

NOTIZEN

Halbempirische Bestimmung der Kopplungsparameter von Li, Na und K

Von HELMUT BROSS und ARNO HOLZ

Institut für theoretische und angewandte Physik
der Technischen Hochschule Stuttgart

und Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart

(Z. Naturforschg. **18 a**, 765—767 [1963]; eingegangen am 9. April 1963)

Die Kopplungsparameter eines primitiven Gitters sind durch die zwei Ableitungen der potentiellen Energie Φ

$$\Phi_{ij}^{mn} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i^m \partial x_j^n} \quad (1)$$

— genommen an der Gleichgewichtslage — definiert*. x_i^m ist die i -te Komponente des Ortsvektors zum Gitterpunkt in der m -ten Zelle. Eine vollkommene theoretische Berechnung der Φ_{ij}^{mn} ist ein äußerst kompliziertes Problem, weil dazu nicht nur die SCHRÖDINGER-Gleichung für die Leitungselektronen, sondern auch für die Elektronen der inneren Schalen für einen verzerrten Kristall gelöst werden müßte. Diese Aufgabe ist — selbst mit den heute verfügbaren elektronischen Rechenmaschinen — nicht zu lösen. Man ist deshalb auf halbempirische Untersuchungsmethoden angewiesen, bei denen man auf Grund von theoretischen Überlegungen Modelle für die Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Gitterbausteinen macht und die dabei auftretenden Parameter durch Vergleich mit Experimenten bestimmt. Als Vertreter für die Alkalimetalle wurden solche Untersuchungen bisher nur für Na von BAUER¹, BATHIA², LEIBFRIED und BREINIG³, BREINIG⁴ sowie von TOYA⁵ durchgeführt.

Wesentlich mehr Information über die interatomaren Kräfte kann man durch Untersuchung des Gitterschwingungsspektrums mittels der thermischen Streuung von RÖNTGEN-Strahlen oder von Neutronen gewinnen. Die eigentliche Berechnung der Φ_{ij}^{mn} erfolgt auch hier auf halbempirische Weise, indem man den Verlauf der Dispersionskurven mittels der Gitterdynamik anzupassen sucht. Bei diesem Verfahren macht man jedoch nur von der Tatsache Gebrauch, daß die interatomaren Wechselwirkungskräfte wegen der abschirmenden Wirkung der Leitungselektronen mit der gegenseitigen Entfernung rasch abnehmen, und daß die Zahl der unabhängigen Kopplungsparameter durch Symmetrieüberlegungen weiter eingeschränkt werden kann. Die beiden zuletzt

erwähnten Verfahren sind experimentell äußerst umfangreich und bisher nur an verhältnismäßig wenig Metallen durchgeführt worden. Da der elektrische Widerstand von Metallen sehr stark vom Spektrum der Gitterschwingungen abhängig ist, ist die Berechnung der Kopplungsparameter Φ_{ij}^{mn} der Alkalimetalle ein dringendes Problem. Wir haben dazu ein einfaches Verfahren benützt, das im folgenden beschrieben werden soll. Die Güte dieser Näherungsmethode läßt sich im Fall von Na durch Vergleich mit den Untersuchungen von WOODS et al.⁶ nachprüfen, die kürzlich das Gitterschwingungsspektrum von Na bei 90 °K mittels Neutronenstreuung untersucht haben. Wie wir sehen werden, fällt dieser Vergleich befriedigend aus. Es ist daher zu hoffen, daß die von uns ermittelten Werte für die Kopplungsparameter von Li und K auch gute Näherungen darstellen.

In unserem einfachen Modell werden nur Wechselwirkungskräfte zwischen Nachbarn erster und zweiter Ordnung angenommen. Im Fall von Na ist diese Annahme, wie aus der Tab. VI bei⁶ ersichtlich ist, gerechtfertigt. Die Kopplungsparameter für Nachbarn erster und zweiter Ordnung haben in einem kubisch-raumzentrierten Gitter die Form:

$$\left\{ \Phi_{ij}^{100} \right\} = - \begin{Bmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{Bmatrix}; \quad \left\{ \Phi_{ij}^{110} \right\} = - \begin{Bmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \beta' & 0 \\ 0 & 0 & \beta' \end{Bmatrix}. \quad (2)$$

Die Parameter entsprechender Punkte gleicher Ordnung ergeben sich aus den angegebenen Matrizen durch Vertauschen einiger Zeilen und Spalten und durch Vorzeichenumkehr.

