

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

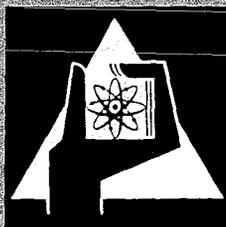
März 1971

KFK 1383

Institut für Angewandte Kernphysik

Gitterdynamik von Silber

W. Drexel



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

März 1971

K F K 1383

Institut für Angewandte Kernphysik

Gitterdynamik von Silber

W. Drexel

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

1a. Zusammenfassung

Eine Kenntnis der Phononendispersion der Edelmetalle ist für die Prüfung neuerer Vorstellungen der Metalltheorie von großem Interesse. Die konventionellen Methoden der unelastischen Neutronenstreuung zur experimentellen Bestimmung der Phononendispersion versagten im Falle des Silbers wegen des hohen Absorptionsquerschnitts von 63,6 b für thermische Neutronen. Durch pseudostatistisches Pulsen des einfallenden Neutronenstrahls und unter Anwendung einer Korrelationstechnik gelang es, kohärente unelastische Streuexperimente thermischer Neutronen an Phononen in Silber durchzuführen. - Die Ergebnisse von Anpassungsrechnungen mit dem Kraftkonstanten-Modell nach Born und von Kármán wurden zur Berechnung verschiedener thermodynamischer Eigenschaften herangezogen. - Zur Analyse der Meßdaten mit der Pseudopotentialmethode wurde die Ion-Ion-Wechselwirkung in einem Metall in die direkte und die durch die Leitungselektronen vermittelte indirekte Wechselwirkung eingeteilt. Erstere wurde aus der Coulomb-Wechselwirkung der positiv geladenen Ionen und der Überlapp- oder Austauschwechselwirkung der vollen Elektronenschalen benachbarter Ionen zusammengesetzt. Letztere wurde mit Hilfe von Modellpotentialen für die Ion-Elektron-Wechselwirkung berechnet, deren freie Parameter durch Anpassen an die Meßwerte bestimmt wurden. Mit den resultierenden Ion-Elektron-Potentialen wurden die Bindungsenergie, der spezifische elektrische Widerstand und die Sprungtemperatur berechnet und diskutiert.

1b. Abstract

The knowledge of the phonon dispersion relations of the noble metals is of great interest for checking modern ideas in the theory of metals. In the case of silver the phonon dispersions could not be experimentally determined by the conventional inelastic neutron scattering techniques because of the high absorption cross section of 63,6 b for thermal neutrons. Using a pseudostatistically pulsed neutron beam and a correlation method the phonon dispersions of silver could be successfully determined from coherent inelastic neutron phonon scattering experiments. - The results of fitting a force constant model due to Born and von Kármán have been used for the calculation of various thermodynamic properties. - For analysing the experimental data with the pseudopotential method the ion-ion interaction in a metal was divided into a direct and an indirect contribution due to the presence of the conduction electrons. The first one was derived from the Coulomb interaction between positively charged ions and from the overlap or exchange interaction between filled electron states on neighbouring ions. The second one was calculated with the help of model potentials for the ion-electron interaction the free parameters of which were determined from least squares fitting of the theoretical values for the phonon frequencies to experimentally determined ones. With the resulting ion-electron potentials values for the cohesive energy, the electrical resistivity and the superconducting transition temperature have been calculated and discussed.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	2
3. Theorie der Gitterdynamik	5
4. Streuung von Neutronen an Phononen	9
4.1 Theorie des Wirkungsquerschnittes	9
4.2 Experimentelle Bestimmung von Phononen- frequenzen	12
4.21 Meßprinzip	12
4.22 Flugzeitmethode	14
4.23 Intensität der gestreuten Neutronen- gruppen	14
4.24 Die pseudostatistische Flugzeitmethode	18
4.25 Experimenteller Aufbau	28
4.26 Ergebnisse	28
5. Auswertung der Dispersionskurven	33
5.1 Allgemeines	33
5.2 Grundlagen zur Auswertung von Phononen- dispersionen	35
5.21 Die Dispersionskurven in Haupt- symmetrierichtungen	35
5.22 Die dynamische Matrix im Impulsraum	37
5.23 Verfahren zur Bestimmung der Modell- parameter	38
5.3 Das Born- von Kármán-Kraftkonstanten-Modell und thermodynamische Eigenschaften	39
5.31 Das Born- von Kármán-Modell	39
5.311 Grundlagen	39
5.312 Resultate für Silber	41

	Seite
5.32 Thermodynamische Eigenschaften	43
5.321 Die Phononenfrequenzverteilung	43
5.322 Die spezifische Wärme	47
5.323 Die Debye-Temperatur	47
5.324 Der Debye-Waller-Koeffizient	49
5.325 Dynamische Strukturaktoren	49
5.4 Pseudopotentialmethode und elektronische Eigenschaften	51
5.41 Das Modell von Krebs und Hölzl	51
5.42 Die Pseudopotentialmethode	53
5.421 Die direkte Ion-Ion-Wechselwirkung	54
5.4211 Die Coulombwechselwirkung	54
5.4212 Die Austauschwechselwirkung	56
5.422 Die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung	57
5.4221 Theorie der Pseudopotentialmethode	57
5.4222 Modellpotentiale	62
5.42221 Modellpotentiale für einfache Metalle	62
5.42222 Modellpotential für Edelmetalle	63
5.423 Rechenmethode und Ergebnisse	64
5.43 Elektronische Eigenschaften von Silber	73
5.431 Die Bindungsenergie	74
5.432 Der spezifische elektrische Widerstand	77
5.433 Die Sprungtemperatur	80
6. Schlußbemerkungen	84
7. Literaturverzeichnis	86

1. Zusammenfassung

Die Phononendispersion in Silber konnte durch unelastische Streuung thermischer Neutronen bestimmt werden. Die Messungen wurden mit der pseudostatistischen Flugzeitmethode am Reaktor FR 2 in Karlsruhe durchgeführt.

Die Auswertung der Dispersionskurven erfolgte einerseits mit dem Kraftkonstanten-Modell nach Born und von Kármán mit interatomaren Wechselwirkungskräften bis zu vierten Nachbarn. Es zeigt sich, daß verschiedene thermodynamische Eigenschaften von Silber aus den gemessenen Phononenfrequenzen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten bestimmt werden können. Im einzelnen werden die Phononenfrequenzverteilung, die spezifische Wärme, die Debye-Temperatur, der Debye-Waller-Koeffizient und dynamische Strukturformfaktoren von festem Silber in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet.

Die Dispersionskurven wurden andererseits auch mit Hilfe der Pseudopotentialmethode ausgewertet. Dazu wurden das Pseudoatom-Modell von Krebs und Hölzl, die Pseudopotentialmodelle für einfache Metalle nach Ashcroft und Harrison und das Pseudopotentialmodell von Borchi und de Gennaro für Übergangs- und Edelmetalle herangezogen. Es gelingt, durch Variation der Modellparameter eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Phononenfrequenzen zu erzielen. Die Resultate für die Modellpotentiale in Silber ermöglichen die Berechnung verschiedener elektronischer Eigenschaften von Silber. Es werden in dieser Arbeit Ergebnisse für die Bindungsenergie, den spezifischen elektrischen Widerstand und den Sprungpunkt von Silber angegeben, mit experimentellen Daten verglichen und diskutiert.

2. Einleitung

Die unelastische Streuung thermischer Neutronen hat sich als eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung dynamischer Vorgänge in kondensierter Materie erwiesen. So konnten in den letzten Jahren die Phononendispersionen zahlreicher Materialien bestimmt werden. Es gelang, aus den Phononendispersionen einfacher Metalle mit Hilfe der Theorie der Pseudopotentiale (Harrison 1966) das Ion-Elektron-Wechselwirkungspotential zu bestimmen und damit aus der Gitterdynamik Aussagen über das Verhalten von Elektronen in Metallen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen zu erhalten (siehe z.B. Schneider 1967). Die Gruppe der Edelmetalle (Cu, Ag, Au) ist in ihrer elektronischen Struktur der Gruppe der Alkalimetalle verwandt. Beide haben ein Elektron außerhalb einer gerade aufgefüllten Elektronenschale. Sie unterscheiden sich jedoch in der Stärke der Bindung dieser gerade aufgefüllten Elektronenschale. Während die Elektronen der vollen Schalen bei den Alkalimetallen so stark gebunden sind, daß sich ihre Wellenfunktionen beim Einbau der freien Atome in das Gitter des Metallkristalls nicht verändern, liegen die d-Elektronen der Edelmetalle (4d bei Silber) energetisch so hoch, daß ihre Wellenfunktionen im gebundenen Zustand nicht mehr durch die entsprechenden Wellenfunktionen der freien Atome wiedergegeben werden können. Dies hat zur Folge, daß die Energie der Leitungselektronen in den Edelmetallen nicht mehr parabolisch - wie im Falle der Alkalimetalle - vom Wellenzahlvektor abhängt, sondern eine komplizierte Mischung aus s- und d-Elektronenzuständen darstellt (Christensen 1969, Bhatnagar 1969). Eine weitere Folge der relativ schwachen Bindung der d-Elektronen im metallischen Zustand ist ihre große räumliche Ausdehnung, die eine abstoßende Ion-Ion-Wechselwirkung aufgrund der Überlappung der d-Elektronen-Wellenfunktionen benachbarter Ionen bedingt. Während diese

abstoßende Wechselwirkung durch einen Potentialansatz nach Born und Mayer näherungsweise berücksichtigt werden kann, ist die Berechnung der s-d-Elektronen-Wechselwirkung für die Edelmetalle sehr aufwendig (Harrison 1969) und führt zu komplizierten Ausdrücken für das Pseudopotential und die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung. Durch geeignete Modellansätze können jedoch auch für die Edelmetalle Informationen über das Pseudopotential aus den Phononendispersionsdaten gewonnen werden.

Trotz des großen theoretischen Interesses an den Phononendispersionskurven der Edelmetalle wurden bisher Untersuchungen nur an Kupfer durchgeführt (Sinha 1966, Svensson et al. 1967, Nicklow et al. 1967, Bühner 1970). Die experimentellen Untersuchungen zur Gitterdynamik von Silber können aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts für thermische Neutronen von 63,6 barn bei einem kohärenten Neutronenstreuquerschnitt von nur 4,6 barn an einem Reaktor wie dem FR 2 mit einem Fluß von etwa $2 \cdot 10^{13}$ n/(cm²sec) mit den konventionellen Spektrometern nicht durchgeführt werden. Erst die Entwicklung einer neuen experimentellen Methode, der Flugzeitmethode mit pseudostatistisch gepulstem Neutronenstrahl (Beckurts 1966, Gläser und Gompf 1969) ermöglichte die Phononmessungen in Silber am Karlsruher Reaktor. Mit dieser Methode konnte abhängig vom Untergrund ein Meßzeitgewinn bis zu einem Faktor 30 erzielt werden.

In Kapitel 3 dieser Arbeit wird die Theorie der Gitterdynamik kurz besprochen, in Kapitel 4 folgt die Beschreibung des Neutronenstreuexperimentes zur Bestimmung der Phononendispersionsrelationen in Einkristallen. Kapitel 5 behandelt zunächst die Auswertung der Phononendispersionskurven mit dem Kraftkonstanten-Modell nach Born und von Kármán und die Anwendung dieses Modells auf die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Silber. Danach wird die Phononendispersion

von Silber mit verschiedenen Modellen der Pseudopotentialtheorie untersucht. Die Resultate für das Ion-Elektron-Potential werden zur Bestimmung elektronischer Eigenschaften von Silber verwendet. Die Ergebnisse hierfür werden mit experimentellen Daten verglichen und diskutiert.

Tabelle 1 stellt einige physikalische Eigenschaften von Silber zusammen, die in dieser Arbeit häufig benötigt werden.

Tabelle 1 Einige physikalische Eigenschaften von Silber

Gitterkonstante bei 300°K	$a = 4,0862 \text{ \AA}$
Atomgewicht	$A = 107,88$ atomare Einheiten
Neutronenwirkungsquerschnitte für 0.025 eV	$\sigma_{\text{koh}} = 4,6$ barn $\sigma_{\text{inkoh}} = 1,9$ barn $\sigma_{\text{abs}} = 63,6$ barn
Debye-Temperatur* bei 0°K	$\theta = 226,2^\circ\text{K}$
Elastische Konstanten* bei 0°K	$c_{11} = 13,149 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ $c_{12} = 9,733 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$ $c_{44} = 5,109 \cdot 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$
Fermienergie	$E_F = 5,50155 \text{ eV}$
Fermiwellenzahl	$k_F = 1,20191 \text{ \AA}^{-1}$
Ladung	$Z = 1$
Ionenplasmafrequenz	$\omega_p = 3,08 \cdot 10^{13} \text{ rad/sec}$
Ionenradius (im Metall)	$r_{\text{ion}} = 1,26 \text{ \AA}$
Abstand der nächsten Nachbarn im Kristallgitter	$a_n = 2,88 \text{ \AA}$

* nach: Konti und Varshni 1969

3. Theorie der Gitterdynamik von Metallen

Die Theorie der Gitterdynamik von Metallen ist ausführlich in der Literatur behandelt worden (z.B. Born und Huang 1954, Maradudin et al. 1956, Ziman 1963). Es soll deshalb an dieser Stelle nun kurz auf die Ergebnisse eingegangen werden, die im folgenden benötigt werden.

Zur Behandlung der Gitterdynamik von Metallen betrachtet man ein Metall als eine Anordnung von positiv geladenen Ionen, die im See der Leitungselektronen eingebettet sind. Die Hamiltonfunktion H_G dieses Systems setzt sich demnach zusammen aus der kinetischen Energie der Ionen T_I und der Elektronen T_E und der potentiellen Wechselwirkungsenergie dieser Teilchen. Die potentielle Energie $V(r,R)$ hängt von den Koordinaten der Elektronen r und den Koordinaten R der Ionen ab und besteht aus der Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander $\phi_E(r)$, der Ionen untereinander $\phi_I(R)$ sowie der Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Ionen $\phi_{EI}(r,R)$:

$$H_G = T_I + T_E + \phi_E(r) + \phi_I(R) + \phi_{EI}(r,R) \quad (3.1)$$

Eine exakte Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung:

$$H_G \Psi_G = E_G \Psi_G \quad (3.2)$$

ist nicht möglich.

Es gelingt jedoch die Schrödingergleichung (3.2) näherungsweise zu lösen, wenn man annimmt, daß dem Elektronengas bei der Bewegung der Ionen reversibel Energie zugeführt und entnommen werden kann, d.h. wenn man die Prozesse vernachlässigt, die der Streuung von Elektronen an Phononen entsprechen.

In dieser Näherung (adiabatische Näherung) erhält man folgende Hamiltonfunktion für die Bewegung der Ionen im See der Leitungselektronen:

$$H = T_I + \phi(R) \quad (3.3)$$

mit

$$\phi(R) = \phi_I(R) + E_E(R) \quad (3.4)$$

Die Gleichungen (3.3) und (3.4) besagen, daß die Bewegung der Ionen in einem effektiven Potential $\phi(R)$ erfolgt, das sich aus der potentiellen Energie der direkten Ion-Ion-Wechselwirkung und der gesamten Elektronenenergie $E_E(R)$ zusammensetzt. Die gesamte Elektronenenergie hängt dabei parametrisch von den Ionenkoordinaten R ab und kann somit als eine indirekte, durch die Leitungselektronen vermittelte, Ion-Ion-Wechselwirkung gedeutet werden.

Da nur Elektronen nahe der Fermifläche an Phononen gestreut werden können, gelingt es, mit Hilfe der adiabatischen Näherung mit gutem Erfolg physikalische Eigenschaften zu berechnen, die von der vollständigen Verteilung der Leitungselektronen innerhalb der Fermifläche abhängen (z.B. Phononendispersion, Bindungsenergie) (Chester 1961). Umgekehrt geht man z.B. zur Berechnung des elektrischen Widerstandes gerade von den vernachlässigten, nicht-adiabatischen Gliedern aus (Ziman 1963).

Zur Aufstellung der Bewegungsgleichung der Ionen im Kristall wird die gesamte potentielle Energie $\phi(R)$ nach den Auslenkungen u_1 des 1-ten Ions aus seiner Ruhelage R_{01} entwickelt. In der harmonischen Näherung wird die Entwicklung nach dem quadratischen Glied abgebrochen. Für Kristalle mit einem Atom in der Einheitszelle ergibt sich (α, β, γ = kartesische Koordinaten):

$$\phi = \phi_0 + \phi_1 + \phi_2 \quad (3.5)$$

mit

$$\phi_1 = \sum_{1,\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial u_1^\alpha} u_1^\alpha \quad (3.6)$$

und

$$\phi_2 = \frac{1}{2} \sum_{1,1',\alpha,\beta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_1^\alpha \partial u_{1'}^\beta} u_1^\alpha u_{1'}^\beta \quad (3.7)$$

Hierbei sind die Ableitungen des Potentials nach den Auslenkungen an den Gleichgewichtslagen R_{01} zu bilden. Da die potentielle Energie in der Gleichgewichtslage ein Minimum hat, verschwindet der Beitrag ϕ_1 . Die Größen

$$\phi_{\alpha\beta}(1,1') = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_1^\alpha \partial u_{1'}^\beta} \right|_{R_{01}} \quad (3.8)$$

müssen aufgrund der Translationsinvarianz von Kristallgittern die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$\phi_{\alpha\beta}(1,1') = \phi_{\alpha\beta}(1-1') = \phi_{\alpha\beta}(1) \quad (3.9)$$

und

$$\sum_1 \phi_{\alpha\beta}(1) = 0 \quad (3.10)$$

Für die Auslenkung des Atoms 1 der Masse M in Richtung α ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$M \ddot{u}_1^\alpha = - \frac{\partial \phi}{\partial u_1^\alpha} = - \sum_{1',\beta} \phi_{\alpha\beta}(1,1') u_{1'}^\beta \quad (3.11)$$

Die Größen $\phi_{\alpha\beta}(1,1')$ werden Kraftkonstanten genannt, da sie - wie aus Gleichung (3.11) hervorgeht - die Kraft auf das Atom 1 in Richtung α darstellen, wenn das Atom 1' in Richtung β um die Einheitsstrecke ausgelenkt wird.

Der einfachste Lösungsansatz für Gleichung (3.11) lautet:

$$\vec{u}_1 = \vec{e}(\vec{q}, s) e^{i[\vec{q} \cdot \vec{R}_{01} - \omega(\vec{q}, s) \cdot t]} \quad (3.12)$$

Dieser Ansatz beschreibt eine ebene Welle mit dem Wellenzahlvektor \vec{q} und der Frequenz ω . Die Polarisation der Welle ist durch den Vektor $\vec{e}(\vec{q}, s)$ charakterisiert, wobei s den Laufindex für die drei möglichen Zweige der Dispersion darstellt.

Durch Einsetzen von (3.12) in (3.11) erhält man ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Polarisationsvektoren $\vec{e}(\vec{q}, s)$:

$$M \omega^2(\vec{q}, s) \delta_{\alpha\beta} e_{\alpha}(\vec{q}, s) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}) e_{\beta}(\vec{q}, s) \quad (3.13)$$

mit

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_1 \phi_{\alpha\beta}(1) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{01}} = \sum_1' \phi_{\alpha\beta}(1) [e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_{01}} - 1] \quad (3.14)$$

Hierbei bedeutet der Strich am Summationszeichen, daß das Glied mit $l=0$ ausgelassen werden muß.

Das Gleichungssystem (3.13) hat nicht-triviale Lösungen nur bei verschwindender Determinante:

$$\boxed{|D_{\alpha\beta}(\vec{q}) - M \omega^2(\vec{q}, s) \delta_{\alpha\beta}| = 0} \quad (3.15)$$

Die Lösung der Eigenwertgleichung (3.15) liefert die Dispersionsrelation $\omega(\vec{q}, s)$ der Phononen.

Im folgenden Kapitel soll auf die experimentelle Bestimmung der Dispersionsrelation $\omega(\vec{q}, s)$ eingegangen werden; Kapitel 5 wird dann die Auswertung der gemessenen Dispersionsrelation durch die Anpassung von Modellansätzen für die dynamische Matrix $D_{\alpha\beta}(\vec{q})$ an die gemessenen Werte $M\omega^2(\vec{q}, s)$ beschreiben.

4. Streuung langsamer Neutronen an Phononen

4.1 Theorie des Wirkungsquerschnittes

Thermische Neutronen sind eine ideale Sonde zur Untersuchung dynamischer Vorgänge in kondensierter Materie, da Wellenzahlvektor und Energie verschiedener Anregungen von der gleichen Größenordnung wie Wellenzahlvektor und Energie thermischer Neutronen sind. Impuls- und Energieänderung von Neutronen bei Streuprozessen, in denen ein Phonon erzeugt oder vernichtet wird, sind deshalb gut meßbar. Die Streuung langsamer Neutronen an atomaren Vielteilchensystemen wird theoretisch in guter Näherung mit dem Fermischen Pseudopotential behandelt. Für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt pro Raumwinkel- und Energieintervall ergibt sich dabei folgender Ausdruck (z.B. Pines 1964):

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{k'}{k_0} \frac{M_n}{n} \left(\frac{M_n}{2\pi}\right)^2 \left| \langle k' f | H(\vec{R}) | i k_0 \rangle \right|^2 \delta\left(\omega + \frac{E_i - E_f}{\hbar}\right) \quad (4.1)$$

k_0 = Wellenzahlvektor des Neutrons vor der Streuung

k' = Wellenzahlvektor des Neutrons nach der Streuung

M_n = Masse des Neutrons

$|i\rangle$ = Anfangszustand des Vielteilchensystems

$|f\rangle$ = Endzustand des Vielteilchensystems

$\hbar\omega$ = Energieänderung des Neutrons

hQ = Impulsänderung des Neutrons

$E_i - E_f$ = Energieänderung des Vielteilchensystems

Der Wechselwirkungsoperator $H(\vec{R})$ für die Streuung von Neutronen an den Kernen eines Kristallgitters läßt sich mit Hilfe des Fermischen Pseudopotentials folgendermaßen schreiben:

$$H(\vec{R}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M_n} \sum_j b_j \delta(\vec{R} - \vec{R}_j) \quad (4.2)$$

\vec{R}_j = Ort des Kerns j

b_j = Gebundene Streulänge des Kerns j

$|k_0\rangle$ und $|k'\rangle$ in Gleichung (4.1) stellen ebene Wellen für die Neutronenzustände, $|i\rangle$ und $|f\rangle$ ebene Wellen für die Phononenzustände vor und nach der Streuung dar.

Durch Einsetzen von (4.2) in (4.1) läßt sich im Falle identischer Kerne ($b_j=b$) der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt in folgender Form schreiben:

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = \frac{k'}{k_0 \hbar} b^2 \cdot S(\vec{Q}, \omega) \quad (4.3)$$

mit

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{i,j=1}^N \langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_i(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j(t)} \rangle_T \quad (4.4)$$

wobei $\langle \rangle_T$ für die thermische Mittelung bei der Temperatur T steht und N die Gesamtzahl der Atome des Streuers bezeichnet. Der doppelt differentielle Streuquerschnitt zerfällt somit in einen Faktor $k'b^2/(k_0\hbar)$, der nur durch die Eigenschaften des Neutrons bestimmt ist und in einen zweiten Faktor, das Streugesetz $S(\vec{Q}, \omega)$, das nur von der Dynamik des Vielteilchensystems abhängt.

Im Falle von Isotopenbeimischungen und nicht verschwindendem Gesamtspin der Atome des Streuers nimmt die Streulänge b_j verschiedene Werte an. Ersetzt man in Gleichung (4.3) die Streulänge b durch den Mittelwert

$$\langle b \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N b_j \quad (4.5)$$

so gibt (4.3) dann den kohärenten Beitrag zum gesamten Streuquerschnitt wieder; darüberhinaus tritt bei nicht identischen Streulängen b_j ein Beitrag durch inkohärente Streuung auf, der jedoch bei der Messung von Phononen nur als Untergrund erscheint und deshalb nicht weiter betrachtet werden soll.

Im Falle kohärenter Streuung an einem Kristall kann das Streugesetz $S(\vec{Q}, \omega)$ nach Gleichung (4.4) berechnet werden, indem für die zeitabhängige Ortskoordinaten $R_i(t)$ der Ausdruck

$$R_i(t) = R_{0i} + u_i(t) \quad (4.6)$$

R_{0i} = Ruhelage, $u_i(t)$ = momentane Auslenkung

verwendet wird und die Auslenkung $u_i(t)$ durch die Phononenentwicklung (3.12) beschrieben wird. Entwickelt man den Exponenten in Gleichung (4.4) nach Potenzen der Auslenkungen, so erhält man Terme, welche der elastischen, der Ein-Phonon- und der Mehrphononenstreuung entsprechen. Der Term für die Ein-Phononen-Streuung lautet:

$$S_1(\vec{Q}, \omega) = \sum_{\vec{q}} \sum_s \left[\hbar\omega + \hbar\omega(\vec{q}, s) \right] \frac{(2\pi)^3}{V} \langle b \rangle^2 \sum_{\vec{G}} (\vec{Q} + \vec{q} - \vec{G}) \cdot \left[\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, s) \right]^2 \cdot \frac{\hbar^2}{2M\omega(\vec{q}, s)} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \exp[-2W_D(Q)] \quad (4.7)$$

Hierbei stellen die Vektoren \vec{G} Vektoren des reziproken Gitters dar, V ist das Volumen der Probe, M die Masse der Atome, \vec{q} ist der Wellenzahlvektor, $\vec{e}(\vec{q}, s)$ der Polarisationsvektor und $\omega(\vec{q}, s)$ die Frequenz des erzeugten (+) oder vernichteten (-) Phonons, n stellt den thermischen Besetzungsfaktor dar:

$$n = \left[\exp \frac{\hbar \omega(\vec{q}, s)}{k_B T} - 1 \right]^{-1} \quad (4.8)$$

und $\exp[-2W_D(Q)]$ den Debye-Waller-Faktor mit:

$$2W_D(Q) = \sum_{\vec{q}, s} \frac{[\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, s)]^2}{2M\omega(\vec{q}, s)} (2n+1) \quad (4.9)$$

Das Auftreten der δ -Funktionen in (4.7) zeigt, daß bei der Streuung von Neutronen an Phononen die Erhaltungssätze für Impuls und Energie gelten:

$$\hbar \omega = E_0 - E' = \pm \hbar \omega(\vec{q}, s) \quad (4.10a)$$

$$\hbar \vec{Q} = \hbar(\vec{k}_0 - \vec{k}') = \vec{G} \pm \vec{q} \quad (4.10b)$$

Die Gleichungen (4.10) stellen die Grundlage der Messung von Phononendispersionskurven mittels kohärenter inelastischer Neutronenstreuung dar.

