



**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

Institut für Festkörperforschung

**Gitterdynamik von kubisch  
flächenzentriertem und kubisch  
raumzentriertem Kalzium**

von

Manfred Heiroth

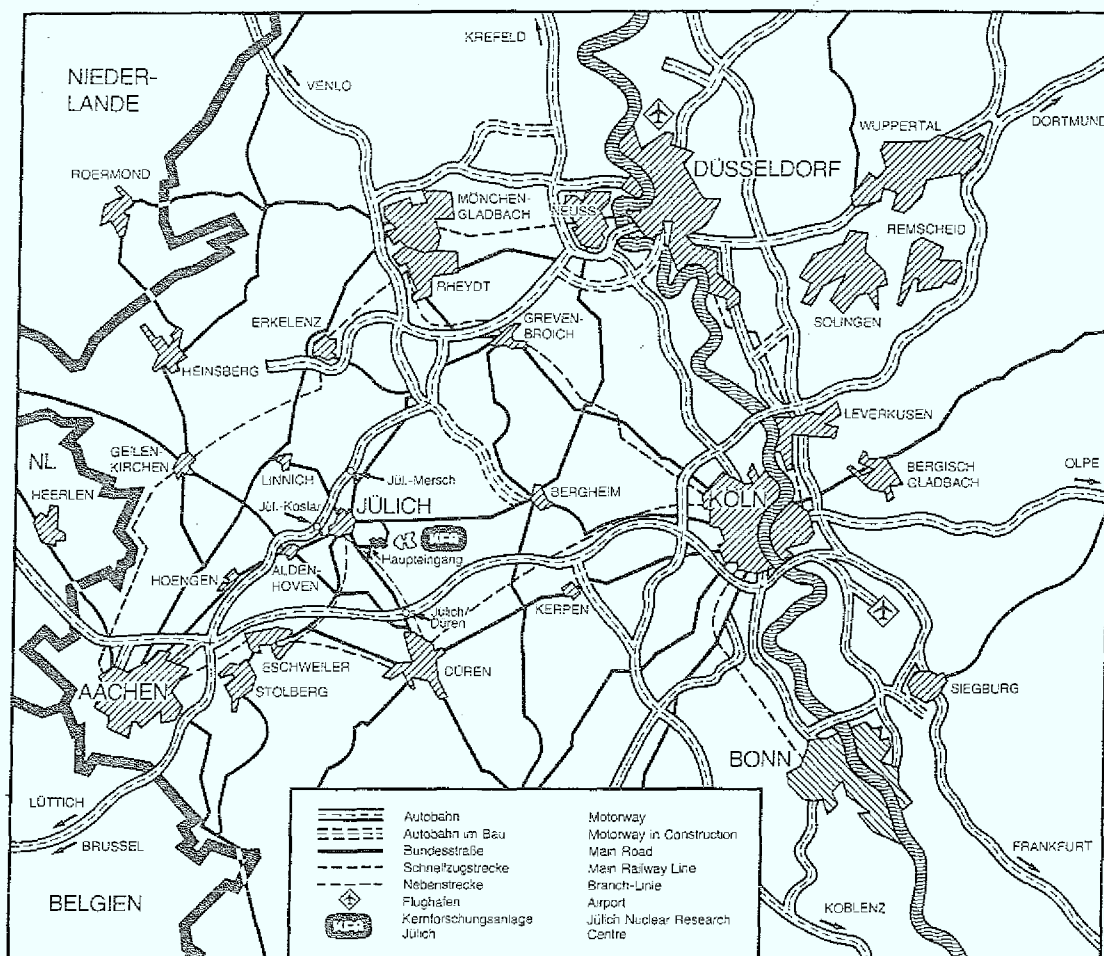
JüI-2161  
Oktober 1987  
ISSN 0366-0885

09 09 09

[illegible]

the 1990s, the number of people in the world who are illiterate has increased from 1.2 billion to 1.5 billion. The number of illiterate people in the world is projected to reach 1.7 billion by the year 2015. The number of illiterate people in the world is projected to reach 1.7 billion by the year 2015. The number of illiterate people in the world is projected to reach 1.7 billion by the year 2015.

Figure 1 is a line graph showing the percentage of the total sample for each age group across different years. The y-axis represents the percentage of the total sample, ranging from 0 to 100. The x-axis represents the years, with labels for 1970, 1980, 1990, 2000, 2010, and 2020. The age groups are represented by different line styles: 0-14 (solid line with circles), 15-24 (dashed line with squares), 25-34 (solid line with triangles), 35-44 (dashed line with diamonds), 45-54 (solid line with crosses), 55-64 (dashed line with asterisks), 65-74 (solid line with pluses), and 75+ (dashed line with hash marks). The graph shows a clear trend of aging, with the 0-14 group decreasing from about 25% in 1970 to about 10% in 2020, and the 65-74 group increasing from about 10% in 1970 to about 25% in 2020.



Als Manuskript gedruckt

**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2161**  
 Institut für Festkörperforschung Jüli-2161

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d



Handwritten text, possibly a title or heading, centered on the page.

Handwritten text, possibly a subtitle or a section header, centered below the first line.

Handwritten text, possibly a paragraph or a list of items, centered below the previous lines.

Handwritten text, possibly a long paragraph or a detailed list, spanning the width of the page at the bottom.

# **Gitterdynamik von kubisch flächenzentriertem und kubisch raumzentriertem Kalzium**

von

Manfred Heiroth

D 10 (Diss. Uni. Düsseldorf)

## Abstract

The phonon dispersion curves of Ca in the fcc and bcc phase have been derived from inelastic neutron scattering measurements of polycrystalline samples. The elastic constants were determined from the low-frequency part of the spectra. No pronounced softening of the elastic shear constants towards the martensitic phase transformation could be observed within the accuracy of the measurement. The high frequency part of the neutron spectra was analysed in terms of Born-von Karman models and pseudopotential models. Even though pronounced phonon anomalies are absent in both phases, the results show that a simple pseudopotential picture is inadequate.

## Inhaltsverzeichnis

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 1. Einleitung .....                                  | 1  |
| 2. Neutronenstreuung .....                           | 3  |
| 2.1 Neutronenstreuung am harmonischen Kristall ..... | 7  |
| 2.1.1 Elastische Streuung .....                      | 9  |
| 2.1.2 Einphononenstreuung .....                      | 11 |
| 2.1.3 Multiphononenstreuung .....                    | 16 |
| 3. Gitterdynamik .....                               | 18 |
| 3.1 Born-von Karman (BvK)-Modell .....               | 19 |
| 3.2 Pseudopotential-Modell .....                     | 21 |
| 3.3 Kontinuums-Modell .....                          | 32 |
| 4. Experiment .....                                  | 35 |
| 4.1 Probe .....                                      | 35 |
| 4.2 Meßaufbau .....                                  | 36 |
| 4.2.1 Tieftemperaturmessung .....                    | 36 |
| 4.2.2 Raumtemperaturmessung .....                    | 38 |
| 4.2.3 Hochtemperaturmessung .....                    | 38 |
| 4.3 Flugzeitspektrometer .....                       | 39 |
| 5. Ergebnisse und Diskussion .....                   | 42 |
| 5.1 Elastische Konstanten .....                      | 42 |
| 5.2 Ergebnisse der Born-von Karman-Fits .....        | 48 |
| 5.2.1 Phononendispersionskurven .....                | 48 |
| 5.2.2 Kalorimetrische Daten .....                    | 58 |
| 5.3 Ergebnisse der Pseudopotential-Fits .....        | 63 |
| 6. Zusammenfassung .....                             | 75 |

|                     |    |
|---------------------|----|
| 7. Referenzen ..... | 76 |
|---------------------|----|



## 1. Einleitung

Metallisches Kalzium ist, wie auch die übrigen schweren Erdalkalimetalle, chemisch sehr reaktiv. Es ist daher nur sehr schwer in hoher chemischer Reinheit darstellbar. Das ist auch der Grund, warum lange Zeit Unklarheit über die Anzahl und Struktur der Hochtemperaturphasen dieses Metalls bestand. Erst nach einer aufwendigen Präparation konnte gezeigt werden, daß Kalzium bis 721K kfz-Struktur hat und sich bei dieser Temperatur durch einen martensitischen Phasenübergang in die krz-Hochtemperaturphase umwandelt, die bis zum Schmelzpunkt von 1111K stabil ist (Smith et al., 1956). Dieser Phasenübergang hat vermutlich lange verhindert, daß große Einkristalle dieses Metalls hergestellt werden konnten, die Voraussetzung für die direkte Messung der Phononendispersionskurven mittels Neutronenstreuung sind. Erstmalig wurden diese Dispersionskurven daher aus inelastischen Neutronenstreuungen an polykristallinem Kalzium bestimmt (Buchenau et al., 1981). Dazu wurde die Gitterdynamik mit Born-von Karman-Modellen in parametrisierter Form beschrieben und auf dem Computer daraus ein theoretisches Neutronenstreupektrum berechnet. Durch Variation der Modellparameter wurde das theoretische Neutronenspektrum iterativ an das experimentelle angepaßt. Die mit dieser Polykristall-Methode erhaltenen Phononendispersionskurven wurden später durch eine Einkristallmessung bestätigt (Stassis et al., 1983). Unabhängig von den Dispersionskurven wurden aus dem niederenergetischen Teil der Neutronendaten des Polykristalls auch die elastischen Konstanten bestimmt.

Die Polykristall-Methode gestattet es, an ein und derselben Probe die Gitterdynamik von Kalzium von der kfz-Phase bis in die krz-Hochtemperaturphase zu verfolgen. Von besonderem Interesse ist dabei der Bereich um die Umwandlungstemperatur, da hier eventuell Anomalien in den elastischen Konstanten bzw in den Phononen auftreten können, die in Zusammenhang mit dem martensitischen Phasenübergang stehen. Aber auch der Vergleich der Gitterdynamik von Kalzium mit der der schwereren Erdalkalimetalle ist von großem Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher in beiden Phasen bei verschiedenen Temperaturen, insbesondere in der Umgebung des Phasenübergangs, inelastische Neutronenstreuungen an hochreinem polykristallinem Kalzium durchgeführt. Aus den experimentellen Daten wurden die elastischen Konstanten und die Phononendispersionskurven bestimmt. Die Kenntnis der Gitterdynamik über den abgedeckten Temperaturbereich ermöglicht über die Berechnung der Phononenzustandsdichte die Bestimmung der experimentell zugänglichen Größen spezifische

Wärme und latente Wärme. Die latente Wärme kann bei Vergleich mit den experimentellen Daten weiteren Aufschluß über die Ursachen des Phasenübergangs liefern.

Ein anderer interessanter Aspekt von Kalzium ist in der elektronischen Struktur dieses Metalls begründet. Zusammen mit den anderen schweren Erdalkalimetallen kann man es als die einfachste Untergruppe von d-Band-Metallen auffassen, bei denen die d-Bänder zwar oberhalb, aber in unmittelbarer Nähe der Fermienergie liegen (Moriarty, 1983). Unterhalb der Fermienergie wird sich Kalzium elektronisch wie ein einfaches s-p-Metall verhalten, in unmittelbarer Nähe der Fermienergie treten möglicherweise durch Hybridisierung der d-Zustände deutliche Abweichungen von der einfachen Bandstruktur auf und beeinflussen damit die physikalischen Eigenschaften nachhaltig. In der Literatur gibt es zur Stärke dieses d-Band-Einflusses bisher keine einheitliche Meinung. Ausgangspunkt der Arbeit zu diesem Aspekt war die Annahme, daß der d-Band-Einfluß vernachlässigbar ist. Es wurde daher versucht, die Gitterdynamik in beiden Kristallstrukturen von Kalzium im Rahmen der Polykristall-Methode über eine Störungsrechnung mit *einem* lokalen, parametrisierten Modellpseudopotential zu beschreiben.

## 2. Neutronenstreuung

Eine wichtige Methode in der Festkörperforschung ist die Neutronenstreuung. Sie eignet sich für die Untersuchung der Statik, aber insbesondere auch der Dynamik von Festkörpern. Dies liegt daran, daß im allgemeinen Impuls und Energie der Neutronen vergleichbar sind mit den im Festkörper auftretenden Quasiimpulsen und Anregungsenergien. Die relative Änderung der Kenngrößen des einfallenden Neutrons ist daher groß und mit hoher Genauigkeit messbar.

Die typische Streugeometrie zeigt Abbildung 1.

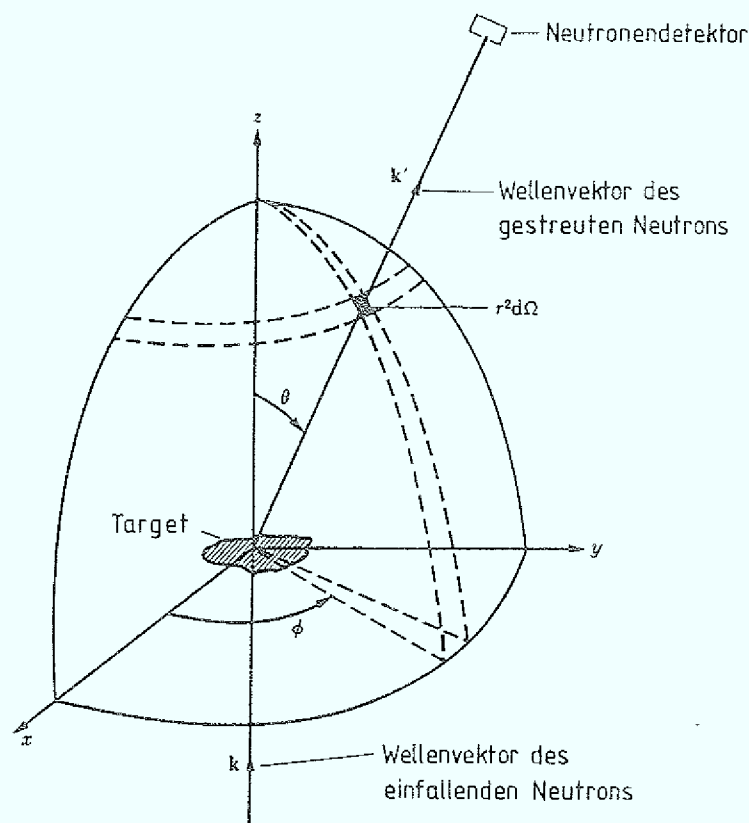


Abbildung 1. Streugeometrie

Die einfallenden monochromatischen, jedoch nicht spinpolarisierten Neutronen haben den Wellenvektor  $k$ . Die an einem nichtmagnetischen Target in den Raumwinkel  $d\Omega$  gestreuten Neutronen mit Wellenvektor  $k'$  werden mit einem Detektor nachgewiesen. Bei elastischer Streuung ist die Meßgröße der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Strom der elastisch in } d\Omega \text{ gestreuten Neutronen}}{\text{Stromdichte der einfallenden monochromatischen Neutronen}} \quad (2.1a)$$

und für die inelastische Streuung der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{\text{Strom der mit Energieübertrag } dE' \text{ in } d\Omega \text{ gestreuten Neutronen}}{\text{Stromdichte der einfallenden monochromatischen Neutronen}} \quad (2.1b)$$

Allgemein läßt sich die Amplitude der gestreuten Strahlung asymptotisch, d.h. für große Abstände vom Streuzentrum, so schreiben

$$\psi_{\text{Streuung}} \rightarrow f_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \frac{e^{ik'r}}{r} \quad (2.2)$$

Diese Beziehung setzt voraus, daß innerhalb des Targets keine Mehrfachstreuung auftritt. Die Streuamplitude  $f_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  läßt sich in Bornscher Näherung ausdrücken (Marshall und Lovesey, 1971)

$$f_{\lambda\lambda'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k}', \lambda' | V | \mathbf{k}, \lambda \rangle \quad (2.3)$$

mit der Nebenbedingung (Energieerhaltung) :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_{\lambda} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + E_{\lambda'} \quad (2.4)$$

$|\mathbf{k}\rangle$  ( $|\mathbf{k}'\rangle$ ) : einfallende (auslaufende) ebene Welle mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ( $\mathbf{k}'$ )

$|\lambda\rangle$  ( $|\lambda'\rangle$ ) : Wellenfunktion des Targets vor (nach) dem Streuprozess

$E_{\lambda}$  ( $E_{\lambda'}$ ) : Gesamtenergie des Targets vor (nach) dem Streuprozess

$m$  : Neutronenmasse

Hier ist  $V$  das Wechselwirkungspotential zwischen der einfallenden Strahlung und dem Target. Für die Streuung niederenergetischer Neutronen verwendet man für  $V$  das sogenannte Fermi-Pseudopotential

$$V_{\text{Fermi}}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_i b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2.5)$$

mit

$b_i$  : Streulänge des Targetkerns am Ort  $\mathbf{R}_i$

$\mathbf{r}$  : Ort des Neutrons

Die Streulänge  $b_i$  hängt, da wir von der Verwendung polarisierter Neutronen absehen wollen, nur von dem am Ort  $\mathbf{R}_i$  vorliegenden Isotop ab.

Nun lassen sich die eingangs definierten Meßgrößen in Formeln fassen (Turchin, 1965) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} p_{\lambda} |\langle \lambda' | \sum_i b_i e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} | \lambda \rangle|^2 \quad (2.6a)$$

und

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} p_{\lambda} | \langle \lambda' | \sum_i b_i e^{i\kappa \cdot R_i} | \lambda \rangle |^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (2.6b)$$

mit

$p_{\lambda}$  : Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Anfangszustandes  $|\lambda\rangle$  des Targets

$\kappa$  :  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$

$\hbar\omega$  : Energieverlust des Neutrons

$R_i$  : Ort des Targetkerns  $i$

$b_i$  : Streulänge des Targetkerns  $i$

Da man davon ausgehen kann, daß die Isotope der chemischen Elemente des Targetmaterials auf ihren Gitterplätzen statistisch verteilt sind, lassen sich die Wirkungsquerschnitte jeweils in einen kohärenten und einen inkohärenten Anteil aufspalten (Turchin, 1965). Für den doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt eines Bravaisgitters erhält man :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega dE'} \right)_{koh} = N \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 S_{koh}(\kappa, \omega) \quad (2.7a)$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\omega dE'} \right)_{ink} = N \frac{k'}{k} |b_{ink}|^2 S_{ink}(\kappa, \omega) \quad (2.7b)$$

mit dem kohärenten bzw inkohärenten Streugesetz

$$S_{koh}(\kappa, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\lambda\lambda'} p_{\lambda} \left| \sum_i \langle \lambda' | e^{i\kappa \cdot R_i} | \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (2.8a)$$

$$S_{ink}(\kappa, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\lambda\lambda'} p_{\lambda} \sum_i \left| \langle \lambda' | e^{i\kappa \cdot R_i} | \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (2.8b)$$

wobei

$$b_{koh} = \sum_i p_i b^{(i)}$$

$$b_{ink} = \sqrt{\sum_i p_i (1 - p_i) |b^{(i)}|^2}$$

$p_i$  : Häufigkeit des Isotops  $i$  im Targetmaterial (Bravaisgitter)

$b^{(i)}$  : Streulänge des Isotops  $i$

Die ganze Komplexität des Targetsystems steckt ausschließlich in den beiden Streugesetzen. Im kohärenten Streugesetz geht die Phasenbeziehung zwischen den Atomen auf ihren jeweiligen Git-

terplätzen ein, im inkohärenten jedoch nicht. Bei den Matrixelementen ist zu beachten, daß  $\langle \lambda |$  und  $\langle \lambda' |$  Zustände des Targetsystems zu verschiedenen Zeiten sind.

