

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

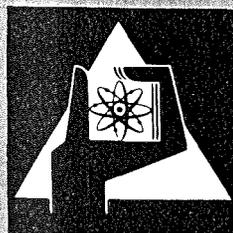
November 1977

KFK 2488

Institut für Angewandte Kernphysik

**Struktur und Paarpotential von flüssigem  
Rubidium bei Temperaturen zwischen  
450 K und 1400 K**

R. A. Block de Priego



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2488

Institut für Angewandte Kernphysik

Struktur und Paarpotential von flüssigem Rubidium bei Temperaturen zwischen  
450 K und 1400 K<sup>+</sup>)

R. A. Block de Priego

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

<sup>+</sup>) von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (T.H.)  
genehmigte Dissertation



The structure factor and pairpotential of liquid rubidium between 450 K and 1400 K.

## Abstract

The structure factor  $S(Q)$  of liquid rubidium has been measured for temperatures between 450 K and 1400 K and pressures up to 200 atm. The corresponding densities varied between 1.42 and 0.98 g cm<sup>-3</sup>. The incident energy of the neutrons was 3.4 meV, the momentum transfer  $Q$  being 0.2 - 2.5 Å<sup>-1</sup>. A significant change in the order of the liquid has been registered. Compressibility and electrical conductivity were derived from the structure factors and compared with the direct measured quantities, showing a good agreement. Further interpretation of the data was done by means of a hard core and a square well potential. Using these models it was already possible to get some information about the interaction between the rubidium atoms. A more exact calculation with a modified STLS model and a pseudopotential leads to a good description of the measured  $S(Q)$ . In order to describe at high temperatures  $S(Q)$  for smaller values a new term had to be added to the pseudopotential.

## Zusammenfassung

Der Strukturfaktor  $S(Q)$  von flüssigem Rubidium wurde im Temperaturbereich zwischen 450 K and 1400 K und bei Drücken bis 200 atm gemessen. Die Dichte ändert sich dabei von 1,42 auf 0,98 g cm<sup>-3</sup>. Bei einer Einfallenergie der Neutronen von 3,4 meV betrug der Impulsübertrag 0,2 bis 2,5 Å<sup>-1</sup>. In dem angegebenen Bereich ist eine deutliche Abnahme des Ordnungszustandes zu sehen. Die aus dem Strukturfaktor berechneten Werte für die Kompressibilität und die elektrische Leitfähigkeit werden mit direkt gemessenen Werten verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Interpretation der Daten erfolgte zunächst mit einem Modell harter Kugeln und einem Kasten-Potential mit dem man schon Aussagen über die Paarwechselwirkung zwischen den Rubidiumatomen machen kann. Eine genauere Untersuchung mit einem Pseudopotential im Rahmen des modifizierten STLS-Modells ergab bessere Ergebnisse. Um jedoch das leichte Ansteigen von  $S(Q)$  für kleine  $Q$  beschreiben zu können, war es notwendig das Pseudopotential für die höheren Temperaturen durch einen zusätzlichen Term zu ergänzen.

# I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
EINLEITUNG.....	1
I THEORETISCHE GRUNDLAGEN	
I-1 Differentieller Streuquerschnitt und Strukturfaktor.....	3
Paarverteilungsfunktion.....	5
Strukturfaktor und Dynamisches Streugesetz.....	7
Kompressibilität und Strukturfaktor.....	8
I-2 Strukturfaktor und Leitfähigkeit.....	9
Wechselwirkung in Metallen.....	9
Ziman-Theorie für die elektrische Leitfähigkeit.....	10
I-3 Struktur und Wechselwirkung.....	14
Integralgleichungen.....	15
Weeks-Chandler-Andersen-Methode (WCA).....	18
Modifizierte Singwi-Tosi-Land-Sjölander-Methode (STLS).....	21
II EXPERIMENTE	
II-1 Das Strukturspektrometer.....	23
II-2 Streuprobe.....	24
II-3 Messungen.....	26
II-4 Auswertung der Rohdaten.....	29
III ERGEBNISSE UND DISKUSSION	
III-1 Die Struktur Faktoren von Rubidium bei 450 K bis 1400 K .....	34
III-2 Isobare Ableitungen des Struktur factors.....	39
III-3 Kompressibilität und Leitfähigkeit.....	42
III-4 Vergleich der Meßergebnisse mit Modellrechnungen.....	46
Harte Kugeln.....	47
Kasten-Potential.....	53
HNC-Potentiale.....	58
Paarpotentiale und Struktur factors für Rubidium im Rahmen der WCA- und der modifizierten STLS-Methode.....	60
ZUSAMMENFASSUNG.....	71
LITERATURVERZEICHNIS.....	73

## Einleitung

Zwischen der perfekten Struktur eines kristallinen Festkörpers und der vollständigen Unordnung eines idealen Gases liegt der Ordnungszustand einer Flüssigkeit. Während beim Festkörper oft schon drei Translationsvektoren ausreichen, um die Struktur zu beschreiben, müssen bei Flüssigkeiten relativ komplizierte Ortskorrelationsfunktionen herangezogen werden. Von besonderer Bedeutung ist hier die Paarkorrelationsfunktion, die uns Aussagen darüber macht, mit welcher Regelmäßigkeit die Atome um ein herausgegriffenes Atom angeordnet sind. Im Impulsraum wird dieser Ordnungszustand durch den Strukturfaktor wiedergegeben, der mit Hilfe der kohärenten Neutronenstreuung meßbar ist.

Der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Atomen auf die makroskopischen Eigenschaften ist von besonderem Interesse. Die Information über die Wechselwirkung wird man deshalb aus Größen bestimmen, die für den jeweiligen Zustand des Systems charakteristisch sind. Bei Gasen wird man die Virial-Koeffizienten bestimmen, beim Festkörper wird man die Phononendispersion und die elastischen Konstanten untersuchen und bei der Flüssigkeit den Strukturfaktor.

Die hier durchgeführte Untersuchung dient dazu, Ordnungszustände und Wechselwirkungen in monoatomaren Flüssigkeiten am Beispiel von Rubidium zu studieren. Dieses Alkalimetall ist eine geeignete Substanz, da es Neutronen fast nur kohärent streut und einen kleinen Absorptionswirkungsquerschnitt hat.

Im Gegensatz zu den flüssigen Edelgasen, die sich in guter Näherung durch van der Waals-Wechselwirkungen beschreiben lassen, wechselwirken die Atome in flüssigen Metallen durch Kräfte, die im wesentlichen durch die Eigenschaften der Leitungselektronen bestimmt sind. Um so interessanter erscheint es, die Eigenschaften der Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dichte zu untersuchen. Besonders wichtig ist dabei die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Atomen, da aus ihr wiederum im Prinzip alle anderen Eigenschaften herleitbar sind. Eine Vielfalt von Theorien beschreibt den Zusammenhang zwischen Struktur und Wechselwirkung. Fast alle haben zur Grundvoraussetzung, daß die Paarpotentialnäherung eine gute Näherung ist, d.h. daß sich die gesamte potentielle Energie als Summe von Paarpotentialen schreiben läßt.

In dieser Arbeit wurde der Strukturfaktor von Rubidium bei verschiedenen Temperaturen und Dichten untersucht. Der erfasste Temperatur-Druck-Bereich liegt zwischen 450 K und 1400 K und zwischen 6 bar und 190 bar.

Die Meßergebnisse wurden anhand verschiedener Modelle diskutiert, um Aussagen über die Wechselwirkung machen zu können. Hierzu gehört u.a. das Modell harter Kugeln. Dieses Modell ist in zweifacher Hinsicht von Bedeutung: die Percus-Yevick-Theorie liefert hier eine exakte Lösung und dient als Anfangslösung für Störungsrechnungen. Das Modell harter Kugeln wird erweitert durch ein attraktives Kasten-Potential, für das sich auch analytische Lösungen für den Strukturfaktor angeben lassen. Zuletzt wird die Struktur durch ein geeignetes Pseudopotential auf der Grundlage neuerer statistischer Methoden beschrieben. Weiterhin wird die Leitfähigkeit aus den experimentellen Größen bestimmt. Diese elektronische Transportgröße resultiert aus der Streuung der Elektronen an den Ionenrümpfen und wird im wesentlichen beschrieben durch den Strukturfaktor und das zugehörige Pseudopotential. Die Ziman Theorie stellt einen solchen Zusammenhang dar.

## I. Theoretische Grundlagen

### I-1 Differentieller Streuquerschnitt und Strukturfaktor

Schickt man Neutronen durch Materie, so werden diese Teilchen an den Kernen der Atome gestreut. Um diesen Streuprozess beschreiben zu können, muß man Annahmen über das Streupotential machen. Die Neutronen, die für spektroskopische Untersuchungen benutzt werden, sind entweder thermische oder kalte Neutronen, deren de-Broglie Wellenlängen zwischen  $1 \text{ \AA}$  und  $5 \text{ \AA}$  liegen. Diese Wellenlängen sind gegenüber dem Durchmesser der Kerne ( $\sim 10^{-3} \text{ \AA}$ ) sehr groß. Änderungen der Wellenfunktion der Neutronen im Bereich des Kerns werden somit sehr klein sein. Diese Überlegungen haben zum sogenannten Fermi-Pseudopotential geführt:

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1)$$

$R$  ist der Kernmittelpunkt und  $b$  die Streulänge.  $b$  ist abhängig vom Spinzustand des Kerns. Im folgenden wird die Streuung immer als kohärent angenommen. Bei einem Ensemble von Atomen läßt sich die Gleichung (1) leicht erweitern zu /1/:

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \frac{b}{N} \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad , \quad (2)$$

wobei  $R_i$  die Position des  $i$ -ten Kerns ist.

Bei langsamen Neutronen trägt im wesentlichen nur die  $s$ -Wellenfunktion zur Streuung bei. Die gestreute Welle hat also den Drehimpuls Null. Bezeichnet man die Wellenfunktionen für das einfallende Neutron in  $z$ -Richtung mit  $\psi_E$  und für das gestreute Neutron mit  $\psi_S$ , so ist bekanntlich

$$\begin{aligned} \psi_E &= A e^{ikz} \\ \psi_S &= A \left[ e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Dann läßt sich der kohärente differentielle Wirkungsquerschnitt durch die Betragsquadrate der oben gegebenen Amplituden darstellen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{4\pi r^2 |\psi_S|^2}{|\psi_E|^2} = |f(\theta)|^2 \quad (4)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß für große Abstände und  $\theta \neq 0$  die Intensität allein durch den kugelsymmetrischen Anteil von  $\psi_S$  gegeben ist.

Bei Anwendung der Bornschen-Näherung auf die gestreute Wellenfunktion läßt sich eine einfache Beziehung zwischen  $f(\theta)$  und dem vorgegebenen Streupotential angeben:

$$f(\theta) = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\bar{K}_0 - \bar{K})\bar{r}} V(r) d\bar{r} \quad (5)$$

Hier ist  $\bar{K}_0$ ,  $\bar{K}$  der Impuls des einfallenden bzw. des gestreuten Neutrons. Führt man den Impulsübertrag  $\bar{Q} = \bar{K} - \bar{K}_0$  ein, so erhält man mit Gl. (4):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = b^2 \int e^{i\bar{Q}\bar{r}} \langle \frac{1}{N} \sum_{i,j} \delta(\bar{r} + \bar{R}_i - \bar{R}_j) \rangle d\bar{r}, \quad (6)$$

wobei die Klammer  $\langle \dots \rangle$  eine thermische Mittelung über alle Gleichgewichtskonfigurationen des Systems bedeutet. Führt man das Integral in der obigen Gleichung aus, so erhält man:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \cdot \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} e^{i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_i - \bar{R}_j)} \rangle = b^2 S(Q) \quad (7)$$

$S(Q)$  bezeichnet man als den Strukturfaktor. Er beschreibt den Ordnungszustand des Systems. Für ein genügend großes System ( $N \rightarrow \infty$ ) mit festen Gitterplätzen (idealer Kristall) erhält man für den Strukturfaktor  $\delta$ -Funktionen, die man als Bragg-Reflexe bezeichnet. In der Flüssigkeit sitzen die Atome nicht auf festen Gitterplätzen, sondern können diffundieren.

Die Folge ist eine Verschmierung der Struktur und damit des Strukturfaktors.

### Paarverteilungsfunktion

Um die Struktur im Ortsraum beschreiben zu können, führt man die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  ein:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{R}_i - \vec{R}_j) \right\rangle, \quad (8)$$

wobei  $\rho$  die Dichte des Systems ist.

Eine Beziehung zwischen  $g(r)$  und  $S(Q)$  läßt sich herstellen, wenn man die Definition (8) in (7) einsetzt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \left[ \rho \int d\vec{r} e^{i\vec{Q}\vec{r}} (g(r) - 1) + 1 + \rho\delta(Q) \right] \quad (9)$$

Die  $\delta$ -Funktion in Gl. (9) beschreibt den kohärenten Anteil der Vorwärtsstreuung. In der Praxis macht sich dieser Beitrag erst bei Streuwinkeln kleiner  $10^{-2}$  Sekunden bemerkbar /3/; er soll deshalb vernachlässigt werden. Der gesuchte Zusammenhang zwischen dem Strukturfaktor und der Paarverteilungsfunktion ist dann durch folgende Beziehung gegeben:

$$S(Q) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (10)$$

$g(r)$  hat eine sehr anschauliche Bedeutung. Greift man willkürlich ein Atom des Systems heraus, so stellt  $g(r)$  ein Maß für die Wahrscheinlichkeit dar, ein zweites Atom in Abstand  $r$  zu finden. Für einfache Flüssigkeiten (isotrope und homogene Systeme) hängt  $g(r)$  nur vom relativen Abstand  $r$  der Teilchen ab. In einer kanonischen Gesamtheit, in der die Atome durch ein Paarpotential  $v(r)$  wechselwirken, gilt die folgende Definition /6/, die

äquivalent zu Gl. (8) ist:

$$g(r) = \frac{N!}{\rho^2(N-2)!} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int d\bar{r}_3 \dots d\bar{r}_N \exp \left[ - (1/KT) \sum_{i < j} v(r_{ij}) \right] \quad (11)$$

wobei  $Z_N$  die Zustandssumme des Systems ist:

$$Z_N = \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \exp \left[ - 1/KT \sum_{i < j} v(r_{ij}) \right] \quad (12)$$

In Gl. (11) ist, wie schon bemerkt, die gesamte potentielle Energie  $U$  des Systems als Summe von Paarpotentialen dargestellt:

$$U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N) = \sum_{i > j}^N \sum_{j}^N v(r_{ij}) \quad (13)$$

Diese Näherung, die besagt, daß das Potential paarweise additiv ist, ist in allen modernen Theorien von Flüssigkeiten enthalten, schon deshalb, weil sie eine große Vereinfachung darstellt. Physikalisch bedeutet Gl. (13), daß die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen unverändert bleibt, wenn man ein drittes in deren Nähe bringt. In letzter Zeit wird der Einfluß von Dreikörperkräften auf Korrelationsfunktionen und thermodynamische Größen in argonähnlichen Systemen untersucht (/10/ - /13/). Daß Druck und Energie um 50 % bzw. 5 % korrigiert werden müssen, ist gesichert. Die dynamischen Eigenschaften (zeitabhängige Korrelationen) scheinen auch davon betroffen zu sein. Auf die Struktur wirken sich solche Kräfte nur wenig oder gar nicht aus. Ein Argument mehr, um aus Strukturdaten die Wechselwirkung der Teilchen zu bestimmen. Eine Studie für flüssige Metalle liegt jedoch bis zur Zeit nicht vor. Im Rahmen dieser Arbeit werden deshalb die Dreikörperkräfte nicht weiter diskutiert.

Die Definition (11) läßt sich erweitern, um Korrelationen höherer Ordnung zu definieren. Im Prinzip braucht man beliebig viele dieser Korrelationsfunktionen, um den Ordnungszustand der Flüssigkeit exakt anzugeben. Jedoch lassen sich in Paarpotentialnäherung wichtige thermodynamische Größen

wie die Gesamtenergie, freie Energie, Druck (Zustandsgleichung) allein durch  $g(r)$  angeben. Für andere Größen, die die partiellen Ableitungen von  $g(r)$  nach dem Druck oder der Temperatur enthalten, sind schon  $g_3$  und  $g_4$  notwendig - die Korrelationsfunktionen dritter und vierter Ordnung. Eine solche Größe ist z.B. die spezifische Wärme. Die direkte experimentelle Bestimmung von  $g_3$  ist aber nicht mehr möglich. Der entsprechende Beitrag zu  $d\sigma/d\Omega$  ist um mehrere Größenordnungen kleiner als der Beitrag von  $g(r)$  und ist mit Hilfe der Neutronenstreuung nicht mehr bestimmbar. Die Beschreibung der statischen Eigenschaften von Flüssigkeiten in der Literatur basiert deshalb auf  $v(r)$  und  $g(r)$  sowie auf Modelle für  $g_3$  und den höheren Korrelationsfunktionen. Bemerkte sei noch, daß mit Hilfe von Computer-Experimenten (Monte Carlo, Molekulardynamik) die höheren Ortskorrelationen bestimmbar sind /15/.

### Strukturfaktor und Dynamisches Streugesetz

Die Beschreibung der dynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit ist ein umfassendes Gebiet; ihre Behandlung überschreitet den Rahmen dieser Arbeit. Wegen der später auszuführenden Auswertung der experimentellen Daten seien noch zwei Beziehungen angegeben, die sich auf die Pionierarbeit von Leon van Hove /16/ stützen:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{K}{K_0} S(Q, \omega) \quad (14)$$

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, \omega) d\omega \quad (15)$$

$S(Q, \omega)$  ist das Streugesetz und gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der die Energie  $\omega$  an das System übertragen wird, bei festgehaltenem Impulsübertrag  $Q$ . Gl. (14) ist die Verallgemeinerung von (7) und enthält die unelastischen Prozesse. Auf der linken Seite von (14) steht der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt pro Raumwinkelelement  $d\Omega$  und Energieintervall  $d\omega$ .

### Kompressibilität und Strukturfaktor

Die Änderung des Volumens eines Stoffes mit dem Druck bei festgehaltener Temperatur definiert man als isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (16)$$

Sie läßt sich aus den gemessenen P-V-T Diagrammen bestimmen. Andererseits haben Ornstein und Zernike /17/ eine Beziehung zwischen  $\kappa_T$  und dem langwelligen Bereich des Strukturfaktors hergeleitet:

$$S(0) = \rho kT \kappa_T \quad (17)$$

In der Nähe des kritischen Punktes strebt  $\kappa_T$  gegen sehr große Werte, und entsprechend steigt die Streuung für kleine Winkel. Dagegen ist  $S(0)$  in der Nähe des Schmelzpunktes sehr klein.  $S(0)$  ist also ein Maß für die langwelligen isothermen Dichtefluktuationen in der Flüssigkeit (Schallwellen). Da die Bestimmung von  $S(Q)$  für kleine  $Q$  mit Hilfe der Neutronenstreuung nicht unproblematisch ist, werden die P-V-T-Messungen als Test für den Strukturfaktor benutzt. In Kapitel III wird dieser Weg diskutiert.

## I-2 Strukturfaktor und Leitfähigkeit

Im Rahmen der Ziman-Theorie benötigt man zur Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit neben dem Strukturfaktor noch das abgeschirmte Elektron-Ion-Pseudopotential. Da wir auch in Abschnitt III-3 zur Bestimmung des Strukturfaktors ein Pseudopotential verwenden werden, sollen schon an dieser Stelle einige Bemerkungen zur Pseudopotentialtheorie und zu dem später verwendeten Potential gemacht werden.

### Wechselwirkung in Metallen

In diesem Abschnitt wird im Rahmen der Paarpotentialtheorie die Wechselwirkung zwischen den Atomen in einer Flüssigkeit auf der Grundlage der Pseudopotentialtheorie beschrieben /1/, /20/. Der Begriff des Paarpotentials in einem Metall kann zunächst irreführend sein. Im Gegensatz zu den Edelgasen (z.B. flüssiges Ar und Kr), bei denen man die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen des Ensembles in guter Näherung durch die Wechselwirkung zwischen zwei isolierten Teilchen annähern kann, ändert sich dieser Sachverhalt bei den Metallen. Die metallischen Eigenschaften entstehen erst, wenn wir eine hinreichend große Anzahl von Atomen genügend dicht zusammenbringen. Durch Überlappen der Wellenfunktionen der Elektronen werden die Valenzelektronen delokalisiert und bewegen sich fast frei. Die anderen Elektronen bleiben am Rumpf der Atome gebunden und sind deshalb weitgehend lokalisiert. Das übliche Bild ist bei flüssigen Metallen das einer Zwei-Komponenten-Flüssigkeit: nämlich aus Ionen und aus dem Elektronenplasma. Man kann trotzdem ein Paarpotential  $v(r)$  einführen, wenn man das Ion zunächst nicht isoliert betrachtet, sondern als "Pseudoatom", das durch die freien Elektronen abgeschirmt ist.  $v(r)$  beschreibt dann die Wechselwirkung zwischen zwei Pseudoatomen. Diesen Weg beschreitet die Pseudopotentialtheorie. Daß eine fast freie Elektronennäherung nicht nur im festen Metall möglich ist, sondern auch in Flüssigkeiten, zeigen Hall-Effekt Messungen /21/. Die Hall-Konstante  $R$  liegt in flüssigen Systemen nahe dem Wert, der durch die freie Elektronennäherung gegeben ist.

Im Rahmen der lokalen Pseudopotentialtheorie läßt sich die Wechselwirkung zwischen zwei Pseudoatomen in zwei Anteile aufspalten /20/:

$$v(r) = v_d(r) + v_i(r) \quad (18)$$

Hier ist  $v_d$  die direkte Wechselwirkung zwischen den Ionen und  $v_i(r)$  die indirekte Wechselwirkung, die entsteht, wenn Ionen sich im See der delokalisierten Elektronen befinden. Der erste Term der Wechselwirkung ist gegeben durch die Coulomb-Abstoßung  $Z^2e^2/r$  der Ionen (Punktladungen) untereinander.  $Z$  kann hier von der tatsächlichen Valenzzahl um 10 % /1/ abweichen, wenn man das Orthogonalisierungsloch /20/ berücksichtigt. Das Überlappen der Rumpfe trägt mit einem zusätzlichen Term bei (Born-Mayer). Dieser wurde vernachlässigt, denn im Falle von Rubidium macht er sich erst bei sehr kleinen Abständen bemerkbar.

In lokaler Näherung /22/ läßt sich (18) schreiben:

$$v(r) = \frac{Z^2e^2}{r} - \frac{2 Z^2e^2}{\pi} \int_0^\infty g(q) \frac{\sin q r}{q r} dq \quad (19)$$

Speziell wollen wir in unseren späteren Untersuchungen den folgenden Ansatz wählen /23/:

$$g(q) = \left( \frac{4\pi Ze^2}{\Omega q^2} \right)^{-2} \left| \langle k+q | w_n | k \rangle \right|^2 \frac{\epsilon(q) - 1}{\epsilon(q) \{1 - f(q)\}} \quad (20)$$

mit

$$\epsilon(q) = 1 + \{1 - f(q)\} \frac{4\pi Ze^2}{\Omega q^2 \left(\frac{2}{3}E_f\right)} \left[ \frac{1}{2} + \frac{4k_f^2 - q^2}{8k_f q} \ln \left| \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right| \right] \quad (21)$$

und

$$f(q) = \frac{q^2}{2(q^2 + k_f^2 + k_s^2)} \quad (22)$$

Hier sind  $\Omega$  das eingenommene Volumen pro Atom,  $k_f$ ,  $E_f$  der Impuls bzw. die Fermienergie und  $k_s^2 = 2 k_f/a_0$ , wobei  $a_0$  der Bohr'sche Radius ist.  $\epsilon(q)$  ist die Dielektrizitätsfunktion. Sie beschreibt die Abschirmung von Ladungen, die durch den See der fast freien Elektronen hervorgerufen wird. Die hier

angegebene Näherung berücksichtigt Austausch- und Korrelationseffekte zwischen den Elektronen und geht auf einen Vorschlag von Sham/25/ und Heine und Abarenkov /26/ zurück. Diese beiden Effekte sind in der Funktion  $f(q)$  enthalten. Setzt man hier  $f(q) = 0$ , so erhält man die Hartree-Näherung für die Dielektrizitätsfunktion. Das angegebene  $f(q)$  halbiert den Hartree-Anteil für genügend große Impulsüberträge  $q$ . Die Matrixelemente  $\langle k+q | w_n | k \rangle$  geben den Formfaktor für das nackte Pseudopotential an. In lokaler Näherung hängt er nicht von  $k$  ab. Ein oft mit Erfolg benutzter Ansatz für das Elektron-Ion Pseudopotential ist der Ansatz von Ashcroft /27/:

$$\begin{aligned} w_{i-e}(r) &= 0 & r \leq r_c \\ w_{i-e}(r) &= -\frac{Z e^2}{r} & r > r_c \end{aligned} \quad (23)$$

Das Matrixelement läßt sich dann gleich angeben:

$$w_n(q) = \langle k+q | w_n | k \rangle = \frac{4\pi Z e^2}{\Omega q^2} \cos(q r_c) \quad (24)$$

Während  $w_n(q)$  für  $q=0$  singularär ist, hat der abgeschirmte Formfaktor  $w_n(q)/\epsilon(q)$  den endlichen Wert  $-(\frac{2}{3})E_f$ .

Zum Schluß sollte noch gesagt werden, daß in einer Flüssigkeit auch andere Terme eine Rolle spielen können, die nicht in Gleichung (19) enthalten sind. So ist der Einfluß der vander Waals-Kräfte in der direkten und indirekten Wechselwirkung /28/ für Dichten nahe am Schmelzpunkt diskutiert worden. Die Gültigkeit von (19) kann zunächst für kleiner werdende Dichten in Frage gestellt werden. Im Falle eines Fluids im kritischen Bereich wird es eine Dichte geben, bei der das flüssige "Metall" hauptsächlich über ein Lennard-Jones-Potential wechselwirken wird, nämlich dann, wenn das Leitungselektron lokalisiert ist. Im Übergangsbereich sind deshalb Kräfte zwischen einem neutralen Atom und einem Ion denkbar. Die Frage der Abschirmung bleibt zunächst offen.

Ziman-Theorie für die elektrische Leitfähigkeit

Der spezifische Widerstand eines Systems kann zunächst geschrieben werden als /29/:

$$\rho = \frac{mv_F}{ne^2\Lambda} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad , \quad (25)$$

wobei  $m$  die Masse der Elektronen,  $n$  die Dichte der freien Ladungsträger und  $v_F$  die Fermigeschwindigkeit ist.  $\Lambda$  ist die freie Weglänge der Elektronen und  $\tau$  die zugehörige Lebensdauer. Rechnet man in (25)  $\Lambda$  (oder  $\tau$ ) für den Fall eines Gases aus, d.h. die Ionen werden als unabhängige Streuer betrachtet, so erhält man eine mittlere freie Weglänge, die zu klein ist, verglichen mit dem Experiment /30/. Ziman /29/ hat deshalb auf der Grundlage der Pseudopotentialtheorie und unter Berücksichtigung der kohärenten Streuung der Ionen in einer Flüssigkeit eine Beziehung für  $\Lambda$  angegeben und somit Gl. (25) auf solche Systeme konsistent erweitert. Die Idee, die dabei zugrundeliegt, ist folgende: die Streuung der Elektronen an den Ionen ist ähnlich der der Neutronen an den Kernen, ergänzt durch einen Formfaktor, der die Coulomb-Wechselwirkung enthält. Das Matrixelement in Born'scher Näherung für die elastische Streuung eines Elektrons von Zustand  $|k\rangle$  in  $|k+q\rangle$  ist

$$U(q) = \langle k+q|U|k\rangle = \int e^{-iqr} U(r) d\bar{r} \quad (26)$$

mit  $U(r) = \sum w(r-R_i)$ , wobei  $w(r)$  das abgeschirmte Pseudopotential ist (siehe (24)).

