

Bemerkung zum Zusammenhang zwischen der Atomverteilung in einer Schmelze und in einem Gitter

H. RUPPERSBERG

Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **25 a**, 749—752 [1970] ; eingegangen am 8. März 1970)

A Remark on the Correlation between the Atomic Distribution in a Melt and in a Lattice

The radial distribution functions of simple liquids are often derived from a lattice by smearing out the lattice distances. The widening of the distance distribution is related to special disturbances which are assumed to be typical for the liquid state. It is shown that already the thermal vibrations lead to similar widenings, irrespective of two extreme possibilities for the kinetic behaviour of the atoms, namely lattice-like or corresponding to a linear chain with interactions between nearest neighbors.

1. Einleitung

Es gibt noch keine allgemein anerkannte Vorstellung über die Struktur von Flüssigkeiten. Es ist insbesondere selbst bei den einatomigen Metallschmelzen und bei den flüssigen Edelgasen noch nicht geklärt, inwieweit die Atomanordnung derjenigen in der festen Phase gleicht. In zahlreichen Arbeiten wurde versucht, die Atomverteilungskurve (AVK) von Schmelzen, die ein zeitliches und örtliches Mittel für die Häufigkeit der in der Probe auftretenden Atompaarabstände darstellt, aus der Atomverteilung im Gitter abzuleiten. Hierzu ist es u. a. notwendig, die einzelnen im Gitter vorkommenden diskreten Abstandswerte mit passend gewählten Statistiken für die Abstandsabweichung zu falten. Um einen guten Angleich an die AVK der Schmelzen zu erzielen, muß die Abstandsstatistik zumindest für die nächsten Nachbarn als unsymmetrisch angenommen werden; weiterhin muß die Breite der Statistiken mit wachsendem Abstand zunächst stark ansteigen. Darüber, ob die Breite bei größeren Abständen dann konstant bleibt, gibt es unterschiedliche Ansichten; es gibt mehrere Möglichkeiten, dort einen Angleich zu erreichen. Gute Erfolge wurden jedenfalls mit Statistiken erzielt, deren Schwankungsquadrat $\langle u_n^2 \rangle$ linear mit dem Abstand r_n zwischen dem Atom im Ursprung und einem Atom in der n -ten Koordina-

tionsschale anwächst. Das ist die gleiche Gesetzmäßigkeit wie für die Abstandsverteilung in einer kräftefreien linearen Kette. Es gibt diesbezüglich für die Schmelzen mehrere Modellvorstellungen¹⁻⁶, deren physikalischer Gehalt von den Autoren unterschiedlich, so als strukturelle oder kinetische Störung im zugrunde gelegten Gitter, interpretiert wird.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die zunehmende Verbreiterung der Abstandsstatistiken teilweise schon durch rein thermische Abstandsschwankungen zustande kommen kann; unabhängig davon, ob für die Atome in den Schmelzen ein thermisches Verhalten eher wie in einer Kette oder eher wie in einem Gitter angenommen werden darf. Der Effekt ist sicherlich von der Struktur und damit auch von der Temperatur⁷ abhängig. Der thermische Anteil an den Abstandsschwankungen kann demnach auch durch Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen kaum mit Sicherheit eliminiert werden.

Als charakteristisch für das besondere Verhalten der Atome in den Schmelzen erweist sich die Unsymmetrie der Abstandsstatistiken; ferner, wie früher dargelegt⁷, der gegenüber der festen Phase, trotz der kleineren makroskopischen Dichte, verringerte häufigste Abstand zwischen benachbarten Atomen.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. RUPPERSBERG, Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken.

¹ O. KRATKY, Phys. Z. **34**, 482 [1933].

² J. PRINS u. H. PETERSON, Physica **3**, 147 [1936].

³ A. YE. GLAUBERMANN, Zhur. Exp. Teoret. Fiz. **22**, 249 [1952].

⁴ R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.

⁵ R. HOSEMAN u. K. LEMM, Conf. on Physics of Non-Crystalline Solids, Delft 1964.

⁶ S. FRANCHETTI, Nuovo Cim. **55 B**, 335 [1968].

⁷ H. RUPPERSBERG, Z. Naturforsch. **24 a**, 1034 [1969].