Für praktische Rechnungen ist es günstiger, eine andere Formulierung der Streugesetze zu verwenden, die auf van Hove (1954) zurückgeht

$$S_{koh}(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{ll'} \langle e^{-i\kappa \cdot \mathbf{R}_l(0)} e^{i\kappa \cdot \mathbf{R}_{l'}(t)} \rangle \quad (2.9a)$$

$$S_{ink}(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi \hbar N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_l \langle e^{-i\kappa \cdot \mathbf{R}_l(0)} e^{i\kappa \cdot \mathbf{R}_l(t)} \rangle \quad (2.9b)$$

wobei

$$\langle \dots \rangle = \sum_{\lambda} P_{\lambda} \langle \lambda | \dots | \lambda \rangle$$

$\mathbf{R}_l(t)$  : Ortsoperatoren der Targetatome im Heisenberg-Bild

In dieser Formulierung entfällt die Summation über die Endzustände  $\langle \lambda' |$ , dafür sind die Operatoren  $\mathbf{R}_l(t)$  explizit zeitabhängig, d.h. sie sind Operatoren im Heisenberg-Bild. Sie kommutieren im allgemeinen nur für  $t = 0$ .

Für die Berechnung bzw Auswertung von Neutronenstreuenspektren sei hier auf die Bedeutung der Auflösungsfunktion von Neutronenstreuenspektrometern hingewiesen (Cooper und Nathans, 1967; Stoica, 1975; Grimm, 1984). Der gemessene doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt hängt mit dem idealisierten über eine Faltung mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers zusammen (Grimm, 1976) :

$$\left( \frac{d^2 \sigma(\kappa, \omega)}{d\Omega dE'} \right)_{\text{falt}} = \int d\kappa' d\omega' \left( \frac{d^2 \sigma(\kappa', \omega')}{d\Omega dE'} \right) R(\kappa', \omega', \kappa, \omega) \quad (2.10)$$

Durch die Spektrometereinstellung sind  $\kappa$  und  $\omega$  festgelegt. Die Auflösungsfunktion  $R(\kappa', \omega', \kappa, \omega)$  bestimmt nun, inwieweit Streubeiträge mit von der Spektrometereinstellung abweichendem Impuls- bzw Energieübertrag zur Zählrate beitragen. Aufgrund des geringen verfügbaren Neutronenflusses ist die Auflösungsfunktion so zu wählen, daß ein tragbarer Kompromiß zwischen gestreuter Neutronenintensität und der vom Meßproblem geforderten Auflösung zustande kommt.

## 2.1 Neutronenstreuung am harmonischen Kristall

In diesem Abschnitt werden wichtige Beziehungen des harmonischen Kristalls in der Besetzungszahl-Darstellung zusammengestellt (Maradudin, 1971; Madelung, 1972) und die Ableitung der differentiellen Wirkungsquerschnitte skizziert (Marshall und Lovesey, 1971). Durch die Angabe der Phononenbesetzungszahl  $n_j(\mathbf{q})$  für jedes  $\mathbf{q}$  aus der ersten Brillouinzone in jedem Phononenzweig  $j$  ist der Zustand eines harmonischen Kristalls eindeutig charakterisiert. Der quantenmechanische Operator ist der Besetzungszahloperator  $\mathbf{n}_j(\mathbf{q})$ , der sich aus Erzeuger- und Vernichtoperator zusammensetzt :

$$\mathbf{n}_j(\mathbf{q}) = \mathbf{a}_j^\dagger(\mathbf{q}) \mathbf{a}_j(\mathbf{q}) \quad (2.11)$$

mit

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{a}_j^\dagger(\mathbf{q}) : \text{Erzeugeroperator} \\ \mathbf{a}_j(\mathbf{q}) : \text{Vernichtungsoperator} \end{array} \right\} \text{ für ein Phonon im Zweig } j \text{ zu } \mathbf{q} \in 1. \text{ BZ}$$

Die letztgenannten Operatoren erfüllen die Vertauschungsrelationen :

$$[\mathbf{a}_j^\dagger(\mathbf{q}), \mathbf{a}_j(\mathbf{q})] = \delta_{jj'} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \quad (2.12)$$

Die Benennung dieser drei Operatoren spiegelt sich in folgenden Eigenschaften wider, die sich bei Anwendung auf die Gesamtwellenfunktion  $|\dots n_j(\mathbf{q}) \dots\rangle$  ergeben :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_j^\dagger(\mathbf{q}) |\dots n_j(\mathbf{q}) \dots\rangle &= (n_j(\mathbf{q}) + 1)^{1/2} |\dots (n_j(\mathbf{q}) + 1) \dots\rangle \\ \mathbf{a}_j(\mathbf{q}) |\dots n_j(\mathbf{q}) \dots\rangle &= (n_j(\mathbf{q}))^{1/2} |\dots (n_j(\mathbf{q}) - 1) \dots\rangle \\ \mathbf{n}_j(\mathbf{q}) |\dots n_j(\mathbf{q}) \dots\rangle &= n_j(\mathbf{q}) |\dots n_j(\mathbf{q}) \dots\rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

Der Hamiltonoperator des harmonischen Kristalls nimmt folgende kompakte Form an :

$$\mathbf{H} = \sum_{\mathbf{q}j} \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \left( \mathbf{n}_j(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} \right) \quad (2.14)$$

$\omega_j(\mathbf{q})$  : Kreisfrequenz eines Phonons im Zweig  $j$  zum Vektor  $\mathbf{q} \in 1. \text{ BZ}$

Den Zusammenhang mit den Operatoren im Ortsraum für ein Bravaisgitter stellt folgende Transformation her (Maradudin, 1971; Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\mathbf{u}_\alpha(l) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\mathbf{q}j} \left( \mathbf{e}_\alpha^{(j)}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(l)} \mathbf{a}_j(\mathbf{q}) + \mathbf{e}_\alpha^{(j)*}(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(l)} \mathbf{a}_j^\dagger(\mathbf{q}) \right) \quad (2.15)$$

mit

$u_\alpha(l)$  : Auslenkungsoperator des Ions l in  $\alpha$ -Richtung aus Ruhelage  $x(l)$

$e_\alpha^{(j)}$  : Polarisationsvektor zu Phonon im Zweig j zu Vektor q

Die Polarisationsvektoren erfüllen die Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelationen :

$$\sum_\alpha e_\alpha^{(j)*}(q) e_\alpha^{(j')}(q) = \delta_{jj'} \quad (2.16a)$$

$$\sum_j e_\beta^{(j)*}(q) e_\alpha^{(j)}(q) = \delta_{\alpha\beta} \quad (2.16b)$$

Um die differentiellen Wirkungsquerschnitte nach (2.7) und (2.9) berechnen zu können, sind die Operatoren ins Heisenberg-Bild zu übertragen (Messiah, 1974; Marshall und Lovesey, 1971).

$$O(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} O e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \quad (2.17)$$

Da die Erzeuger- und Vernichtoperatoren und damit der Hamiltonoperator im Schrödinger-Bild nicht explizit von der Zeit abhängen, sind die Bewegungsgleichungen im Heisenberg-Bild von der Form :

$$\frac{i}{\hbar} \frac{d}{dt} O(t) = [O(t), H] \quad (2.18)$$

Man erhält daher im Heisenberg-Bild

$$\begin{aligned} a_j^+(q, t) &= a_j^+(q) e^{i\omega_j(q)t} \\ a_j(q, t) &= a_j(q) e^{-i\omega_j(q)t} \end{aligned} \quad (2.19)$$

und damit

$$u_\alpha(l, t) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{qj} (e_\alpha^{(j)}(q) e^{i(q \cdot x(l) - \omega_j(q)t}) a_j(q) + e_\alpha^{(j)*}(q) e^{-i(q \cdot x(l) - \omega_j(q)t}) a_j^+(q)) \quad (2.20)$$

Die zusammengestellten Beziehungen gestatten nun die weitere Behandlung der differentiellen Wirkungsquerschnitte nach (2.7) und (2.9). Zunächst wird (2.9) jedoch weiter vereinfacht. So ermöglicht

$$R_l(t) = x(l) + u(l, t) \quad (2.21)$$

das Herausziehen eines Faktors aus der thermischen Mittelung

$$\langle e^{-ik \cdot R_l(0)} e^{ik \cdot R_l(t)} \rangle = e^{ik \cdot \langle x(l') - x(l) \rangle} \langle e^{-ik \cdot u(l, 0)} e^{ik \cdot u(l', t)} \rangle \quad (2.22)$$

Eine weitere Umformung gestattet die Operatoridentität (Messiah, 1974) :

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{[A, B]/2} \quad (2.23)$$

gültig, falls

$$[A, [A, B]] = [B, [A, B]] = 0$$



Setzt man

$$A = -ik \cdot u(l,0) \quad ; \quad B = ik \cdot u(l',t)$$

ergibt sich für den Kommutator  $[A, B]$  eine c-Zahl, die aus der thermischen Mittelung herausgenommen werden kann. Für die nächste Vereinfachung benötigt man die Bloch'sche Identität (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\langle e^C \rangle = e^{\langle C^2 \rangle / 2} \quad (2.24)$$

mit der Voraussetzung ( $c_1, c_2$  : konstante Koeffizienten)

$$C = c_1 a_j(q) + c_2 a_j^+(q)$$

Damit erhält man :

$$\begin{aligned} \langle e^{-ik \cdot R_l(0)} e^{ik \cdot R_{l'}(t)} \rangle &= e^{ik \cdot (x(l') - x(l))} e^{[A, B]/2} e^{\langle (A+B)^2 \rangle / 2} \\ &= e^{ik \cdot (x(l') - x(l))} e^{(\langle A^2 \rangle + \langle B^2 \rangle + 2\langle AB \rangle) / 2} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dieser Ausdruck läßt sich weiter zusammenfassen, da

$$\langle B^2 \rangle = \langle e^{\frac{i}{\hbar} H t} A^2 e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \rangle = \langle A^2 \rangle \quad (2.26)$$

Ausgeschrieben lautet der Ausdruck dann :

$$\langle e^{-ik \cdot R_l(0)} e^{ik \cdot R_{l'}(t)} \rangle = e^{ik \cdot (x(l') - x(l))} e^{-2\langle \frac{1}{2} (\kappa \cdot u(l,0))^2 \rangle} e^{\langle \kappa \cdot u(l,0) \kappa \cdot u(l',t) \rangle} \quad (2.27)$$

Die Entwicklung der rechten Exponentialfunktion, gemäß

$$e^{\langle \kappa \cdot u(l,0) \kappa \cdot u(l',t) \rangle} = 1 + \langle \kappa \cdot u(l,0) \kappa \cdot u(l',t) \rangle + \frac{1}{2} \langle \kappa \cdot u(l,0) \kappa \cdot u(l',t) \rangle^2 + \dots \quad (2.28)$$

liefert, eingesetzt in Beziehung (2.7) und (2.9), die Ausdrücke für die elastischen, Einphonon- und Multiphononen-Streuquerschnitte :

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right) = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\text{Elastisch}} + \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{1-Phonon}} + \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{Multi-Phonon}} \quad (2.29)$$

Die einzelnen Beiträge werden in den folgenden Abschnitten kurz diskutiert.

### 2.1.1 Elastische Streuung

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgenommene Entwicklung des doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitts liefert als ersten Summanden einen Ausdruck mit dem Energieübertrag null. Dieser Term beschreibt also die elastische Neutronenstreuung. Da die Struktur des Kalziums bereits bekannt ist, dient die elastische Intensität in dieser Arbeit nur zur Kontrolle des Gitterparameters,

der Probenmasse im Strahl und letztlich der Temperaturmessung anhand des Phasenübergangs. Für die kohärente Streuung erhält man aus der Entwicklung (2.28) :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{Elastisch} = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{ll'} e^{i\kappa \cdot (\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))} e^{-2 < \frac{1}{2} (\kappa \cdot \mathbf{u}(l,0))^2 >} \quad (2.30)$$

Dieser Ausdruck läßt sich für Bravais-Gitter mit wenigen Umformungen auf die übliche Form bringen (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{Elastisch} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} N |b_{koh}|^2 e^{-2W(\kappa)} \sum_{\mathbf{G}} \delta(\kappa - \mathbf{G}) \delta(\omega) \quad (2.31)$$

mit dem Volumen  $v_0$  der primitiven Elementarzelle und dem sogenannten Debye-Waller-Faktor  $e^{-2W(\kappa)}$ . Es tritt also nur gestreute Intensität auf, wenn der elastische Impulsübertrag gleich einem reziproken Gittervektor wird, d.h. es handelt sich um Bragg-Reflexe. Den Einfluß der Schwingungen der Gitterbausteine um ihre Ruhelagen auf die Reflexintensität berücksichtigt der Debye-Waller-Faktor. Die im Exponenten auftretende Funktion

$$W(\kappa) = < \frac{1}{2} (\kappa \cdot \mathbf{u}(l,0))^2 > \quad (2.32)$$

läßt sich durch Erzeuger- und Vernichterooperatoren ausdrücken und liefert für ein kubisches Bravaisgitter (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$W(\kappa) = \frac{\hbar \kappa^2}{4M} \int_0^\infty d\omega \frac{Z(\omega)}{\omega} (2n(\omega) + 1) \quad (2.33)$$

mit der normierten Zustandsdichte

$$Z(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{q}j} \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \quad (2.34)$$

und der thermischen Besetzungszahl

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (2.35)$$

Der Debye-Waller-Faktor ist also eine integrale Funktion des gesamten Phononenspektrums. Für praktische Rechnungen läßt sich das Phononenspektrum durch ein Debye-Spektrum annähern und man erhält für  $T \gtrsim 0.4\theta_D$  als Näherung (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$W(\kappa) \simeq \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2M} \frac{3k_B T}{(k_B \theta_D)^2} \left( 1 + \frac{1}{36} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{3600} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^4 \right) \quad (2.36)$$

Der differentielle elastische kohärente Wirkungsquerschnitt nach (2.31) gilt nur für Einkristalle. Da für diese Arbeit nur polykristallines Material zur Verfügung stand, muß durch eine Polykristall-Mittelung von (2.31) eine entsprechende Beziehung für solche Materialien abgeleitet werden. Dabei geht man von einem „idealen Polykristall“ aus, der sich aus vielen kleinen Kristalliten zusammensetzt, die in statistischer Weise zueinander orientiert sind. Die Kristallite werden als hinreichend groß angenommen, um weiterhin die bulk-Eigenschaften des Materials zu repräsentieren. Die Polykristall-Mittelung läßt sich dann als Mittelung über alle möglichen Orientierungen eines Einkristalls formulieren und man erhält (Turchin, 1965) :

$$\overline{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{Elastisch}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} N |b_{koh}|^2 \delta(\omega) e^{-2W(|\kappa|)} \sum_{\mathbf{G}} \frac{1}{4\pi G^2} \delta(|\kappa| - |\mathbf{G}|) \quad (2.37)$$

Um Streuintensität zu erhalten, müssen die Beträge des elastischen Impulsübertrages und eines reziproken Gittervektors übereinstimmen. Diese Beziehung beschreibt also Debye-Scherrer-Ringe. Für die elastische inkohärente Neutronenstreuung ergibt sich ein differentieller Wirkungsquerschnitt, der bei Annahme eines isotropen Debye-Waller-Faktors sowohl für den Einkristall als auch für den Polykristall gilt (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink}^{Elastisch} = \overline{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink}^{Elastisch}} = \frac{(2\pi)^3}{v_0} N |b_{ink}|^2 e^{-2W(|\kappa|)} \delta(\omega) \quad (2.38)$$

Die gestreute Neutronenintensität hängt hier nur über den Debye-Waller-Faktor von der Temperatur und dem Streuwinkel ab. Aufgrund des glatten Intensitätsverlaufs mit dem Streuwinkel verwendet man zu Eich- und Kontrollmessungen ein stark inkohärent streuendes Material, das Vanadium.