Die mittlere Lebensdauer der Elektronen im Zustand  $K_f$  ist gegeben durch /21/:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{mK_f}{2\pi\hbar^3\Omega} \int_0^\pi |U(q)|^2 \sin \theta d\theta \quad , \quad (27)$$

wobei man sich hier  $|U(q)|$  als gemittelt über alle Ionen vorstellen muß, und  $\theta$  der Streuwinkel zwischen Anfang- und Endzustand ist.

Die Zeitkonstante für die Stromdichte ist jedoch nicht durch (27) gegeben, sie enthält vielmehr einen Gewichtungsfaktor  $(1 - \cos \theta) / 31$ , der aus der Lösung der Boltzmann-Transportgleichung resultiert. Setzt man diesen Faktor in (27) ein und führt man statt  $\theta$  den Impulsübertrag  $q$  ein, so erhält man:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{mK_f}{\pi^3 \Omega} 4 \int_0^1 |U(Q)|^2 Q^3 dQ \quad (28)$$

mit  $Q = q/2 K_f$ . Da das gesamte Pseudopotential  $U(r)$  die Summe über alle abgeschirmten einzelnen Pseudopotentiale ist, ergibt sich für die Fourier-Transformierte:

$$|U(Q)|^2 = |w(Q)|^2 S(Q) \quad , \quad (29)$$

wobei  $S(Q)$  der Strukturfaktor ist und  $w(Q)$  das abgeschirmte Pseudopotential.

Die Ziman-Formel für den spezifischen Widerstand ist dann:

$$\rho = \frac{m^2 K_f N}{ne^2 \pi \hbar^3 \Omega} 4 \int_0^1 |w(Q)|^2 S(Q) Q^3 dQ. \quad (30)$$

Es ist klar, daß bei einer regellosen Verteilung der Ionen ( $S(Q) = 1$ ) die mittlere Weglänge und somit die Leitfähigkeit im Vergleich mit experimentellen Daten einer Flüssigkeit zu klein ist, da im flüssigen Metall in der Nähe des Schmelzpunktes  $S(0) \approx 0.02$  ist. Im Falle der monovalenten Metalle liegt  $2K_f$  vor dem ersten Peak im Strukturfaktor. Für die Leitfähigkeit ist deshalb nur dieser Bereich von Bedeutung; der Integrand in (30) hat hier ein Maximum.

### I-3 Struktur und Wechselwirkung

Eine fundamentale Frage in der Behandlung von flüssigen Systemen und Hauptbeitrag dieser Arbeit ist es zu klären, wie der Strukturfaktor  $S(Q)$  mit dem Paarpotential  $v(r)$  zusammenhängt. Die Frage läßt sich zunächst grundsätzlicher stellen: Was braucht man, um ein flüssiges System vollständig zu beschreiben? Die Antwort ist einfach: nur  $v(r)$ . Das ist auch der Weg, den die Computer-Experimente gehen (Monte Carlo, Molekulardynamik). Bei Vorgabe der Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist es dann möglich, Korrelationsfunktionen, Energie, Druck usw. zu bestimmen. Die Grenzen einer solchen Betrachtung sind eigentlich nur durch die endliche Teilchenzahl des Systems gegeben.

Entscheidet man sich für andere Verfahren, so bieten sich zunächst die Integralgleichungen an. Sie stellen eine allgemeine Beziehung zwischen  $g(r)$  und  $v(r)$  dar. Jedoch benötigt man zu ihrer Herleitung zusätzliche Informationen. In der Born-Green (BG) Gleichung /3/ kommt die Dreiteilchen-Korrelationsfunktion  $g_3(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3)$  /15/ explizit vor. Bei Percus-Yevick (PY) /32/ und Hypernetted-Chain (HNC) /33/ führt man die direkte Korrelationsfunktion ein. Man kann jedoch zeigen, daß beide Gleichungen äquivalent zur BG-Gleichung sind, wenn man bestimmte Grenzfälle betrachtet.

Einen anderen Weg bietet die Störungsrechnung oder die Zuhilfenahme der linearisierten Antwortfunktion, wie man sie schon aus der Elektronen-Transporttheorie her kennt. Bei der Störungsrechnung von Weeks-Chandler-Andersen /34/ (WCA) geht man von einem Basissystem harter Kugeln aus, für das analytische Lösungen existieren, und baut nacheinander die anziehende Wechselwirkung und die Weichheit des abstoßenden Anteils ein. Eine andere Methode basiert auf der Arbeit von Singwi et al. /35/ (mit den Initialen der Autoren zu STLS abgekürzt), die die Dichte-Antwortfunktion für ein wechselwirkendes Elektronengas bestimmt haben. Ailawadi et al. /36/ haben die STLS Methode erweitert auf ein flüssiges System. Im folgenden werden die hier erwähnten Methoden, die bei der Analyse der experimentellen Daten verwendet werden, noch kurz erläutert. Da die Integralgleichungen zu den Standardmethoden gehören, gibt es umfangreiche Literatur (z.B. /6/, /1/, /18/, /21/) zu diesem Thema. Eine umfassende und systematische Aufstellung ist in der Arbeit von Barker und Henderson gegeben /37/, wo noch andere Methoden erwähnt werden.

Weiterhin muß betont werden, daß die hier genannten Methoden umkehrbar sind: aus  $S(Q)$  (und somit  $g(r)$ ) kann  $v(r)$  bestimmt werden.

## Integralgleichungen

### Allgemeines

Eine Beziehung zwischen der Kraft, die auf ein Atom im Verband wirkt, und der Paarkorrelationsfunktion erhält man, wenn man den Gradienten von  $g(r)$  nach der Position eines Atoms  $\bar{r}_1$  bildet (siehe Gl.(12)):

$$\frac{\delta g(r)}{\delta \bar{r}_1} = \frac{g(r)}{kT} \frac{\delta}{\delta \bar{r}_1} v(r) - \frac{\rho}{kt} \int d\bar{r}_3 g_3(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) \frac{\delta v(s)}{\delta r_1} \quad (31)$$

mit  $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3$ , den Koordinaten dreier Atome,  $\bar{r} = |\bar{r}_2 - \bar{r}_1|$ ,  $s = |\bar{r}_3 - \bar{r}_1|$ ,  $t = |\bar{r}_3 - \bar{r}_2|$  und  $g_3$  der Dreiteilchenkorrelationsfunktion. Mit der Definition von  $\phi$  als Potential der "mittleren Kraft":

$$g(r) = e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} \quad (32)$$

läßt sich (31) umschreiben zu

$$-\frac{\delta \phi(r)}{\delta \bar{r}_1} = -\frac{\delta v(r)}{\delta r_1} - \rho \int d\bar{r}_3 \frac{g_3(r_1, r_2, r_3)}{g(r)} \frac{\delta v(s)}{\delta r_1} \quad (33)$$

Diese Gleichung läßt sich wie folgt interpretieren: Links steht die gesamte Kraft auf Teilchen 1, die rechts in zwei Teile aufgespalten erscheint: die direkte Wechselwirkung mit Teilchen 2 und die indirekte Wechselwirkung mit Teilchen 3 gemittelt über alle Positionen  $\bar{r}_3$ .  $g_3$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Atom bei  $\bar{r}_3$  zu finden, wenn zwei andere schon bei  $\bar{r}_1$  und  $\bar{r}_2$  sitzen.

### Born-Green (BG)-Gleichung

Zu der BG-Gleichung kommt man, wenn man in (33)  $g_3(r_1, r_2, r_3) = g(r) g(s) g(t)$  setzt. Dieser Ansatz für die Dreiteilchenkorrelationsfunktion wurde von Kirkwood /38/ eingeführt, um  $g_3$  auf bekannte Funktionen zu reduzieren. Der Produktansatz ist nur begrenzt anwendbar (kleine Dichten) und ist in /15/ ausführlich diskutiert. Die BG-Gleichung /31/ läßt sich schreiben:

$$\ln g(r) + \frac{v(r)}{kT} = - \rho \int E(|\bar{r}_1 - \bar{r}|) h(\bar{r}_1) d\bar{r}_1 \quad (34)$$

mit 
$$E(r) = \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^r g(x) \frac{\delta v(x)}{\delta x} dx$$

und 
$$h(r) = g(r) - 1$$

Im Falle von Rubidium führt diese Gleichung zu keinen befriedigenden Ergebnissen /39/. In der angegebenen Literatur werden die Gründe für das Versagen der BG-Gleichung ausführlich diskutiert.

### Hypernetted-Chain (HNC)-Gleichung

Formal kommt man zu der HNC-Gleichung, wenn man in Gl. (34)  $E(r)$  durch die "direkte Korrelationsfunktion"  $c(r)$  ersetzt:

$$\ln g(r) + \frac{v(r)}{kT} = \rho \int c(|\bar{r} - \bar{r}_1|) h(\bar{r}_1) d\bar{r}_1, \quad (35)$$

wobei die von Ornstein und Zernike eingeführte Funktion  $c(r)$  definiert ist als:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\bar{r} - \bar{r}_1|) h(\bar{r}_1) d\bar{r}_1 \quad (36)$$

Gleichung (36) hat eine gewisse Ähnlichkeit mit (33). So wie in der früheren Gleichung die Kräfte in zwei Anteile zerlegt wurden, wird nun die "gesamte Korrelationsfunktion"  $h(r)$  in zwei Anteile zerlegt, einen "direkten"  $c(r)$  und den "indirekten", der durch ein Faltungsintegral gegeben ist. Die Definition in (36) ist unabhängig von irgendwelchen Näherungen. Zu der Beziehung (35) kommt man, wenn man für die Kluster-Entwicklung für  $g_3$  nur bestimmte Integrale (Diagramme: "Netzketten") mitnimmt. Für große  $r$  ergibt (35) den asymptotischen Wert  $c(r) = -v(r)/kT$  und ist somit stark mit dem Paarpotential gekoppelt.  $c(r)$  ist in vielen Fällen von viel kürzerer Reichweite als  $h(r)$  und bei der Diskussion vor  $v(r)$  eine sehr oft benutzte Funktion.

Percus Yevick (PY) - Gleichung

Die PY-Gleichung kann in ähnlicher Weise wie die HNC-Gl. durch eine Kluster-Entwicklung gewonnen werden:

$$\ln g(r) + \frac{v(r)}{kT} = \ln \left[ (g(r) - c(r)) \right] \quad (37)$$

Die PY-Gleichung zeigt das gleiche asymptotische Verhalten wie die HNC-Gleichung. Dieser Sachverhalt ist nicht willkürlich: rechnet man den Strukturfaktor in RPA (Random-Phase-Approximation) aus /18/, so erhält man:

$$c(r) = - v(r)/kT \quad (38)$$

Die PY- und HNC-Gleichungen stimmen für große r (kleine q) mit der RPA überein. Man hofft, mit den PY- und HNC-Gleichungen bessere Ergebnisse als mit (34) zu erzielen. Bemerkenswert ist, daß die PY-Entwicklung weniger Diagramme enthält als die HNC-Entwicklung. Sie scheint geeigneter zu sein für stark repulsive Systeme. Bemerkenswert ist, daß die PY-Gleichung für ein System harter Kugeln eine analytische Lösung liefert /40/.

Anmerkung zur PY-HNC-Klusterentwicklung

Für die direkte Korrelation c(r) läßt sich eine Dichteentwicklung /6/ angeben:

$$c(r) = 0-0 + \rho \left[ \text{triangle diagram} \right] + \frac{\rho^2}{2} \left[ 2 \text{ square diagrams} + 4 \text{ square diagrams} + \text{square diagrams} + \text{square diagrams} \right] \text{ etc.} \quad (i)$$

mit

$$10-0_2 = f_{12} = \exp \left[ - \frac{v(r_{12})}{kT} \right] - 1 \quad (ii)$$

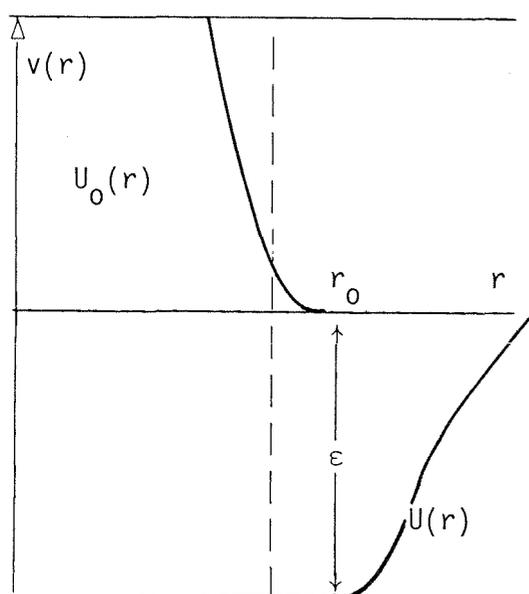
$$10-0_2^3 = \int d\vec{r}_3 f_{12} f_{31} f_{23} \quad (iii)$$

d.h. über ● wird integriert. Läßt man im Koeffizienten von ρ<sup>2</sup> den dritten Term fort, so erhält man die HNC-Gleichung; läßt man die zwei letzten Terme fort, so bekommt man die PY-Gleichung.

Weeks-Chandler-Andersen-Methode (WCA)

Die Methode von Weeks, Chandler und Anderson /34/ (WCA) beruht auf der Trennung der Paarwechselwirkung in einen anziehenden und einen abstoßenden Teil; sie hat hervorragende Ergebnisse für Lennard-Jones-Systeme hervorgebracht. Man geht bei der WCA vom "aktuellen" System aus und zerlegt die Wechselwirkung  $v(r)$  in zwei Anteile:

$$v(r) = U_0(r) + U(r) \quad (39)$$



Ist  $r_0$  die Lage des Minimums in  $v(r)$  und  $\epsilon = |v(r_0)|$ , so ist für  $r < r_0$   
 $U_0(r) = v(r) + \epsilon$ ;  $u(r) = U(r_0)$

und

$$\begin{aligned} U_0(r) &= 0 \\ U(r) &= v(r) \end{aligned} \quad r \geq r_0$$

$U_0(r)$ , das "Referenzsystem" enthält die abstoßende Wechselwirkung;  $U(r)$ , das "Störungspotential", dagegen die Anziehung. Um das Problem zu lösen, ersetzt man zunächst  $U_0$  durch ein unendliches Potential (harte Kugeln mit dem Durchmesser  $d$ ).

Abb. 1

Dieses sogenannte "Trial-System" ist durch folgenden Potentialaufbau charakterisiert:

$$v_T(r) = U_d(r) + U_T(r) \quad , \quad (40)$$

wobei  $U_T(r) = U(r)$  ist. Jedoch ist  $U_T(r)$  für  $r < d$  unbestimmt. Um die Konvergenz der Störungsrechnung zu beschleunigen, fordert man, daß  $U_T(r)$  ein schwach veränderliches Potential ist (deshalb die Trennung in  $U_0(r)$  und  $U(r)$ ). Weiterhin soll die freie Energie  $A$  des Systems gleich der des Trial-Systems sein /34/:

$$A = A_T + \frac{1}{2} \rho^2 \int Y_T(r) \Delta f(r) d\bar{r} + \dots \quad (41)$$

Man fordert für die Bestimmung von  $d$  (harte Kugel-Durchmesser), daß das Integral in (41) verschwindet, so daß  $A \cong A_T$  ist. Hier sind

$$Y_T = \exp\left(\frac{U_T}{kT}\right) g_T(r) \quad (42)$$

und

$$\Delta f(r) = f(r) - f_T(r, d) = \left[ \exp\left(\frac{v(r)}{kT}\right) - 1 \right] - \left[ \exp\left(\frac{U_T(r)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (43)$$

Der Strukturfaktor  $S(q)$  ist dann gegeben durch:

$$S(q) = S_T(q) + \rho \int d\bar{r} Y_T(r, d) \Delta f(r) e^{-i\bar{q}\bar{r}} + O(\xi^2) \quad , \quad (44)$$

wobei  $\xi$  eine Länge ist, über die  $\Delta f$  nicht verschwindet. Die Aufgabe besteht nun darin,  $S_T(q)$  zu bestimmen. In RPA läßt sich schreiben

$$S(q)_T = \frac{S_d(q)}{1 + p(q) S_d(q)} \quad , \quad (45)$$

wobei  $S_d(q)$  der Strukturfaktor für ein System harter Kugeln ist und  $p(q) = \beta \rho U_T(q)$ .  $U_T(q)$  ist die Fourier-Transformierte von  $U_T(r)$ . Gl. (45) läßt sich auch angeben durch:

$$c_T(r) = c_d(r) - \beta U_T(r) \quad , \quad \beta = 1/kT \quad (46)$$

und die Paarkorrelationsfunktion

$$g_T(r) = g_d(r) - \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\bar{k} S_d^2(q) \beta \omega(q) e^{-i\bar{q}\bar{r}} \quad (47)$$

mit

$$\omega(q) = \frac{U_T(q)}{1 + p(q) S_d(q)} \quad (48)$$

Eigentlich wäre mit den aufgeführten Gleichungen das Problem gelöst. Nun stellt sich aber heraus, daß die RPA für  $r < d$  nicht unbedingt  $g_T(r) = 0$  liefert. Dies ist aber notwendig für ein unendliches Potential. Um  $g_T(r) = 0$  für  $r < d$  zu erzwingen, führt man die optimierte RPA (ORPA) ein, d.h. man fordert:

$$\delta a_{\text{RPA}} / \delta U(r) = 0, \quad r < d, \quad (49)$$

da  $g(r)$  durch ein Funktional der freien Energie gegeben ist:  
 $g(r) = -2/\rho^2 [\delta A / \delta v(r)]$ .  $a_{\text{RPA}}$  ist definiert durch /34/:

$$a_{\text{RPA}} = \frac{1}{2} (2\pi)^{-3} \int dp \{p(q) Sd(q) - \ln(1 + p(q) Sd(q))\}. \quad (50)$$

Die Frage ist, was in (50) variiert werden kann, um (49) zu genügen. Dazu muß daran erinnert werden, daß  $U_T(r)$  für  $r < d$  nicht definiert ist. Man entwickelt deshalb  $U_T(r)$  in ein Polynom für  $r < d$  und variiert die Parameter so, daß die Fourier-Transformierte  $p(q)$  Gl. (49) befriedigt.

In der WCA versucht man also, das Problem in drei Schritten zu lösen:

1. man löst analytisch ein System harter Kugeln (z.B. durch die PY-Gleichung),
2. mit der ORPA berechnet man die Störung zum harte Kugel-System. Die Störung ist durch den langreichweitigen Anteil des Potentials gegeben.
3. man berücksichtigt, daß der abstoßende Teil des Potentials weich ist.

Die Forderung an (41), daß das Integral verschwindet, bedeutet nichts anderes, als daß die Kompressibilitäten des "aktuellen" und des "Trial"-Systems gleich sind. Das Weichwerden des Potentials hat im Rahmen der WCA keinen Einfluß auf  $S(0)$ .

Modifizierte Singwi-Tosi-Land-Sjölander-Methode (STLS)

Diese Theorie wurde zunächst aufgestellt, um ein entartetes Elektronengas zu beschreiben. Im Bereich der metallischen Dichten liefern RPA und andere Theorien, die die Dielektrizitätsfunktion beschreiben, unbefriedigende Ergebnisse. Die Paarkorrelationsfunktion für die Elektronen wird negativ für kleine Abstände. Um dieses Verhalten zu korrigieren, muß man die Elektron-Elektron Wechselwirkung besser beschreiben und zwar durch Einführung lokaler Felder. Das herausgegriffene Teilchen muß die Teilchen in seiner Umgebung spüren. Um diese kurzreichweitigen Effekte zu berücksichtigen, wird in der STLS-Theorie  $g(r)$  als Funktional der Dielektrizitätsfunktion behandelt /35/. Im folgenden sollen die wesentlichen Züge der STLS-Theorie skizziert werden.

Die dynamische Dichte-Antwortfunktion ist gegeben durch:

$$\chi(q, \omega) = \frac{\chi_0(q, \omega)}{1 - \psi(q) \chi_0(q, \omega)} \quad , \quad (51)$$

wobei  $\chi_0$  die Antwortfunktion für ein nichtwechselwirkendes System ist. Wenn  $v(r)$  das Paarpotential beschreibt, so ist  $\psi$  definiert als:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial r} = g(r) \partial v(r) / \partial r \quad (52)$$

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem führt zu der Beziehung:

$$S(q) = \frac{1}{1 + \rho \beta \psi(q)} \quad (53)$$

Um zu den obigen Gleichungen zu kommen, geht man von der Liouville Gleichung für die Ein-Teilchen-Distribution aus und ersetzt die Zwei-Teilchen-Distribution durch den Ansatz  $f_2(\bar{x}, \bar{p}, \bar{x}', \bar{p}', t) = f(\bar{x}', \bar{p}', t) \cdot g(|x - x'|)$  (setzt man hier  $g(r) = g(|\bar{x} - \bar{x}'|) = 1$ , so erhält man die Landau-Vlasov-Gleichung). Weiterhin nimmt man an, daß in Anwesenheit einer schwachen externen Kraft  $g(r)$  nicht von der Gleichgewichtsfunktion abweicht und zeitunabhängig ist. Diese sind die wesentlichen Annahmen der STLS.

Ersetzt man in Gl. (53) das effektive Feld  $\psi(q)$  durch das Paarpotential  $v(r)$ , so erhält man die RPA-Lösung. Im Prinzip kann man mit  $v(r)$  und den beiden Gleichungen (52), (53)  $S(q)$  durch Iteration bestimmen. Obwohl man

für ein Elektronengas damit gute Ergebnisse erzielt, liefern beide Gleichungen keine Konvergenz für eine klassische Flüssigkeit. Das liegt an der starken abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Teilchen in solchen Systemen. Um zu erzielen, daß  $g(r)$  für kleine Abstände genügend schnell gegen Null geht, ist eine Ergänzung zu (52), (53) durch Pynn und Ailawadi /36/ vorgeschlagen worden: Gleichung (52) soll gelten für Abstände  $r > r_0$ , wobei  $r_0$  die Rolle eines harten Kugel-Radius spielt. Für  $r < r_0$  definiert man:

$$\psi(r) = a + b \left(1 - \frac{r}{r_0}\right) + \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 \sum_{n=0} c_n P_n \left(\frac{2r}{r_0} - 1\right), \quad (54)$$

wobei  $P_n$  die Legendre Polynome sind. Die Koeffizienten  $a$ ,  $b$ ,  $c_n$  sind zu bestimmen. Die Parameter  $a$  und  $b$  werden durch die Anschlußbedingung für  $\psi(r_0)$  und  $\psi'(r_0)$  festgelegt. Die  $c_n$  dagegen werden aus dem Extremum eines Funktionals  $J$  bestimmt:

$$\delta J(\psi) / \delta c_n = 0 \quad (55)$$

und

$$J(\psi) = \int d^3r (1 - g(r)) \psi(r) - \frac{1}{\beta \rho^2 (2\pi)^3} \int d^3q \left[ \beta \rho \psi(q) - \ln (1 + \beta \rho \psi(q)) \right] \quad (56)$$

Dieses Funktional ist mit der freien Energie des Systems gekoppelt:

$J(\psi) = - (2A/\beta\rho^2) - \int g(r) \psi(r) d^3r$ .  $J(\psi)$  ist bis auf den zweiten Term ähnlich dem RPA Ausdruck der freien Energie eines idealen Gases. Der zweite Term muß deshalb hinzugefügt werden, um Gl. (53) zu erfüllen. Dies kann man direkt aus der Funktionalableitung für  $J(\psi)$  sehen:

$$\delta J(\psi) / \delta \psi = \left[ \int d^3r (1 - g(r)) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} - \frac{1}{\rho(2\pi)^3} \left[ 1 - \frac{1}{1 + \rho\beta\psi(q)} \right] \right] \quad (57)$$

In dieser Form ist die STLS erfolgreich durch Pynn auf ein Lennard-Jones und durch Ailawadi et al. auf flüssiges Natrium und Rubidium angewandt worden /36/. Diese Methode wird in dieser Arbeit zur Beschreibung der Dichteabhängigkeit von  $S(q)$  auf der Grundlage eines Pseudopotentials angewandt.

## II Experimente

### II-1 Das Strukturspektrometer

Die Neutronenstreuexperimente zur Bestimmung des Strukturfaktors wurden am Hochflußreaktor in Grenoble durchgeführt. Voruntersuchungen erfolgten am FR2 in Karlsruhe. Abb. 2 zeigt das Schema der verwendeten Meßanordnung.

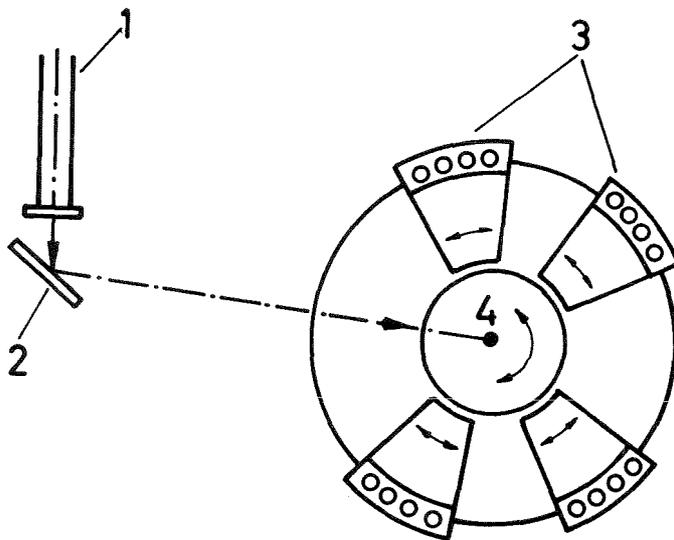


Abb. 2

Schema des D7 im ILL

- 1 Neutronenleiter
- 2 Monochromatorkristall
- 3 Detektorbank
- 4 Probe

Das Spektrum der thermischen Neutronen im Reaktor wird in einer mit flüssigem schweren Wasserstoff gefüllten Moderatorkammer der kalten Quelle - bei einer Temperatur von 25 K - zu kleineren Energien verschoben. Die Neutronen werden dann durch einen 55 Meter langen Neutronenleiter an den Meßplatz geführt. Ein Beryllium-Filter verhindert, daß Neutronen mit einer Energie  $>5.2$  meV auf dem Monochromatorkristall aus pyrolitischem Graphit auftreffen. Durch Reflexion an den (002) Ebenen wird durch die Braggbedingung  $n\lambda = 2d\sin\theta$  die Wellenlänge der Neutronen, die auf die Probe fallen, festgelegt. Durch das Beryllium-Filter vermeidet man Reflexionen höherer Ordnung. Die Wellenlänge der Neutronen in diesem Experiment betrug  $4.9 \text{ \AA}$ , dies entspricht einer Einfallsenergie von 3.4 meV. Bei der gewählten Wellenlänge erhält man einen monochromatischen Neutronenfluß von  $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ n/sec cm}^2$  in 20 cm Abstand vom Graphitkristall.

