

Übergänge zwischen einem mit mäßiger K -Aufspaltung behafteten Niveau $J=6$, $K=2$, $\Delta W=144 \text{ MHz} \cdot h$ und einem fast entarteten Niveau $J=5$, $K=3$, $\Delta W=0,43 \text{ MHz} \cdot h$. Zwischen den vier Energiewerten sind vier Übergänge möglich. Die Auswahlregeln für einen μ_b -Übergang schließen jedoch die beiden gestrichelten aus. Im elektrischen Feld können auch die verbotenen Linien beobachtet werden. Nach obigem Termschema ist daher zu erwarten, daß die erlaubten Linien einen Abstand von 144 MHz haben, während jede verbotene Linie von der benachbarten erlaubten $0,43 \text{ MHz}$ entfernt ist. Dies stimmt mit den von uns beobachteten

Werten von 159 MHz und $0,50 \text{ MHz}$ gut überein. Während HUGHES, GOOD und COLES nur aus einer Unsymmetrie des STARK-Effektmusters auf die Existenz der verbotenen Linien schließen konnten, gelang es uns, diese aufzulösen und so die Theorie von IVASH und DENNISON zu bestätigen.

Wir danken den Herren Dipl.-Phys. C. FEIGE und TH. RAMI für ihre Beratung und tatkräftige Unterstützung sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Thermotransport in Lithium Metal

A. LODDING and P. TERNQVIST

Physics Department, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. 21 a, 857–859 [1966]; received 5 April 1966)

When a temperature gradient is maintained along a Li rod, lattice markers move away from the cold end, and a mass transport visibly takes place in the opposite direction. The calculated SÔRET heat of transport is about $+12 \text{ kcal/mole}$. The results suggest that diffuse transport in Li may take place by cooperative motion of atoms in relaxed vacancy regions.

The motion of inert lattice markers on the surface of cylindrical Li rods in a temperature gradient has been studied under a microscope. The metal samples were produced by pouring liquid Li under vacuum into a stainless steel mould. The markers were light transverse razor scratches. The gradient was achieved by passing AC through the rod while force-cooling its ends. One of the electrodes was „floating“ to prevent straining the specimen. The apparatus and procedure were developments of an arrangement used earlier for electrotransport in In¹. The main modifications were that a) temperature now could be measured (by fine thermocouples embedded in the specimen) at up to 5 points along the rod, b) a slight excess pressure of Ti-gettered argon was maintained in the cell.

The effect observed was rather spectacular in comparison with corresponding experiments (see, e.g., ref.²) in other pure metals. An originally cylindrical 4 mm thick, 20 mm long Li specimen, kept at about 150°C in the middle and about 100°C at the ends, after 3 weeks had an hour-glass appearance, having contracted to some 3.5 mm diam. in the middle. The maximal marker velocity was about 20 microns a day. The deformation produced was found to be very nearly isotropic, implying³ that the mass transport velocity was three times the observed (oppositely directed) marker velocity.

Fig. 1 shows a typical marker displacement characteristic along a specimen. A correction for contraction under surface tension creep (see e.g., ref.¹) was made before a displacement curve was evaluated.

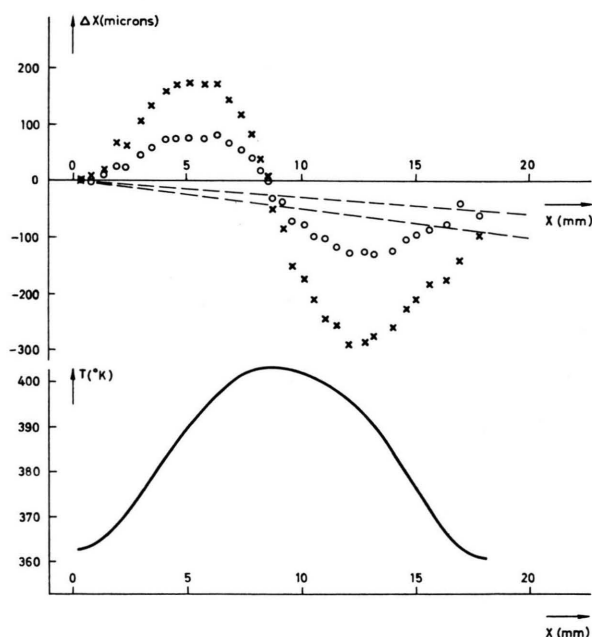


Fig. 1. Marker displacement (Δx) and temperature distribution along a Li specimen. Circles: after 238 hours; crosses: after 504 hours.