4.2 Experimentelle Bestimmung von Phononendispersionskurven

4.21 Meßprinzip

Energie- und Impulssatz (4.10) legen das in Abb. 1 dargestellte Meßverfahren nahe: Man läßt einen monochromatischen Neutronenstrahl unter dem Einfallswinkel α relativ zu einer ausgezeichneten Kristallrichtung auf einen Einkristall fallen. Unter dem Streuwinkel ϑ erhält man gerade dann ein Maximum in der Intensität der gestreuten Neutronen, wenn

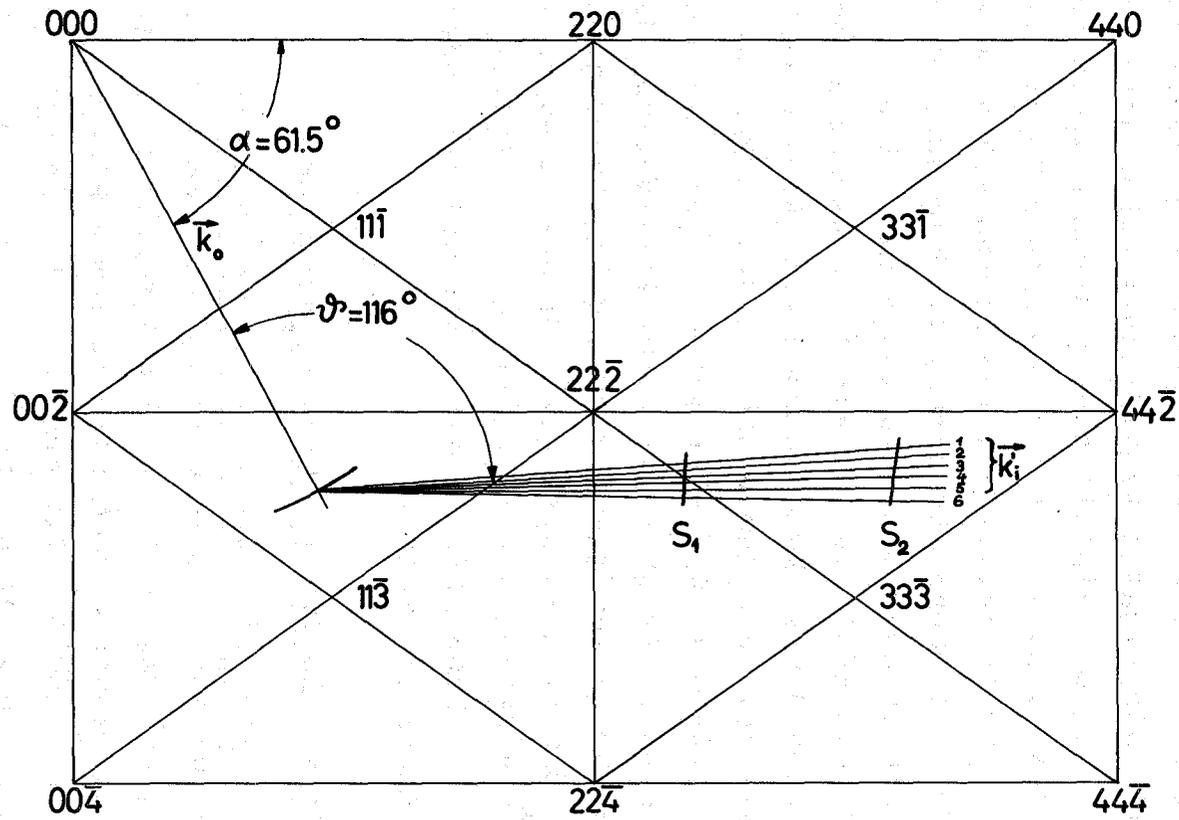


Abb.1: 110 -Ebene des reziproken Gitters von Silber.

Impuls und Energie der Neutronen vor und nach der Streuung zusammen mit Energie und Wellenzahlvektor des erzeugten oder vernichteten Phonons die Beziehung (4.10) erfüllen.

4.22 Konventionelles Flugzeitspektrometer zur Streuung von Neutronen an Phononen

Eine leistungsfähige Methode zur Durchführung dieses Experiments stellt die Flugzeitmethode dar. Dabei wird der monochromatische Strahl einfallender Neutronen durch Braggreflexion an einem Einkristall aus dem weißen Reaktorstrahl herausgeblendet und in zeitlich kurze periodisch aufeinander folgende Neutronenpulse zerhackt. Beim sog. Drehkristallspektrometer übernimmt ein rotierender Einkristall beide Aufgaben. Die Neutronen dieser Pulse werden an der Probe entsprechend dem Wirkungsquerschnitt (4.3) gestreut. Aus der Flugzeit zwischen der Probe und den am Ende der Flugstrecke der Länge l aufgestellten Detektoren kann dann mit einem Vielkanalanalysator die Flugzeitverteilung der Neutronen nach der Streuung und daraus deren Energie bestimmt werden. Die im Ausdruck (4.7) für das Streugesetz auftretenden δ -Funktionen sind aufgrund der Auflösung des Spektrometers, der Mosaikbreite der Probe und der endlichen Phononenlebensdauer verbreitert.

4.23 Intensität der gestreuten Neutronengruppen

Um die Beiträge aller Phononen zu erhalten, die gleichzeitig Impuls- und Energiesatz erfüllen und somit zu einer Neutronengruppe beitragen, ist in dem Ausdruck (4.7) für den Ein-Phonon-Wirkungsquerschnitt die Summe über den Wellenzahlvektor \vec{q} und das Integral über die Energie der gestreuten Neutronen E_f zu bilden. Nach Lomer und Low (1965) ergibt sich dann für den physikalisch beobachtbaren Ein-Phonon-Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d^2 \sigma^{\pm}}{dE d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{koh}}}{4\pi M} \frac{k'}{k_0} \frac{\hbar^2}{2\omega(\vec{q}, s)} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right) \left[\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, s)\right]^2 \cdot \exp[-2W_D(Q)] \cdot J^{-1} \quad (4.11a)$$

mit

$$J^{-1} = \left| 1 \pm \frac{\hbar}{2E_f} \left[\vec{k} \cdot \text{grad}_{\vec{q}} \omega(\vec{q}, s)\right] \right|^{-1} \quad (4.11b)$$

und

$$\sigma_{\text{koh}} = 4\pi \langle b \rangle^2 \quad (4.11c)$$

Soll die Frequenz $\omega(\vec{q}, s)$ eines Phonons mit dem Wellenzahlvektor \vec{q} gemessen werden, so gibt es für jeden reziproken Gitterpunkt vier Einstellungsmöglichkeiten (je zwei für Phononenerzeugungs- und Phononenvernichtungsprozesse).

Welche davon die günstigste ist, kann quantitativ nur mit einem Rechenprogramm ermittelt werden, mit dem z.B. unter Verwendung eines Born- von Kármán Modelles der Wirkungsquerschnitt (4.11) für verschiedene Punkte des reziproken Gitters berechnet wird.

Eine Optimalisierung der gestreuten Neutronenintensität wurde näherungsweise wie folgt durchgeführt:

Da der Neutronenstrom des am Reaktor FR 2 verwendeten Strahlrohres sein Intensitätsmaximum etwa bei 30 - 40 meV hat, ist es anstrebenswert, die Einfallenergie E_0 in diesen Bereich zu legen ($k_0 \approx 4 \text{ \AA}^{-1}$). Da die Phononenenergien in Silber bis zu etwa 20 meV betragen, ist dieser Bereich der Einfallenergie gerade gut geeignet für Phononenerzeugungsprozesse, bei denen eine höhere Auflösung als bei Phononenvernichtungsprozessen erzielt werden kann (Abb. 2).

Andererseits treten beim Silber infolge des hohen Neutronenabsorptionsquerschnittes vor allem am Zonenrand erhebliche Intensitätsschwierigkeiten auf, so daß es sich in diesem Bereich als zweckmäßig erweist, auf die höhere Auflösung

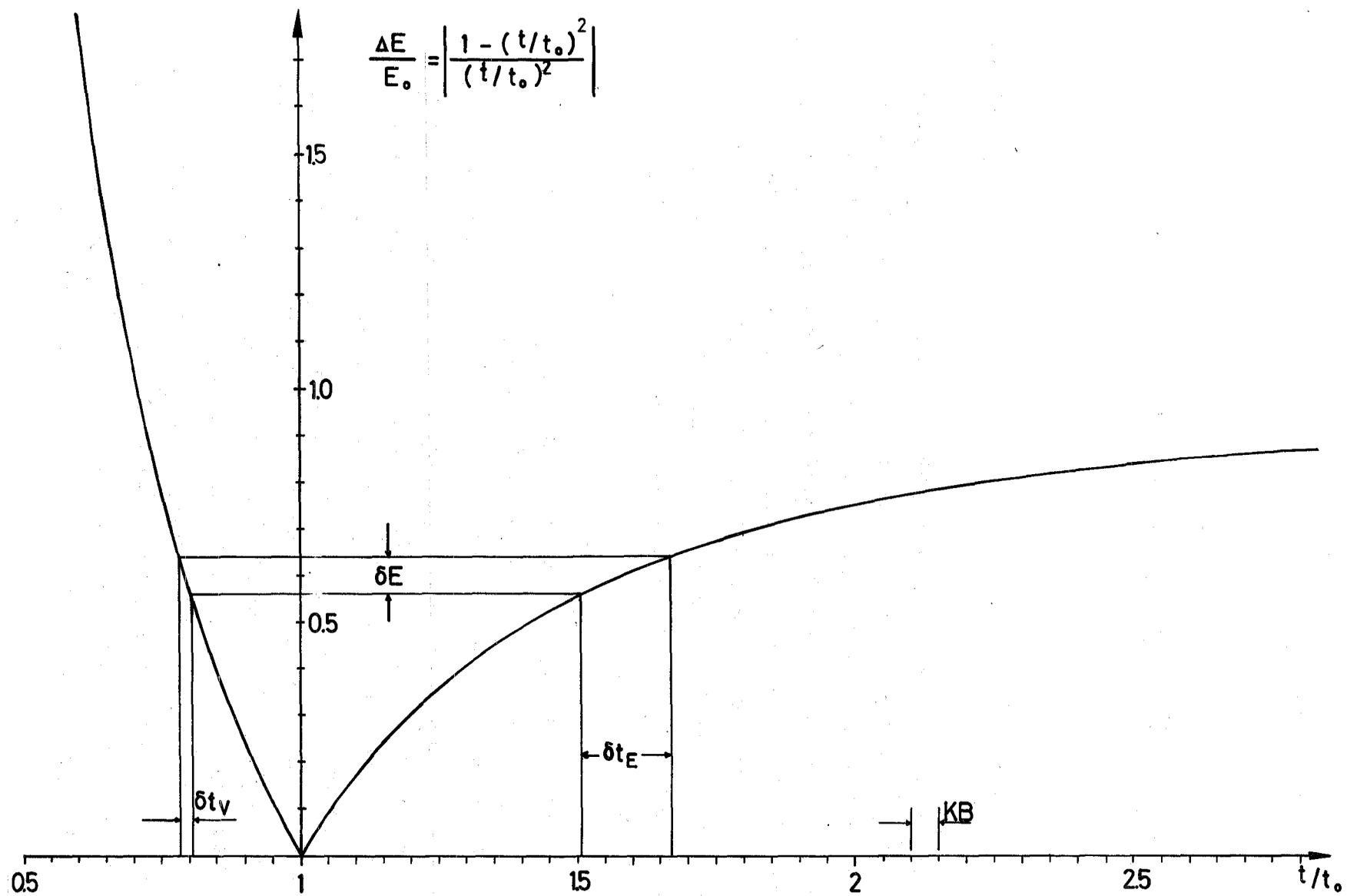
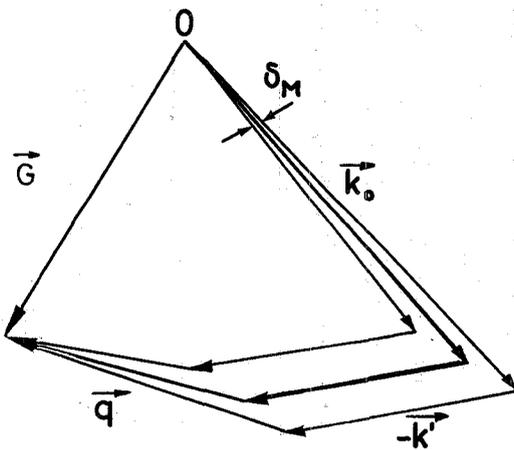
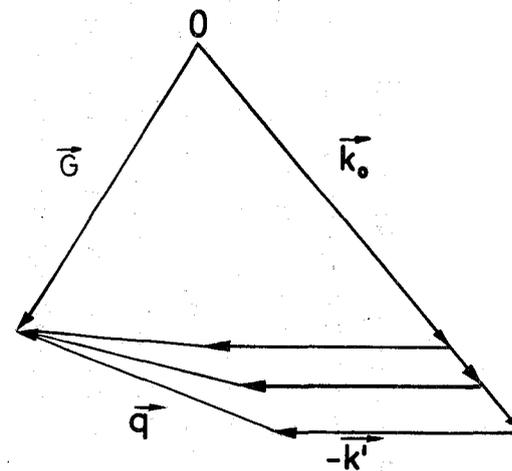


Abb. 2: Energieauflösung bei der Flugzeitmethode



a) Einfluss der Winkeldivergenz
des einfallenden Strahls.



b) Einfluss des Mosaikspreads des
Monochromators.

Abb.3: Fokussierungsmöglichkeiten (Brockhouse)

bei Phononenerzeugungsprozessen zu verzichten und die Phononen nahe dem Zonenrand in Vernichtungsprozessen zu messen. Dabei wirkt sich weiterhin vorteilhaft aus, daß die Impulsüberträge Q größer als bei Erzeugungsprozessen sind und man sich dem maximalen Wert des Faktors $\int \vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{q}, s) \exp(-2W_D(Q))$ im Ausdruck (4.10) für den Wirkungsquerschnitt nähert, der für Silber bei Raumtemperatur bei etwa 9 \AA^{-1} liegt.

Der Faktor k'/k_0 , das Verhältnis der Wellenzahlvektoren der gestreuten und einfallenden Neutronen, kann praktisch nicht zu einer Intensitätssteigerung ausgenutzt werden, da die Zählrohrempfindlichkeit diesen Faktor näherungsweise gerade wieder kompensiert. Die Auswahl unter den zwei Möglichkeiten, ein Phonon mit festgelegtem Wellenzahlvektor an einem vorgegebenen Punkt des reziproken Gitters in Erzeugung oder Vernichtung zu messen, erfolgte nach einem von Peckham (1964) angegebenen und von Brockhouse (1966) grafisch dargestellten Verfahren. Danach wird in dem in Abb. 3 gezeigten Fall eines Phononenerzeugungsprozesses die Intensität der gestreuten Neutronen gerade dann maximal, wenn die Frequenz $\omega(\vec{q})$ mit wachsendem Wellenzahlvektor \vec{q} zunimmt, da in diesem Fall alle gezeichneten Einzelprozesse Energie- und Impulssatz erfüllen können. Man spricht in einem solchen Fall von Fokussierung. Analoge Überlegungen können für Phononenvernichtungsprozesse durchgeführt werden.

4.24 Die pseudostatistische Flugzeitmethode (Gläser, Gompf 1969)

Bei der konventionellen Flugzeitmethode beträgt die zeitliche Ausnutzung des Reaktorstrahles nur etwa 1 %, da die aus verschiedenen Einfallsimpulsen stammenden inelastisch gestreuten Neutronen nicht überlappen dürfen, wenn eine

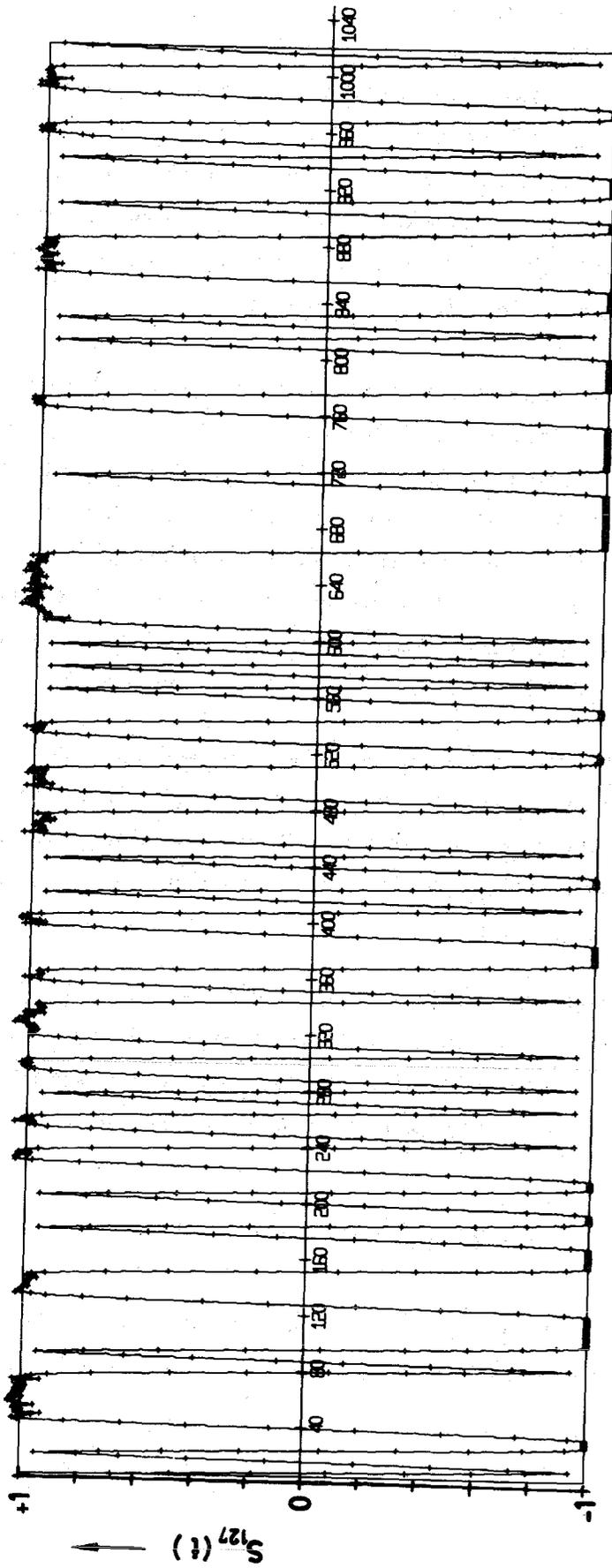


Abb.4 : Pseudostatistische Modulation des einfallenden Neutronenstrahls

eindeutige Energiebestimmung gewährleistet sein soll. Nach einem Vorschlag von Beckurts (1966) wurde von Gompf am Reaktor FR 2 in Karlsruhe eine Apparatur zur pseudostatistischen Modulation des Reaktorstrahls aufgebaut. Mit dieser Verbesserung der Flugzeitmethode wird eine zeitliche Ausnutzung des Reaktorstrahls von 50 % erreicht. Je nach Untergrund wird ein Meßzeitgewinn bis zu einem Faktor 30 für die Phononenmessungen im Silber, verglichen mit der konventionellen Flugzeitmethode, erzielt.

Bei der pseudostatistischen Flugzeitmethode wird der Reaktorstrahl mit einer rotierenden Scheibe gepulst, deren Achse parallel zum Neutronenstrahl verläuft und auf deren Rand ein pseudostatistisches Absorptionsmuster angebracht ist. Die Abbildung 4 zeigt die bei den Silbermessungen verwendete Signalfunktion S_i , die auf ± 1 normiert wurde. Sie wurde mit Hilfe der Informationstheorie an eine echt statistische Folge angenähert und hat folgende Eigenschaften:

- a) Sie ist periodisch im Intervall $T = N \cdot \Delta\tau$ mit $N = 2^n - 1$; $\Delta\tau$ bezeichnet die kleinste Pulsbreite der Folge S_i .
(Im Experiment war: $n = 7$, $\Delta\tau = 32 \mu\text{sec}$, Kanalbreite des Flugzeitanalysators $\tau_{\text{KB}} = 16 \mu\text{sec}$ bei 256 Kanälen, somit $m = \Delta\tau / \tau_{\text{KB}} = 2$).
- b) Ihre Autokorrelationsfunktion hat nahezu den Verlauf einer Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite $\tau_{1/2} = 1,44 \cdot \Delta\tau$.
(Im Gegensatz hierzu ist die Autokorrelationsfunktion einer echt statistischen Folge durch eine δ -Funktion gegeben).
- c) Die Transmission der Folge beträgt 50 %.

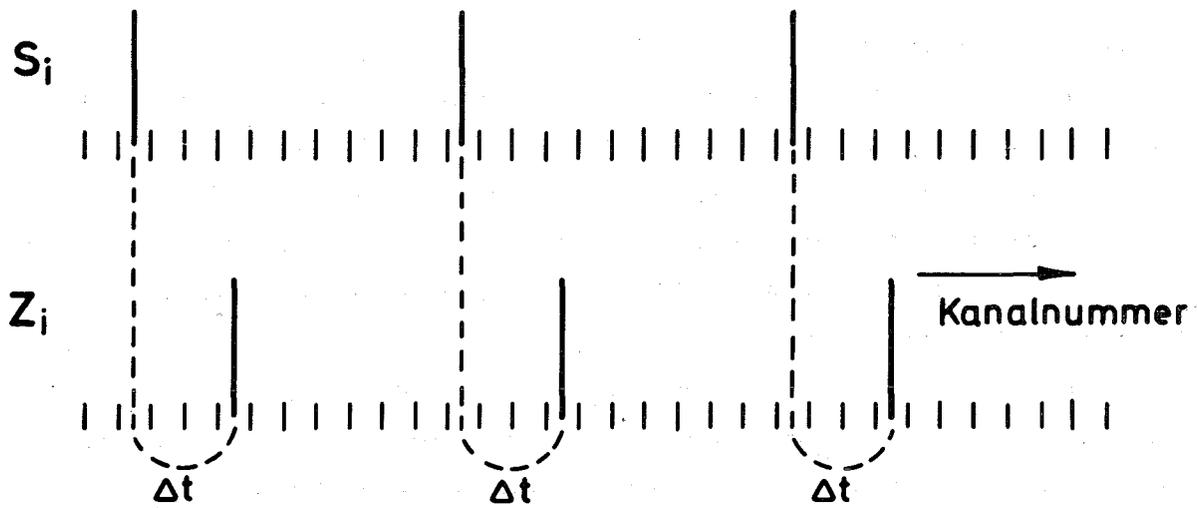
In Abb. 5 werden konventionelle und pseudostatistische Flugzeitmethode stark schematisiert für den Fall nur eines

einzigsten inelastischen Streuprozesses verglichen. Dazu stellt S_i in Abb. 5a ein Bild der Folge der einfallenden Neutronenpulse dar, wie es am Ort des Detektors mit Hilfe elastischer Streuung aufgenommen werden kann. Aufgrund des inelastischen Prozesses kommen nun aber auch noch Neutronen mit einer dem Streuquerschnitt entsprechenden Wahrscheinlichkeit um die Zeit Δt verzögert gegenüber den elastisch gestreuten Neutronen am Detektor an. Startet man den Flugzeitanalysator mit der Periode der Signalfunktion, so erhält man beim konventionellen Flugzeitexperiment als Zählrate die Summe der den einzelnen Einfallsimpulsen zugeordneten Streueignisse.