Im Abstand von 100 cm von der Probe (siehe Abb. 2) sind 32 Detektoren angebracht, in denen die gestreuten Neutronen nachgewiesen werden. Verwendet wurden  $\text{He}^3$ -Zählrohre (Typ L.M.T. 33 NH 11/5, Druck 2 atm). Die Detektoren überstrichen in zwei verschiedenen Stellungen einen Winkelbereich zwischen  $9.5^\circ$  und  $149.5^\circ$ . Dies entspricht bei der gewählten Einfallenergie Impulsübertragen zwischen  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  und  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Zur Normierung der Meßdaten bei jedem Zyklus wurde jeweils solange gemessen, bis  $10^7$  Impulse am Monitor gezählt waren. Zur Verbesserung des statistischen Fehlers faßten wir mehrere Meßzyklen zusammen. Die Zählraten der Detektoren wurden durch Standardmethoden der elektronischen Datenverarbeitung auf eine Zentraleinheit gespeichert.

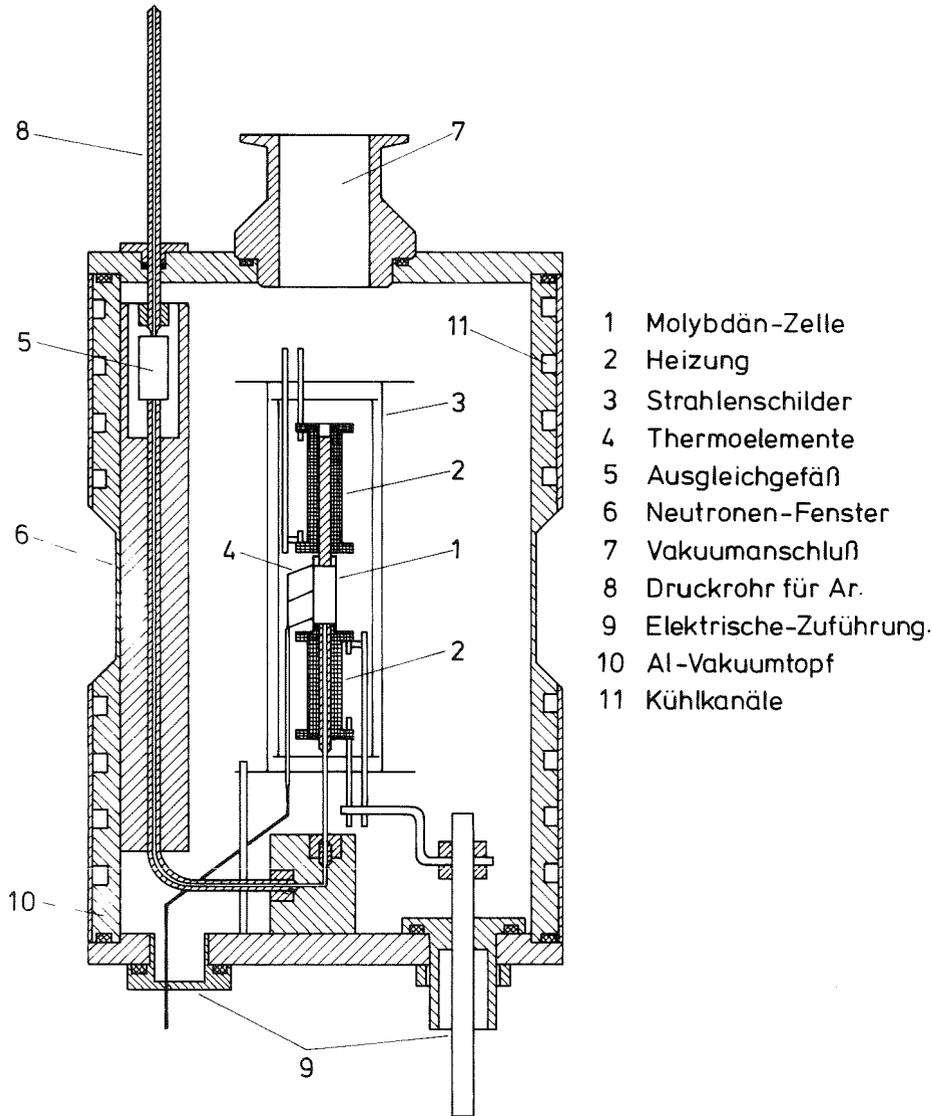
## II-2 Streuprobe

Für die Untersuchung der temperaturabhängigen Streuung an Rubidium war eine besondere Probenanordnung/51/ notwendig. Diese ergab sich durch die Forderung, gleichzeitig mehrere Bedingungen zu erfüllen. Die Messung bei hohen Temperaturen erfordert die Anwendung großer Drücke; z.B. benötigt man bei 1400 K einen Druck von ca. 30 atm, um das flüssige Rubidium am Verdampfen zu hindern. Weiterhin ist flüssiges Rubidium bei den gewünschten hohen Temperaturen wie andere Alkalimetalle, äußerst korrosiv. Neben den Anforderungen der Neutronenstreuung (geringere Absorption, kleinerer Untergrund) an dem Probenbehälter, waren also außerdem mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit zu beachten. Dieses Problem wurde durch die Wahl von Molybdän als Küvettenmaterial gelöst.

Der Probenbehälter und der apparative Aufbau sind in Abb. 3 dargestellt. Die Molybdänküvette (1) besteht aus einem Zylinder mit einem Innendurchmesser von 9.5 mm und einem Außendurchmesser von 11 mm. Die Höhe der Küvette beträgt 25 mm. Am unteren Ende ist die Küvette durch eine Kapillare mit dem Ausgleichsgefäß (5) für das expandierende Rubidium verbunden. Zwei meanderförmige Heizwicklungen (2), die an den beiden Enden der Küvette angebracht sind, sorgen für die notwendige Temperatur. Die Wärmestrahlung bei hohen Temperaturen wird durch ein Strahlenschild (3) aus Molybdänfolie reflektiert. Die Temperatur entlang der Probe wird mit drei 13 % Pt Rh-Pt Thermoelementen

Abb. 3

Probenbehälter



gemessen. Der Temperaturgradient ist kleiner als 10 Grad bei 1400 K. Dieser Teil der Apparatur wurde an der Universität Marburg (Fachbereich Physikalische Chemie) angefertigt.

Als Behälter für die Hochtemperaturanlage der Apparatur dient ein Vakuumtopf aus Aluminium (10), der aus einem Stück gedreht wurde. Die Aluminiumwände sind in Höhe des Neutronenstrahls sehr dünn und bilden ein ringförmiges Neutronenfenster (6). In die Wände des Topfes sind Kühlkanäle (11) eingefräst durch die Öl gepumpt werden kann, um die Temperatur der Apparatur zu regulieren.

Für das Füllen der Küvette wurde Rubidium mit einem Reinheitsgehalt von 99.9% verwendet. Argongas höchster Reinheit sorgte in dem teilweise mit

flüssigem Rubidium gefüllten Ausgleichsbehälter (5) für den notwendigen Druck. Um ein Verfestigen des flüssigen Rubidiums im Ausgleichgefäß und in der untenliegenden Kapillare zu vermeiden, werden beide in einen Kupferblock eingebettet, der in gutem Wärmekontakt mit den Aluminiumwänden steht. Das durchgepumpte Öl in den Kanälen gewährleistet, daß das Rubidium auf einer Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes bleibt.

Während der Messungen betrug das Vakuum im Topf  $\sim 10^{-4}$  Torr. Dadurch vermeidet man weitgehend Wärmekonvektion und die Streuung der Neutronen an Luft.

Die Einstellung und Konstanthaltung der gewünschten Temperatur erfolgte durch einen Temperaturregler, der mit den Ausgangsspannungen der Thermoelemente gespeist wurde. Er bestand im wesentlichen aus einem handelsüblichen PID-Regler, der die Primärwicklung eines Leistungstransformators steuerte. Ein typischer Wert für den Strom, der durch eine Heizwicklung floß, war (bei 1400 K) 28 A bei 6 V Spannung.

### II-3 Messungen

Es wurden insgesamt 17 Messungen des Strukturfaktors von flüssigem Rubidium im Temperaturbereich zwischen 450 K bis 1400 K durchgeführt. Bei manchen Temperaturen wurden zusätzliche Messungen unter verschiedenen Drücken gemacht. Eine Übersicht der Messungen ist in Tabelle I wiedergegeben. Da wir einen großen Dichtebereich überstreichen wollten, wurden die Messungen in der Nähe der Verdampfungslinie (siehe Abb. 4) durchgeführt.

Zusätzlich zu den Probenmessungen an flüssigem Rubidium wurde eine Eichmessung an dem inkohärent streuenden Vanadium sowie Leermessungen an Luft und an der Probenhalterung durchgeführt. Wegen der starken Abhängigkeit der Molybdänstreuung von der Temperatur war es notwendig, diesen Untergrund für verschiedene Temperaturen zu bestimmen ( $T = 300$  K, 420 K, 600 K, 1000 K und 1200 K). Für die anderen Temperaturen konnte der Untergrund durch Interpolation und Extrapolation festgelegt werden.

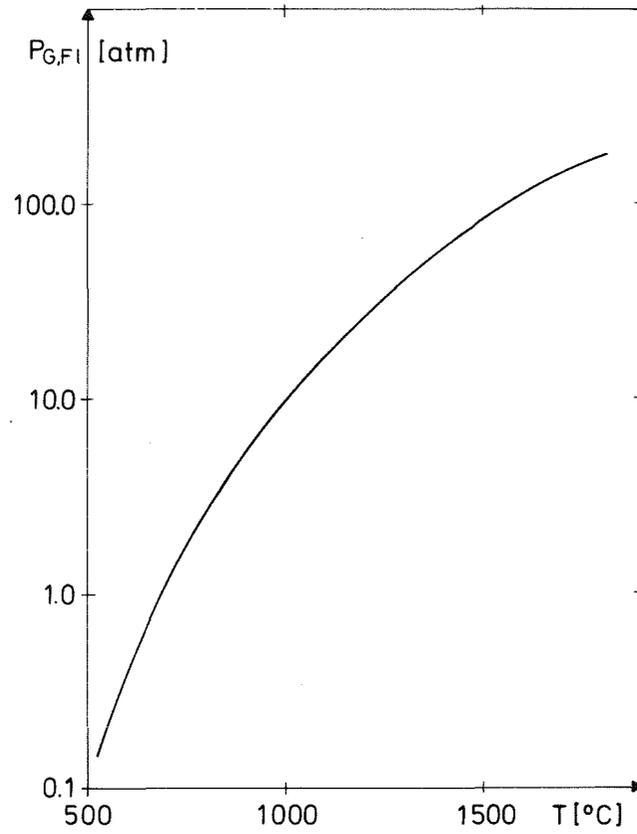


Abb. 4 Verdampfungskurve von Rubidium als Funktion der Temperatur.

TABELLE I

N	$\rho$ [gr/cm <sup>3</sup> ]	$\rho$ [Åt/Å <sup>3</sup> ]	T[°K]	P[bar]
1	1.418	0.0099956	450	6.6
2	1.358	0.00957267	600	6.6
3	1.366	0.009629	600	100
4	1.370	0.009657	600	175
5	1.269	0.0089953	800	10
6	1.281	0.00903	800	100
7	1.290	0.0090933	800	175
8	1.224	0.008628	900	10
9	1.183	0.008339	1000	10
10	1.196	0.0084307	1000	100
11	1.209	0.0085222	1000	191
12	1.140	0.008036	1100	30
13	1.088	0.0076694	1200	14.2
14	1.098	0.00778925	1200	100
15	1.088	0.0076694	1200	15
16	1.042	0.007331	1300	31.7
17	0.982	0.0069222	1400	31.7

Die Spalten geben die Nummer der Messung, die Dichte in gr/cm<sup>3</sup> und in Atomen/Å<sup>3</sup>, Temperatur und Druck an.

## II-4 Auswertung und Rohdaten

Die auf Magnetband gespeicherten Rohdaten für die Rubidium-Messungen (siehe Abb.5) mußten verschiedenen Korrekturen unterzogen werden, um den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Flüssigkeit zu erhalten. Diese Korrekturen sind die folgenden /3/ /4/ :

- Untergrund: Die Streuung durch die Molybdän-Küvette (Leermessung  $I_{Mo}(\theta)$ ) muß abgezogen werden.
- Absorption: Nicht jedes Neutron, das im Rubidium gestreut wird, erreicht die Detektoren. Viele werden im Rubidium und in der Küvette absorbiert. Die Absorption hängt von der Probengeometrie ab.
- Spektrometer-Empfindlichkeit: Obwohl die 32 Detektoren vom selben Typ sind, variiert die Ansprechwahrscheinlichkeit von Detektor zu Detektor etwas. Die Zählraten der einzelnen Detektoren müssen auf gleiche Empfindlichkeit normiert werden. Hierzu dient die Vanadiummessung. Da Vanadium inkohärent streut, ist  $d\sigma/d\Omega = b_{inc}^2$ . Diese Messung dient auch der absoluten Bestimmung von  $d\sigma/d\Omega$  für Rubidium.
- Anzahl der Streuer: Die Anzahl der Rubidiumatome in der Küvette ändert sich mit der Temperatur. Sie muß entsprechend der Dichte korrigiert werden.
- Vielfachstreuung: Nicht alle Neutronen, die in den Detektoren nachgewiesen werden, sind einfach gestreute Neutronen. Es kann vielmehr ein Neutron in der Probe verschiedene Streuprozesse durchlaufen, bevor es die Probe verläßt. Da der Strukturfaktor nur die einfache Streuung enthält, müssen die anderen Prozesse korrigiert werden.

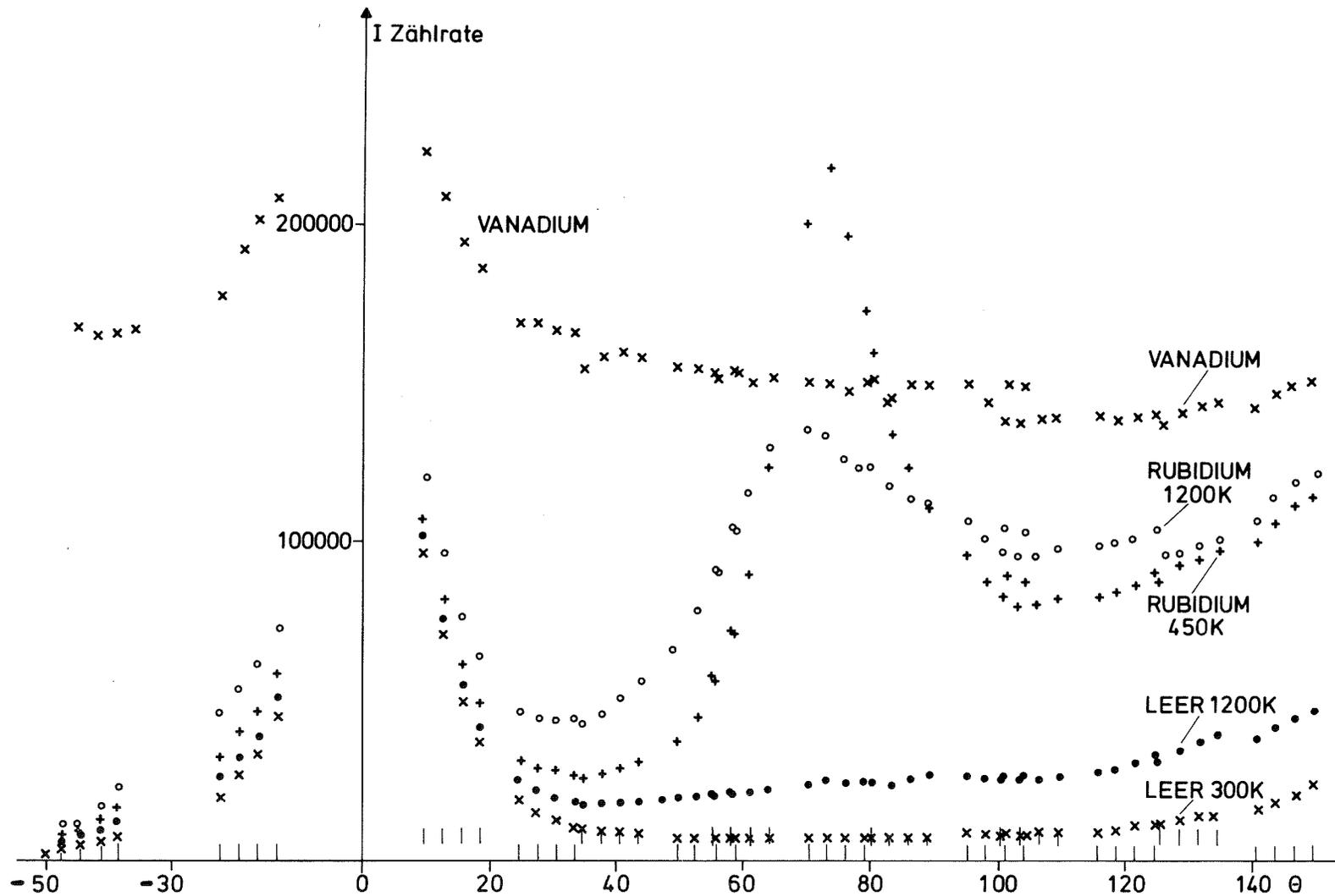


Abb. 5 Beispiele für die gemessene Zählrate an flüssigem Rubidium mit Leermessung (Apparatur ohne Rubidium) und Eichmessung an Vanadium. Die Intensität ist aufgetragen über den Streuwinkel  $2\theta$ . Die Striche geben die Detektorpositionen an.

Placzek-Korrektur: Die Beziehung (7) im Kapitel I beschreibt den Fall der elastischen Streuung. Die Zuordnung von  $\theta$  und  $Q$  ist in diesem Fall eindeutig. Die unelastischen Prozesse in der Probensubstanz und die Tatsache, daß bei vorgegebenem Streuwinkel  $\theta$  (und nicht bei vorgegebenem Impulsübertrag  $Q$ ) gemessen wird, führt zu Korrekturen, die im folgenden erläutert werden und nach Placzek /41/ benannt sind.

In einem Neutronenexperiment kann bei konstant gehaltenem Streuwinkel  $2\theta$  nur der effektive Wirkungsquerschnitt gemessen werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{eff}} = b^2 \int_{-\infty}^{\omega_{\text{max}}} \epsilon(K) \left(\frac{K}{K_0}\right) S(Q, \omega) d\omega \quad , \quad (58)$$

wobei  $(-\omega)$  die vom System an das Neutron übertragene Energie bedeutet und  $\omega_{\text{max}} = E_0$  die Einschußenergie ist.  $\epsilon(K)$  ist die Empfindlichkeit des Detektors in Abhängigkeit der Energie, wobei Impuls- und Energieübertrag gekoppelt sind durch die Beziehung:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m} = 2 E_0 + \hbar\omega - 2 \sqrt{E_0^2 + \hbar\omega E_0} \cos 2\theta \quad (59)$$

Um den gewünschten Strukturfaktor nach Gl.(15) zu erhalten, muß die Integration bei  $\theta = \text{konst.}$  in Gl.(58) in eine Integration bei  $Q = \text{konst.}$  überführt werden. Durch die Entwicklung des Integranden in einer Taylor-Reihe erhält man folgenden Ausdruck /41/ /4/ :

$$\frac{1}{b^2} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{eff}} = S(Q) + P(Q) \quad (60)$$

mit dem Korrekturterm

$$P(Q) = - C_1 \left(\frac{E_r}{E_0}\right) + C_2 \left(\frac{E_r}{E_0}\right)^2 - C_3 \left(\frac{E_r}{E_0}\right) \left(\frac{E_r}{E_0}\right) + \frac{m}{2M} \left(\frac{E_r}{E_0} + \frac{kT}{E_0}\right)$$

Hier sind  $E_r = \hbar^2 Q^2 / 2M$  die Rückstoßenergie,  $m =$  Masse des Neutrons,  $M =$  Masse des streuenden Atoms und  $C_i$  sind Koeffizienten, die von  $\epsilon(K)$  und deren Ab-

leitungen abhängen. Sie sind in der Arbeit von Yarnell et al. /3/ definiert. In diesem Experiment wurde für die Detektorempfindlichkeit ein Ansatz nach Carvalho /46/ gewählt:

$$\varepsilon(K) = (1 - e^{-\frac{\alpha}{\sqrt{E_k}}}) \quad (61)$$

Die Konstante  $\alpha$  hängt von Fülldruck und Radius der verwendeten Zählrohre ab. Bei den hier benutzten He<sup>3</sup>-Rohren beträgt  $\alpha = 5.6$ .

Berücksichtigt man die angegebenen Korrekturen, so läßt sich der Strukturfaktor für Rubidium angeben durch:

$$S(Q) = \frac{1}{\rho \sigma_{Rb} F(Q)} I_{Rb}(Q) - P(Q) - M(Q) \quad (62)$$

Hier sind  $I_{Rb}$  die gestreute Intensität der Rubidiumprobe (Untergrund abgezogen),  $F(Q)$  die Spektrometer-Empfindlichkeit und Normierungsfaktor (von der Vanadiummessung),  $P(Q)$  ist die Plazekkorrektur und  $M(Q)$  ist der Beitrag der Vielfachstreuung.  $\theta$  und  $Q$  sind durch  $Q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta)$  miteinander gekoppelt.  $I_{Rb}$  gewinnt man aus /42/:

$$I_{Rb}(Q) = \frac{1}{ABS(\theta)_{Rb, Mo}} \left[ I_{Rb + Mo}(\theta) - ABS(\theta)_{Rb} I_{Mo} \right] \quad (63)$$

Hier sind  $I_{Rb + Mo}$  die Intensität aus der Rubidiumprobe in der Molybdänküvette und  $I_{Mo}$  bezeichnet die Leermessung an der Küvette allein. Die Funktion  $ABS(\theta)$  ist der Absorptionsfaktor für die Zylindersymmetrie und wurde zuerst von Blake /43/ eingeführt und später von Paalman und Pings /42/ auf einen Hohlzylinder angewandt. Die Funktion muß numerisch bestimmt werden.

Die Vielfachstreuung  $M(Q)$  wurde als konstant angenommen. Dies ist gerechtfertigt wegen des kleinen makroskopischen Streuquerschnitts der Rubidiumprobe /45/:  $\Sigma_T = \rho \cdot \sigma_T \approx 0.07 \text{ cm}^{-1}$  ( $\rho$  Dichte,  $\sigma_T$  totaler Wirkungsquerschnitt).

Sowohl Sears /45/ wie auch Averbach und Blech /44/ haben den Beitrag der zweifachen Streuung in Abhängigkeit von  $\Sigma r$  und  $r/h$  tabelliert ( $r$  Radius der Probe,  $h$  deren Höhe). Nach Vineyard /48/ läßt sich dann der Gesamtbeitrag der Vielfachstreuung berechnen. In unserem Falle betrug die Vielfachstreuung 2 - 3 %; wiederum hiervon betrug der Anteil der drei- und mehrfach gestreuten Neutronen 3 %.

Den größten Beitrag leisten die Placzek-Korrekturen, wobei der Term  $\frac{m}{2M} \frac{kT}{E_0}$  die Korrektur für  $Q = 0$  bestimmt. In unserem Fall nahm dieser Term je nach Dichte die Werte 0.055 bis 0.15 an.

Verwendet wurden in den Korrekturen weiter folgende Daten aus BNL /47/ und der Karlsruher Nuklidkarte (1974):

Vanadium:  $\sigma_{\text{abs}} = 5.04 \text{ b}$   $\sigma_{\text{inc}} = 5.10 \text{ b}$   $A = 50.9414$

Molybdän:  $\sigma_{\text{abs}} = 2.656 \text{ b}$   $\sigma_{\text{s}} = 5.82 \text{ b}$   $A = 95.94$

Rubidium:  $\sigma_{\text{abs}} = 0.37 \text{ b}$   $\sigma_{\text{s}} = 6.2 \pm 0.3 \text{ b}$   $A = 85.4678$ ,

wobei  $\sigma_{\text{abs}}$  Absorptionsquerschnitt,  $\sigma_{\text{s}}$  Streuquerschnitt in barn und  $A$  das Atomgewicht sind.

### III Ergebnisse und Diskussion

Im III-1 werden die Strukturaktoren von Rubidium für die verschiedenen thermodynamischen Zustände (Tabelle I) in der Nähe der Verdampfungslinie gezeigt. Entlang dieser Linie ist die Dichteabnahme am größten, und man erwartet somit die größten Strukturänderungen. In diesem ersten Abschnitt wollen wir die Daten zunächst qualitativ diskutieren. Um die Veränderungen in der Struktur und deren Auswirkung auf die Eigenschaften der Flüssigkeit zu verstehen, ist es unentbehrlich, Modellrechnungen zu machen (III-4). Sie werden auch Einblick in die Wechselwirkung der Teilchen untereinander geben. Vorher ist es aber interessant, die Ergebnisse der Neutronenstreuung mit davon unabhängig existierenden Werten für die Kompressibilität (III-3) und für die Leitfähigkeit zu vergleichen.

#### III-1 Die Strukturaktoren von Rubidium für Temperaturen von 450 K bis 1400 K

Abb. 6.1 - 17 zeigt die Strukturaktoren  $S(Q)$  von flüssigem Rubidium für verschiedene Temperaturen und Drücke. Sie zeigen zunächst den typischen Verlauf für monoatomare Flüssigkeiten, charakterisiert durch kleine Werte im unteren  $Q$ -Bereich, an dem sich das erste Maximum anschließt, was der Lage des ersten Bragg-Reflexes im Festkörper entspricht. Der weitere Verlauf ist eine gedämpfte Oszillation um den Wert 1 für größere Impulsüberträge.  $S(Q) = 1$  ist der Wert, den man für ein ideales Gas im gesamten  $Q$ -Bereich erhält und der von jeder Flüssigkeit asymptotisch erreicht wird:  $S(Q) = 1$  für  $Q \rightarrow \infty$ . Die hier gezeigten Strukturaktoren durchlaufen auch das erste Minimum; sie schneiden aber die Gerade  $S(Q) = 1$  nicht mehr.

Man kann eine allgemeine Tendenz beim Betrachten der Daten erkennen:

1. Mit wachsender Temperatur und abnehmender Dichte verringert sich die Höhe des ersten Maximums  $S_m$ .
2. Die Lage  $Q_m$  des ersten Maximums verschiebt sich zu kleineren  $Q$ -Werten.
3. Weiterhin sieht man, daß die Intensität in der Nähe des ersten Minimums zunimmt. Die Intensitätsdifferenz zwischen Maximum und Minimum verringert sich sehr stark. Die Struktur erscheint weniger ausgeprägt. Vergleicht man korrespondierende Zustände bei Edelgasen und Metallen /48a/, so sieht man, daß der Strukturfaktor bei den Edelgasen weniger gedämpft ist.