A standard solid-state treatment of SÔRET-effect (see, e.g., ref.⁴ or ⁵) relates the mass-transport velocity to the „heat of transport“ Q^* , according to

$$v_x = \frac{D}{fRT} Q^* \frac{d(\ln T)}{dx} \quad (1)$$

(D is the self-diffusion coefficient, T absolute temperature, x length coordinate along specimen, f BARDEEN-

¹ A. LODDING, J. Phys. Chem. Solids 26, 143 [1965].

² S. C. HO, TH. HEHENKAMP, and H. B. HUNTINGTON, J. Phys. Chem. Solids 26, 251 [1965].

³ H. B. HUNTINGTON and A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids 20, 76 [1961].

⁴ K. WIRTZ, Z. Naturforsch. 3 a, 672 [1948].

⁵ A. LODDING, Z. Naturforsch., in press.



Specimen, reading	T °K	$D \cdot 10^8$ cm ² /s	dT/dx °K/cm	v_m micron/day	Q^* kcal/mole
A 1	375.5	0.60	54.1	6.05	12.9
A 2	394.5	1.30	54.1	11.1	12.2
A 3	375.1	0.60	50.3	5.10	11.8
A 4	395.0	1.35	50.3	9.50	10.8
A 5	375.1	0.60	50.5	5.15	12.0
A 6	373.0	0.57	38.7	3.95	12.5
A 7	386.1	0.91	77.3	13.0	14.0
A 8	395.0	1.35	50.5	10.1	11.3
A 9	396.0	1.38	38.7	9.10	13.1
A 10	400.2	1.75	77.3	24.0	14.2
B 1	378.0	0.69	46.7	4.90	12.4
B 2	377.2	0.68	47.3	4.05	9.1
B 3	390.8	1.13	46.7	7.50	10.9
B 4	392.9	1.25	47.3	7.55	9.5
C 1	385.0	0.89	60.5	10.8	14.9
C 2	381.3	0.78	61.0	9.40	14.1
C 3	383.2	0.82	80.0	9.45	13.0
C 4	383.0	0.82	64.5	9.00	10.7

Table 1. Experimental data and calculated SÔRET heat of transport. The measured marker velocity v_m , abs. temperature T , temp. gradient dT/dx and self-diffusion coefficient D ⁹ apply to points next to thermoelements or to selected points along the specimen, where T and dT/dx could be determined with good certainty. The heat of transport Q^* has been calculated via eq. (1), using $v_x = 3 v_m$, $f = 0.73$.

HERRING correlation factor, R gas constant). In Table 1, Q^* has been calculated via eq. (1) for a number of readings at varied temperatures for three different specimens. On account of experimental evidence^{7, 8} in favor of vacancies as the dominant defect in sodium, the correlation factor has here been assumed to be $f \cong 0.73$, applying to simple vacancy diffusion in a b.c.c. lattice (see e.g., ref.⁶). This assessment of f is probably only approximate (see below). Experimental values of D have been taken from ref.⁹.

The mean value computed in Table 1 is $Q^* = 12.2$ kcal/mole, with a standard deviation of 0.4 kcal/mole. Thus Q^* appears to be nearly as great as the activation energy of self-diffusion in Li, $Q_D = 13.49$ kcal/mole⁹.

Applying theory^{4, 5} to the most commonly discussed defect mechanisms, one finds that the physical meaning of Q^* in the case of a simple vacancy mechanism is

$$Q_v^* \cong E_{mv} - E_{fv} = Q_{Dv} - 2 E_{fv}, \quad (2a)$$

where $E_{m,i}$ are the activation energies of vacancy motion, resp. formation, and the suffix v refers to „vacancies“. For an interstitial mechanism (index i), on the other hand, or for any mechanism dependent primarily on the energy at the original particle site rather than the formation energy of a defect *outside* the particle,

$$Q_i^* \cong E_{mi} + E_{fi} = Q_D. \quad (2b)$$

For an interstitialcy the case would be roughly intermediate between cases (a) and (b). For a ZENER-type¹⁰ ring-exchange no gradient-induced net atom transport should take place, and thus such a mechanism is excluded in the present case.

