

## Berechnung radialer Atomverteilungskurven einatomiger Flüssigkeiten

GERD WILLMANN und ROLF HOSEMAN

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

(Z. Naturforsch. 26 a, 1865—1878 [1971]; eingegangen am 21. August 1971)

Auf Grund der verschiedenen Eigenschaften wird eine Klassifizierung von einer Auswahl einatomiger Flüssigkeiten vorgenommen. Es werden die Alkalimetalle, die Edelgase und die Stoffe Cu, Ag, Au, Pb, Ni und Co zu je einer Gruppe zusammengefaßt. Magnesium wird als einziger Vertreter einer vierten Gruppe zugeordnet.

Mit Hilfe der Theorie des Parakristalles konnten die radialen Atomverteilungskurven mit dieser Auswahl von Flüssigkeiten kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes berechnet werden. Der Gittertyp, der für diese Berechnung benötigt wird, ist für die Alkalimetalle das kubisch raumzentrierte Gitter, für Magnesium die hexagonal dichteste Packung mit Stapelfehlern und für die anderen Stoffe die kubisch dichteste Packung mit Stapelfehlern.

### Einleitung

Streuung von Röntgen-Strahlen oder Neutronen an Flüssigkeiten bietet eine Möglichkeit, Aufschluß über die Struktur des flüssigen Zustandes von Materie zu erhalten. Man beschreibt die Flüssigkeit meistens durch die radiale Atomverteilungskurve \*  $4\pi r^2 \varrho(r)$ , die im Fall einatomiger Flüssigkeiten durch

$$4\pi r^2 \varrho(r) = 4\pi r^2 \varrho_0 + 2r/\pi \int_0^\infty ds s i(s) \sin(rs) \quad (1)$$

gegeben ist. Hierbei sind  $s = 2\pi b = 4\pi \sin \theta/\lambda$  und  $i(s) + 1 = I_{coh}^{eu}(s)/f^2(s)$  mit  $f^2(s)$  als Atomformfaktor und  $I_{coh}^{eu}(s)$  als die auf Elektroneneinheiten normierte, kohärente Streuintensität.  $\varrho_0$  ist die Atomdichte (in  $\text{\AA}^{-3}$ ), die mit der Dichte  $\sigma$  (in  $\text{g cm}^{-3}$ ) wie folgt zusammenhängt:  $\varrho_0 = L\sigma/A \cdot 10^{-24}$  mit  $L$  als Loschmidttsche Zahl und  $A$  als Atomgewicht.

$\varrho(r)/\varrho_0 dv$  ist dann die Wahrscheinlichkeit, ein Atom im Abstand  $r$  von einem Bezugsatom aus im Volumenelement  $dv$  zu finden.

Eine Zusammenstellung experimentell bestimmter Streukurven von Flüssigkeiten und daraus gewonne-

ner AVK findet man bei FURUKAWA<sup>1</sup> und STEEB<sup>2</sup>. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf eine Auswahl von Metallschmelzen und flüssigen Edelgasen kurz über dem Schmelzpunkt. Wenn von nun an auf eine Streukurve oder AVK Bezug genommen wird, ohne Literatur anzugeben, dann sind diese Angaben der Tab. 1 zu entnehmen. Hierbei bedeuten  $T_s$  Schmelztemperatur,  $T$  Temperatur der Probe und  $n$  Neutronenstreuung bzw. X Röntgenstrahlenstreuung.

Tab. 1.

Stoff	n/X	$T_s$ [°K]	$T$ [°K]	Experimentator
Li	n	452	453	
Na	n	371	373	
K	n	337	338	
Rb	n	312	313	
Cs	n	302	303	
Mg	X	922	948	STEEB <sup>5, 6</sup>
Fe	X	1808	1823	
Co	X	1726	1763	
Ni	X	1765	1778	
Cu	X	1356	1373	RUPPERSBERG <sup>9, 10</sup>
Pb	X	601	602	KAPLOW et al. <sup>11</sup>
Ne	X	24,5	24,7	STIRPE <sup>12, 13</sup>
Ar	X	83,9	84,3	HARRIS <sup>14, 15</sup>

<sup>6</sup> S. STEEB, private Mitteilungen.

<sup>7</sup> N. SCHMITZ-PRANGHE u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforsch. 25 a, 1752 [1970].

<sup>8</sup> N. SCHMITZ-PRANGHE, private Mitteilungen.

<sup>9</sup> H. RUPPERSBERG, Mem. Sci. Rev. Met. 61, 709 [1964].

<sup>10</sup> H. RUPPERSBERG, private Mitteilungen.

<sup>11</sup> R. KAPLOW, S. L. STRONG u. B. L. AVERBACH, Phys. Rev. 138 A, 1336 [1965].

<sup>12</sup> D. STIRPE and C. W. TOMPSON, J. Chem. Phys. 36, 392 [1962].

<sup>13</sup> D. STIRPE, Dissertation, University of Missouri 1961.

<sup>14</sup> W. HARRIS u. G. T. CLAYTON, Phys. Rev. 153, 229 [1967].

<sup>15</sup> W. HARRIS, Dissertation, University of Arkansas 1967.



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.

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.

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.

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.

### Klassifizierung einatomiger Flüssigkeiten

Auf Grund chemischer und physikalischer Eigenschaften der einatomigen Flüssigkeiten ist es möglich, sie zu klassifizieren. KUBASCHEWSKI<sup>16</sup> und KLEMM<sup>17</sup> teilen diese Flüssigkeiten in vier Klassen:

1. Normale Metalle (z. B. Cu, Au, Ag, Alkalimetalle, Mg, Al, Co, Ni, Ti);
2. Meta-Metalle (z. B. Zn, Hg, Cd, In);
3. Semi-Metalle (z. B. Si, Ge, Sb, Bi, Te, Se, Ga);
4. Nichtmetalle (z. B. Edelgase).

Im folgenden sollten nun einige Punkte aufgeführt werden, die diese Klassifizierung unterstützen bzw. verfeinern.

Die Streukurve, die man bei Streuexperimenten an einatomigen Flüssigkeiten erhält, ist bei allen Stoffen ähnlich. Erst eine genaue Analyse ergibt Unterschiede: Bei einigen flüssigen Metallen wie z. B. Cu, Ag, Au oder den Alkalimetallen ist das erste Maximum symmetrisch; bei einigen Metallen wie z. B. Zn, Cd oder Hg findet man ein asymmetrisches erstes Maximum. Diese Asymmetrie erklärt PEEMÖLLER<sup>18</sup> durch das Festkörpergitter dieser Stoffe. Er konnte zeigen, daß bei Stoffen, die im festen Zustand eine Stauchung (bei Hg) bzw. eine Dehnung (bei Zn, Cd) der dichtesten Packung in *c*-Richtung haben, das erste Maximum der Intensitätskurve asymmetrisch ist.

Für die Klassifizierung ist die reduzierte Dichte  $\varrho_0' = \varrho_0 r_1^3$  eine wichtige Größe. Die reduzierte Dichte beider dichtesten Packungen ist  $1/2$ , für das kubisch raumzentrierte Gitter gilt  $3/4\sqrt{3}$ . RUPPERSBERG<sup>19</sup> erhält bei der Auswertung der verschiedenen Messungen

$$\begin{aligned} \text{für „normale“ Metalle} \quad & 1,20 \leq \varrho_0' \leq 1,25 \\ (\text{zu dieser Gruppe zählen Au, Ag, Cu; Hg und Cd nicht}), \quad & \\ \text{für Alkalimetalle} \quad & 1,25 \leq \varrho_0' \leq 1,41, \\ \text{für Magnesium} \quad & \varrho_0' = 1,30, \\ \text{für Edelgase} \quad & 1,15 \leq \varrho_0' \leq 1,20. \end{aligned}$$

KLEIN und RUPPERSBERG<sup>20</sup> fanden, daß das Verhältnis des kürzesten Abstandes im flüssigen Zustand  $r_1^l$  zu dem im festen Zustand  $r_1^s$  bei Au, Ag und Au kleiner als 1 und bei den Alkalimetallen größer als 1 ist. Hierbei ist  $r_1^s$  auf 0 °K extrapoliert.

Die Paarverteilungsfunktion  $g(r) = \varrho(r)/\varrho_0$  ist ebenfalls eine Größe, die zur Klassifizierung dienen

kann. Trägt man  $g(r)$  über  $r' = r/r_1$  ( $r_1$  Lage des 1. Maximums der AVK), so hat man eine Darstellung gewählt, die frei ist von zwei wichtigen Größen, die eine einatomige Flüssigkeit charakterisieren, nämlich der Atomdichte und dem Atomradius, der etwa proportional zu  $r_1$  ist. (Diese Darstellung soll reduzierte Paarverteilungsfunktion heißen.)