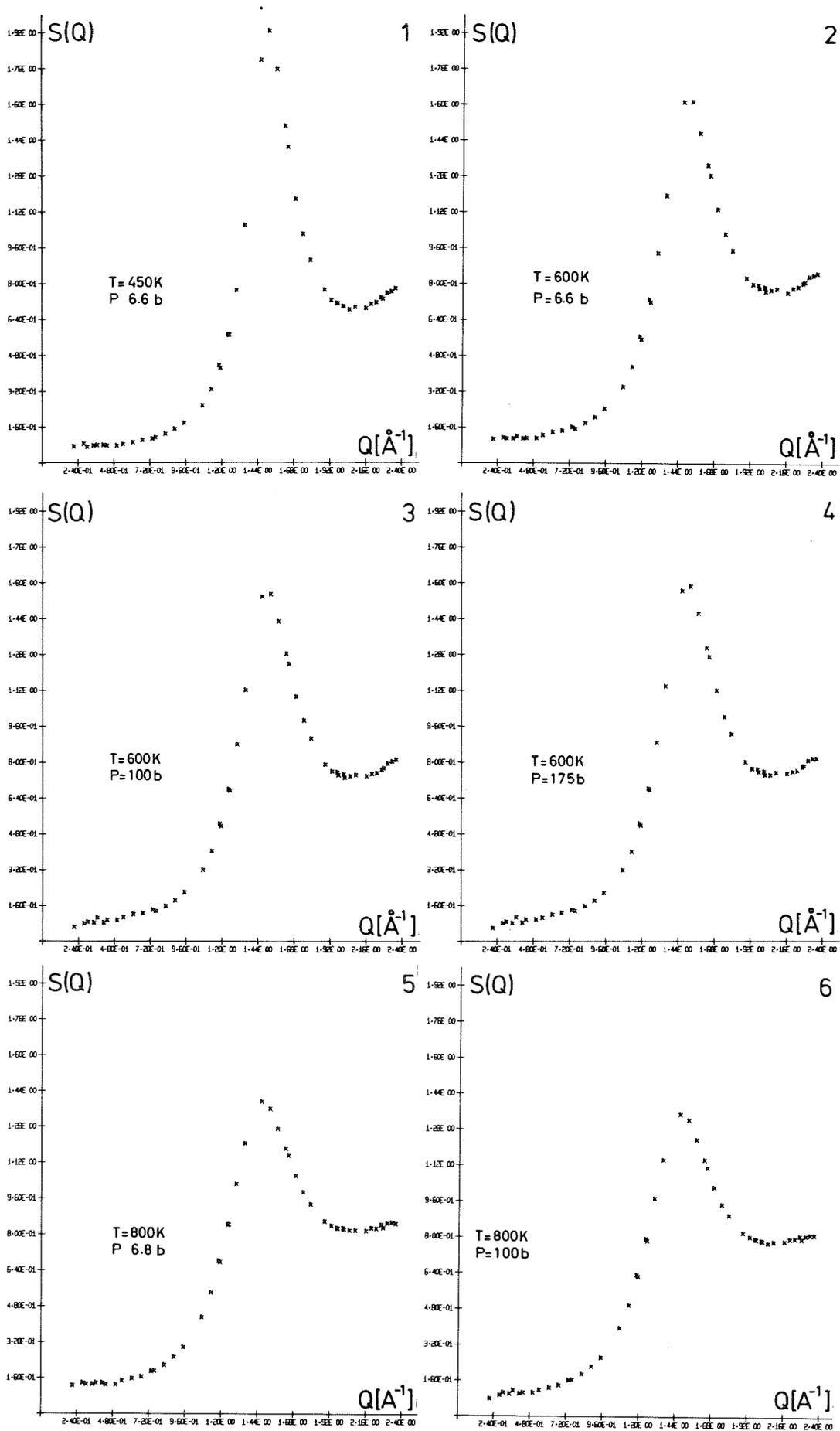
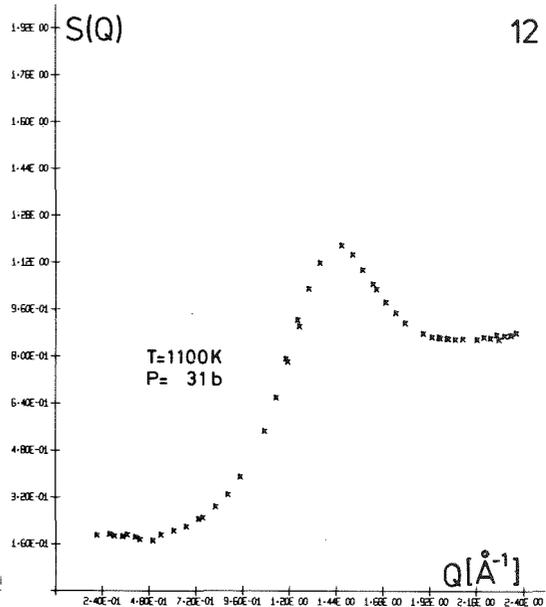
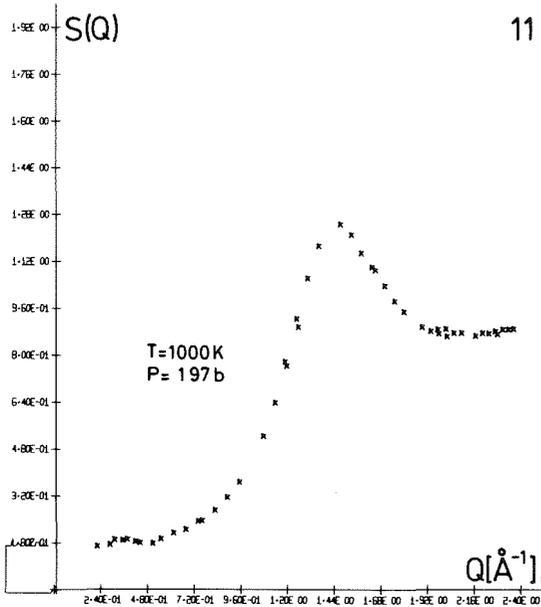
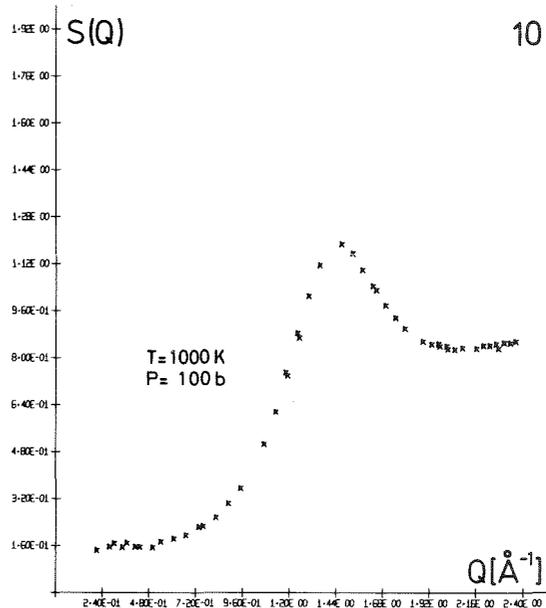
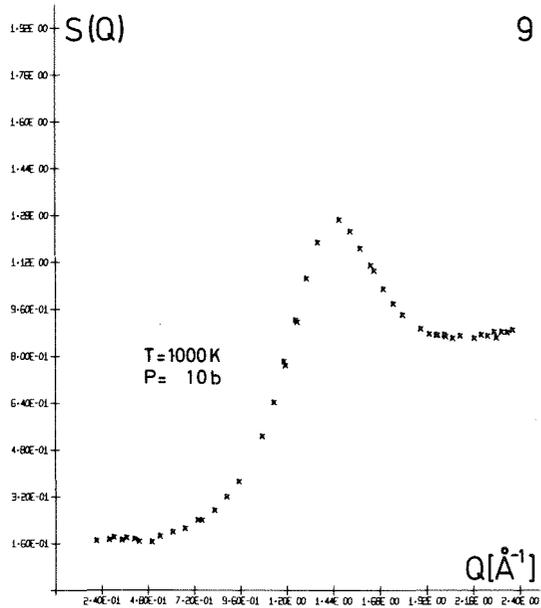
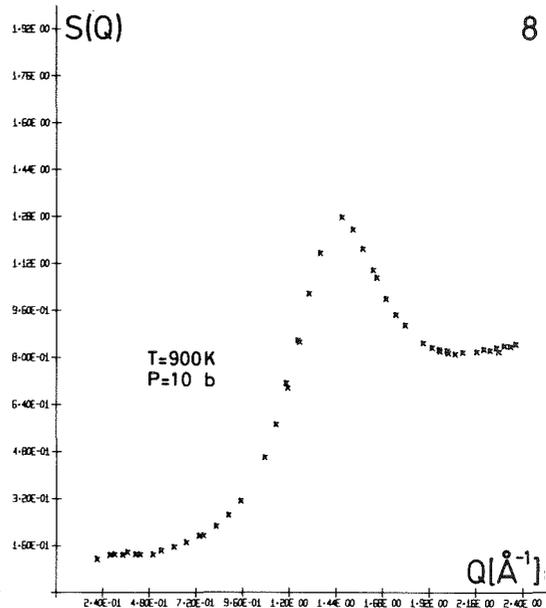
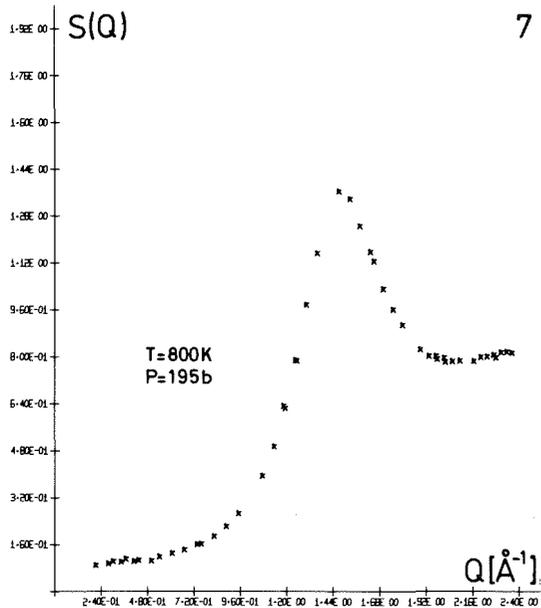
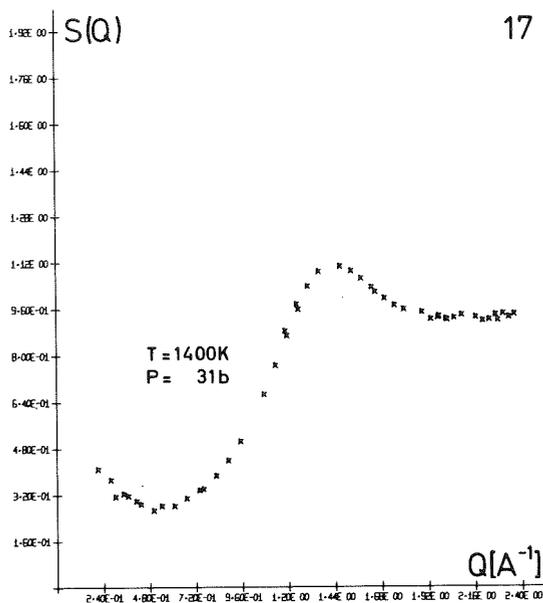
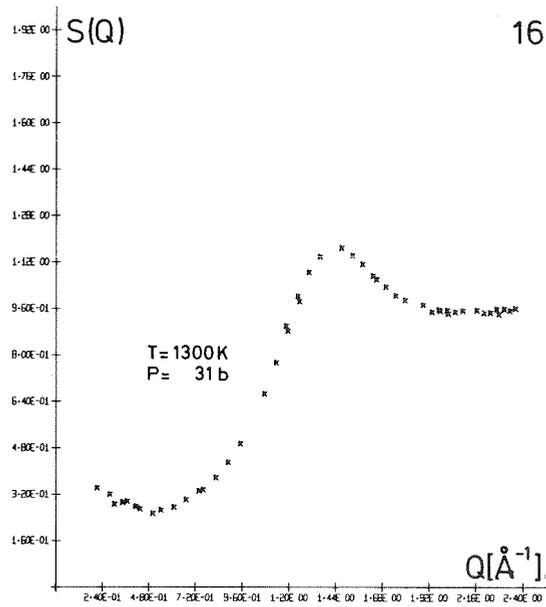
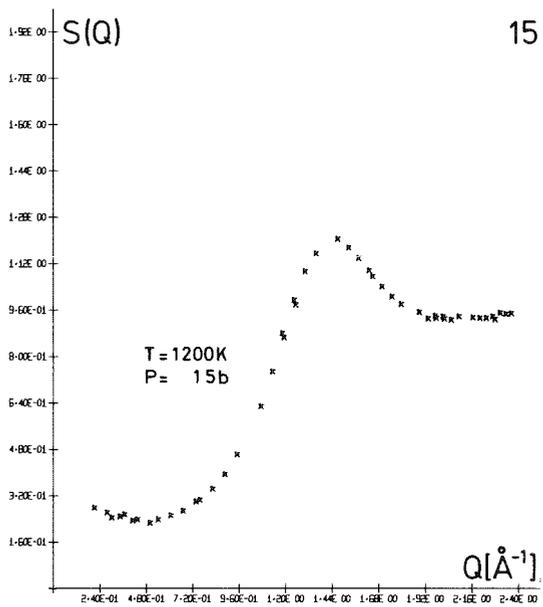
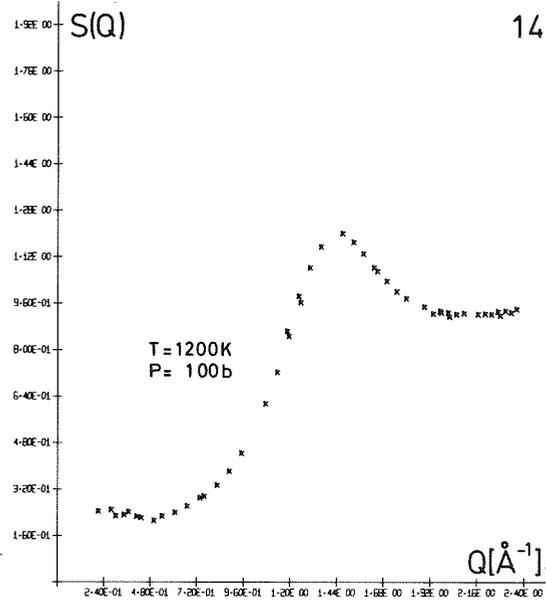
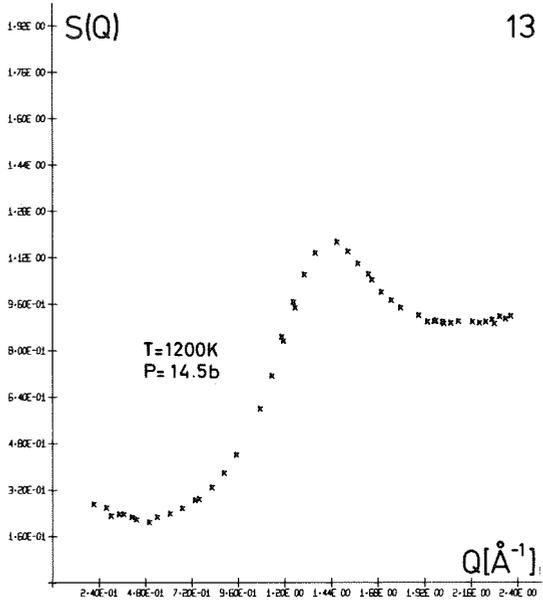


Abb. 6.1 - 17 Die Strukturfaktoren von Rubidium für Temperaturen von von 450 K bis 1400 K.





Das Verhalten von  $S_m$  und  $Q_m$  kann man einfach verstehen, wenn man bedenkt, daß bei kleineren Dichten und damit größerem Volumen pro Teilchen die Schale der nächsten Nachbarn zu größeren Abständen (und damit zu kleineren  $Q$ ) verschoben wird. Mit wachsender Temperatur findet auch eine zunehmende Verbreiterung der Schale statt.

Um das Verhalten des ersten Maximums des Struktur factors zu verdeutlichen, sind in Abb. 7 die Höhe  $S_m$  und die Lage  $Q_m$  über der Dichte aufgetragen. Man sieht, daß die größten Änderungen in der Struktur bei den höheren Dichten stattfinden. Der gemessene Wert  $S_m = 2.7$  von Enderby /49/ am Schmelzpunkt ( $T = 312 \text{ K}$ ,  $\rho = 1.475 \text{ gr/cm}^3$ ) unterstützt diese Tendenz. Bei kleinen Impulsüberträgen ( $Q \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) liegt ein anderes Verhalten vor (siehe auch Abb. 9). Zunächst steigen die Werte von  $S(Q)$  mit zunehmender Temperatur und fallender Dichte. Bis  $1100 \text{ }^\circ\text{K}$  ist der Struktur factor nahezu konstant. Ab  $1200 \text{ }^\circ\text{K}$  (Abb. 6.13) beobachtet man ein Ansteigen des Struktur factors für  $Q \rightarrow 0$ , so daß sich um  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  ein Minimum ausbildet. Eine Deutung dieses Befundes ist nur anhand von Modellrechnungen möglich und wird auf Abschnitt 4 dieses Kapitels verschoben. Es sei aber hier erwähnt, daß ein rasches Anwachsen von  $S(Q)$  für  $Q \rightarrow 0$  erst in der Nähe des kritischen Punktes zu erwarten ist als Folge der "kritischen Opaleszenz".

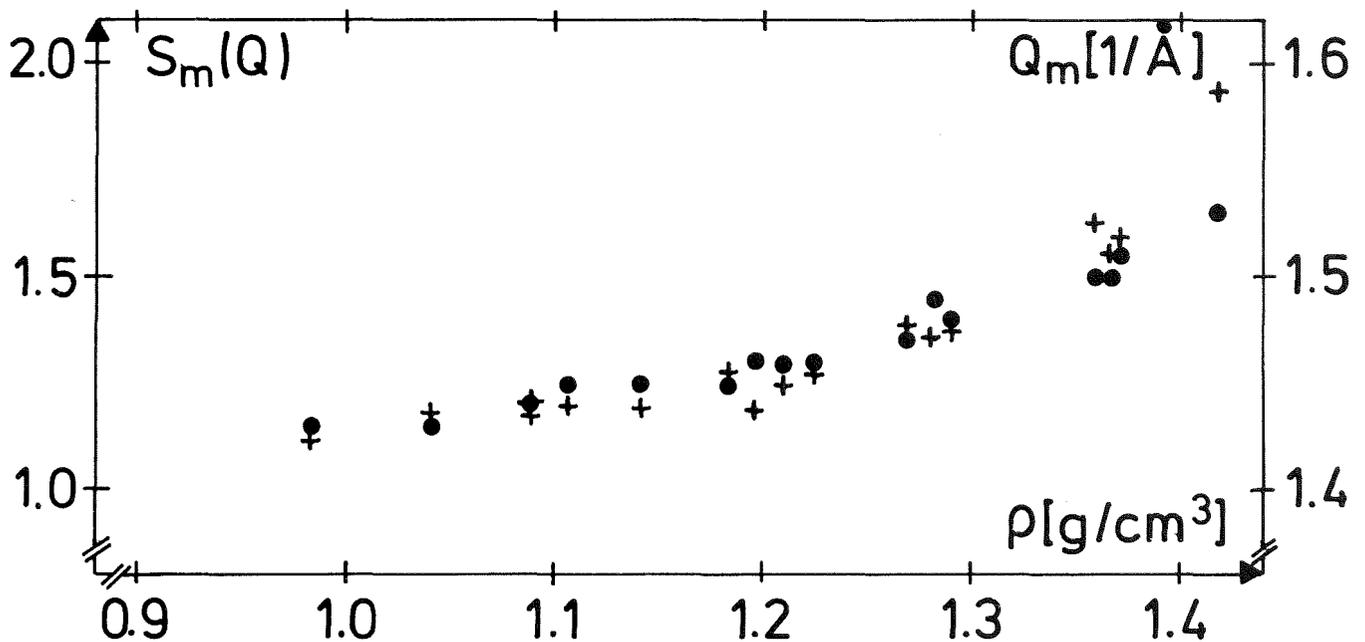


Abb. 7 Dichteabhängigkeit des Maximums im Struktur factor  $S_m(+)$  und seine Lage  $Q_m(\bullet)$ .

III-2 Isobare Ableitungen des Strukturfaktors

Das Temperaturverhalten des Strukturfaktors wird deutlicher, wenn man die isobare partielle Ableitung nach der Temperatur betrachtet. Es wurde deshalb in Abb. 8  $T(\partial S/\partial T)_p$  für verschiedene Temperaturen und Drücke über  $Q$  aufgetragen. Die Multiplikation mit  $T$  ist üblich und nützlich bei der Diskussion höherer Korrelationsfunktionen /50/. In Abbildung 8 sieht man deutlich die Konstanz von  $S(Q)$  im unteren  $Q$ -Bereich für  $T = 700$  K und  $900$  K. Die Kurve für  $T = 1350$  K zeigt dieses Verhalten nicht. Die Verschiebung des Strukturfaktormaximums nach kleinen  $Q$  wird auch deutlich durch die Lage der Maxima und Minima sowie des ersten Nulldurchganges von  $T(\partial S/\partial T)_p$ . Interessant scheint auch zu sein, daß alle Kurven annähernd denselben Wert für das Minimum ( $\sim Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) aufweisen, nämlich  $\sim -0.8$ . Mit diesem Tatbestand kann man versuchen,  $S_m$  zu beschreiben. Zunächst ist:

$$T\left(\frac{\partial S(Q)}{\partial T}\right)_p \approx -0.8 \quad \text{für das Maximum in } S(Q) \quad (64a)$$

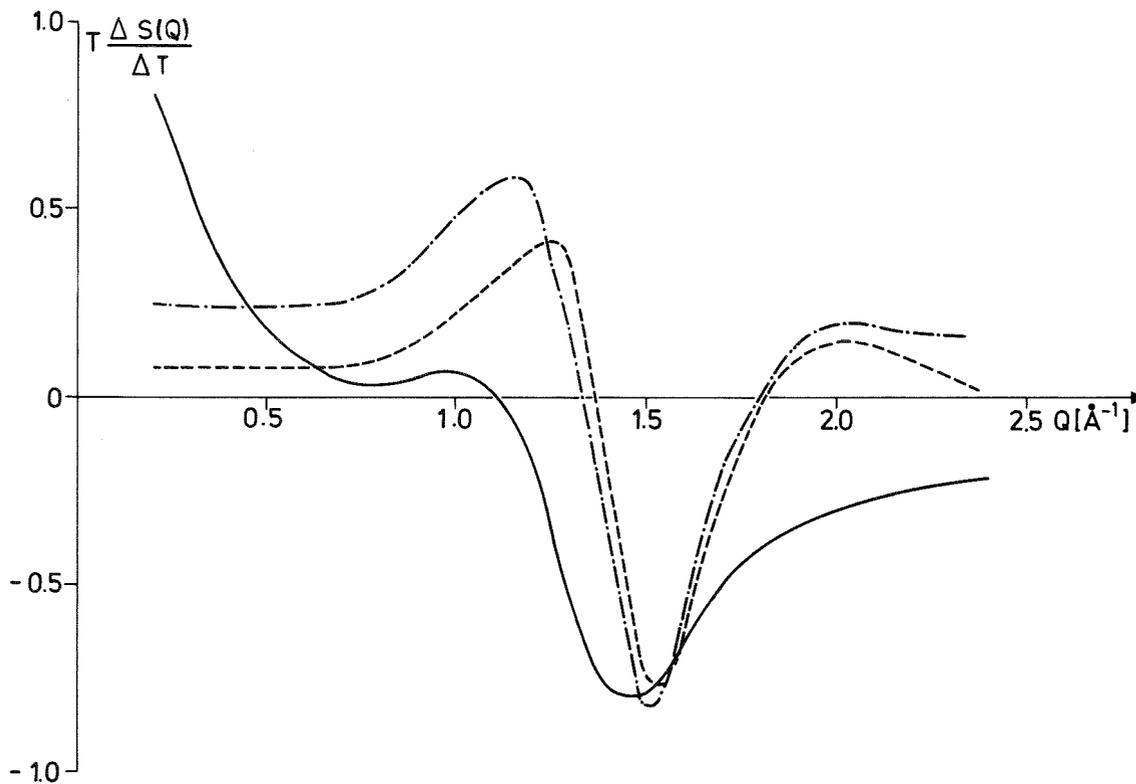


Abb. 8 Isobare Temperaturänderung des Strukturfaktors  
 ---  $T = 700$  K,  $p = 100$  b;  
 -.-  $T = 900$  K,  $p = 100$  b;  
 —  $T = 1350$  K,  $p = 32$  b.

Durch Integration bekommt man dann die folgende Extrapolationsformel:

$$S_m(T) = S_m(450) - 0.8 \ln \frac{T}{450} \quad (64b)$$

In Tabelle II sind einige Werte  $S_m(T)$ , die man mit Gl. (64b) bekommt, mit entsprechenden experimentellen Werten verglichen.

Eine andere Möglichkeit, einen Ansatz für  $S_m(T)$  zu finden, bietet die Beziehung /50/:

$$T \left( \frac{\partial S(Q)}{\partial T} \right)_p = \frac{\bar{E}}{\rho k T} [1^2(Q) - S^2(Q)] - T \alpha S(Q) (S(Q) - 1) \quad (65)$$

mit  $l(r) = \langle E(r) \cdot \rho(0) \rangle / \rho \bar{E}$

$\bar{E}$  ist die mittlere Energiedichte,  $\alpha$  der thermische Ausdehnungskoeffizient und  $l(Q)$  die Energie-Dichte-Korrelationsfunktion. Nimmt man den Ausdruck in der eckigen Klammer versuchsweise als dichte- und temperaturunabhängig an, so kann man ihn aus dem Experiment bestimmen und man erhält nach einfacher Umrechnung von (65) folgenden Ausdruck:

$$S_m(T) = 0.5 + \sqrt{0.25 + (0.8 - \frac{0.715}{1.42 - T} - 4) \left( \frac{3300}{T} - 1 \right)}, \quad (66)$$

wobei  $\rho = \rho_0 - \alpha T$

und  $\alpha = 4.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (entlang der Verdampfungslinie) gesetzt wurde. Die aus Gl. (66) resultierenden Werte für  $S_m(T)$  zeigt Tabelle II. Der Wert für  $T = 450 \text{ K}$  wurde an das experimentelle Ergebnis angepaßt. Man erkennt, daß die Extrapolationsgleichung (66) das Temperaturverhalten des Strukturfaktor-maximums besser beschreibt als Gl. (64b).

TABELLE II

	450 K	600 K	1200 K	1400 K
Exp.	1.95	1.63	1.21	1.12
(64B)	1.95	1.72	1.16	1.042
(66)	1.95	1.70	1.23	1.039

Natürlich kann man umgekehrt Gl. (65) dazu benutzen,  $l(Q)$  zu bestimmen, und zwar im gesamten  $Q$ -Bereich. Das wird aber erst interessant sein, wenn man brauchbare Modelle für diese Korrelationsfunktion hat.

