

so ist die Behauptung aus <sup>2</sup>, daß CsJ einen besonders kleinen  $e q_0 Q$ -Wert hat, gut bestätigt. Diese Aussage zeigt die besondere Stellung der Moleküle, bei denen in der Elektronenhülle größtmögliche Symmetrie herrscht. Im ionischen Bindungsmodell haben  $^+Cs$  und  $J^-$  gleichviel Elektronen und bilden jeweils eine abgeschlossene Xe-Hülle. Der  $e q Q$ -Wert von Jod zeigt die für negative Ionen typische starke Schwingungsabhängigkeit.

Aus den beobachteten Linienbreiten im Rotationspektrum von CsJ kann man auf die Größe der un-

aufgelösten Cs-HFS schließen. Entsprechende Abschätzungen erhält man aus berechneten Spektren mit angenommener Cs-Kopplungskonstante. Als obere Schranke ergibt sich

$$|e q Q(^{133}Cs)| \leq 1 \text{ MHz}.$$

Zieht man Vergleiche der systematischen Variation der Metallkopplungskonstanten bei den Alkalihalogeniden, so kann man eine Cs-Kopplungskonstante in CsJ von +0,7 MHz erwarten. Dies ist in guter Übereinstimmung mit unseren beobachteten Linienbreiten.

<sup>1</sup> A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **96**, 629 [1954].

<sup>2</sup> J. HOEFT, E. TIEMANN u. T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **27 a**, 702 [1972].

<sup>3</sup> C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

<sup>4</sup> J. R. RUSK u. W. GORDY, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

<sup>5</sup> F. W. BREIVOGEL JR., A. J. HEBERT u. K. STREET JR., J. Chem. Phys. **42**, 1555 [1965].

<sup>6</sup> C. E. MILLER u. J. C. ZORN, J. Chem. Phys. **50**, 3748 [1969].

## Diskussion der diffusen Laue-Streuung flüssiger Legierungen

H. RUPPERSBERG und K. GOEBBELS \*

Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1018–1019 [1972]; eingegangen am 10. Mai 1972)

### Remarks on the Diffuse Laue-Scattering of Liquid Alloys

Prepeaks in the partial structure factors of liquid alloys are interpreted as a modulation in the diffuse Laue-scattering, caused by chemical short range order. It is shown and experimentally confirmed that the partial structure factors can become lower than -1. It is unlikely that a modulation appears in only one of the three partials; rather a chemical short range order should be indicated in all three partial structure factors.

In einer binären Legierung AB existieren entsprechend den vorhandenen AA-, BB- und AB-Abständen drei partielle Strukturfaktoren  $i_{AA}(s)$ ,  $i_{BB}(s)$  und  $i_{AB}(s)$ , die wie folgt zu der insgesamt pro Atom kohärent gestreuten Intensität (in Elektroneneinheiten)  $I_c(s)$  beitragen:

$$I_c = x_A f_A^2 (1 + x_A i_{AA}) + x_B f_B^2 (1 + x_B i_{BB}) + 2 x_A x_B f_A f_B i_{AB} = I_{AA} + I_{BB} + I_{AB}. \quad (1)$$

Mit  $f$  sind die Atomformfaktoren, mit  $x$  die Molbruchbezeichnung,  $s$  ist der Betrag des Streuvektors.  $I_c$  enthält nicht den Streuteil in Geradeausrichtung. Verglichen mit den Kurven einatomiger Metallschmelzen zeigt  $I_c$  in mehreren Fällen ein sog. Vormaximum bei kleinen  $s$ -Werten, das auf eine chemische Nahordnung zurückgeführt wird<sup>1</sup>. Dieses Vormaximum wird häufig einem der drei partiellen Strukturfaktoren zugeordnet, so im Fall von Mg–Sn-Legierungen dem  $i_{MgSn}$ , während  $i_{MgMg}$  und  $i_{SnSn}$  praktisch den gleichen Verlauf wie in den entsprechenden reinen Phasen

haben sollen<sup>2</sup>. Die Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig möglich, im Gegensatz zu den von uns untersuchten Ag–Li-Legierungen<sup>3</sup>, Abb. 1, bei denen das Vormaximum wegen des geringen Streuvermögens des Li mit Sicherheit dem  $i_{AgAg}$  zugeschrieben werden kann. Aus dem Fehlen eines Vormaximums in  $I_c$  wird meistens auf eine statistische Verteilung der beiden Atomsorten über die möglichen Atomlagen der Flüssigkeitsstruktur geschlossen.

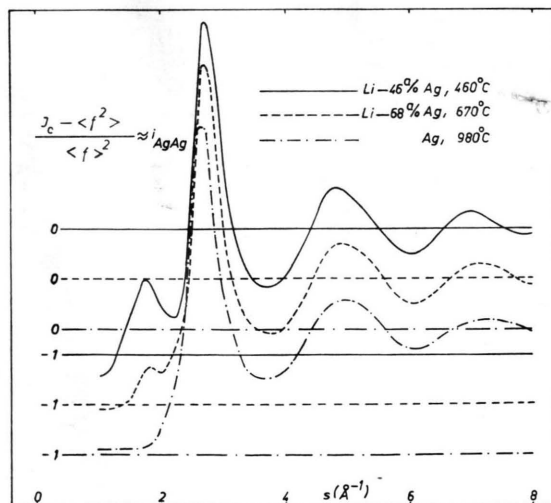


Abb. 1. Partielle Strukturfaktoren  $i_{AgAg}$  flüssiger Ag–Li-Legierungen<sup>3</sup>.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß es zur Vertiefung des Verständnisses beiträgt und zu neuen Erkenntnissen führt, wenn man die Vormaxima als Modulation in der diffusen Laue-Streuung (DLS) auffaßt. Deren Verlauf wird bei ungeordneten binären Substanzen durch den Ausdruck  $x_A x_B (f_A - f_B)^2$  beschrieben. Formal können die drei Terme rechts in Gl. (1) als kohärente Streuung der AA-, BB- und AB-Paare