### 2.1.2 Einphononenstreuung

Direkte Informationen zur Gitterdynamik von Festkörpern liefert die inelastische Einphononenstreuung. Beim Streuprozess wird dabei genau die Energie übertragen, die zur Erzeugung bzw Vernichtung eines Phonons benötigt wird. Für die kohärente Einphononenstreuung erhält man aufgrund der Entwicklung (2.28) für ein Bravaisgitter :

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{koh}^{1-Phonon} = \frac{1}{2\pi \hbar} \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{ll'} e^{i\kappa \cdot (x(l') - x(l))} * \\ * e^{-2\langle (\kappa \cdot u(l,0))^2 \rangle / 2} < (\kappa \cdot u(l,0) \kappa \cdot u(l',t)) > \quad (2.39)$$

Dieser Ausdruck läßt sich mit den Leiteroperatoren des harmonischen Kristalls auswerten und man erhält in der üblichen Notation (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{koh}^{1-Phonon} = \frac{1}{2M} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 e^{-2W(\kappa)} \sum_{qj} \frac{|\kappa \cdot e^{(j)}(q)|^2}{\omega_j(q)} * \\ * \left\{ \sum_G n_j(q) \delta(\omega + \omega_j(q)) \delta(\kappa - (G - q)) + \sum_G (n_j(q) + 1) \delta(\omega - \omega_j(q)) \delta(\kappa - (G + q)) \right\} \quad (2.40)$$

Aufgrund der Deltafunktionen in  $\omega$  ist gestreute Intensität jeweils mit der Vernichtung ( $\delta(\omega + \omega_j(q))$ ) bzw der Erzeugung ( $\delta(\omega - \omega_j(q))$ ) von Phononen verknüpft. Die beiden anderen Restriktionen, die „Quasi-Impulserhaltung“, bedingt durch die weiteren Deltafunktionen in  $\kappa$  und die Modulation mit dem Skalarprodukt aus Streuvektor  $\kappa$  und dem Polarisationsvektor  $e^{(j)}(q)$ , ermöglichen die direkte Messung der Phononendispersionskurven  $\omega_j(q)$ . Dies gilt nicht für die inkohärente Einphononenstreuung, für die sich folgende Beziehung ergibt (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{ink}^{1-Phonon} = \frac{1}{2M} \frac{k'}{k} |b_{ink}|^2 \frac{n(\omega)}{\omega} e^{-2W(\kappa)} * \\ * \sum_{qj} |\kappa \cdot e^{(j)}(q)|^2 (\delta(\omega + \omega_j(q)) + \delta(\omega - \omega_j(q))) \quad (2.41)$$

worin bei kubischer Symmetrie des Bravaisgitters aufgrund der Summation in  $q$  folgende Ersetzung vorgenommen werden kann :

$$|\kappa \cdot e^{(j)}(q)|^2 \rightarrow \frac{1}{3} \kappa^2$$

Unabhängig von der Lage des Meßpunktes im reziproken Raum tragen hier die Einphononenprozesse zur Streuung bei, solange sie die Energieerhaltung erfüllen. Man kann daher aus einer solchen Messung nur die Phononenzustandsdichte  $Z(\omega)$  ableiten, wie folgende Umformulierung von (2.41) für kubische Symmetrie zeigt (Marshall und Lovesey, 1971) :

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{ink}^{1-Phonon} = \frac{N}{2M} \frac{k'}{k} |b_{ink}|^2 \kappa^2 e^{-2W(\kappa)} \frac{Z(\omega)}{\omega} (n(\omega) + 1) \quad (2.42)$$

Da dieser Ausdruck nur vom Betrag von  $\kappa$  abhängt, gilt er natürlich auch für den Polykristall.

Grundlage zur Bestimmung der Phononendispersionskurven von Kalzium im Rahmen dieser Arbeit bildet der kohärente Einphononenstreuquerschnitt, der entsprechend dem vorangegangenen Abschnitt einer Polykristall-Mittelung unterworfen wurde (Buchenau et al, 1983) :

$$\begin{aligned} \overline{\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)}_{koh}^{1-Phonon} &= \frac{1}{8\pi M} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 e^{-2W(\kappa)} * \\ &* \left\{ \sum_{\mathbf{q}'} \frac{n_j(\mathbf{q}) \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{G}} \frac{|(\mathbf{G}-\mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2}{(\mathbf{G}-\mathbf{q})^2} \delta(\kappa - |\mathbf{G}-\mathbf{q}|) + \right. \\ &+ \left. \sum_{\mathbf{q}'} \frac{(n_j(\mathbf{q}) + 1) \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q}))}{\omega_j(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{G}} \frac{|(\mathbf{G}+\mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2}{(\mathbf{G}+\mathbf{q})^2} \delta(\kappa - |\mathbf{G}+\mathbf{q}|) \right\} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die „Quasi-Impulserhaltung“ existiert nur noch dem Betrag nach. Aufgrund dieser Bedingung kommen Streubeiträge von mehreren Punkten aus einigen wenigen Brillouinzonen, solange man nicht zu großen Streuvektoren  $\kappa$  übergeht. Damit ist es nicht mehr wie beim Einkristall möglich, die Phononendispersionskurven direkt zu messen. Unter Verwendung von Gitterdynamik-Modellen mit freien Parametern, wie sie in Kapitel 3 vorgestellt werden, kann man sie dennoch über Computer-Rechnungen erhalten. Die Gitterdynamik-Modelle liefern für jedes  $\mathbf{q} \in 1. \text{ BZ}$  die Eigenfrequenzen  $\omega_j(\mathbf{q})$  und Polarisationsvektoren  $\mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})$ . Damit lassen sich anhand von Beziehung (2.43) die Streubeiträge zu den innerhalb des Spektrometerfensters liegenden Streuvektoren und Energieüberträgen berechnen. Macht man dies für jeden Punkt eines engmaschigen Netzes in der Brillouinzone unter Berücksichtigung der Auflösung des Spektrometers, erhält man durch Aufsummation der Beiträge ein theoretisches Neutronenstreupektrum. Dies gestattet durch Vergleich mit den experimentellen Daten die optimale Anpassung der freien Modellparameter und das resultierende Gitterdynamik-Modell liefert dann die Phononendispersionskurven.

Diese auch in der vorliegenden Arbeit verwendete Polykristall-Methode hat sich bereits bei den Erdalkali-Metallen Ca (300K) (Buchenau et al., 1981), Sr und Ba (Buchenau et al., 1984) und Cs (Nücker und Buchenau, 1985) bewährt, die alle in einfachen Bravaisgittern kristallisieren und nur sehr schwer als Einkristalle darzustellen sind. Spätere Einkristallmessungen bestätigten die Ergebnisse (Stassis et al., 1982; Mizuki et al., 1985). Aber auch bei komplizierteren Kristallstrukturen wurde diese Polykristall-Methode erfolgreich angewandt (Buchenau et al., 1983).

Zuverlässige Ergebnisse liefert die Polykristall-Methode, wenn sich das Neutronenstreupektrum über den gesamten in Frage kommenden Energiebereich des Festkörpers und einen großen Bereich im Streuvektor  $\kappa$  erstreckt, so daß die ersten symmetrisch nicht äquivalenten Brillouinzonen erfaßt werden. Dabei muß die Auflösung des Spektrometers weitgehend gewährleisten, daß Streubeiträge

mit gleichem Energieübertrag aus der gleichen Brillouinzone bzw benachbarten Brillouinzone im Streuvektor aufgelöst registriert werden. Ist dies nicht der Fall, erlaubt eine Polykristallmessung aufgrund des geringeren Informationsgehaltes nur noch die näherungsweise Bestimmung der Phononenzustandsdichte (Bredov et al., 1967; Breuer, 1974). In Gleichung (2.43) bedeutet nämlich eine schlechte Auflösung in  $\kappa$ , daß die  $\mathbf{q}$ -Abhängigkeit der Summe über die Brillouinzone vernachlässigbar wird (Bredov et al., 1967; Breuer, 1974) :

$$\overline{\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)}_{koh}^{1-Phonon} = \frac{3N}{8\pi M} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 \frac{Z(\omega)}{\omega} (\kappa(\omega) + 1) \sum_{\mathbf{G}} \overline{F(\mathbf{G})} \quad (2.44)$$

mit

$$\overline{F(\mathbf{G})} = \frac{1}{3} \sum_j \frac{v_0}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{q} \frac{|(\mathbf{G} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2}{(\mathbf{G} + \mathbf{q})^2} e^{-2W(\kappa)} \delta(\kappa - |\mathbf{G} - \mathbf{q}|)$$

Breuer (1974) konnte zeigen, daß die so ermittelte Zustandsdichte u.a. die Lage von van Hove-Singularitäten exakt reproduziert. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit, die gefundenen Phononendispersionskurven anhand dieser Singularitäten auf Konsistenz mit dem gemessenen Spektrum zu überprüfen.

Unabhängig von der Bestimmung der Phononendispersionskurven gestattet eine an polykristallinem Material durchgeführte inelastische Neutronenstreuung die Bestimmung der elastischen Konstanten (Buchenau, 1979). Dies geschieht ebenfalls durch Anpassung freier Parameter, hier der elastischen Konstanten selbst, mittels Vergleich zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum. Der Vergleich erstreckt sich jedoch nur über einen kleinen Energiebereich bei niedrigen Energieüberträgen nahe den Debye-Scherrer-Ringen. In diesem Bereich beobachtet man die Streubeiträge langwelliger akustischer Phononen, die mit der Elastizitätstheorie beschrieben werden können. Für diese Phononen ergibt sich eine lineare Dispersion :

$$\omega_j(\mathbf{q}) = s_j |\mathbf{q}| \quad (2.45)$$

mit

$s_j$  : Schallgeschwindigkeit bei Ausbreitung in  $\mathbf{q}$ -Richtung mit Polarisationsvektor  $\mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})$

Für kubische Gitter hängt die Schallgeschwindigkeit  $s_j$  je nach Ausbreitungs- und Polarisationsrichtung von den elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  ab (siehe Abschnitt 3.3). Die zur Bestimmung dieser elastischen Konstanten verwendete Beziehung erhält man durch Einsetzen der linearen Dispersion in den kohärenten doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt des

Polykristalls, Übergang von der Summation zur Integration in  $q$  und anschließender Faltung des Ausdrucks mit der Auflösungsfunktion  $R(\kappa', \omega', \kappa, \omega)$  des Spektrometers (Buchenau, 1979) :

$$\left( \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{koh}^{1-Phonon(q \rightarrow 0)} \right)_{Falt} = \frac{Nk_B T}{8\pi M} \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 \sum_j \frac{1}{s_j^2} \iiint d\mathbf{q} \sin \Theta d\Theta d\phi * \sum_{\mathbf{G}} e^{-2W(\mathbf{G})} \frac{|G \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2}{G^2} (R(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|, -s_j |\mathbf{q}|, \kappa, \omega) + R(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|, s_j |\mathbf{q}|, \kappa, \omega)) \quad (2.46)$$

Bei Ableitung dieser Beziehung wurde die Besetzungszahl  $n_j(\mathbf{q})$  bzw.  $n_j(\mathbf{q}) + 1$  angenähert durch  $\frac{k_B T}{s_j |\mathbf{q}|}$ , die  $q$ -Abhängigkeit des Debye-Waller-Faktors vernachlässigt und  $\frac{|(\mathbf{G} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2}{(\mathbf{G} + \mathbf{q})^2}$  ersetzt durch  $\frac{|G \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2}{G^2}$ . Bei Kenntnis der Auflösungsfunktion läßt sich Beziehung (2.46) numerisch behandeln und somit ein Streuspektrum als Funktion der elastischen Konstanten berechnen. Da dies nur für kleine Energieüberträge  $\hbar\omega$  gemacht wird, überlappen sich die Streubeiträge niedrig indizierter, symmetrisch nicht äquivalenter Brillouinzone nicht. Die Streubeiträge symmetrisch äquivalenter Brillouinzone lassen sich zusammenfassen und mit einer experimentell bestimmbaren Größe skalieren, der elastisch gestreuten Debye-Scherrer-Intensität der entsprechenden Reflexe. Theoretisch ergibt sich diese durch Faltung des kohärenten differentiellen Wirkungsquerschnitts des Polykristalls (2.37) mit der Auflösungsfunktion des Spektrometers, so daß sich für die skalierten Streubeiträge folgendes ergibt (Buchenau, 1979) :

$$\frac{\left( \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{koh}^{1-Phonon(q \rightarrow 0)} \right)_{Falt}^{\mathbf{G}}}{\left( \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{koh} \right)_{Falt}^{\mathbf{G}}} = \frac{k_B T}{16\pi^3 \rho} \frac{k'}{k} \sum_j \frac{1}{s_j^2} \iiint d\mathbf{q} \sin \Theta d\Theta d\phi * \sum_{\mathbf{G}} |G \cdot \mathbf{e}^{(j)}(\mathbf{q})|^2 \frac{R(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|, -s_j |\mathbf{q}|, \kappa, \omega) + R(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|, s_j |\mathbf{q}|, \kappa, \omega)}{R(\mathbf{G}, 0, \mathbf{G}, 0)} \quad (2.47)$$

Bei Berechnung des Streuspektrums anhand dieser Beziehung lassen sich durch Verwendung der experimentell bestimmten Debye-Scherrer-Intensitäten mögliche Textureinflüsse ausschalten, da elastische und inelastische Streuung hier näherungsweise in gleicher Weise beeinflußt werden (Buchenau, 1979).



### 2.1.3 Multiphononstreuung

Die bisher nicht berücksichtigten Streubeiträge, die sich aufgrund der Entwicklung (2.28) ergeben, faßt man unter dem Begriff Multiphononstreuung zusammen. Diese wird als Untergrund aufgefaßt und zur Korrektur der Meßdaten näherungsweise berechnet. Für die kohärente Multiphononstreuung erhält man aus der genannten Entwicklung :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{koh}^{Multi-Phonon} = \frac{k'}{k} |b_{koh}|^2 \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{p=2}^{\infty} \sum_{l''} \frac{1}{p!} \langle \kappa \cdot u(l,0) \kappa \cdot u(l'',t) \rangle^p \quad (2.48)$$

Die Auswertung dieses Ausdrucks mit den Leiteroperatoren zeigt, daß die einzelnen Summanden Streuprozesse repräsentieren, an denen gleichzeitig  $p \geq 2$  verschiedene Phononen beteiligt sind, die unabhängig voneinander erzeugt oder vernichtet werden (Turchin, 1965). Die sich aufgrund von Deltafunktionen ergebende Energie- bzw Quasi-Impulserhaltung wirkt sich weit weniger einschneidend aus als bei der Einphonon-Streuung (Turchin, 1965) :

$$\begin{aligned} \kappa - (\mathbf{G} - \sum_i \mathbf{q}_i + \sum_k \mathbf{q}_k) &= 0 \\ \omega - \sum_j \left( \sum_i \omega_j(\mathbf{q}_i) - \sum_k \omega_j(\mathbf{q}_k) \right) &= 0 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Index  $i$  : Erzeugung  
 Index  $k$  : Vernichtung

} eines Phonons

Für festes  $\kappa$  und  $\omega$  existiert praktisch ein Kontinuum an Lösungen zu diesen Nebenbedingungen. Auftretende Interferenzen der Streubeiträge von verschiedenen Orten werden dadurch überdeckt. Die kohärente Multiphononstreuung ist daher eine kontinuierliche und glatte Funktion von  $\kappa$  und  $\omega$ , die keine Information zur Gitterdynamik liefern kann. Wie in dieser Arbeit faßt man sie deshalb meist als Untergrund auf, um den die Meßdaten zu korrigieren sind. Um die kohärente Multiphononstreuung berechnen zu können, macht man zunächst die sogenannte inkohärente Näherung (Turchin, 1965; Marshall und Lovesey, 1971). Man betrachtet in dieser Näherung die kohärente Multiphononstreuung als inkohärent, d.h. in (2.48) vernachlässigt man die Summanden mit  $l \neq l'$ , wie bereits oben angedeutet. Die gesamte Multiphononstreuung, kohärente plus inkohärente, ergibt sich also, indem man in dieser Beziehung  $|b_{koh}|^2$  durch  $|b_{koh}|^2 + |b_{inh}|^2$  ersetzt.



Der nächste Schritt ist die auf Sjölander zurückgehende Gaußsche Näherung (Turchin, 1965; Marshall und Lovesey, 1971), die auf dem Zentral-Grenzwertsatz der Statistik beruht (Reif, 1985).

In dieser Näherung erhält man :

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)^{Multi-Phonon} = N \frac{k'}{k} e^{-2W(\kappa)} (|b_{koh}|^2 + |b_{ink}|^2) \frac{1}{\hbar \Delta} e^{-\omega/\Delta^2 \gamma(0)} F(x, y) \quad (2.50)$$

mit

$$\Delta = \sqrt{\frac{4\tilde{E}}{3\hbar\gamma(0)} - \frac{1}{\gamma^2(0)}}$$

$$x = \frac{\omega}{\Delta}$$

$$y = 2W(\kappa) e^{1/2\Delta^2 \gamma^2(0)}$$

worin

$$\gamma(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega Z(\omega) \frac{n(\omega)}{\omega}$$

$$\tilde{E} = \frac{3}{2} \int_0^{+\infty} d\omega Z(\omega) \hbar \omega (n(\omega) + \frac{1}{2})$$

Die Größen  $\tilde{E}$  und  $\gamma(0)$ , die integral vom Phononenspektrum abhängen, kann man analog zum Debye-Waller-Faktor (Marshall und Lovesey, 1971) durch die Annahme eines Debye-Spektrums näherungsweise berechnen :

$$\gamma(0) = \frac{6k_B T}{(k_B \theta_D)^2} \left( 1 + \frac{1}{36} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{3600} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^4 \right) \quad (2.51)$$

$$\tilde{E} = \frac{3}{2} k_B T \left( 1 + \frac{1}{20} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 - \frac{1}{1680} \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^4 \right) \quad (2.52)$$

Diese Näherungen lassen sich für  $T \geq 0.4 \theta_D$  verwenden.

### 3. Gitterdynamik

Die metallische Bindung ist weitgehend delokalisiert und ungerichtet. Dies gilt insbesondere für Metalle mit s- und p-Valenzelektronen, die sogenannten „einfachen“ Metalle. Die Kristallstrukturen dieser Metalle sind daher meist dichte Kugelpackungen. Getragen wird die chemische Bindung überwiegend von den delokalisierten Elektronen, den Leitungselektronen. Diese bilden im Metall ein kollektives System, das Elektronengas. In dieses eingebettet ist das geordnet aufgebaute Ionensystem. Das Elektronengas verursacht im Ionensystem zum Teil langreichweitige indirekte Wechselwirkungen. Die direkten Wechselwirkungen der Ionen untereinander sind im wesentlichen Coulombscher Natur, da praktisch kein Überlapp zwischen benachbarten Ionen auftritt. Dies zeigt sich darin, daß das Ion im Metall gegenüber dem Ionenkristall das 5 bis 10 fache an Volumen einnimmt.

Die Born-Oppenheimer-Näherung, die ihre Gültigkeit auch bei Metallen behält (Brovman und Kagan, 1974), ermöglicht die getrennte Behandlung des Elektronen- und des Ionensystems. Die nachfolgend beschriebenen Gitterdynamik-Modelle nehmen hinsichtlich dieser Näherung verschiedene Ausgangspunkte ein.

- Born-von Karman (BvK)-Modell

Die Dynamik des Elektronensystems sei bereits gelöst. Der Beitrag der Elektronen ist in ein effektives Wechselwirkungspotential zwischen den Ionen inkorporiert. Die Bewegungsgleichung des Ionensystems wird in harmonischer Näherung klassisch gelöst.