Zuletzt sei noch gesagt, daß die Messungen zum Teil bei konstanter Temperatur, zum Teil bei konstantem Druck durchgeführt worden sind. Die Frage, wie sich der Strukturfaktor mit der Temperatur ändert, wenn man die Dichte konstant läßt, kann somit nicht direkt beantwortet werden. Über die partiellen Ableitungen kommt man aber zu folgender Beziehung:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (67)$$

Die statistischen Fehler bei der Bestimmung von  $(\partial S/\partial P)_T$  aus den Messungen sind zu groß, um zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Dies liegt daran, daß der angewandte Druck (bis 200 atm kann man die Mo-Küvette belasten) zu klein war, um einen eindeutigen Druckeffekt zu sehen. Es ist auch notwendig, die zwei anderen Terme in Gl. (67) sehr genau zu bestimmen. An einem Beispiel sollen die Größenordnungen in Gl. (67) veranschaulicht werden. Wir wählen  $Q = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $T = 600 \text{ K}$ ; die Reihenfolge von Gl. (67) wird eingehalten:

$$T\left(\frac{\partial S(1.5)}{\partial T}\right)_V = - 0.8 + 0.686 = - 0.103 \quad (67a)$$

Die Ableitungen des Volumens und des Druckes sind der Arbeit von Pfeifer et al. entnommen /51/.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei konstantem Volumen die Temperaturabhängigkeit von  $S(Q)$  nicht so drastisch verläuft. Eine Analyse weiterer Daten unterstützt diese Tendenz im gesamten  $Q$ -Bereich.

Wir wollen jetzt die Neutronenstreudaten für  $S(Q)$  bei kleinen  $Q$  mit entsprechenden P-V-T-Daten /51/ vergleichen. Außerdem soll die Auswirkung der Temperaturabhängigkeit von  $S(Q)$  auf die elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit untersucht werden.

### III-3 Kompressibilität und Leitfähigkeit

Die Werte von  $S(Q)$  für kleine  $Q$  bis 1100 K sowie der rasche Anstieg bei höheren Temperaturen lassen einen Vergleich mit den Kompressibilitäten aus dem P-V-T-Diagramm interessant erscheinen. Mit Hilfe der Ornstein-Zernike-Beziehung (Gl. (17)) erhält man  $\kappa_T = S(0)/kT\rho$ . Die aus diesem Ausdruck gewonnenen isothermen Kompressibilitäten sind in Abb. 9 mit den Daten von Pfeifer et al. /51/ verglichen. Man sieht, daß im Rahmen der Fehlerschranken eine gute Übereinstimmung beider Kurven bis zu den höchsten gemessenen Temperaturen vorhanden ist. Dies zeigt, daß die Neutronenstreudaten auch bei kleinen Impulsüberträgen zuverlässig sind. In  $S(0)$  spiegelt sich eine makroskopische Eigenschaft der Flüssigkeit wider, bei höherer Temperatur und kleinerer Dichte mehr komprimierbar zu sein. Im Gegensatz zu diesem einfachen Zusammenhang zwischen dem Strukturfaktor und der Kompressibilität kann man den Druck und die Energie einer Flüssigkeit nur über ein Integral bestimmen, das außer  $S(Q)$  bzw.  $g(r)$  noch die Wechselwirkung zwischen den Teilchen enthält.

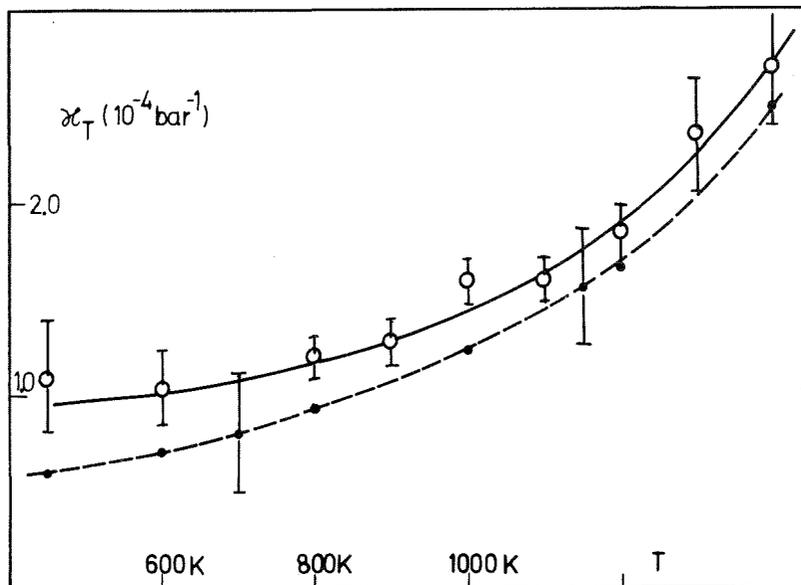


Abb. 9 Isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  als Funktion der Temperatur; o aus  $S(0)$ , ● aus P-V-T Messungen.

Der Verlauf von  $S(Q)$  bei kleinen  $Q$ -Werten bestimmt auch wesentlich das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit. In Abschnitt I-1 haben wir diese ausführlich diskutiert. Gl. (30) stellt eine Verknüpfung von  $S(Q)$  mit dem spezifischen Widerstand im Rahmen der Ziman-Theorie dar. Das Integral in Gl. (30) erstreckt sich von 0 bis  $2K_F$ . Im Falle der einwertigen Metalle liegt  $2K_F$  vor dem ersten Maximum in  $S(Q)$  und beträgt für Rubidium  $1.38 \text{ \AA}^{-1}$  ( $T = 450 \text{ K}$ ). Bei mehrwertigen Metallen liegt dagegen  $2K_F$  rechts vom ersten Maximum; die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes kann bei diesen Metallen daher anders aussehen als bei den einwertigen.

In den Ausdruck für den Widerstand (Gl. (30)) geht neben  $S(Q)$  das abgeschirmte Ion-Elektron-Pseudopotential des Systems ein. Wir wählten hier für das Pseudopotential den Ansatz von Ashcroft (siehe Gl. (24), (25)) und für die Dielektrizitätsfunktion das Modell von Sham und Heine-Abarenkov (Gl. (21)). In Abb. 10 ist der Einfluß der Abschirmung auf das Pseudopotential wiedergegeben. Man erkennt, daß die Größe der Abschirmung wesentlich die Leitfähigkeit beeinflussen muß, da gerade im Bereich 0 bis  $2K_F$  der Einfluß der Abschirmung groß ist.

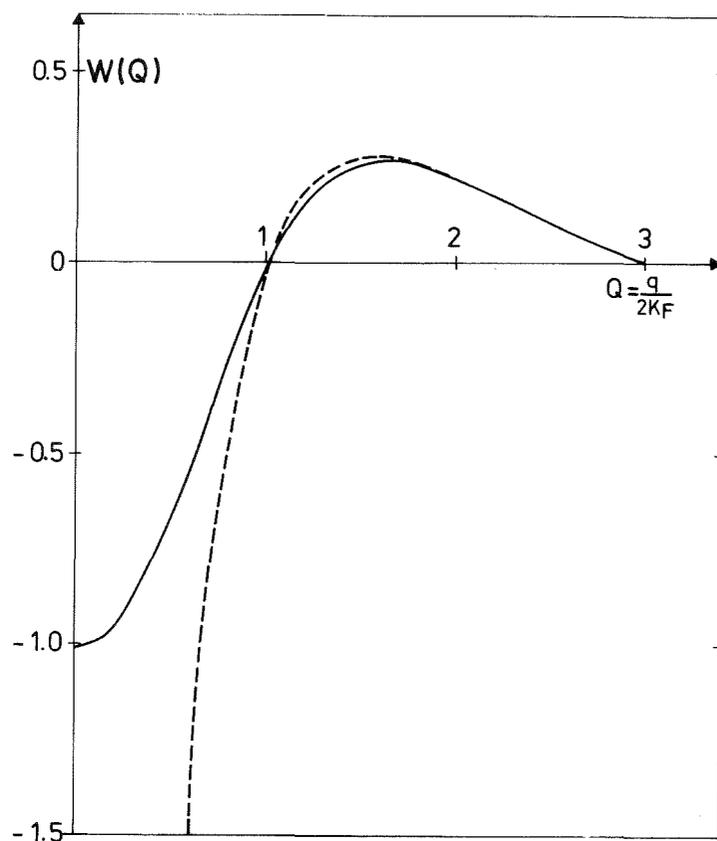


Abb. 10 Ion-Elektron-Pseudopotential für Rubidium in Einheiten von  $\frac{2}{3} E_f$  ( $\rho = 1.418 \text{ gr/cm}^3$ ,  $r_c = 2.2 \text{ a.u.}$ ).

Der Integrand in Gl. (30) ist in Abb. 11 dargestellt. Der größte Beitrag kommt von Werten, die in der Umgebung von  $Q \approx 0.7$  (hier mit  $Q = q/2K_F$ ) liegen, was einem Impulsübertrag von  $1 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Es sind also hauptsächlich die elektronischen Streuprozesse um diesen Wert, die den Widerstand bestimmen. In Abb. 12 ist die Leitfähigkeit  $\sigma$ , die aus der Ziman-Theorie folgt, in Abhängigkeit der Dichte aufgetragen (Tabelle I gibt die Werte für die Dichte als Funktion der Temperatur an). Sie werden verglichen mit Messungen von Pfeifer et al. /51/. Der einzige Parameter in der Bestimmung von  $\sigma$  ist der Ashcroft Abschneideradius  $r_c$ . Der Wert  $r_c = 2.2$  a.u., der in dieser Arbeit gewählt wurde, beschreibt die Leitfähigkeit sehr gut und liegt zwischen den Werten von Ashcroft /54/ ( $r_c = 2.13$  a.u.) und Shyu und Gaspari /22/ ( $r_c = 2.256$  a.u.).  $r_c$  legt somit das Pseudopotential fest.

Überraschend scheint zunächst die gute Beschreibung der Leitfähigkeit durch die Ziman-Theorie in diesem weiten Dichtebereich zu sein. Jedoch wird dieses Verhalten verständlich, wenn man die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  der Elektronen betrachtet.

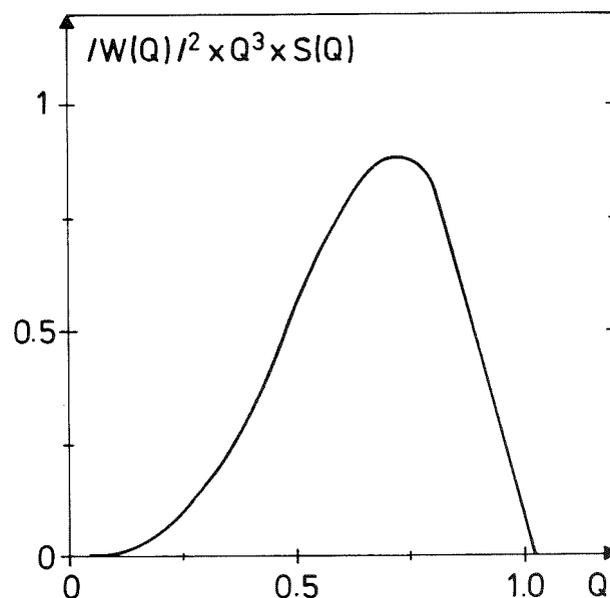


Abb. 11 Integrand von Gl. (30) über  $Q = q/2K_F$

Nach Mott /55/ sollte das Modell der freien Elektronen nur gültig sein, wenn  $\Lambda$  in Gl. (25) deutlich größer ist als die Wellenlänge der Elektronen selbst:  $\lambda = 1/K_F$ . Schätzt man für die höchste Temperatur

$\Lambda$  ab ( $T = 1400 \text{ K}$ ,  $\rho = 0.00692 \text{ At/A}^3$ ,  $K_F = 0.589 \text{ \AA}^{-1}$ ), so erhält man:

$$\Lambda = 17.4 \text{ \AA}$$

$$\lambda = 1.697 \text{ \AA}$$

Einen ähnlichen Wert erhält man auch für Cs /56/ für  $(V/V_C)^{\frac{1}{3}} \approx 0.67$ ;  $V$  ist das Volumen bei  $1400 \text{ K}$  und  $V_C$  das kritische Volumen. Diese Angaben dienen dem Vergleich mit den Werten, die in /56/ dargestellt sind. In Ref. /56/ wird festgestellt, daß  $\Lambda$  und  $\lambda$  in der Nähe des kritischen Punktes gleich werden. Die mittlere freie Weglänge im hier untersuchten Temperaturbereich ist noch genügend groß gegenüber der Wellenlänge der Elektronen, so daß ein Metall-Nichtmetall-Übergang (z.B. Mott'scher Übergang) erst bei größeren Temperaturen zu erwarten ist. Abweichungen von der Ziman-Theorie könnten im systematischen Abweichen der mit  $S(Q)$  berechneten Leitfähigkeit von der gemessenen angedeutet sein. Diese Diskrepanzen werden jedoch kleiner, wenn man die Masse der Elektronen durch das "effektive" Masse ( $m^*$ )-Modell ersetzt. Mit wachsender Temperatur wird  $m^*$  größer /57/ und somit die Leitfähigkeit kleiner als die, die in der vorliegenden Berechnung angegeben ist.

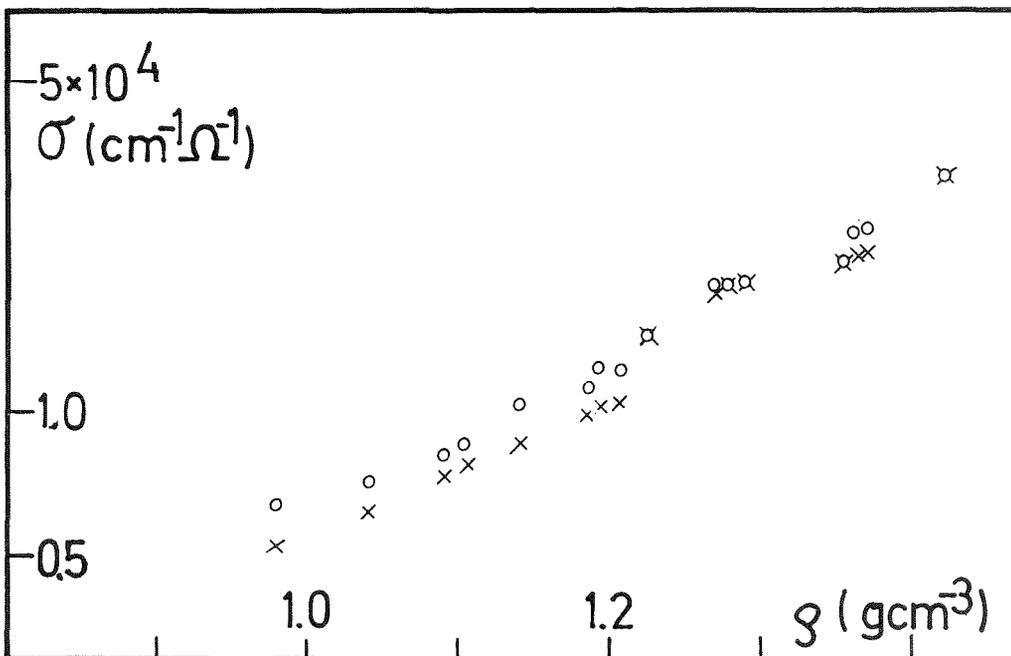


Abb. 12 Leitfähigkeit von Rubidium in Abhängigkeit der Dichte.

o - aus  $S(Q)$ ;

x - nach Pfeifer et al. /51/.

### III-4 Vergleich der Meßergebnisse mit Modellrechnungen

Eine vollständige Beschreibung des Strukturfaktors kann man nur mit den in Kapitel I-3 aufgezählten Methoden erzielen. Bei Vorgabe des Potentials  $v(r)$  läßt sich  $S(Q)$  bestimmen und umgekehrt. Die Vorstellung, daß man mit den Integralgleichungen allein dieses Problem lösen könnte, hat sich nicht durchsetzen können. Die bisherigen Ergebnisse widersprechen sich. So meinten North et al. /58/, daß die PY- und HNC-Gleichung für flüssige Metalle nicht geeignet wären. Sommer und Werber unterstützen jedoch diese Meinung nicht /59/, obwohl bei diesen Autoren die Umkehrung der Methode - die Bestimmung des Potentials aus dem Strukturfaktor - wegen Abschneidefehler nicht unproblematisch scheint. Weiterhin scheinen sich systematische Abweichungen bei der Gewinnung von Potentialen aus den Strukturdaten zu ergeben. So liegen meistens die mit der PY-Methode bestimmten Paarpotentiale tiefer als die mit der HNC-Methode berechneten (siehe z.B. Ref. /60/). Im Falle der BG-Gleichung haben numerische Konvergenzprobleme die Frage nach ihrer prinzipiellen Gültigkeit sekundär erscheinen lassen /39/. Eine linearisierte Methode, die BG-Gleichung zu lösen /61/, wurde heftig kritisiert /62/. Druckexperimente /63/ haben einen neuen Aspekt aufgezeigt und die Wichtigkeit der Dreiteilchenkorrelationsfunktion hervorgehoben. Auf der Suche nach zuverlässigeren Verfahren haben störungstheoretische Methoden (WCA, STLS) an Bedeutung gewonnen. Mit der WCA-Methode /34/ sind erfolgreich Lennard-Jones Paarpotentiale aus Strukturfaktoren berechnet worden (Vergleiche mit Computerexperimenten zeigen dies). Erst kürzlich ist die Umkehrung (Berechnung von  $v(r)$  aus  $S(Q)$ ) der WCA-Methode vorgeschlagen worden /64/; diese beansprucht genauer zu sein als die PY- und HNC-Gleichung (mindestens für Lennard-Jones Systeme). Pynn und Ailawadi et al. /36/ haben die STLS-Methode auf flüssige Metallsysteme erweitert und gute Ergebnisse für Natrium und Rubidium erzielt.

Die hier angedeutete Problematik rechtfertigt die schrittweise Anwendung von verschiedenen Modellen. So wird das Modell harter Kugeln (wichtig bei der Störungsrechnung) erweitert mit einem negativen Kasten-Potential. Als Näherung für ein realistisches Potential werden mit der HNC-Gleichung dann im dritten Teil dieses Abschnittes Paarpotentiale aus  $S(Q)$  bestimmt. Im letzten Teil werden mit einem Pseudopotential die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der modifizierten STLS-Methode und teilweise der WCA-Methode diskutiert.

Harte Kugeln (PY-Näherung)

Ein System harter Kugeln ist gekennzeichnet durch ein starkes repulsives Paarpotential:

$$\begin{aligned} v(r) &= \infty \text{ für } r < d \\ v(r) &= 0 \text{ für } r \geq d \end{aligned} \quad (68)$$

wobei  $d$  der Durchmesser der harten Kugeln ist. Für dieses Potential läßt sich nur im Rahmen der PY-Gleichung eine analytische Lösung für  $S(Q)$  angeben. Man erhält für die direkte Korrelationsfunktion den folgenden Ausdruck /59/:

$$\begin{aligned} c_d(r) &= - \frac{1}{(1-\eta)^4} \left[ (1+2\eta)^2 - 6\eta(1+\frac{\eta}{2})^2 \frac{r}{d} + \frac{\eta}{2} (1+\eta)^2 (\frac{r}{d})^3 \right] \text{ für } r < d \\ c_d(r) &= 0 \text{ für } r \geq d \end{aligned} \quad (69)$$

Mit

$$S(Q) = \frac{1}{1-\tilde{c}(Q)} \quad (70)$$

erhält man dann über eine Fouriertransformation eine analytische Beziehung für den Strukturfaktor /65/.  $\eta$  ist die Packungsdichte der Kugeln; sie gibt das Verhältnis Kugelvolumen zu angebotenen Volumen an:

$$\eta = \frac{\pi}{6} d^3 \rho \quad (71)$$

Für die dichteste Kugelpackung bekommt man:  $\eta = \pi\sqrt{2}/6 = 0.7405$ ; in Computerexperimenten findet man für Flüssigkeiten den kleineren Wert 0.6366. Somit enthält das Modell harter Kugeln bei vorgegebener Dichte nur den Parameter  $\eta$ . Will man die experimentellen Daten von  $S(Q)$  mit diesem Modell beschreiben, so variiert man den Durchmesser  $d$  bis man eine optimale Anpassung erhält (Least-Square-Fit). Eine thermodynamisch konsistentere Methode ist die Festlegung von  $\eta$  durch die Kompressibilität bzw. durch  $S(0)$ . Diese Anpassung an nur einen Meßwert ist jedoch nicht so genau. Abb. 13.1 - 17 zeigen die Ergebnisse der Strukturfaktoren für das Modell harter Kugeln, wie sie nach dem ersten Verfahren gewonnen wurden. Man sieht, daß eine Beschreibung der Strukturfaktoren damit nur bedingt möglich ist. Höhe und Lage des ersten

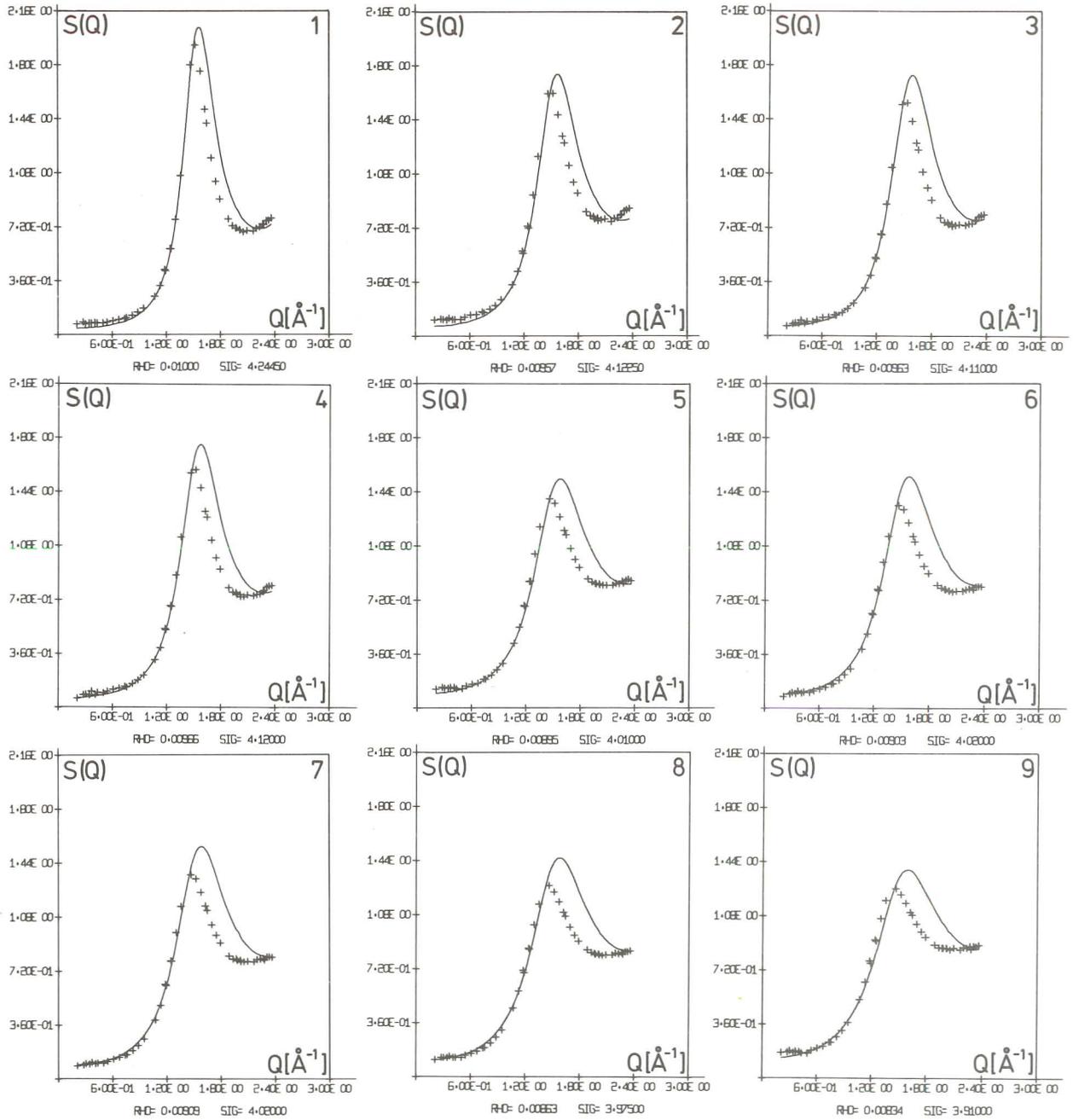
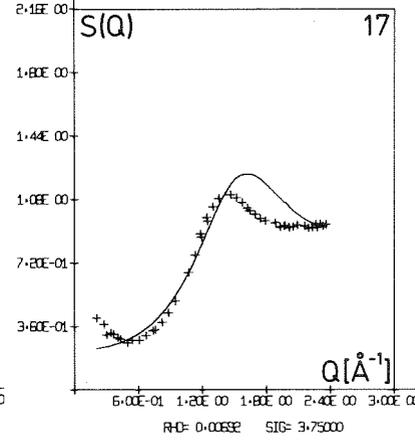
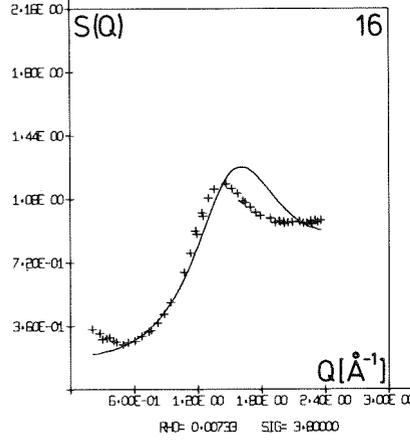
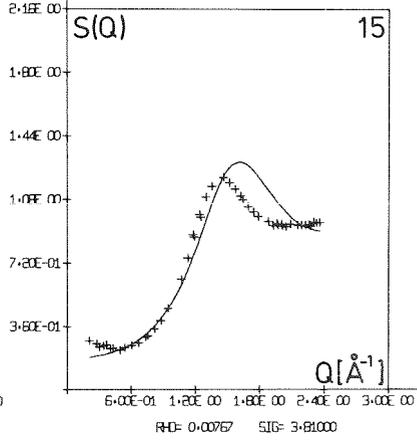
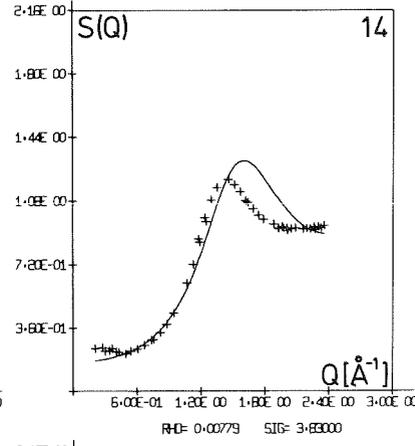
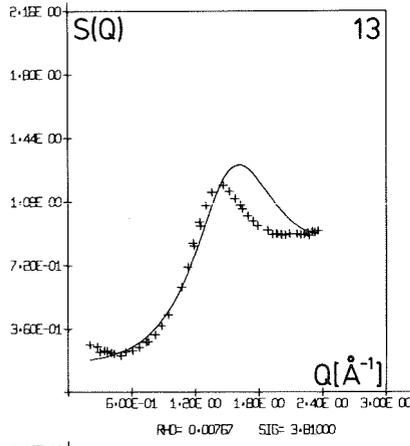
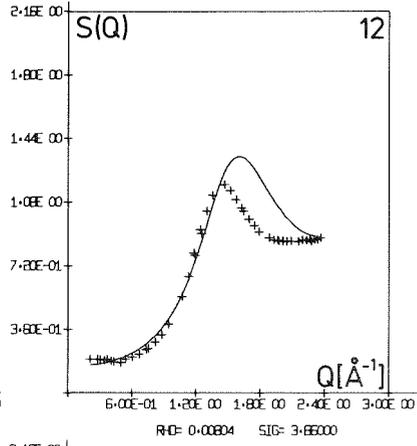
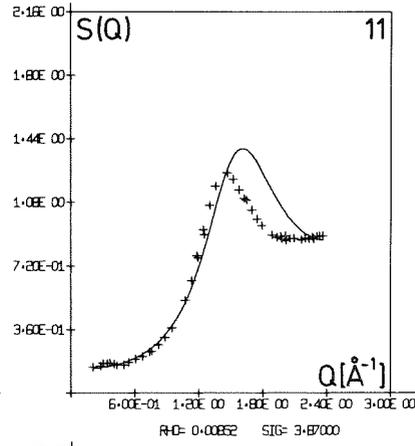
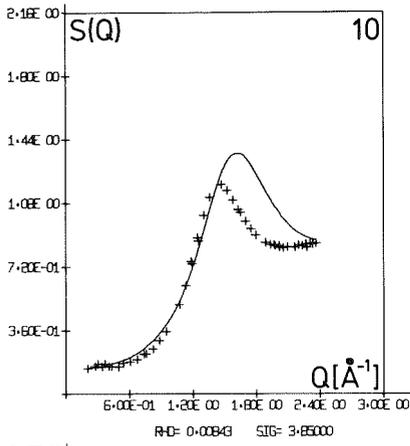


Abb. 13.1 - 17 Strukturfaktoren für das Modell harter Kugeln. Dichte und Durchmesser ( $\text{sig} \equiv d$ ) sind im Text angegeben  
+++ Experiment



Maximums lassen sich nicht gleichzeitig anpassen. Eine bessere Wiedergabe der Lage des Maximums des Strukturformfaktors läßt sich nur erreichen, wenn man auf einen Least-Square-Fit verzichtet und die Höhe von  $S(Q)$  an dieser Stelle unzulässig groß werden läßt. Mit wachsender Temperatur nimmt die Güte dieser Beschreibung ab. Daß einige Autoren /54/ dieses Modell zur Beschreibung des Strukturformfaktors empfohlen haben ist nur verständlich, weil sie sich bei ihren Untersuchungen auf Zustände in der Nähe des Schmelzpunktes beschränkt haben. Wichtig erscheint auch die Feststellung, daß ein Ansteigen von  $S(Q)$  bei kleinen  $Q$  (siehe Abb. 13.17) nicht wiedergegeben wird.

