

## Ordnungszustände in Metallschmelzen bei dichtester Packung der Atome

G. BREITLING und H. RICHTER

Medizinisches Strahleninstitut der Universität Tübingen und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **23 a**, 334—335 [1968]; eingegangen am 9. Oktober 1967)

Bei den Metallschmelzen mit dichtester Packung der Atome werden die folgenden Ordnungszustände unterschieden:

1. Thermisch gestörtes Gitter,
2. Zickzackkette und gerade Atomkette<sup>1</sup>,
3. Statistische Verteilung.

Untersuchungen verschiedener Autoren an Metallschmelzen beziehen sich jeweils auf nur einen der obigen Ordnungszustände. Hier soll gezeigt werden, ob es experimentell möglich ist, zwischen diesen Ordnungszuständen zu unterscheiden.

In Abb. 1 sind die Koordinationszahlen  $N_v$  für das flächenzentriert-kubische Gitter<sup>4</sup> als Funktion des Ab-

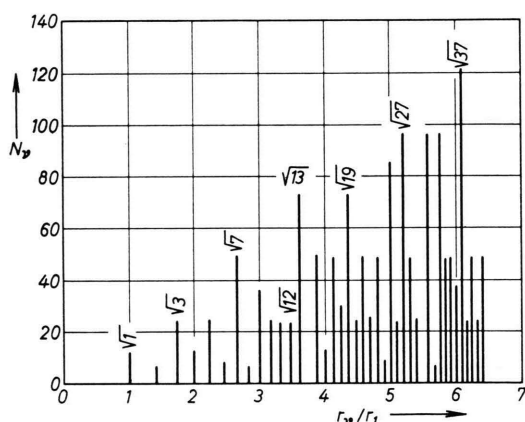


Abb. 1. Atomzahlen  $N_v$  im flächenzentriert-kubischen Gitter als Funktion des Abstandsverhältnisses  $r_v/r_1$  mit  $r_1 = \frac{1}{2} a_w/\sqrt{2}$ .

standsverhältnisses  $r_v/r_1$  mit  $r_1$  als kürzestem Atomabstand aufgetragen. Deutlich sind die dominierenden Atomabstände zu erkennen. Zeichnet man dasselbe Schaubild für begrenzte Raumgitterbereiche, z. B. für  $2R = 6r_1$  als Durchmesser auf, so bleiben die gleichen Atomabstände dominierend, nur klingt jetzt die Atomzahl bei größeren Abständen gegen Null ab. Die Atomabstände innerhalb der Zickzackkette  $r_1/\sqrt{1}$ ,  $r_1/\sqrt{3}$ ,  $r_1/\sqrt{7}$  usw. sind in Abb. 1 mit  $\sqrt{1}$ ,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{7}$  usw. bezeichnet; ihre Beschriftung erfolgte in der Strichrichtung.

<sup>1</sup> Die gerade Atomkette  $r_v = v \cdot r_1$  wird hier nicht betrachtet (vgl. LEONHARDT, RICHTER und ROSSTEUTSCHER<sup>2</sup> sowie RICHTER und BREITLING<sup>3</sup>).

<sup>2</sup> R. LEONHARDT, H. RICHTER u. W. ROSSTEUTSCHER, Z. Phys. **165**, 121 [1961].

<sup>3</sup> H. RICHTER u. G. BREITLING, Fortschr. Phys. **14**, 71 [1966].

Weiter ist der Gitterabstand  $r_1/\sqrt{13}$  angegeben; zur Unterscheidung geschah die Beschriftung diesmal senkrecht zur Strichrichtung.

