

Herkunft der kleinen Maxima bei geschmolzenem Au, Ag und bei festem amorphem Ga

H. Richter

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

G. Breitling

Medizinisches Strahleninstitut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 30 a, 992–995 [1975]; eingegangen am 9. Oktober 1974)

Origin of the Small Maxima in Au, Ag, and Ga

Between the first and second maxima of the atomic distribution curves of molten Au, Ag, and solid liquid-like amorphous Ga a small, but sharp maximum at $[r_1']_{\text{Au,Ag}} \cdot \sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ and $[r_1]_{\text{Ga}} \cdot \sqrt{3} = 4.83 \text{ \AA}$ occurs. Hence $[r_1']_{\text{Au,Ag}} = 2.72 \text{ \AA}$ and $[r_1]_{\text{Ga}} = 2.79 \text{ \AA}$ follows as the shortest atomic distances of structure II and of the spherical close packing (structure I), respectively.

According to the structural model of Richter and Breitling in molten Au and Ag the shortest oblique distance of the square chain I of structure II shows up by the $[r_1']_{\text{Au,Ag}} \cdot \sqrt{2}$ -distance. On the other side in solid amorphous Ga the shortest oblique distance of the rhombohedron chain II of structure I appears at the $[r_1]_{\text{Ga}} \cdot \sqrt{3}$ -distance. In both cases the respective maximum must be very small because of the large variations in distance of the shortest oblique distances.

I. Geschmolzenes Gold und Silber

Bei den Metallschmelzen von Au, Ag, Na u. a. zeichnen sich die Atomabstände r_1' und $2r_1'$ der Struktur II in der Atomverteilungskurve im allgemeinen nicht direkt ab, man erhält sie aber durch Aufteilen des ersten und zweiten Maximums (vgl. Richter¹). Nach dem Strukturmodell von Richter und Breitling² sollten die Schrägabstände $r_1' \sqrt{2}$, $r_1' \sqrt{5}$, $r_1' \sqrt{8}$, $r_1' \sqrt{10}$ usw. der Quadratkette I nicht auftreten. Richter und Breitling³ (vgl. die Abb. 11 a und 11 b) haben indessen gezeigt, daß sich der $r_1' \sqrt{2}$ -Abstand in den Atomverteilungskurven von geschmolzenem Au und Ag als kleines, aber scharfes Maximum bei $r_1' \sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ abbildet. In Abb. 1 ist das erste Maximum bei $r = 2.85 \text{ \AA}$ der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve von geschmolzenem Ag für die Integrationslänge $s_2 = 10.5$ wiedergegeben. Die eingezeichneten Pfeile mit einem bzw. zwei Querbalken \downarrow und $\downarrow\downarrow$ markieren die Lagen des ersten bzw. zweiten Nebenmaximums im Abstand $\Delta r_1 = 2.5 \pi/s_2$ bzw. $\Delta r_2 = 4.5 \pi/s_2$ rechts vom ersten Maximum. Zwischen diesen Pfeilen tritt das kleine, aber deutliche Maximum des $r_1' \sqrt{2}$ -Abstandes auf, seine Lage ist durch den gestrichelten Pfeil \downarrow gekennzeichnet. Aus $r_1' \sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ folgt $r_1' = 2.72 \text{ \AA}$ als kürzester Atomabstand der Struktur II, wie ihn Richter und Breitling⁴ auch durch Aufteilen des ersten Maximums der $4\pi r^2 \rho(r)$ -

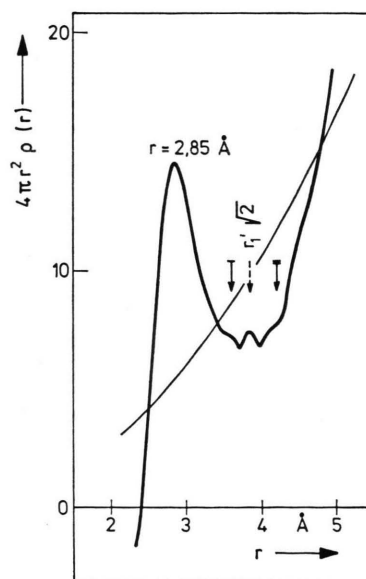


Abb. 1. Kleines, aber scharfes Maximum des kürzesten Schrägabstandes $r_1' \sqrt{2} = 3.84 \text{ \AA}$ der Quadratkette I bei geschmolzenem Silber mit $r_1' = 2.72 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand der Struktur II.