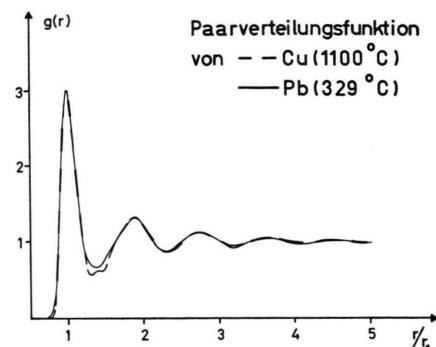


Abb. 1. Die reduzierten Paarverteilungsfunktionen von flüssigem Kupfer und Blei kurz oberhalb des Schmelzpunktes.

Ein Vergleich der reduzierten Paarverteilungsfunktionen von flüssigem Kupfer und Blei (Abb. 1) – alle hier besprochenen Flüssigkeiten haben eine Temperatur, die kurz über ihrem Schmelzpunkt liegt – zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei der Kurven in Lage der Maxima und Ordinatenwerte der Extremwerte; d. h. beide Flüssigkeiten gehorchen derselben reduzierten Paarverteilungsfunktion.

Gut stimmen auch die reduzierten Paarverteilungsfunktionen von Kupfer und Silber überein, so daß man die Stoffe Blei, Kupfer, Silber und wahrscheinlich auch Gold durch eine reduzierte Paarverteilungsfunktion beschreiben kann.

Abbildung 2 zeigt, daß man zu dem gleichen Ergebnis für die Stoffe Lithium, Kalium und Natrium sowie für Rubidium und Cäsium kommt. Sieht man davon ab, daß bei den letzten beiden Stoffen die Extremwerte der reduzierten Paarverteilungsfunktion etwas ausgeprägter als bei Lithium sind, dann kann man alle Alkalimetalle zu einer Gruppe zusammenfassen.

Ein Vergleich von Lithium als Vertreter der Alkalimetalle mit Kupfer zeigt keine Übereinstimmung der reduzierten Paarverteilungskurven. Es treten

<sup>16</sup> O. KUBASCHEWSKI, Trans. Faraday Soc. **45**, 931 [1949].

<sup>17</sup> W. KLEMM, F.I.A.T. German Science, Inorg. Chem. **1**, 71 [1947].

<sup>18</sup> H. PEEMÖLLER, Dissertation, Freie Universität Berlin 1970.

<sup>19</sup> H. RUPPERSBERG, Z. Naturforsch. **25a**, 1034 [1969].

<sup>20</sup> F. K. KLEIN u. H. RUPPERSBERG, Adv Phys. **16**, 271 [1967].

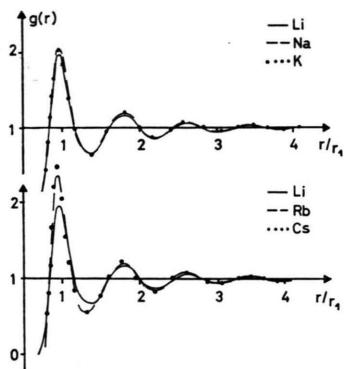


Abb. 2. Die reduzierten Paarverteilungsfunktionen von flüssigen Alkalimetallen kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes.

Abweichungen in der Lage und Höhe des vierten und fünften Maximums auf, so daß die Alkalimetalle einer anderen Paarverteilungsfunktion als Kupfer gehorchen.

Zu einem analogen Schluß kommt man bei einem Vergleich von Magnesium mit Blei (Abb. 3).

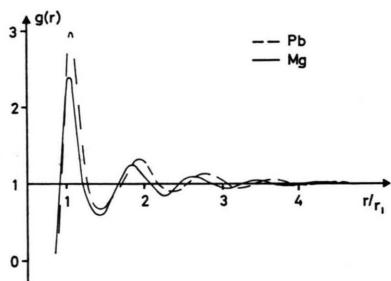


Abb. 3. Die reduzierten Paarverteilungsfunktionen von flüssigem Blei und Magnesium kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes.

Auf Grund der vorangegangenen Diskussion lassen sich die betrachteten Flüssigkeiten in drei Gruppen unterteilen:

1. Alkalimetalle.
2. Magnesium (daß zu dieser Gruppe Magnesium als einzige Flüssigkeit gehört, liegt erstens an der Beschränkung der zur Verfügung stehenden AVK und zweitens daran, daß Magnesium als einer der wenigen Stoffe im kristallinen Zustand normal hexagonal dichtest gepackt ist).
3. Cu, Ag, Au, Ni, Co und Pb.

<sup>21</sup> P. W. SCHMIDT u. C. W. TOMPSON, Simple Dense Fluids, ed. by H. L. FRISCH, Z. W. SALSBURG, Acad. Press 1968. S. 78.

Klassifiziert man die betrachteten Stoffe im kristallinen Zustand nach ihrem Gittertyp kurz unterhalb ihres Schmelzpunktes, so kommt man zu demselben Ergebnis; d. h. die einatomigen Flüssigkeiten kurz oberhalb ihres Schmelzpunktes haben eine wesentlich stärkere Erinnerung an ihren kristallinen Zustand als oft angenommen wird.

Die Elemente Zn, Cd und Hg, die sich durch das bereits erwähnte asymmetrische erste Maximum der Intensitätsverteilung auszeichnen<sup>18</sup>, können zu keiner der oben angeführten drei Gruppen gezählt werden. Die Edelgase werden wegen ihrer Bindungskräfte (van der Waals-Kräfte) als eigene Klasse geführt. (Die AVK verflüssigter Gase, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, und Brom gibt deutlich Hinweise, daß diese Stoffe in der Flüssigkeit nicht atomar<sup>21</sup> vorliegen.)

Die hier vorgenommene Klassifizierung wird durch eine Reihe anderer physikalischer Eigenschaften unterstützt. Der Quotient  $\varrho_l/\varrho_s$  ( $\varrho$  spezifischer Widerstand, s solid, l liquid) oder der Quotient  $a_s/a_l$  ( $a$  Volumenausdehnungskoeffizient) gestatten eine Klassifizierung, die zu demselben Ergebnis führt (Daten vgl. WILSON<sup>22</sup>). Man findet noch eine Vielzahl anderer Größen, wie z. B. Viskosität, Entropieänderung am Schmelzpunkt usf., die diese Ergebnisse unterstützen (vgl. WILSON<sup>22</sup>, KUBASCHEWSKI<sup>16, 23</sup>).

### Der Parakristall

Die Gitterpunktfunctionen eines idealen, eindimensionalen Kristalls mit der Gitterkonstante  $a$  lautet

$$z(x) \sim \sum_{n=0}^{\infty} \delta(x - n \cdot a). \quad (2)$$

Um nun auch Strukturen beschreiben zu können, die nicht so ideal aufgebaut sind, führt HOSEMAN<sup>24</sup> die sog. parakristallinen Störungen (auch Störungen 2. Art genannt) ein. Die Gitterpunktfunction lautet dann

$$z(x) \sim \delta(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \{H_n(x) + H_{-n}(x)\}. \quad (3)$$

<sup>22</sup> J. R. WILSON, Met. Rev. **10**, 381 [1965].

<sup>23</sup> O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. **54**, 275 [1950].

<sup>24</sup> R. HOSEMAN u. S. N. BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.

In Gl. (3) sind die Diracschen Deltafunktionen durch die Koordinationsstatistiken  $H_n$  ersetzt worden, die folgende Eigenschaften haben:

$$\int dx H_1(x) = 1, \quad (4)$$

$$H_2(x) = \widehat{H_1(x)} \widehat{H_1(x)} = \int dy H_1(y) H_1(x-y), \quad (5)$$

$$H_n(x) = \widehat{H_1} \widehat{H_1} \dots \widehat{H_1} \widehat{H_1}, \quad (6)$$

$$H_{-n}(-x) = H_n(x), \quad (7)$$

$$a n = \int dx x H_n(x). \quad (8)$$

Die Gitterfunktion des idealen Parakristalls hat Schwerpunkte bei  $n \cdot a$  und Maxima, die mit wachsendem  $n$  abnehmen. Für große  $x$  geht  $z(x)$  gegen  $1/a$ . Diese Eigenschaften des Parakristalls (Aufgabe der Fernordnung unter Beibehaltung von Nahordnung) macht sich Hosemann in seinem Ansatz für die Berechnung der radialen Atomverteilungskurven für einatomige Flüssigkeiten zu Nutze. Der Ansatz lautet:

$$4 \pi r^2 \varrho(r) \text{ 2. Art} = \sum_{n=1}^{\infty} K_n H_{f(n)}(r) \quad (9)$$

mit  $K_n$  als  $n$ -ter Koordinationszahl eines der Rechnung zugrunde zu legenden Gitters. Damit sich die synth. AVK für große  $r$  richtig an die Parabel  $4 \pi r^2 \varrho_0$  anschmiegt, wird für die Koordinationszahlen folgende Korrektur eingeführt. Für  $K_1$  soll gelten

$$K_1 = C_x s_1^3 \varrho_0. \quad (9 \text{ a})$$

Hierbei sind  $s_1$  der Schwerpunkt der 1. Koordinationsstatistik und  $C_x$  eine für das Gitter spezifische Konstante; es gilt für die Struktur bcc  $8 = C_x 2(\sqrt{3}/2)^3$  und für hcp und fcc  $12 = C_x 4(1/\sqrt{2})^3$ , so daß  $C_{\text{bcc}} = 6,16$  und  $C_{\text{fcc}} = C_{\text{hcp}} = 8,48$  sind. Unterscheidet sich die nach Gl. (9 a) berechnete Koordinationszahl von der des vorgegebenen Gitters  $K_1^G$ , dann ist die Summe in Gl. (9) mit dem Faktor  $C_x s_1^3 \varrho_0 / K_1^G$  zu multiplizieren.