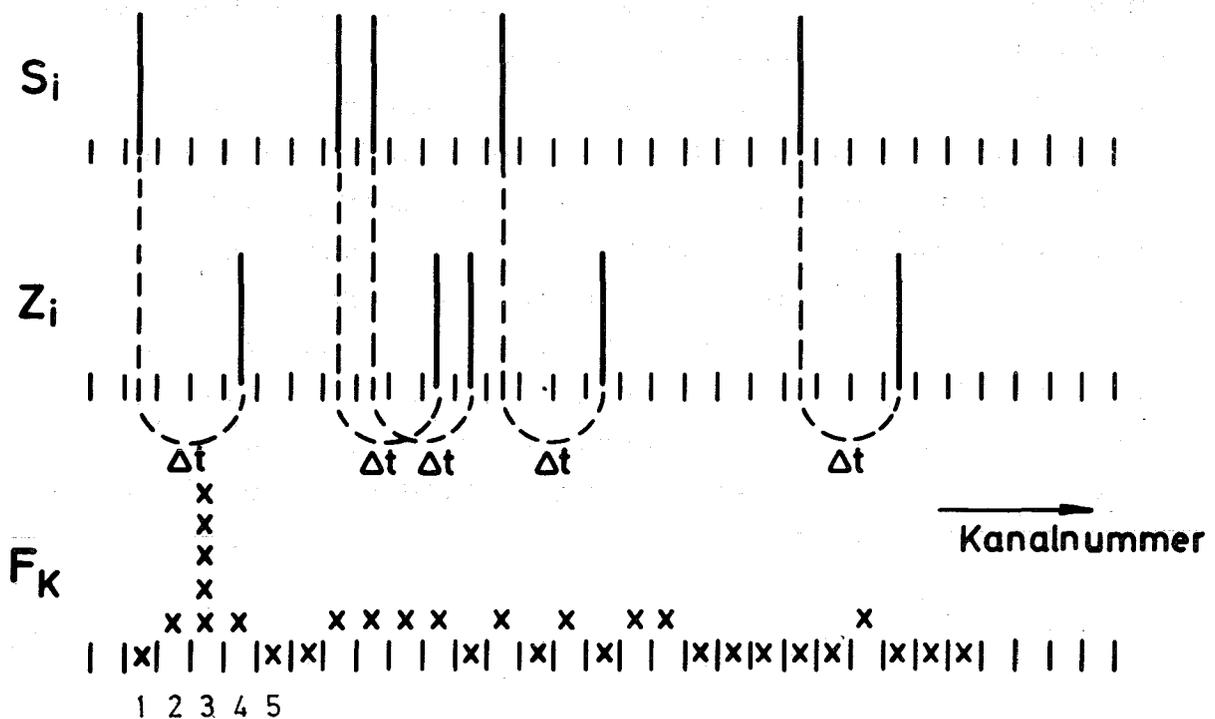
S_i in Abb. 5b stellt wiederum das Bild der einfallenden Neutronenimpulse dar, deren Abstände nun jedoch pseudo-statistisch verteilt sind. Zu jedem Einfallsimpuls erhält man wiederum mit der durch den Streuquerschnitt bestimmten Wahrscheinlichkeit Neutronenimpulse, die gegenüber den elastisch gestreuten um die Zeit Δt verzögert sind. Startet man den Flugzeitanalysator mit der Periode T der pseudo-statistischen Folge, so werden die Detektorsignale zur Zählratenverteilung Z_i aufsummiert. Man erhält nun die wahre Flugzeitverteilung F_k , indem man abfragt, welche Korrelationen zwischen der Zählratenverteilung Z_i und der Verteilung S_i der Einfallsimpulse bestehen. So ergeben sich im Beispiel der Abb. 5b strenge Korrelationen für eine Verschiebung Δt um 3 Kanäle. Durch Bilden der Kreuzkorrelation:

$$F_k = \frac{1}{mN} \sum_{i=1}^{mN} S_i \cdot Z_{i+k} \quad (4.12)$$

erhält man somit im Kanal Nr. 3 der wahren Flugzeitverteilung ein Maximum, während sich in den anderen Kanälen ein konstanter Untergrund durch zufällige Korrelation ausbildet.



a) Konventionelles Flugzeitexperiment



$$F_K = \frac{1}{mN} \sum_{i=1}^{mN} S_i * Z_{i+K}$$

b) Pseudostatistisches Flugzeitexperiment

Abb.5: Vergleich der Vorgänge beim konventionellen und pseudostatistischen Flugzeitexperiment

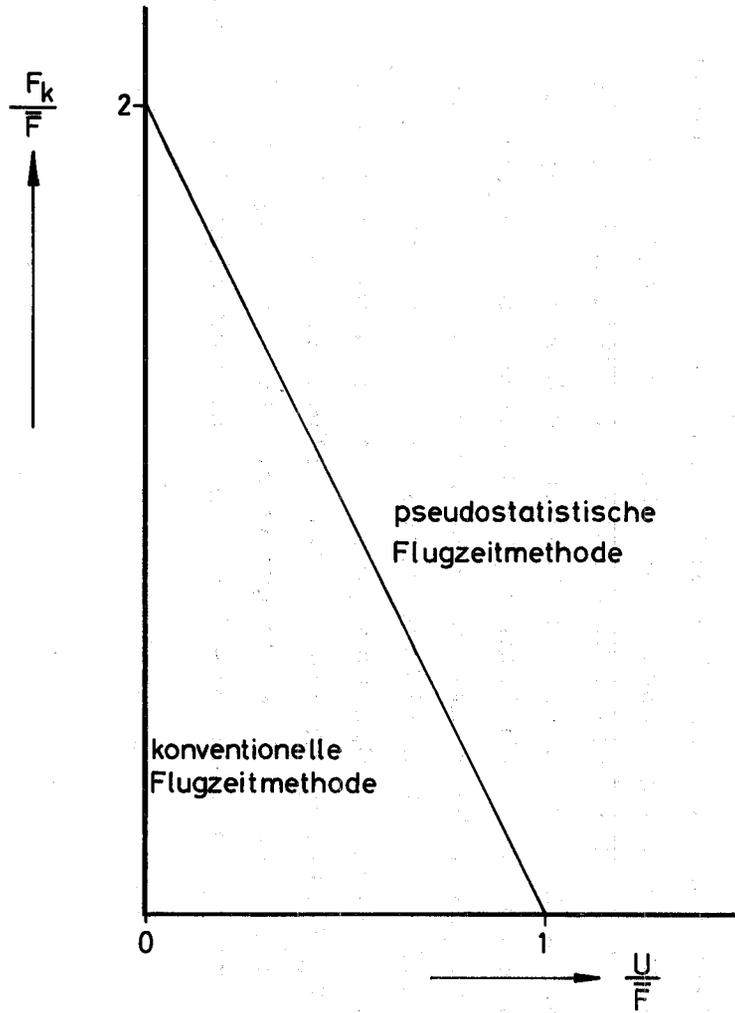


Abb.6a: Vergleich von pseudostatistischer und konventioneller Flugzeitmethode

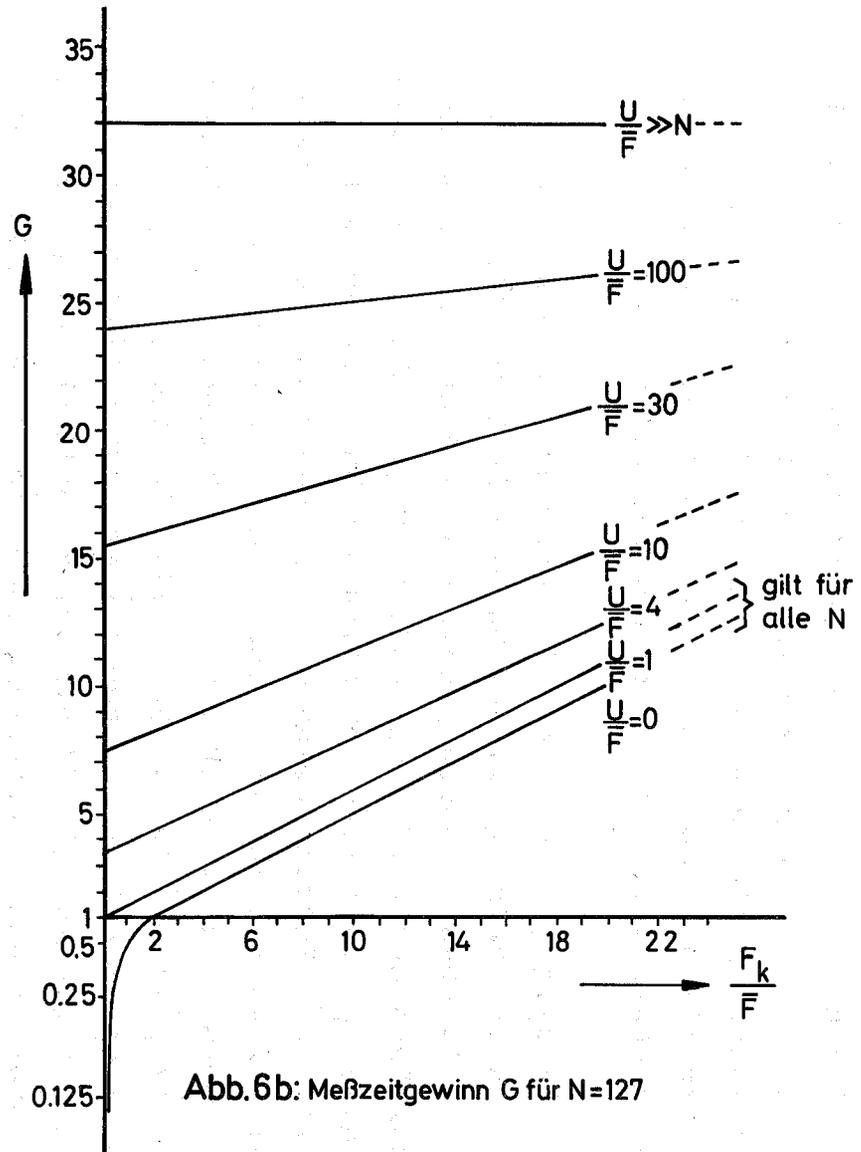


Abb.6b: Meßzeitgewinn G für $N=127$

Im tatsächlichen Experiment stellt die wahre Flugzeitverteilung eine Faltung des Wirkungsquerschnittes mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers dar. Diese war bei den Experimenten am Silber im wesentlichen gegeben durch die Autokorrelationsfunktion der Signalfunktion.

Abb. 6a zeigt, welche Methode aufgrund des relativen Fehlers in Abhängigkeit vom Untergrund U und dem Inhalt F_k des interessierenden Kanals k vorteilhaft zur Messung einer Phononenspitze angewandt wird (F = mittlerer Kanalinhalt, F_k und F sind bezüglich des Untergrundes korrigiert). Der Meßzeitgewinn G der pseudostatistischen gegenüber der konventionellen Flugzeitmethode kann der Abb. 6b entnommen werden. In Abb. 7 ist die Messung eines Phonons auf dem $\sqrt{011 T_1}$ -Ast dargestellt, die Abb. 7a zeigt die Zählratenverteilung Z_i , aus der man durch Bilden der Kreuzkorrelation (4.12) mit der Signalfunktion der Abb. 4 die wahre Flugzeitverteilung (Abb. 7b) erhält. Dieses Meßbeispiel ist durch folgende Parameter charakterisiert

$$F_k/F = 21, \quad U/F = 80, \quad \text{daraus folgt } G \approx 24.$$

Aus der Lage des Maximums P in der Flugzeitverteilung können dann die Energie und der Wellenzahlvektor des gestreuten Neutrons berechnet werden. Den Wellenzahlvektor des Phonons erhält man aus dem Impulssatz, der für diesen Fall in Abb. 7c dargestellt ist. Bei Verwendung mehrerer Zählrohre ist es möglich, mit einer Messung ein Kurvenstück auf der Streufläche und dann z.B. den Schnittpunkt dieser Kurve mit einer vorgegebenen Richtung zu bestimmen. In dem gezeigten Beispiel läuft die Streufläche zufällig ganz flach durch eine 110-Richtung, so daß man praktisch in jedem Zählrohr ein $\sqrt{011 T_1}$ -Phonon (maximale Abweichung von der 110-Richtung = 3°) erhält. Die Frequenz des Phonons ergibt sich aus der Energiedifferenz des Neutrons vor und nach der Streuung.

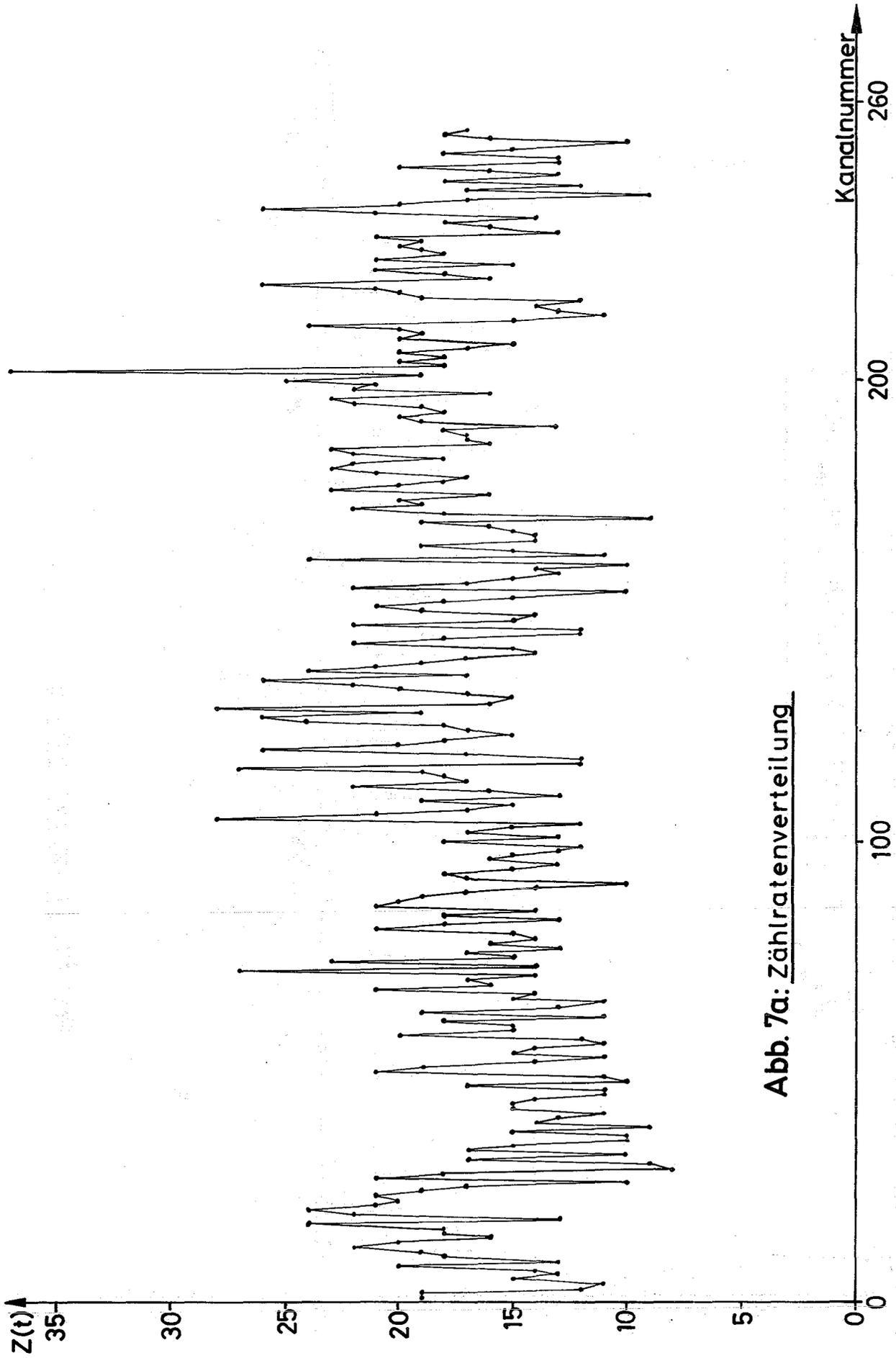


Abb. 7a: Zählratenverteilung

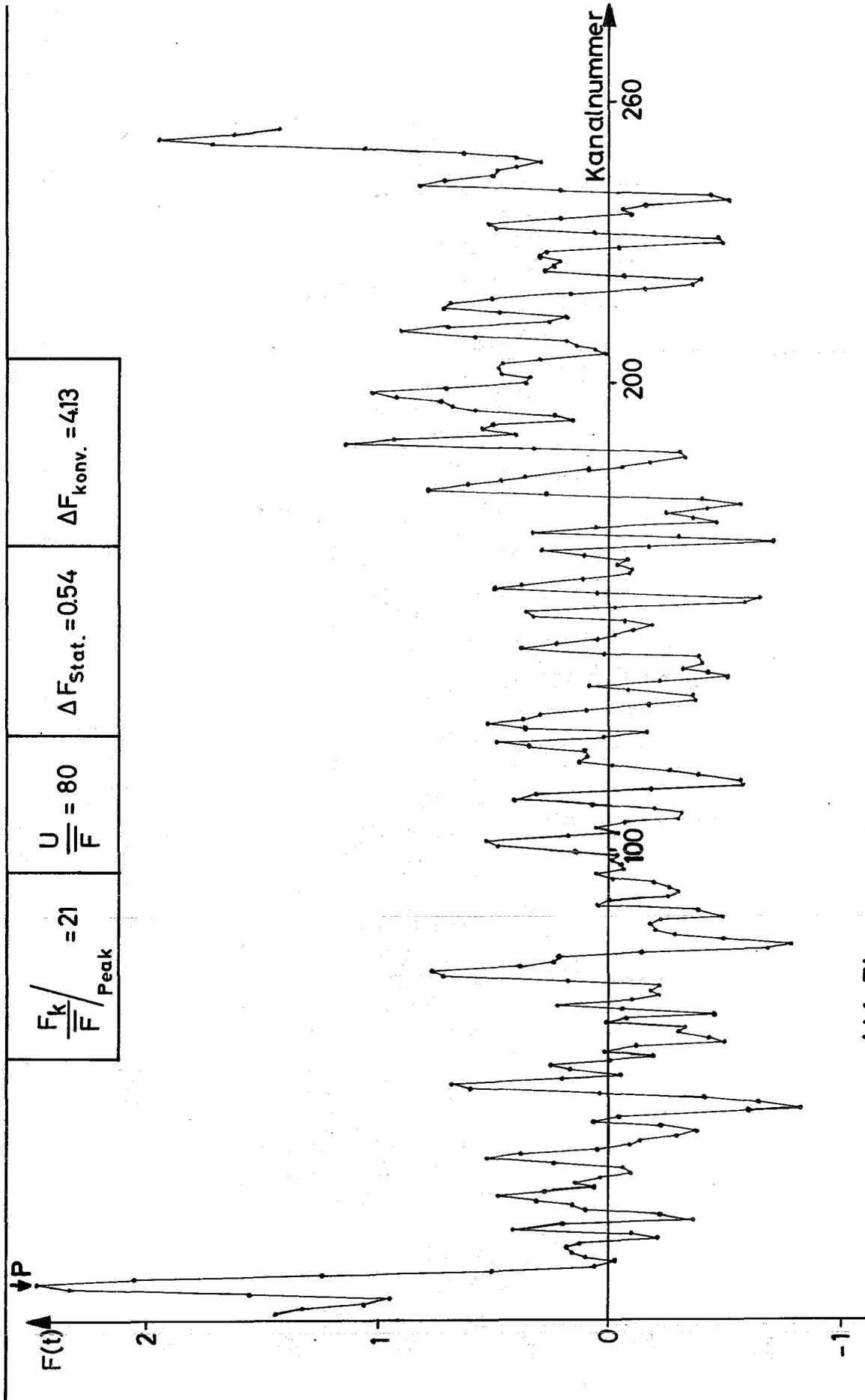


Abb. 7b: Flugzeitverteilung

4.25 Experimenteller Aufbau

Abb. 8 zeigt ein Schema des experimentellen Aufbaues am R7-Kanal des Reaktors FR 2 in Karlsruhe. Der aus dem Strahlrohr austretende Neutronenstrahl wird mit dem statistischen Chopper gepulst. An der (0002)-Ebene eines Beryllium-Einkristalles wird eine monochromatische Pulsfolge mit einer mittleren Energie von $E_0 = 37,7$ meV in Richtung auf die Streuprobe reflektiert. Die an der Streuprobe gestreuten Neutronen werden unter dem Streuwinkel ϑ nach einer Flugstrecke von 2 m mit 6 He^3 -Zählrohren (4 atm) registriert. Diese 6 Zählrohre haben einen Winkelabstand von $0,9^\circ$ voneinander; sie sind einzeln über Vorverstärker mit einem Flugzeit-Vielkanalanalysator (TMC-4096) verbunden.

Die Zählraten Z_i der einzelnen Detektoren können über Lochstreifen ausgegeben werden, die dann an einer Rechenmaschine zur Bildung der Kreuzkorrelation (4.12) weiterverarbeitet werden.

4.26 Ergebnisse

Die Messungen der Phononenfrequenzen wurden im wesentlichen in der (011)-Ebene des reziproken Gitters von Silber durchgeführt. Nur die Phononen auf dem $\sqrt{011} T_1$ -Ast, deren Polarisationsvektoren senkrecht auf der (011)-Ebene stehen, wurden in der (001)-Ebene bestimmt. Als Streuprobe wurde ein plattenförmiger Einkristall mit den Abmessungen 50 x 10 x 5 mm verwendet, dessen Mosaikspread $20'$ betrug.

In Tabelle 2 sind die Wellenzahlvektoren und die zugehörigen Frequenzen $\omega(\vec{q})$ von 55 Phononen zusammengestellt, die in den Hauptsymmetrierichtungen $\sqrt{001}$, $\sqrt{011}$ und $\sqrt{111}$ mit einer kleineren Abweichung als $\pm 3^\circ$ gefunden wurden. Abb. 9 zeigt die Dispersionskurven in diesen Richtungen zusammen mit den Kurven eines Born- von Kármán-Modells, bei dem Wechselwirkung zwischen den Gitterbausteinen bis zu drittnächsten Nachbarn berücksichtigt wurden.

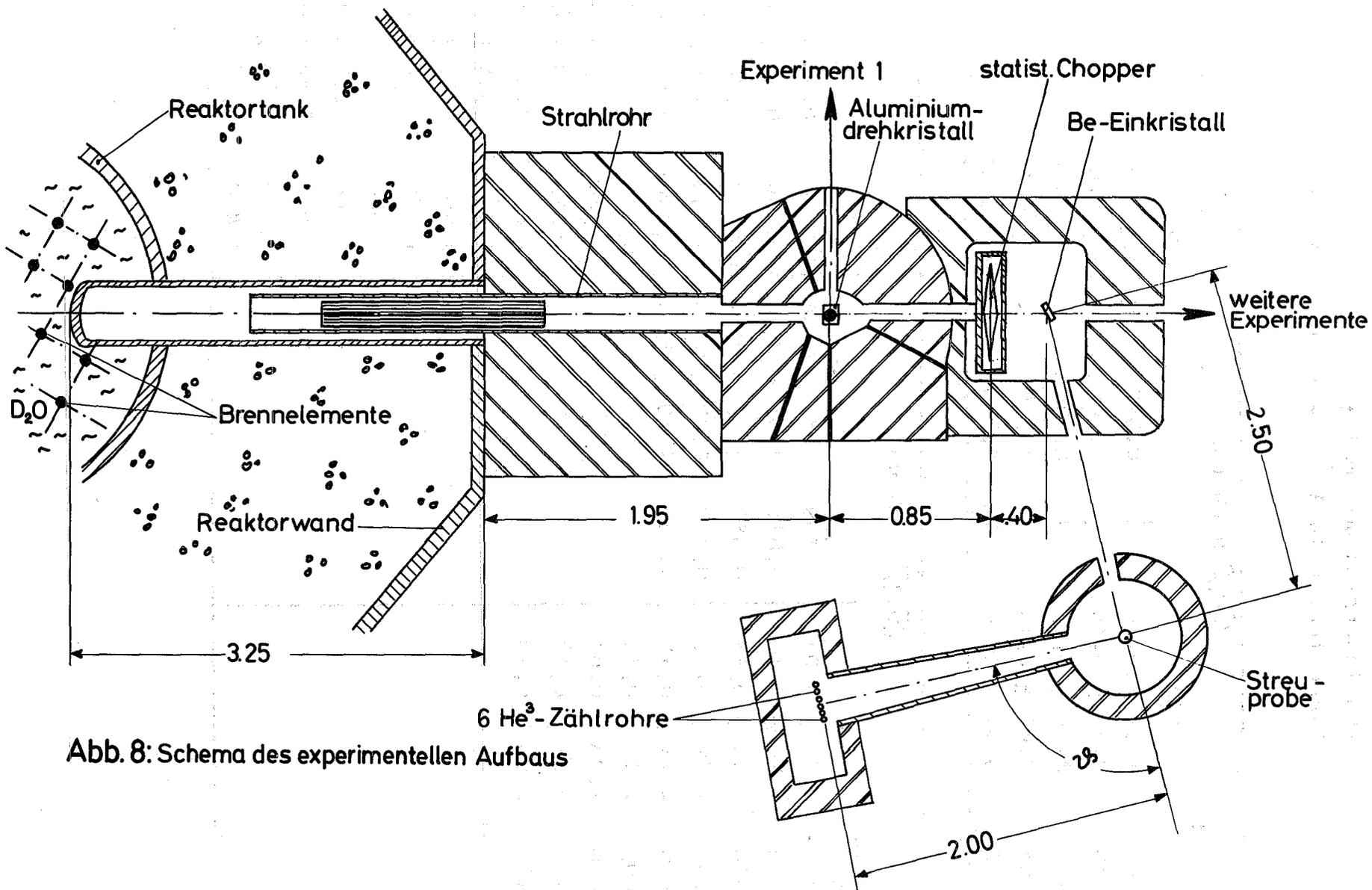


Abb. 8: Schema des experimentellen Aufbaus

Tabelle 2 Phononenfrequenzen in den Hauptsymmetrie-
richtungen $\sqrt{001}$, $\sqrt{011}$ und $\sqrt{111}$.

