Homologen nicht einfach, sich für einen bestimmten Ortskorrelationsvorschlag zu entscheiden, weil über die Zahl der korrelierten Elektronen keine Angaben vorliegen. Zählt man die 8 Elektronen der äußersten abgeschlossenen Schale mit zum Gas, so wird die Ortskorrelation von Mg, Ca usw. ähnlich zu der von Ni, die von Al, Sc, usw. ähnlich von der zu Cu und die von Ti, Zr, usw. ähnlich zu der von Zn. Die Strukturen lassen sich als einigermaßen analog ansehen, wenn man zuläßt, daß die Elektronenzahl eine scheinbare Variationsbreite von etwa 1 Elektron je Atom haben kann. Eine

<sup>18</sup> C. S. BARRETT u. O. R. TRAUTZ, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. 175, 579 [1948].

Identität der Strukturen herrscht allerdings nicht, weil die Atomrümpe sehr verschiedenartig sind.

### Diskussion

Eine Frage, die sich im Anschluß an vorstehende Überlegung stellt, ist die nach der Verträglichkeit der verschiedenen Deutungsvorschläge. Man kann dazu die aus den Vorschlägen und den gemessenen Gitterkonstanten folgenden kleinsten Elektronenabstände betrachten. Für einige Elemente sind diese Abstände in Abhängigkeit von der Atomnummer in Abb. 5 aufgetragen. Es erscheint bemerkenswert, daß sich die Gitterkonstanten erheblich weniger sprunghaft verhalten als die Rasterkonstanten. Man wird dies so zu deuten haben, daß die Ortskorrelationseinflüsse ähnlich den Bandmodelleinflüssen gegenüber den einfacheren Einflüssen der Elektronendichte usw., wie sie im THOMAS-FERMISchen Atommodell erfaßt werden, verhältnismäßig geringfügig sind. Die Ortskorrelationseinflüsse können sich dann bemerkbar machen, wenn die anderen Einflüsse mehrere energetisch wesentlich gleichwertige Möglichkeiten offen lassen. —

Die obigen Überlegungen geben eine Einteilung eines großen Teils aller dichten Kugelpackungen. Tab. 1 faßt diese Einteilung zusammen. Die B1-Korrelation der Außenelektronen, die für Cu, Zn, Hg usw. aus metrischen Verhältnissen beobachteter Kristallstrukturen und Morphotropien entnommen

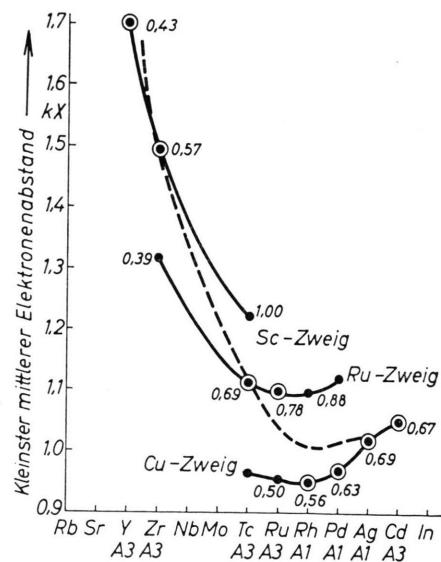


Abb. 5. Mittlere Elektronenabstände und Besetzungsverhältnisse bei einigen Ortskorrelationsvorschlägen. Zahlen = Besetzungsverhältnis; ● mögliche Ortskorrelation; ○ wahrscheinliche Ortskorrelation; — mittlerer Elektronenabstand.

worden war, hat sich insofern bewährt, als sie jeweils die richtige Stapelfolge als energetisch günstig nahelegt. Die Frage, ob auch bei Be und einigen anderen Strukturen die B1-Korrelation die wesentliche ist, kann jetzt noch nicht entschieden werden. Die B2-Korrelation ist dichter, hat also gerade bei den Elementen mit großem Elektronenvolumen, wo der Einfluß der Rumpfelektronen nicht sehr ins

Reflexe (110) <sub>k</sub> in	Basisraster $a_k/a_v$	Elektronen- platzschichten je Kristall- schicht parallel zur Basis	Ideales Achsverh. $c/a$ je Atom	Plätze		Phasenbeispiel	Achsverhältnis je Atom beobachtet	Besetzungs- verhältnis	Erwartete Struktur bei gegebener Schichtenzahl
				je Basis- masche	je Atom				
(110)	1	2,00	0,82	1	2	Li (A1)	0,82	0,50	A1
(020)	$\sqrt{3}/2$	2,25	0,80	1,33	3	Be (A3)	0,78 <sub>5</sub>	0,66	A3
(120)	$\sqrt{3}/\sqrt{7}$	3,00	0,80	2,33	7	Sc (A3)	0,80	0,43	A3
						Ti (A3)	0,80	0,57	A3
(030)	$\sqrt{3}/3$	3,40	0,80	3	10,2	Tc (A3)	0,80	0,69	A3
						Ru (A3)	0,79	0,78	A3
(220)	1/2	4,00	0,82	4	16	Cu (A1)	0,82	0,69	A1
	"	4,50	0,92	4	18	Zn (A3V)	0,93	0,67	A3
(130)	$\sqrt{3}/\sqrt{13}$	4,00	0,78 <sub>5</sub>	13/3	17,3	CuZn <sub>4</sub> (A3)	0,78	0,68	A3
(040)	$\sqrt{3}/4$	3,66	0,65	16/3	19,6	Hg (A1V)	0,64	0,61	A1
	"	4,50	0,80	16/3	24,0	Tl (A3)	0,80	0,54	A3
	"	4,66	0,83	16/3	24,9	Pb (A1)	0,82	0,56	A1

Tab. 1. Einige mögliche Anordnungen einer B1-Korrelation in einer dichtesten Kugelpackung.