Die Zahlen  $f(n)$  geben an, wie oft die erste Koordinationsstatistik zu falten ist. Diese Zahlen, die Abstände  $r_n$  des Gitters und die Koordinationszahlen müssen vor der Rechnung bekannt sein. Für  $f(n)$  gilt, daß es gleich der Anzahl der Schritte ist, die man in einem Gitter benötigt, um auf dem kür-

zesten Weg von dem Bezugsatom zu einem Atom bei  $r_n$  zu kommen. Auf dem Weg dorthin darf man nur auf kürzesten Gitterabständen auf den kürzesten Weg von Gitterpunkt zu Gitterpunkt gehen.

Die Tabellen für  $r_n$ ,  $K_n$  und  $f(n)$  für die verschiedensten Gitter stammen von LEMM<sup>25</sup>. Am Beispiel eines kubisch raumzentrierten Gitters sollen einige Werte für  $f(n)$  angegeben werden (vgl. Tab. 2). Der kürzeste Abstand in diesem Gitter ist die halbe Raumdiagonale.

Tab. 2.

$n$	$r_n/r_1$	$K_n$	$f(n)$	$n$	$r_n/r_1$	$K_n$	$f(n)$
1	1,00	8	1	6	2,31	6	4
2	1,16	6	2	7	2,52	24	3
3	1,63	12	2	8	2,58	24	4
4	1,91	24	3	9	2,83	24	4
5	2,00	8	2				

Sind mit Hilfe einer derartigen Tabelle alle  $H_{f(n)}(x)$  berechnet worden, wird ihr Schwerpunkt  $s_n$  bestimmt. Die Koordinationsstatistik  $H_{f(n)}$  wird mit der entsprechenden Koordinationszahl multipliziert und aufsummiert, nachdem sie mit ihrem Schwerpunkt zum Punkt  $r_n$  verschoben worden ist. Diese aufwendigen Rechnungen werden mit Hilfe eines Rechenprogrammes bewältigt, das zum größten Teil von LEMM<sup>25</sup> stammt.

Um die AVK zu berechnen genügt die Vorgabe eines Gitters und der Koordinationsstatistik  $H_1$ . HOSEMANN und LEMM<sup>25-27</sup> berücksichtigen noch thermische Störungen (Störungen 1. Art) und erweitern den Ansatz zu

$$4 \pi r^2 \varrho(r) \text{ 1. und 2. Art} = \widetilde{D(r)} \sum_{n=1}^{\infty} K_n H_{f(n)} \quad (10)$$

mit  $D(r)$ , einer normierten Gauss-Kurve.

Mit dem vorgeschlagenen Ansatz haben HOSEMANN und LEMM<sup>26-28</sup> AVK einatomiger Flüssigkeiten bis rund 10 Å berechnet. Allen Rechnungen liegt eine hexagonal dichteste Packung (mit Stapelfehlern) zugrunde. Es ergab sich, daß man die 1. Koordinationsstatistik asymmetrisch wählen mußte. Man erhielt Koordinationszahlen  $K_1$ , die bei etwa 13 bis 14 lagen. Die Lage und Form des 1. Maximums der synth. AVK war meistens unbefriedigend im Vergleich zur exp. AVK.

\* Faltung.

<sup>25</sup> K. LEMM, Dissertation, Freie Universität Berlin 1966.

<sup>26</sup> K. LEMM, Mol. Crystals and Liquids **10**, 259 [1970].

<sup>27</sup> R. HOSEMANN u. K. LEMM, Proceedings of the Int. Conference Delft, July 1964.

<sup>28</sup> R. HOSEMANN, K. LEMM u. W. WILKE, Mol. Crystals **1**, 333 [1967].

## Flüssigkeit und Fernordnung

Bei Flüssigkeiten folgert man aus dem Verhalten der AVK für große Abstände, daß die Fernordnung verloren gegangen ist. Auf dieser Folgerung ist der Ansatz von Hosemann aufgebaut. Aufgabe der Fernordnung heißt in der Sprache des Parakristalls: Die integrale Breite der Koordinationsstatistiken nimmt mit wachsendem Abstand zu.

Im folgenden soll nun untersucht werden, ob die völlige Aufgabe der Fernordnung überhaupt nötig ist. Es wird deshalb versucht, eine AVK zu berechnen, bei der alle  $f(n) \geq n_0$  willkürlich  $n_0$  gesetzt werden, so daß die Fernordnung nicht zerstört wird. Für  $n_0 = 3$  bzw.  $n_0 = 4$  ergaben die Rechnungen:

Definiert man die Größe  $d$  als Absolutbetrag der Differenz zwischen der Höhe eines Maximums und der Tiefe des darauf folgenden Minimums in der Darstellung  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ , so ist diese Größe im allgemeinen bei den exp. AVK eine mit  $r$  streng monoton fallende Folge. Bei der Berechnung einer AVK, bei der  $n_0 = 3$  bzw. 4 gesetzt wurde (wir wollen diese AVK fiktive AVK nennen), zeigt  $d$  dieses Verhalten nicht. Vom dritten Maximum an zeigt die fiktive AVK ein für eine Flüssigkeit völlig untypisches Verhalten. Abb. 4 zeigt eine derartige Berechnung. Alle anderen Parameter der fiktiven AVK

stimmen mit den überein, die für die Berechnung einer AVK für flüssiges Kupfer nach dem Ansatz von Hosemann benutzt wurden, vgl. Abb. 5 (Parameterdiskussion siehe unten).

Man sieht in Abb. 4, daß die fiktive AVK oberhalb 8 Å ein Verhalten zeigt, das man von der AVK für den kristallinen Zustand (Abb. 6) kennt; d. h. die AVK für die kristalline Probe und die fiktive AVK oszillieren nicht mehr mit gleichmäßig abnehmender Amplitude um die Abszisse. Die Amplitude nimmt sogar zu.

Benutzt man den Ansatz von Hosemann [Gl. (14)], so hat die synth. AVK das für eine Flüssigkeit typische Verhalten. Daraus kann man folgern, daß die Aufgabe der Fernordnung eine zur Berechnung wesentliche Voraussetzung ist.

## Der Gittertyp für eine Atomverteilungskurve

Für die Berechnung einer AVK nach Hosemann wird die Vorgabe eines speziellen Gitters verlangt. Die folgenden Betrachtungen sollen klären, wie der Gittertyp zu wählen ist.

Es wurden AVK mit Hilfe einer symmetrischen Koordinationsstatistik für verschiedene Gittertypen berechnet. Dabei wurde auf keinen speziellen Stoff

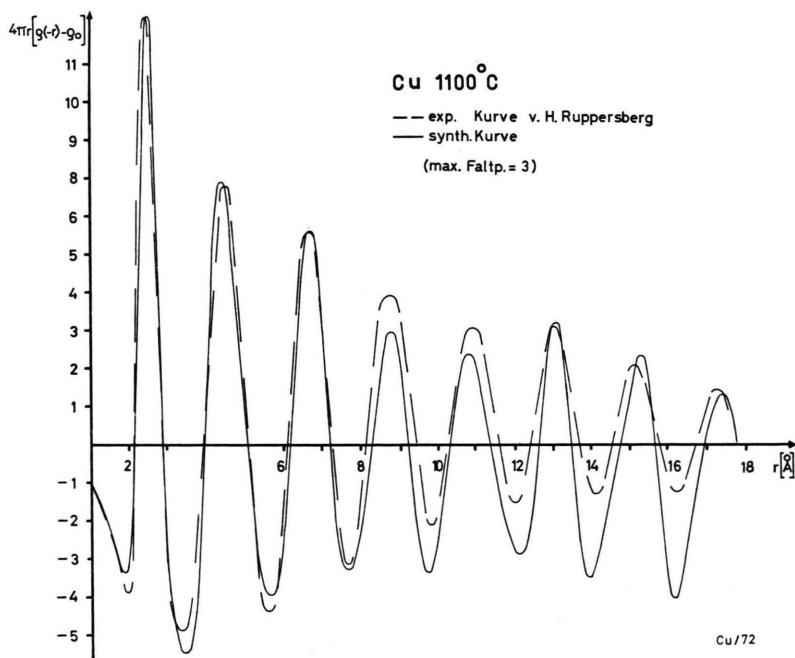


Abb. 4. Berechnete AVK für flüssiges Kupfer. Die größte vorkommende Faltungspotenz ist  $H_3$ .