Die Kopplungsparameter (2) enthalten die vier Unbekannten α , β , α' , β' . Drei Bestimmungsgleichungen ergeben sich aus der Forderung, daß unser Modell die elastischen Konstanten des Einkristalls richtig wiedergeben soll. In der Näherung langer Wellen findet man (L)

$$\begin{aligned} a c_{11} &= 2(\alpha + \alpha' + 4\beta'), \\ a c_{12} &= 2(\alpha + \beta' + 2\alpha' + 2\beta'), \\ a c_{44} &= 4\beta, \end{aligned} \quad (3)$$

wobei a die Gitterkonstante des kubisch-raumzentrierten Kristalls ist. Für die numerische Rechnung wurden die theoretischen Werte der elastischen Konstanten c_{11} , c_{12} und c_{44} für $T=0$ °K benützt, die von FUCHS⁷ bestimmt worden sind. Ein Parameter, und zwar wählen wir dazu das Verhältnis $\alpha/\beta=\kappa$, bleibt zunächst unbestimmt. Wir legen ihn dadurch fest, daß wir für

* Im folgenden werden wir uns möglichst an die Bezeichnungen von G. LEIBFRIED in Handbuch der Physik, VII/1, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955 (als L. zitiert) halten.

¹ E. BAUER, Phys. Rev. **92**, 58 [1953].

² A. B. BATHIA, Phys. Rev. **97**, 363 [1955].

³ G. LEIBFRIED u. W. BREINIG, Z. Phys. **134**, 451 [1953].

⁴ W. BREINIG, Z. Phys. **142**, 163 [1955].

⁵ T. TOYA, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. **6**, 183 [1958].

⁶ A. D. WOODS, B. N. BROCKHOUSE, R. H. MARCH, A. T. STEWART u. R. BOWERS, Phys. Rev. **128**, 1112 [1962].

⁷ K. FUCHS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **153**, 634 [1936] und A **157**, 444 [1936].



einen vorgegebenen Wert von κ die Dispersionskurven $\omega(\mathbf{k})$ und daraus den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme berechnen. Durch Änderung von κ können wir eine möglichst gute Anpassung an die gemessenen $c_v(T)$ -Kurven^{8,9} erreichen.

Die Berechnungen des Gitterschwingungsspektrums führt in üblicher Weise auf die Eigenwertgleichung

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^j = M \left(\omega_{\mathbf{k}}^j \right)^2 \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^j, \quad (4)$$

wobei \mathbf{k} der Ausbreitungsvektor, $\omega_{\mathbf{k}}^j$ die Kreisfrequenz, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^j$ der Polarisationsvektor der Gitterwelle mit der Polarisation j ist. Die Elemente der symmetrischen Matrix

$$T_{ij}(\mathbf{k}) = -2 \sum_{\mathbf{l}} \Phi_{ij}^{\mathbf{l}} \sin^2 \left(\frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}}{2} \right) \quad (5)$$

sind durch die Kopplungsmatrizen (2) vollständig bestimmt. Im Gegensatz zu bisher beschriebenen Verfahren¹⁰ bestimmen wir $c_v(T)$ nicht dadurch, daß wir zunächst für das Gitterschwingungsspektrum die Zustandsdichte $N(\omega)$ ausrechnen, sondern wir ermitteln $c_v(T)$ durch Auswertung des dreifachen Integrals

$$c_v(T) = \frac{v}{(2\pi)^3} \frac{1}{K T^2} \sum_j \int \left[\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}^j}{2 \sin(\hbar \omega_{\mathbf{k}}^j / K T)} \right]^2 d\mathbf{k}. \quad (6)$$

Wegen der kubischen Symmetrie des Problems können wir die Integration auf 1/48 der ersten BRILLOUIN-Zone beschränken. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß kritische Stellen im Schwingungsspektrum, die sich durch Unstetigkeiten in der Zustandsdichte bemerkbar machen würden¹¹, nicht beachtet werden müssen. Die numerische Auswertung von (5) und (6) wurde mittels der elektronischen Rechenmaschine ER 56 SEL durchgeführt, und zwar wurde innerhalb 1/48 der BRILLOUIN-Zone der Integrand an 160 Stützpunkten ausgewertet.

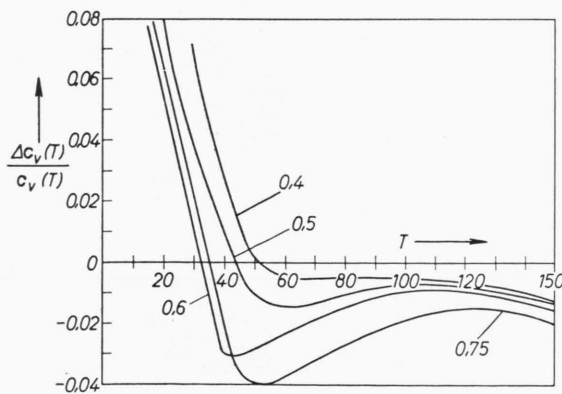


Abb. 1. Die relative Abweichung

$$\frac{\Delta c_v(T)}{c_v(T)} = \frac{c_{v, \text{theor.}}(T) - c_{v, \text{exp.}}(T)}{c_{v, \text{exp.}}(T)}$$

als Funktion von T für verschiedene Parameter κ (Na).