- Pseudopotential-Modelle

Die Schrödinger-Gleichung des Elektronensystems wird in Einteilchen-Näherung bei vorgegebenem eingefrorenen Ionensystem näherungsweise quantenmechanisch mit einem lokalen Modell-Pseudopotential gelöst. Die sich damit ergebende Bewegungsgleichung des Ionensystems wird klassisch in harmonischer Näherung gelöst.

Den Grenzfall langwelliger akustischer Schwingungen mikroskopischer Gitterdynamik-Modelle deckt ein weiteres Modell ab.

- Kontinuums-Modell

Die elastischen Bewegungsgleichungen des Kontinuums werden gelöst.

Durch Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren der Phononen für jeden Punkt eines Netzes über den irreduziblen Teil der Brillouinzone lassen sich nach Gleichungen (2.7) und (2.9) theoretische inelastische Neutronenstreuenspektren bestimmen. Durch Variation freier Parameter werden die Modelle angepaßt, so daß die Summe der Fehlerquadrate zwischen experimentellem und theoretischem Streuspektrum minimal wird (least square fit). Bei der verwendeten Polykristallmethode zur Bestimmung der Phonondispersion werden Phononen beliebiger Richtung berücksichtigt und nicht nur die in Hauptsymmetrie-Richtungen wie bei den meisten Einkristall-Messungen.

### 3.1 Born - von Karman (BvK)-Modell

Innerhalb dieses Modells geht man davon aus, daß die Ionen paarweise untereinander wechselwirken. Aufgrund der ungerichteten Metallbindung werden im folgenden nur Zentralkräfte berücksichtigt, so daß das Paarpotential nur vom Abstand der beteiligten Ionen abhängt. Das Gesamtpotential hat also hier die Form (Maradudin et al., 1971; Maradudin, 1974) :

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l' \\ \kappa\kappa'}} \varphi(R(l'_{\kappa\kappa'})) \quad (3.1)$$

mit

$$R(l'_{\kappa\kappa'}) = x(l'_{\kappa\kappa'}) + u(l'_{\kappa\kappa'})$$

$$x(l'_{\kappa\kappa'}) = x(l\kappa) - x(l'\kappa')$$

$$u(l'_{\kappa\kappa'}) = u(l\kappa) - u(l'\kappa')$$

$$x(l\kappa) = x(l) + x_\kappa$$

wobei

$\mathbf{x}(lk)$  : Ruhelage des Ions  $\kappa$  in der Elementarzelle  $l$

$\mathbf{u}(lk)$  : Auslenkung dieses Ions aus seiner Ruhelage

Entwickelt man dieses Potential um die Ruhelagen nach den Komponenten des Verschiebungsvektors  $\mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)$ , erhält man in harmonischer Näherung :

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha lk \\ \alpha l' \kappa'}}' \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) u_{\alpha}(l, \kappa) u_{\beta}(l', \kappa') \quad (3.2)$$

mit den BvK-Parametern

$$lk \neq l' \kappa'$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = - \frac{x_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) \cdot x_{\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)}{x^2\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)} (D_{\parallel}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) - D_{\perp}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)) - \delta_{\alpha\beta} D_{\perp}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) \quad (3.3)$$

$$lk = l' \kappa'$$

$$\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll \\ \kappa\kappa \end{smallmatrix}\right) = - \sum_{l' \kappa'}' \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) \quad (3.4)$$

Darin ist die „Longitudinalfederkonstante“ definiert durch

$$lk \neq l' \kappa'$$

$$D_{\parallel}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = \frac{\partial^2 \varphi(\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right))}{\partial R^2\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)} \bigg|_{\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)} \quad (3.5)$$

und die „Transversalfederkonstante“ durch

$$lk \neq l' \kappa'$$

$$D_{\perp}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = \frac{1}{R\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)} \frac{\partial \varphi(\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right))}{\partial R\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)} \bigg|_{\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right) = \mathbf{x}\left(\begin{smallmatrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{smallmatrix}\right)} \quad (3.6)$$

Innerhalb dieses Modells kann man die Wechselwirkung des Ions  $lk$  mit dem Ion  $l' \kappa'$  und seinen symmetrisch äquivalenten Ionen so realisiert denken, daß sie jeweils über zwei Federn verbunden

sind, von denen die eine nur Kräfte entlang der Verbindungslinie der Ionen und die andere nur Kräfte senkrecht zu dieser ausübt. Mit jeder berücksichtigten Nächsten-Nachbar-Konfigurationsschale stehen in diesem Modell zwei freie Parameter in Form dieser Federkonstanten zur Verfügung.

Die Eigenschwingungen des Systems und das dazugehörige Auslenkungsmuster ergibt sich aus den Eigenwerten bzw den Eigenvektoren der dynamischen Matrix  $\mathbf{D}$ , d.h. der Lösung der Determinantengleichung

$$|\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{I}| = 0 \quad (3.7)$$

mit den Komponenten der dynamischen Matrix

$$D_{\alpha\beta}(\kappa, \kappa' | \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta} \left( \begin{matrix} ll' \\ \kappa\kappa' \end{matrix} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}(l) - \mathbf{x}(l'))} \quad (3.8)$$

Für Bravaisgitter ergibt sich somit eine 3x3-Determinantengleichung. Das Modell-Gitter ist stabil, falls innerhalb der gesamten Brillouin-Zone die dynamische Matrix positiv definit ist.

Solche BvK-Modelle haben sich bestens bewährt bei der Reproduktion von experimentell gewonnenen Phononendispersionskurven (Grimvall, 1983). Gleichzeitig gestatten sie eine Abschätzung der Reichweite der relevanten Wechselwirkungen im Festkörper durch die Anzahl der zu berücksichtigenden Nächsten-Nachbar-Konfigurationsschalen. Weitergehende Aussagen über die Wechselwirkungen sind jedoch nicht möglich, da die BvK-Parameter in phänomenologischer Weise vom Volumen/Ion  $\Omega_0(p,T)$  und der Kristallstruktur abhängen.

### 3.2 Pseudopotential-Modell

Eine Modellrechnung, die den Metallen gerecht werden will, muß die delokalisierten Elektronen explizit berücksichtigen. Das sich in der adiabatischen Näherung ergebende elektronische Vielteilchenproblem ist in dieser Form nicht lösbar. Meist wird man die Vielteilchenlösung näherungsweise aus Einteilchenlösungen konstruieren, z.B. im Rahmen der Hartree- oder der Hartree-Fock-Näherung. Man erhält dann eine Ein-Elektron-Schrödingergleichung der Form :

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) \Psi = E \Psi \quad (3.9)$$

Diese Schrödingergleichung gilt in gleicher Weise für Rumpf- und Leitungselektronen. Sie läßt sich für einfache s-p-Metalle, und als solches soll Kalzium hier versuchsweise betrachtet werden, weiter umformen aufgrund folgender Annahmen (Harrison, 1966 und 1970) :

- Die Elektronen im Metall lassen sich in fest gebundene Rumpf- und delokalisierte Leitungselektronen aufteilen.
- Die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen benachbarter Ionen überlappen nicht (small core approximation). Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, daß das Ion im Metall gegenüber dem Ionenkristall das 5 bis 10 fache an Volumen einnimmt. Das Potential läßt sich dann in der Form schreiben (Harrison, 1963) :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (3.9)$$

wobei das am Ionenort  $\mathbf{R}_i$  zentrierte Potential  $v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  bei konstantem Gesamtvolumen unabhängig von der räumlichen Anordnung der übrigen Ionen ist.

- Die Wellenfunktionen der Rumpfelektronen des freien Ions bleiben im Metall erhalten (frozen core approximation). Die Energieeigenwerte  $E_\alpha$  dieser Elektronen können geringfügig gegenüber dem freien Ion verschoben sein.

Im Rahmen dieser Annahmen sind die Rumpfelektronen völlig von der Dynamik des Gitters entkoppelt, so daß für die weiteren Rechnungen nur das Verhalten der Leitungselektronen relevant ist. Diesem Sachverhalt trägt folgende Pseudopotential-Gleichung Rechnung :

$$\left( \frac{p^2}{2m} + W_0 \right) \tilde{\Psi}_v = \tilde{E}_v \tilde{\Psi}_v \quad (3.11)$$

mit dem Pseudopotential  $W_0$  (Index 0 : nicht abgeschirmt) definiert durch

$$W_0 \tilde{\Psi}_v(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \tilde{\Psi}_v(\mathbf{r}) + \sum_{c,i} \Psi_{c,i} \int f^*(\mathbf{r}', c, i) \tilde{\Psi}_v(\mathbf{r}') d^3r' \quad (3.12)$$

wobei

$\tilde{\Psi}_v$  : Pseudowellenfunktion eines Leitungselektrons

$\Psi_{c,i}$  : Wellenfunktion eines Rumpfelektrons im Zustand  $c$  des Ions  $i$

$f(\mathbf{r}, c, i)$  : Frei verfügbare Funktion der angegebenen Variablen

Nach Austin et al. (1962) erhält man für Leitungselektronen aus der Pseudopotential-Gleichung (3.11) die gleichen Energieeigenwerte wie aus der ursprünglichen Schrödinger-Gleichung (3.9). Auf den ersten Blick scheint diese Neuformulierung des Problems jedoch nicht sinnvoll, da das lokale Potential  $V(r)$  durch den komplexeren nichtlokalen Operator  $W_0$  ersetzt worden ist. Wie das lokale Potential läßt sich dieser Operator in der Form angeben :

$$W_0 = \sum_i w_0(r - R_i) \quad (3.13)$$

Der Fortschritt dieser Formulierung liegt darin, daß das Problem numerisch handhabbar wird. Dies zeigt die Pseudowellenfunktion  $\tilde{\Psi}_v$  eines Leitungselektrons :

$$\tilde{\Psi}_v = \Psi_v + \sum_{c,i} a_{c,i} \Psi_{c,i} \quad (3.14)$$

Die Koeffizienten  $a_{c,i}$  hängen von den Energieeigenwerten der Rumpfelektronen und des betrachteten Leitungselektrons selbst sowie den Funktionen  $f(r, c, i)$  ab. Bei geeigneter Wahl der Funktionen  $f(r, c, i)$  lassen sich die starken Oszillationen der Wellenfunktion  $\Psi_v$  des Leitungselektrons, die aufgrund der Orthogonalität zu den Rumpfelektronen-Wellenfunktionen auftreten, weitgehend aus der Pseudowellenfunktion  $\tilde{\Psi}_v$  herausprojizieren (Cohen und Heine, 1961 und 1970). Außerhalb des Rumpfbereiches der Ionen stimmen Real- und Pseudowellenfunktion wieder überein. Eine so „geglättete“ Pseudowellenfunktion kann durch wenige ebene Wellen approximiert werden, so daß die Pseudopotential-Gleichung dann numerisch behandelt werden kann.

Ein weiterer wichtiger Aspekt des „Ausglättens“ der Pseudowellenfunktion ist, daß das Pseudopotential schwach und damit eine störungstheoretische Behandlung der Pseudopotential-Gleichung (3.11) möglich wird. Als Beispiel sei hier ein gut „glättendes“ (Austin et al., 1962), auf Cohen und Heine (1961) zurückgehendes Pseudopotential angeführt :

$$w_0^{CH}(r - R_i) \tilde{\Psi}_v(r) = v(r - R_i) \tilde{\Psi}_v(r) - \sum_c \Psi_{c,i}^* \int \Psi_{c,i}^* v(r' - R_i) \tilde{\Psi}_v(r') d^3r' \quad (3.15)$$

Dieses Pseudopotential würde identisch null, wenn der zweite rechte Term nach dem vollständigen Satz und nicht nur nach den Eigenfunktionen der Rumpfelektronen des Real-Hamiltonoperators entwickelt würde. Im Bereich der Ionenrümpfe wird dieses Pseudopotential daher sehr schwach sein und sich mit wachsendem Abstand mehr und mehr wie ein Coulomb-Potential verhalten (Cohen und Heine, 1970). Dieses Verhalten legt man den sogenannten lokalen Modell-Pseudopotentialen (MPS) zugrunde, die den komplexen nichtlokalen Operator Pseudopotential näherungsweise erset-

zen sollen. Über die Variation freier Parameter kann man mit diesen Modell-Pseudopotentialen experimentellen Daten Rechnung tragen und das erzielte MPS dann zur Extrapolation z.B. auf andere Kristallstrukturen verwenden. Als einfachstes Beispiel sei hier das „empty-core“-MPS nach Ashcroft (1966) angeführt :

$$w_0^A(r) = \begin{cases} 0 & \text{für } r < R_c \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{für } r > R_c \end{cases} \quad (3.16)$$

Die Valenz  $Z$  ist durch das Metall gegeben. Der Parameter  $R_c$  sollte bei Anpassung dieses Potentials an experimentelle Daten einen Wert annehmen, der um den Ionenradius des betreffenden Elements liegt.

Die folgenden zweiparametrischen Modell-Pseudopotentiale beschreiben die Abstoßung im Bereich des Ionenrumpfes verschieden, das Coulombverhalten für große Abstände vom Ion haben sie notwendigerweise gemeinsam.

Harrison-MPS (Harrison, 1966; Hartmann und Milbrodt, 1971)

$$w_0^H = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\beta e^{-r/R_c}}{8\pi R_c^3} \quad (3.17)$$

mit den Parametern  $\beta$  und  $R_c$

Nand-Tripathi-Gupta-MPS (Nand et al., 1975 und 1976)

$$w_0^{NTG} = \begin{cases} Ze^2(-\frac{1}{r_2} + \frac{e^{-(r-r_1)/r_2}}{r_2-r_1}(1-\frac{r}{r_2})) & \text{für } r < r_2 \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{für } r > r_2 \end{cases} \quad (3.18)$$

mit den Parametern  $r_1$  und  $r_2$ .

Die obengenannten Autoren setzen  $r_2$  gleich dem Ionenradius des Metalls und betrachten nur  $r_1$  als freien Parameter.

Das in dieser Arbeit überwiegend verwendete MPS hat folgende Form (Krasko und Gurskii, 1969; Gurskii und Krasko, 1970 und 1971; Prasad und Srivastava, 1972; Prasad, 1984) :

Krasko-Gurskii-MPS

$$w_0^{KG}(r) = Ze^2 \left( \frac{e^{-r/r_c} - 1}{r} + \frac{a}{r_c} e^{-r/r_c} \right) \quad (3.19)$$

mit den Parametern  $a$  und  $r_c$

Dieses Potential zeichnet sich dadurch aus, daß es keine Singularitäten oder Unstetigkeiten aufweist (siehe Abbildung 2).



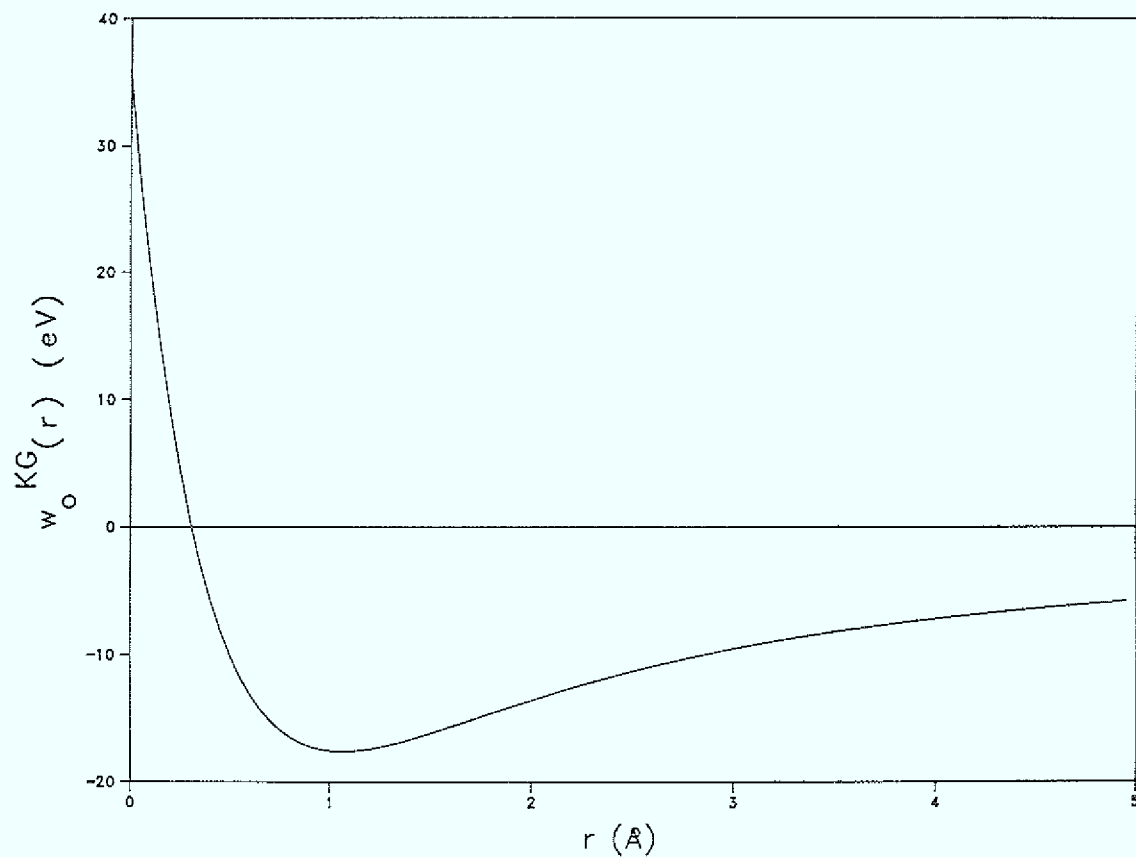


Abbildung 2. Pseudopotential  $w_0^{KG}(r)$  mit  $Z=2$  und den Parametern  $a = 1.5$  und  $r_c = 0.4 \text{ \AA}$

Für die weiteren Rechnungen wird die fouriertransformierte Form dieses Potentials benötigt

$$w_0^{KG}(q) = \frac{1}{\Omega_0} \frac{4\pi Z e^2}{q^2} \frac{(2a-1)(qr_c)^2 - 1}{((qr_c)^2 + 1)^2} \quad (3.20)$$

mit

$\Omega_0$ : Volumen pro Ion

Den Verlauf dieses fouriertransformierten Potential zeigt Abbildung 3.