The possibility of an interstitial mechanism, suggested by the similarity of the experimental Q^* and Q_D values, is contradicted by experiments on sodium, which indicate that the formation of thermal defects increases the total volume⁷, and that the self-diffusion activation volume is distinctly positive⁸. The main defect in alkalis should therefore be a kind of a vacancy, i. e. a local density decrease. However, substituting experimental results into eq. (2a) one finds that a simple vacancy mechanism is out of the question, unless E_{mv} amounts to practically the entire self-diffusion activation energy, which is contradicted by experiments⁷.

It is conceivable that interstitials or interstitialcies may coexist with vacancies; if the former move very easily, they may give rise to the dominant transport mechanism, although vacancies are the dominant defect. The activation volume reasoning⁸, however, strongly implies that the presence of vacancies is essential for the transport mechanism.

In the open alkali structure the neighborhood of a vacancy is likely to be very relaxed. The vacancy may then be imagined as a region of several atoms, a „relaxion“¹¹, sharing a distributed free volume. Such a region would exhibit certain liquid-like properties, and its atoms would be likely to move cooperatively (cf. ref.⁵). Thus the displacement of an atom in the relaxed region would be connected with the packing of several atoms towards one side of the region, shifting the centre of the relaxion by less than an interatomic distance. An average diffusing atom would move by virtue of being a *part* of a relaxion, *not* because of being *adjacent* to a localized vacancy. This mechanism would yield $Q^* \leq Q_D$, the inequality accounting for the probability of the relaxation to be greatest at the center of the region, smallest at the outskirts.

It would be useful, if the proper value of the correlation factor could be calculated for this mechanism and put into eq. (1). The assessment requires the knowledge of the effective amount of atoms cooperating in each displacement. Tentatively one can assume about 3 atoms (suggested i. a. by ref.¹²) to partake in a kind of interstitialcy chain. An atom in the relaxed region may have a smaller than average coordination number; for the first and last atom of the chain the correlation would be likely to lie at 0.7 approximately, for the atom in between at nearly unity. Thus for the three-atom chain the average f would be about 0.8,

⁶ L. W. BARR and A. D. LECLAIRE, Proc. Brit. Ceram. Soc. **1**, 109 [1964].

⁷ G. A. SULLIVAN and J. W. WEYMOUTH, Phys. Letters **9**, 89 [1964].

⁸ N. H. NACHTRIEB, J. A. WEIL, E. CATALANO, and A. W. LAWSON, J. Chem. Phys. **20**, 1189 [1952].

⁹ A. N. NAUMOV and G. YA. RYSKIN, Zhur. Tekhn. Fiz. **29**, 189 [1959].

¹⁰ C. ZENER, Acta Cryst. **3**, 346 [1950].

¹¹ N. H. NACHTRIEB and G. S. HANDLER, Acta Met. **2**, 797 [1954].

¹² J. W. BARR and J. W. MUNDY, AERE-R 5049 [1965].

which is not far from the original assessment, and the result $Q^* \cong Q_D$ still applies.

Thus on a simple atomic model, which does not take into account the possible role of the heat carriers (about whose influence on thermotransport very little is known), a relaxed vacancy mechanism appears well compatible with the present results in Li.

Elektrischer Widerstand von zonengeschmolzenem Kupfer bei 4,2 °K

F. PAWLEK und D. ROGALLA

Institut für Metallhüttenkunde der Techn. Universität Berlin

(Z. Naturforschg. 21 a, 859 [1966]; eingegangen am 13. Mai 1966)

Für doppelt elektrolysiertes Kupfer, das unter schwach sauerstoffhaltiger Argonatmosphäre in einem Schiffchen aus spektralreinem Graphit zonengeschmolzen, danach zu Drähten gezogen, drei Tage bei 900 °C unter $8 \cdot 10^{-4}$ torr Sauerstoff geglüht und mit 50°/h abgekühlt wurde, konnten folgende Werte des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 4,2 °K mit einem Fehler von $\pm 5\%$ gemessen werden:

Probendurchmesser:	2 mm	1 mm	0,5 mm
$\rho_{4,2}$ in $10^{-10} \Omega \text{ cm}$:	1,11	1,67	2,66
$\rho_{273}/\rho_{4,2}^a$:	13 900	9 220	5 790

^a mit $\rho_{273} = 15 400 \cdot 10^{-10} \Omega \text{ cm}$ berechnet.