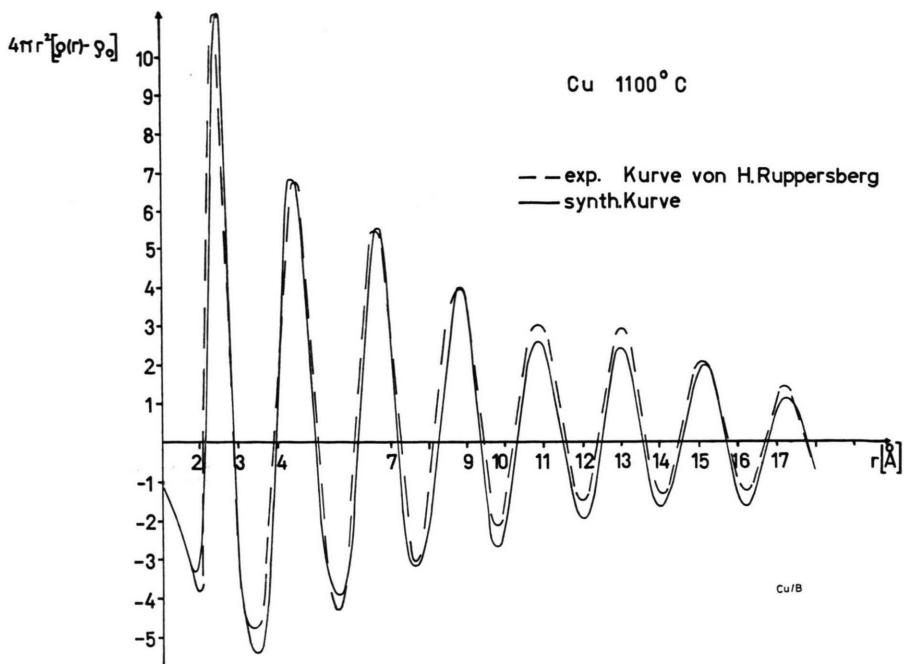


Abb. 5. Berechnete AVK für flüssiges Kupfer nach dem Ansatz von Hosemann.

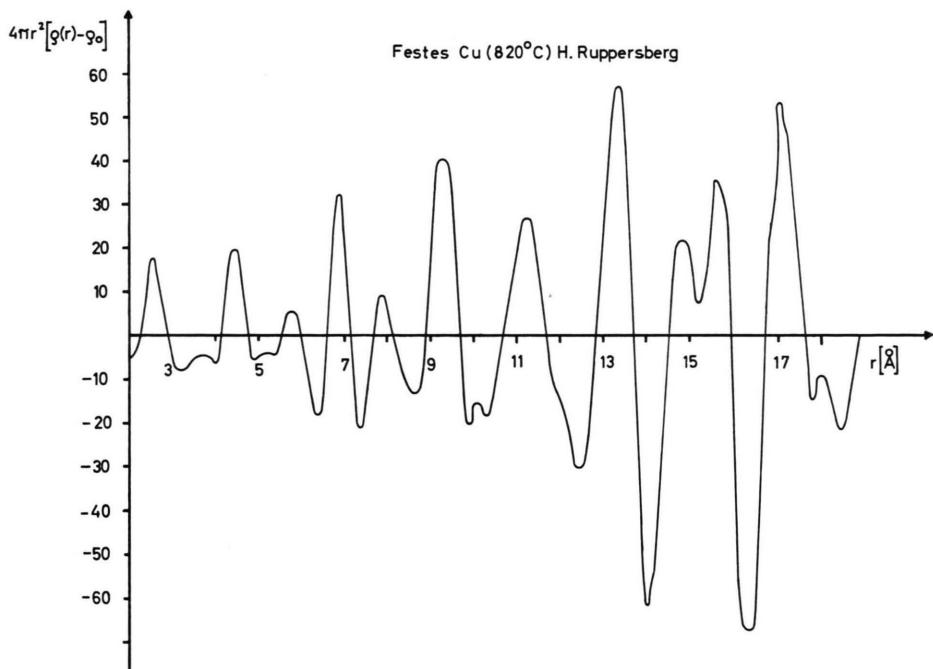


Abb. 6. Die AVK für festes Kupfer (man beachte die Maßstabsänderung).

Bezug genommen. Außerdem kann man die Abhängigkeit der Koordinationszahlen  $K_n$  eines Gitters in Abhängigkeit von  $r'_n = r_n/r_1$  betrachten. Es ergab sich:

1. Bisher hat es sich gezeigt, daß die reine kubisch dichteste Packung in keinem Fall geeignet ist, um eine AVK zu berechnen; denn erstens liegt das 2. Maximum der synth. AVK bei  $r' = \sqrt{3}$ , also im

Vergleich mit allen bekannten exp. AVK zu kleinen  $r'$ -Werten verschoben. Zweitens wird das 2. Minimum der synth. AVK (bei rund  $r' = 2,3$ ) nicht richtig ausgebildet, weil in diesem Bereich eine große Koordinationszahl (24) liegt.

2. Für das richtige Auffinden der Parameter ist es wesentlich, daß die Lage der Maxima der synth. AVK nur unwesentlich von der Breite der verwendeten Koordinationsstatistik abhängt.

3. Variiert man bei den dichtesten Packungen den Stapelfehleranteil, so zeigt es sich, daß ausgehend von der kubisch dichten Packung, mit wachsendem Stapelfehleranteil \*\* die Lage

- a) des 2. Maximums sich zu größeren  $r'$ -Werten verschiebt,
- b) die des 3. Maximums und ebenso
- c) die der höheren Maxima sich zu kleineren  $r'$ -Werten verschieben.

Tab. 3.

Gitter	$r_1'$	$r_2'$	$r_3'$	$r_4'$	$r_5'$	$r_6'$
fcc	1,00	1,74	2,65	3,56	4,33	5,12
hcp	1,00	1,79	2,59	3,41	4,21	5,00
bcc	1,00	1,88	3,44	3,44	4,26	5,06

(Die Werte in Tab. 3 stammen von synth. AVK, die ohne Bezug auf einen speziellen Stoff mit Hilfe einer symmetrischen Koordinationsstatistik berechnet wurden, deren relative mittlere Schwankung,  $g_p$ -Wert, 10% betrug.)

4. Betrachtet man die Koordinationszahlen eines kubisch raumzentrierten Gitters in Abhängigkeit von  $r'$ , dann findet man stets dort ein lokales Maximum der Koordinationszahlen, wo die exp. AVK der Alkalimetalle ein Maximum hat (exp.  $r' = r_n/r_1 = 1; 1,85; 2,64; 3,48; 4,23; 5,10$ ). Hieraus kann man schließen, daß die Berechnung einer AVK für diese Stoffe auf der Grundlage dieses Gitters begonnen werden sollte.

Die letzte Folgerung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von HOSEMANN und LEMM<sup>26-28</sup>, die z. B. für die Berechnung einer AVK für flüssiges Kalium eine hexagonal dichte Packung verwendeten.

Die Braggsche Gleichung für das kubische Gitter lautet

$$\sin \vartheta/\lambda = 1/(2a) \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

\*\* fcc + x% Stapelfehler = hcp + (100 - x)% Stapelfehler.

für die hexagonal dichte Packung

$$\sin \vartheta/\lambda = 1/(2a) \sqrt{4/3(h^2 + k^2 + h'k)} + (l/a)^2.$$

Hierbei sind  $h, k, l$  die Millerschen Indizes,  $a$  und  $c$  Gitterkonstanten. Beim kubisch flächenzentrierten Gitter erhält man für den ersten Reflex 111

$$r_1 \sin \vartheta/\lambda = k_{\text{fcc}} = \sqrt{3/8} \quad \text{mit} \quad r_1 = a/\sqrt{2}, \quad (11)$$

beim kubisch raumzentrierten Gitter erhält man für den ersten Reflex 011

$$r_1 \sin \vartheta/\lambda = k_{\text{bcc}} = \sqrt{3/8} \quad \text{mit} \quad r_1 = a\sqrt{3}/2, \quad (12)$$

bei der hexagonal dichten Packung erhält man für den Reflex 010

$$r_1 \sin \vartheta/\lambda = k_{\text{hcp}} = 1/\sqrt{3} \quad \text{mit} \quad r_1 = a. \quad (13)$$

Hierbei sind  $k_{\text{bcc}} = k_{\text{fcc}} = 0,6124$  und  $k_{\text{hcp}} = 0,5774$  und  $r_1$  der kleinste Abstand.