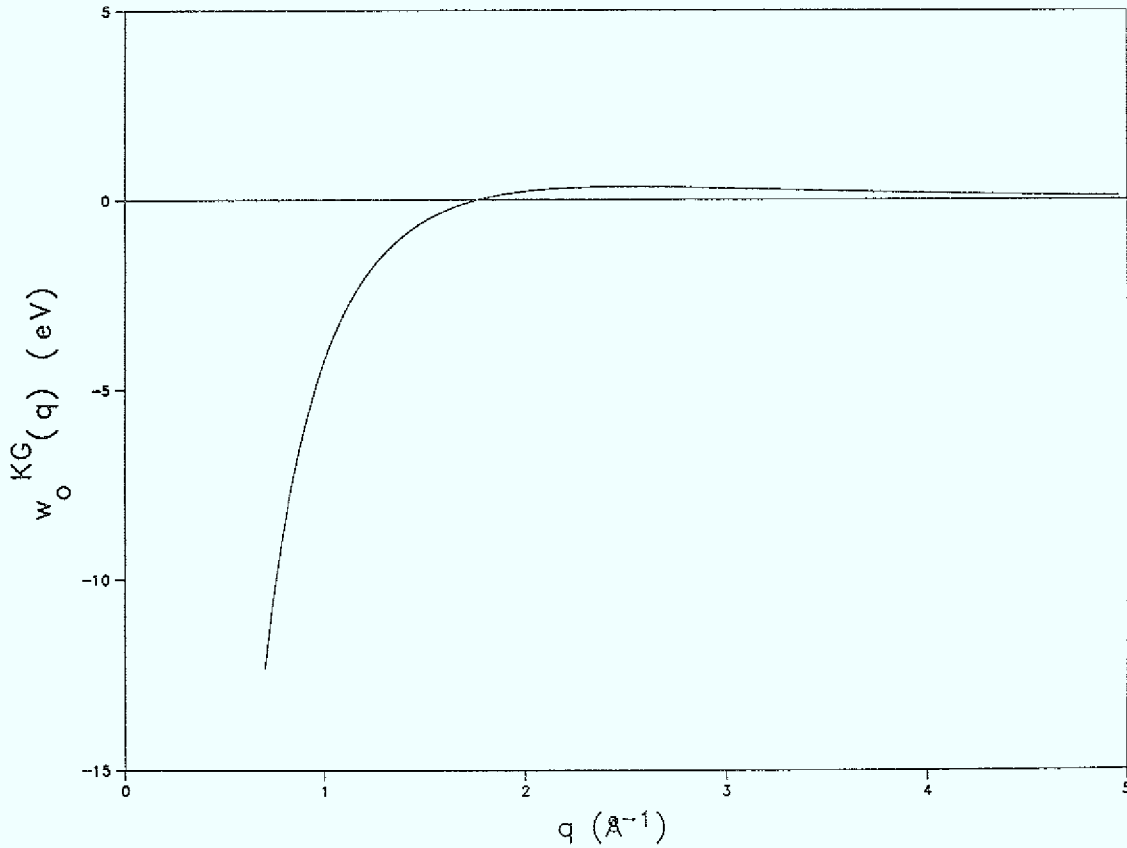


Abbildung 3. Pseudopotential  $w_0^{KG}(q)$  mit  $Z=2$  und den Parametern  $a=1.5$  und  $r_c=0.4 \text{ \AA}$

Gleichung (3.11) wird in einer Störungsrechnung behandelt, in der das Pseudopotential als kleine Störung aufgefaßt wird, so daß die Bandaufspaltung am Zonenrand sehr klein gegenüber der Fermienergie bleibt. Als Basisfunktionen dienen also normierte ebene Wellen. Bei Verwendung von lokalen MPS läßt sich dann die Gesamtenergie der Leitungselektronen in 2. Ordnung Störungsrechnung folgendermaßen formulieren :

$$E_{el} = \sum_{k < k_F} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | w_0(r) | k \rangle + \sum_q \frac{|S(q) \langle k+q | w_0(r) | k \rangle|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |k+q|^2)} \right) - E_{Selbst} \quad (3.21)$$

mit den normierten ebenen Wellen

$$|k\rangle = \frac{1}{\Omega} e^{ikr} \quad (3.22)$$

und dem Strukturfaktor

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i e^{iq \cdot r_i} \quad (3.23)$$

wobei

$\Omega$  : Kristallvolumen

$E_{Selbst}$  : Elektrostatische Selbstenergie der Leitungselektronen

Die Summation erstreckt sich bis zum Fermiimpuls  $k_F$  (Harrison, 1966). Die elektrostatische Selbstenergie der Leitungselektronen ist abzuziehen, da sie aufgrund der selbstkonsistenten Näherung in Beziehung (3.10) bzw (3.11) bei der Summation über die „Einteilchenenergien“ doppelt berücksichtigt wird (Harrison, 1966 und 1970; Seitz, 1940).

Vernachlässigt wurde bisher das für Metalle charakteristische kollektive Abschirmverhalten des Elektronengases. Es läßt sich im Rahmen der Störungsrechnung 2. Ordnung in  $W_0(q)$  mit lokalen Pseudopotentialen berücksichtigen durch die Einführung der Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon(q)$  des homogenen Elektronengases. In diese können näherungsweise Austausch- und Korrelationswechselwirkung inkorporiert werden. Aufgrund des Abschirmverhaltens des Elektronengases erhält man folgende Ersetzung :

$$\langle k + q | w_0 | k \rangle \rightarrow \frac{\langle k + q | w_0 | k \rangle}{\epsilon(q)} \quad (3.24)$$

Unter Berücksichtigung der elektrostatischen Selbstenergie ergibt sich dann für die Gesamtenergie der Leitungselektronen :

$$E_{el} = NZ \left( \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + w_{core}(\Omega_0) \right) + \frac{N\Omega_0}{8\pi e^2} \sum_q q^2 S^*(q) S(q) |w_0(q)|^2 \frac{1 - \epsilon(q)}{\epsilon(q)} \quad (3.25)$$

Abhängig von der Anordnung der Ionen im Kristallvolumen ist diese Energie nur über den Strukturfaktor  $S(q)$ . Ansonsten hängen die Terme vom Volumen/Ion  $\Omega_0$  ab.

Die bekannten Dielektrizitätsfunktionen des homogenen Elektronengases lassen sich in der Form angeben :

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{\nu(q)\chi_0(q)}{1 - \nu(q)G(q)\chi_0(q)} \quad (3.26)$$

mit

$$\nu(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (3.27)$$

und der Lindhard-Funktion  $\chi_0(q)$  (Lindhard, 1954)

$$\chi_0(q) = \frac{mk_F}{2\pi^2\hbar^2} \left( 1 + \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right) \quad (3.28)$$

Die diversen Dielektrizitätsfunktionen unterscheiden sich nur in der Austausch- und Korrelationskorrektur  $G(q)$ . Im einfachsten Fall, bei Vernachlässigung von Austausch- und Korrelationseffekten, erhält man :

Lindhard (Lindhard, 1954)

$$G^L = 0 \quad (3.29)$$

In dieser Arbeit werden zwei weitere, Austausch- und Korrelationseffekte näherungsweise berücksichtigende Dielektrizitätsfunktionen verwendet.

Geldart und Vosko (Price et al., 1970)

$$G^{GV} = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + \xi k_F^2} \quad (3.30)$$

mit  $\xi = \frac{2}{1 + 0,026r_s}$

Ichimaru und Utsumi (1981)

$$G^{IU}(q) = A\eta^4 + B\eta^2 + C + (A\eta^4 + (B + \frac{2}{3}A)\eta^2 - C) \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \quad (3.31)$$

mit  $\eta = q/2k_F$ . Der Koeffizient  $A$  ist eine Konstante,  $B$  und  $C$  sind Funktionen des Elektronendichteparameters  $r_s$ .

$$r_s = \frac{1}{r_B} \left( \frac{3\Omega_0}{4\pi Z} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.32)$$

$r_B$  : Bohrscher Radius

Die Computer-Fits werden weitgehend durchgeführt mit der Dielektrizitätsfunktion nach Ichimaru und Utsumi, die in der Literatur als guter Kompromiß zwischen numerischer Handhabbarkeit und Exaktheit gilt (Hafner und Heine, 1983). Die beiden anderen Dielektrizitätsfunktionen werden zur Reproduktion von Literaturangaben und zur Klärung des Einflusses auf die Fitergebnisse verwendet.

Die Abschirmung ist für große Wellenlängen sehr stark, d.h.  $\varepsilon(q)$  in (3.24) divergiert mit  $1/q^2$  für  $q \rightarrow 0$ . Dies führt dazu, daß  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w_0 | \mathbf{k} \rangle / \varepsilon(q)$  in diesem Grenzfall einen endlichen Zahlenwert annimmt. Für kurze Wellenlängen strebt  $\varepsilon(q)$  dem Wert 1 zu (Abbildung 4). Man beobachtet für  $q \approx 2k_F$  die logarithmische Singularität, die Anlaß zu experimentell beobachtbaren Kohn-Anomalien geben kann (Harrison, 1966 und 1970).

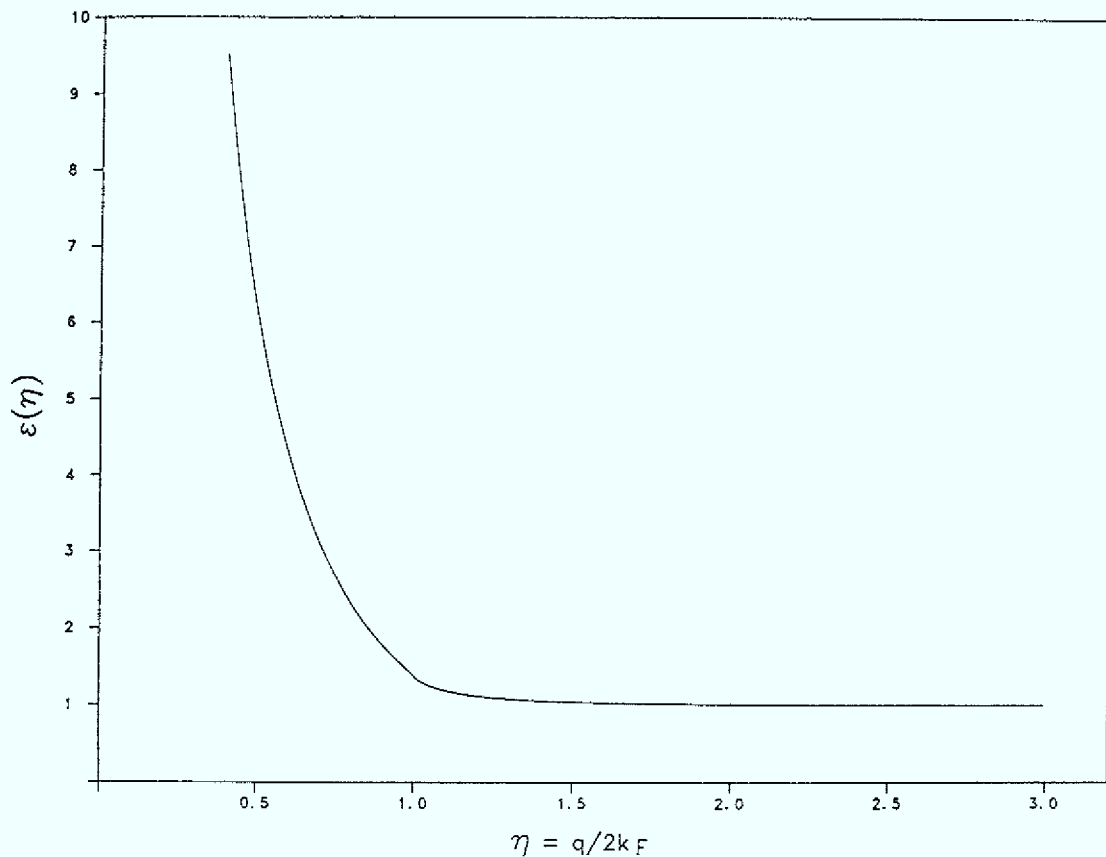


Abbildung 4. Dielektrizitätsfunktion nach Ichimaru und Utsumi (1981) mit  $r_s = 3.27$  (kfz-Ca bei 293K)

Die Gesamtenergie dieses Metall-Modellsystems ergibt sich, indem man zu der Energie  $E_e$  des Elektronengases die kinetische und die Coulomb-Energie der Ionen hinzufügt. Aufgrund der langen Reichweite und der damit verbundenen schlechten Konvergenz läßt sich die Coulomb-Energie nicht einfach durch Summation über eine begrenzte Anzahl von Ionenschalen ermitteln. Man verwendet daher die Ewald-Methode, d.h. man spaltet mit einem Parameter  $\eta_p$  die Rechnung in eine Summation im Ortsraum und eine Summation im reziproken Raum auf, die beide bei geeigneter Wahl des Parameters schnell konvergieren (Kittel, 1961; Cochran, 1966).

Den Ausdruck für die Gesamtenergie des Modellsystems betrachtet man in harmonischer Näherung als klassische Hamiltonfunktion. Die hieraus abgeleiteten Bewegungsgleichungen führen auf folgende Eigenwertgleichung (Cohen und Heine, 1970; Cochran, 1966):

$$|\mathbf{D} - \omega^2 \mathbf{I}| = 0 \quad (3.33)$$

mit der dynamischen Matrix :

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{BS} + \mathbf{D}^{CG} + \mathbf{D}^{CX} \quad (3.34)$$

Der Beitrag  $\mathbf{D}^{BS}$  (Bandstruktur-Term) kommt von den Leitungselektronen, d.h. er rührt vom rechten Term der Klammer in (3.21) her.

$$\begin{aligned} D_{ij}^{BS}(\mathbf{q}) &= \frac{\Omega_0}{4\pi e^2 M} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{q})^2 |w_0(\mathbf{G} + \mathbf{q})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{G} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{G} + \mathbf{q})} (\mathbf{G} + \mathbf{q})_i (\mathbf{G} + \mathbf{q})_j \\ &\quad - \frac{\Omega_0}{4\pi e^2 M} \sum_{\mathbf{G}}' G^2 |w_0(\mathbf{G})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{G})}{\varepsilon(\mathbf{G})} (\mathbf{G})_i (\mathbf{G})_j \end{aligned} \quad (3.35)$$

Die übrigen Terme leiten sich aus der Ewald-Summation der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen ab. Dabei kommt  $\mathbf{D}^{CG}$  aus der Summation im reziproken und  $\mathbf{D}^{CX}$  aus der Summation im direkten Raum.

$$\begin{aligned} D_{ij}^{CG}(\mathbf{q}) &= \frac{4\pi Z^2 e^2}{M\Omega_0} \sum_{\mathbf{G}} e^{-(\mathbf{G} + \mathbf{q})^2 / 4\eta_P} \frac{(\mathbf{G} + \mathbf{q})_i (\mathbf{G} + \mathbf{q})_j}{(\mathbf{G} + \mathbf{q})^2} \\ &\quad - \frac{4\pi Z^2 e^2}{M\Omega_0} \sum_{\mathbf{G}}' e^{-G^2 / 4\eta_P} \frac{(\mathbf{G})_i (\mathbf{G})_j}{G^2} \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} D_{ij}^{CX}(\mathbf{q}) &= \frac{2Z^2 e^2}{M} \sqrt{\frac{\eta_P}{\pi}} \sum_l' (1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(l))) * \left\{ -\frac{\delta_{ij}}{x^3(l)} \left( \int_{x(l)}^{\infty} e^{-\eta_P R^2} dR + x(l) e^{-\eta_P x^2(l)} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{x_i(l)x_j(l)}{x^5(l)} \left( 3 \int_{x(l)}^{\infty} e^{-\eta_P R^2} dR + (3x(l) + 2\eta_P x^3(l)) e^{-\eta_P x^2(l)} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Empirisch wurde der beste Wert für den Parameter  $\eta_P$  ermittelt. Für die beiden Kristallstrukturen kfz und krz ergab sich :

$$\eta_P = \frac{3,363}{a_0^2} \quad (3.38)$$

$a_0$  : Gitterparameter (Å)

Nützlich ist in diesem Zusammenhang, daß die Coulomb-Beiträge zur dynamischen Matrix in Symmetrierichtungen in der Literatur tabelliert vorliegen (Vosko et al., 1965). Die Summation für die kfz-Struktur ( krz-Struktur ) im Ortsraum in Beziehung (3.36) wurde für  $|\mathbf{x}(l)| \geq 8a_0$  ( $|\mathbf{x}(l)| \geq 7a_0$ ), die Summation im reziproken Raum in (3.33) und (3.34) für

$|G| \geq 11 \frac{2\pi}{a_0}$  ( $|G| \geq 8 \frac{2\pi}{a_0}$ ) abgebrochen. Der Abbruchfehler des Bandstrukturterms läßt sich anhand folgender Ungleichung abschätzen :

$$\Delta D_{ij}^{BS}(\mathbf{q}) < \left| \frac{\Omega_0}{4\pi\epsilon_0^2 M} \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3G |\mathbf{G} + \mathbf{q}|^4 |\tilde{w}_0(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)|^2 \frac{1 - \tilde{\epsilon}(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)}{\tilde{\epsilon}(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)} - \right. \\ \left. - \frac{\Omega_0}{4\pi\epsilon_0^2 M} \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int d^3G G^4 |\tilde{w}_0(G)|^2 \frac{1 - \tilde{\epsilon}(G)}{\tilde{\epsilon}(G)} \right| \quad (3.39)$$

für  $G \gg k_F$  und  $Gr_c \gg 1$

mit

$$\tilde{\epsilon}(G) = 1 + \frac{16k_F^3}{3\pi r_B} \frac{1}{G^4}$$

und der Abschätzung für das MPS von Krasko und Gurskii (1969)

$$\tilde{w}_0 = \frac{4\pi Z\epsilon_0^2}{\omega_0} \frac{2a-1}{r_c^2} \frac{1}{G^4}$$

Daraus wird letztlich :

$$\Delta D_{ij}^{BS}(\mathbf{q}) < 7077 \cdot 10^{24} s^{-2} k_F^3 \left( \frac{2a-1}{r_c^2} \right)^2 \left[ \frac{1}{12q} \left( \frac{1}{(G_{\max} - q)^4} - \frac{1}{(G_{\max} + q)^4} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{15} \left( \frac{1}{(G_{\max} - q)^5} + \frac{1}{(G_{\max} + q)^5} \right) - \frac{4}{5} \frac{1}{G_{\max}^5} \right] \quad (3.40)$$

$G_{\max}$  : größter berücksichtigter reziproker Gittervektor

Wie sich bei der Optimierung des Abschneideparameters  $\eta_p$  herausgestellt hat, sind die Abbruchfehler der elektrostatischen Beiträge gegenüber denen des Bandstrukturterms vernachlässigbar klein. Die gewählten Summationsgrenzen stellen somit sicher, daß der Fehler in der Phononenfrequenz maximal bei 0.02 THz liegt.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß man die Phononendispersionskurven des Pseudopotential-Modells auch aus einer Rechnung im Ortsraum ableiten kann. Dazu ist das effektive Paarpotential zwischen Ionen zu bestimmen. Wie bereits eingangs ausgeführt, setzt dieses sich aus dem Coulomb-Potential der Ionen und einem indirekten Wechselwirkungspotential über das Elektronengas zusammen (Harrison, 1966 und 1970; Hartmann und Milbrodt, 1971) :

$$V_{eff}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \frac{Z^2 e_0^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{\Omega_0^2}{8\pi^3 e_0^2} \int_0^\infty dq q^4 |w_0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)} \frac{\sin(q|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}{q|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (3.41)$$

Das Fourierintegral wird man in der Regel numerisch lösen. Aus dem effektiven Paarpotential lassen sich dann entsprechend Abschnitt 3.1 Born-von Karman-Parameter und damit die Phononendispersionskurven und die elastischen Konstanten bestimmen.