In Abb. 14 sind die harte Kugel-Durchmesser  $d$  über der Dichte aufgetragen. Jedem Punkt in Abb. 14 kann wieder mit Hilfe von Tabelle I eine Temperatur zugeordnet werden. Bei konstanter Dichte aber wachsender Temperatur verweilen die Atome immer mehr an höheren Stellen des repulsiven Potentials (hier ist das tatsächliche Potential gemeint): die Folge ist eine Verkleinerung von  $d$ . Entsprechendes gilt bei konstant gehaltener Temperatur aber wachsender Dichte. Die Tendenzen in Abb. 14 sind dann so zu erklären, daß der Temperatureffekt überwiegt. Spezielle Modelle bei konstanter Temperatur sind in /66/ und /67/ diskutiert.

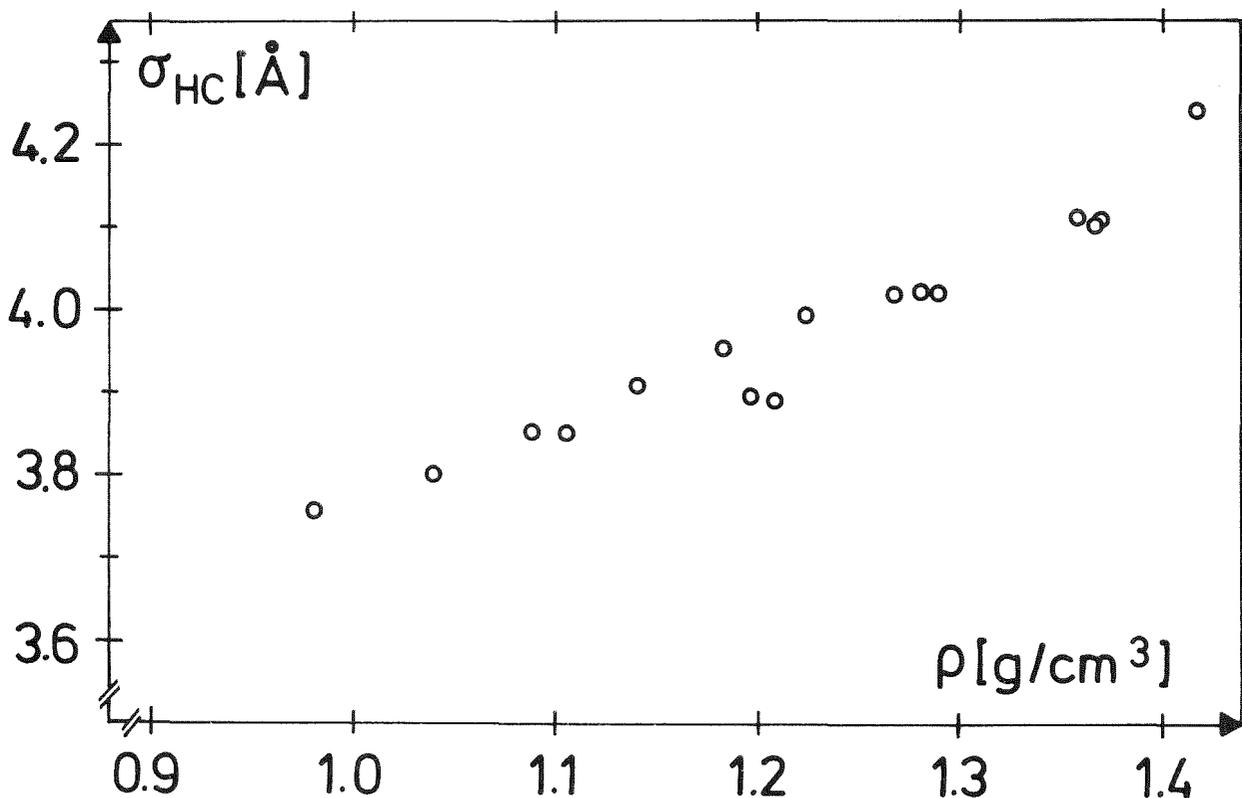


Abb. 14 Die harte Kugel-Durchmesser ( $\sigma_{HC} \equiv d$ ) für Rubidium in Abhängigkeit der Dichte.

Wir wollen hier zunächst einen anderen Weg gehen, um die Änderungen in  $d$  verstehen zu können und um einen Einblick in das Potentialverhalten zu bekommen. Nach dem Virialsatz der Mechanik sind die Mittelwerte der potentiellen und der kinetischen Energie miteinander verknüpft. Es ist:

$$2 \bar{E}_{\text{kin}} = n \bar{U} \quad , \quad (72)$$

wobei  $n$  die Homogenität des Potentials ist. Da  $d$  hauptsächlich durch den repulsiven Anteil der Wechselwirkung bestimmt wird, wählen wir für das Potential  $v(r) = \alpha/r^n$ . Bei der Mittelung ersetzen wir  $r$  durch  $d$ , so daß man den folgenden Ausdruck erhält:

$$d = \sqrt[n]{\frac{\alpha}{3kT}} = \sqrt[n]{\frac{\alpha}{T}} \cdot a \quad , \quad (73)$$

wobei  $a$  eine Konstante ist ( $a = \alpha/3k$ ) und die Stärke der Abstoßung wiedergibt. In Tabelle III sind die Werte von  $d$  nach Gl. (73) mit denen in der Abb. 14 dargestellten verglichen. Die beste Anpassung bekommt man für  $n = 5.887$  und  $a = 5.176 \cdot 10^4 \text{ KÅ}^n$ . Der Wert  $n \sim 6$  ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den Monte-Carlo-Rechnungen von Hansen und Schiff /68/ folgenden Wert für einen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes. Aus den experimentellen Daten läßt sich somit ein über alle Dichten und Temperaturen gemitteltes repulsives Potential angeben:

$$v(r) = \frac{2.14}{r^{5.887}} \cdot 10^{-11} \text{ [erg]} \quad (73a)$$

Eine empirische Beschreibung kann man direkt aus der Definition der Packungsdichte gewinnen (siehe Gl. (71)):

$$d(T, \rho) = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi \rho} \eta(T)} \quad (74)$$

Setzen wir nun voraus, daß das Temperaturverhalten von  $\eta(T)$  durch

$$\eta(T) = \left(\frac{T_0}{T}\right)^p \eta_0$$

gegeben ist, dann bekommt man für  $d(T, \rho)$ :

$$d(T, \rho) = \frac{\sqrt[3]{6}}{\pi \rho(T)} \sqrt[3]{\frac{T_0}{T}}^p \eta_0$$

wobei  $T_0$  die Schmelztemperatur (312 K) ist. Eine Anpassung an die experimentell bestimmten Werte liefert:  $\eta_0 = 0.52$  und  $p = 0.643$ . Die Werte von  $d$  aus Gl. (74) sind ebenfalls in Tabelle III aufgelistet. Wie man aus dieser Tabelle erkennt, erhält man mit Gl. (74) brauchbare Ergebnisse für  $d$ .

Zum Schluß sei noch gesagt, daß sich im Rahmen der PY-Gleichung eine Zustandsgleichung für das harte Kugel-Modell angeben läßt /1/, /6/. Je nach dem, ob man die Zustandsgleichung aus dem Druck oder der Kompressibilität herleitet, bekommt man:

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (\text{Druck}) \quad (75a)$$

$$\frac{P}{\rho kT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (\text{Kompressibilität}) \quad (75b)$$

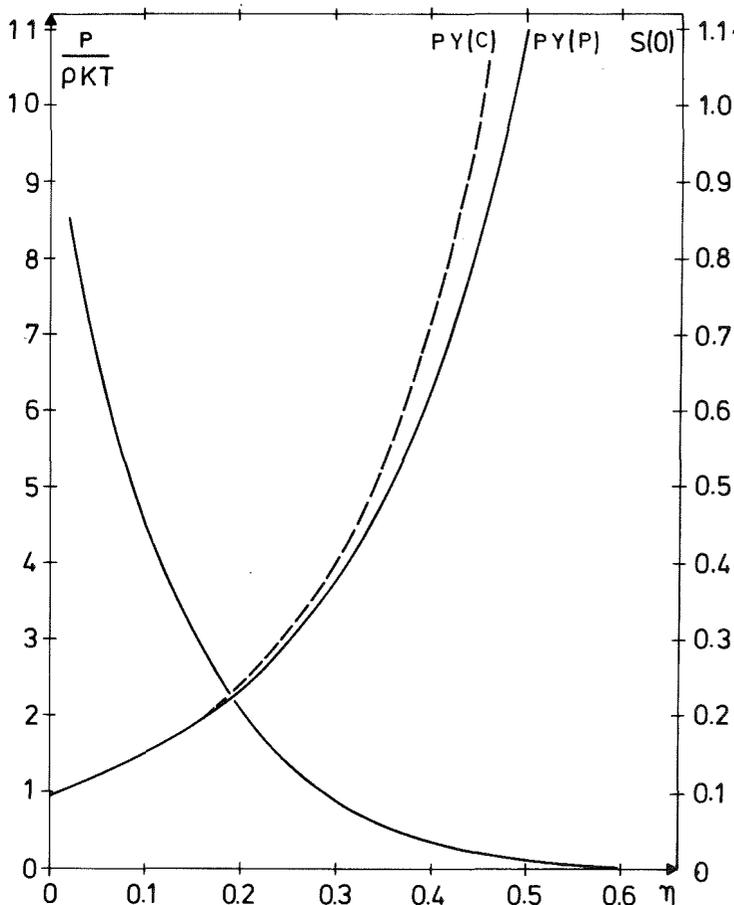


Abb. 15 PY-Zustandsgleichung für harte Kugeln und  $S(0)$  in Abhängigkeit der Packungsdichte.  
 — Druck Gl. (75a)  
 ---- Kompressibilität Gl. (75b)  
 —  $S(0)$

Daß man für die Zustandsgleichung zwei verschiedene Ausdrücke bekommt, zeigt die thermodynamische Inkonsistenz des Modells harter Kugeln auf. In Abb. 15 sind diese beiden Gleichungen sowie  $S(0)$  über die Packungsdichte aufgetragen. Die Drücke, die man aus Gl. (75) bekommt, sind viel zu groß (für  $T = 450$  K bekommt man einen Druck von 4200 b). Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß in einer Flüssigkeit die anziehenden Kräfte eine sehr große Rolle spielen und den Druck in der Nähe des Schmelzpunktes beinahe zu Null machen. Im Rahmen dieses Modells erhält man auch nicht die charakteristischen van der Waals-Loops bei den Isothermen. Außerdem ist die Beschreibung von kritischen Phänomenen nicht möglich. Auch von der thermodynamischen Seite ist also dieses Modell nur beschränkt anwendbar.

### Kasten-Potential

Die Ausführungen des letzten Abschnittes zeigen, daß eine Verbesserung des Modells harter Kugeln wünschenswert wäre, nicht nur um die Struktur-faktoren zu beschreiben, sondern auch zur besseren Beschreibung von thermodynamischen Größen wie Druck und Energie. Es liegt nahe, den repulsiven Anteil des harten Kugel-Potentials durch einen anziehenden Potentialanteil zu ergänzen. Als Ansatz wählen wir:

$$\begin{aligned} v(r) &= +\infty & r < d \\ v(r) &= -\epsilon & d \leq r \leq \lambda d \\ v(r) &= 0 & r > \lambda d \end{aligned} \quad (76a)$$

Im Rahmen des "mean-spherical-model" (MSM) /69/ (auf das hier nicht weiter eingegangen wird) läßt sich die direkte Korrelationsfunktion für den obigen speziellen Fall angeben /70/, /71/:

$$\begin{aligned} c(r) &= c_d(r) & \text{für } r < d & \quad \text{und} \\ c(r) &= -v(r)/kT & \text{für } r \geq d \end{aligned} \quad (77)$$

TABELLE III

N	$\rho$ [gr/cm <sup>3</sup> ]	$\eta$	d	Gl. (73)	Gl. (74)	$\epsilon/kT$	$\lambda$
1	1.418	0.4	4.2445	4.283	4.47	0.33	1.784
2	1.358	0.351	4.1225	4.086	4.26	0.308	1.821
3	1.366	0.349	4.11	4.077		0.2755	1.828
4	1.370	0.353	4.12	4.074		0.284	1.824
5	1.269	0.3	4.01	3.929	4.06	0.2482	1.853
6	1.281	0.307	4.02	3.917		0.214	1.859
7	1.291	0.31	4.02	3.908		0.225	1.858
8	1.229	0.283	3.975	3.878	3.97	0.1958	1.876
9	1.183	0.26	3.91	3.834	3.90	0.225	1.882
10	1.196	0.252	3.85	3.82		0.1752	1.898
11	1.209	0.26	3.87	3.807		0.2412	1.894
12	1.140	0.242	3.86	3.803	3.84	0.166	1.9
13	1.088	0.222	3.81	3.792	3.78	0.1905	1.911
14	1.105	0.223	2.83	3.772		0.2265	1.914
15	1.088	0.22	3.81	3.792		0.238	1.914
16	1.042	0.21	3.80	3.784	3.73	0.2117	1.93
17	0.982	0.19	3.75±0.5	3.796	3.68	0.15	1.94

Harte Kugeln und Kastenpotential-Parameter für die Rubidium Struktur-  
faktoren.

Auch hier erhält man einen analytischen Ausdruck für  $S(Q)$  /71/. Somit haben wir gegenüber dem reinen Modell harter Kugeln zwei weitere Parameter eingeführt: die Potentialtiefe  $\epsilon$  und die Reichweite  $\lambda$ . Mit diesem Modell werden die gemessenen Strukturformfaktoren in Abb. 16.1 - 17 verglichen. Die Durchmesser  $d$  wurden aus den vorherigen Strukturformfaktor-rechnungen übernommen (siehe Abb. 14).  $\lambda$  und  $\epsilon$  mußten hier durch eine Anpassung (Least-Square-Fit) ermittelt werden und sind in Tabelle III aufgelistet. Mit diesem Modell erhält man eine bessere Beschreibung der Strukturformfaktoren; die Fehlerquadrate sind im Mittel um 10 % kleiner als im Modell harter Kugeln. Besonders interessant erscheinen die Abb. 16.13 - 17. Hier sieht man, daß das anziehende Potential ein Ansteigen in  $S(Q)$  für kleine  $Q$  bewirkt. Aus Tabelle III kann außerdem abgelesen werden, daß sich die Potentialtiefe mit zunehmender Temperatur vergrößert und zwar von  $\epsilon = 2.05 \times 10^{-14}$  erg. ( $T = 450$  K) auf  $\epsilon = 2.9 \times 10^{-14}$  erg ( $T = 1400$  K); eine Änderung also um 50 %. Diese absoluten Werte sind verglichen mit realistischen Potentialen (siehe nächster Abschnitt) etwas klein, jedoch der relative Unterschied etwas zu stark übertrieben. Das mag daran liegen, daß beim Kasten-Potential das Minimum über den gesamten Bereich konstant bleibt, während beim realistischen Potential strenggenommen nur an einer Stelle das Minimum erreicht wird.

Mit einem Kasten-Potential läßt sich eine realistischere Zustandsgleichung angeben /72/:

$$\frac{P}{\rho kT} = 1 + \frac{2\pi\rho d^3}{3} \left[ g(d) - \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}\right) g(\lambda d)\lambda^3 \right] \quad (78)$$

Der erste Term in der Klammer gibt den Beitrag der harten Kugeln an und wird durch den zweiten Term kompensiert. Eine Abschätzung mit Gl. (78) und den Daten für  $T = 450$  K ergibt  $P/\rho kT = 3$  gegenüber  $P/\rho kT = 6.9$  für harte Kugeln (oder 1800 bar gegenüber 4200 bar) - also eine deutliche Verbesserung. Im Gegensatz zum Modell harter Kugeln beschreibt das Kasten-Potentialmodell auch van der Waals-Loops. Es ist sicherlich sehr schwierig, aus dem Strukturformfaktor einer Flüssigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes Rückschlüsse auf den Druck zu ziehen /1/. Eine Druckanwendung von 1000 b bringt nur eine Änderung von 5 % in  $S(Q)$  /63/.

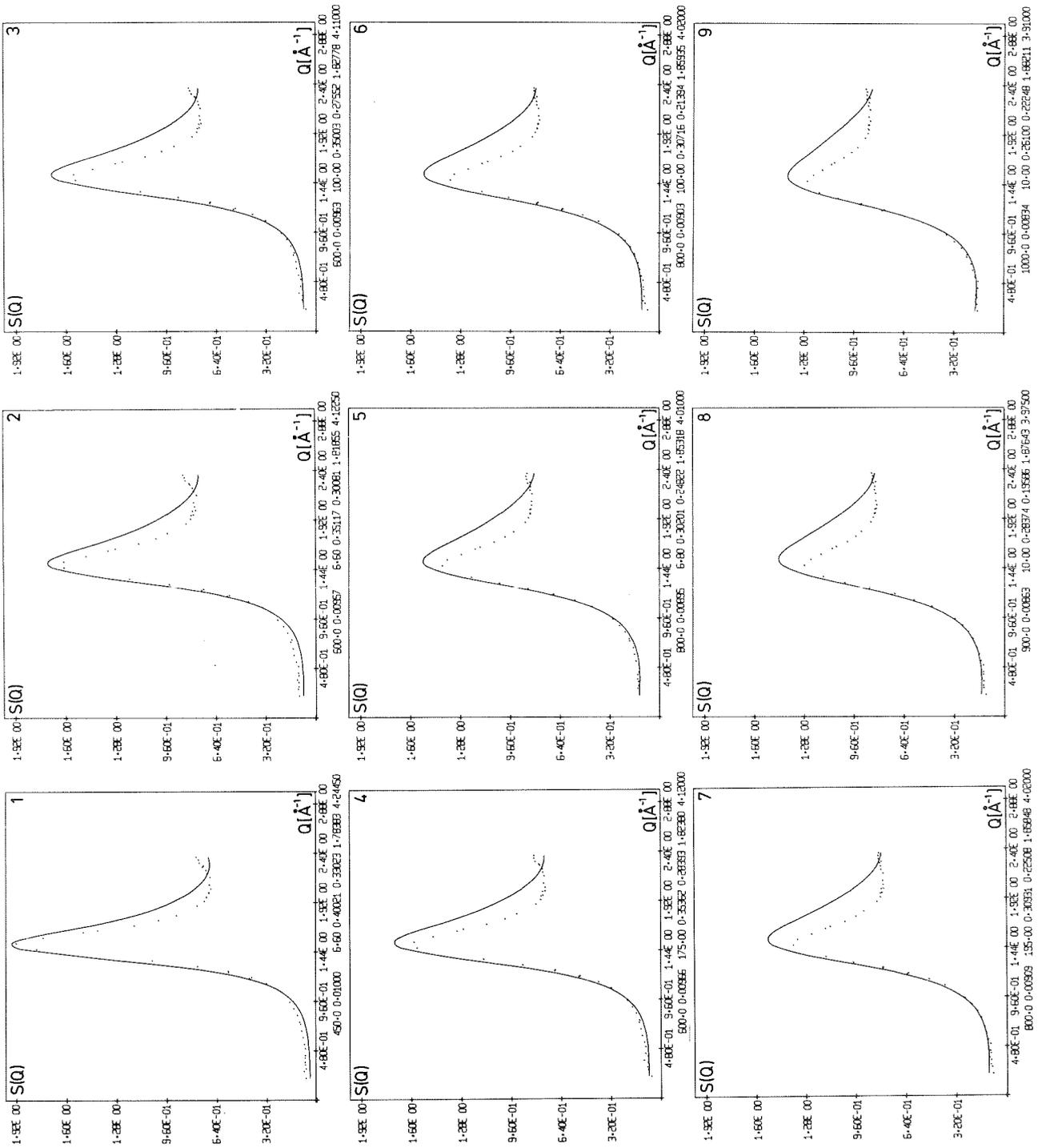
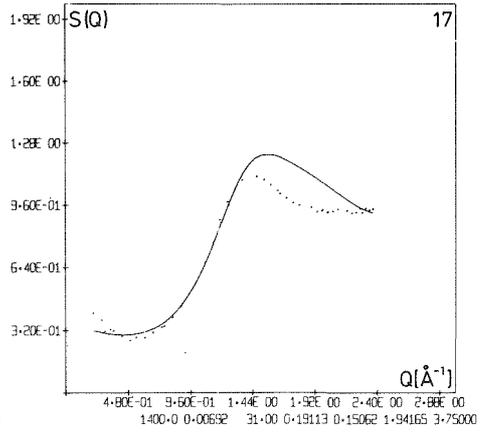
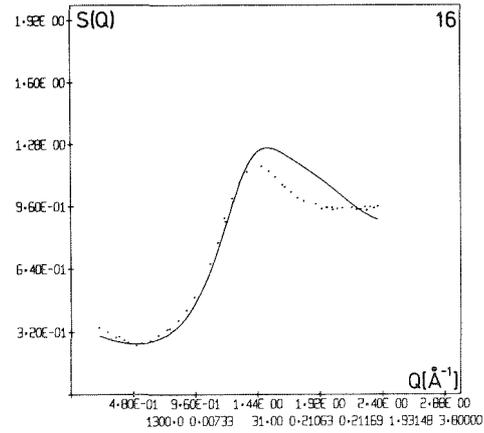
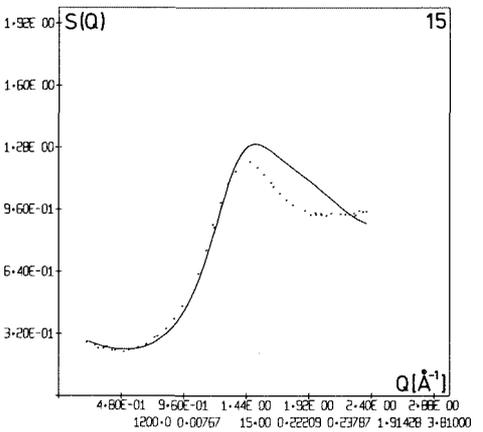
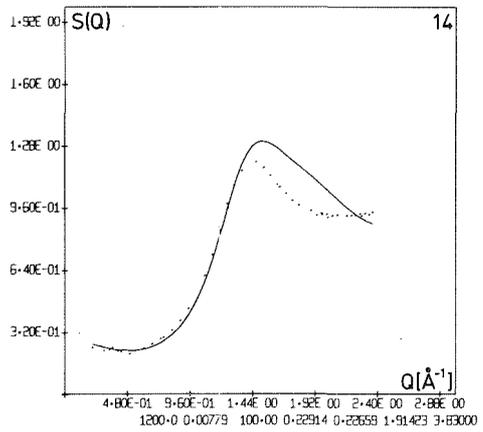
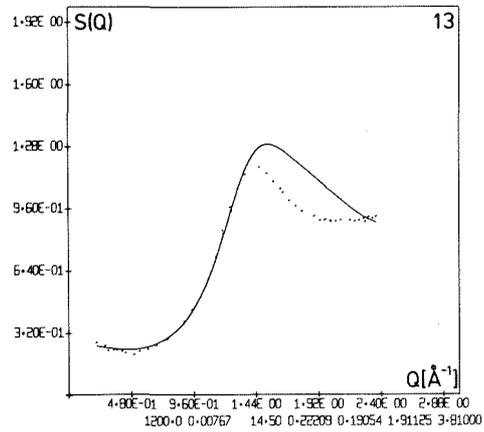
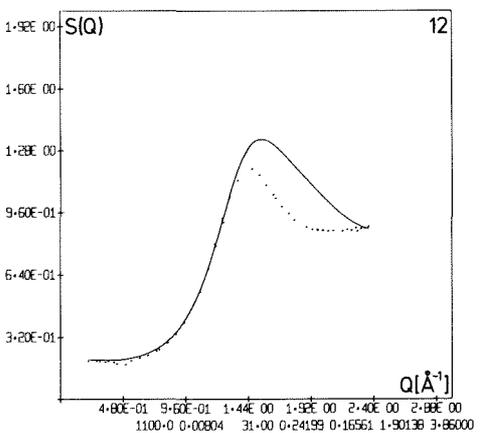
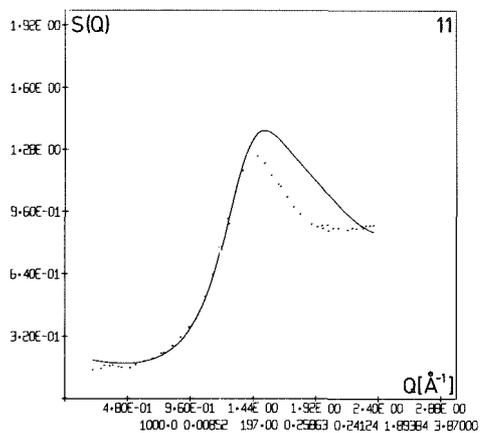
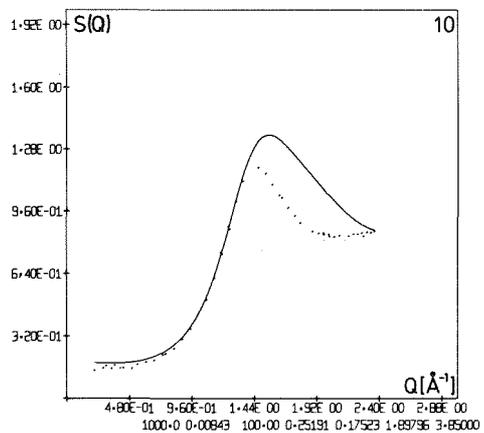


Abb. 16.1 - 17 Strukturfaktoren von Rubidium verglichen mit einem Kasten-Potentialmodell. (Text gibt in dieser Reihenfolge: Temperatur, Dichte, Druck,  $\eta$ ,  $\epsilon/kT$ ,  $\lambda$ ,  $d$ ).