Tabelle 4 zeigt den Vergleich zwischen den nach Gln. (11) bis (13) berechneten  $k$ -Werten mit experimentell gewonnenen  $k$ -Werten. Aus der Tabelle kann man entnehmen, daß sich die experimentell bestimmten  $k$  von  $k_{\text{bcc}}$ ,  $k_{\text{hcp}}$  und  $k_{\text{fcc}}$  bis auf die Werte für Cadmium, Zink und Magnesium um weniger als 2% unterscheiden. Man erhält Abweichungen, die zwei- bis dreimal so groß sind, wenn man an Stelle von  $k_x$  \*\*\* stets  $k_{\text{hcp}}$  zugrund legt. Die Abweichung bei  $k_{\text{exp}}/k_{\text{hcp}}$  läßt sich nicht durch die Fehler erklären, mit denen  $r_1$  und die Lage des ersten Maximums der Intensitätskurve behaftet sind. Daher kann man dies als Hinweis darauf deuten, daß die Struktur der flüssigen Alkalimetalle, die der Metalle von der Eisen- und Kupfergruppe sowie die der flüssigen Edelgase nicht auf der hexagonal dichten Packung aufbauen. Daß Cadmium und Zink beim Vergleich mit der hcp-Struktur schon so stark abweichen, stimmt mit den Ergebnissen von PEEMÖLLER<sup>18</sup> überein.

Tab. 4.

Stoff	$k_{\text{exp}}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{k_x}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{k_{\text{hcp}}}$	Stoff	$k_{\text{exp}}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{k_x}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{k_{\text{hcp}}}$
Li	0,614	1,003	1,063	Co	0,602	0,982	1,043
Na	0,623	1,017	1,079	Ni	0,613	1,001	1,062
K	0,603	0,985	1,044	Cu	0,597	0,975	1,034
Rb	0,606	0,990	1,050	Ne	0,607	0,992	1,051
Cs	0,621	1,015	1,076	Ar	0,603	0,985	1,044
Mg	0,618	1,069	1,069	Cd	0,633	1,094	1,094
Fe	0,602	0,982	1,043	Zn	0,671	1,152	1,152

\*\*\*  $x$  steht für das Gitter, das der entsprechende Stoff im kristallinen Zustand hat.

Die noch zu besprechenden neuen Berechnungen der AVK für einatomige Flüssigkeiten über 10 Å hinaus wurden alle auf der Grundlage des Gitters vorgenommen, das die Stoffe unterhalb des Schmelzpunktes haben. Dies steht in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen von KAPLOW et al.<sup>11</sup>, die die AVK für flüssiges Blei und Quecksilber kurz oberhalb des Schmelzpunktes mit einem dem Hosemannschen Ansatz ähnlichen Verfahren berechnet haben. Ein wichtiger Punkt ihrer Folgerungen war, daß sie sowohl für Blei als auch für Quecksilber jeweils seine Festkörperstruktur zugrunde legen mußten. Auch die Ergebnisse von PEEMÖLLER<sup>18</sup> weisen in diese Richtung.

Für die Diskrepanz zwischen den alten Ergebnissen von Hosemann und Lemm und den neuen Berechnungen gibt es eine einfache Erklärung:

Berechnet man z. B. die AVK für flüssiges Blei, ausgehend von der hexagonal dichtesten Packung, so sind vom dritten Maximum an die Maxima der synth. AVK gegenüber der exp. AVK zu kleineren  $r'$ -Werten verschoben, während aber die Lage und Form des 2. Maximums gut angepaßt sind. Hosemann und Lemm konnten diese schlechte Anpassung der höheren Maxima nicht feststellen, weil sie aus äußeren Gründen die Rechnungen bei etwas unter 10 Å abbrechen mußten.

Um nun das 2. Maximum der AVK gut anzupassen, wurden damals zwei Wege beschritten:

1. Benutzung der hexagonal dichtesten Packung (mit Stapelfehlern), weil bei diesem Gittertyp die Lage des 2. Maximums am weitesten zu großen  $r'$  verschoben ist (vgl. Tab. 2).

2. Verwendung stark asymmetrischer Koordinationsstatistiken, die dasselbe bewirken. Da für  $K_1$  die Gl. (9 a) benutzt wird, ist nun auch verständlich, warum die Koordinationszahl  $K_1$  bei den alten Rechnungen zwischen 13 und 14 liegt.

### Die berechneten Atomverteilungskurven

Nach Gl. (9) (nur parakristalline Störungen) wurde die AVK für flüssiges Natrium mit einer symmetrischen Koordinationsstatistik auf der Grundlage des kubisch raumzentrierten Gitters berechnet (Abb. 7). Abbildung 8 zeigt dieselbe Rechnung in der Darstellung  $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ . Man sieht deutlich, daß noch Abweichungen zwischen berechneter und experimentell bestimmter AVK bestehen, z. B. ist die exp. AVK etwas gedämpfter als die synth. AVK.

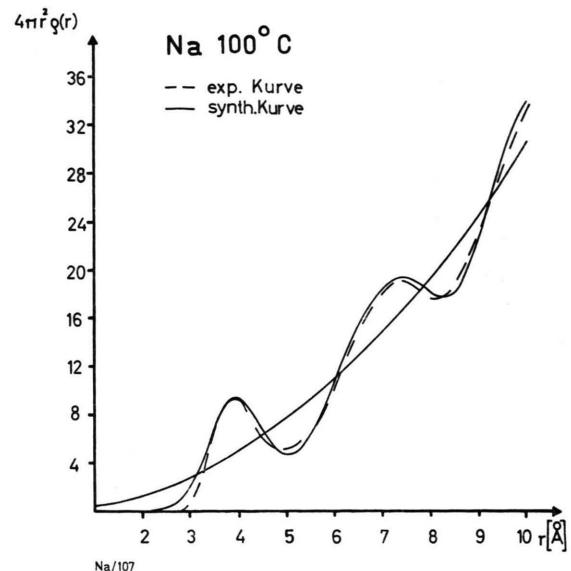


Abb. 7.

Abb. 7 und 8. Die berechnete AVK für flüssiges Natrium nach dem Ansatz von Hosemann (nur parakristalline Störungen).

Diese Dämpfung der höheren Maxima läßt sich nicht durch einfache Berücksichtigung thermischer Störungen nach Gl. (10) erreichen. Deshalb wurde diese Gleichung erweitert zu

$$4\pi r^2 \varrho(r) = \sum_{n=1}^{\infty} K_n \widehat{H_{f(n)}(r)} D(\bar{n}; r), \quad (14)$$

wobei die Funktion  $D(\bar{n}; r)$  nun nicht mehr für alle Koordinationsstatistiken gleich ist. Wenn  $B_{\bar{n}}$  die integrale Breite von  $D(\bar{n}; r)$  ist, dann soll gelten:  $B_1$  für den Bereich des ersten Maximums,  $B_2$  für den des zweiten und  $B_3$  für alle folgenden. Außerdem gilt  $B_1 < B_2 < B_3$ . Diese Bedingung an die  $B_{\bar{n}}$  berücksichtigt die zweifellos auftretenden Korrelationen der Schwingungen zwischen nächsten Nachbarn.

Um nun auch mit asymmetrischen Statistiken rechnen zu können, wird für  $H_1(r)$  der vereinfachende Ansatz

$$H_1(r) = 1/B \begin{cases} \exp\{- (r - r_1)^2/a_1^2\} & \text{für } r \leq r_1, \\ \exp\{- (r - r_1)^2/a_r^2\} & \text{für } r \geq r_1 \end{cases} \quad (15)$$

gemacht. Dieser Ansatz wurde allein deshalb gewählt, weil  $H_1$  nur eine Funktion der Parameter  $a_1$ ,  $a_r$  und  $r_1$  ist. Hierbei kann man  $r_1$  durch die Lage des 1. Maximums der exp. AVK festlegen, so daß nur eine Variation der Parameter  $a_1$  und  $a_r$  durchzuführen ist.

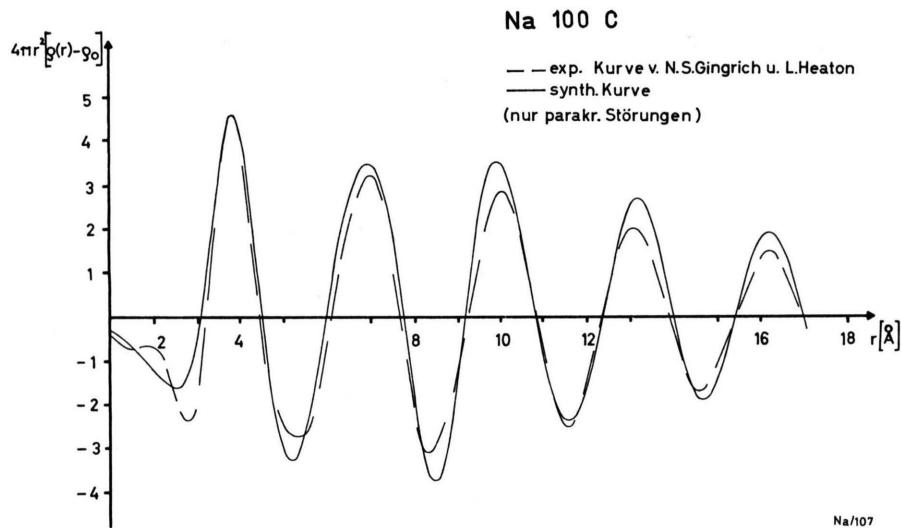


Abb. 8.