Abweichungen: maximal $\pm 3^\circ$

Einheiten: q in \AA^{-1} , ω in 10^{13} rad/sec

$\sqrt{001}$ -Richtung					
L			T		
q	ω		q	ω	
0,400	$1,39 \pm 0,10$		0,350	$0,73 \pm 0,05$	
0,800	$2,30 \pm 0,15$		0,500	$1,05 \pm 0,05$	
1,119	$2,96 \pm 0,15$		0,770	$1,40 \pm 0,10$	
1,189	$2,85 \pm 0,15$		1,350	$2,01 \pm 0,15$	
1,522	$3,19 \pm 0,20$		1,420	$2,10 \pm 0,15$	

$\sqrt{011}$ -Richtung					
L		T_1		T_2	
q	ω	q	ω	q	ω
0,300	$1,00 \pm 0,05$	0,700	$0,87 \pm 0,05$	0,280	$0,58 \pm 0,05$
0,500	$1,70 \pm 0,10$	0,810	$1,06 \pm 0,10$	0,460	$0,96 \pm 0,10$
0,950	$2,49 \pm 0,15$	0,880	$1,16 \pm 0,10$	0,520	$1,00 \pm 0,10$
1,700	$2,30 \pm 0,15$	0,950	$1,23 \pm 0,10$	0,753	$1,56 \pm 0,08$
1,910	$2,22 \pm 0,15$	1,450	$1,73 \pm 0,15$	0,840	$1,62 \pm 0,15$
2,007	$2,14 \pm 0,10$			0,894	$1,71 \pm 0,09$
2,010	$2,23 \pm 0,07$			0,981	$1,85 \pm 0,08$
2,102	$2,08 \pm 0,10$			1,040	$1,83 \pm 0,15$
2,139	$2,08 \pm 0,10$			1,081	$2,05 \pm 0,07$
				1,225	$2,21 \pm 0,20$
				1,400	$2,47 \pm 0,20$
				1,480	$2,58 \pm 0,20$
				1,520	$2,75 \pm 0,15$
				1,580	$2,77 \pm 0,15$
				1,640	$2,82 \pm 0,15$
				1,750	$2,88 \pm 0,15$
				1,800	$2,88 \pm 0,15$

Tabelle 2 -Fortsetzung-

		$\sqrt{111}$ -Richtung	
L	ω	T	ω
q		q	
0,400	1,44 \pm 0,10	0,330	0,49 \pm 0,05
0,530	2,00 \pm 0,15	0,400	0,56 \pm 0,05
0,600	2,02 \pm 0,15	0,530	0,80 \pm 0,05
0,880	2,78 \pm 0,25	0,650	0,92 \pm 0,10
1,067	3,07 \pm 0,15	0,740	1,08 \pm 0,10
1,086	3,09 \pm 0,15	0,860	1,08 \pm 0,11
		1,180	1,36 \pm 0,15
		1,117	1,40 \pm 0,05

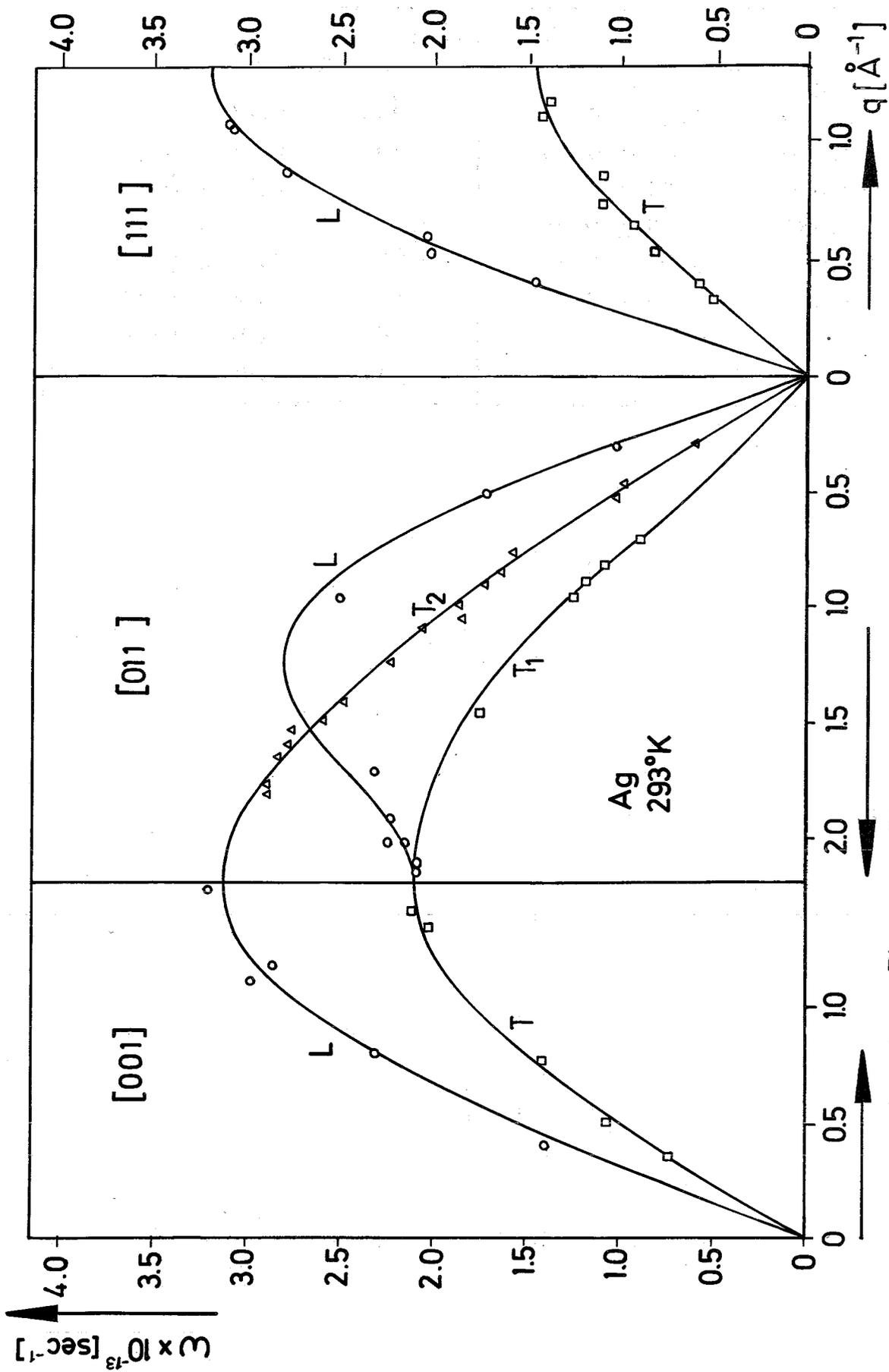


Abb.9: Phononen Dispersion von Silber

Während die hier beschriebenen Messungen durchgeführt wurden, hat eine andere Gruppe mit Untersuchungen der Gitterdynamik von Silber begonnen. Die gesamte Übereinstimmung der vorliegenden Daten mit den ersten veröffentlichten Meßwerten der Arbeit von Kamitakahara und Brockhouse (1969) ist gut, die maximalen Abweichungen treten im $\sqrt{011}$ \underline{L} -Zweig auf und betragen 5 %.

5. Auswertung der Dispersionskurven

5.1 Allgemeines

Die Grundlage der Auswertung von Phononendispersionskurven bildet die dynamische Gleichung (3.15):

$$\left| D_{\alpha\beta}(\vec{q}) - M\omega^2(\vec{q}, s) \delta_{\alpha\beta} \right| = 0 \quad (3.15)$$

mit

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_{l=1}^{l_{\max}} \phi_{\alpha\beta}(l) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_{0l}} \quad (3.14)$$

und

$$\phi_{\alpha\beta}(l) = \phi_{\alpha\beta}(l, l') = \left. \frac{\partial^2 \phi(R)}{\partial u_1^\alpha \partial u_{1'}^\beta} \right|_{R=R_{0l}} \quad (3.8)$$

Diese Gleichungen stellen eine Verbindung her zwischen den gemessenen Phononenfrequenzen ω und den Ableitungen $\phi_{\alpha\beta}$ des Wechselwirkungspotentials an den Positionen der Nachbaratome, den sog. Kraftkonstanten. Eine direkte Berechnung der Phononenfrequenzen mit Hilfe obiger Gleichungen aus ersten Prinzipien ist undurchführbar. Man bedient sich deshalb verschiedener Modelle, die auf parametrische Weise die dynamische Matrix anzunähern versuchen.

In dem Modell von Born und von Kármán setzt man die Kraftkonstanten als freie Parameter an und bestimmt ihre Werte durch Anpassen der dynamischen Matrix $D_{\alpha\beta}$ an die bekannten Werte von $M\omega^2$ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Man erhält dabei eine Aussage über die Reichweite der Kräfte, die durch die obere Grenze l_{\max} in der Entwicklung der dynamischen Matrix (3.14) bestimmt ist. Die Vorzeichen der Kraftkonstanten liefern als zweite Ableitungen des Potentials Aussagen über die Krümmung der potentiellen Energie an den Atomorten. In vielen Fällen reicht eine beschränkte Anzahl von Kraftkonstanten $\phi_{\alpha\beta}(l)$ zur Beschreibung der Phononendispersionen aus. Es zeigt sich, daß mit diesem Modell Phononen beliebiger Wellenzahlvektoren in guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben werden können. Das Born- von Kármán-Modell eignet sich somit zur Berechnung verschiedener physikalischer Eigenschaften, die von der gesamten Verteilung der Phononenfrequenzen abhängen (z.B. Phononenfrequenzverteilung und dynamische Struktur-faktoren).

Andererseits wurde durch die direkte Beobachtung von Kohn-Anomalien in verschiedenen Metallen und Legierungen nachgewiesen, daß die interatomaren Kräfte dieser Substanzen eine sehr große Reichweite besitzen. In solchen Fällen verlieren die Born- von Kármán-Kraftkonstanten ihre ursprüngliche Bedeutung, da sie mit zunehmendem Abstand nur langsam abnehmen und stark von der oberen Grenze l_{\max} in der Entwicklung der dynamischen Matrix (3.14) abhängen.

Die Erklärung der gemessenen Phononendispersionen in Metallen setzt demnach ein differenziertes Modell voraus, das in der Lage ist, die langreichweitige Coulombwechselwirkung der Elektronen und der Ionen im Metall möglichst genau zu beschreiben. In den vergangenen Jahren gelang es, derartige Modelle für die einfachen Metalle zu entwickeln. Damit konnten die Phononenfrequenzen und verschiedene elektronische Eigenschaften der einfachen Metalle in guter Übereinstimmung mit dem Experiment beschrieben werden. Diesen

Modellen liegt jedoch die Näherung zugrunde, daß ein Metallkristall in guter Näherung in Ionenrümpfe und Leitungselektronen eingeteilt werden kann. Dieses Verfahren ist bei den Edelmetallen fragwürdig, da das 5s-Elektron, das als Leitungselektron angenommen wird, von den 4d-Elektronen energetisch nur wenig getrennt ist. Immerhin kann man hoffen, mit solchen Modellen einen tieferen Einblick in die Physik der Gitterdynamik der Edelmetalle zu erhalten als mit einem reinen Kraftkonstanten-Modell.

In Abschnitt 5.2 werden zunächst die zur Auswertung von Phononendispersionskurven benötigten Grundlagen zusammengestellt. Die Auswertung der Phononendispersion in Silber mit dem Born- von Kármán-Modell und die Anwendung zur Berechnung verschiedener thermodynamischer Eigenschaften von Silber wird in Abschnitt 5.3 besprochen. In Abschnitt 5.4 wird dann versucht, die Phononendispersion in Silber mit den gegenwärtig bekannten Modellen der Pseudopotentialtheorie auszuwerten. Die Ergebnisse für das Ion-Elektron-Potential werden dann zur Berechnung verschiedener elektronischer Eigenschaften von Silber verwendet.

5.2 Allgemeine Grundlagen

5.21 Die Dispersionskurven in Hauptsymmetrierichtungen

Foreman und Lomer (1957) haben gezeigt, daß sowohl alle Frequenzen $\omega(\vec{q}, s)$ als auch die zugehörigen Polarisationsvektoren $\vec{e}(\vec{q}, s)$ bekannt sein müssen, um die dynamische Matrix $D(\vec{q})$ und daraus durch Fourierumkehr die Kraftkonstanten $\phi_{\alpha\beta}(l)$ in eindeutiger Weise zu berechnen. Die experimentelle Ermittlung von Polarisationsvektoren ist jedoch sehr schwierig und ungenau. Man bestimmt deshalb häufig genäherte Werte für die Kraftkonstanten nur aus

Phononen, deren Wellenzahlvektoren in den Hauptsymmetrie-richtungen des Kristallgitters liegen. Für solche Wellenzahlvektoren spaltet die Säkulargleichung (3.15) in drei in ω^2 lineare Gleichungen auf und die Polarisationsvektoren sind durch die Symmetrie des Gitters festgelegt. Durch Anwendung von Symmetrioperationen, die den Wellenzahlvektor invariant lassen und damit die dynamische Matrix invariant lassen müssen, erhält man für Phononen in den Hauptsymmetrierichtungen folgende Gleichungen (z.B. Schweiß, 1968):

$$\begin{array}{l}
 \sqrt{011}\text{-Richtung} \\
 M\omega_1^2 = D_{11} + D_{12} \quad \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) \text{ L} \\
 M\omega_2^2 = D_{11} - D_{12} \quad \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) \text{ T}_1 \\
 M\omega_3^2 = D_{33} \quad \vec{e} = (0, 0, 1) \text{ T}_2
 \end{array} \quad (5.1)$$

$$\begin{array}{l}
 \sqrt{001}\text{-Richtung} \\
 M\omega_1^2 = D_{11} \quad \vec{e} = (1, 0, 0) \text{ L} \\
 M\omega_2^2 = D_{22} \quad \vec{e} = (0, 1, 0) \\
 M\omega_3^2 = M\omega_2^2 \quad \vec{e} = (0, 0, 1)
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} M\omega_2^2 = D_{22} \\ M\omega_3^2 = M\omega_2^2 \end{array}} \right\} \text{ T} \quad (5.2)$$

$$\begin{array}{l}
 \sqrt{111}\text{-Richtung} \\
 M\omega_1^2 = D_{11} + 2D_{12} \quad \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \text{ L} \\
 M\omega_2^1 = D_{11} - D_{12} \quad \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0 \right) \\
 M\omega_3^2 = M\omega_2^2 \quad \vec{e} = \left(\frac{1}{\sqrt{6}}, \frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{2}{\sqrt{6}} \right)
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} M\omega_2^1 = D_{11} - D_{12} \\ M\omega_3^2 = M\omega_2^2 \end{array}} \right\} \text{ T} \quad (5.3)$$

Hierbei stellen die Vektoren \vec{e} die zu den jeweiligen Frequenzen gehörigen Polarisationsvektoren dar. L und T stehen

für longitudinale und transversale Polarisation. Die im folgenden besprochenen Auswertungen erfolgen nur für Phononen, deren Wellenzahlvektor in einer dieser drei Hauptsymmetrierichtungen liegt.

5.22 Die dynamische Matrix im Impulsraum

Eine Analyse der Meßdaten mit der Pseudopotentialtheorie erfolgt zweckmäßigerweise im Impulsraum, da die Charakterisierung der Leitungselektronenzustände durch Wellenzahlvektoren die Berechnung der Elektronenenergien auf einfache Weise erlaubt. Zu diesem Zweck muß die dynamische Gleichung (3.14) in den Impulsraum transformiert werden. Schreibt man die potentielle Energie eines Systems von Ionen als eine Summe von 2-Körper-Potentialen:

$$\phi(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{1,1'} E(\vec{R}_1 - \vec{R}_{1'}) \quad (5.4)$$

dann gewinnt man daraus die Kraftkonstanten durch zweimaliges Differenzieren nach den Auslenkungen:

$$\phi_{\alpha\beta}(1,1') = \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_1^\alpha \partial u_{1'}^\beta} = \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial u_1^\alpha \partial u_{1'}^\beta} \quad (5.5)$$

mit $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_{1'}$.

Setzt man für $E(\vec{R})$ die Fourierentwicklung:

$$E(\vec{R}) = \sum_{\vec{q}} E(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{R}} \quad (5.6)$$

in die Gleichung (5.5) ein, so erhält man aus der Definition (3.14) der dynamischen Matrix im Ortsraum nach einigen Umformungen (z.B. Pines 1964) die dynamische Matrix im Impulsraum:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_0} \sum_{\vec{G}} \left[(\vec{G} + \vec{q})_\alpha (\vec{G} + \vec{q})_\beta E(\vec{G} + \vec{q}) - \vec{G}_\alpha \vec{G}_\beta E(\vec{G}) \right] \quad (5.7)$$

mit: \vec{G} = Vektoren des reziproken Gitters und

Ω_0 = Volumen der Einheitszelle.

5.23 Verfahren zur Bestimmung der Modellparameter

Zur Bestimmung der Modellparameter aus der Anpassung der theoretischen Werte für die Phononenfrequenzen ω_i theor. an die experimentell ermittelten ω_i exp nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird ein von Squires (1963) vorgeschlagenes Verfahren verwendet. Hierzu wird die mittlere Fehlerquadratsumme:

$$Q^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i - e_i)^2 \quad (5.8)$$

mit: N = Anzahl der Meßpunkte

$$f_i = g_i \cdot \omega_i^2 \text{ theor}$$

$$e_i = g_i \cdot \omega_i^2 \text{ exp}$$

$$g_i = (\omega_i \text{ exp} \cdot \delta \omega_i \text{ exp})^{-1} = \text{statistisches Gewicht}$$

$$\delta \omega_i \text{ exp} = \text{Meßfehler}$$

nach dem Satz der unbekannt Parameter x_k ($k=1 \dots M$) abgeleitet und gleich Null gesetzt:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_j} = \frac{1}{NQ} \sum_{i=1}^N (f_i - e_i) \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = 0 \quad j = 1 \dots M \quad (5.9)$$

Entwickelt man die theoretischen Frequenzen f_i um den Anfangswert x_{ok} der Parameter nach den Änderungen Δx_k der Parameter:

$$f_i \approx f_{oi} + \sum_{k=1}^M \frac{\partial f_i}{\partial x_k} \Delta x_k \quad (5.10)$$

bricht nach dem linearen Glied ab und setzt die Entwicklung in (5.9) ein, so erhält man ein lineares Gleichungssystem für die Änderungen Δx_k , die man an dem Anfangswert x_{ok} anbringen muß, um die Fehlerquadratsumme Q zu erniedrigen:

$$\sum_{k=1}^M \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \frac{\partial f_i}{\partial x_k} \right) \Delta x_k = \sum_{i=1}^N (e_i - f_i) \frac{\partial f_i}{\partial x_j} \quad j=1 \dots M \quad (5.11)$$

Hierbei wurde auf der rechten Seite f_{oi} durch f_i ersetzt.

Hängen die theoretischen Frequenzen f_i linear von den Parametern ab, so gelangt man durch einmaliges Lösen des Gleichungssystems (5.11) in das Minimum der Fehlerquadratsumme Q^2 ; besteht jedoch ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen den Parametern x_k und den theoretischen Werten f_i , so findet man die minimale Fehlerquadratsumme iterativ.

5.3 Das Born- von Kármán-Kraftkonstanten-Modell und thermodynamische Eigenschaften

5.31 Das Born- von Kármán-Modell

5.311 Grundlagen

Bei Kristallgittern mit einem Atom in der Einheitszelle hat die dynamische Matrix den Rang 3. Da die Kraftkonstanten nur vom Betrag des Ortsvektors abhängen, erhält man somit 9 Kraftkonstanten pro Nachbarnschale. Wegen der Hermitizität des Hamiltonoperators (5.1) reduziert sich die Zahl der Parameter auf sechs. Die Symmetrie von Kristallgittern schränkt diese Zahl weiter ein. In Tabelle 3 ist die Anzahl der unabhängigen Parameter in Abhängigkeit von ihrer Lage im Gitter zusammengefaßt.

Tabelle 3 Anzahl der unabhängigen Kraftkonstanten für f.c.c.-Gitter

l	Lage	Zahl der Atome in der l.-ten Schale	Zahl der unabhängigen Kraftkonstanten
1	110	12	3
2	200	6	2
3	211	24	4
4	220	12	3
5	310	24	4

In Tabelle 4 sind die Kraftkonstanten-Matrizen für die ersten vier Nachbarn im f.c.c.-Gitter angegeben.

Tabelle 4 Interatomare Kraftkonstanten Matrizen
(Bezeichnung nach Squires 1963)

$$\phi^{(110)} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_3 & 0 \\ \beta_3 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad \phi^{(200)} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_2 \end{pmatrix}$$

$$\phi^{(211)} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & \beta_2 \\ \beta_2 & \alpha_2 & \beta_1 \\ \beta_2 & \beta_1 & \alpha_2 \end{pmatrix} \quad \phi^{(220)} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_3 & 0 \\ \beta_3 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix}$$

Die Kenntnis der Born- von Kármán-Kraftkonstanten gestattet eine Aussage über die Symmetrie der Kräfte in Kristallen. Wie von Lehman et al. (1962) gezeigt wurde, reduziert sich die Zahl der Kraftkonstanten pro Nachbarnschale auf 2 für den Fall, daß die potentielle Energie des Systems als Summe von radial symmetrischen 2-Körper Potentialen geschrieben werden kann.

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{l, l'} V(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) \quad (5.12)$$

Die "radiale" Kraftkonstante $\phi_r(1)$ ist dabei gegeben durch:

$$\phi_r(1) = \left. \frac{\partial^2 V(r)}{\partial r^2} \right|_{r=R_{01}} \quad (5.13a)$$

und stellt die Kraft auf das Atom 1 dar die dadurch entsteht, daß das Atom 2 in Richtung des Radiusvektors \vec{r} ausgelenkt wird. Die "tangentielle" Kraftkonstante $\phi_t(1)$

$$\phi_t(1) = \left. \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right|_{r=R_{01}} \quad (5.13b)$$

beschreibt die Kraft, die auf das Atom 1 durch Auslenken des Atoms 2 in einer Richtung senkrecht zum Vektor \vec{r}

ausgeübt wird. Die Kraftkonstanten $\phi_t(1)$ sind für alle Richtungen in einer Ebene senkrecht zum Ortsvektor \vec{r} gleich, deshalb wird dieses Modell das axial-symmetrische Modell genannt. Der Zusammenhang der Kraftkonstanten (5.13a,b) mit den Kraftkonstanten des allgemeinen (Tensor-) Modells ist im Falle axialer Symmetrie der Kräfte durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\phi_{\alpha\beta}(1) = \frac{\alpha_1 \beta_3}{\sum_{i=1}^3 l_i^2} [\phi_r(1) - \phi_t(1)] + \alpha_\beta \phi_t(1) \quad (5.14)$$

Für die ersten Nachbarn im f.c.c.-Gitter ($l = (1,1,0)$) folgt aus der Beziehung (5.14):

$$\begin{aligned} \phi_{11} = \alpha_1 &= \frac{1}{2} (\phi_r + \phi_t) & \phi_{12} = \beta_3 &= \frac{1}{2} (\phi_r - \phi_t) \\ \phi_{33} = \alpha_3 &= \phi_t \end{aligned}$$

oder, wenn diese Ausdrücke nach den Kraftkonstanten des axial-symmetrischen Modells aufgelöst werden:

$$\phi_r = \phi_{11} + \phi_{12} \quad \phi_t = \phi_{11} - \phi_{12} \quad \phi_t = \phi_{33}$$

Dies heißt z.B., daß bei axialer Symmetrie die Kraftkonstanten der 1. Nachbarnschale durch die Bedingung:

$$\alpha_1 - \beta_3 = \alpha_3 \quad (5.15)$$

miteinander verknüpft sind. (Ähnliche Beziehungen gelten auch für höhere Nachbarn.)

5.312 Resultate für Silber

Die Auswertung der Dispersionskurven von Silber mit dem Born- von Kármán-Modell wurde für vier Werte von l_{\max} durchgeführt ($l_{\max} = 1, 2, 3, 4$).

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für die Kraftkonstanten in 10^3 dyn/cm und die zugehörigen Fehlerquadratsummen Q^2 in relativen Einheiten angegeben.

Tabelle 5 Interatomare Kraftkonstanten für Silber
(Einheiten: 10^3 dyn/cm)

l_{\max}	Bezeichnung nach Squires	1	2	3	4
1	α_1	$10,1 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,2$	$10,4 \pm 0,3$
	α_3	$-1,8 \pm 0,3$	$-1,8 \pm 0,3$	$-0,4 \pm 0,5$	$-1,0 \pm 0,9$
	β_3	$11,3 \pm 0,3$	$11,6 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,5$	$12,1 \pm 0,6$
2	α_1		$0,8 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,6$	$1,6 \pm 1,0$
	α_2		$-0,7 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,3$	$-0,5 \pm 0,6$
3	α_1			$-0,3 \pm 0,3$	$-0,1 \pm 0,5$
	α_2			$-0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$
	β_1			$0,1 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,2$
	β_2			$0,1 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,2$
4	α_1				$-0,3 \pm 0,3$
	α_3				$-0,3 \pm 0,4$
	β_3				$0,2 \pm 0,4$
$Q^2/\sqrt{\text{rel. Einh.}}$		16,5	14,1	10,6	10,2

Aus Tabelle 5 geht hervor, daß sich die Werte der Kraftkonstanten beim Übergang von dritt- zu viertnächster Nachbarnwechselwirkung innerhalb der Fehlergrenzen nicht mehr verändern; außerdem wird auch die Fehlerquadratsumme nicht mehr wesentlich verkleinert. Dies kann so interpretiert werden, daß in Silber die Wechselwirkungskräfte etwa bis zu den dritten Nachbarn reichen. Darüberhinaus zeigen die Kräfte in Silber innerhalb der Fehlergrenzen axiale Symmetrie. Die elastischen Konstanten für

Raumtemperatur, die aus den Kraftkonstanten direkt berechnet werden können (Squires 1963) stimmen mit den experimentellen Werten innerhalb der Fehlergrenzen ebenfalls überein. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß der aus den Kraftkonstanten folgende Wert für die elastische Konstante c_{44} sehr ungenau ist ($\pm 50\%$).

Die mit den Kraftkonstanten des 3.-Nachbarnmodells berechneten Dispersionskurven für Silber sind in Abb. 9 zusammen mit den Meßwerten in den Hauptsymmetrierichtungen dargestellt. Mit diesem Modell wurden auch die im folgenden besprochenen Berechnungen verschiedener thermodynamischer Eigenschaften von Silber durchgeführt.

5.32 Thermodynamische Eigenschaften von Silber

5.321 Die Phononenfrequenzverteilung $g(\nu)$

Eine für die Gitterdynamik charakteristische und für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Festkörpern benötigte Größe ist die Zustandsdichte der Phononen oder Phononenfrequenzverteilung $g(\nu)$. Sie kann mit den heutigen Meßmethoden für kohärente Neutronenstreuer noch nicht direkt bestimmt werden. Mit Hilfe eines an die gemessenen Dispersionskurven angepaßten Modells kann $g(\nu)$ aber berechnet werden. Hierzu diagonalisiert man die aus dem Modell folgende dynamische Matrix für eine möglichst große Zahl von q -Werten im irreduziblen Bereich der ersten Brillouin-Zone. Die Zahl g der Frequenzen, die in das Intervall $d\nu$ um die Frequenz ν fallen, werden zusammengefaßt (root sampling-Methode). Eine Darstellung dieser Zahl über der Frequenz liefert ein Bild der Frequenzverteilung $g(\nu)$.