Zur Illustration unseres Verfahrens haben wir in Abb. 1 die relative Abweichung

$[c_{v, \text{theor.}}(T) - c_{v, \text{exp.}}(T)] / c_{v, \text{exp.}}(T)$ für verschiedene Parameter κ im Fall von Na aufgetragen. Den günstigsten Wert von κ haben wir dadurch ermittelt, daß wir den Ausdruck

$$\int_{T=10^\circ\text{K}}^{150^\circ\text{K}} [c_{v, \text{theor.}}(T) - c_{v, \text{exp.}}(T)]^2 / c_{v, \text{exp.}}^2(T) dT,$$

der ein Maß für das Abweichungsquadrat ist, in bezug auf κ minimalisiert haben (Abb. 2). Ähnliche Kurven treten auch bei Li und K auf. In Tab. 1 haben wir die

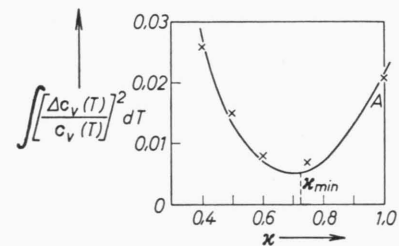


Abb. 2. Der Ausdruck $\int \left[\frac{\Delta c_v(T)}{c_{v, \text{exp.}}(T)} \right]^2 dT$ als Funktion von κ .

	Li	Na	K	Na nach Woods ⁶	Na nach BRENIG ⁴
α	2850	1080	1160	1178	810
β	2210	1492	860	1320	1030
α'	-163	940	31	472	340
β'	-515	241	-467	104	340

Tab. 1. Die Kopplungsparameter nächster und übernächster Nachbarn für Li, Na und K.

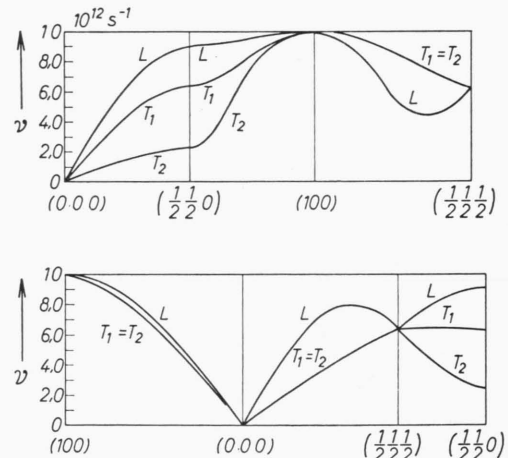


Abb. 3. Das Schwingungsspektrum von Li für verschiedene Symmetrierichtungen.

⁸ F. SIMON u. W. ZEIDLER, Z. phys. Chemie **123**, 383 [1926], (Na und K).

⁹ American Institute of Physics Handbook, Tabelle 4 e-1, McGraw Hill, New York 1957, (Li).

¹⁰ M. BLACKMAN, in Handbuch der Physik, herausgeg. von S. FLÜGGE, Bd. VII/1, S. 325, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

¹¹ L. VAN HOVE, Phys. Rev. **89**, 1189 [1953].

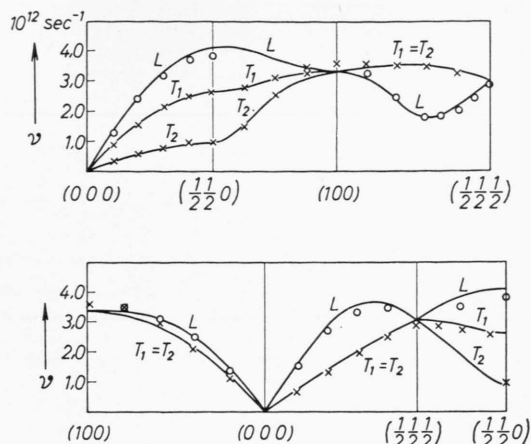


Abb. 4. Das Schwingungsspektrum von Na für verschiedene Symmetrierichtungen. —: berechnete Kurve, $\times \times \times$, $\circ \circ \circ$: experimentelle Punkte nach Woods et al.