Der Gitterabstand  $r_1/\sqrt{13}$  ist ein dominierender Atomabstand. Wird dieser Abstand auch vom Experiment geliefert? Nach RUPPERSBERG<sup>5</sup> findet man aus dem ersten Maximum der  $W(r)$ -Kurve von kristallinem Al bei 650 °C als kürzestem Atomabstand der dichtesten Kugelpackung  $r_1 = 2,91 \text{ \AA}$  und aus dem vierten Maxi-

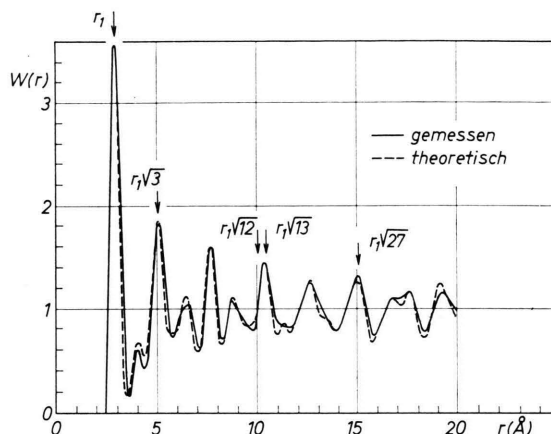


Abb. 2. Wahrscheinlichkeitskurve von kristallinem Aluminium bei ca. 650 °C nach RUPPERSBERG<sup>5</sup>.

mum  $r_4 = 10,37 \text{ \AA}$  (vgl. Abb. 2). Damit folgt im Falle der gestörten Gitterstruktur als Abstandsverhältnis

$$r_4/r_1 = 3,57 = \sqrt{12,7}.$$

Theoretisch müßte das zum Atomabstand  $r_1/\sqrt{13}$  gehörige Maximum bei  $2,91 \cdot \sqrt{13} \text{ \AA} = 10,49 \text{ \AA}$  auftreten. Experimentell wird aber dieses Maximum durch das nahe Maximum bei  $r_1/\sqrt{12} = 10,08 \text{ \AA}$  entsprechend den Atomzahlen um

$$1/4(r_1/\sqrt{13} - r_1/\sqrt{12}) = 1/4(10,49 - 10,08) \text{ \AA} = 0,10 \text{ \AA}$$

nach kleinen Abstandswerten verschoben, also nach  $r = 10,39 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit der Lage des vierten Maximums in Abb. 2 ( $r_4 = 10,37 \text{ \AA}$ ). Das Abstandsverhältnis  $r_4/r_1 = \sqrt{12,7}$  der gestörten Gitterstruktur ist in den Metallschmelzen mit dichtester Packung der Atome bisher nicht beobachtet worden.

Bei Vorliegen von Zickzackketten mit dichtester Packung der Atome folgt als Abstandsverhältnis

$$r_4/r_1 = \sqrt{12} = 3,47.$$

Dieses Verhältnis wird experimentell bei geschmolzenem Au, Ag, Pb, Tl, Na (vgl. Abb. 3) u. a. m. erhalten. Man kann also zwischen den beiden Verhältnis-

<sup>4</sup> Die hexagonal-dichteste Kugelpackung kommt in den Schmelzen einatomiger Metalle ebenfalls vor; sie liefert auch die Zickzackkette wie die kubisch-dichteste Packung, allerdings weit weniger ausgeprägt.

<sup>5</sup> H. RUPPERSBERG u. H. SEEMANN, Z. Naturforsch. **20 a**, 104 [1965].



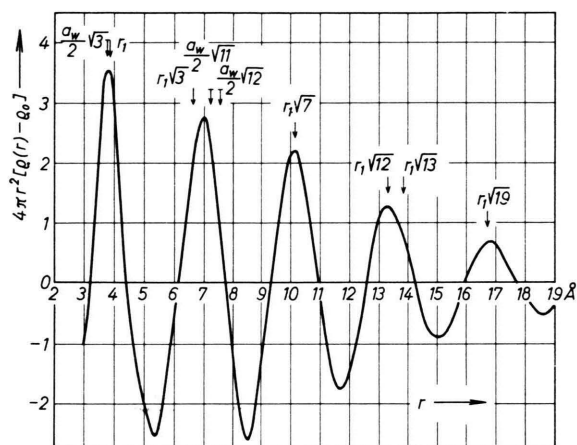


Abb. 3. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Natrium bei 300 °C. Kürzeste Atomabstände  $[r_1]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{3} = 3,78$  Å und  $r_1 = 3,84$  Å; Integrationslänge  $s_2 = 6,4$ .

werten  $r_4/r_1 = 3,57$  und  $3,47$  experimentell unterscheiden und damit zwischen der gestörten Gitterstruktur und der kettenförmigen Anordnung der Atome.