Die Berechnung der Frequenzverteilung von Silber aus dem Born- von Kármán-Modell mit Wechselwirkungen bis zu dritten

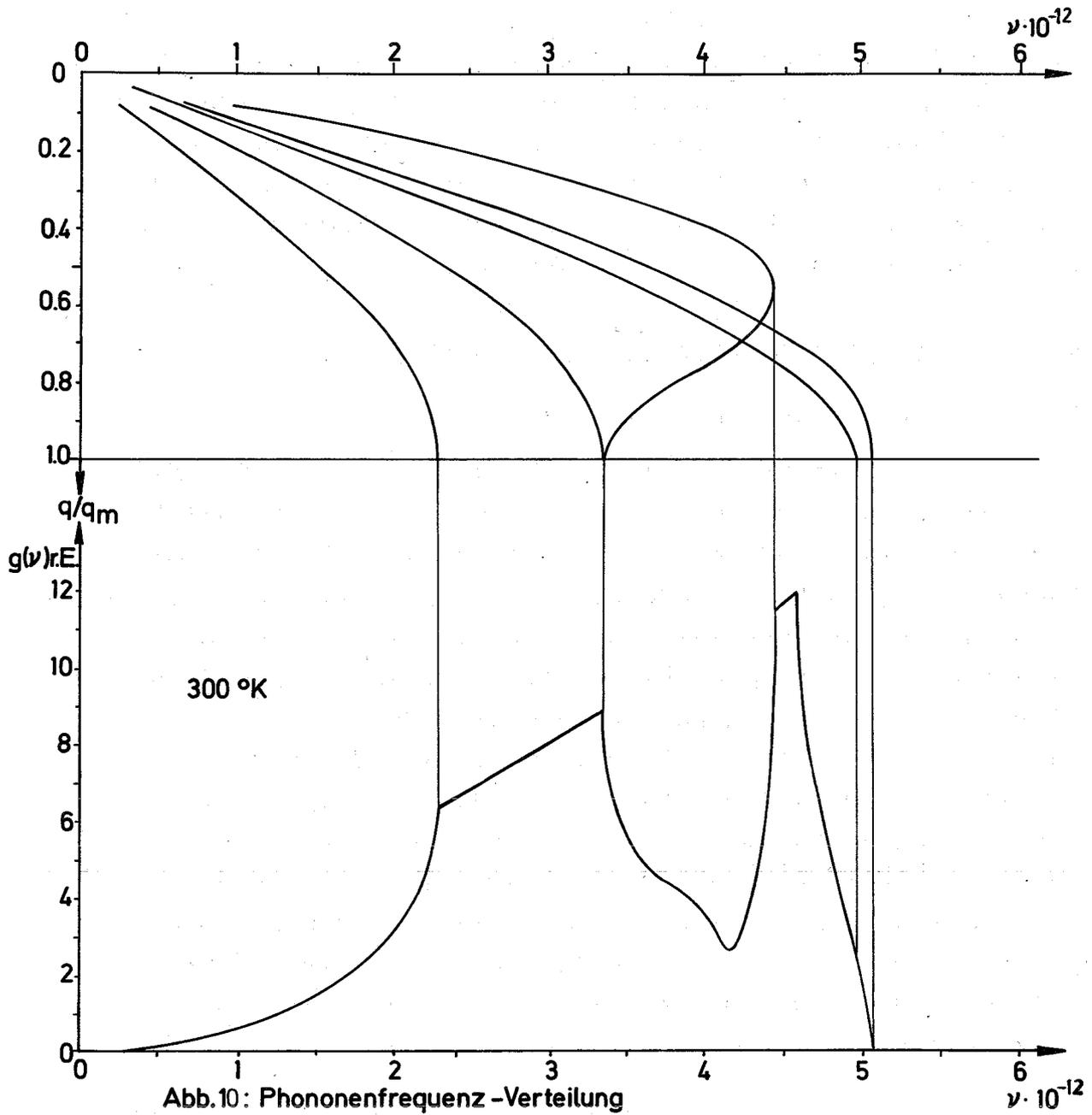


Abb.10: Phononenfrequenz -Verteilung

Nachbarn wurde mit dem Programm ROSA (Abeln 1967) durchgeführt. Bei diesem Programm wird zur Verbesserung der Auflösung das von Gilat und Dolling (1964) angegebene Extrapolationsverfahren verwendet. Dieses Verfahren liefert zusätzliche Frequenzwerte näherungsweise dadurch, daß man an den Punkten im q -Raum, an denen die dynamische Matrix diagonalisiert wird, auch den Gradienten $\text{grad}_q v(q)$ bestimmt und mit seiner Hilfe auf weitere Frequenzwerte extrapoliert. Die Abb. 10 zeigt die auf diese Weise gewonnene Frequenzverteilung für Silber zusammen mit den Dispersionskurven, aus denen sie hervorgegangen ist. Man erkennt deutlich die sogenannten van Hove Singularitäten für die Stellen, an denen der Gradient $\text{grad}_q v(q)$ verschwindet.

Sowohl die Frequenzverteilung von Silber als auch die Dispersionskurven selbst sind in ihrem Verlauf den entsprechenden Kurven von Kupfer sehr ähnlich. In der Tat gelingt es, die Phononendispersionskurven von Kupfer aus denen von Silber in guter Übereinstimmung mit dem Experiment durch Multiplikation mit einem Faktor F zu berechnen, wobei man den Faktor F aus dem Homologie-Kriterium der interatomaren Wechselwirkungskräften erhält:

$$F = (Ma^2)_{\text{Ag}}^{1/2} / (Ma^2)_{\text{Cu}}^{1/2}$$

Homologe Kräfte, d.h. Kräfte die bezüglich des auf die Gitterkonstante normierten Ortsvektors dieselbe Form zeigen, konnten auch schon für andere Systeme (Pd-Ni, Cu-Ni, Ni₃Fe-Ni) gefunden werden (Brockhouse 1966).

Im folgenden werden nun aus der in Abb. 10 gezeigten Phononenfrequenzverteilung $g(\nu)$ verschiedene thermodynamische Größen berechnet.

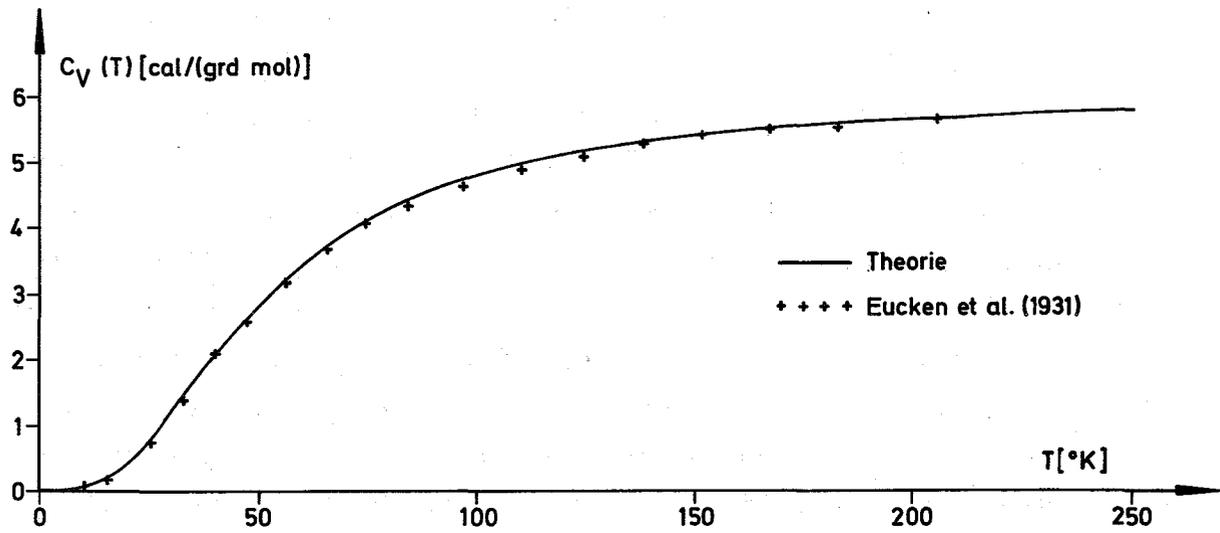


Abb. 11 a: Spezifische Wärme

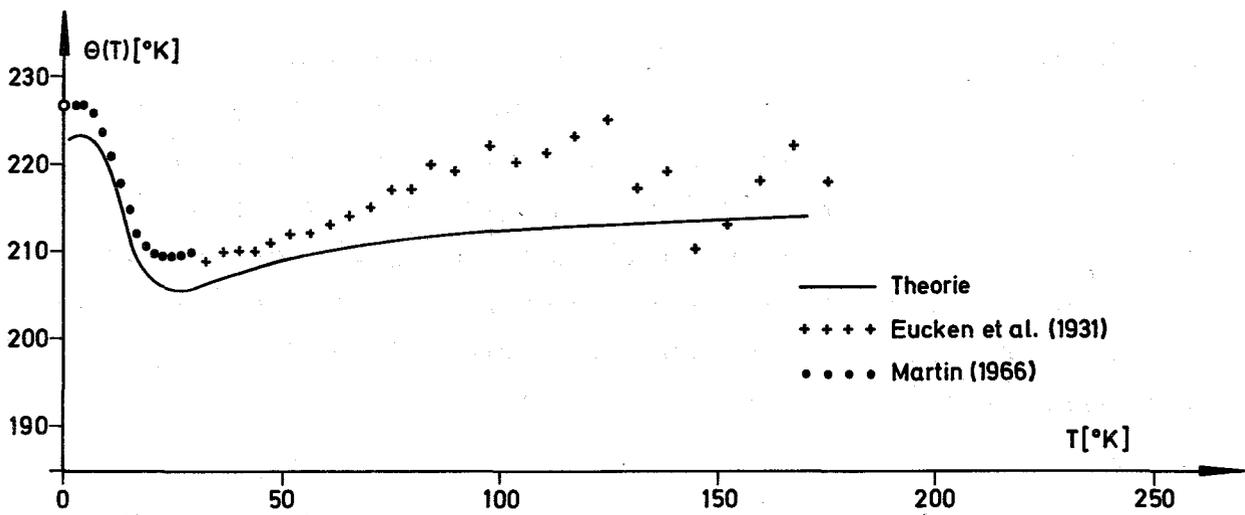


Abb. 11 b: Debye Temperatur

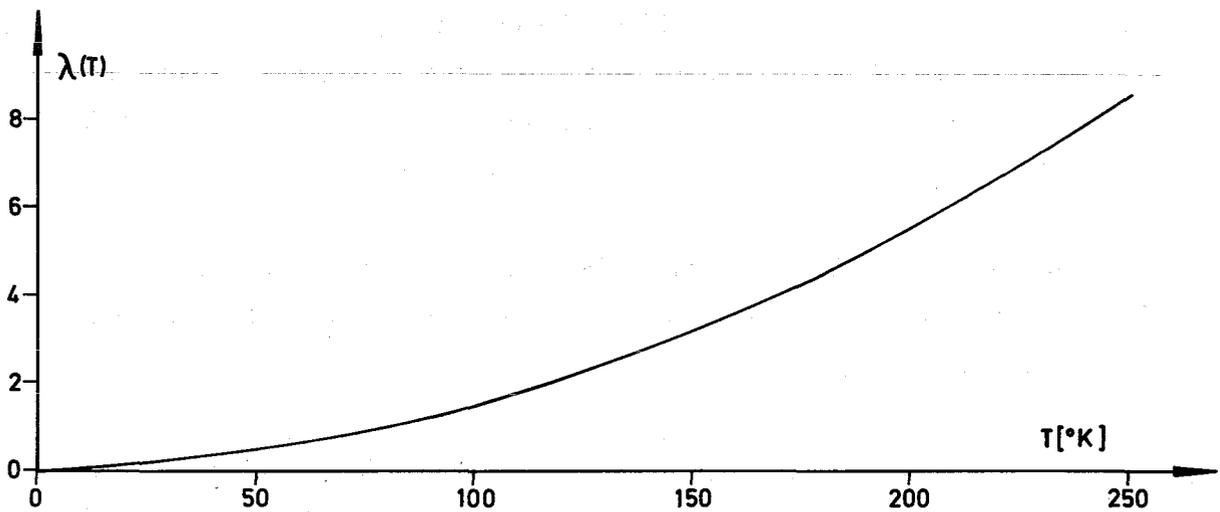


Abb. 11 c: Debye Waller Koeffizient

5.322 Die spezifische Wärme

Der Beitrag der Gitterschwingungen zur spezifischen Wärme ist durch folgenden Ausdruck gegeben (z.B. Becker 1961):

$$c_v^{(g)}(T) \Big|_{g(\nu)} = 3R \int_0^{\infty} d\nu \frac{g(\nu) (\beta h \nu)^2 \exp(\beta h \nu)}{[\exp(\beta h \nu) - 1]} \quad (5.16)$$

mit: $\beta = 1/(k_B T)$

k_B = Boltzmannsche Entropiekonstante

R = Universelle Gaskonstante

Die Abb. 11a zeigt die Ergebnisse für die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für Silber zusammen mit den bezüglich der Differenz ($c_p - c_v$) korrigierten Meßwerten von Eucken et al. (1931). Für den Vergleich mit der Messung wurde zu dem berechneten Gitteranteil der spezifischen Wärme der Beitrag der Elektronen:

$$c_v^{(e)}(T) = \gamma \cdot T$$

mit: $\gamma = 0,146 \cdot 10^{-3} \text{ cal}/(\text{grad}^2 \text{ mol})$ (Landolt-Börnstein, Band II, 4)

addiert. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist im gesamten Temperaturbereich sehr gut.

5.323 Die Debye-Temperatur

In der Debyeschen Theorie der Gitterdynamik wird für die Frequenzverteilung $g(\nu)$ folgende Form angenommen:

$$g(\nu) d\nu = 9 N \frac{\nu^2}{\nu_D^3} d\nu \quad \text{für } 0 \leq \nu \leq \nu_D \quad (5.17)$$

mit: $3N$ = Anzahl der Freiheitsgrade

ν_D = Debyesche Abschneidefrequenz

Setzt man diesen Zusammenhang in den Ausdruck (5.16) ein, so erhält man die spezifische Wärme des Gitters in Debye-Näherung zu:

$$c_v^{(g)}(T)/_{\text{Debye}} = 9 Nk_B \frac{T^3}{\theta^3(T)} \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{e^x - 1} dx \quad (5.18)$$

mit: $x = h\nu/(k_B T)$ und $h\nu_D = k_B \theta$
 $\theta(T)$ = Debye-Temperatur.

Aus der Forderung:

$$c_v^{(g)}(T)/_{g(\nu)} = c_v^{(g)}(T)/_{\text{Debye}} \quad (5.19)$$

kann eine temperaturabhängige Debye-Temperatur $\theta(T)$ bestimmt werden. Die Debye-Temperatur stellt ein Maß für die Abweichung der tatsächlichen Frequenzverteilung $g(\nu)$ vom quadratischen Verlauf (5.17) des Debye-Modells dar.

Die Abb. 11b zeigt die Ergebnisse für $\theta(T)$ zusammen mit experimentellen Werten von Eucken et al. (1931) und Martin (1966). Bei den Rechnungen wurden die Werte für das Integral (5.18) der spezifischen Wärme des Gitters in Debye-Näherung einer Tabelle von Reichardt (1970) entnommen.

Die theoretisch aus den Phononendispersionen bei Raumtemperatur berechnete Debye-Temperatur verläuft unter den experimentellen Punkten, was dem Temperaturverhalten der elastischen Konstanten zufolge erwartet werden kann (Bindungslockerung mit wachsender Temperatur). Bestimmt man den Grenzwert der Debye-Temperatur für $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ aus den elastischen Konstanten bei Raumtemperatur (Kittel 1968) mit Hilfe des von Alers (1965) angegebenen Verfahrens, so erhält man: $\theta(0) = 215^\circ\text{K}$. Der aus den Phononendispersionen über die Forderung (5.19) berechnete Wert von 224°K liegt demgegenüber um 4 % zu hoch.

5.234 Der Debye-Waller-Koeffizient

Zur Abschätzung der Intensitäten bei Neutronenstreuexperimenten an Phononen ist nach Gleichung (4.11) eine Kenntnis des Debye-Waller-Faktors $f = \exp[-2W_D(Q)]$ erforderlich. Er kann mit Hilfe der Beziehung (4.9):

$$2 W_D(Q) = \sum_{q,s} \frac{[\vec{Q} \cdot \vec{e}(q,s)]^2}{2M \cdot 2\pi v(\vec{q},s)}$$

aus der Frequenzverteilung berechnet werden. Placzek und van Hove haben den Ausdruck (4.9) für kubische Gitter weiter ausgewertet und folgende Beziehung erhalten:

$$2 W_D(Q) = \frac{\beta \hbar^2 Q^2}{2M} \lambda(T) \quad (5.20)$$

mit

$$\lambda(T) = \int_0^{\infty} dv \frac{g(v)}{\beta \hbar v} \operatorname{ctgh} [0,5 \beta \hbar v] \quad (5.21)$$

Die Größe $\lambda(T)$, der Debye-Waller-Koeffizient, wurde ebenfalls mit dem Programm ROSA berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 11c dargestellt.

5.325 Dynamische Strukturfaktoren

Als weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit des Born- von Kármán-Modells zeigt die Abb. 12 Ergebnisse für den dynamischen Strukturfaktor $S(Q)$ von Silber für verschiedene Temperaturen in Ein-Phonon-Näherung. Die dynamischen Strukturfaktoren werden zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes benötigt. Die der Berechnung von $S(Q)$ zugrunde liegenden Formeln werden deshalb im Abschnitt 5.432 (spezifischer elektrischer Widerstand) hergeleitet. An dieser Stelle sei nur erwähnt, daß die in Abb. 12 gezeigten Strukturfaktoren mit einem Modell berechnet wurden, bei dem Wechselwirkungen bis zum vierten Nachbarn mitgenommen

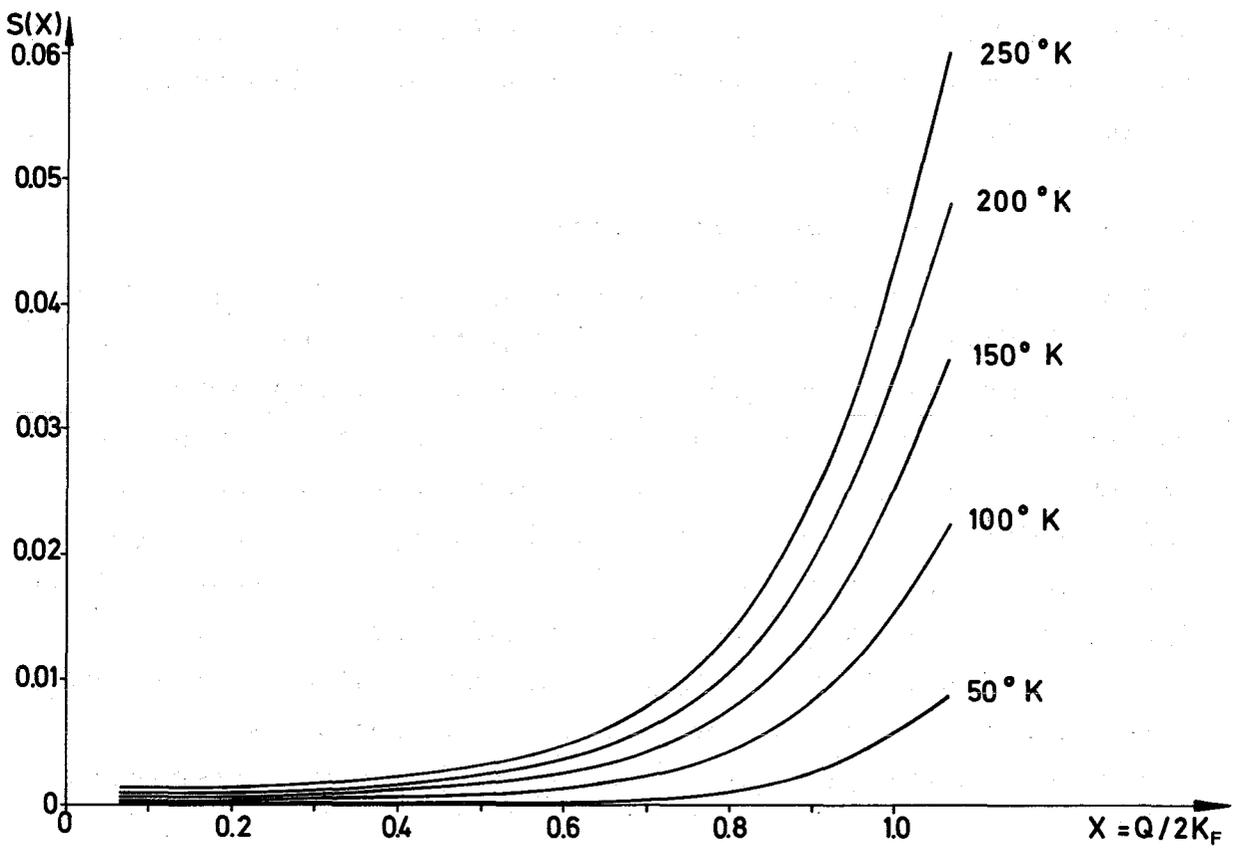
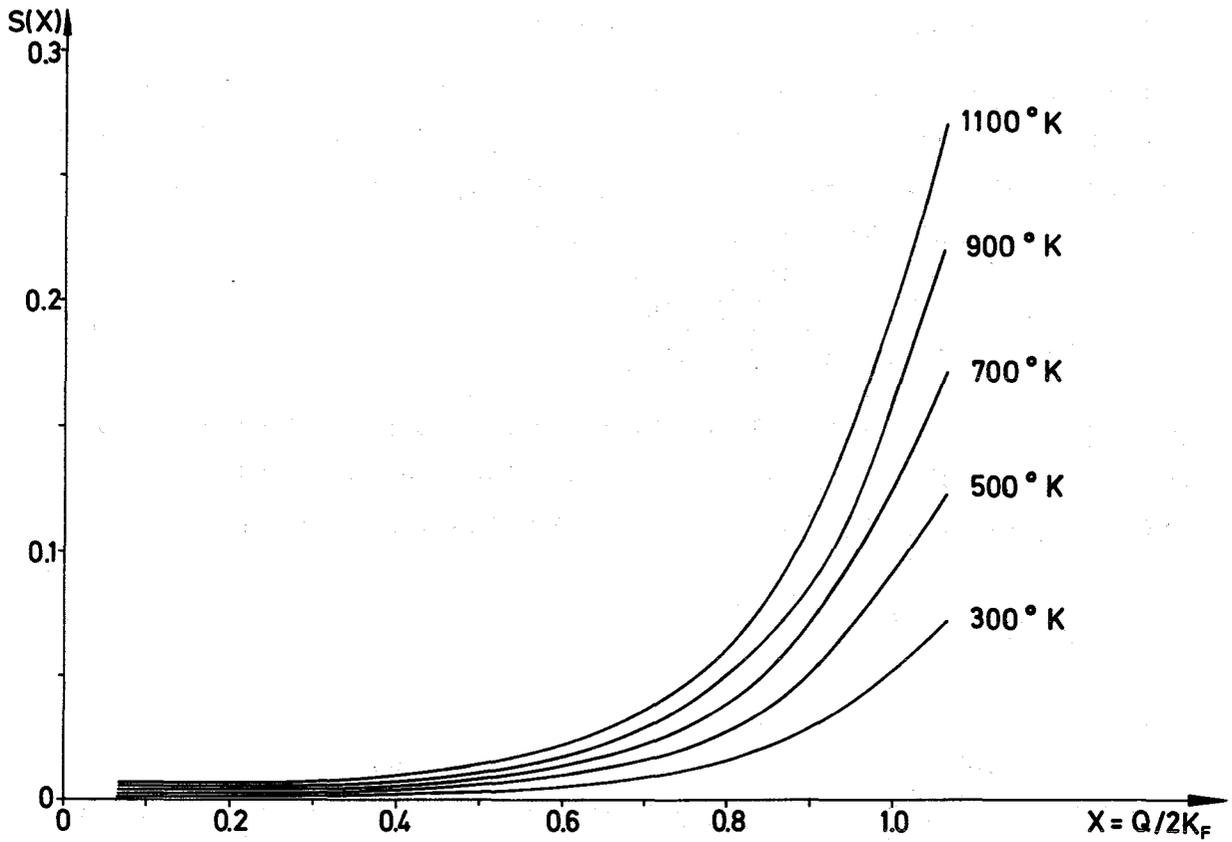


Abb.12: Strukturfaktoren

wurden. Die Abweichungen in $S(Q)$, die sich bei einer Rechnung mit drittnächster Nachbarnwechselwirkung ergeben, sind vernachlässigbar klein, so daß im Prinzip auch diese Ergebnisse verwendet werden können.

5.4 Pseudopotentialmethode und elektronische Eigenschaften

Die Phononendispersion von Silber wurde zunächst mit dem Modell von Krebs und Hölzl ausgewertet. Dieses Modell ist mathematisch sehr einfach zu handhaben, da es die gesamte Ion-Ion-Wechselwirkung in einem Metall durch einen einzigen Ausdruck im Impulsraum zu beschreiben versucht. Der Fortschritt gegenüber dem phänomenologischen Kraftkonstanten-Modell nach Born und von Kármán besteht darin, daß die physikalischen Ursachen der Kräfte berücksichtigt werden. Im Abschnitt 5.42 folgt dann die Auswertung der Dispersionskurven von Silber mit der Pseudopotentialtheorie. Hier berechnet man die einzelnen Beiträge zur gesamten Ion-Ion-Wechselwirkung gesondert und zwar werden berücksichtigt: die direkte Coulombwechselwirkung der Ionen untereinander, die Austauschwechselwirkung der Ionenrümpfe und die indirekte, durch die Leitungselektronen vermittelte Ion-Ion-Wechselwirkung. Man erhält dabei relativ komplizierte Ausdrücke für die dynamische Matrix - teils im Ortsraum, teils im Impulsraum -, gewinnt dadurch jedoch einen detaillierten Einblick in die Dynamik von Metallkristallen.

5.41 Das Modell von Krebs und Hölzl (1967)

Krebs und Hölzl haben ein Modell für die Ion-Ion-Wechselwirkung in Metallen vorgeschlagen, das auf der Zimanschen Idee der Pseudoatome basiert (Ziman 1964). Hierzu stellt man sich ein Metall aus Ionen aufgebaut vor, welche durch die Leitungselektronen abgeschirmt werden. Diese neuen Einheiten - bestehend aus den Ionen und den abschirmenden Elektronen - bezeichnet man als Pseudoatome.