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 digitalized 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.

2. Abstandsschwankungen in der linearen Kette

Sobald man in einer Kette Kräfte zwischen benachbarten Atomen zuläßt, werden thermische Schwingungen möglich. Eine Kette soll N Teilchen mit der Masse M , dem Gleichgewichtsabstand a und der Federkonstanten f enthalten. s_n ist die Auslenkung des n -ten Atoms. Die Kette sei periodisch, $s_{n+N} = s_n$. Das für die AVK interessierende örtliche und zeitliche Mittel $\langle u_n^2 \rangle$ für das Schwingungsquadrat des Abstandes zwischen Atomen mit dem Gleichgewichtsabstand $n \cdot a$ ist dann gegeben durch: $\langle (s_x - s_{x+n})^2 \rangle = \langle (s_0 - s_n)^2 \rangle = \langle u_n^2 \rangle$ mit beliebigem x . Ausgehend von bekannten Ansätzen⁸ kann daraus berechnet werden:

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{8}{N} \sum_{l>0} \langle \alpha_l^2 \rangle \cdot \sin^2 \left(\frac{l n a}{2} \right), \quad (1)$$

worin $l = 2 \pi m / N a$ mit $m = 0, \pm 1, \dots, \pm (N-1)/2$ bedeutet. α_l ist der reelle Anteil der Normalkoordinate mit der Kreisfrequenz ω_l und der noch von der Temperatur abhängenden Energie $E(\omega_l, T)$. Im Mittel ist die Größe der α_l nach einer Gauß-Kurve verteilt⁹ mit einem mittleren Schwingungsquadrat von

$$\langle \alpha_l^2 \rangle = E(\omega_l, T) / (M \omega_l^2). \quad (2)$$

Auch die u_n sind demnach nach Gauß verteilt. $\langle u_n^2 \rangle$ bei hohen Temperaturen ergibt sich aus (1) und (2) indem für E der Wert kT , k ist die Boltzmann-Konstante, und für ω_l die bekannte Dispersionsbeziehung eingesetzt wird:

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{2 k T}{f} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(n x)}{\sin^2(x)} dx \quad (3)$$

für großes N . Wie Tab. 1 zeigt, entspricht das Verhalten bei kleinem n genau demjenigen der kräftefreien Kette.

Die Abstandsschwankungen haben einen Höchstwert für $n = N/2$ mit

$$\langle u_{N/2}^2 \rangle = N k T / (4 f). \quad (4)$$

In der Tabelle sind Werte für zwei Kettenlängen ($N = 100$ und $N = 1000$) angegeben.

Auch bei 0°K sind die Abstandsschwankungen noch vom Abstand abhängig, wenn auch nicht mehr in so starkem Maße. Das zeigt sich, wenn für E die Nullpunktenergie eingesetzt wird. Aus den Ausdrücken, die sich dann an Stelle von (3) und (4)

n	$T = 0^\circ \text{K}$		hohe Temperaturen	
	$\frac{\langle u_n^2 \rangle}{\langle u_1^2 \rangle}$	$\frac{\langle u_n^2 \rangle}{n \cdot \langle u_1^2 \rangle}$	$\frac{\langle u_n^2 \rangle}{\langle u_1^2 \rangle}$	$\frac{\langle u_n^2 \rangle}{n \cdot \langle u_1^2 \rangle}$
1	1,00	1,00	1	1
2	1,37	0,69	2	1
3	1,53	0,51	3	1
4	1,67	0,42	4	1
5	1,77	0,35	5	1
50	2,72	0,05	25	0,5
500	3,88	0,01	250	0,5

Tab. 1. Relative Abstandsschwankungen in der linearen Kette.

ergeben, wurden die Werte in Spalte 2 und 3 der Tabelle errechnet. Der Effekt ist demnach davon abhängig, wie stark die einzelnen Moden angeregt sind.