Der Atomabstand  $r_1\sqrt{3}$  (zweites Maximum) tritt in Abb. 2 bei  $r \approx 5,0$  Å auf. Der doppelte Atomabstand  $2r_1\sqrt{3} = r_1\sqrt{12}$  zeichnet sich dagegen bei  $r \approx 10,0$  Å nicht ab, da das zugehörige Maximum durch den Gitterabstand  $r_1\sqrt{13}$  nach großen Abstandswerten verschoben ist. Der dreifache Atomabstand  $3r_1\sqrt{3} = r_1\sqrt{27}$  wiederum liefert ein ausgeprägtes Maximum bei  $r \approx 15,0$  Å. Abb. 2 zeigt im Falle von kristallinem Al, daß selbst bei gestörter Gitterstruktur der Atomabstand  $* r_1\sqrt{13}$  für die Fixierung des vierten Maximums

bestimmend ist. In den Schmelzen von Au, Ag, Pb, Tl, Na (vgl. Abb. 3) u. a. m. legt dagegen allein der Atomabstand  $2r_1\sqrt{3} = r_1\sqrt{12}$  das vierte Maximum fest, was für das Vorliegen von Zickzackketten spricht, zudem treten in den Atomverteilungskurven obiger Schmelzen die kleinen Maxima zwischen den Atomabständen  $r_1, r_1\sqrt{3}, r_1\sqrt{7}, r_1\sqrt{12}, r_1\sqrt{19}, r_1\sqrt{27}$  usw. der Zickzackkette nicht auf (vgl. Abb. 2 mit Abb. 3). Weiter müßten nach Abb. 1 beim Vorhandensein von Zickzackketten die Atomabstände  $r_1\sqrt{31}$  und  $r_1\sqrt{33}$  fehlen, auch das wäre ein Kriterium für die Kettenstruktur; leider ist aber der Nachweis für das Fehlen dieser Atomabstände wegen mangelnder Meßgenauigkeit sehr schwierig.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tab. 1 mit den Abstandsverhältnissen  $r_i/r_1$  bei flüssigem He, Ne und Ar nach Neutronenbeugungsversuchen von HENSHAW<sup>6</sup> (vgl. SCOTT<sup>7</sup>). Danach findet man bei He und Ne<sup>8</sup>:  $r_4/r_1 = 3,58$  bzw.  $3,57$  und bei Ar:  $r_4/r_1 = 3,44$ . Sicherlich liegt in flüssigem He und Ne (abgeschlossene Schalen) wegen der schwachen VAN DER WAALSSchen Bindung eine statistische Verteilung der Atome vor. Bei Ar ist die M-Schale nur teilweise aufgefüllt, so daß hier Spinkräfte wirksam sein können. Das Abstandsverhältnis  $r_4/r_1 = 3,44$  deutet jedenfalls auf die Existenz von Zickzackketten in flüssigem Ar hin.

Maximaverhältnisse	$r_2/r_1$	$r_3/r_1$	$r_4/r_1$
Helium	1,87	2,66	3,58
Neon	1,85	2,77	3,57
Argon	1,81	2,64	3,44

Tab. 1. Relative Lagen der Maxima in den  $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven von flüssigem He, Ne und Ar nach HENSHAW<sup>6</sup>.

\* In einer neuen Arbeit von RUPPERSBERG (Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract. **4**, 113 [1967]) tritt bei kristallinem Fe von 930°C, also weit entfernt vom Schmelzpunkt, das zum Abstand  $r_1\sqrt{13}$  mit 72 Atomen gehörige Maximum genau bei diesem Atomabstand auf; hier ist also  $r_4 = r_1\sqrt{13}$  oder  $r_4/r_1 = \sqrt{13} = 3,60$ .

<sup>6</sup> D. G. HENSHAW, Phys. Rev. **105**, 976 [1957]; **111**, 1470 [1958]; **119**, 9 [1960].

<sup>7</sup> G. D. SCOTT, Nature **194**, 956 [1962].

<sup>8</sup> Auffallenderweise ist hier das Abstandsverhältnis  $r_4/r_1$  dasselbe wie beim thermisch gestörten Gitter.