### 3.3 Kontinuums-Modell

Im Grenzfall langer Wellenlängen tritt die Bedeutung des diskreten Aufbaus kristalliner Festkörper aus Atomen bzw Molekülen in den Hintergrund. Die Gitterdynamik-Modelle reduzieren sich für die akustischen Phononen auf das Kontinuums-Modell, das die Ausbreitung von (Schall-) Wellen im Rahmen der Elastizitätstheorie beschreibt.

Die elastischen Konstanten, in die die möglicherweise sehr langreichweitigen Wechselwirkungen der diskreten Gitterbausteine inkorporiert sind, verknüpfen die angelegten mechanischen Spannungen mit den entsprechenden Verzerrungen des nicht piezo-elektrischen Festkörpers (Dieulesaint und Royer, 1980; Kittel, 1976). Aufgrund der Gittersymmetrie reduziert sich die Zahl der unabhängigen elastischen Konstanten. Für kubische Gitter verbleiben in Voigtscher Notation die elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$ . Als Bewegungsgleichungen für die Ausbreitung von elastischen Wellen in Kristallen kubischer Symmetrie erhält man (Madelung, 1972; Kittel, 1976) :

$$\rho \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial x_\alpha^2} + (c_{12} + c_{44}) \left( \frac{\partial^2 u_\beta}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} + \frac{\partial^2 u_\gamma}{\partial x_\alpha \partial x_\gamma} \right) + c_{44} \left( \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial x_\beta^2} + \frac{\partial^2 u_\alpha}{\partial x_\gamma^2} \right) \quad (3.42)$$

$u_\alpha$  : Verschiebung des Volumenelements in  $x_\alpha$ -Richtung

$\rho$  : Dichte des Festkörpers

$\alpha, \beta, \gamma$  : Zyklische Indizes

Dieses gekoppelte Gleichungssystem läßt sich durch ebene Wellen lösen. Für Schallwellen mit beliebiger Ausbreitungsrichtung  $\mathbf{q}/|\mathbf{q}|$  führt dieser Lösungsansatz auf folgende Determinantengleichung (Ludwig, 1970) :



$$\begin{vmatrix} (c_{11} - c_{44})q_1^2 + c_{44}q^2 - \rho\omega^2 & (c_{12} + c_{44})q_1q_2 & (c_{12} + c_{44})q_1q_3 \\ (c_{12} + c_{44})q_1q_2 & (c_{11} - c_{44})q_2^2 + c_{44}q^2 - \rho\omega^2 & (c_{12} + c_{44})q_2q_3 \\ (c_{12} + c_{44})q_1q_3 & (c_{12} + c_{44})q_2q_3 & (c_{11} - c_{44})q_3^2 + c_{44}q^2 - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.43)$$

Zu jedem Vektor  $\mathbf{q}$  erhält man drei Eigenfrequenzen  $\nu_j = \omega_j/2\pi$  und die dazugehörigen Auslenkungsvektoren (Polarisationsvektoren)  $\mathbf{e}^j(\mathbf{q})$ . Die  $\omega_j$  sind dabei linear mit  $|\mathbf{q}|$  über die Schallgeschwindigkeit  $s_j$  verknüpft. Bei Ausbreitung in Hauptsymmetrie-Richtungen liegen die Auslenkungsvektoren aufgrund der Symmetrie fest und die Schallwellen lassen sich in eine longitudinale ( $\mathbf{e}_L(\mathbf{q}) \parallel \mathbf{q}$ ) und zwei transversale ( $\mathbf{e}_T(\mathbf{q}) \perp \mathbf{q}$ ) einteilen. Von besonderem Interesse ist für diese Arbeit die Ausbreitung in  $[110]$ -Richtung :

$$\begin{aligned} L : \omega_L(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}} |\mathbf{q}| & \mathbf{e}^L(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1 \ 1 \ 0] \\ T_1 : \omega_{T_1}(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} |\mathbf{q}| & \mathbf{e}^{T_1}(\mathbf{q}) &= [0 \ 0 \ 1] \\ T_2 : \omega_{T_2}(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}} |\mathbf{q}| & \mathbf{e}^{T_2}(\mathbf{q}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1 \ -1 \ 0] \end{aligned}$$

Die mit der Ausbreitung dieser Wellen verknüpften homogenen Verzerrungen verdeutlicht Abbildung 5.

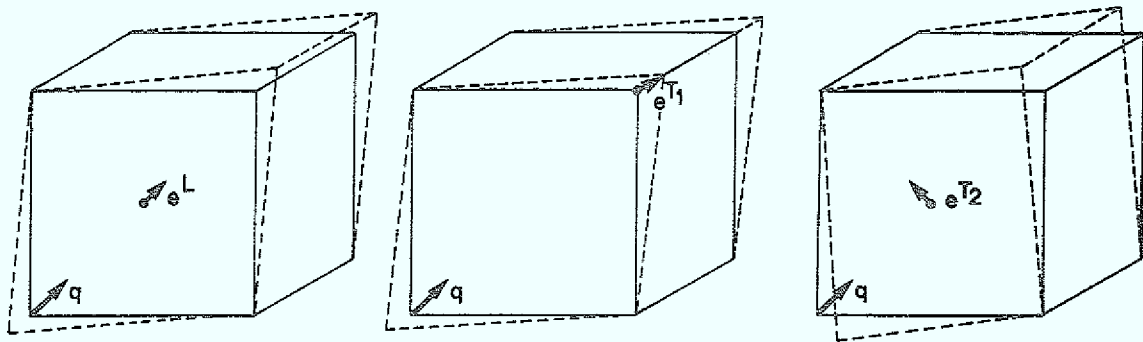


Abbildung 5. Homogene Verzerrungen des kubischen Gitters bei Ausbreitung von Schallwellen mit  $\mathbf{q} \parallel [110]$

Anhand der Korrespondenz zwischen Gitterdynamik- und Kontinuumsmodell für große Wellenlängen läßt sich für das BvK-Modell ein einfacher Zusammenhang zwischen den elastischen Konstanten und den BvK-Parametern angeben (Ludwig, 1970) :

$$\begin{aligned}
c_{11} &= \hat{c}_{11,11} \\
c_{12} &= 2\hat{c}_{12,12} - \hat{c}_{11,22} \\
c_{44} &= \hat{c}_{11,22}
\end{aligned} \tag{3.44}$$

mit dem Born-Huang-Tensor :

$$\hat{c}_{\alpha\beta,\gamma\delta} = \frac{1}{2\Omega_0} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(l) x_\gamma(l) x_\delta(l)$$

## 4. Experiment

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei 100 K, 293 K, 680 K, 705 K, 726 K und 750 K inelastische Neutronenstreuungsspektren an hochreinem Kalzium gemessen. In diesem Abschnitt werden die Probenpräparation und der jeweilige experimentelle Aufbau beschrieben. Außerdem wird kurz die Funktionsweise des Flugzeitspektrometers skizziert.

### 4.1 Probe

Metallisches Kalzium, wie auch die übrigen Erdalkali-Metalle, enthält nach der Darstellung aufgrund der hohen Reaktivität starke Verunreinigungen. Als nichtmetallische Verunreinigung enthält es typischerweise im wesentlichen Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, als metallische Verunreinigungen Magnesium und Strontium (Evers et al., 1981). Den Einfluß solcher Verunreinigungen spiegelt die Tatsache wider, daß es erst 1956 gelang, die kurz-Hochtemperaturphase des Kalziums an aufwendig gereinigtem Material zu beobachten (Smith et al., 1956). Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Kalzium, ca 40 g, wurde von Herrn Dr. J. Evers, Universität München, zur Verfügung gestellt. Als Ausgangsmaterial verwendete er Kalzium mit einer Reinheit  $> 99\%$  hinsichtlich metallischer Verunreinigungen, das dann im Hochvakuum destilliert wurde (Heiroth et al., 1986). Um jegliche Kontamination zu vermeiden, werden alle weiteren Manipulationen in Handschuhboxen mit kontrollierter Argon-Atmosphäre vorgenommen. Als Probengefäße dienen für die 100 K- und die Raumtemperaturmessung ein Aluminium- und für die Hochtemperaturmessung ein Edelstahlcontainer (Abbildung 6). Die Wandstärke der Gefäße im Bereich des Neutronenstrahls beträgt 0,5 mm (Al) bzw 0,3 mm (Stahl). Die Probengefäße werden vakuumdicht verschlossen. Dazu wird für das Al-Gefäß eine Indium- und für das Stahlgefäß eine Golddrahtdichtung verwendet.

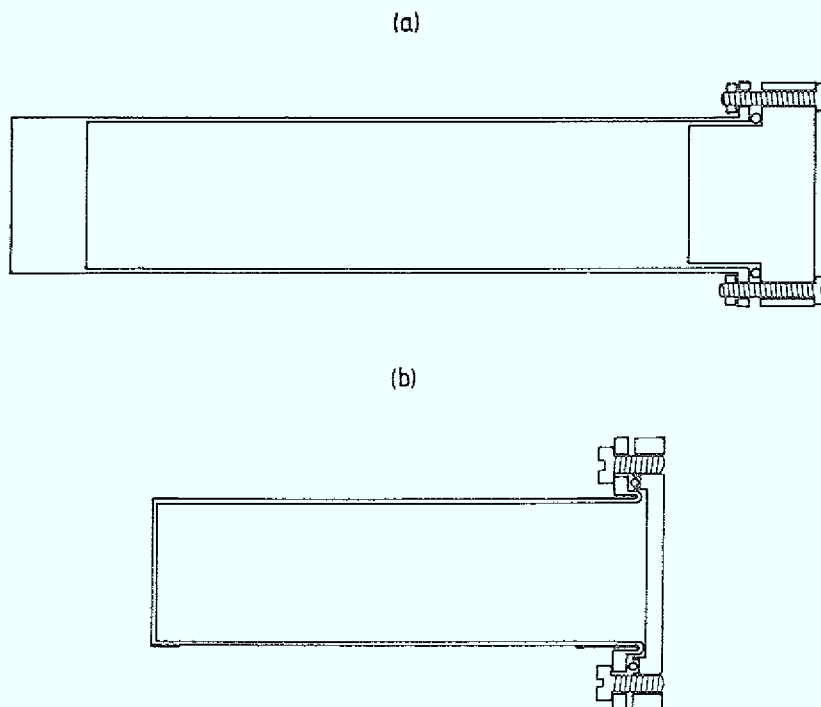


Abbildung 6. Die Probengefäße

## 4.2. Meßaufbau

### 4.2.1. Tieftemperaturmessung

Für die Tieftemperaturmessung bei 100K wird ein „closed-cycle“ Kryostat verwendet. Der Meßaufbau ist in Abbildung 7 skizziert.

Das Probengefäß, das an einem Stahlröhrchen hängt und mit diesem während der Messung gedreht wird, befindet sich in einem Probenrohr. Dieses wird zunächst evakuiert und anschließend zur besseren Wärmeankopplung der Probe mit 100 mbar Helium gefüllt. Der untere Teil des Probenrohrs, der im Bereich des Neutronenstrahls liegt, ist aus dünnem Al-Rohr gefertigt und thermisch gut an den Kühlkopf angekoppelt. Zum Schutz vor Wärmestrahlung ist dieser Teil des Probenrohrs

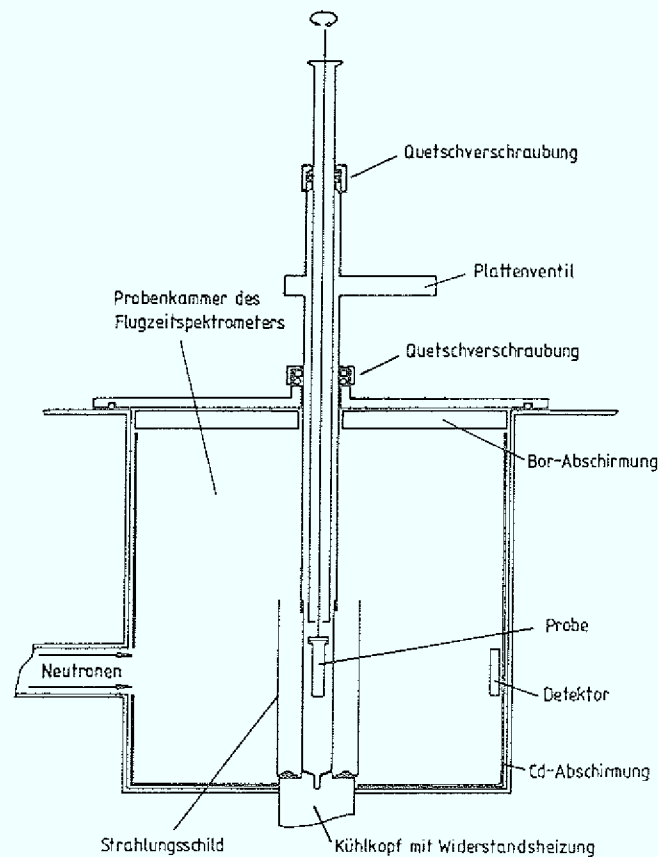


Abbildung 7. Aufbauskitze zur Tieftemperaturmessung

von einem Al-Schild umgeben, das direkt mit dem Kühlkopf verbunden ist. Der obere Teil des Probenrohrs besteht zum Schutz gegen Wärmeleitung aus dünnwandigem Stahlrohr.

Die Temperaturregelung erfolgt über eine Widerstandsheizung, die auf dem Kühlkopf des closed-cycle Kryostaten angebracht ist. Gemessen wird die Temperatur des Kühlkopfs mit einem Platin- und einem Kohlewiderstand.

Zur Vermeidung von zusätzlicher Untergrundstreuung wird die großvolumige Probenkammer während der Messung evakuiert. Die nicht in Richtung der Detektoren gestreuten Neutronen werden innerhalb der Probenkammer von der Cd- bzw Bor-Abschirmung absorbiert. Der  $^3\text{He}$ -Detektor (Monitor 3) in der Probenkammer dient der Transmissionskontrolle.

#### 4.2.2. Raumtemperaturmessung

Aus der Probenkammer werden das Strahlungsschild und das Probenrohr (siehe Abbildung 7) entfernt. Die Probe wird an einem dünnwandigen Stahlrohr hängend direkt in den Neutronenstrahl gebracht. Sie wird über eine Vakuum-Drehdurchführung während der Messung gedreht. Die Probenkammer wird aus den bereits genannten Gründen evakuiert.

#### 4.2.3. Hochtemperaturmessung

Für die Hochtemperaturmessungen (680K bis 750K) wird ein im Institut entworfener und in der IFF-Werkstatt gebauter widerstands-geheizter Ofen mit wassergekühltem Aluminiumgehäuse verwendet. Dieser wird mit einem speziellen Deckel in die Probenkammer eingesetzt. Abbildung 8 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Ofens.

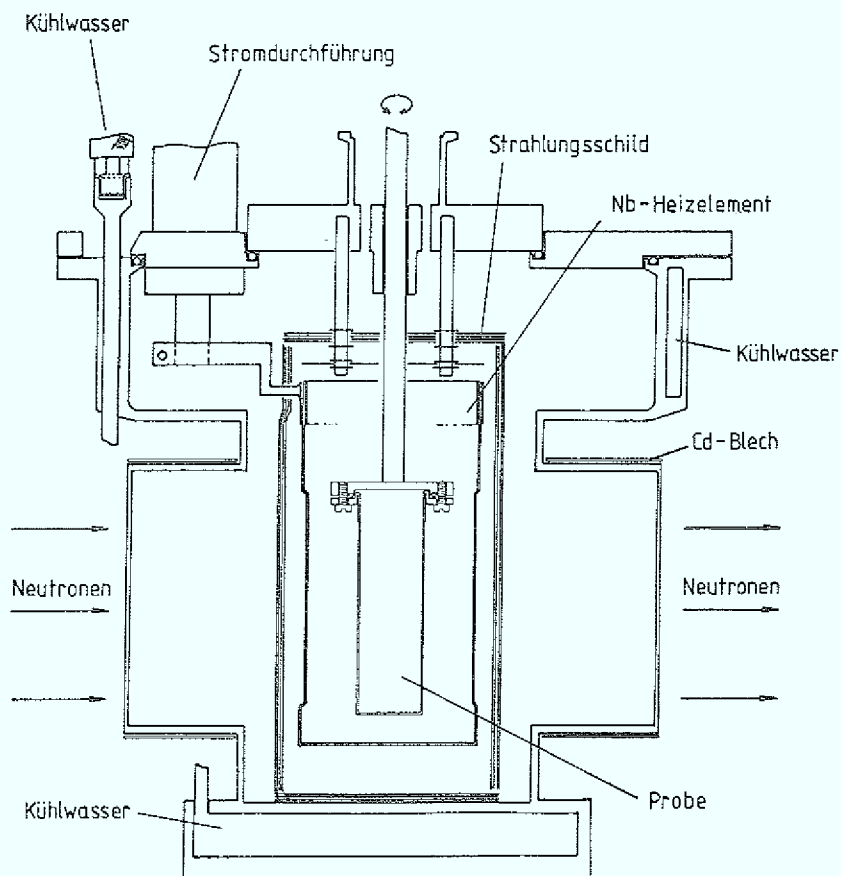


Abbildung 8. Prinzipieller Aufbau des Ofens

Die Probe hängt an einem dünnwandigen Stahlröhrchen, über das sie während der Messung gedreht wird. In diesem Stahlröhrchen werden die beiden Mantelthermoelemente (Ni-NiCr), die am Deckel des Probengefäßes befestigt wurden, nach oben zu einer elektrischen Durchführung herausgeführt. Umgeben ist das Probengefäß von einem zylindrischen, aus Nb-Blech hergestellten Heizelement. Das Heizelement ist an den beiden Stromdurchführungen aufgehängt. Die beiden Längsschlitze des Heizelements sind in Probenhöhe zu Fenstern für den einfallenden bzw transmittierten Primärstrahl erweitert. Um die Mehrfachstreuung zu vermindern, ist der den Detektoren abgewandte Teil des Heizelements innen mit Gd-Folie belegt. Auch an das Heizelement ist ein Mantelthermoelement (Pt-PtRh) angebracht worden, das zunächst nur zur Kontrolle vorgesehen war, letztlich jedoch zur Regelung verwendet wird.