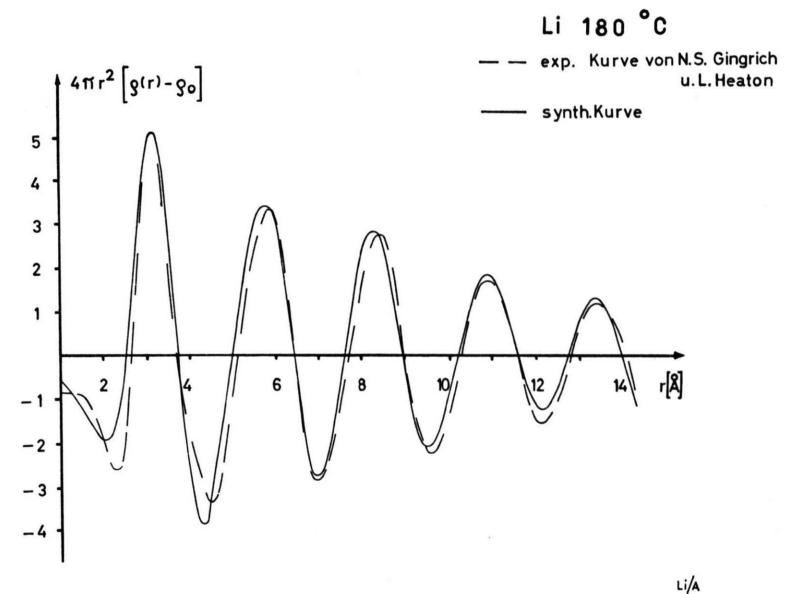


Abb. 9.

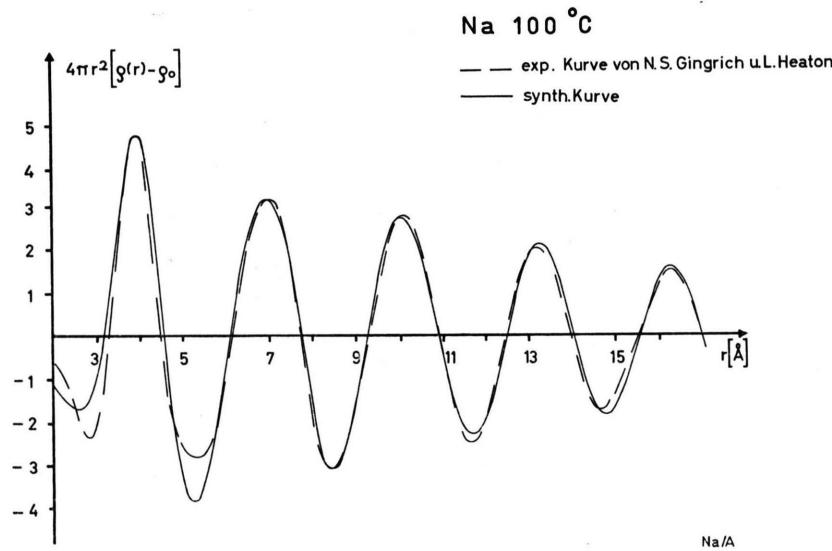


Abb. 10.

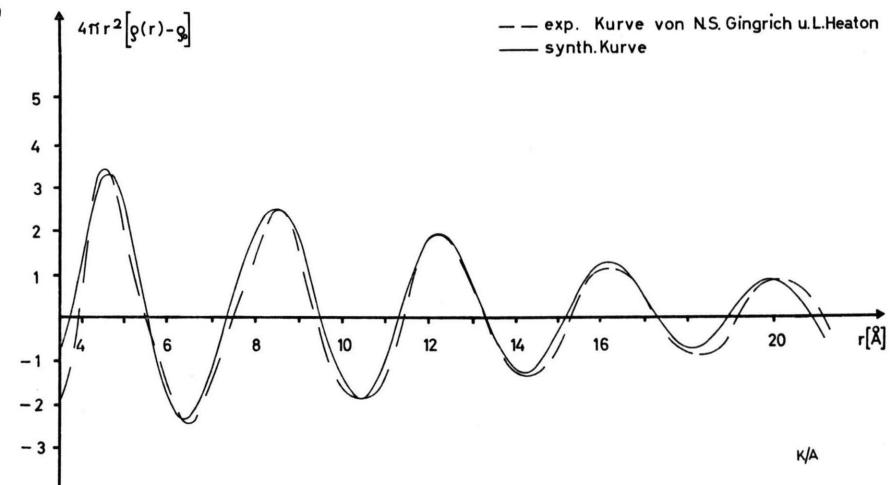


Abb. 11.

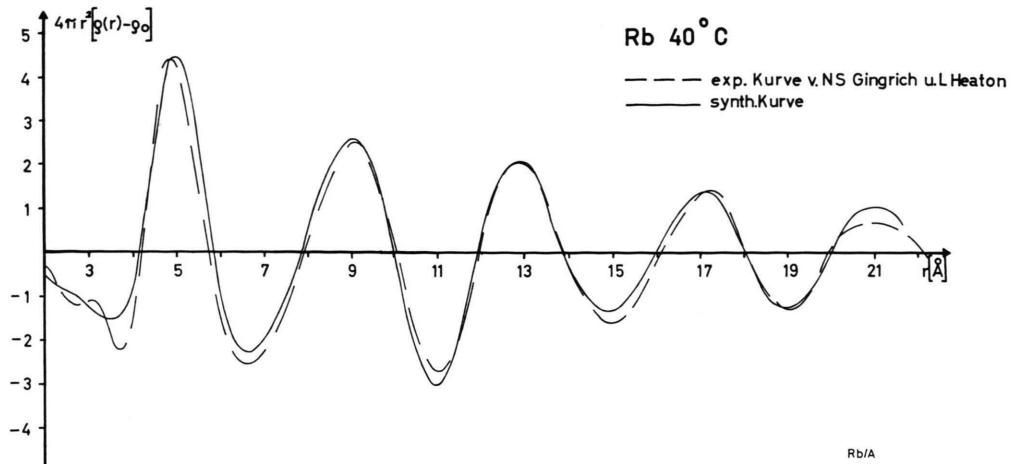


Abb. 12.

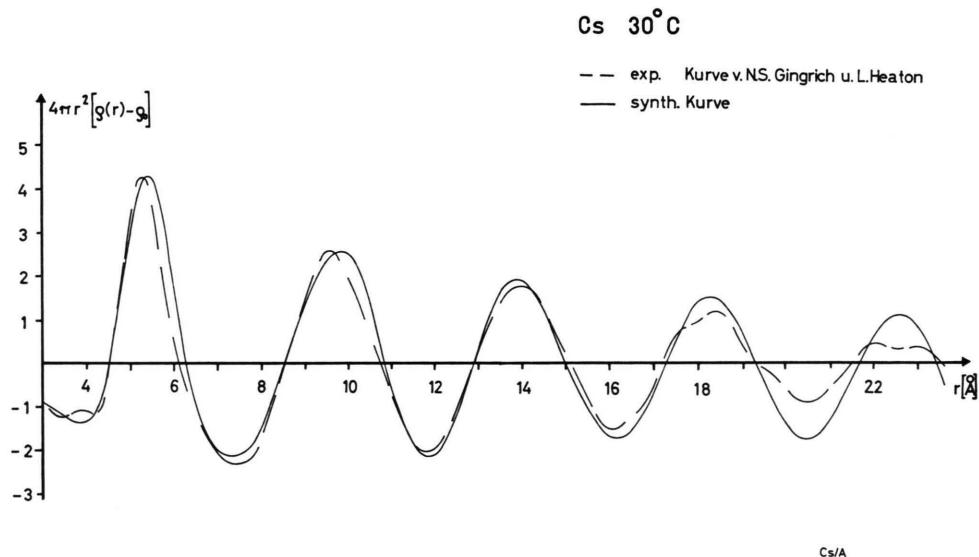


Abb. 13.

Abb. 9 bis 13. Die berechneten AVK für flüssige Alkalimetalle nach dem Ansatz von Hosemann [Gl. (14)].

Die folgenden Ergebnisse sind mit einer symmetrischen oder nur unwesentlich asymmetrischen Koordinationsstatistik (vgl. Tab. 5) erzielt worden. In den Abb. 9 bis 13 sind die synth. AVK im Vergleich zu den exp. AVK zu sehen. Sie sind, wie schon oben erwähnt, auf der Grundlage des kubisch raumzentrierten Gitters berechnet worden.

Die Abb. 14 bis 16 zeigen die synth. AVK für flüssiges Eisen, Kobalt und Nickel, die auf der

Grundlage einer kubisch dichten Packung mit Stapelfehlern berechnet wurden. Die Verwendung einer dichten Packung für die Berechnung der AVK von Eisen steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von RUPPERSBERG und SEEMANN<sup>29</sup>, die feststellten, daß sich die AVK von flüssigem Eisen kaum von den entsprechenden Kurven für Kupfer, Silber, Blei oder Aluminium unterscheidet. Außerdem weisen die Messungen von WACHTEL

<sup>29</sup> H. RUPPERSBERG u. H. J. SEEMANN, Z. Naturforsch. 21a, 820 [1966].