Im Hinblick auf die Wechselwirkung kann man folgendes zusammenfassen: die Untersuchung des harten Kugel-Durchmessers mit der Temperatur erlaubt Aussagen über die Steilheit des wirklichen repulsiven Potentialanteils. Weiterhin zeigt sich, daß die Hinzunahme von anziehenden Kräften besonders in Bezug auf die Beschreibung von  $S(Q)$  bei kleinen Impulsüberträgen wichtig ist. Die Tiefe des Potentials wird dabei mit zunehmender Temperatur größer. Das erste Minimum in  $S(Q)$  wird von beiden Modellen nicht befriedigend wiedergegeben.

Obwohl sich im Modell harter Kugeln und im Kasten-Potential-Modell schon gewisse Tendenzen recht gut beschreiben lassen, wäre es wünschenswert, die gemessenen Strukturfaktoren mit einem realistischeren Paarpotential zu beschreiben. Das soll im nächsten Kapitel erfolgen.

### HNC-Potentiale

Am Anfang dieses Abschnittes (Seite 47) ist auf die Problematik bei der Lösung der Integralgleichungen hingewiesen worden. Der reduzierte Wertebereich im gemessenen Strukturfaktor ( $Q < 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) kommt als weiteres Erschwernis hinzu, weil hierdurch zusätzlich Abschneidefehler ins Spiel kommen. In der Arbeit von Sommer und Werber /59/ wird jedoch die Empfindlichkeit des Paarpotentials gegenüber kleinen  $Q$ -Werten im Strukturfaktor betont, so daß es an dieser Stelle zunächst lohnend erscheint, die Paarpotentiale aus  $S(Q)$  im Rahmen der HNC-Gleichung zu bestimmen. Diese Gleichung wurde schon auf Seite 18 eingeführt. Abb. 17 zeigt eine Auswahl von vier Potentialen bei verschiedenen Temperaturen. Nulldurchgang ( $4.5 \text{ \AA}$ ) und Lage des ersten Minimums ( $5.4 \text{ \AA}$ ) in  $v(r)$  für  $T = 450 \text{ K}$  stimmen sehr gut mit anderen Potentialen für Rubidium in der Nähe des Schmelzpunktes überein (siehe z.B. /15/, wo mehrere Potentiale zusammengefaßt sind). Die Potentiale zeigen weiterhin Stabilität gegenüber der Temperatur; sie sollten nur die Dichteänderungen widerspiegeln. Die Potentialtiefe verändert sich von  $5.9 \times 10^{-14} \text{ erg}$  ( $T = 450 \text{ K}$ ) auf  $7.4 \times 10^{-14} \text{ erg}$  ( $T = 1400 \text{ K}$ ), was einer Änderung von ca. 25 % entspricht. Die Lage des Minimums verschiebt sich zu größeren interatomaren Abständen, während eine Verbreiterung des Potentials im Bereich 7 bis  $9 \text{ \AA}$  zu beobachten ist. Ein solches Verhalten (besonders bei  $1400 \text{ K}$ ) wirft

die Frage auf, ob ein solches Potential auch bei den größeren Temperaturen allein durch die Pseudopotentialtheorie zu beschreiben ist. Diese Frage soll im nächsten Abschnitt beantwortet werden.

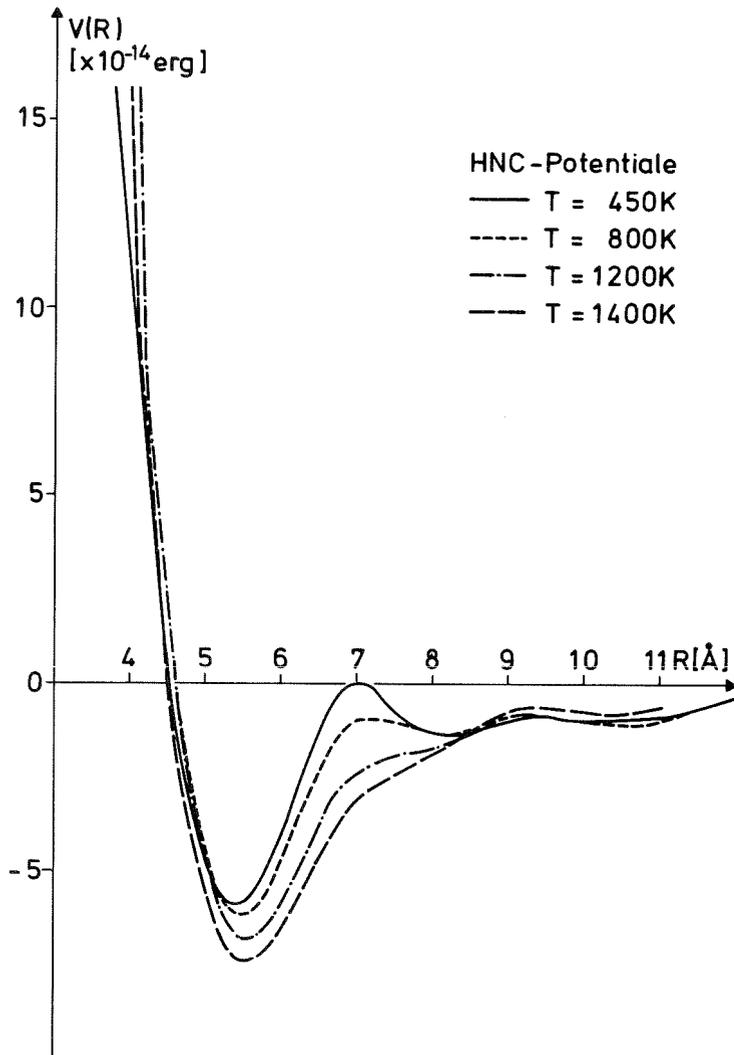


Abb. 17 HNC-Potentiale für Rubidium

## Paarpotentiale und Strukturfaktoren für Rubidium im Rahmen der WCA- und der modifizierten STLS-Methode

Ziel dieses Abschnittes ist die Beschreibung der gemessenen Struktur-faktoren von Rubidium mit einem vorgegebenen realistischen Paarpotential. Die Beschreibung der Wechselwirkung in flüssigen Metallen ist nicht so einfach wie bei den Edelgasflüssigkeiten. In diesen Systemen ist das Paarpotential weitgehend von der Dichte und der Temperatur unabhängig, so daß man hier mit einem festgelegten Paarpotential alle thermodynamischen Zustände beschreiben kann. Einige Autoren benutzen diese Tatsache, um die Genauigkeit ihrer Methoden zu überprüfen (siehe z.B. /64/). In einem Metall sind die Kräfte zwischen den Teilchen dagegen von der Dichte abhängig. Verschiedene thermodynamische Zustände ergeben verschiedene Potentiale. Die Pseudopotentialtheorie stellt hier ein wichtiges Instrument zur Beschreibung der Kräfte in Metallen dar und ist in Abschnitt I-2 ausführlich erörtert. Die Festlegung des dichteabhängigen Paarpotentials  $v(r)$  und die anschließende Beschreibung der Strukturfaktoren im Rahmen der WCA- und der STLS-Theorie soll nun erfolgen. Beide Theorien sind in Abschnitt I-3 ausführlich behandelt, so daß wir uns des öfteren auf diesen Abschnitt beziehen werden.

Das Potential ist im Rahmen der Pseudopotentialtheorie in lokaler Näherung durch Gl. (19) gegeben. Im folgenden werden wir uns immer auf den Ansatz auf Seite 10 beziehen (Gl. (20) bis (24)), mit denen Shyu und Gaspari /22/ die interatomaren Kraftkonstanten bei Alkalimetallen beschrieben haben. Als einziger freier Parameter erscheint somit der Ashcroft Radius  $r_c$  im Elektron-Ion-Pseudopotential. Durch den Vergleich der Leitfähigkeit aus der Ziman-Theorie mit den experimentellen Werten in Abschnitt III-3 ist aber auch dieser Wert schon festgelegt worden ( $r_c = 2.2$  a.u.), so daß für Rubidium die Paarpotentiale bereits vollständig festgelegt sind. Abb. 18 zeigt zwei dieser Paarpotentiale für die niedrigste und höchste Meßtemperatur.

Die Potentialtiefe wird um ca. 10 % größer mit zunehmender Temperatur (abnehmender Dichte), ein Effekt, der bei den Kasten-Potentialen und den HNC-Potentialen noch stärker ausgeprägt ist. Weiterhin verschiebt sich die Lage des Minimums nach größeren Abständen, eine Tendenz, die man auch im repulsiven Potentialanteil wiederfindet. Diese Tendenz zeigt, daß bei

konstanter Temperatur der harte Kugel-Durchmesser  $d$  - wie in den letzten Abschnitten schon aufgezeigt - mit abnehmender Dichte zunimmt. Die Oszillationen der Paarpotentiale im weitreichenden Bereich sind weniger ausgeprägt als in mehrwertigen Metallen (z.B. Aluminium). Bei den Alkalimetallen nehmen sie in der Amplitude ab, wenn man von Lithium zum Cäsium geht /74/. Dasselbe gilt für die Potentialtiefe, die für Rubidium hier zwischen  $4.5$  und  $5.1 \times 10^{-14}$  erg beträgt.

Mit diesen Potentialen (für jede Dichte ein Potential) sollen die Struktur-faktoren bestimmt werden. Vorher soll aber noch etwas zu den numerischen Verfahren gesagt werden, die in dieser Arbeit zur Bestimmung der Struktur-faktoren mit Hilfe der WCA-Methode und der modifizierten STLS-Methode angewandt wurden. Sie entsprechen zum Teil den Verfahren, die in der Literatur /34/, /36/ angegeben sind.

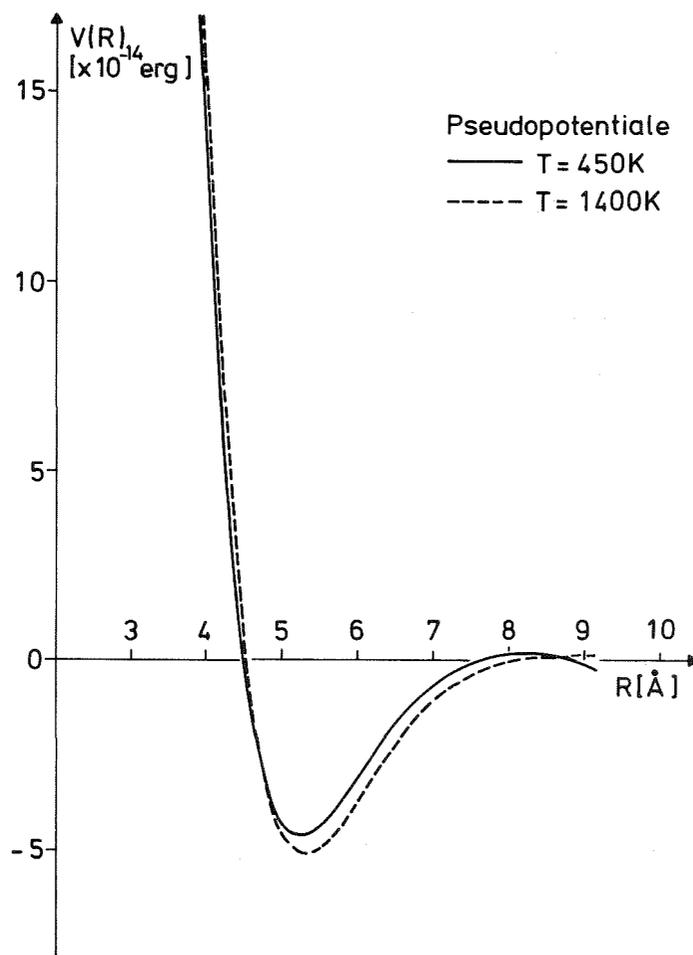


Abb. 18 Paarpotentiale für Rubidium

## Numerische Verfahren

### a) WCA - Methode

Voraussetzung für die Durchführung der WCA-Methode ist die Kenntnis von  $S(Q)$ ,  $g(r)$  und  $Y(r)$  im harten Kugel-Modell (siehe Gl. (42), (45), (47)). Die Computer-Experimente von Verlet und Weiss /74/ haben gezeigt, daß hier Diskrepanzen entstehen im Vergleich zu den entsprechenden PY-Lösungen (III-1). Diese sind geringfügig in  $S(Q)$  und  $g(r)$ , machen sich aber stärker bemerkbar in  $Y(r)$  für  $r < d$ . Verlet und Weiss führen einen empirischen Ausdruck ein, um die PY-Ergebnisse zu korrigieren /74/, /37/:

$$g_d(r) = g_{d_w}(r) + \frac{A}{r} e^{-\mu(r-d)} \cos \mu(r-d), \quad (79a)$$

wobei  $d_w$  ein korrigierter Harte-Kugel-Durchmesser ist:

$$d_w^3 / \eta_w = d^3 / \eta = 6 / \pi \rho \quad (79b)$$

$A$  und  $\mu$  sind zwei Konstanten, die allein durch  $\eta_w$  definiert sind /74/ und durch die Zustandsgleichung von Carnahan und Starling festgelegt werden /76/. Weiterhin fordert die ORPA die Kenntnis eines optimierten Störungspotentials  $U_T(r)$  (siehe Gl.(40)) für  $r < d$ , welches mit Hilfe von Gl. (49) ermittelt wird. Diese Aufgabe wird erleichtert, wenn man den folgenden Ansatz wählt:

$$-\beta U_T(r) = -\beta U(r) + a + b\left(1 - \frac{r}{a}\right) + \left(1 - \frac{r}{a}\right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} c_n P_n\left(\frac{2r}{d} - 1\right) \quad (80)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c_i$  sind Parameter, die zu bestimmen sind.  $P_n$  sind die Legendre Polynome. Der Ausdruck (80) zeigt große Ähnlichkeit mit Gl. (54) der modifizierten STLS /36/. In dieser Arbeit werden die  $c_n$  für  $n > 0$  gleich Null gesetzt, ein Vorschlag, der in Ref. /34/ angegeben ist und keine Auswirkung auf die numerischen Ergebnisse hat. Mit Gl. (80) läßt sich dann durch Variation von  $b$ ,  $c_0$  Bedingung (49) erfüllen. Um Rechenzeit zu sparen, wurden für ein festes  $d$  vier verschiedene Werte  $a''$ ,  $b''$ ,  $c_0''$  vorgegeben und die zugehörigen Werte

$a_{\text{RPA}}$  bestimmt. Mit Hilfe des Gauß'schen Algorithmus wurden jeweils eine Parabel durch diese Werte gelegt. Das jeweilige Minimum legt die Parameter  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'_0$  fest. Durch Wiederholung der Prozedur erhält man dann das absolute Minimum und somit  $a$ ,  $b$  und  $c_0$ . Dieses Verfahren war möglich, da die Größe  $a_{\text{RPA}}$  in Gl. (50) ein positiv definites Funktional in  $U_T(Q)$  ist und ein absolutes Minimum besitzt.

Sind die Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c_0$  bestimmt, so läßt sich aus Gl. (47)  $g_T(r)$  bestimmen. Um den Strukturfaktor in Gl. (44) ausrechnen zu können, benötigt man noch  $Y_T(r)$ . Das ist unproblematisch für  $r > d$ . Für  $r < d$  geschieht das durch logarithmische Extrapolation. Die Extrapolation braucht man nur in der nächsten Umgebung von  $d$ , oder genauer gesagt, für den Bereich, in dem  $\Delta f(r)$  verschieden von Null ist, durchzuführen. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis das Integral in Gl. (42) verschwindet:

$$\int d\bar{r} Y_T(r) \Delta f(r) = 0 \quad (81)$$

Diese Gleichung ist die WCA-Definition des harten Kugel-Durchmessers bei Vorgabe eines beliebigen Potentials. Um die Rechenzeit zu verkürzen, muß man mit einem guten Wert für  $d$  anfangen. Den Anfangswert für  $d$  rechnet man sich am besten durch Variation aus der "Hoch-Temperatur-Näherung" aus, d.h. die Struktur  $(g(r), Y(r))$  des "Trial-Systems" wird einfach durch ein harte Kugel-Modell ersetzt, wobei die anziehenden Kräfte zunächst vernachlässigt werden:

$$\int d\bar{r} Y_d(r) \Delta f_0(r) = 0 \quad \text{mit} \quad \Delta f_0 = e^{-\beta U_0} - e^{-\beta U_d} \quad (82)$$

Der gesuchte Wert für  $d$  nach Gl. (81) weicht dann nicht viel von dem Wert aus Gl. (82) ab.

b) Modifizierte STLS-Methode

Eine wichtige Größe, die zur Durchführung der STLS-Methode benötigt wird, ist das effektive Feld  $\psi(r)$  (siehe Gl. (53)).  $\psi(r)$  unterteilt man in einen kurz- und einen weitreichenden Anteil:

$$\psi(r) = \psi_1(r) + \psi_k(r) \quad , \quad (83)$$

Bei Vorgabe des Potentials  $v(r)$  und einer Startfunktion für die Paar-korrelationsfunktion  $g(r)$  bestimmt man  $\psi_1'(r)$  aus Gl. (52); außerdem ist  $b = -\psi_1'(r_0)r_0$ . Die Funktion  $\psi_1(r)$  gewinnt man dann durch einfache Integration:

$$\psi_1(r) = - \int_r^{\infty} \psi_1'(r') dr', \quad r \geq r_0 \quad (84)$$

In unserem Fall reichte es aus, als obere Integrationsgrenze  $23 \text{ \AA}$  zu wählen. Mit  $\psi(r)$  bestimmt man dann den zweiten Koeffizienten in Gl. (54):  $a = \psi_1(r_0)$ . Der Wert für  $r_0$  muß so gewählt werden, daß  $g(r)$  an der Stelle  $r_0$  noch von Null verschieden ist, sonst werden  $a$  und  $b$  gleich Null. Mit den Anfangskoeffizienten  $c_j$  (z.B. aus Ref. /36/) bestimmt man dann  $\psi_k(r)$  nach Gl. (54). Somit erhält man durch Fouriertransformation  $\psi(Q)$  und mit Gl. (53)  $S(Q)$ . Die Inversion von Gl. (10) liefert das zugehörige  $g(r)$ . Der  $n$ -te Iterationsschritt liefert dann

$$S_{\text{neu}}(Q) = (1 - \gamma) S_{n-1}(Q) + \gamma S_n(Q) \quad (85a)$$

und

$$g(r)_{\text{neu}} = (1 - \gamma) g_{n-1}(r) + \gamma g_n(r), \quad (85b)$$

wobei  $0 < \gamma < 1$  sein soll. Hier erwies es sich als zweckmäßig,  $\gamma$  zwischen 0.2 und 0.05 zu wählen. Da der Strukturfaktor von Rubidium stark gedämpft ist, reichte es aus, den Wertebereich von  $S(Q)$  bzw.  $\psi(Q)$  auf  $15 \text{ \AA}^{-1}$  zu beschränken. Im Falle der Konvergenz sind Gl. (85a) und Gl. (85b) äquivalent. Am

Anfang scheint es jedoch nicht sinnvoll zu sein  $g_{\text{neu}}(r)$  aus (85a) durch Fourier-Transformation zu bestimmen: die unrealistischen Oszillationen im Bereich  $r < r_0$  schlagen sich dann voll auf  $g(r)$  nieder, und die Konvergenz verlangsamt sich.

Der Aufbau des Funktionals  $J(\psi)$  in Gl. (56) ist ähnlich zu  $a_{\text{RPA}}(U_T)$  der WCA-Methode. Daher erfolgte die numerische Auswertung von  $J(\psi)$  auch ähnlich zu der von  $a_{\text{RPA}}(U_T)$ . Es erwies sich bei der STLS-Methode als zweckmäßig, mit einem interaktiven Bildschirmprogramm /77/ zu arbeiten, um  $g(r)$  für kleine  $r$  zusätzlich korrigieren zu können.

## Ergebnisse

Mit den oben erwähnten Verfahren wurden zunächst für  $T = 450$  K und das zugehörige Paarpotential (siehe Abb. 18) eine WCA- und eine STLS-Rechnung durchgeführt. Die Strukturfaktoren aus beiden Rechnungen sind in Abb. 19 dargestellt. Deutlich überragt der Strukturfaktor der WCA-Rechnung die experimentellen Werte, während die modifizierte STLS-Rechnung mit dem Experiment gut übereinstimmt. Dennoch war es noch nicht möglich, die STLS-Methode der WCA-Methode vorzuziehen, da auch das verwendete Paarpotential unrealistisch hätte sein können. Eine molekulardynamische Rechnung mit Hilfe von 124 Teilchen /78/ zeigt jedoch, daß das gewählte Paarpotential den experimentellen Strukturfaktor gut beschreibt (siehe Abb. 19). Die STLS-Rechnung gibt somit die bessere Beschreibung für Rubidium. Daher soll bei der Berechnung der anderen Strukturfaktoren auch nur noch die STLS-Methode benutzt werden. Bevor wir das tun, sollen noch einige Bemerkungen zur WCA-Methode gemacht werden, um zu einer Erklärung der weniger befriedigenden WCA-Ergebnisse zu kommen.

Verantwortlich für die großen Werte im Strukturfaktor ist hauptsächlich der harte Kugel-Durchmesser  $d$ , der mit Hilfe des Kriteriums (81) festgelegt wurde. Es zeigte sich, daß Gl. (81) sehr große Werte für  $d$  liefert. Für  $T = 450$  K ergibt sich  $d = 4.47 \text{ \AA}$ , ein Wert, der dem Nulldurchgang des Paarpotentials entspricht. Viel günstigere Werte erhält man mit dem Barker-Kriterium /37/:

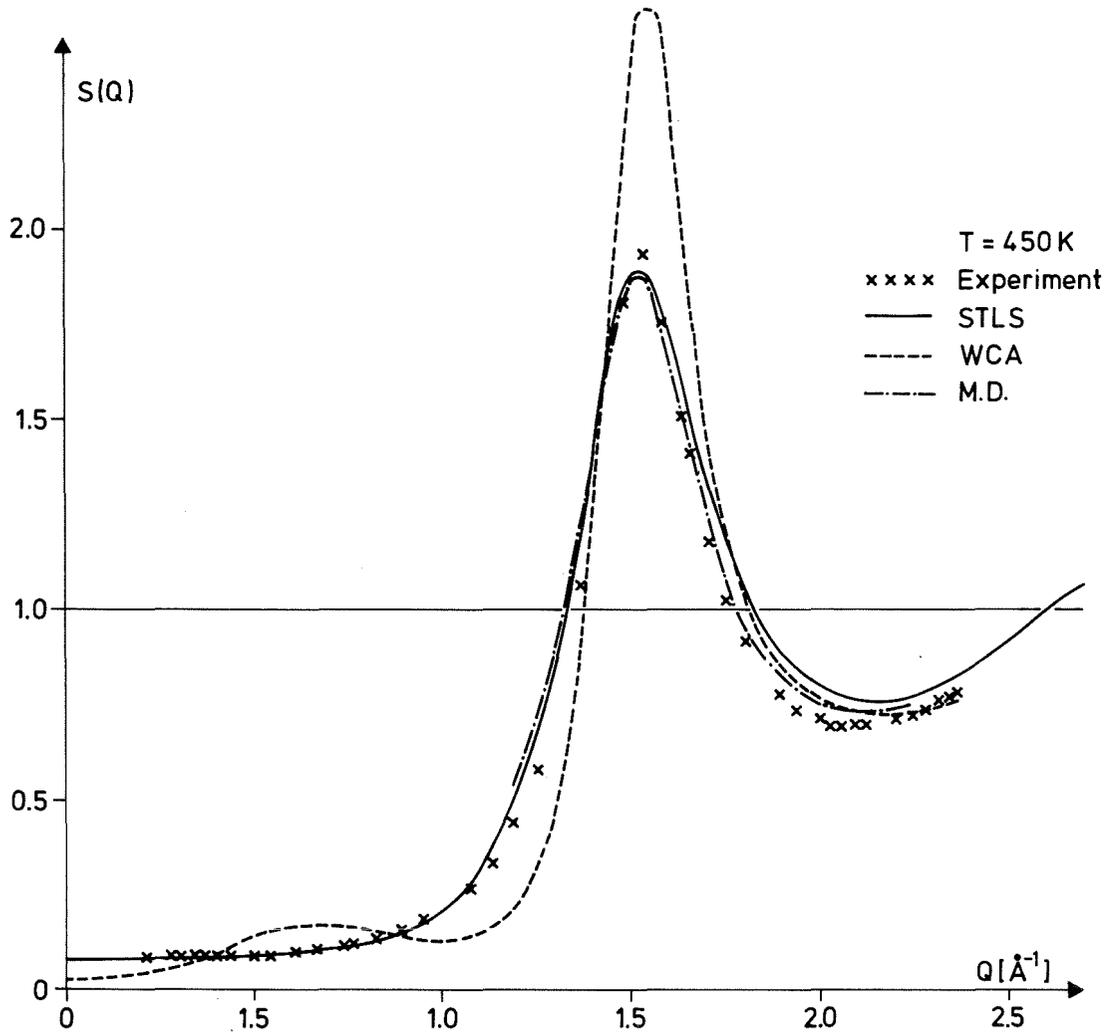


Abb. 19 Strukturfaktor von Rubidium verglichen mit verschiedenen Rechnungen.

$$d = \int_0^{\sigma} (e^{-\beta v(r)} - 1) dr, \quad (86)$$

wobei  $v(\sigma) = 0$  ist. Mit Gl. (86) erhält man einen Wert für  $d$  von  $4.228 \text{ \AA}$ , der sehr gut mit dem Wert in Tabelle III übereinstimmt. Das Barker-Kriterium beschreibt die Werte in Tabelle III für  $d$ , die man aus den Least-Square-Fits erhält, viel besser. Wählt man dieses  $d$  für die WCA-Rechnungen, so erhält man eine befriedigende Beschreibung für  $Q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Für kleine  $Q$  wird jedoch  $S(Q)$  negativ; dieses Verhalten folgt aus Gl. (44). Somit scheint eine Beschreibung im Rahmen der WCA-Methode nur sinnvoll für flüssiges Rubidium zu sein, wenn man höhere Glieder in der Dichteentwicklung der freien Energie mitnimmt und Gl. (44) entsprechend erweitert. Für Lennard-Jones-Systeme ist die WCA-Methode dagegen gut. Das liegt daran, daß der repulsive Anteil des Potentials viel steiler ist als bei Rubidium und die Entwicklung in Gl. (44) schneller konvergieren läßt.