Kurven von geschmolzenem Au und Ag erhalten. In drei von vier Atomverteilungskurven der Schmelzen von Au und Ag zeichnet sich der $r_1' \sqrt{2}$ -Abstand direkt ab, und zwar unabhängig von den gewählten Integrationslängen $s_2 = 12.5$ bei Au sowie $s_2 = 10.5$ und 14.5 bei Ag.

Sonderdruckanforderungen an H. Richter, Max-Planck-Institut für Metallforschung, D-7000 Stuttgart, Seestr. 75 a.



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.

II. Festes flüssigkeitsähnlich-amorphes Gallium

Bei den $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von festem, flüssigkeitsähnlich-amorphem Ga von tiefer Temperatur, die Roßteutscher⁵ aus Elektronenbeugungsaufnahmen erhalten hat, fällt auf, daß auch hier – allerdings sehr selten – ein ähnlich kleines Maximum wie bei geschmolzenem Au und Ag zu beobachten ist. Die Abb. 2 a und 2 b sind Beispiele dafür. In Abb. 2 a ist das erste und zweite Maximum bei $r_1 = 2,79 \text{ \AA}$ und bei $2r_1 = 5,58 \text{ \AA}$ (vgl. die einfachen Pfeile \downarrow) der $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve von festem, flüssigkeitsähnlich-amorphem Ga für $s_2 = 9,05$ dargestellt. Dabei bedeutet r_1 den kürzesten Atomabstand der dichtesten Kugelpackung (Struktur I). Die zwei weniger großen Maxima zwischen den Atomabständen r_1 und $2r_1$ stellen das erste und zweite Nebenmaxi-

um rechts vom ersten Maximum dar. Ihre Lagen sind wieder durch Pfeile mit Querbalken \downarrow und $\overline{\downarrow}$ gekennzeichnet. Die beiden Pfeile mit einem Querbalken $\overline{\downarrow}$ beiderseits des zweiten Maximums bei $2r_1 = 5,58 \text{ \AA}$ geben die Lagen des ersten (linken und rechten) Nebenmaximums an. Auf der abfallenden Flanke des zweiten Nebenmaximums, das zum ersten Maximum bei $r_1 = 2,79 \text{ \AA}$ gehört, streng genommen auch zum zweiten Maximum bei $2r_1 = 5,58 \text{ \AA}$, tritt ein kleines, aber sehr scharfes Maximum bei $r_1 \sqrt{3} = 4,83 \text{ \AA}$ auf, seine Lage ist durch den einfachen Pfeil \downarrow markiert. Aus $r_1 \sqrt{3} = 4,83 \text{ \AA}$ folgt $r_1 = 2,79 \text{ \AA}$ in Übereinstimmung mit der Lage des ersten Maximums.

Nach dem Strukturmodell von Richter und Breitling² sollten bei festem, flüssigkeitsähnlich-amor-