Es ist ein noch offenes Problem, inwieweit und für welche Erscheinungen das Modell der linearen Kette eine günstige Ausgangsbasis zur Beschreibung der Schmelzen ist. Für Kristallgitter zumindest ist es, wie LEIBFRIED⁸ zeigt, ungeeignet. Die Aussage, daß die thermischen Abstandsschwankungen mit dem Abstand zunächst stark anwachsen, trifft jedoch auch dann zu, wenn sich die Schmelzen in dieser Beziehung eher wie Festkörper verhalten. Das soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

3. Abstandsschwankungen im Gitter

Hier soll die Verteilung des Betrages u der Abweichung eines Atomabstandes vom Betrag r des Gleichgewichtsabstandes sowie $\langle u^2 \rangle$ in Abhängigkeit von r bestimmt werden. Für den Abstand zwischen dem Atom im Ursprung und dem Atom n gilt:

$$u_n = |\mathbf{r}_n + \mathbf{s}_n - \mathbf{s}_0| - |\mathbf{r}_n|.$$

Zur Abkürzung wird $\mathbf{s}_n - \mathbf{s}_0$ mit \mathbf{S} , Betrag S bezeichnet, das die Komponenten mit den Beträgen X , Y und Z haben soll. \mathbf{r} soll in \mathbf{x} -Richtung liegen. Bei r und u werden die Indizes fortgelassen.

$$u = X + \frac{S^2 - X^2}{2r} + \frac{X^3 - X S^2}{2r^2} + \dots \quad (5)$$

Es wird zunächst das Verhalten bei größeren Abständen, mit $u = X$, betrachtet. Die Verteilung ist dann wie bei der Kette eine Gauß-Verteilung um die Gleichgewichtsabstände. An Stelle von (1) ergibt sich

$$\langle u^2 \rangle = \frac{8}{N} \sum_{\mathbf{l} \neq 0} \sum_{i=1}^3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_{\mathbf{l}, i})^2}{r^2} \langle \alpha_{\mathbf{l}, i}^2 \rangle \sin^2 \left(\frac{\mathbf{l} \cdot \mathbf{r}}{2} \right). \quad (6)$$

⁸ G. LEIBFRIED, Handb. d. Physik, Bd. VII/1, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁹ L. D. LANDAU u. E. M. LIFSHITZ, Lehrbuch der Theoretischen Physik, V. Akademie-Verlag, Berlin 1966.

Zu jedem Wellenvektor \mathbf{l} gehören drei Polarisationsrichtungen $\mathbf{p}_{l,i}$. Die Abstandsabhängigkeit der $\langle u^2 \rangle$ kann unter vereinfachenden Annahmen wie folgt berechnet werden: Die zu einem \mathbf{l} gehörenden Polarisationsrichtungen sollen senkrecht aufeinander stehen. \mathbf{p} einer der transversalen Wellen soll senkrecht auf \mathbf{r} stehen. Der Winkel zwischen \mathbf{l} und \mathbf{r} wird mit ε bezeichnet. Mit (2) folgt dann für hohe Temperaturen:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}_{l,i})^2}{r^2} \langle a_{l,i}^2 \rangle = \frac{kT}{M} \left(\frac{\cos^2 \varepsilon}{\omega_{l,1}^2} + \frac{\sin^2 \varepsilon}{\omega_{l,2}^2} \right), \quad (7)$$

$\omega_{l,1}$ und $\omega_{l,2}$ sind die Kreisfrequenzen für die longitudinalen und transversalen Wellen. Im weiteren wird angenommen, daß die Geschwindigkeiten $V = \omega/l$ nicht von der Frequenz abhängen, es wird $V_1 = 2V_2$ gesetzt. Die Brillouin-Zone wird durch eine Debye-Kugel mit dem Radius l_D und die Summation durch eine Integration ersetzt. Es ergibt sich schließlich mit $R = l_D r$:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{18 k T}{M V_1^2 l_D^2} \left[1 - \frac{4}{3 R} \int_0^R \frac{\sin(x)}{x} dx - \frac{\cos(R)}{R^2} + \frac{\sin(R)}{R^3} \right]. \quad (8)$$

Der Faktor vor der Klammer liefert $\langle u_\infty^2 \rangle$, das sich experimentell aus dem Debye-Waller-Faktor ergibt. Der Inhalt der Klammer wird als Korrelationskoeffizient $\gamma = \langle u^2 \rangle / \langle u_\infty^2 \rangle$ bezeichnet. In Tab. 2 sind in der vierten Spalte die Korrelationskoeffizienten γ_n für die einzelnen Koordinationsschalen einer Al-Struktur angegeben. Die starke Abstandsabhängigkeit der $\langle u_n^2 \rangle$ ist auch aus der fünften Spalte zu ersehen; bei kleinen Abständen nähert sich das Verhalten dem der kräftefreien Kette.