Gewicht fällt einiges für sich, andererseits ermöglicht die B 1-Korrelation eine Anpassung der Rumpf-elektronen an die äußere Korrelation zu einer B 2-Gesamtkorrelation. —

Die Deutung des „anomalen“ Kristallgitters des Zinks ist seit der Strukturbestimmung von HULL und DAVEY<sup>19</sup> versucht worden an Hand mannigfacher Argumente: Elliptische Gestalt der Atome<sup>20</sup>, (8-N)-Regel, d. h. homöopolare Bindungskräfte<sup>21</sup>, BRILLOUIN-Zoneneinfluß<sup>22</sup>, Einfluß eines nur vom Volumen abhängigen Energiebetrags<sup>23</sup>. Der vorliegende Deutungsversuch unterscheidet sich von diesen früheren durch seine zwanglose Anwendung auf eine größere Zahl von Strukturklassen. Beispielsweise ergibt sich die Struktur des Hg ziemlich zwanglos aus

der Tatsache, daß das Hg-Atom mehr als zwei Elektronen je Atom beisteuert, was aus seinem Verhalten in verschiedenen Legierungen erschlossen werden kann. Außerdem ergibt die Ortskorrelationsdeutung von vornherein eine bestimmtere Erwartung für Achsverhältnis und Stapelfolge. Andere Einflüsse, wie z. B. die BRILLOUIN-Zonenauswirkungen, sollen durch das vorliegende Argument natürlich nicht verdrängt, sondern lediglich ergänzt werden.

Die vorliegende Überlegung hat ferner den Vorteil, daß sie nicht viele spezielle Voraussetzungen benötigt. Man kann sie daher auf andere Strukturgruppen übertragen, für die man einen Ortskorrelationsvorschlag besitzt, und damit den Vorschlag prüfen.

<sup>19</sup> A. W. HULL u. W. P. DAVEY, Phys. Rev. **17**, 266, 549, 571 [1921].

<sup>20</sup> A. WESTGREN u. A. ALMIN, Z. Phys. Chem. B **5**, 14 [1929].

<sup>21</sup> W. HUME-ROTHERY, The Structure of Metals and Alloys, Inst. of Met., London 1936.

<sup>22</sup> H. JONES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **147**, 396 [1934].

<sup>23</sup> F. R. N. NABARRO u. J. H. O. VARLEY, Proc. Cambr. Phil. Soc. **48**, 316 [1952].

## Magnetic Susceptibility of Alkali Elements

### Part I: Sodium and Potassium

By K. VENKATESWARLU and S. SRIRAMAN

Department of Physics; Annamalai University, Annamalainagar, South India

(Z. Naturforsch. **13 a**, 451—455 [1958]; eingegangen am 7. November 1957)

A vacuum CURIE balance was specially designed for the study of magnetic susceptibilities at higher temperatures. With this apparatus the magnetic study of sodium and potassium was made at different temperatures ranging from 32° to 250 °C. Special attention has been paid to the preparation of the specimen. Corrections for all possible errors have been made. The results point out that the susceptibilities of the metals increase with temperature both below and above their melting points. The temperature coefficients of the susceptibility of valence electrons of the two metals are in general agreement with STONER's theory.

The study of the magnetic susceptibility of the alkali metals has assumed great interest in recent years because of the theoretical importance attached to such measurements from the point of view of the weak spin paramagnetism of the conduction electrons in the metals.

The gram atomic susceptibility of a metal is given by  $\chi_A = (\chi_A)_i + (\chi_A)_e$  where  $(\chi_A)_i$  and  $(\chi_A)_e$  are the susceptibilities of the quasi-independent metallic ion and of the free electrons. For systems with spherically symmetrical charge distributions LANGEVIN<sup>1</sup> obtained an expression

<sup>1</sup> P. LANGEVIN, Ann. Chim. Phys. **5**, 70 [1905].

<sup>2</sup> L. PAULING, Proc. Roy. Soc., Lond. A, **114**, 181 [1927].

<sup>3</sup> D. R. HARTREE, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 89 and 111 [1928].

$$\chi_A = - \frac{e^2 L}{6 m c^2} \sum_N \bar{r}^2$$

where  $\sum_N \bar{r}^2$  is the sum of the mean square radii for each of the extra nuclear electrons. With the introduction of quantum mechanics different methods of calculating  $\sum_N \bar{r}^2$  have been suggested. PAULING<sup>2</sup> was the first to compute this value. HARTREE<sup>3</sup> and STONER<sup>4</sup> made use of the distribution of electron density in a spherically symmetrical atom or ion. SLATER<sup>5</sup> gave rules for the calculation of  $\bar{r}^2$  for each electron.

<sup>4</sup> E. C. STONER, Proc. Leeds Phil. Soc. **1**, 484 [1929].

<sup>5</sup> J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].