Um die Temperaturdifferenz über das Heizelement und damit auch über die Probe klein zu halten und um das Aluminiumgehäuse vor Wärmestrahlung zu schützen, ist das Heizelement von einem Strahlungsschild umgeben. Dies wird nach oben und unten aus dünnen Ta-Blechen und ansonsten aus gewickelter Ta-Folie gebildet.

Die Ein- bzw Austrittsfenster für den Primärstrahl aus dünnem Al-Blech bilden die Stirnseiten von quaderförmigen Ausbuchtungen des Ofens. Dadurch ist es möglich, die beim Durchgang durch diese Fenster gestreuten Neutronen in Cd-Blech zu absorbieren, das die Seitenflächen der quaderförmigen Ausbuchtungen umgibt.

Während der Messung werden Ofen und Probenkammer unabhängig voneinander evakuiert.

#### 4.3 Flugzeitspektrometer SV5 c

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden auf dem Flugzeitspektrometer SV5 c am Forschungsreaktor DIDO (FRJ-2) der Kernforschungsanlage Jülich durchgeführt. Der Aufbau des Instruments ist in Abbildung 9 skizziert.

Bei der „kalten Quelle“ handelt es sich um einen mit flüssigem Wasserstoff betriebenen Moderator. Er moderiert die schnellen Reaktorneutronen in den subthermischen Energiebereich. Nach dem Passieren einiger Filter, die aufgrund der radialen Strahlrohrführung notwendig sind, kommen die Neutronen in den Neutronenleiter. Dieser versorgt neben dem SV5 c in der Reaktorhalle ein externes Neutronenlabor.

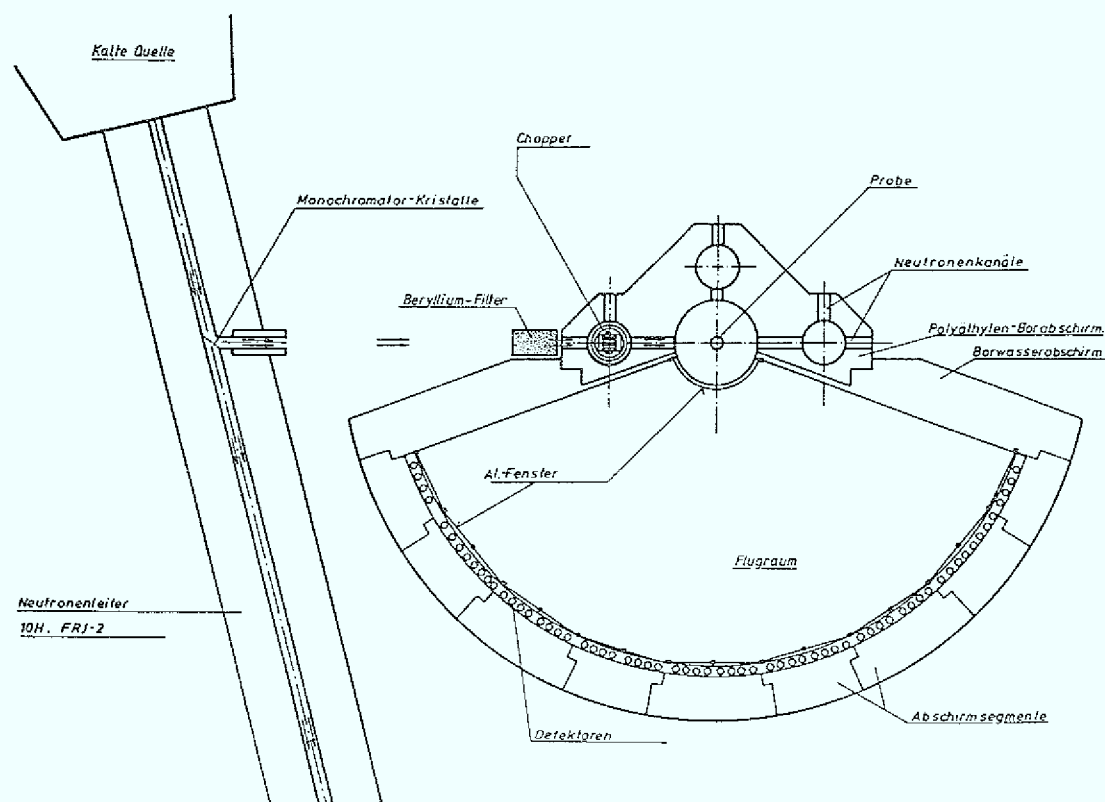


Abbildung 9. Flugzeitspektrometer SV5 c

Als Monochromator, der aus dem Spektrum der subthermischen Neutronen solche mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 4,78 \text{ \AA}$  ( $E = 3,58 \text{ meV}$ ;  $v = 828 \text{ m/s}$ ) in das Spektrometer reflektiert, dienen 5 Kristalle aus pyrolitischem Graphit. Die Reflexion erfolgt am (0 0 2)-Reflex bei einem Kristallmosaik von  $1^\circ$ . Um die höheren Beugungsordnungen aus dem reflektierten Strahl zu entfernen, muß der Strahl ein Beryllium-Filter passieren. Dieses polykristalline Filter streut Neutronen mit Wellenlängen  $\lambda < 3,96 \text{ \AA}$  (Bacon, 1975) aus dem Strahl heraus. Zur Erhöhung der Transmission für Neutronen der gewünschten Wellenlänge wird das Filter mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Die monochromatischen Neutronen gelangen durch einen Detektor (Monitor 1) in das Spektrometer und treffen dann auf einen Gradschlitz-Chopper, der sich mit 100 Hz dreht. Dieser Chopper läßt nur kurze Neutronenpulse passieren (Öffnungswinkel  $2^\circ$ ), die dann auf dem Weg zur Probe einen weiteren Detektor (Monitor 2) durchlaufen. Die Zählereignisse in diesem Detektor sind ein Maß für die Anzahl der Neutronen, die während der Messung auf die Probe gefallen sind. Hinter der Probe treffen die transmittierten Neutronen auf einen weiteren Detektor (Monitor 3) und werden anschließend in der Borabschirmung absorbiert. Die gestreuten Neutronen werden durch 64 Detektorbänke mit je 6  $^3\text{He}$ -Zählrohren (Fülldruck 8 bar) im Streuwinkel  $20^\circ$  bis  $160^\circ$  nachge-



wiesen. Der Flugweg von der Probe zu den Detektoren beträgt 3 m. Um zusätzlichen Untergrund zu vermeiden, werden Probenkammer und Flugraum evakuiert.

Die Energieanalyse erfolgt über die Messung der Flugzeit der gestreuten Neutronen. Den Startimpuls für die Flugzeituhr liefert der Chopper, sobald er den Neutronenstrahl kurzzeitig passieren läßt. Nach einer festgewählten Verzögerungszeit werden unabhängig voneinander gleichzeitig für alle 64 Detektorbänke die Zählimpulse über  $10\mu s \triangleq 1$  Zeitkanal aufsummiert. Dies wird 512 Zeitkanäle lang durchgeführt, d.h. es fallen pro Neutronenpuls 32768 Datenpunkte an. Zur Bewältigung dieser Datenflut und zur Experimentkontrolle dient ein PDP 11/40 Rechner der Firma Digital Equipment mit umfangreicher Hard- und Software (Glasenapp et al., 1980). Die gesamte Elektronik einschließlich des Rechners ist zur Vermeidung von Störimpulsen in einer begehbaren Metall-Abschirmkammer auf dem Spektrometer untergebracht.

In der verwendeten Konfiguration kann man für das Flugzeitspektrometer SV5 c davon ausgehen, daß die Auflösung in der Zeit und im Winkel über den gesamten Meßbereich konstant ist. Der Intensitätsverlauf der Streubeiträge wird sowohl in der Flugzeit als auch im Winkel durch Dreiecksfunktionen approximiert und dementsprechend auf die Flugzeitkanäle bzw Detektoren aufgeteilt. Die Halbwertsbreite der Dreiecksfunktion in der Zeit ist mit  $70\mu s$  (7 Zeitkanäle), die der Dreiecksfunktion im Winkel mit  $1.25^\circ$  bestimmt worden. Die Energieauflösung liegt damit im elastischen Bereich bei 0.04 THz (0.16 meV), für  $\nu = 0.5$  THz bei 0.07 THz (0.27 meV) und für  $\nu = 5$  THz bei 0.59 THz (2.44 meV). Die Auflösung in  $\kappa$  variiert nur geringfügig und liegt bei  $0.03\text{\AA}^{-1}$ .

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Datensätze wurden zunächst normiert, so daß sie anschließend direkt miteinander vergleichbar waren. Dazu wurden die Datenpunkte umgerechnet auf  $10^6$  Zählereignisse in Monitor 2 (Detektor hinter dem Chopper) des Flugzeitspektrometers. Anschließend wurden die Untergrunddatensätze, also die Datenpunkte der Messungen ohne Probe, jedoch mit Probengefäß, von den eigentlichen Meßdaten abgezogen. Die so erstellten Daten wurden anschließend mit Standard-Routinen hinsichtlich Selbstabsorption, Mehrfachstreuung und Multiphononstreuung (Abschnitt 3.3) korrigiert. Bei der Multiphononstreuung wurde eine Debye-Temperatur von 230K (Kittel, 1976) für beide Phasen des Kalziums zugrunde gelegt.

### 5.1 Elastische Konstanten

Die elastischen Konstanten  $c' = (c_{11} - c_{12})/2$  und  $c_{44}$  von Kalzium wurden für verschiedene Temperaturen im Bereich 100K und 750K bestimmt, d.h. also sowohl in der kfz- als auch in der krz-Phase des Erdalkali-Metalls. Dazu wurden per least square fit theoretische Streuspektren gemäß der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Methode nach Buchenau (1979) nahe den Debye-Scherrer-Ringen an die erstellten Meßdatensätze angepaßt. Als freie Modellparameter wurden außer den obengenannten elastischen Konstanten der Untergrund und ein Faktor verwendet, mit dem die berechnete Intensität multipliziert wurde, um Ungenauigkeiten bei der Skalierung auf die Debye-Scherrer-Intensitäten aufzufangen. Die Fits wurden zwischen 0.22 THz (0.89 meV) und 0.76 THz (3.15 meV) Energiegewinn der Neutronen mit verschieden breiten Energiefenstern durchgeführt. Die untere Energieschranke wurde gewählt, um Streubeiträge von Neutronen auszuschließen, die im Monochromator inelastisch und anschließend an der Probe elastisch gestreut wurden. Die obere Energieschranke entspricht etwa  $1/10$  des Zonenrand  $q$ -Vektors.

Probleme ergaben sich für die kfz-Hochtemperaturmessungen bei 680K und 705K hinsichtlich der Debye-Scherrer-Intensität, die zur Skalierung des berechneten Spektrums benötigt wird (Abschnitt 2.1.2). Die aus den Messungen ermittelte elastisch gestreute Intensität der beobachtbaren {111}- und {200}-Ringe lag nur bei 40% des berechneten Wertes, der sich aufgrund der im Neutronenstrahl befindlichen Kalziummenge ergab. Bei den beiden krz-Messungen, die sich von

den kfz-Messungen nur durch die höheren Probertemperaturen unterschieden, stimmte die berechnete mit der aus dem Experiment ermittelten elastischen Intensität des beobachtbaren  $\{110\}$ -Rings gut überein. Fehlerhafte Probenjustage oder Textur lassen sich damit als Erklärung ausschließen. Die kfz-Fits bei diesen Temperaturen zur Bestimmung der elastischen Konstanten wurden daher mit den berechneten Debye-Scherrer-Intensitäten durchgeführt.

Einen Hinweis auf die mögliche Ursache dieser Diskrepanz in der Debye-Scherrer-Intensität liefert die Stassis und Mitarbeitern gelungene Herstellung eines für inelastische Neutronenstreuung hinreichend großen Kalzium-Einkristalls in der kfz-Phase. Dieser entstand nach wiederholtem Durchfahren des martensitischen Phasenübergangs aus einem krz-Kristall (Stassis et al., 1983). Aufgrund anfänglicher Schwierigkeiten mit der Temperaturmessung ist das in dieser Arbeit verwendete polykristalline Kalzium mehrfach durch die Phasengrenze gegangen, bevor die Hochtemperaturmessungen gestartet werden konnten. Dabei haben sich vermutlich sehr perfekte Kristallite in dem Metall gebildet, so daß die Diskrepanz in der elastischen Intensität möglicherweise auf primäre Extinktion zurückzuführen ist. Diese tritt auf, wenn die bei perfekten Kristallen sehr klein werdende Eindringtiefe ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) für Neutronen, die die Bragg-Bedingung erfüllen, vergleichbar oder kleiner wird als die Kristalldimensionen (Bacon, 1975). Die Intensität dieser „Bragg-Neutronen“ nimmt dann über die Dicke des Kristalls deutlich ab und führt so zu einer Reduktion der elastischen Streuung. Die inelastische Streuung wird davon praktisch nicht beeinflusst, da von der primären Extinktion nur ein kleiner Teil der Neutronen des Primärstrahls betroffen ist und die übrigen Neutronen ungehindert in den Kristall eindringen können und somit für inelastische Streuprozesse zur Verfügung stehen.

Bei den krz-Messungen gestattete die vorgegebene Spektrometerkonfiguration im elastischen nur die Beobachtung der  $\{110\}$ -Ringe. Bei Energieüberträgen von 1.3 meV (0.31 THz) kommt der relevante Bereich des Streuvektors um  $\kappa = 2.79 \text{ \AA}^{-1}$  der  $\{200\}$ -Ringe in das Spektrometerfenster, so daß wiederum für die Fits die Umgebung von zwei Debye-Scherrer-Ringen zur Verfügung steht. Zur Skalierung wurden die berechneten elastischen Intensitäten der  $\{110\}$ - und  $\{200\}$ -Ringe verwendet, was in Anbetracht der guten Übereinstimmung (besser als 10%) zwischen theoretischer und experimenteller Intensität der  $\{110\}$ -Ringe gerechtfertigt ist.

Als Beispiele zeigen die Abbildungen 10 und 11 die angepaßten theoretischen (—) und die experimentellen (o o o) Daten bei Temperaturen kurz unterhalb (705 K) und knapp oberhalb (726 K) der martensitischen Umwandlungstemperatur  $T_M = 721 \text{ K}$ .

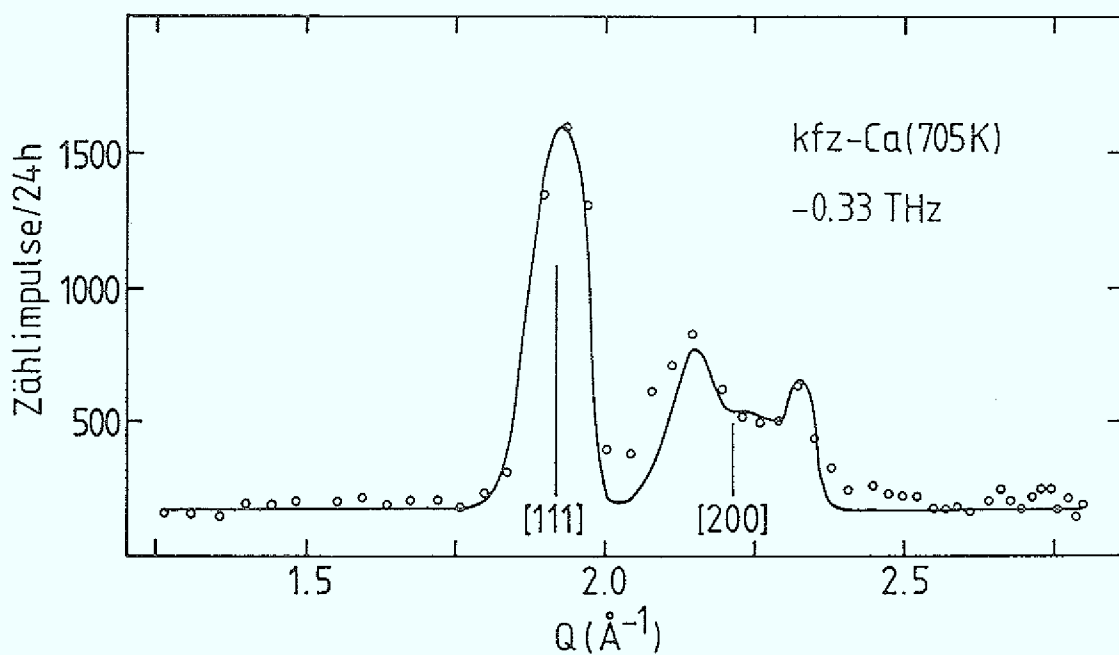


Abbildung 10. Berechnete inelastische Intensität zu Fit im Energieintervall -0.22 THz bis -0.45 THz an kfz-Daten bei  $T = 705$  K. Die Meßdaten sind durch offene Kreise symbolisiert.