Auch hier sind, wie bei der linearen Kette, die Schwankungsquadrate schon bei 0 °K vom Abstand abhängig. Entsprechende Rechnungen führen zu den in Tab. 2, Spalte 2 und 3, angegebenen Ergebnissen. Mit steigender Temperatur nimmt demnach der Einfluß des Abstandes auf $\langle u^2 \rangle$ zu.

Das aus Tab. 2 zu ersiehende Verhalten wird im großen und ganzen experimentell bestätigt. Es liegen Ergebnisse vor für festes Pb, Co und Al von KAPLOW et al.¹⁰⁻¹² sowie für Al und Cu von RUP-

n	$T = 0^\circ \text{K}$		hohe Temperaturen	
	γ_n	$\frac{\langle u_n^2 \rangle}{r_n \cdot \langle u_1^2 \rangle}$	γ_n	$\frac{\langle u_n^2 \rangle}{r_n \cdot \langle u_1^2 \rangle}$
1	0,75	1,00	0,47	1,00
2	0,93	0,88	0,66	1,00
3	0,95	0,74	0,72	0,90
4	0,94	0,63	0,75	0,80
5	0,95	0,57	0,78	0,75
6	0,96	0,52	0,80	0,70
7	0,97	0,49	0,82	0,67
8	0,98	0,46	0,83	0,63
9	0,99	0,44	0,84	0,60
10	0,98	0,41	0,85	0,58
∞	1,00	0	1,00	0

Tab. 2. Korrelationskoeffizienten und relative Abstandsschwankungen für die einzelnen Koordinationsschalen einer Al-Struktur.

PERSBERG et al.^{13,14}. Eine ähnliche Abstandsabhängigkeit finden WALKER und KEATING¹⁵ für die Gesamtschwankungsquadrate $\langle S^2 \rangle$. Die Autoren erhalten dabei einen nur graduellen Unterschied zwischen den Ergebnissen von Rechnungen ohne Dispersion und mit einer Dispersion wie sie in der linearen Kette mit Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn vorliegt. Weiterhin gibt es Berechnungen von BARSCH¹⁶ für ein kubisch-primitives Gitter, die, ebenfalls auf dem Debye-Modell basierend, bei hohen Temperaturen einen zu (8) analogen Ausdruck ergeben. Bei 0 °K findet Barsch Korrelationskoeffizienten, die bei größeren Abständen um 1 oszillieren. Im Detail sind diese Abstandseffekte weder experimentell noch theoretisch gesichert.

Mit den Ansätzen der Debyeschen Theorie wird $\langle u_\infty^2 \rangle$ aus (8) zu:

$$\langle u_\infty^2 \rangle = 7 k T / (M \omega_D^2) \approx r_1^2 \cdot 10^{-2} T / T_s. \quad (9)$$

ω_D ist die Debye-Frequenz, T_s die Schmelztemperatur, r_1 der Abstand benachbarter Atome. Der zweite Ausdruck rechts in (9) wird, wie bei LEIBFRIED⁸ dargestellt, als Näherung für Metalle mit Al-Struktur erhalten. Bei einem γ_1 von 0,5 ergibt sich für festes Aluminium bei der Schmelztemperatur $\langle u_1^2 \rangle = 0,05 \text{ \AA}^2$, dieser Wert wird experimentell bestätigt. Der symmetrische Anteil in der Abstandsverteilung nächster Nachbarn hat beim flüssigen Aluminium den gleichen Wert¹³; so daß, wenn man die Vorstel-

¹⁰ R. KAPLOW, S. L. STRONG u. B. L. AVERBACH, J. Phys. Chem. Solids **25**, 1195 [1964].

¹¹ R. G. LAGNEBORG u. R. KAPLOW, Acta Met. **15**, 13 [1967].