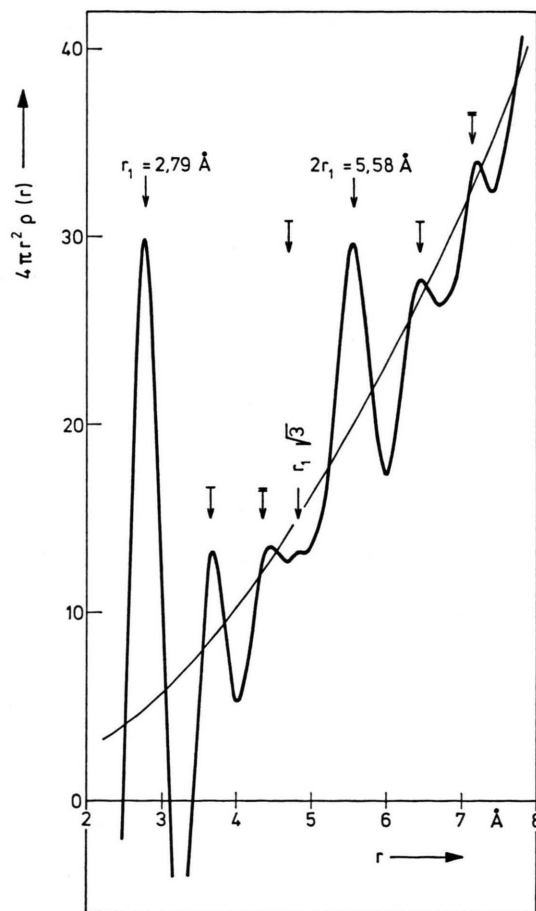
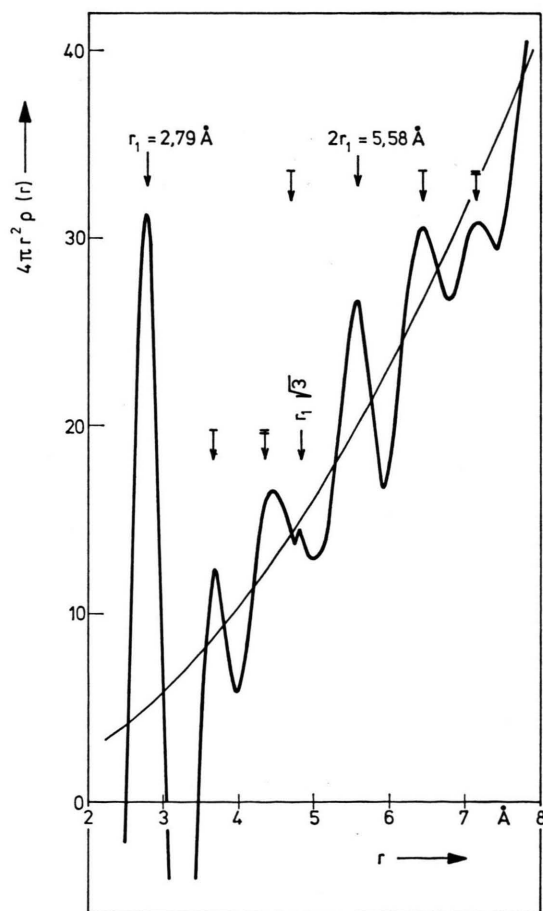


Abb. 2 a bzw. 2 b. Kleines, aber sehr scharfes Maximum bzw. sehr flaches Maximum des kürzesten Schrägabstandes $r_1 \sqrt{3} = 4,83 \text{ \AA}$ der Rhomboederkette II bei festem flüssigkeitsähnlich-amorphem Gallium von tiefer Temperatur mit $r_1 = 2,79 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand der dichtesten Kugelpackung (Struktur I).

phem Ga Maximum nur bei den Atomabständen $r_v = \nu r_1$ mit $\nu = 1, 2, 3$ usw. der geraden Kette der dichtesten Kugelpackung auftreten, was aber nicht ausschließt, daß auch einmal der kürzeste Schrägabstand $r_1 \sqrt{3}$ der Rhomboederkette II zur Abbildung gelangt, dann allerdings in Form eines kleinen Maximums. Bei geringfügig veränderter Angleichung der modifizierten Atomformfaktorkurve an die experimentelle Intensitätskurve und bei derselben Integrationslänge $s_2 = 9,05$ erhält man die $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurve der Abbildung 2b. Die Bedeutung der Pfeile ist die gleiche wie in Abbildung 2a. Jetzt tritt das kleine Maximum im Minimum und wieder bei $r_1 \sqrt{3} = 4,83 \text{ \AA}$ auf, es hat ein ähnliches Aussehen wie das entsprechende Maximum beim kürzesten Schrägabstand $r_1' \sqrt{2}$ der Quadratkette I in den $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von geschmolzenem Au und Ag (vgl. Abb. 1), nur ist es sehr flach. Bei festem amorphem Ga ist das kleine Maximum lediglich in zwei – vgl. die Abb. 2a und 2b – von neun Atomverteilungskurven zu beobachten.