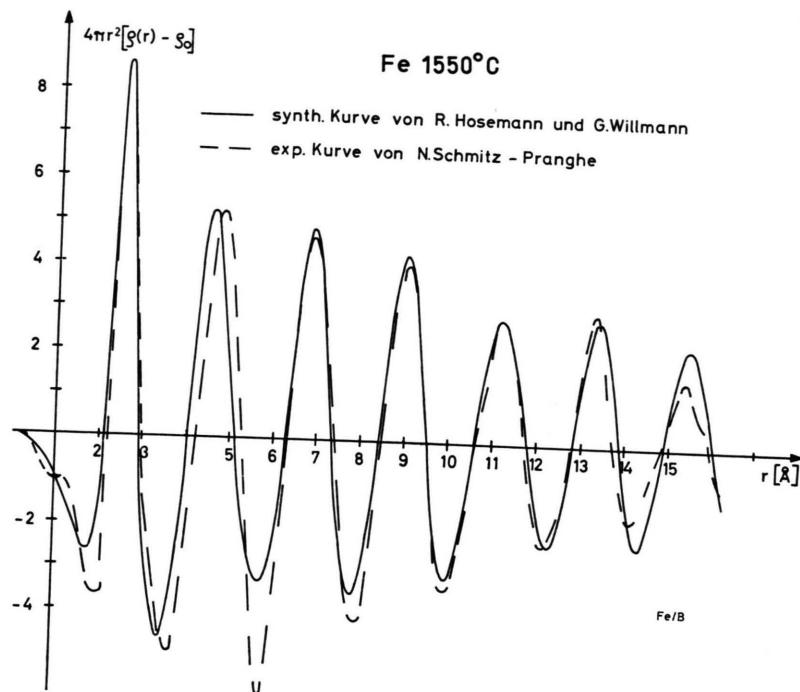


Abb. 14.

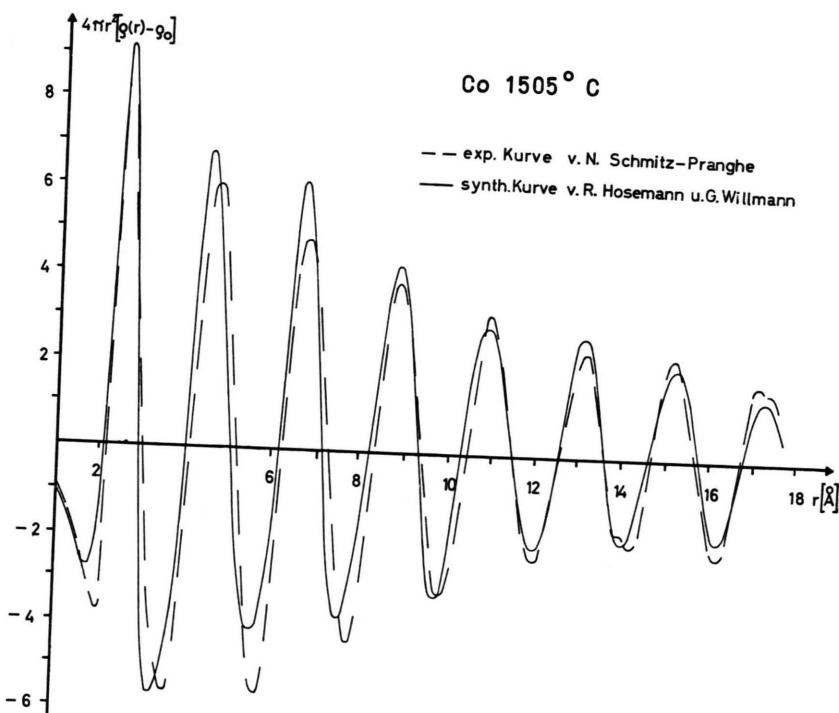


Abb. 15.

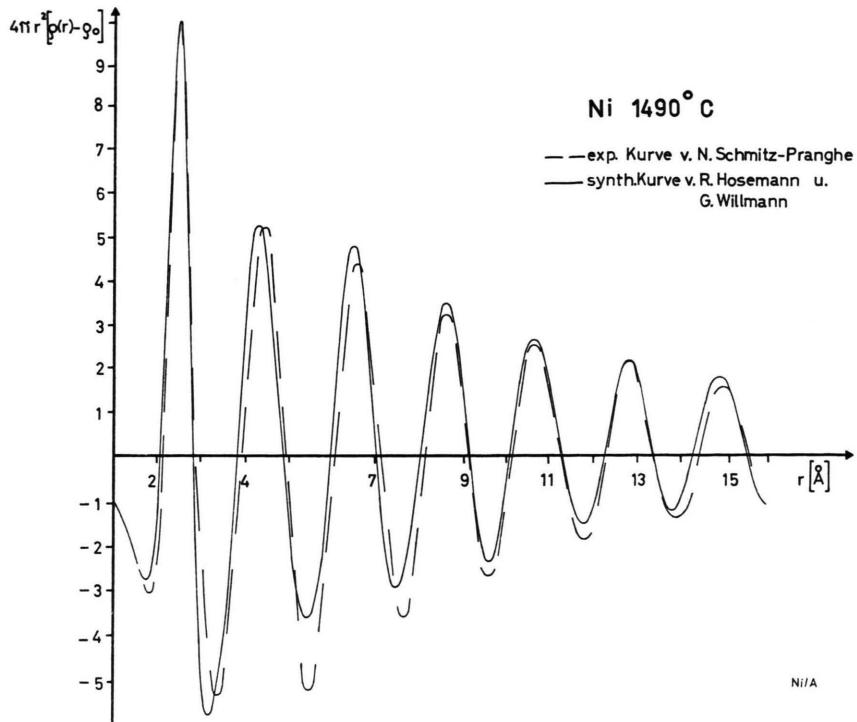


Abb. 16.

Abb. 14 bis 16. Die berechneten AVK für flüssiges Eisen, Kobalt und Nickel nach dem Ansatz von Hosemann [Gl. (14)].

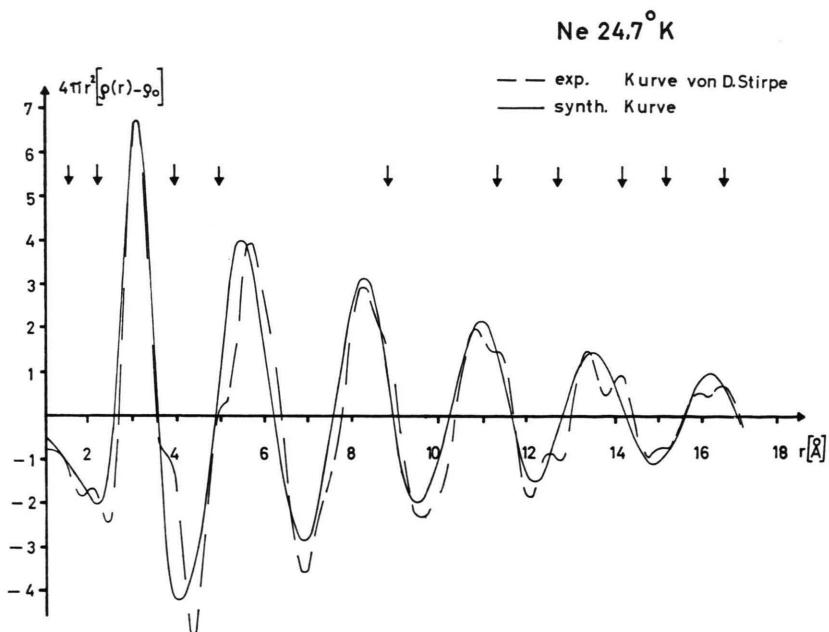


Abb. 17. Die berechnete AVK für flüssiges Neon nach dem Ansatz von Hosemann. Der Pfeil deutet auf nicht reelle Maxima der exp. AVK hin, die sich durch Abbrucheffekt erklären lassen.