¹² R. FESSLER, R. KAPLOW u. B. L. AVERBACH, Phys. Rev. **150**, 34 [1966].

¹³ H. RUPPERSBERG u. H. J. SEEMANN, Z. Naturforsch. **20 a**, 104 [1965].

¹⁴ H. RUPPERSBERG, Z. Phys. **189**, 292 [1966].

¹⁵ C. B. WALKER u. D. T. KEATING, Acta Cryst. **14**, 1170 [1960].

¹⁶ G. BARSCH, Dissertation, Göttingen 1955.

lungen von der festen Phase auf die Schmelze überträgt, letztlich nicht viel übrig bleibt für zusätzliche strukturelle Schwankungen.

Die bisher in (5) außer acht gelassenen Glieder führen zu einem unsymmetrischen Anteil in der Abstandsverteilung, der vom Gleichgewichtsabstand nach größeren Abständen hin abfällt. Unter der Annahme, daß X , Y und Z unabhängig voneinander sind, lassen sich die Momente von u errechnen:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{2r} (\langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle);$$

$$\langle u^2 \rangle = \langle X^2 \rangle + \frac{3}{4r^2} (\langle Y^2 \rangle + \langle Z^2 \rangle)^2.$$

$\langle u \rangle$ hat für nächste Nachbarn bei der Schmelztemperatur einen Wert in der Größenordnung von Hundertstel Å. Der Anteil der Y - und Z -Auslenkungen an $\langle u_1^2 \rangle$ beträgt bei dieser Temperatur einige Prozent. Die Unsymmetrie im ersten Maximum der Schmelzen ist viel größer und kann damit nur auf die besondere Struktur der Schmelzen zurückgeführt werden.

A Multiple Scattering Theory of Thermal-diffuse Scattering for Low-Energy Electrons

ANTHONY R. MOON *

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, Germany **

(Z. Naturforsch. 25 a, 752—760 [1970]; received 12 February 1970)

A perturbation theory of thermal diffuse scattering of low-energy electrons is developed along the lines of von Laue's "reciprocity theorem" approach successfully used by Kainuma in the consideration of diffuse scattering in high-energy electron diffraction. This theory takes into account the multiple scattering of the electrons within the crystal, and is so formulated that it may be used in conjunction with present LEED calculations for the elastic scattering from a perfect crystal. It is shown that by a pseudokinematical approximation for the perfect crystal wave functions, the normal pseudokinematical result for the diffuse intensity is obtained. Under certain conditions differences between the multiple scattering theory and the pseudokinematical theory are expected to occur. These deviations have their origin in resonance processes. Some numerical results comparing the two theories are presented.

1. Introduction

Electrons incident upon a crystal are scattered both elastically and inelastically within it. A study of those electrons which are inelastically scattered from phonons, that is the thermal diffuse scattered electrons, contributes to an understanding of the lattice dynamics of the crystal. Low-energy electrons penetrate the crystal only slightly and so a study of the thermal-diffuse-scattered electrons for these low incident energies would contribute to an understanding of the lattice dynamics near the crystal surface.

The most fruitful approach to this understanding is the proposal of a model of the lattice dynamics and then comparison of the theoretical predictions for this model with the experimentally measured results. In order to make this comparison, a knowledge of the scattering dynamics of the electron is needed. Some success in interpretation of experimental results has been achieved using pseudokinematical scattering ideas¹, in which the electron is assumed to undergo only *single* inter-atomic scatterings within the crystal. On the other hand, there exists a body of experimental evidence² emphasizing the dynamical (multiple scattering) nature of

* Present address: School of Physics, University of Melbourne, Parkville, Victoria 3052, Australia.

** Abteilung Professor Dr. K. MOLIERE.

¹ E. R. JONES, J. T. MCKINNEY, and M. B. WEBB, Phys. Rev. **151**, 476 [1966]; **160**, 523 [1967]. — R. F. BARNES, M. G. LAGALLY, and M. B. WEBB, Phys. Rev. **171**, 627 [1968]. — M. G. LAGALLY, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin 1968, unpublished.

² See for instance, Refs. **22**, **24**—**26**.