Dem kleinen Maximum in den $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von festem amorphem Ga der Abb. 2a und 2b ist ohne Zweifel der kürzeste Schrägabstand $r_1 \sqrt{3}$ mit $r_1 = 2,79 \text{ \AA}$ zuzuordnen. In beiden Fällen ist das Maximum real, ebenso muß es das kleine Maximum beim kürzesten Schrägabstand $r_1' \sqrt{2}$ mit $r_1' = 2,72 \text{ \AA}$ in den $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von geschmolzenem Au und Ag sein (vgl. Abbildung 1). Der kürzeste Atomabstand $[r_1']_{\text{Au,Ag}} = 2,72 \text{ \AA}$ ist von Richter et al.^{1, 3, 4, 6} auch nach anderen Verfahren erhalten worden. Die kleinen Maxima bei $[r_1']_{\text{Au,Ag}} \cdot \sqrt{2} = 3,84 \text{ \AA}$ der Struktur II und bei $[r_1]_{\text{Ga}} \cdot \sqrt{3} = 4,83 \text{ \AA}$ der Struktur I bestätigen das Strukturmodell der Metallschmelze von Richter und Breitling². An der Existenz der Struktur II besteht kein Zweifel, nachdem auch die Aufteilung des ersten und zweiten Maximums der $4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]$ -Kurven von geschmolzenem Bi bei hohen Temperaturen zu demselben Anteil a_1 für die Atomabstände r_1 und $2r_1$ der Struktur I sowie zu demselben Anteil a_1' für die Atomabstände r_1' und $2r_1'$ der Struktur II geführt hat. Dabei ergab sich die Summe der Anteile zu $a_1 + a_1' \approx 1$. Auch dieses Ergebnis beweist das Vorhandensein zweier Strukturen in der Metallschmelze. Bei geschmolzenem Au, Ag, Na u. a. liegen analoge Verhältnisse für die Atomabstände r_1 und $r_1 \sqrt{3}$ der Struktur I sowie für die Atomabstände r_1' und $2r_1'$ der Struktur II vor. Bezüglich der Strukturanteile ist hier ebenfalls $a_1 + a_1' \approx 1$.

Ergänzend sei zu den $4\pi r^2 \rho(r)$ -Kurven von festem amorphem Ga in den Abb. 2a und 2b bemerkt, daß sich in den Atomverteilungskurven, die aus Elektronenbeugungsaufnahmen erhalten wurden, die Nebenmaxima bei großer Integrationslänge s_2 im allgemeinen stark abzeichnen, und daß deren Lagen sehr gut mit den berechneten Pfeillagen übereinstimmen (vgl. Leonhardt et al.⁷, Figur 11). Auf diese Weise sind die realen Maxima bei $r_v = \nu r_1$ leicht zu erkennen, was besonders für Abb. 2b zutrifft, wo zudem die Nebenmaxima infolge der günstigeren Angleichung der Atomformfaktorkurve an die Intensitätskurve gegenüber den realen Maxima deutlich zurücktreten. In den Abb. 2a und 2b besitzt das zweite (rechte) Nebenmaximum vom zweiten Maximum bei $2r_1 = 5,58 \text{ \AA}$ den Abstand $\Delta r_2 = 4,5 \pi / s_2 = 1,56 \text{ \AA}$. Das betrachtete Nebenmaximum tritt in guter Übereinstimmung mit der Berechnung beim eingezeichneten Pfeil ∇ auf ($r = 7,14 \text{ \AA}$). Weiter stimmt die Lage des zweiten Maximums mit der berechneten Pfeillage $2r_1 = 5,58 \text{ \AA}$ überein. Beim dritten Maximum bei $r = 8,25 \text{ \AA}$ bzw. $8,27 \text{ \AA}$ betragen die Abweichungen zwischen Experiment und Pfeillage $3r_1 = 8,37 \text{ \AA}$ nur $-1,4\%$ bzw. $-1,2\%$.