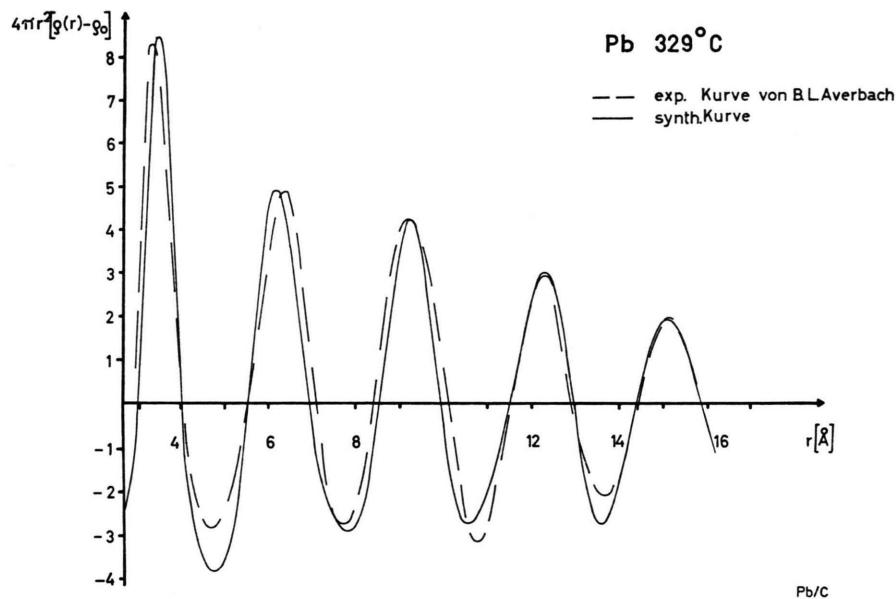


Abb. 18. Die berechnete AVK für flüssiges Blei nach dem Ansatz von Hosemann.

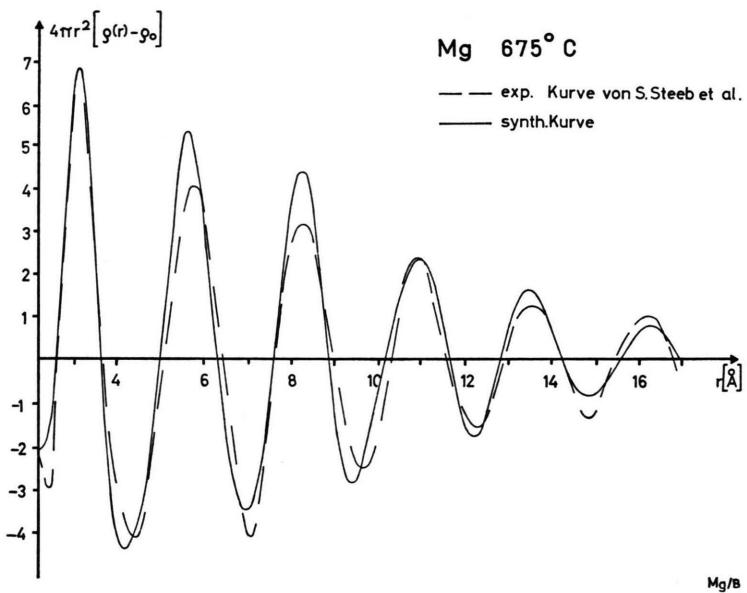


Abb. 19. Die berechnete AVK für flüssiges Magnesium nach dem Ansatz von Hosemann.

und URBAIN<sup>30</sup> und von KOHLHAAS und LANGE<sup>31</sup> über das magnetische Verhalten von festem und flüssigem Eisen in diese Richtung.

Von den Edelgasen wird hier nur die AVK für flüssiges Neon (Abb. 17) vorgestellt. Die exp. AVK ist überlagert von wahrscheinlich nicht reellen Os-

<sup>30</sup> E. WACHTEL u. G. URBAIN, C. R. Acad. Sci. Paris **255**, 2385 [1962].

<sup>31</sup> R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. **18**, 453 [1965]. — R. KOHLHAAS u. W. ROCKEY, Phys. Stat. Sol. **10**, K 21 [1965].

zillationen, die man zum Teil durch Abbrucheffekt deuten kann (Pfeil). Da diese Oszillationen sich besonders bei den höheren Maxima störend bemerkbar machen, ist dieser Berechnung nicht dasselbe Gewicht zuzumessen wie den anderen. Als Gitter wurde eine kubisch dichteste Packung mit 20% Stapelfehlern benutzt.

Für die Berechnung der AVK von Blei und Kupfer (Abb. 18 und 5) mußten Koordinationsstatistiken verwendet werden, die wesentlicher asymmetrischer sind als die bei den bisher vorgestellten AVK (vgl. Tab. 5).

Obwohl die synth. AVK für flüssiges Magnesium nicht besonders gut ist, war es im Rahmen dieses Ansatzes nicht möglich, eine bessere Anpassung zu erhalten. Für Magnesium mußte eine hexagonal dichteste Packung mit 30% Stapelfehlern benutzt werden (Abb. 19), andere Gitter führten zu noch schlechteren Ergebnissen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es möglich war, AVK für eine Auswahl von einatomigen Flüssigkeiten zu berechnen, indem man von ihrem Festkörpergitter ausging.

Tab. 5.

Stoff	$s_1/r_1$	$K_1^1/K_1^s$	$g_p$ %	Stoff	$s_1/r_1$	$K_1^1/K_1^s$	$g_p$ %
Li	1,006	1,05	12	Fe	1,000	0,93	9
Na	1,000	1,02	11	Co	1,010	0,93	9
K	1,013	0,99	13	Ni	1,000	0,89	8
Rb	1,004	1,03	9	Ne	1,002	0,85	10
Cs	1,039	0,93	10	Cu	1,068	0,98	9
Mg	1,005	0,92	9	Pb	1,056	0,99	10

l=liquid; s=solid;  $s_1$  ist der Schwerpunkt der Koordinationsstatistik  $H_1$ ;  $r_1$  ist die Lage des 1. Maximums der AVK;  $K_1^s$  ist gleich 8 für das kubisch raumzentrierte Gitter und 12 für die dichtesten Packungen;  $g_p$  ist die relative mittlere Schwankung der 1. Koordinationsstatistik.

Der Quotient  $s_1/r_1$  ist ein Maß für die Asymmetrie der 1. Koordinationsstatistik. Der Tab. 5 kann man entnehmen, daß  $s_1 \geq r_1$ . Abgesehen von Cäsium, Kupfer und Blei kann  $s_1$  bis rund 1% größer sein als  $r_1$ .

Die 1. Koordinationszahl für die Alkalimetalle ist im Mittel gleich der des festen Zustandes. Dagegen ist sie bei den AVK, die unter Verwendung einer dichten Packung berechnet worden sind, kleiner als 12; d. h. die Flüssigkeit ist nicht mehr dichtest gepackt. Da als Gittertyp aber eine dichteste Packung benutzt wurde, bedeutet dies die Existenz von Leerstellen.

Der Volumensprung am Schmelzpunkt ist bei den Edelgasen am größten, bei den Alkalimetallen am kleinsten, die anderen Stoffe liegen dazwischen, vgl. WILSON<sup>22</sup>. Dem größten Volumensprung bei den Edelgasen entspricht das kleinste  $K_1^1/K_1^s$  bei Neon, was auf die große Zahl von Leerstellen hindeutet, die sich wegen der schwachen Bindungs Kräfte bei Edelgasen leicht ausbilden können. Der geringsten Änderung des Volumensprunges bei den Alkalien entspricht, daß  $K_1^1/K_1^s$  im Mittel bei 1 liegt. Bei den anderen Stoffen liegt der Quotient dazwischen. Nur bei Blei und Kupfer liegt er fast bei 1. Da bei der Berechnung von  $K_1^1$  Gl. (9 a) eingeht, ist dies wegen der Asymmetrie von  $H_1$  nicht verwunderlich.

Der Wert  $g_p$  ist die relative mittlere Schwankung der verwendeten Koordinationsstatistik; dieser Wert hat eine Größenordnung von 10% und ist für die Alkalimetalle etwas größer.

Für die Asymmetrie der 1. Koordinationsstatistik gibt Hosemann folgende Erklärung: In der Flüssigkeit bilden sich kleine Bereiche (Cluster) aus, die nach kurzer Zeit wieder zerfallen. Die Abstände der Atome in einem solchen Cluster nennt er intrapartikuläre Abstände, die zwischen verschiedenen Clustern interpartikuläre. Der Mittelwert der überwiegenden intrapartikulären Abstände liegt bei  $r_1$ , der der interpartikulären bei einem größeren  $r$ -Wert. So kommt es zu der asymmetrischen Koordinationsstatistik. Eine symmetrische Statistik deutet auf große Cluster hin, eine stark asymmetrische auf kleine Cluster. Diese Erklärung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die man mit Hilfe der Streuung kalter Neutronen erhielt.

Abschließend kann man sagen, daß mit dem Ansatz von Hosemann ein Verfahren gefunden wurde, die AVK für einatomige Flüssigkeiten zu berechnen. Da bei diesen Rechnungen wesentlich größere Bereiche der AVK erfaßt werden konnten, mußten einige ältere Ergebnisse revidiert werden. Man kann die Ergebnisse jetzt schlagwortartig zusammenfassen: Die einatomige Flüssigkeit kurz über dem Schmelzpunkt erinnert sich an ihre Festkörperstruktur.

Wir danken den Herren L. HEATON, H. RUPPERSBERG, S. STEEB und N. SCHMITZ-PRANGHE für die Überlassung von Streukurven bzw. Atomverteilungskurven.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.