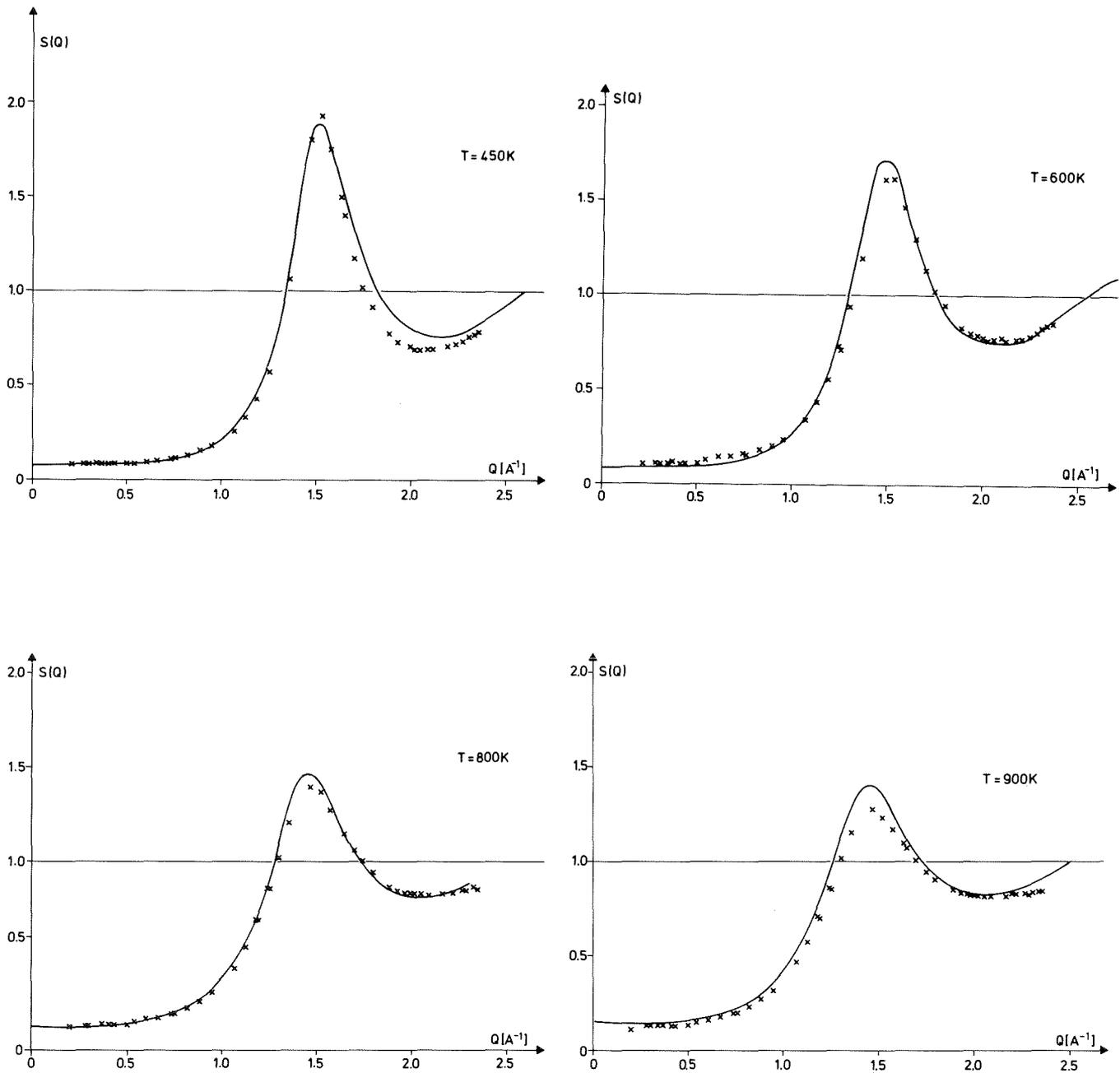
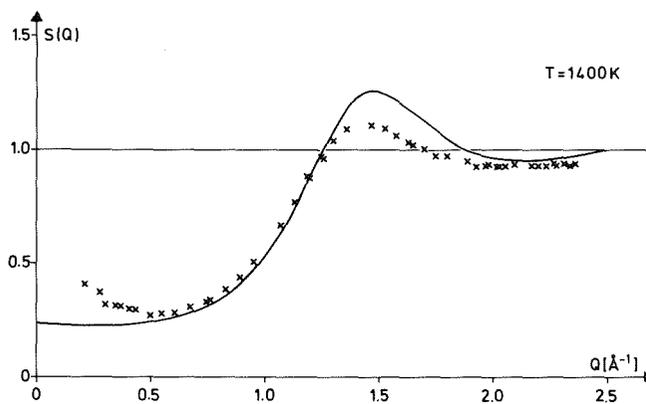
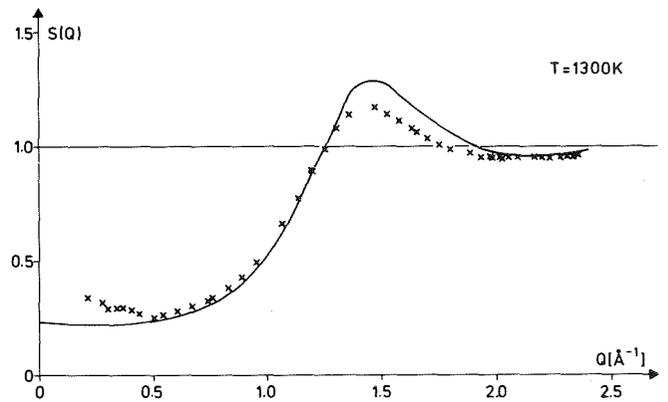
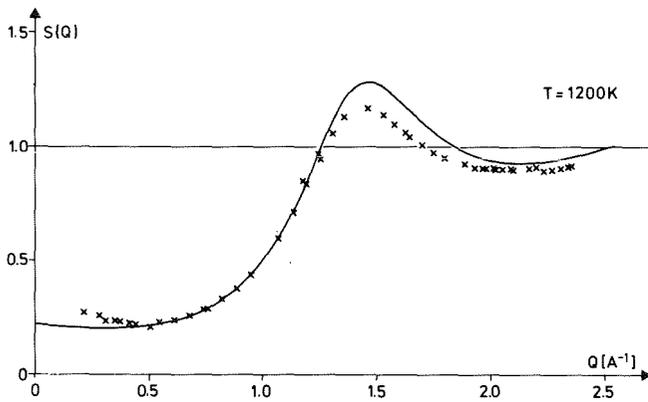
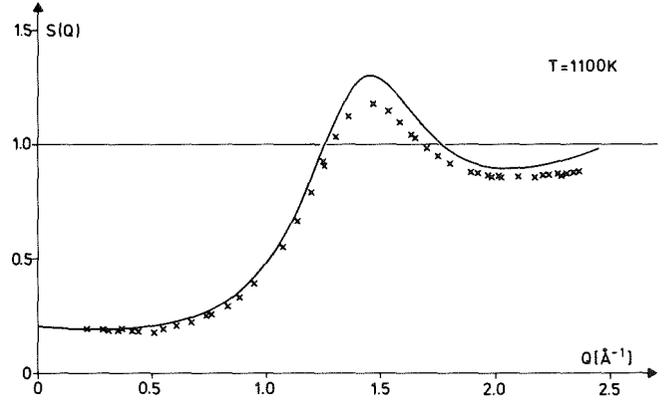
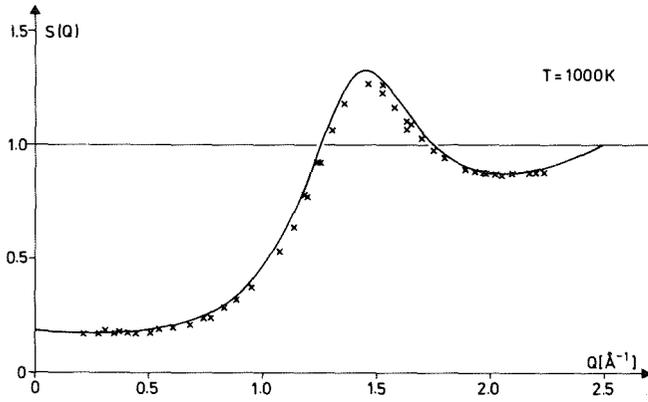


Abb. 20 Die Strukturfaktoren von Rubidium  
xxx Experiment  
— Berechnet nach der modifizierten STLS-Methode



Die Strukturfaktoren nach der modifizierten STLS-Methode :

In Abb. 20 werden die Strukturfaktoren von Rubidium mit den Ergebnissen von STLS-Rechnungen auf der Grundlage der schon angegebenen Pseudopotentiale verglichen. Man erkennt, daß bis  $T = 1100$  K eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten im gesamten  $Q$ -Bereich vorhanden ist. Wie erwartet, beschreibt das Pseudopotential die experimentellen Ergebnisse besser als das harte Kugel-Modell und das Kasten-Potential-Modell. Ab  $1200$  K ist der Anstieg für kleine  $Q$ -Werte jedoch weniger ausgeprägt als im Experiment. Im Rahmen der Kasten-Potentialrechnung haben wir festgestellt, daß der kleine  $Q$ -Bereich in  $S(Q)$  für die höheren Temperaturen von dem weitreichenden anziehenden Potential beeinflusst wird. Ein Vergleich mit den HNC-Potentialen zeigt, daß die Pseudopotentiale in Abb. 18 nicht so tief liegen wie die HNC-Potentiale für die höheren Temperaturen. Es stellt sich somit die Frage, welche zusätzlichen Wechselwirkungen in einem Metall eine Rolle spielen könnten. Bei abnehmender Dichte können die Kräfte zwischen einem neutralen Atom (Lokalisierung eines Elektrons) und einem geladenen Ion ( $v(r) \sim \frac{1}{r^4}$ ) eine Rolle spielen als Übergang zu der reinen Dipolwechselwirkung zwischen neutralen Atomen ( $v(r) \sim \frac{1}{r^6}$ ) bei kleinen Dichten. Bezeichnet man mit  $v_{ps}(r)$  das Pseudopotential, so kann man folgenden Ansatz für die Wechselwirkung aufstellen:

$$v(r) = v_{ps}(r) - \frac{c}{r^4} \quad (87)$$

Ein solcher Ansatz ist in Abb. 21 mit dem Pseudopotential verglichen. Die Tiefe entspricht der des HNC-Potentials.

Mit dem Ansatz (87) ist eine zusätzliche Rechnung für  $T = 1400$  K gemacht worden. Das Ergebnis zeigt Abb. 22. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist jetzt auch im kleinen  $Q$ -Bereich von  $S(Q)$  gut.

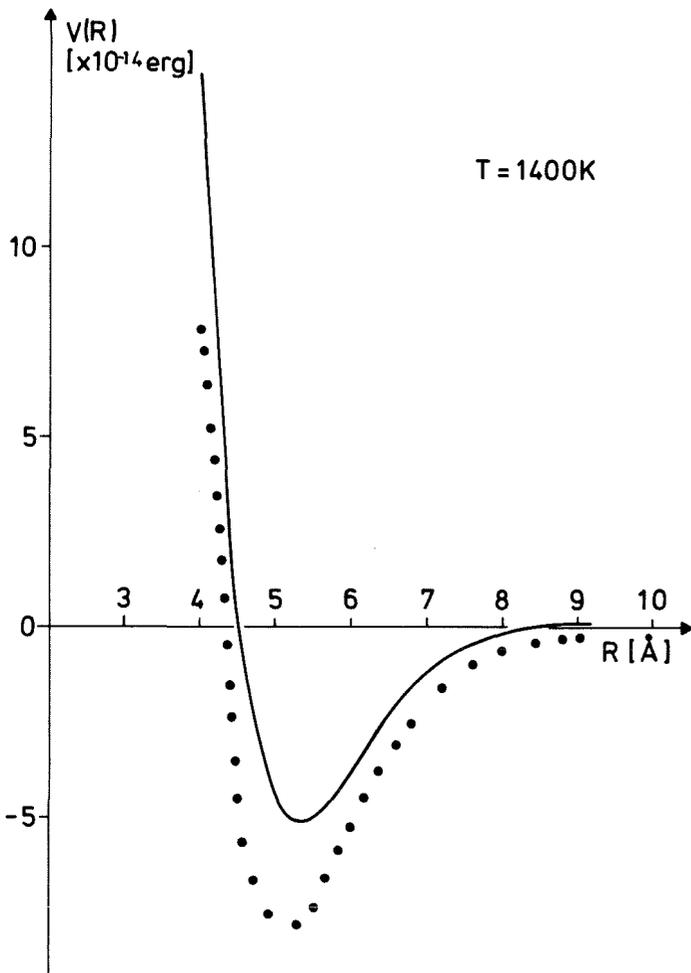


Abb. 21

— Pseudopotential für Rubidium  
 ...  $v(r)$  nach Gl. (87) mit  
 $c = 2 \times 10^{-11} \text{ erg } \text{Å}^4$

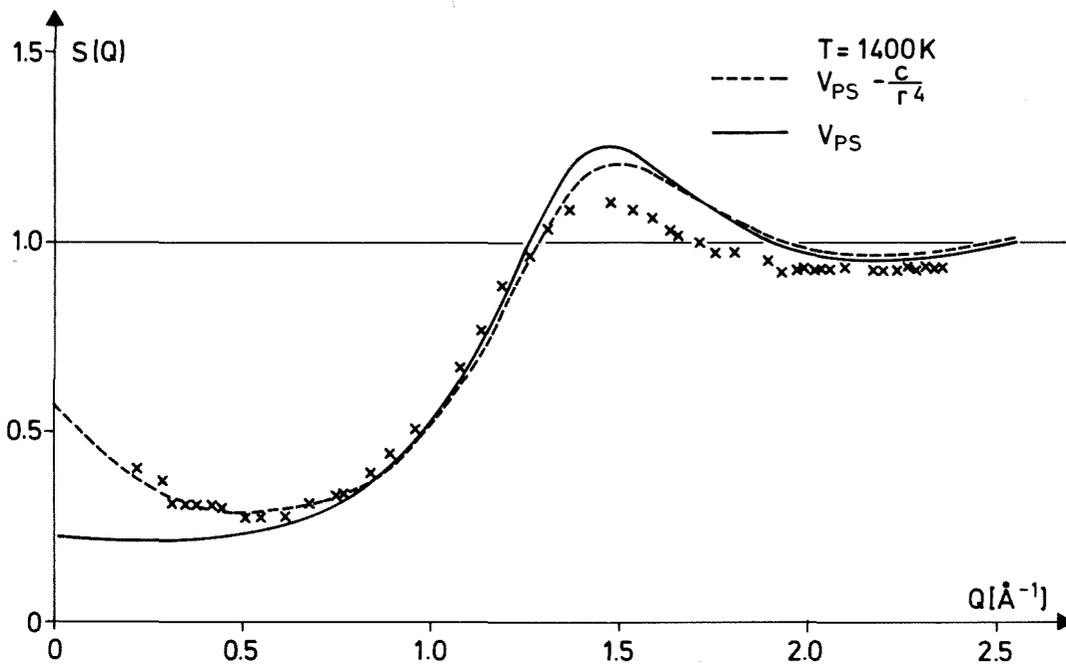


Abb. 22 Strukturfaktoren für Rubidium

xxx Experiment;  
 — mit Pseudopotential (STLS);  
 --- Gl. (87) (STLS)

## Zusammenfassung

Am Hochflußreaktor in Grenoble wurden mit dem Strukturspektrometer die Winkelverteilung von langsamen Neutronen, die an flüssigem Rubidium gestreut wurden, bei Temperaturen von 450 K bis 1400 K und Drücken bis 200 bar gemessen. Bei einer Einfallenergie von 3.4 meV und 48 verschiedenen Streuwinkeln konnte aus den Detektorzählraten der Strukturfaktor  $S(Q)$  für Impulsüberträge zwischen  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  und  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$  bestimmt werden. Die Güte der Messung und der Korrekturen wurde für kleine Impulsüberträge mit Hilfe von gegebenen Kompressibilitätsdaten überprüft.

Im Strukturfaktor spiegelt sich der Ordnungszustand eines Vielteilchensystems wider. Im Falle der hier vorgelegten Messungen tritt mit zunehmender Temperatur und abnehmender Dichte eine deutliche Verschmierung des Strukturfaktors auf, d.h. der Ordnungsgrad - insbesondere der der Nahordnung - nimmt ab.

Da der Strukturfaktor  $S(Q)$  direkt von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen abhängt, ist es auch umgekehrt möglich, mit Hilfe von  $S(Q)$  Aussagen über das Potential in einer Flüssigkeit zu machen. Wegen des beschränkten Wertebereichs ( $Q \leq 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) erscheint es jedoch zweckmäßig, mit einem vorgegebenen Potential die Struktur-faktoren zu beschreiben.

Die Interpretation der Daten erfolgte zunächst mit einfachen Modellen: harte Kugeln und Kasten-Potential. Es wurde gezeigt, daß schon im Modell harter Kugeln und unter Berücksichtigung des Virialsatzes Aussagen über den Anstieg des repulsiven Potentialanteils gemacht werden können.

Die Forderung nach größerer Genauigkeit in der Beschreibung der Strukturdaten machte es notwendig, ein realistischeres Potential (Pseudopotential) zu verwenden. Der Vergleich der Leitfähigkeit aus der Ziman-Theorie mit gemessenen Werten erlaubt die Festlegung des Potentialparameters. Strukturfaktormodellrechnungen (WCA, STLS) mit diesem Potential für  $T = 450$  K zeigen, daß das STLS-Modell für  $S(Q)$  bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt als das WCA-Modell, was durch eine zusätzliche molekulardynamische Rechnung gestützt wurde. Mit dem Pseudopotential und dem STLS-Modell wurden dann die Strukturfaktoren für verschiedene Dichten und Temperaturen bestimmt und mit dem Experiment verglichen. Eine gute Übereinstimmung ist bis 1100 K zu beobachten. Ab 1200 K wird der Anstieg in  $S(Q)$  für kleine  $Q$ -Werte nicht richtig wiedergegeben. Deshalb wurde eine Ergänzung des metallischen Pseudopotentials vorgeschlagen, mit dem sich dann der Strukturfaktor im gesamten  $Q$ -Bereich gut beschreiben läßt.

Literaturverzeichnis

- /1/ P.A. Egelstaff (1967) "An Introduction to the Liquid State", Academic Press
- /2/ P.A. Egelstaff et al., Phys. Letters 21, 286 (1966)
- /3/ J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig, Phys.Rev. A, 7 2130 (1973)
- /4/ D.M. North, J.E. Enderby, P.A. Egelstaff, J. Phys. C, 1, 784 (1968)
- /5/ J.E. Enderby (1972) Conference on the Properties of Liquid Metals, Taylor and Francis
- /6/ S.A. Rice and P. Gray (1965) "The Statistical Mechanics of Simple Liquids", Interscience Publishers
- /7/ E. Fermi, Ricerca Scientifica, 1, 13 (1936)
- /8/ V.F. Turchin (1965) "Slow Neutrons", Sivan Press, Israel
- /9/ G.E. Bacon (1962) "Neutron Diffraction", Oxford University Press
- /10/ J.A. Barker, R.A. Fischer, R.O. Watts, Mol. Phys. 21, 657 (1971)
- /11/ J.A. Baker, D. Henderson "Theory of Liquids", Annual Rev.of Phys.Chem., 23, 439 (1972)
- /12/ D.W. Dufty et al., Proceedings of the Conference on Neutron Scattering, Vol. II, 968 (1976), Gatlinburg, USA
- /13/ W. Schommers, Phys. Rev. A, July (1977)
- /15/ R. Block, W. Schommers, J. Phys. C 8, 1997 (1975)
- /16/ Van Hove, Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- /17/ L.S. Ornstein, F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 17, 793 (1914)
- /18/ N.H. March, M.P. Tosi (1976) "Atomic Dynamics in Liquids", MacMillan Press LTD
- /19/ K. Huang (1964), "Statistische Mechanik II", B.I. 70
- /20/ W. Harrison (1966), "Pseudopotentials in the Theory of Metals", New York: Benjamin
- /21/ C.A. Croxton (1975), "Introduction to Liquid State Physics", London: J. Wiley
- /22/ W.M. Shyu, G.D. Gaspari, Phys. Rev. 170, 687 (1968)
- /23/ N. Cochran, Proc. Roy. Soc. 276, 308 (1963)
- /24/ J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A240, 539 (1957)
- /25/ L.J. Sham. Proc. Roy. Soc. A283, 33 (1965)

- /26/ V. Heine, I. Abarenkov, Phil. Mag. 9, 451 (1964)
- /27/ N.W. Ashcroft, Phys. Letters 23, 48 (1966)  
N.W. Ashcroft, D.C. Langreth. Phys. Rev. 155, 682 (1967)
- /28/ W. Schommers, Z. Physik 324, 171 (1976)
- /29/ J.M. Ziman, Phil. Mag. 6, 1013 (1961)
- /30/ N. Cusack, J.E. Enderby, Proc. Phys. Soc. 75, 395 (1960)
- /31/ M. Born, H.S. Green, Proc. Roy. Soc. A188, 10 (1946)
- /32/ J.K. Percus, G.J. Yevick, Phys. Rev. 110, 1 (1958)
- /33/ I.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, J. de Boer, Physica 25, 792 (1959)
- /34/ H.C. Andersen, D. Chandler, I.D. Weeks, J. of Chem. Phys. 56, 3812 (1972)
- /35/ K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land. A. Sjölander, Phys. Rev. A176, 589 (1968)
- /36/ N.K. Ailawadi, D.E. Miller, J. Naghizadeh, Phys. Rev. Letters 36, 1494 (1976); Berichte der Bunsengesellschaft 80, 704 (1976)
- /37/ J.A. Baker, D. Henderson, Rev. of Mod. Phys. 48, 587 (1976)
- /38/ J.S. Kirkwood, J. Chem. Phys. 3, 300 (1935)
- /39/ W. Abel, R. Block, W. Schommers, Phys. Letters 58A, 367 (1976)
- /40/ M.S. Wertheim, J. Math. Phys. 5, 643 (1964)  
E. Thiele, J. Chem. Phys. 39, 474 (1963)
- /41/ G. Placzek, Phys. Rev. 86, 377 (1952)
- /42/ H.H. Paalman, C.J. Pings, J. of Applied Phys. 33, 2635 (1962)
- /43/ F.C. Blake, Rev. of Mod. Phys. 5, 165 (1933)
- /44/ L.A. Blech, B.L. Averbach. Phys. Rev. 137, 1113 (1965)
- /45/ V.F. Sears, Advances in Physics 24, 1 (1975)
- /46/ F. Carvalho, Dissertation, Universität Karlsruhe, (1968)
- /47/ BNL 325, Neutron Cross Section 1, (1973)
- /48/ G.H. Vineyard, Phys. Rev. 96, 93 (1954)
- /48a/D.I. Page, P.A. Egelstaff, J.E. Enderby, B.R. Wingfield, Phys. Letters 29A, 296 (1969)
- /49/ B.F. Wingfield, J.E. Enderby, AERE-Report EMR/1920 (1972)
- /50/ P.A. Egelstaff, Annual Review of Physical Chemistry 24, 159 (1973)

- /51/ H.P. Pfeifer, N. Freyland, F. Hensel  
Berichte der Bunsengesellschaft, Phys. Chem. 80, 716 (1976)
- /52/ R. Block, J.-B. Suck, W. Gläser, W. Freyland, F. Hensel  
Berichte der Bunsengesellschaft, Phys. Chem. 80, 718 (1976)
- /53/ R. Block, J.-B. Suck, W. Freyland, F. Hensel, W. Gläser  
Int. Phys. Conf. Ser. 30, 126 (1977)
- /54/ N.W. Ashcroft, J. Lenkner, Phys. Rev. 145, 83 (1966)
- /55/ N.F. Mott, Phil. Mag. 13, 989 (1966)
- /56/ W. Renkert, F. Hensel, E.V. Franck,  
Berichte der Bunsengesellschaft, 75, 507 (1971)
- /57/ L.J. Sundström, Phil. Mag. 11, 657 (1965)
- /58/ D.M. North, J.E. Enderby, P.A. Egelstaff,  
Proc. Phys. Soc. 1, 1075 (1968)
- /59/ F. Sommer, U. Werber, Z. Physik 226, 266 (1969)
- /60/ M.J. Huijben, W. van der Lugt, J. Phys. F6, L225 (1976)
- /61/ Y. Waseda, S. Tamaki, Z. Physik 268, 85 (1974)  
Y. Waseda, K. Suzuki, Phys. Stat. Sol. 47, 205 (1971)
- /62/ R. Kumaravadivel, R. Evans, D.A. Greenwood, J. Phys. F4, 1839 (1974)
- /63/ P.A. Egelstaff, P.I. Page, C.R.T. Head, J. Phys. C4, 1453 (1971)
- /64/ S.K. Mitra, M.S. Gillan, J. Phys. C9, L515 (1976)
- /65/ R.V. Gopala Rao, A.K. Murthy, Phys. Letters 51A, 3 (1975)
- /66/ P. Ascarelli, R. Harrison, Phys. Rev. Letters 22, 385 (1969)
- /67/ K. Tsuji, H. Endo, S. Minomera, Phil. Mag. 31, 2 (1975)
- /68/ J.P. Hansen, D. Schiff, Mol. Phys. 25, 1281 (1973)
- /69/ J.L. Lebowitz, J.K. Percus, Phys. Rev. 144, 251 (1966)
- /70/ Y. Tago, K. N. Swamy, Phys. Letters 45A, 37 (1973)
- /71/ R.V. Rao, A.K. Murthy, Phys. Letters 51A, 3 (1975)
- /72/ C.A. Croxton, "Liquid State Physics". Cambridge University Press (1974)
- /73/ L. Verlet, J.J. Weiss, Phys. Rev. A5, 939 (1972)
- /74/ I.M. Torrens (1972), "Interatomic Potentials", Academic Press
- /75/ L. Verlet, Phys. Rev. 165, 201 (1968)
- /76/ N.F. Carnahan, K.E. Starling, J. Chem. Phys. 51, 635 (1969)

/77/ W. Abel, Progress Report of the Teilinstitut Nukleare Festkörper-  
physik KFK 2183, 93 (1975)

/78/ W. Schommers, private Mitteilung