Nach Richter und Breitling² kommen in festem, flüssigkeitsähnlich-amorphem Ga von tiefer Temperatur Rhomboederketten II vor, die sich wegen der unterschiedlichen Abstandsschwankungen der Atome bei gleicher Lagestreuung als gerade Kette der Struktur I in der Atomverteilungskurve abbilden. Gerade Ketten mit den Atomabständen $r_v = \nu r_1$ der Struktur I und mit den Atomabständen $r_v' = \nu r_1'$ der Struktur II werden bei den Schmelzen von Elementen mit homöopolarer Bindung im Gitter wie z. B. bei Hg, In, Sn und Bi beobachtet. Bei den Schmelzen von Au, Ag, Na u. a., also bei Elementen mit ausgesprochen metallischer Bindung im Gitter, sind die Strukturelemente (Rhomboeder und Quadrat) anders miteinander verknüpft. Hier zeichnen sich ab: Die ebene Zickzackkette mit den Atomabständen $r_1, r_1 \sqrt{3}, r_1 \sqrt{7}, r_1 \sqrt{12}, r_1 \sqrt{19}$ usw. der

Tab. 1. Atomabstände r_v und zugehörige Atomzahlen N_v der Rhomboederkette I, aufgebaut aus 5 Rhomboedern.

r_v N_v	r_1 5,00	$r_1 \sqrt{2}$ 1,39	$r_1 \sqrt{3}$ 3,22	$r_1 \sqrt{4}$ 1,00	$r_1 \sqrt{5}$ 1,00	$r_1 \sqrt{6}$ 0,72	$r_1 \sqrt{7}$ 2,34
r_v N_v	$r_1 \sqrt{9}$ 0,67	$r_1 \sqrt{10}$ 0,45	$r_1 \sqrt{11}$ 0,89	$r_1 \sqrt{12}$ 1,22	$r_1 \sqrt{13}$ 0,78	$r_1 \sqrt{15}$ 0,78	$r_1 \sqrt{17}$ 0,56
r_v N_v	$r_1 \sqrt{18}$ 0,33	$r_1 \sqrt{19}$ 1,44	$r_1 \sqrt{22}$ 0,55	$r_1 \sqrt{23}$ 0,33	usf.		

Struktur I und die gerade Kette mit den Atomabständen r_1' und $2r_1'$ der Struktur II.

Die Rhomboederkette I, aus 5 Rhomboedern bestehend, liefert die Atomabstände mit den zugehörigen Atomzahlen der Tabelle 1. Man sieht, daß die Atomabstände r_1 , $r_1\sqrt{3}$, $r_1\sqrt{7}$, $r_1\sqrt{12}$, $r_1\sqrt{19}$ usf.

der Zickzackkette im Vergleich zu den benachbarten Atomabständen der Rhomboederkette I große Atomzahlen besitzen. Die ausgeprägten Maxima in den Atomverteilungskurven von geschmolzenem Au, Ag, Na u. a. treten daher bei den Atomabständen der Zickzackkette auf.

¹ H. Richter in S. Takeuchi, The Properties of Liquid Metals, Verlag: Taylor & Francis Ltd., London 1973, S. 77.

² H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **28 a**, 1114 [1973].

³ H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **16 a**, 187 [1961].

⁴ H. Richter u. G. Breitling, Z. Metallkde. **61**, 628 [1970].

⁵ W. Roßteutscher, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1958/59.

⁶ H. Richter u. G. Breitling, Z. Naturforsch. **20 a**, 1061 [1965]. — G. Breitling u. H. Richter, Z. Phys. **172**, 338 [1963]. — G. Breitling, D. Handtmann u. H. Richter, Z. Phys. **178**, 294 [1964].

⁷ R. Leonhardt, H. Richter u. W. Roßteutscher, Z. Phys. **165**, 121 [1961].