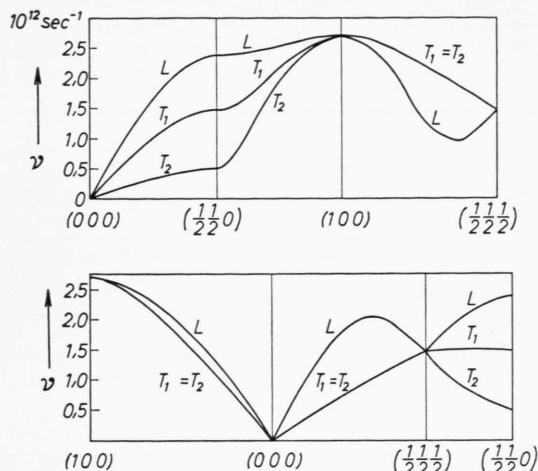


Abb. 5. Das Schwingungsspektrum von K für verschiedene Symmetrierichtungen.

Kopplungsparameter für Li, Na und K angegeben und mit den entsprechenden Werten von Woods et al.⁶ und BRENIG⁴ im Fall von Na verglichen. Die mit diesen Kopplungsparametern berechneten Gitterschwingungsspektren für Symmetrierichtungen sind in Abb. 3–5 dargestellt. Die zugehörigen Polarisationsvektoren lassen sich durch gruppentheoretische Überlegungen gewinnen. Im Fall von Na (Abb. 3) haben wir außerdem noch die Dispersionskurven angegeben, die von Woods

et al. mit Hilfe der Streuung von Neutronen bestimmt worden sind. Selbst im Gebiet kurzer Wellen, wo nur eine pauschale Anpassung über die spezifische Wärme durchgeführt worden ist, ist die Übereinstimmung in Anbetracht unseres einfachen Modells befriedigend. Es stellt deshalb eine gute Näherung für alle jene Erscheinungen dar, die nur über das Schwingungsspektrum von den Kopplungsparametern abhängig sind.

Änderung des elektrischen Widerstandes von Kalium bei 4,2 °K in gepulsten magnetischen Longitudinalfeldern bis 110 kG

VON EDUARD JUSTI UND KARL AUCH

Institut für Technische Physik der T. H. Braunschweig
(Z. Naturforschg. 18 a, 767–768 [1963]; eingegangen am 30. April 1963)

Über die galvanomagnetische Widerstandsänderung von polykristallinen Metallproben in hohen gepulsten Magnetfeldern wurde in jüngster Zeit mehrfach berichtet^{1, 2}. Messungen an Alkalimetallen (mit Ausnahme des Lithiums) wurden bisher nur in stationären Magnetfeldern bei relativ niedrigen Feldstärken durchgeführt^{3, 4}, wenn man von den nur orientierenden Messungen KAPITZAS⁵ an Alkalimetallen absieht. Da die Alkalimetalle als die idealsten Elektronenleiter auch vom theoretischen Standpunkte besonderes Interesse besitzen, schien es sinnvoll, die Arbeiten von JUSTI³ fortzusetzen.

Bei galvanomagnetischen Messungen an sehr reinen Metallen in gepulsten Feldern ist die Gefahr einer

Wirbelstromaufheizung der Proben und damit einer Überlagerung von magnetischer und thermischer Widerstandszunahme sehr groß. Diese Störquelle wäre für Messungen bei Zimmertemperatur vernachlässigbar, bei 4,2 °K wird sie durch die große Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit und die gleichzeitige Abnahme der spezifischen Wärme von großer Wichtigkeit. Die Verminderung der Probendurchmesser zur Ausschaltung der Wirbelstromaufheizung erreicht eine Grenze durch das Einsetzen des Weglängeneffekts. Für Kaliumproben mit einem Restwiderstandsverhältnis von 10^{-3} findet man eine freie Weglänge der Elektronen von etwa $4 \cdot 10^{-2}$ mm⁶. Die Durchmesser der Proben sollten daher möglichst um etwa einen Faktor 10 größer sein. Eine Berechnung der Wirbelstromaufheizung unter der Annahme fehlender Wärmeabführung — das Kalium befindet sich in Glaskapillaren — ergab folgende Forderung:

Für Kaliumproben von 0,3 mm ϕ und maximalen Magnetfeldern von 110 kG sollte die Anstiegszeit des Magnetfeldes (bis zum Erreichen des Maximums) 30 ms betragen.

¹ B. LÜTHI, Helv. Phys. Acta 33, 161 [1960].

² P. COTTI, Z. Angew. Math. Phys. 11, 17 [1960].

³ E. JUSTI, Ann. Phys., Lpz. (6) 3, 183 [1948].

⁴ D. K. C. McDONALD, Proc. Phys. Soc., Lond. A 63, 290 [1950].

⁵ P. KAPITZA, Proc. Roy. Soc., Lond. A 123, 292 [1929].

⁶ H. JONES im Handbuch d. Physik (Flügge), Bd. 14, 155.