Erzeugt die Ladungsverteilung $e \cdot Z \cdot G(r)$ eines Pseudoatoms am Orte r das Potential $U_s(r-r')$ am Ort r' , so erhält man die Wechselwirkungsenergie zweier Pseudoatome zu:

$$E(r) = \int U_s(r-r') \cdot Z \cdot e \cdot G(r') \, dr' \quad (5.22a)$$

Oder im Impulsraum zu:

$$E(q) = U_s(q) \cdot Z \cdot e \cdot G(q) \quad (5.22b)$$

$G(q)$ = Fouriertransformierte der Ladungsverteilung $G(r)$

$U_s(q)$ = Fouriertransformierte des Potentials $U_s(r)$

Das Potenteil $U_s(q)$ ergibt sich aus der Poisson-Gleichung im q -Raum:

$$-q^2 U_s(q) = - \frac{4\pi}{\epsilon(q)} S(q) = - \frac{4\pi}{\epsilon(q)} \frac{Z \cdot e \cdot G(q)}{\Omega_0} \quad (5.23a)$$

Ω_0 = Volumen der Elementarzelle

zu:

$$U_s(q) = \frac{4\pi Ze}{\Omega_0} \frac{G(q)}{\epsilon(q)q^2} \quad (5.23b)$$

Hierbei ist die Tatsache verwendet worden, daß die abschirmende Wirkung der Leitungselektronen durch Division der unabgeschirmten Wechselwirkung durch die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(q)$ berücksichtigt werden kann. Die Wechselwirkung zweier Pseudoatome läßt sich demnach folgendermaßen schreiben:

$$E(q) = \frac{4\pi e^2 Z^2}{\Omega_0} \frac{G^2(q)}{\epsilon(q)q^2} \quad (5.24)$$

und die abgeschirmte Ion-Elektron-Wechselwirkung (Formfaktor) lautet:

$$U_{ie}(q) = - \frac{4\pi e^2 Z}{\Omega_0} \frac{G(q)}{\epsilon(q)q^2} \quad (5.25)$$

Krebs und Hölzl machten für $G(q)$ einen Ansatz, der zwar physikalisch nicht streng begründet werden kann, der jedoch bei der Beschreibung von Phononendispersionen in verschiedenen Metallen mit Erfolg angewendet wurde (Krebs und Hölzl 1969, Cowley et al. 1966). Aus diesem Grunde wurde das Modell von Krebs und Hölzl in der vorliegenden Arbeit auch für den Fall des Silbers angewandt. Dabei wurde für $G(q)$ der folgende Ansatz benützt:

$$G(q) = \sqrt{1 + \sum_{n=1}^N A_n (q/2)^{2n}} e^{-(\lambda q)^2} \quad (5.26)$$

Hier stellen die Größen A_1, \dots, A_N und λ die freien Parameter des Modells dar.

Die Ergebnisse für die Parameter, die mit Hilfe der Anpassungsrechnungen an die Silberdispersionskurven bestimmt wurden, für den Formfaktor und dessen Anwendung werden zusammen mit den Ergebnissen der Pseudopotentialmethode besprochen.

5.42 Pseudopotentialmethode

Die erste und zugleich schon sehr detaillierte Berechnung von Phononendispersionen in Metallen wurde von Toya (1961) durchgeführt. Als Ausgangspunkt diente ihm der Ansatz (3.4) für die effektive potentielle Energie der Ionen im Gitter:

$$\phi(R) = \phi_I(R) + E_E(R)$$

Für die direkte Ion-Ion-Wechselwirkung berücksichtigte Toya zwei Anteile: die elektrostatische Wechselwirkung der positiv geladenen Ionen eingebettet in den See der Leitungselektronen und die Austauschwechselwirkung, die durch die Überlappung der Corelektronenwellenfunktion bedingt ist.

Die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung $E_E(R)$ berechnete Toya mit einer Methode, die von Bardeen (1937) zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Metallen eingeführt worden war. Obwohl die mit dieser Methode berechneten Phononendispersionen zu einer ermutigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führten, ist die quantitative Übereinstimmung unbefriedigend. Es bietet sich daher umgekehrt an, einen Modellansatz für die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung zu machen, der die richtige physikalische Struktur zeigt, aber offene Parameter enthält. Diese Parameter können dann durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt werden. Zur Anpassung an die Phononendispersionskurven benötigt man die dynamische Matrix, die sich nun wie die gesamte potentielle Energie aus drei Anteilen zusammensetzt:

$$D_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta}^{(C)} + D_{\alpha\beta}^{(A)} + D_{\alpha\beta}^{(IEI)} \quad (5.27)$$

wobei die Indices C, A, IEI für Coulomb-, Austausch- und Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung stehen.

5.421 Die direkte Ion-Ion-Wechselwirkung

5.4211 Die Coulombwechselwirkung

Die potentielle Energie der Coulombwechselwirkung punktförmiger Ionen kann sofort angegeben werden:

$$\phi^{(C)}(R) = \frac{e^2}{R} \quad (5.28)$$

Der Coulombanteil der dynamischen Matrix ergibt sich dann mit Hilfe der Definitionsgleichung (3.14) zu:

$$D_{\alpha\beta}^{(C)}(\vec{q}) = e^2 \sum_1 \frac{\partial^2 / R^{-1}}{\partial u_\alpha \partial u_\beta} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{o1}} \quad (5.29)$$

Die direkte Berechnung von (5.29) scheitert an dem $1/R$ -Gesetz der Coulombwechselwirkung. Hier hilft ein mathematischer Trick (Ewaldsche Methode) weiter, nämlich die Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen aufzuteilen in eine Wechselwirkung zwischen einer Punktladung und einer Gaussförmigen Ladungsverteilung und einen Korrekturterm, der die Differenz zwischen der Wechselwirkung einer Punktladung mit einer Punktladung und der Wechselwirkung einer Punktladung mit einer Gaussförmigen Ladungsverteilung berücksichtigt. Die erste Wechselwirkung kann durch eine Reihe beschrieben werden, die im Impulsraum mit wenigen Gliedern konvergiert, der Korrekturterm durch eine Reihe, die im Ortsraum rasch konvergiert (siehe z.B. Cochran 1966). Nach Kellermann (1940) erhält man mit dieser Methode für den Coulombbeitrag zur dynamischen Matrix für f.c.c.-Gitter den folgenden Ausdruck:

$$D_{\alpha\beta}^{(C)}(\vec{q}) = \frac{e^2}{\Omega_0} \left[\frac{4\pi}{3} \delta_{\alpha\beta} + G_{\alpha\beta}(\vec{q}) - H_{\alpha\beta}(\vec{q}) - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \eta^3 \delta_{\alpha\beta} \right] \quad (5.30a)$$

mit

$$G_{\alpha\beta}(\vec{q}) = 4\pi \sum_{\vec{G}} \frac{(\vec{G}+\vec{q})_{\alpha} (\vec{G}+\vec{q})_{\beta}}{|\vec{G}+\vec{q}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4\eta^2} (\vec{G}+\vec{q})^2\right) \quad (5.30b)$$

$$H_{\alpha\beta}(\vec{q}) = 2 \sum_{l \neq 0} \left[-f(l) \delta_{\alpha\beta} + g(l) \frac{l_{\alpha} l_{\beta}}{l^2} \right] \cos(\vec{q} \cdot \vec{R}_{o1}) \quad (5.30c)$$

$$f(l) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\eta^2 l^2) + \frac{1}{3} \operatorname{erfc}(\eta l) \quad (5.30d)$$

$$g(l) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \eta^3 \exp(-\eta^2 l^2) + \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\eta}{l^2} \exp(-\eta^2 l^2) + \frac{3}{l^3} \operatorname{erfc}(\eta l) \quad (5.30e)$$

$$\operatorname{erfc}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_Z^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (5.30f)$$

$$\vec{q} = \frac{\mathbf{q}}{2\pi/a} \quad \vec{G} = \frac{\mathbf{G}}{2\pi/a} \quad R_{01} = \frac{a}{2} (l_x, l_y, l_z)$$

a = Gitterkonstante

$$1 = (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)^{1/2}$$

l_x, l_y, l_z = ganzzahlig für f.c.c.-Gitter.

Hierbei ist η eine Konstante, die so gewählt werden kann, daß die Summen für $G_{\alpha\beta}$ und $H_{\alpha\beta}$ gleichzeitig mit wenigen Gliedern konvergieren.

5.4212 Die Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung, die durch die Überlappung der Corelektronenwellenfunktionen benachbarter Ionen verursacht wird, wird im allgemeinen durch einen von Born und Mayer vorgeschlagenen einfachen Exponentialansatz mit zwei Parametern A und ρ für Stärke und Reichweite der Wechselwirkung beschrieben (z.B. Seitz 1940):

$$\phi^{(A)}(R) = A \exp[-R/\rho] \quad (5.31)$$

Die dynamische Matrix $D_{\alpha\beta}^{(A)}$ ergibt sich nach Toya (1961) zu:

$$\begin{aligned} D_{\alpha\beta}^{(A)}(\vec{q}) &= A \sum_1 \frac{\partial^2}{\partial u_\alpha \partial u_\beta} [\exp(-R_{01}/\rho)] e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_{01}} = \\ &= \frac{A}{\rho} \sum_1 \exp(-R_{01}/\rho) \left[-\frac{1}{R_{01}} \delta_{\alpha\beta} + \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R_{01}} \right) \frac{l_\alpha l_\beta}{1^2} \right] \cdot \\ &\cdot [1 - \exp(i\vec{q}\cdot\vec{R}_{01})] \end{aligned} \quad (5.32)$$

5.422 Die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung

5.4221 Theoretische Grundlagen

In der adiabatischen Näherung (Abschnitt 3) wurde gezeigt, daß die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung durch die gesamte Elektronenenergie $E_E(R)$ gegeben ist. Diese kann mit Hilfe des Begriffes des Pseudopotentials mit der Methode der Störungstheorie berechnet werden (Harrison 1966). Dazu geht man von der Ein-Elektronen-Näherung aus. Die Schrödinger-Gleichung für die Leitungselektronen im Metall lautet in diesem Falle:

$$H|\Psi_k\rangle = [T+V(r)]|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (5.33)$$

$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ = kinetische Energie des Elektrons

E_k = Energie des Elektrons im Zustand Ψ_k

$V(r)$ = Selbstkonsistentes Potential, das ein Elektron in einem Metall "sieht".

Die Gleichung (5.33) kann störungstheoretisch nicht behandelt werden, da das Potential $V(r)$ als Coulombpotential eine wesentliche Störung darstellt.

Für den Fall der einfachen Metalle, bei denen die äußersten Atomelektronen bei der Bildung des metallischen Zustandes wesentlich zur metallischen Bindung beitragen und ins Leitungsband gehen, und die inneren Elektronen nicht beeinflußt werden, gelingt es, die Gleichung (5.33) mit Hilfe der Pseudopotentialtransformation in eine Form umzuschreiben, die der störungstheoretischen Behandlung zugänglich ist. Man nützt dabei die Kenntnis aus, daß die Leitungselektronenzustände zu den Coreelektronenzuständen orthogonal sein müssen.

Deshalb werden die Wellenfunktionen der Leitungselektronen $|\Psi_k\rangle$ nach sog. orthogonalisierten ebenen Wellen $|OPW_k\rangle$ entwickelt:

$$|OPW_k\rangle = (1 - \sum_c |c\rangle \langle c|) |k\rangle \quad (5.34)$$

$$|\psi_k\rangle = \sum_q a_q(k) |OPW_{k+q}\rangle = (1 - \sum_c |c\rangle \langle c|) |\varphi_k\rangle \quad (5.35)$$

mit

$$|\varphi_k\rangle = \sum_q a_q(k) |k+q\rangle \quad (5.36)$$

$P = \sum_c |c\rangle \langle c|$ stellt dabei den Projektionsoperator auf die Corelektronenzustände $|c\rangle$ dar, für die die Atomwellenfunktionen genommen werden können. Setzt man die Entwicklung (5.35) in die Schrödingergleichung (5.33) ein, so erhält man die folgende Pseudopotentialgleichung:

$$\overline{[T+W(r)]} |\varphi_k\rangle = E_k |\varphi_k\rangle \quad (5.37)$$

mit dem Pseudopotential $W(r)$:

$$W(r) = V(r) + \sum_c (E_k - E_c) P \quad (5.38a)$$

und den Pseudowellenfunktionen $|\varphi_k\rangle$, die in (5.36) definiert sind.

Anhand der Gleichung (5.38a) ist leicht zu erkennen, daß das Pseudopotential $W(r)$ ein Operator ist. Es wird jedoch häufig die sog. lokale Näherung verwendet, bei der der Orthogonalisierungsterm durch ein einfaches Potential $V_{orth}(r)$, das nur vom Ort abhängt, angesetzt wird:

$$W(r) = V(r) + V_{orth}(r) \quad (5.38b)$$

Diese Näherung wurde durch den Erfolg in einer ganzen Reihe von Anwendungen gerechtfertigt (z.B. Schneider 1967).

Der Orthogonalisierungsterm $V_{\text{orth}}(r)$ liefert einen positiven Beitrag zum negativen Coulombpotential $V(r)$, da die Energieeigenwerte der Leitungselektronen E_k über denen der Coreelektronen E_c liegen. Es wird angenommen, daß das resultierende Pseudopotential $W(r)$ auf diese Weise zu einem so schwachen Potential wird, daß mit Hilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung die interessierenden Eigenschaften genügend genau berechnet werden können. Es sei aber vermerkt, daß die tatsächliche Konvergenz der störungstheoretischen Behandlung der Pseudopotentialgleichung bisher noch nicht gezeigt werden konnte.

Bei der störungstheoretischen Behandlung der gesamten Elektronenenergie ergeben sich in nullter und erster Ordnung Beiträge, die von den Ionenkoordinaten unabhängig sind (siehe hierzu auch die Berechnung der Bindungsenergie in Abschnitt 5.431) und damit nicht zur Gitterdynamik beitragen. Der Term der zweiten Ordnung, die sog. Bandstrukturenergie, kann auch als Summe von Zwei-Körperkräften zwischen den Ionen des Kristalls dargestellt werden.

Harrison (1966) nimmt weiterhin an, daß das Pseudopotential $W(r)$ additiv aus den individuellen Pseudopotentialen $w(r)$ der einzelnen Ionen hervorgeht.

$$W(r) = \sum_j w(r-R_j) \quad (5.39)$$

Dabei ist $w(r-R_j)$ das durch die Leitungselektronen abgeschirmte Ion-Elektron-Potential, das aus dem unabgeschirmten oder nackten Pseudopotential $w_0(r-R_j)$ durch Division durch die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(q)$ hervorgeht:

$$w = w_0/\epsilon(q) \quad (5.40)$$

Das abgeschirmte Pseudopotential im q-Raum $w(q)$ wird üblicherweise als Formfaktor bezeichnet, da es nur von der Form des individuellen Ion-Elektron-Potentials und nicht von der Struktur des Metallgitters abhängt.

Mit diesen Voraussetzungen ist die Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung im q-Raum durch einen Ausdruck der folgenden Form gegeben (Harrison 1966):

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 q^2}{4\pi e^2} \left| w_0(q) \right|^2 \frac{\epsilon(q)-1}{\epsilon(q)} \quad (5.41)$$

Die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(q)$ kann für das freie Elektronengas in Hartree-Näherung berechnet werden. Das Ergebnis lautet:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{m e^2}{2\pi k_F \hbar^2 x^2} \left(1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right) \quad (5.42)$$

mit $x = q/2k_F$
 k_F = Fermi-Wellenzahlvektor
 m = Elektronenmasse
 e = Elementarladung

Es ist möglich, die in Hartree-Näherung unberücksichtigten Austausch- und Korrelationseffekte der Elektronen mit Hilfe eines Korrekturterms näherungsweise zu berücksichtigen. In der vorliegenden Arbeit wurde die von Shaw (1970) vorgeschlagene Korrektur benutzt:

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 q^2}{4\pi e^2} \left| w_0(q) \right|^2 \frac{\epsilon^*(q)-1}{\epsilon^*(q) \sqrt{1-c(q)}} \quad (5.43)$$

mit:

$$\epsilon^*(q) = 1 + \sqrt{\epsilon(q)-1} \sqrt{1-c(q)} \quad (5.44a)$$

$$C(q) = 1 - \exp(-\gamma x^2) \quad (5.44b)$$

und

$$\gamma = 2,14$$

Die Funktion $C(q)$ wurde dabei aus einem physikalisch sinnvollen Ansatz für die Ortsabhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ des freien Elektronengases berechnet. Über die Hartree-Fock-Näherung hinausgehend wurden in $g(r)$ auch Korrelationen zwischen Elektronen mit antiparallelen Spins berücksichtigt. Die Größe γ ergibt sich aus der Bedingung, daß der aus der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ resultierende Strukturfaktor $S(q)$ für kleine Wellenzahlvektoren q proportional zu q^2 verlaufen muß (plasmon condition, Shaw 1970).

Für die Edelmetalle ist eine wesentliche Voraussetzung der Pseudopotentialtheorie, daß die Corelektronen der Atome beim Einbau in das Metallgitter unverändert bleiben, nicht erfüllt. Beim Silber sind es die 4d-Elektronen, die zusammen mit dem 5s-Elektron die komplizierte Struktur des Leitungsbandes verursachen. Harrison (1969) hat gezeigt, wie der Formalismus der Pseudopotentialtheorie einfacher Metalle auf die Übergangs- und Edelmetalle erweitert werden kann. Im Wesentlichen werden bei der Entwicklung (5.35) der Leitungselektronenzustände $|\psi_k\rangle$ neben den Corezuständen $|c\rangle$ nun auch d-Elektronenzustände berücksichtigt. Die Berechnung des Pseudopotentials, der Bandstrukturenergie und der Dielektrizitätsfunktion wird damit aber wesentlich schwieriger als im Falle der einfachen Metalle und die Resultate sind augenblicklich noch zu kompliziert, um sie bei Anpassungsrechnungen direkt zu verwenden. Eine erste Näherung, um zu einem geeigneten einfachen Pseudopotential eines Überganges- oder Edelmetalles zu kommen, besteht nun darin, im Modellansatz für das Pseudopotential neben einer modellmäßigen Beschreibung des Orthogonalisierungstermes einen Zusatzterm mitzunehmen, der die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den d-Elektronen in parametrischer

Form beschreibt. Ein derartiges Modellpotential wurde vor kurzem von Borchhi und de Gennaro vorgeschlagen. Es wurde neben den Pseudopotentialmodellen für einfache Metalle von Ashcroft und Harrison zur Auswertung der Phononen in Silber herangezogen.

5.4222 Modellpotentiale

5.42221 Modellpotentiale für einfache Metalle

Im Falle einfacher Metalle haben sich die Modelle von Ashcroft (1968) und Harrison (1966) bei verschiedenen Anwendungen bewährt (z.B. Schneider 1967, Bühner 1970).

Ashcroft nimmt an, daß die durch die Orthogonalisierung der Leitungselektronen zu den Coreelektronen bedingte Wechselwirkung innerhalb des Coreradius r_c gerade die Coulomb-Wechselwirkung kompensiert. Er setzt deshalb für das nackte Pseudopotential eines einzelnen Ions einen Ausdruck der folgenden Form an:

$$w_o(r) = \frac{Ze^2}{r} \theta(r-r_c) \quad (5.46)$$

mit

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \end{cases}$$

Den Formfaktor erhält man aus diesem Ansatz durch Fouriertransformation und Division durch die Dielektrizitätsfunktion $\epsilon(q)$:

$$w(q) = \frac{w_o(q)}{\epsilon(q)} = -\frac{4\pi e^2}{\Omega_o q^2 \epsilon(q)} \cos(qr_c) \quad (5.47)$$

Hierbei soll r_c ein freier Parameter sein. Zusammen mit den zwei Parametern des Born-Mayer Terms ergibt sich bei Verwendung des Ashcroft-Modells eine Gesamtzahl von 3 freien Parametern.

Harrison beschreibt den Effekt der Orthogonalisierung als eine Wechselwirkung der Leitungselektronen mit einer Core-s-Elektronenverteilung $A_E \exp(-r/r_s)$, wobei r_s ein Maß für die räumliche Ausdehnung der s-Elektronen ist. Der Formfaktor ergibt sich wiederum durch Fouriertransformation zu:

$$w(q) = \frac{w_o(q)}{\epsilon(q)} = \frac{1}{\epsilon(q)} \left[\frac{4\pi e^2 Z}{\Omega_o q^2} + \frac{\beta}{[1+(qr_s)^2]^2} \right] \quad (5.48)$$

mit:

$$\beta = \frac{4\pi r_s^3 A_E}{\Omega_o^2}$$

β und r_s werden als freie Parameter behandelt und es ergibt sich eine Gesamtzahl von 4 freien Parametern.

5.42222 Modellpotential für Edelmetalle

Von Borchì und de Gennaro (1970) wurde kürzlich ein Modellpotential vorgeschlagen, in dem neben dem Orthogonalisierungsterm auch noch die s-d-Elektronenwechselwirkung in Übergangs- und Edelmetallen parametrisch eingebaut wurde. Dabei wird der Orthogonalisierungsterm ähnlich wie im Ashcroft-Modell behandelt, jedoch braucht bei diesem Modell die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Coreradius r_c nicht zu Null kompensiert zu werden, sondern kann den endlichen Wert $+e^2 V_o$ annehmen. Die s-d-Elektronenwechselwirkung wird im Bereich zwischen dem Coreradius r_c und dem Ionenradius r_I durch das negative Potential $-e^2 A'$ angenähert. Außerhalb des Ionenradius wird wiederum eine reine Coulombwechselwirkung angenommen. Das nackte Pseudopotential im Ortsraum läßt sich demnach folgendermaßen schreiben:

$$w_o(r) = e^2 V_o \theta(r_c - r) - e^2 A' \theta(r_I - r) \theta(r - r_c) - \frac{e^2}{r} \theta(r - r_I) \quad (5.49)$$

Hieraus folgt schließlich der Formfaktor des Borch- de Gennaro-Modells durch Fouriertransformation und Berücksichtigung der Abschirmung:

$$w(q) = - \frac{4\pi e^2}{\Omega_0 q^2 \epsilon(q)} \left\{ \cos(qr_I) + \frac{A'}{q} [\sin(qr_I) - \sin(qr_c)] - qr_I \cos(qr_I) + qr_c \cos(qr_c) \right\} - \frac{V_0}{q} [\sin(qr_c) - qr_c \cos(qr_c)] \quad (5.50)$$

Borchi und de Gennaro haben die freien Parameter V_0 und A' dieses Modells aus der Energielücke zwischen dem s- und dem p-Band am Punkte L im Impulsraum und aus dem spezifischen elektrischen Widerstand von flüssigem Silber bestimmt. Sie erhalten (mit $A' = 2,947 \text{ \AA}^{-1}$, $V_0 = 10,59 \text{ \AA}^{-1}$, $r_I = 1,26 \text{ \AA}$, $r_c = 0,5293 \text{ \AA}$ (Borchi 1970)) ein Modellpotential, das dem von Moriarty (1969, 1970) a priori mit der Methode von Harrison berechneten sehr ähnlich ist.

Eine andere und sehr empfindliche Bestimmung der Parameter kann im Prinzip durch Anpassung an die gemessenen Phononendispersionen erfolgen, da auf diese Weise das Pseudopotential für den ganzen Verlauf im q-Raum festgelegt wird. Bei der in diesem Sinne durchgeführten Anpassung wurde neben den Modellparametern A' und V_0 auch noch der Ionenradius r_I als freier Parameter behandelt, so daß sich insgesamt 5 freie Parameter ergeben.

5.423 Rechenmethode und Ergebnisse

Zur Bestimmung der Parameter der verschiedenen Pseudopotentialmodelle durch Anpassen der dynamischen Matrix an die Meßwerte wurde die Subroutine SQUFIT (Braess 1965) verwendet. Diese Subroutine löst das Minimalwertproblem für die Fehlerquadratsumme iterativ mit einem ähnlichen Verfahren wie es in Abschnitt 5.23 beschrieben wurde. Als Eingabewerte sind die Quadrate der theoretisch berechneten Phononenfrequenzen und deren Ableitungen nach den freien Parametern für die Werte der

Wellenzahlvektoren q_i erforderlich, für die Meßwerte $\omega(q_i)$ vorliegen.

Während beim Born- von Kármán-Modell die Parameter (Kraftkonstanten) linear in die Ausdrücke für die Quadrate der Phononenfrequenzen eingehen, ergeben sich bei Verwendung der Pseudopotentialtheorie kompliziertere Zusammenhänge zwischen den Phononenfrequenzen und den Modellparametern. Dies führt zu einer komplexen Gestalt der Fläche der Fehlerquadratsumme $Q^2(x_1 \dots x_N)$ in Abhängigkeit von den Modellparametern. Die üblicherweise zur Suche von Minima der Fläche $Q^2(x_1 \dots x_N)$ verwendeten Gradientenverfahren (Abschnitt 5.23) enden - je nach dem Satz der Ausgangsparameter - häufig in relativen Minima. Bei ungenügender Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten der Phononenfrequenzen werden weitere Anpassungsrechnungen mit veränderten Ausgangsparametern durchgeführt, bis ein befriedigender Wert für die Fehlerquadratsumme Q^2 gefunden ist. Es kann jedoch bei diesem Verfahren nicht mathematisch streng gezeigt werden, daß es keine weiteren Parametersätze $x_1 \dots x_N$ gibt, die ähnliche oder niedrigere Werte für Q^2 liefern.

Augenblicklich wird eine Methode untersucht, die das beschriebene Verfahren ergänzen, eventuell auch ersetzen könnte. Zu diesem Zweck wird der Wertebereich der Modellparameter in ein Netz von Punkten eingeteilt und die Fehlerquadratsumme an Netzpunkten berechnet, die mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators ausgewählt wurden. Die Erfahrung muß zeigen, ob es günstiger ist, mit dieser Methode unter Verwendung eines relativ weitmaschigen Netzes Ausgangsparameter für Anpassungsrechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme oder unter Verwendung eines engmaschigen Netzes direkt Minima der Fläche $Q^2(x_1 \dots x_N)$ zu suchen.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse konventioneller Anpassungsrechnungen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zusammengefaßt. Neben den Werten für die Modellparameter sind die zugehörigen Fehlerquadratsummen Q_{rel}^2 und die mittleren prozentualen Abweichungen δ_{rel} angegeben. Eine Variation der Größe γ , die Austausch- und Korrelationseffekte in der Dielektrizitätsfunktion (5.43) beschreibt, brachte keine Verbesserung der Anpassung; die Ergebnisse einer solchen Rechnung mit dem Ashcroft-Modell sind ebenfalls in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Die Abb. 13 zeigt die Meßwerte zusammen mit den Modellkurven nach Krebs, Harrison und Ashcroft, wobei die beiden letzten praktisch zusammenfallen. In der Nähe des Randes der Brillouin-Zone verlaufen die Modellkurven zu niedrig. Die Modellkurven nach dem Borchi- de Gennaro-Potential zeigen die beste Übereinstimmung mit den Meßwerten; sie fallen praktisch auf die Kurven des Born- von Kármán-Modells, welche in Abb. 9 gezeigt wurden.