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. RUPPERSBERG, Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität, D-6600 Saarbrücken.



angesehen werden.  $I_{AA}$  würde sich z.B. als Streuung einer Probe ergeben, aus der bei unveränderter Lage der A-Atome alle B-Atome entfernt wurden. Das führt im ungeordneten Fall zu einer DLS in  $I_{AA}$  von  $x_A x_B f_A^2$ ; die entsprechenden Anteile in  $I_{BB}$  und  $I_{AB}$  sind  $x_A x_B f_B^2$  und  $-2 x_A x_B f_A f_B$ . Bei kleinem  $s$  haben die partiellen Funktionen einer ungeordneten Legierung, wie theoretisch abgeleitet<sup>4</sup>, im wesentlichen den gleichen Verlauf wie der Strukturfaktor einer einatomigen Schmelze, d.h. sie fallen vom ersten Maximum monoton ab und nähern sich bei kleinem  $s$  dem Wert  $-1$ .  $I_{AA}$  und die beiden anderen partiellen Funktionen bestehen dann, wie ein Vergleich mit Gl. (1) zeigt, dort überwiegend aus DLS. Beim Vorliegen einer zusätzlichen Nahordnung in der AA-Verteilung wird die DLS in bekannter Weise moduliert.  $i_{AA}$  erhält so bei Tendenz zur Verbindungsbildung ein Vormaximum, und es wird bei kleinem  $s$  kleiner als  $-1$ , das ist das Verhalten in Abbildung 1. Für  $I_{AA}=0$  wird  $i_{AA} = -1/x_A$ .

Eine Nahordnung in der AA-Verteilung beeinflusst automatisch die BB-Anordnung und führt zu einem entsprechenden Verhalten von  $i_{BB}$ . Die Vermutung liegt nahe, daß unweigerlich auch  $i_{AB}$  gegenüber seiner Form bei statistischer Verteilung verändert wird. Das Ausmaß dieser Veränderung soll für „normale“ (s.u.) Legierungsschmelzen abgeschätzt werden: Es ist für einatomige Metallschmelzen kein Fall bekannt, bei dem die physikalische Nahordnung zu einem Vormaximum führt. Auch fehlen Vormaxima in den partiellen Strukturfaktoren von ungeordneten flüssigen binären Legierungen<sup>4</sup>. Sie wurden bisher auch noch nie in  $I_c$  gefunden, wenn das Experiment nicht zwischen A- und B-Atomen unterscheiden konnte, d.h. für  $f_A \cong f_B$ . Bei „normalen“ Legierungsschmelzen, das sollen solche sein, in denen sich die Atomdichte und damit die Global-

struktur nicht wesentlich von derjenigen der Elementschmelzen unterscheidet, ist demnach in

$$i = x_A^2 i_{AA} + x_B^2 i_{BB} + 2 x_A x_B i_{AB} \quad (2)$$

sicher kein Vormaximum enthalten. Diese Kurve gleicht derjenigen einer einatomigen Schmelze, nur erscheint das erste Maximum bei großem Unterschied in den Atomdurchmessern aufgespalten. Es folgt aus Gl. (2), daß dort, wo in  $i_{AA}$  und/oder  $i_{BB}$  ein Vormaximum vorliegt,  $i_{AB}$  minimal sein sollte, wobei es durchaus kleiner als  $-1$  werden kann. Umgekehrt bedingt ein Maximum in  $i_{AB}$  minimale Werte von  $i_{AA}$  und/oder  $i_{BB}$ .  $i_{AB}$  kann höchstens  $(i+1)/2 x_A x_B$  werden. Das ist bei kleinem  $s$  ungefähr 0. Das Verhalten von  $I_c$  ergibt sich aus einer genaueren Betrachtung von Gl. (1) und Gl. (2). So führt ein Maximum von  $i_{AB}$  nur dann zu einem Maximum in  $I_c$ , wenn die Kompensation in Gl. (2) zum größten Teil durch den partiellen Strukturfaktor des weniger stark streuenden Anteils erfolgt. Insbesondere ist natürlich für  $f_A \cong f_B$  auch im Fall einer chemischen Nahordnung kein Vormaximum zu sehen.

Die vorstehend aufgestellten Thesen, mit denen die bisher übliche Aufteilung von  $I_c$  in Frage gestellt wird, sind experimentell z.Zt. noch nicht mit Sicherheit zu bestätigen. Wenn sich die zur Diskussion gestellten Überlegungen als richtig herausstellen, dann könnte von  $i_{AgAg}$  ein berechnetes<sup>4</sup>  $i'_{AgAg}$  der ungeordneten Legierung subtrahiert werden. Aus der verbleibenden Modulation der DLS könnte nach den üblichen Methoden der Verlauf des Nahordnungsparameters berechnet werden. Es ergäben sich neue Möglichkeiten zur Diskussion der Struktur flüssiger Legierungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem IRSID (Institut de Recherches de la Siderurgie) für finanzielle Unterstützung.

<sup>1</sup> S. STEEB u. R. HEZEL, Z. Metallkde. **57**, 374 [1966].

<sup>2</sup> H. F. BÜHNER u. S. STEEB, Z. Naturforsch. **25a**, 1862 [1970].

<sup>3</sup> K. GOEBBELS, Dissertation, Saarbrücken 1972.

<sup>4</sup> N. W. ASHCROFT u. D. C. LANGRETH, Phys. Rev. **156**, 685 [1967].