Die Zunahme des elektrischen Widerstandes mit abfallendem Proben-Durchmesser legt den Schluß nahe,

This project has been supported by Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd and by Statens Råd för Atomforskning. We are indebted to Prof. H. B. HUNTINGTON for helpful suggestions. Fil. mag. B. MALMBRATT and Miss CH. KÄRRQUIST have skilfully assisted us at several stages of the work.

daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen in den untersuchten Proben infolge der geringen Konzentration an physikalischen und chemischen Gitterdefekten (Verunreinigungsgehalt < 6 ppm) in der Größenordnung des Probendurchmessers liegt.

Die für polykristallines Kupfer, verglichen mit den bisher bekannten Resultaten anderer Untersuchungen¹⁻⁴, niedrigen $\rho_{4,2}$ -Werte konnten nur nach Glühen unter geringem Sauerstoffdruck erzielt werden. Nach Glühen in einem Hochvakuum von $< 10^{-5}$ torr bei sonst gleichen Bedingungen wurden Werte, die drei bis dreißigmal größer waren, gemessen. Dieser Effekt stimmt mit den Beobachtungen anderer Autoren^{2, 3, 5-8} und eigenen früheren Ergebnissen⁹ überein.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. WEVER und Herrn Dr. G. DRESSLER vom Institut für Metallphysik der Technischen Universität Berlin für die Bereitstellung der zur Durchführung der Tieftemperaturuntersuchungen notwendigen Apparaturen und Meßgeräte. Herr Dr. G. KLIPPING vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft stellte uns dankenswerterweise flüssiges Helium zur Verfügung.

¹ J. E. KUNZLER u. J. H. WERNICK, Trans. AIME **212**, 856 [1958].

² S. T. SEKULA, Phys. Rev. Letters **3**, 416 [1959].

³ E. M. PORBANSKY, Trans. AIME **230**, 925 [1964].

⁴ F. PAWLEK u. D. ROGALLA, Cryogenics **6**, 14 [1966].

⁵ J. K. REDMAN, R. K. COLTMAN, T. H. BLEWITT u. C. F. KLABUNDE, Bull. Am. Phys. Soc. **4**, 150 [1959].

⁶ R. L. DOLECEK u. D. J. SCHULTZ, Acta Met. **8**, 664 [1960].

⁷ W. LANGE u. G. HÄUSSLER, Phys. Status Solidi **2**, K 160 [1962].

⁸ J. LE HERICQ, Thèse, Université de Paris 1965.

⁹ J. GERLACH, F. PAWLEK u. D. ROGALLA, Metall **11**, 1158 [1964].

Zum Einfluß des Beschußwinkels bei der Festkörperzerstäubung im niederenergetischen Bereich

H. OECHSNER

Physikalisches Institut der Universität Würzburg

(Z. Naturforschg. 21 a, 859—861 [1966]; eingegangen am 18. Mai 1966)

Im Rahmen der Untersuchungen über Strahlungsschäden in festen Stoffen ist der Zerstäubungsprozeß an Festkörpern beim Beschuß mit Atomen oder Ionen wieder in stärkerem Maße Gegenstand experimenteller und theoretischer Arbeiten geworden. Während für den Fall des senkrechten Auftreffens der Beschußteilchen auf die Targetoberfläche zahlreiche Meßergebnisse vor-

liegen¹, ist der Zerstäubungseffekt bei schrägem Teilcheneinfall bisher nur in geringem Umfang untersucht worden. So liegen im Bereich von Beschußenergien unterhalb 1 keV lediglich Untersuchungen von WEHNER^{2, 3} über die Zerstäubung von Metallkügelchen in einem parallelen Ionenstrahl vor, bei denen aus der über die Kugeloberfläche unterschiedlich verteilten Materialabtragung die Zerstäubungsrate als Funktion des vom Ort auf der Kugel abhängenden Auftreffwinkels der Ionen ermittelt wurde.

1. Meßmethode

Eine einfache Methode, die es gestattet, qualitative Aussagen über den Einfluß des Einfallwinkels der Beschußteilchen zu gewinnen, wurde zuerst von FETZ⁴ im Zusammenhang mit Zerstäubungsmessungen an dünn-

¹ R. BEHRISCH, Ergebn. exakt. Naturwiss. **35**, 295 [1964].

² G. WEHNER, J. Appl. Phys. **30**, 1762 [1959].

³ G. WEHNER, Gen. Mills Res. Dept., Ann. Rep. 1960, Nr. 2136, 35—44.

⁴ H. FETZ, Z. Phys. **119**, 590 [1942].