Die Abb. 14a zeigt die mit den Modellparametern der Tabelle 6 berechneten Formfaktoren (Ashcroft, Harrison, Borchi- de Gennaro), die Abb. 14b die unabgeschirmten Ion-Elektron-Pseudopotentiale im Ortsraum für das Harrison- und das Ashcroft-Modell. Die Formfaktoren nach Harrison, Ashcroft und Borchi- de Gennaro haben ähnlichen Verlauf, während der Formfaktor des Krebsmodells sich stark davon unterscheidet. Zusätzlich eingezeichnet ist in Abb. 14a der Formfaktor, der von Moriarty a priori nach der Methode der Pseudopotentiale in Übergangsmetallen berechnet wurde. Wie schon in Abschnitt 6.42222 erwähnt wurde, erhielten Borchi und de Gennaro mit ihrem Pseudopotentialansatz bei Anpassung an eine bestimmte Energielücke in der elektronischen Bandstruktur und an den spezifischen elektrischen Widerstand von flüssigem Silber einen Verlauf des Formfaktors, der dem Moriarty Formfaktor sehr ähnlich sieht. Die Berechnung der Phononendispersion

Tabelle 6 Werte der Modellparameter

Modell	Parameter	Abweichungen
Krebs, Hölzl	$A_1 = -1,4177 \text{ \AA}^2$ $A_2 = 0,7691 \text{ \AA}^4$ $A_3 = -0,5239 \text{ \AA}^6$ $\lambda = 0,9462 \text{ \AA}$	$Q_{\text{rel}}^2 = 0,13$ $\bar{\delta} = 3,1 \%$
Ashcroft	$\gamma = 2,14 \left\{ \begin{array}{l} r_c = 0,3721 \text{ \AA} \\ A = 0,4761 \cdot 10^{-8} \text{ erg} \\ \mathcal{S} = 0,2936 \text{ \AA} \end{array} \right.$ $\gamma = 2,05 \left\{ \begin{array}{l} r_c = 0,4103 \text{ \AA} \\ A = 0,3821 \cdot 10^{-8} \text{ erg} \\ \mathcal{S} = 0,3001 \text{ \AA} \end{array} \right.$	$Q_{\text{rel}}^2 = 0,180$ $\bar{\delta} = 4,4 \%$ $Q_{\text{rel}}^2 = 0,182$ $\bar{\delta} = 4,4 \%$
Harrison	$\beta = 0,1665 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$ $r_s = 0,0742 \text{ \AA}$ $A = 0,1395 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$ $\mathcal{S} = 0,3457 \text{ \AA}$	$Q_{\text{rel}}^2 = 0,18$ $\bar{\delta} = 4,4 \%$
Borchi- de Gennaro	$A = 0,1260 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$ $\mathcal{S} = 0,3708 \text{ \AA}$ $A' = 1,532 \text{ \AA}^{-1}$ $V_0 = 1,529 \text{ \AA}^{-1}$ $r_I = 1,2157 \text{ \AA}$	$Q_{\text{rel}}^2 = 0,13$ $\bar{\delta} = 3 \%$

Q_{rel}^2 = relative Fehlerquadratsumme

$\bar{\delta}$ = mittlere prozentuale Abweichung der theoretischen $\omega_{i \text{ theor}}$ von den experimentellen $\omega_{i \text{ exp}}$ Frequenzen.

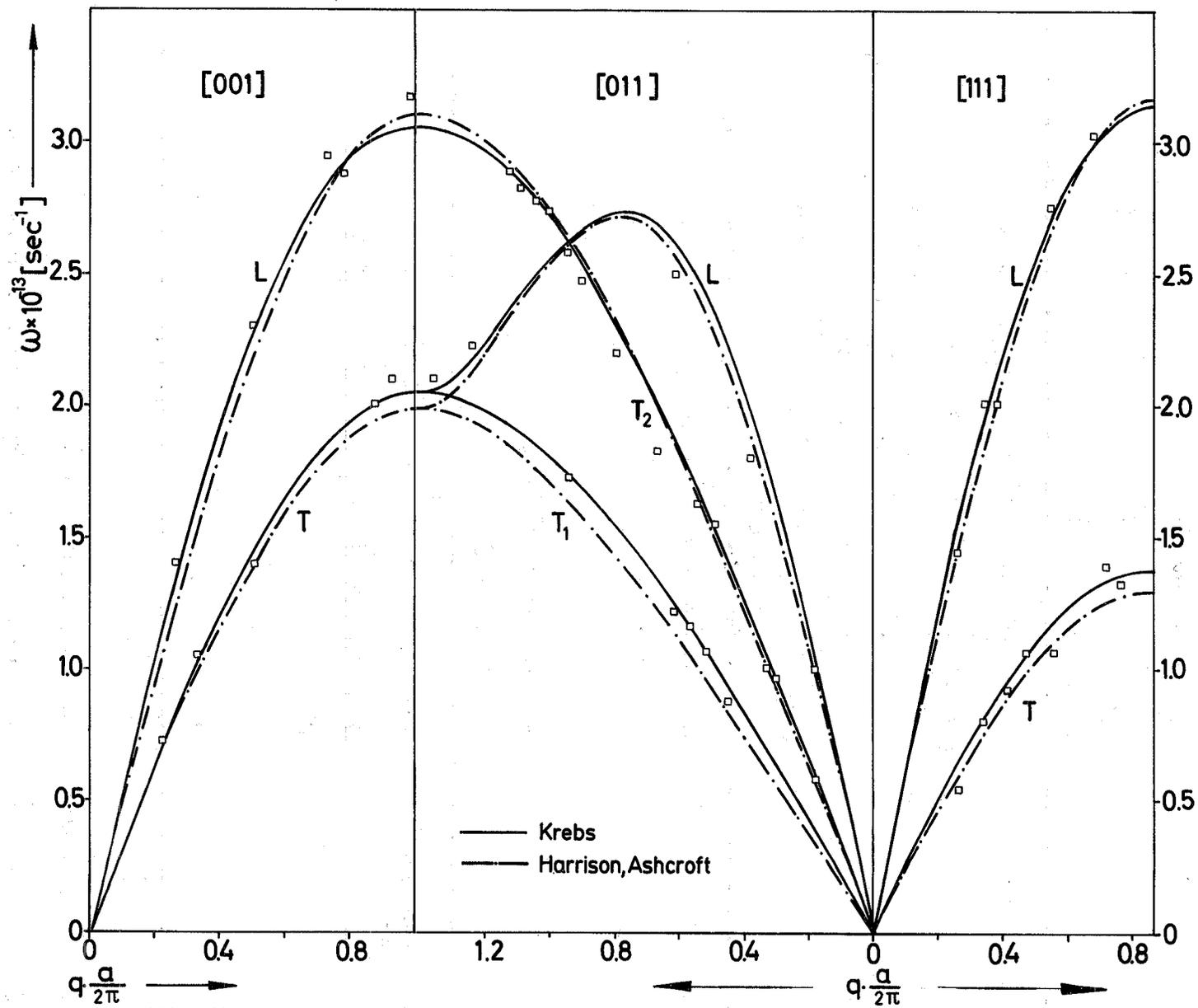


Abb.13: Vergleich der mit verschiedenen Modellpotentialen gewonnenen Dispersionskurven

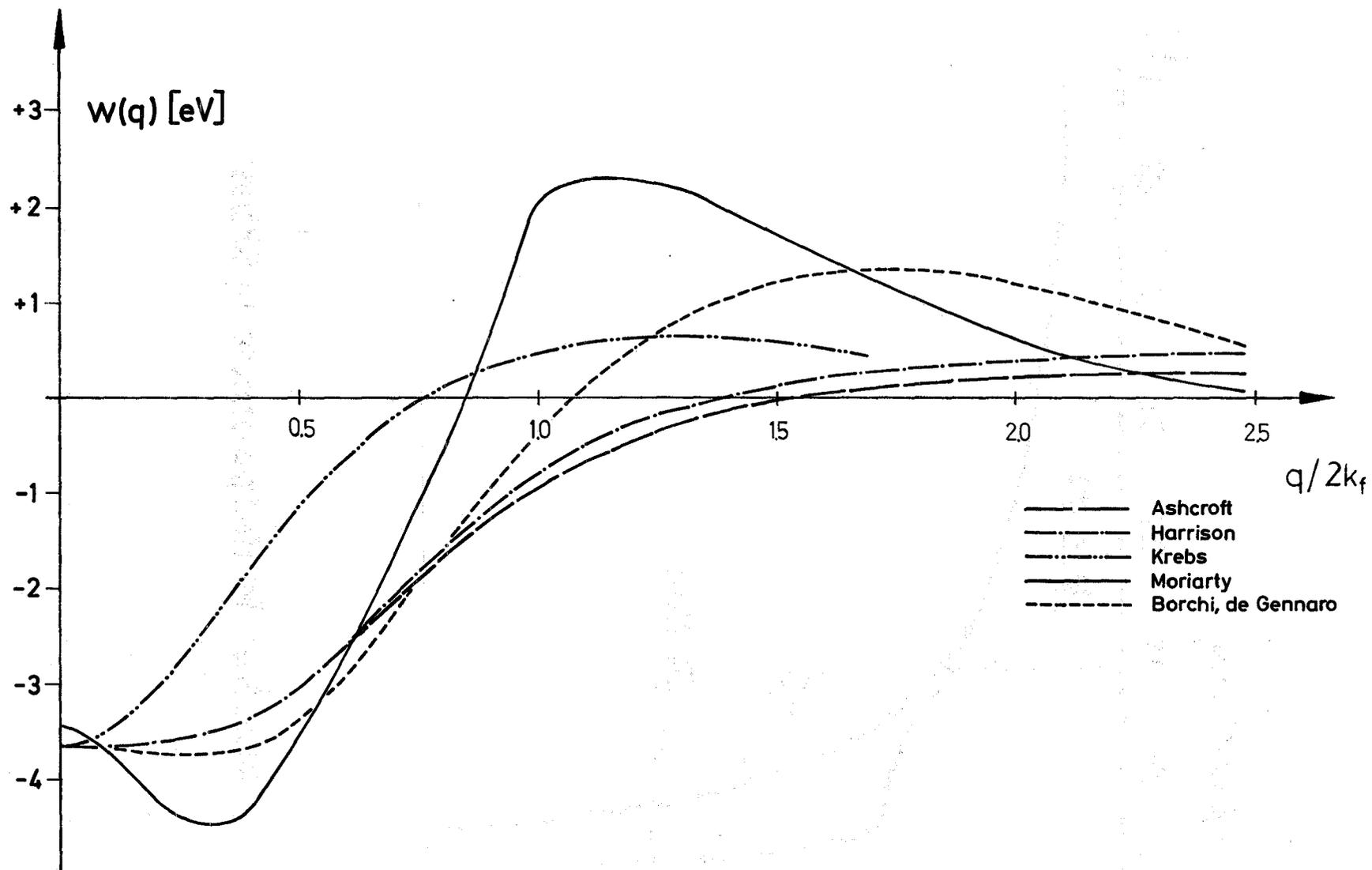


Abb. 14a: Formfaktor von Silber

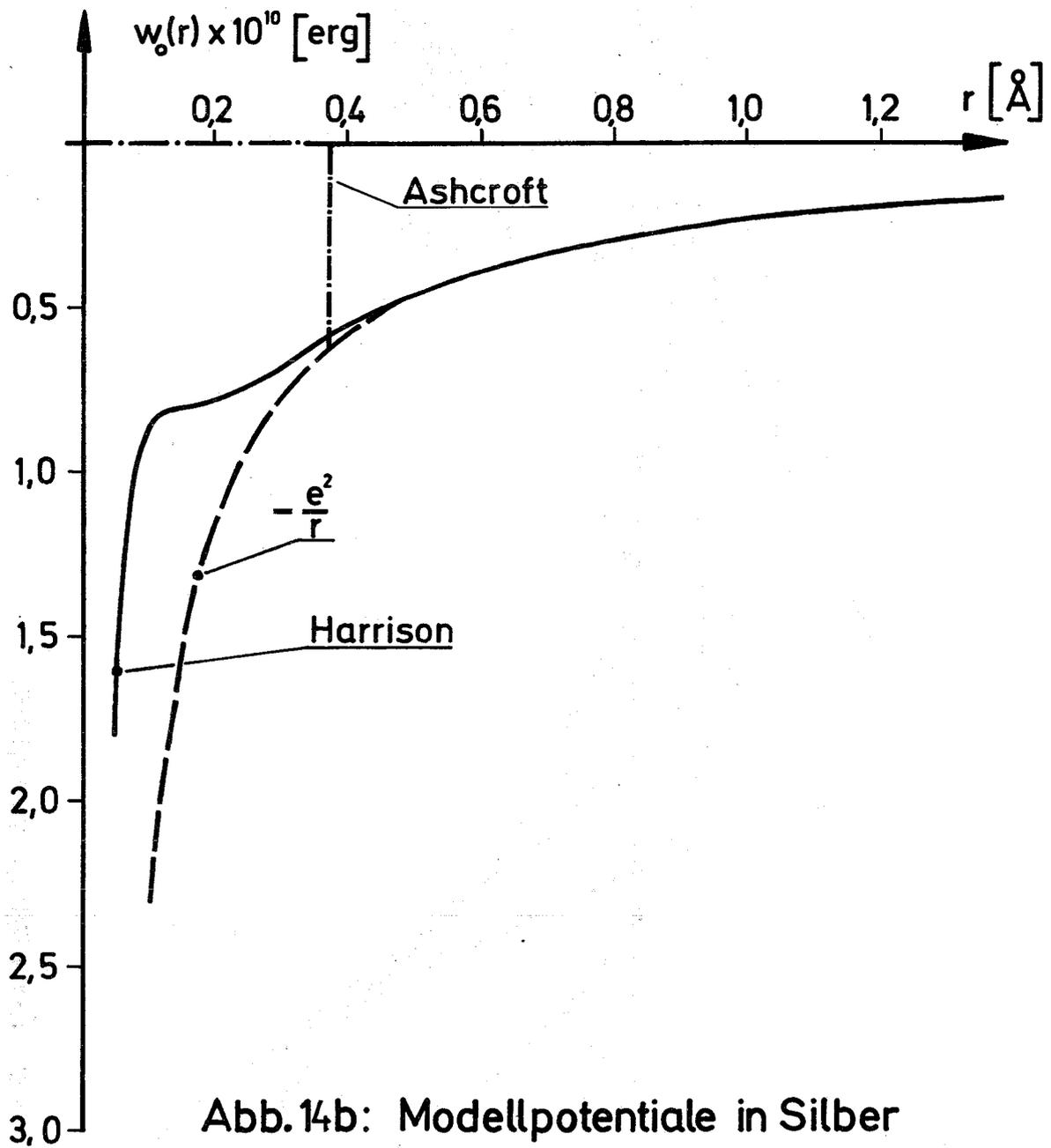


Abb. 14b: Modellpotentiale in Silber

in Silber unter Verwendung dieses Formfaktors führt jedoch nicht zu realistischen Werten. Unter Verwendung der Born-Mayer-Parameter, die sich bei einer Anpassungsrechnung mit dem Harrison-Modell ergaben und dem von Borchì und de Gennaro bestimmten Modellpotential erhält man für die Zweige $\sqrt{001L}$, $\sqrt{011L}$, $\sqrt{011T_2}$ und $\sqrt{111L}$ in weiten q-Bereichen imaginäre Werte für die Phononenfrequenzen, die restlichen Zweige verlaufen deutlich unter den Meßwerten. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß für die Dielektrizitätsfunktion der Ausdruck (5.42) für das freie Elektronengas verwendet wurde.

Einen Einblick in die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Pseudopotentialen aus der Phonondispersion in Silber vermittelt die Abb. 15. Hier sind die einzelnen Beiträge einer Rechnung mit dem Ashcroft-Modell zum Quadrat der Phononenfrequenzen ω^2 in $\sqrt{001}$ -Richtung dargestellt. Es sind dies: Der Beitrag der Austauschwechselwirkung ω_R^2 , der Coulombwechselwirkung ω_c^2 und der indirekten Ion-Ion-Wechselwirkung ω_{ind}^2 . Dabei erkennt man deutlich den Einfluß der Leitungselektronen, die durch ihre abschirmende Wirkung bei der Bewegung der Ionen den Beitrag der Coulombschen Ion-Ion-Wechselwirkung für $q \rightarrow 0$ gerade kompensieren und erzwingen, daß der longitudinale Ast für $q \rightarrow 0$ wie $\omega = c \cdot q$ verläuft ($c =$ Schallgeschwindigkeit). Insbesondere kompensieren sich beim transversalen Ast der indirekte und der Coulombsche Beitrag über den ganzen Bereich von $q=0$ bis zum Zonenrand und die Phononenfrequenzen dieses Astes sind weitgehend von der kurzreichweitigen Austauschwechselwirkung bestimmt. Beim longitudinalen Zweig ist die Phonondispersion ebenfalls im wesentlichen durch die Austauschwechselwirkung festgelegt. Für das Verhältnis von $v = \omega_R/\omega$ ergibt sich ein maximaler Wert von $v = 1,08$ am Zonenrand.

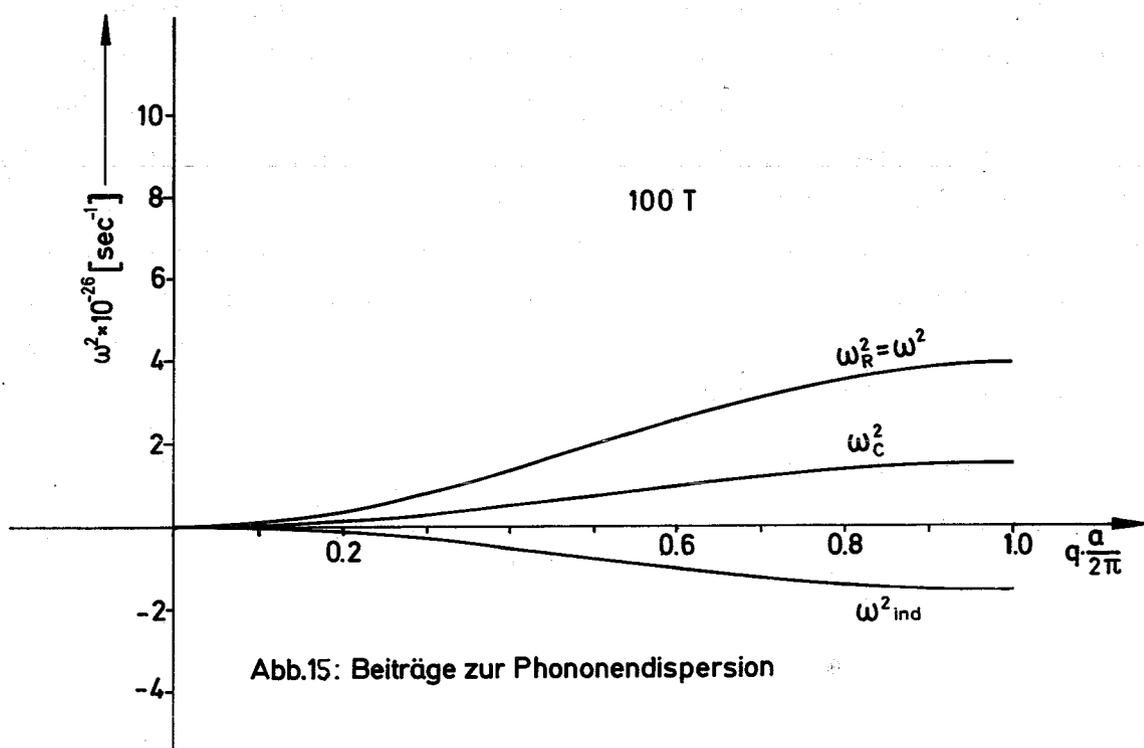
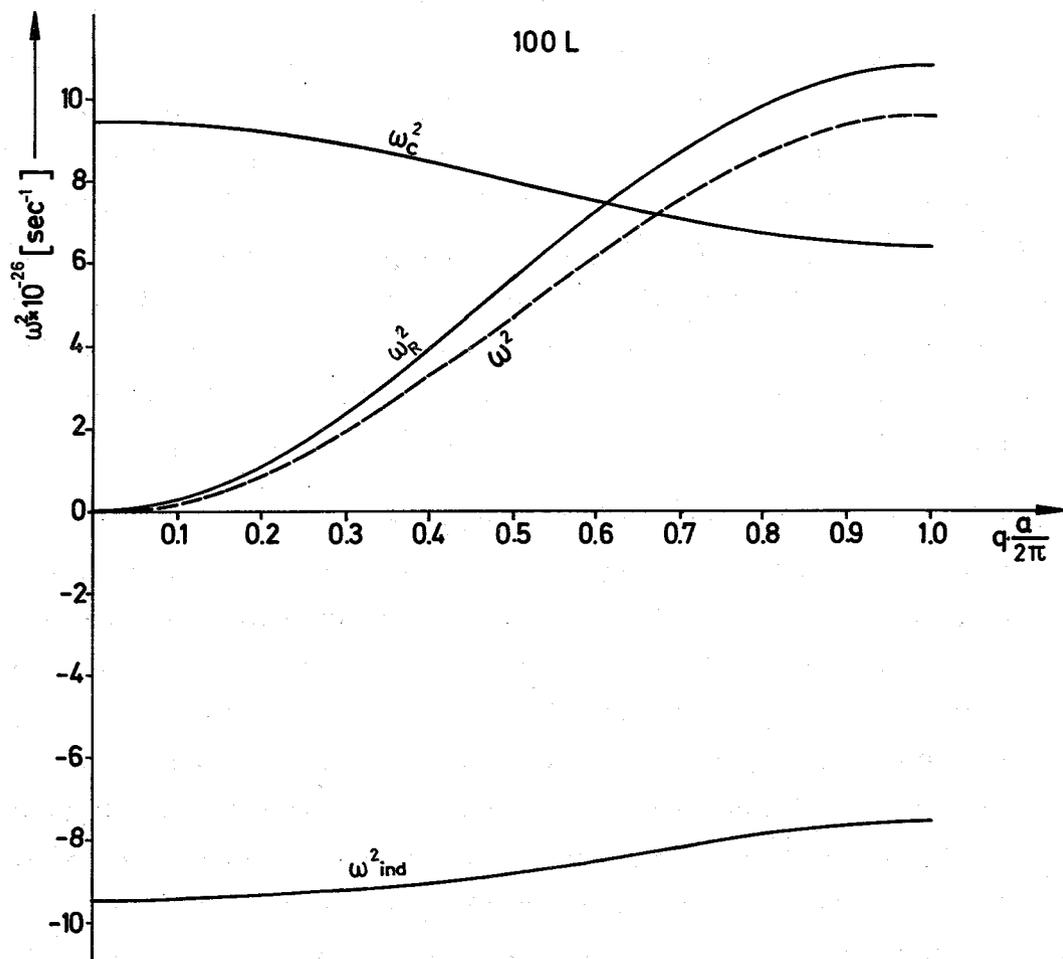


Abb.15: Beiträge zur Phononendispersion

Darüberhinaus ändern sich die Beiträge ω_R^2 der Austauschwechselwirkung, wenn ein anderes Modell zur Beschreibung der Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung verwendet wird (Tabelle 6). So erhöhen sich z.B. bei einer Anpassung mit dem Borchi- de Gennaro-Modell die Beiträge ω_R^2 am Zonenrand um etwa 40 %, die durch stärker negative Beiträge ω_{ind}^2 kompensiert werden.- Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Phononenfrequenzen in Silber wesentlich von kurzreichweitigen Kräften bestimmt werden. Leider konnten in der Literatur keine konsistenten Werte für die Born-Mayer-Parameter gefunden werden (Hafemeister 1969), so daß sie in allen Rechnungen dieser Arbeit als freie Parameter behandelt wurden. Hinzu kommt, daß der Verlauf der Dispersionskurven in Silber sehr einfach ist und somit von vorneherein bei Verwendung von vier bis fünf freien Parametern und einigermaßen realistischen Ansätzen für die Wechselwirkungen keine allzu schlechte Anpassung zu erwarten ist. Als eine Konsequenz der vorliegenden Untersuchungen ergibt sich, daß ein genaueres Studium der kurzreichweitigen Wechselwirkungen in den Edelmetallen erforderlich ist, bevor eindeutige Aussagen über das Pseudopotential aus dem Beitrag der Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung zur Gitterdynamik gewonnen werden können.

5.43 Elektronische Eigenschaften von Silber

Im folgenden sollen die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen für die Modellparameter zur Berechnung von Eigenschaften angewendet werden, die vom Ion-Elektron-Potential abhängen. Hierhin gehören: die Bindungsenergie E_B , der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur $\rho(T)$ und der Sprungpunkt T_c für den Übergang zur supraleitenden Phase. Durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen für diese Größen können Aussagen über die Qualität der verwendeten Modelle gewonnen werden. Dabei ist nicht entscheidend, daß aufgrund der zahlreichen Näherungen die in Abschnitt 5.4221 besprochen wurden, von vorneherein keine extrem genaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erwarten ist.

Befriedigend wäre schon ein in sich konsistentes Bild.

5.431 Die Bindungsenergie

Die Bindungsenergie pro Atom E_B ist definiert als die Energie, die beim Zusammenbau von N -freien Atomen zum Metallkristall freigesetzt wird, bezogen auf die Anzahl N . Die Bindungsenergie E_{BI} ionisierter Gitterbausteine erhält man, indem man den Ausdruck (3.4) für die potentielle Wechselwirkungsenergie der Ionen im See der Leitungselektronen über alle Teilchen aufsummiert und berücksichtigt, daß dabei die Wechselwirkung zwischen zwei Ionen doppelt gezählt wird:

$$E_{BI} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \phi(R_i) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ \phi^{(C)}(R_i) + \phi^{(BM)}(R_i) + E_E(R_i) \right\} \quad (5.51)$$

Die Bindungsenergie, bezogen auf neutrale Atome, erhält man daraus, in dem man zu E_{BI} die Ionisierungsenergie E_I hinzufügt. Unter Vernachlässigung der Nullpunktsenergie gilt:

$$E_B = E_{BI} + E_I \quad (5.52)$$

Die Beiträge zu E_{BI} werden im folgenden getrennt behandelt.

Die gesamte Coulombenergie der Ionen im See der Leitungselektronen ergibt sich mit Hilfe der Ewaldschen Methode zu (Harrison 1966):

$$E_C = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\bar{r}_s} \alpha \quad (5.53a)$$

mit der Madelungskonstanten $\alpha = -1,79172$ für f.c.c.-Gitter und $\bar{r}_s = \left(\frac{3}{4\pi} \Omega_0\right)^{1/3}$.

Der Beitrag der Austauschwechselwirkung kann aus (5.31) durch Summation über die Ionenpositionen gewonnen werden:

$$E_{BM} = \frac{1}{2} A \sum_{l=1}^N \exp(-R_{0l}/\rho) \quad (5.53b)$$

Die gesamte Elektronenenergie wurde von Schneider (1967) aus den Hartree-Fock Gleichungen unter Verwendung der Pseudopotentialmethode störungstheoretisch berechnet. Er erhielt:

$$E_{EG} = E_0 + E_1 + E_2 + E_{ex} + E_{corr} \quad (5.54a)$$

mit

$$E_0 = \frac{3}{5} E_F \quad (5.54b)$$

$$E_1 = \sum_{k \leq k_F} \langle k | w_0 - v | k \rangle \quad (5.54c)$$

$$E_2 = E_{BS} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{G} \neq 0} |S(\vec{G})|^2 \cdot F(\vec{G}) \quad (5.54d)$$

$$E_{ex} = - \frac{3e^2}{4\pi} k_F \quad (5.54e)$$

$$E_{corr} = (0,678 \ln r_0 - 2,505) \cdot 10^{-12} \text{ erg} \quad (5.54f)$$

und

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$S(\vec{G}) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \exp[i\vec{G} \cdot \vec{R}_{ol}]$$

$$r_0 = \bar{r}_s / a_0 \quad a_0 = \text{Bohrscher Radius}$$

\vec{G} = Vektoren des reziproken Gitters

$$v = - \frac{e^2}{r} \quad (\text{Ion-Elektron Coulombwechselwirkung})$$

w_0 = unabgeschirmtes Pseudopotential

$F(\vec{G})$, die Fouriertransformierte der indirekten Ion-Ion-Wechselwirkung, ist durch Gleichung (5.43) gegeben.

Die ersten drei Terme der rechten Seite der Gleichung (5.54a) sind die störungstheoretisch berechneten Beiträge in 0.-, 1.- und 2.-Ordnung. Während zur Berechnung der Phononenfrequenzen nur der Beitrag der zweiten Ordnung berücksichtigt werden mußte (Abschnitt 5.4221), tragen zur Gesamtenergie der Elektronen auch die Terme der 0.- und 1.-Ordnung bei. Der Term $\langle k|v|k \rangle$, die mittlere Elektron-Elektron Energie, im Ausdruck für E_1 (5.54c) ist dadurch bedingt, daß in Hartree-Fock Näherung die gesamte Elektronenenergie aus der Summe der Einteilchenenergien unter Abzug der mittleren Elektron-Elektron-Wechselwirkung hervorgeht. Austausch- und Korrelationswechselwirkungen der Leitungselektronen untereinander wurden durch die Beiträge E_{ex} und E_{corr} nach Pines und Nozieres (1966) berücksichtigt.

Die Modellparameter gehen nur in die Beiträge E_1 , E_2 und E_{BM} ein. Während E_2 aus den Gleichungen (5.54d) und (5.43b) berechnet werden kann und E_{BM} aus der Gleichung (5.53), läßt sich der Term E_1 für die einzelnen Modellpotentiale leicht durch die entsprechenden Parameter ausdrücken:

$$E_1 = \begin{cases} \frac{2\pi e^2 r_c^2}{\Omega_0} & \text{Harrison} \\ \frac{4\pi e^2}{\Omega_0} \left[\frac{r_I^2}{2} - \frac{A}{3} (r_I^3 + r_c^3) + \frac{V_0}{3} r_c^3 \right] & \text{Ashcroft (5.55)} \\ & \text{Borchi-de Gennaro} \end{cases}$$

Mit dem experimentellen Wert von $12,12 \cdot 10^{-12}$ erg für die Ionisierungsenergie von Silber und den in Tabelle 6 angegebenen Werten der Modellparameter erhält man für die Bindungsenergie die folgenden Resultate:

$$E_B = \begin{cases} -0,68 \cdot 10^{-12} \text{ erg} & \text{Harrison} \\ -1,70 \cdot 10^{-12} \text{ erg} & \text{Ashcroft (5.56)} \\ -2,32 \cdot 10^{-12} \text{ erg} & \text{Borchi-de Gennaro} \end{cases}$$

Die experimentell bestimmte Bindungsenergie hat nach Kittel (1968) den Wert:

$$E_B \text{ exp} = -4,75 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den aus den Dispersionskurven berechneten und den experimentell ermittelten Werten der Bindungsenergie muß daran erinnert werden, daß die Phononendispersion nur Aussagen über die Ableitungen des Potentials an den Kernorten, nicht jedoch über das Potential selbst gestattet. In einer weiterführenden Arbeit soll untersucht werden, ob mit einem anderen Satz von Parametern Phononendispersion und Bindungsenergie gleichzeitig in befriedigender Weise wiedergegeben werden können. Dies gilt auch für die in den beiden nächsten Abschnitten zu besprechenden Anwendungen der Modellparameter für die Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes und des Sprungpunktes.

5.432 Der temperaturabhängige spezifische elektrische Widerstand

Greene und Kohn (1965) haben aus der von Ziman (1963) angegebenen Lösung der Boltzmann-Gleichung für die Streuung von Elektronen an Phononen folgende Form des spezifischen Widerstandes hergeleitet:

$$\rho(T) = \frac{3 m^2 \pi \Omega_0}{4 \hbar^3 e^2 k_F^6} \int_0^{2k_F} Q^3 |\omega(Q)|^2 S(Q) dQ \quad (5.57)$$

Dabei stellt $S(Q)$ den dynamischen Strukturfaktor dar:

$$S(Q) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} S(\vec{Q}) d\Omega \quad (5.58)$$

mit

$$S(\vec{Q}) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\beta \omega}{1 - \exp(-\beta \omega)} S(\vec{Q}, \omega) d\omega \quad (5.59)$$

und $\beta = \frac{\hbar}{k_B T}$ $\Omega = \text{Raumwinkel}$

Das Streugesetz $S(\vec{Q}, \omega)$ kann in harmonischer Näherung unter Vernachlässigung von Mehrphononenprozessen folgendermaßen geschrieben werden:

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{\pi \hbar}{M} \sum_s \frac{[\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{Q}, s)]^2}{\{\exp[\beta \cdot \omega(\vec{Q}, s)] - 1\} \omega(\vec{Q}, s) \cdot \left\{ \delta[\omega - \omega(\vec{Q}, s)] + \delta[\omega + \omega(\vec{Q}, s)] \right\}} \quad (5.60)$$

Führt man die Integration (5.59) aus, so ergibt sich:

$$S(\vec{Q}) = \frac{\beta \hbar}{M} \sum_s \frac{[\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{Q}, s)]^2}{\{\exp[\beta \omega(\vec{Q}, s)] - 1\} \{1 - \exp[\beta \omega(\vec{Q}, s)]\}} \quad (5.61)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (5.61) und (5.59) wurden temperaturabhängige Strukturfaktoren $S(Q)$ für Silber berechnet, wobei ein Born- von Kármán-Modell mit viertnächster Nachbarnwechselwirkung als Interpolationsmodell verwendet wurde. Die Ergebnisse sind schon in Abschnitt 5.325 bei den Anwendungen des Born- von Kármán-Modells besprochen und in Abb. 12 dargestellt worden.

Die Integration in Gleichung (5.57) zur Berechnung des temperaturabhängigen spezifischen elektrischen Widerstandes wurde mit diesen Werten für die dynamischen Strukturfaktoren und mit den in Abb. 14a gezeigten Formfaktoren durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt die Abb. 16. Die experimentellen Werte sind dem Handbook of Physics and Chemistry und einer neuen Arbeit von Matsumura und Laubitz (1970) entnommen. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß der spezifische elektrische Widerstand von Silber im Bereich von 90 bis 350°K durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\rho(T) = -0,12144 + 5,8579 \cdot 10^{-3} T + 9,1473 \cdot 10^{-9} T^2 - \frac{4,6269}{T}$$

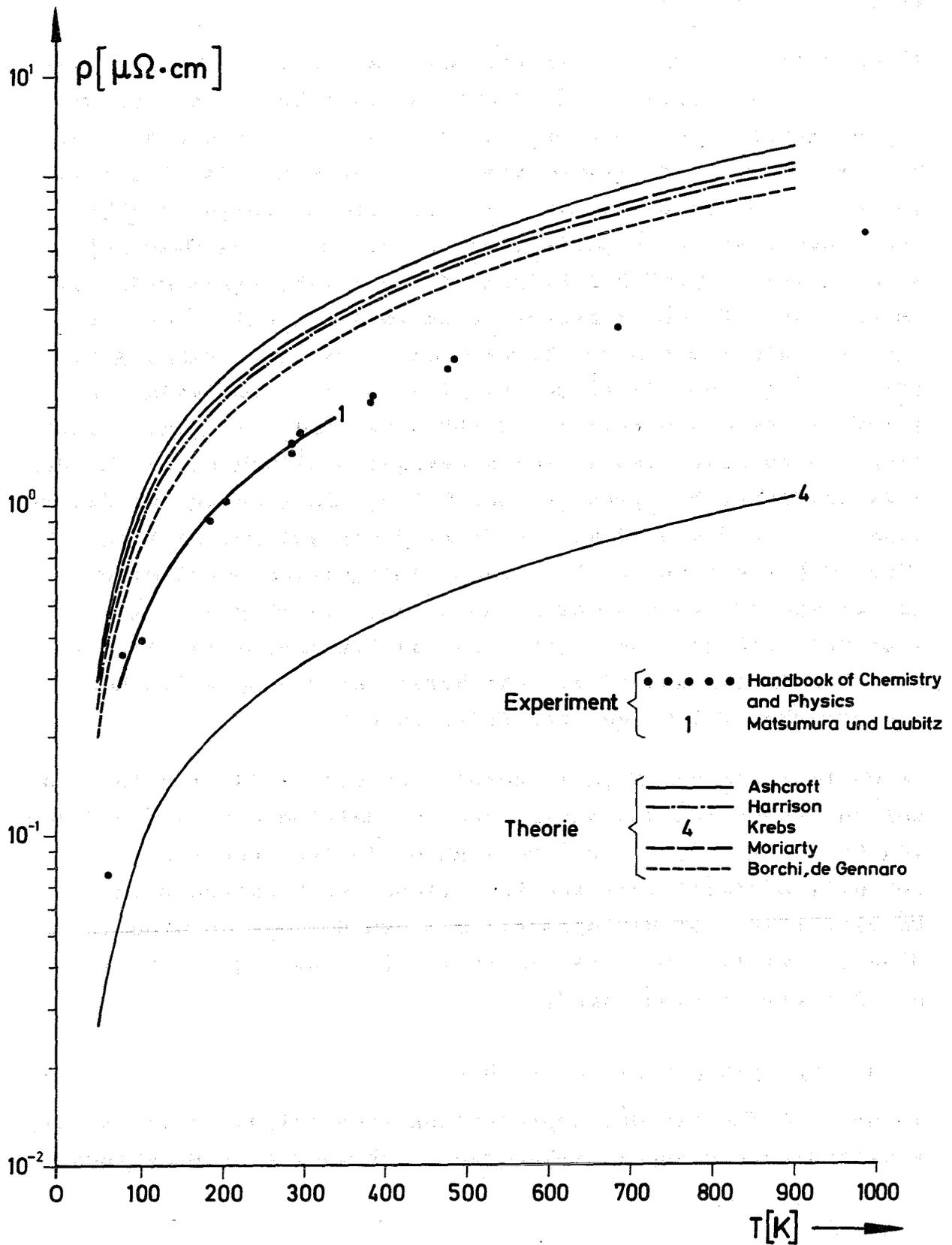


Abb.16: Spezifischer elektrischer Widerstand von Silber

(ρ in $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, T in $^{\circ}\text{K}$). Dieser Ausdruck ist ebenfalls in Abb. 16 dargestellt.

Während die mit dem Formfaktor des Krebs-Modells berechneten Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand etwa um einen Faktor 5 im gesamten Temperaturbereich zu klein sind, weisen die mit den Pseudopotentialen von Ashcroft, Harrison, Borchi- de Gennaro und Moriarty berechneten Werte für $\rho(T)$ eine Abweichung um einen Faktor 1,7 bis 2,5 nach oben auf. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Debye-Waller-Faktor im Ausdruck für das Streugesetz durch 1 ersetzt wurde, was sich vor allem bei hohen Temperaturen auswirken wird. Auffallend ist, daß die Werte für $\rho(T)$ für alle Potentiale - außer dem Krebs-Potential - dicht beieinander liegen, obwohl sich die Formfaktoren in ihrem Verlauf deutlich unterscheiden. Dies ist dadurch begründet, daß bei der Berechnung des Widerstandes über das Quadrat des Formfaktors integriert wird; während der Widerstand bei dieser Integration empfindlich auf kleine Änderungen des Pseudopotentials reagiert, können sehr unterschiedliche Formen des Ion-Elektron-Potentials jedoch zufällig nahezu gleiche Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand zur Folge haben.

Im Falle einfacher Metalle konnte Schneider (1967) unter denselben Näherungen den Widerstand von Natrium auf 14 % und den von Kalium auf 25 % genau berechnen. In Anbetracht des wesentlich komplizierteren Verhaltens der Elektronen in Edelmetallen, ist die speziell mit dem Borchi- de Gennaro Modell erzielte Übereinstimmung von 70 % zwischen Theorie und Experiment ermutigend.

5.433 Der Sprungpunkt von Silber

In der BCS-Theorie der Supraleitung (Schrieffer 1966) ist die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante von zentraler Bedeutung.

Sie läßt sich aus dem Formfaktor näherungsweise berechnen. Obwohl Silber aufgrund seines niedrigen Sprungpunktes ($T_c < 0.01^\circ\text{K}$) als Supraleiter keine Bedeutung hat, ist es doch von allgemeinem Interesse, welche Aussagen die experimentell ermittelten Phononendaten von Metallen über ihre supraleitenden Eigenschaften erlauben. Hierzu kann man wie folgt vorgehen: In BCS-Näherung ist der Sprungpunkt T_c gegeben durch:

$$T_c = 1,14 \theta_D \exp\left(-\frac{1}{N_0 V}\right) \quad (5.62)$$

Der effektive Kopplungsparameter $N_0 V$ läßt sich dabei durch die Debye-Frequenz ω_D und den Gap-Parameter Δ_0 näherungsweise ausdrücken:

$$\frac{1}{N_0 V} = \ln \frac{2\omega_D}{\Delta_0} \quad (5.63)$$

Hierfür erhielten Pytte (1967) und Schneider et al. (1969) durch eine Näherungslösung der Gap-Gleichung die Beziehung:

$$\ln \frac{2\omega_D}{\Delta_0} = \left[\frac{\lambda - \mu^*}{1 + \lambda - \mu^*} \right]^{-1} \quad (5.64)$$

(Näherungen: $T = 0^\circ\text{K}$, $\Delta(\omega) = \Delta(0)$, $\Delta_0/\omega_D < 1$, lokales Pseudopotential, kugelförmige Fermifläche)

Dabei ist die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ gegeben durch:

$$\lambda = \frac{m \Omega_0}{M 4\pi^2 n^2 k_F} \sum_s \int_0^{2k_F} H_s^{(\lambda)}(\mathbf{Q}) \omega^2(\mathbf{Q}) d\mathbf{Q} \quad (5.65)$$

mit

$$H_s^{(\lambda)}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \frac{[\vec{\mathbf{Q}} \cdot \vec{\mathbf{e}}(\mathbf{Q}, s)]^2}{\omega^2(\mathbf{Q}, s)} d\Omega \quad (5.66)$$

Die Größe γ erhält man ebenfalls aus (5.65), indem man $H_s^{(\lambda)}(Q)$ durch $H_s^{(\gamma)}(Q)$ ersetzt.

$$H_s^{(\gamma)}(Q) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} d\Omega \frac{[\vec{Q} \cdot \vec{e}(\vec{Q}, s)]^2}{\omega^2(\vec{Q}, s)} \ln \frac{\omega(\vec{Q}, s)}{\omega_D} \quad (5.67)$$

Die effektive Coulombwechselwirkung der Elektronen wird nach Morel und Anderson (1962) näherungsweise gesetzt zu:

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 + \mu \ln[E_F / (\hbar \omega_D)]} \quad (5.68)$$

mit

$$\mu = \frac{1}{2\pi a_0 k_F} \ln(1 + \pi a_0 k_F)$$

a_0 = Bohrscher Radius Ω = Raumwinkel

Die Größen $H_s^{(\lambda, \gamma)}(Q)$ lassen sich mit Hilfe eines Born- von Kármán-Modells berechnen; die Integration (5.65) liefert dann die Größen λ bzw. γ . Die Ergebnisse, die sich mit den verschiedenen Pseudopotentialmodellen ergaben, zeigt die Tabelle 8.

Tabelle 8 Größen zur Berechnung des Sprungpunktes

Modell	λ	μ^*	γ	$N_0 V$	$T_c [^\circ K]$
Ashcroft	0,234	0,108	-0,072	0,097	$0,81 \cdot 10^{-2}$
Harrison	0,207	0,108	-0,061	0,078	$0,07 \cdot 10^{-2}$
Krebs	0,031	0,108	-0,013	-0,74	-
Moriarty	0,214	0,108	-0,074	0,082	$0,14 \cdot 10^{-2}$
Borchi de Gennaro	0.208	0,108	-0,051	0,080	$0,09 \cdot 10^{-2}$

Experimentelle Untersuchungen des Sprungpunktes in Edelmetallen wurden bis herab zu 10^{-2} °K mit negativem Ergebnis durchgeführt (Gladstone et al., 1969). Die vorliegenden Abschätzungen stimmen damit gut überein. Den Ergebnissen des Krebsmodells zufolge sollte es in Silber überhaupt keine supraleitende Phase geben, da die abstoßende Coulombwechselwirkung U^* der Elektronen untereinander größer ist als die durch die Phononen vermittelte Anziehung, wodurch eine Cooper-Paar Bildung verhindert wird.

6. Schlußbemerkungen

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Phononendispersion in Silber bei Raumtemperatur trotz des großen Absorptionsquerschnittes für thermische Neutronen mit Hilfe der pseudostatistischen Flugzeitmethode zu bestimmen.

Die Analyse mit dem Born- von Kármán-Modell zeigt, daß die gemessenen Phononenfrequenzen mit interatomaren Wechselwirkungskräften bis zu dritten Nachbarn beschrieben werden können. Zur Untersuchung des Einflusses weiterreichender Wechselwirkungen müßte die Auflösung des Spektrometers erhöht werden. Innerhalb der Fehlergrenzen weisen die Kraftkonstanten des drittnächsten Nachbarnmodells axiale Symmetrie auf und die theoretischen elastischen Konstanten stimmen mit den experimentell ermittelten überein. Die spezifische Wärme und die Debye-Temperatur, die über die Phononenfrequenzverteilung aus den Born- von Kármán-Kraftkonstanten berechnet werden können, liegen ebenfalls nahe bei den experimentellen Ergebnissen.

Mit Hilfe der Pseudopotentialtheorie kann ein detaillierter Einblick in die Bewegungsmöglichkeiten der Gitterbausteine erhalten werden. Es ergibt sich, daß die Phononendispersion in Silber wesentlich von kurzreichweitigen Wechselwirkungen bestimmt ist (Abb. 12). Trotzdem gelingt es, aus den Phononendispersionskurven ein Ion-Elektron-Wechselwirkungspotential in Silber zu bestimmen, das in Anbetracht der zahlreichen Näherungen befriedigende Resultate bei der Berechnung elektronischer Eigenschaften von Silber liefert.

Weiterführende Untersuchungen der Gitterdynamik von Silber sollten vom Studium der langwelligen Gitterschwingungen ausgehen. Hierbei könnten mit Hilfe von Grenzwertlösungen für die indirekte Ion-Ion-Wechselwirkung aus sehr genau bestimmten Phononenfrequenzen bei kleinen Wellenzahlvektoren Aussagen

über die Parameter der kurzreichweitigen Wechselwirkung gewonnen werden. Auf diese Weise könnte erreicht werden, daß bei den Anpassungsrechnungen freie Parameter nur noch in der Ion-Elektron-Ion Wechselwirkung mitzuführen wären.

Weiterhin sollten die Einflüsse der verschiedenen Näherungen genauer untersucht werden. So scheint z.B. ein lokaler, von der Energie und dem Drehimpuls der Elektronen unabhängiger Ansatz für das Pseudopotential bei den Übergangs- und Edelmetallen nicht gerechtfertigt zu sein. Außerdem sollte der Einfluß der s-d-Elektronenwechselwirkung z.B. mit der von Harrison (1969) vorgeschlagenen Methode untersucht werden.

7. Literaturangaben

Abeln, O., 1967,
unveröffentlicht

Alers, G.A., 1965,
Physical Acoustics, edited by W.P. Mason, Academic Press

Ashcroft, N.W., 1968,
J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 2, 232

Bardeen, J., 1937,
Phys. Rev. 52, 689

Becker, R., 1961,
Theorie der Wärme, Springer-Verlag

Beckurts, K.H., 1966,
unveröffentlicht

Bhatnagar, S., 1969,
Phys. Rev., 183, 657

Borchi, E., und de Gennaro, S., 1970,
Phys. Lett., 32A, 301

Borchi, E., 1970,
private Mitteilung

Born, M., und Huang, K., 1954,
Dynamical Theory of Crystal Lattice, Oxford University Press

Braess, D., 1965,
unveröffentlicht

Brockhouse, B.N., 1966,
Phonons, edited by R.W.H. Stevenson, Oliver and Boyd

Bührer, W., 1970,
EIR Bericht Nr. 174

Chester, G.V., 1961,
Adv. Phys., 10, 37

Christensen, N.E., 1969,
Phys. stat. sol., 31, 635

- Cochran, W., 1966,
Phonons, edited by R.W.H. Stevenson, Oliver and Boyd
- Cowley, R.A., Woods, A.D.B., Dolling, G., 1966,
Phys. Rev., 150, 487
- Eucken, A., Clusius, K., und Woitinek, H., 1931,
Z. anorg. allg. Chem. 203, 47
- Foreman, A.J., und Lomer, W.M., 1957,
Proc. Phys. Soc., B 70, 1143
- Gilat, G., und Dolling G., 1964,
Phys. Lett. 8, 304
- Gladstone, G.M., Jensen, M.A., und Schrieffer, J.R., 1969,
Superconductivity, edited by R.D. Parks, Dekker
- Gläser, W., und Gompf, F., 1969,
Nukleonik, 12, 153
- Greene, M.P., und Kohn, W., 1965,
Phys. Rev., 137, A 513
- Hafemeister, D.W., 1969,
J. Phys. Chem. Solids, 30, 117
- Harrison, W.A., 1966,
Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York
- Harrison, W.A., 1969,
Phys. Rev., 181, 1036
- Kamitakahara, W.A., und Brockhouse, B.N., 1969,
Phys. Lett. 29A, 639
- Kellermann, E.W., 1940,
Phil. Trans. Roy. Soc. London, A 238, 513
- Kittel, Ch., 1968,
Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg-Verlag, München
- Konti, A., und Varshni, Y.P., 1969,
Can. J. Phys., 47, 2021
- Krebs, K., und Hölzl, K., 1967,
EUR 3621e Part I
- Krebs, K., und Hölzl, K., 1969,
EUR 3621e Part II

Lehmann, G.W., Wolfram, T., und De Wames, R.E., 1962,
Phys. Rev., 128, 1593

Lomer, W.M., und Low, G.G., 1965,
Thermal Neutron Scattering, edited by P.A. Egelstaff,
Academic Press

Maradudin, A.A., Montroll, E.W., und Weiss, G.H., 1956,
Solid State Physics Suppl. 3, edited by F. Seitz and
D. Turnbull, Academic Press

Martin, D.L., 1966,
Phys. Rev., 141, 576

Matsumura, T., und Laubitz, M.J., 1970,
Can. J. Phys. 48, 1499

Morel, P., und Anderson, P., 1962,
Phys. Rev., 125, 1263

Moriarty, J.A., 1969,
Phys. Rev. B, 1, 1363

Moriarty, J.A., 1970,
private Mitteilung

Nicklow, R.M., Gilat, G., Smith, H.G., Raubenheimer, L.J.,
und Wilkinson, M.K., 1967,
Phys. Rev. 164, 1967

Pines, D., 1964,
Elementary Excitations in Solids, Benjamin, New York

Pines, D., und Nozieres, P., 1966,
Theory of Quantum Liquids 1, Benjamin, New York

Peckham, G.E., Saunderson, D.H., und Sharp, R.I., 1967,
Brit. J. Appl. Phys., 18, 473

Placzek, G., und van Hove, L., 1954,
Phys. Rev., 93, 1207

Pytte, E., 1967,
J. Phys. Chem. Solids, 28, 93

Reichardt, W., 1970,
private Mitteilung

Schneider, T., 1967,
EIR-Bericht Nr. AF-SSP-15

Schneider, T., Stoll, E., und Bühner, W., 1969,
Helv. Phys. Acta, 42, 46

Schrieffer, J.R., 1966,
Theory of Superconductivity, Benjamin

Schweiss, P., 1968,
Diplomarbeit, IAK

Seitz, F., 1940,
The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Company

Shaw, R.W. Jr., 1970,
J. Phys. C, 3, 1140

Sinha, S.K., 1966,
Phys. Rev., 143, 422

Squires, G.L., 1963,
Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids,
IAEA, Vienna

Svensson, E., Brockhouse, B.N., und Rowe, J., 1967,
Phys. Rev., 155, 619

Toya, T., 1961,
J. Res. Inst. Catalysis, 9, 178

Ziman, J.M., 1963,
Electrons and Phonons, Clarendon Press

Ziman, J.M., 1964,
Advances in Phys., 14, 89

Ich danke Herrn Prof. Dr. K.H. Beckurts für die Möglichkeit, daß ich die vorliegende Arbeit im Institut für Angewandte Kernphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe unter seiner Leitung durchführen konnte. Herrn Privatdozent Dr. W. Gläser möchte ich für den Vorschlag des Themas und die vielen Diskussionen danken. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. W. Reichardt, der sich stets für viele Diskussionen Zeit genommen hat und allen Mitgliedern der Neutronenstreugruppe, der Werkstätten, des Datenverarbeitungszentrums und des Reaktorbetriebes, die mich bei der Durchführung der Arbeit stets unterstützt haben. Schließlich möchte ich mich auch bei Fräulein G. Fritz bedanken, die diese Arbeit in ihrer Freizeit mit der Maschine geschrieben hat.