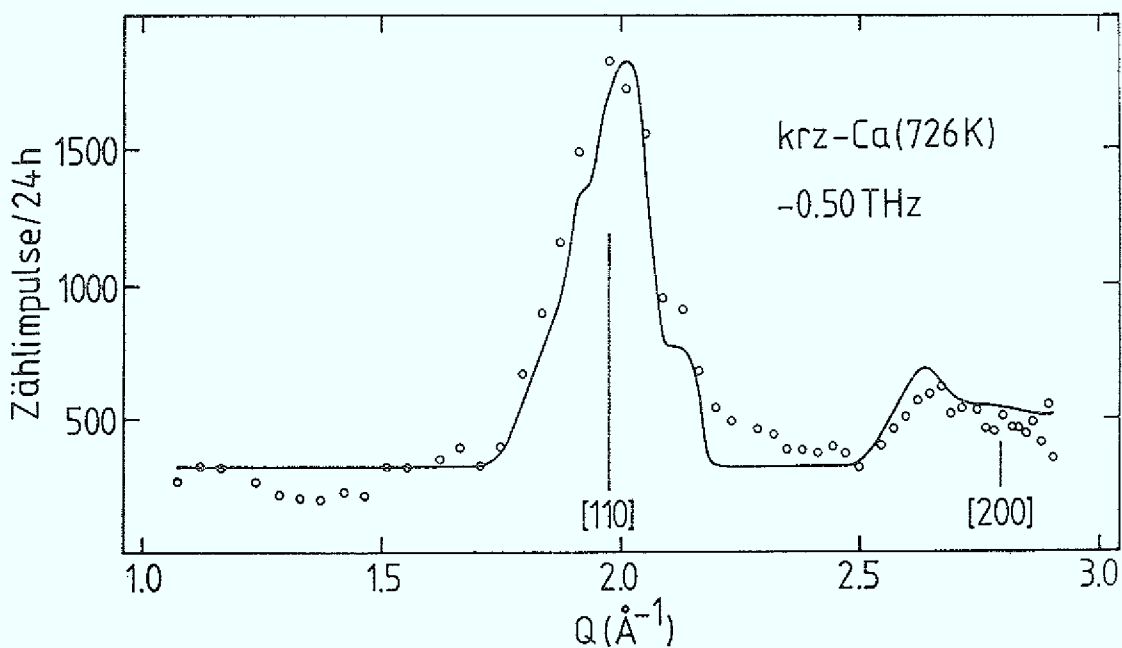


Abbildung 11. Berechnete inelastische Intensität zu Fit im Energieintervall -0.29 THz bis -0.54 THz an krz-Daten bei  $T = 726$  K. Die Meßdaten sind durch offene Kreise symbolisiert.

Man beobachtet beim krz-Fit, daß die Streubeiträge des {200}-Rings fast vollständig in das Spektrometerfenster fallen.

Die Ergebnisse der Fits zu den Messungen sind in Tabelle I zusammengefaßt. Bei Raumtemperatur sind zum Vergleich die Werte aus einer Einkristall-Neutronenmessung nach Stassis et al. (1985) angegeben.

Tabelle I : Die elastischen Konstanten von Kalzium

| Temperatur<br>(K) |     | $c' = (c_{11} - c_{12})/2$<br>(GPa) | $c_{44}$<br>(GPa)       | $c_{11}$<br>(GPa)     |
|-------------------|-----|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| kfz               | 100 | $3.6 \pm 0.3$                       | $15 \pm 3$              | $22.8^b$ ( $27.8^a$ ) |
|                   | 293 | $3.4 \pm 0.3$ ( $4.79^a$ )          | $14 \pm 3$ ( $16.3^a$ ) |                       |
|                   | 680 | $2.2 \pm 0.2$                       | $10 \pm 3$              |                       |
|                   | 705 | $2.2 \pm 0.2$                       | $10 \pm 3$              |                       |
| krz               | 726 | $1.6 \pm 0.2$                       | $12 \pm 3$              |                       |
|                   | 750 | $1.6 \pm 0.2$                       | $12 \pm 3$              |                       |

a : Werte wurden aus der Einkristall-Arbeit von Stassis et al. (1983) entnommen

b :  $c_{11}$  wurde aus dem Kompressionsmodul  $B_0 = 18.3$  GPa (Vaidya und Kennedy, 1970) berechnet

Der Versuch, auch  $c_{11}$  aus Fits an die Meßdaten zu bestimmen, führte nicht zu brauchbaren Ergebnissen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die gestreute Intensität näherungsweise umgekehrt proportional zum Quadrat der Schallgeschwindigkeit  $s_n$  (siehe Beziehung (2.47)) und damit umgekehrt proportional zur elastischen Konstante selbst ist. Die inelastische Streuung wird daher von den weichsten (quasi-)transversalen Moden des Materials dominiert, hier also von den mit  $c'$  verknüpften Phononen. Die elastische Konstante  $c_{11}$  wurde daher in den angeführten Fits konstant auf  $c_{11} = 25$  GPa gesetzt, ein Wert der sich bei einer früheren Anwendung der Methode auf kfz-Kalzium bei Raumtemperatur ergeben hatte (Buchenau et al., 1981) und gut mit der bei Raumtemperatur gemessenen Kompressibilität (Vaidya und Kennedy, 1970) vereinbar ist.

Hinsichtlich des martensitischen Phasenübergangs ist das Verhalten der elastischen Konstanten in der Umgebung der Umwandlungstemperatur interessant, insbesondere das von  $c'$ . Die mit dieser elastischen Konstante verknüpfte homogene (101)-Scherung spielt bei den meisten Modellvorstellungen zu dem Mechanismus des  $\text{kfz} \rightarrow \text{krz}$  Phasenübergangs eine wichtige Rolle. Ein einfacher und anschaulicher Mechanismus sei hier kurz skizziert.

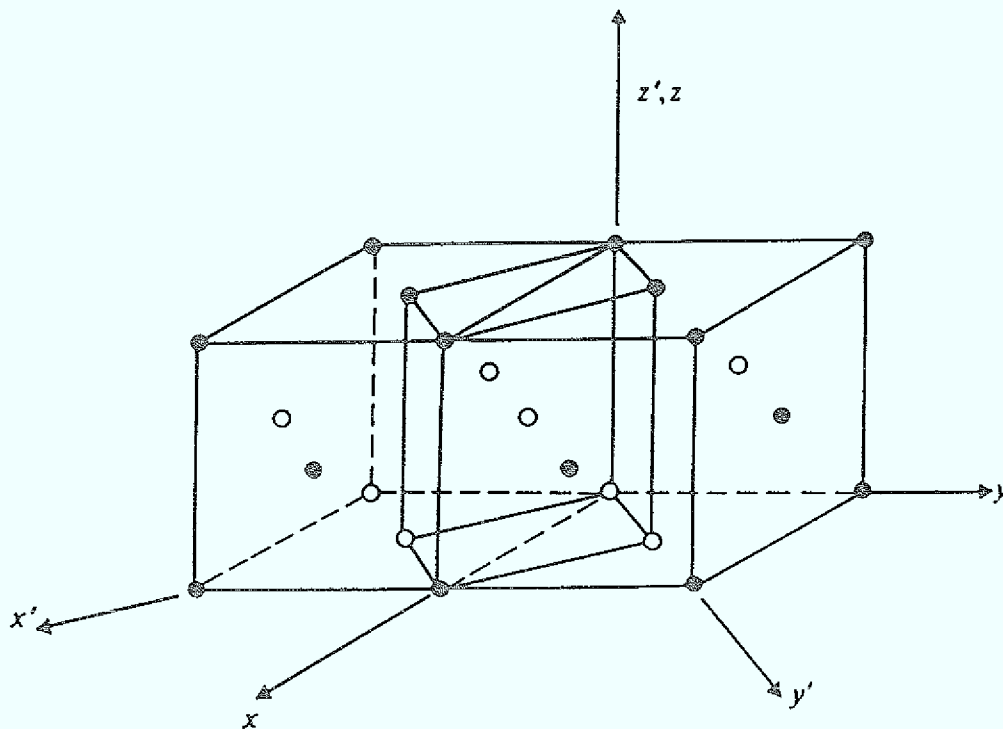


Abbildung 12. Veranschaulichung der Bainschen Deformation

Als Einheitszelle läßt sich im  $\text{kfz}$ -Gitter auch die in Abbildung 12 angedeutete tetragonale raumzentrierte Zelle verwenden. Durch Dehnung des  $\text{kfz}$ -Gitters in  $x$ - und  $y$ -Richtung um ca 12% und eine Stauchung in  $z$ -Richtung um ca 20% geht diese Zelle in die  $\text{krz}$ -Elementarzelle über. Diese Verzerrung, die sogenannte Bainsche Deformation (Bain, 1924), läßt sich als Überlagerung von zwei (101)-Scherungen ( $T(2')$ ,  $T(2'')$ ) darstellen (Leibfried und Breuer, 1978). Diese Scherungen, die mit der Ausbreitung der elastischen  $T_2$ -Wellen (Abschnitt 3.3) verknüpft sind, sind zur Veranschaulichung zusammen mit der Verzerrung des Kubus in Abbildung 13 skizziert.

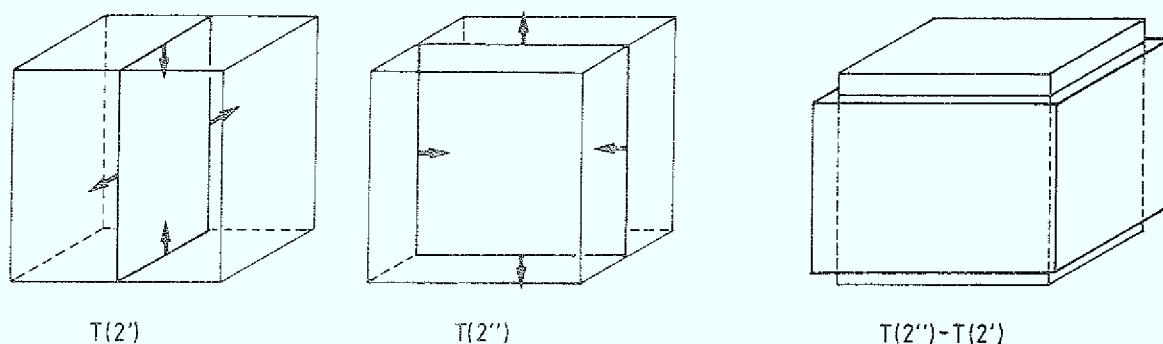


Abbildung 13. Überlagerung der beiden (101)-Scherungen (nach Leibfried und Breuer, 1978)

Experimentell beobachtet man in Verbindung mit martensitischen Phasenübergängen eine hohe elastische Anisotropie, die meist auf niedrige Werte von  $c'$  zurückzuführen ist, und eine anomale Temperaturabhängigkeit  $\frac{dc'}{dT} > 0$  in der Hochtemperaturphase (Gobin und Guenin, 1978; Lasalmonie, 1978). Ein extremes Beispiel hierfür geben einige Indium-Legierungen, die einen martensitischen Phasenübergang von einer kubisch flächenzentrierten in eine tetragonal flächenzentrierte Struktur durchlaufen und in der Hochtemperaturphase im  $T_2$ -Zweig ein soft-mode Verhalten aufweisen, so daß  $c'$  hier fast null wird (Gobin und Guenin, 1978; Lasalmonie, 1978).

Auch Kalzium ist für elastische Wellen ein stark anisotropes Medium, wie die drastisch voneinander abweichenden Werte von  $c_{44}$  und  $c'$  in Tabelle I zeigen. Beide Konstanten variieren in der kfz-Phase so, daß ihr Verhältnis von 100K bis zur martensitischen Umwandlungstemperatur annähernd konstant bleibt. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist  $c'$  deutlich erniedrigt und  $c_{44}$  leicht angewachsen, d.h. krz-Kalzium verhält sich noch anisotroper als kfz-Kalzium. Es lassen sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen weder ein positiver Temperaturkoeffizient von  $c'$  in der Hochtemperaturphase noch Anzeichen für irgendeine anomale Temperaturabhängigkeit in der Umgebung der Umwandlungstemperatur in einer der beiden Phasen finden.

Die Diskrepanz in  $c'$  bei Raumtemperatur zwischen den Werten dieser Arbeit und der Einkristall-Arbeit von Stassis et al. (1983) in Tabelle I läßt sich weitgehend ausräumen. Der von diesen Autoren angegebene Wert wurde aus BvK-Parametern berechnet, die sie durch einen Fit an ihre Einkristalldaten erhalten hatten. Berechnet man  $c'$  jedoch richtigerweise aus der Anfangssteigung des  $T_2$ -Zweiges in  $[110]$ -Richtung und verwendet den energetisch niedrigsten Meßpunkt dieses Zweiges bei  $[0.2 \ 0.2 \ 0]$  mit  $\nu = 0.8$  THz, so erhält man mit  $c' = 3.8$  GPa einen Wert, der bereits dem dieser Arbeit sehr nahe kommt. Außerdem ist die anomale Dispersion des  $T_2$ -Zweiges (siehe

nächsten Abschnitt) in Betracht zu ziehen, die es notwendig macht, bis zu sehr kleinen Energieüberträgen hin zu messen, um die richtige Anfangssteigung dieses Phononenastes und damit  $c'$  zu bestimmen. Bei der Einkristall-Arbeit liegt der kleinste Energieübertrag bei 3.3 meV (0.8 THz), während sich die Fits dieser Arbeit bis zu 0.89 meV (0.22 THz) herunter erstrecken, so daß der in dieser Arbeit bestimmte Wert von  $c' = 3.4 \pm 0.3$  THz exakter sein dürfte.

## 5.2 Ergebnisse der Born-von Karman-Fits

### 5.2.1 Phononendispersionskurven

Die Phononendispersionskurven wurden für alle Meßtemperaturen nach der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Methode von Buchenau et al. (1981 und 1983) bestimmt. Diese Methode greift zur Berechnung der theoretischen Neutronen-Streuspektren auf Born-von Karman-Modelle (Abschnitt 3.3) zurück, die sich bei der Beschreibung der Gitterdynamik von Festkörpern außerordentlich bewährt haben (Grimvall, 1983). Bei den Computer-Fits zur Anpassung der verwendeten axialsymmetrischen BvK-Modelle hat es sich als ausreichend herausgestellt, nur Wechselwirkungen bis zum 3. Nachbarn zu berücksichtigen. Darauf deutete bereits hin, daß die BvK-Parameter der 3. Nachbarschale sehr klein werden (Tabelle II). Bei Berücksichtigung eines weiteren Nachbarn bleibt die Summe der Fehlerquadrate annähernd konstant, und in den Phononendispersionskurven sind praktisch keine Änderungen beobachtbar. Nur bei den Hochtemperaturmessungen treten in unmittelbarer Umgebung der Maximalfrequenz unphysikalische Abweichungen zu höheren Frequenzen hin auf, die daher rühren, daß oberhalb der Maximalfrequenz des Kalziums von etwa 5 THz eine geringfügig über dem Untergrund liegende Neutronenintensität auftritt. Diese ist auf die großen Materialmengen des Ofens zurückzuführen, die sich neben der Probe im Neutronenstrahl befinden. Unzulänglichkeiten bei der Datenkorrektur können sich aufgrund der niedrigen Zählraten in diesem Energiebereich bemerkbar machen.

Die durchgeführten Fits erstrecken sich über einen Energiebereich von 1.3 meV (0.3 THz) bis 25 meV (6 THz). Die dabei erzielten BvK-Parameter, die unter Vorschreibung der in Tabelle I aufgeführten elastischen Konstanten bestimmt wurden, sind in Tabelle II aufgelistet. Weitere Fits ohne



diese Nebenbedingung weisen maximale Frequenzabweichungen von 5% in den Phononen auf. Die aus den dazugehörigen BvK-Parametern berechneten elastischen Konstanten weichen um 10% von denen aus Tabelle I ab. Letzteres belegt wiederum, daß die wesentlichen Wechselwirkungen in Kalzium mit der Berücksichtigung der ersten drei Nachbarschalen erfaßt sind.

Tabelle II : Born-von Karman-Parameter von Kalzium

| Nachbar und Indizes | BvK-Parameter<br>(N/m) |        |        |        |
|---------------------|------------------------|--------|--------|--------|
| kfz-Kalzium         | 100 K                  | 293 K  | 680 K  | 705 K  |
| 1 xx                | 4.472                  | 4.223  | 4.321  | 4.267  |
| 1 zz                | 0.293                  | 0.236  | 0.153  | 0.064  |
| 1 xy                | 4.180                  | 3.988  | 4.168  | 4.202  |
| 2 xx                | -1.000                 | -0.902 | -0.472 | -0.506 |
| 2 yy                | -0.112                 | -0.190 | -0.430 | -0.464 |
| 3 xx                | 0.020                  | 0.056  | -0.040 | -0.027 |
| 3 yy                | 0.042                  | -0.028 | -0.069 | -0.051 |
| 3 yz                | 0.021                  | -0.028 | 0.010  | 0.008  |
| 3 xz                | 0.041                  | -0.056 | 0.020  | 0.016  |
| krz-Kalzium         | 726 K                  | 750 K  |        |        |
| 1 xx                | 4.014                  | 3.936  |        |        |
| 1 xy                | 3.503                  | 3.582  |        |        |
| 2 xx                | 1.443                  | 1.441  |        |        |
| 2 xy                | -1.182                 | -0.926 |        |        |
| 3 xx                | 0.042                  | 0.062  |        |        |
| 3 zz                | -0.108                 | -0.104 |        |        |
| 3 xy                | 0.150                  | 0.166  |        |        |

Einen anschaulichen Vergleich zwischen den experimentellen und den mit BvK-Fits ermittelten theoretischen Neutronenstreudaten von kfz-Kalzium bei  $T = 705\text{K}$  liefert Abbildung 14. In den Daten sind jeweils zwei Detektoren und 3 Flugzeitkanäle zusammengefaßt.

Die Phononendispersionskurven des kfz-Kalziums zu den BvK-Parametern aus Tabelle II zeigen die Abbildungen 15 ( $T = 100\text{K}$ ) und 16 ( $T = 705\text{K}$ ), jeweils im Vergleich zu den gepunktet dargestellten Raumtemperaturkurven. Auf die Darstellung der Kurven bei  $T = 680\text{K}$  konnte verzichtet werden, da sie praktisch identisch mit denen bei  $T = 705\text{K}$  sind.

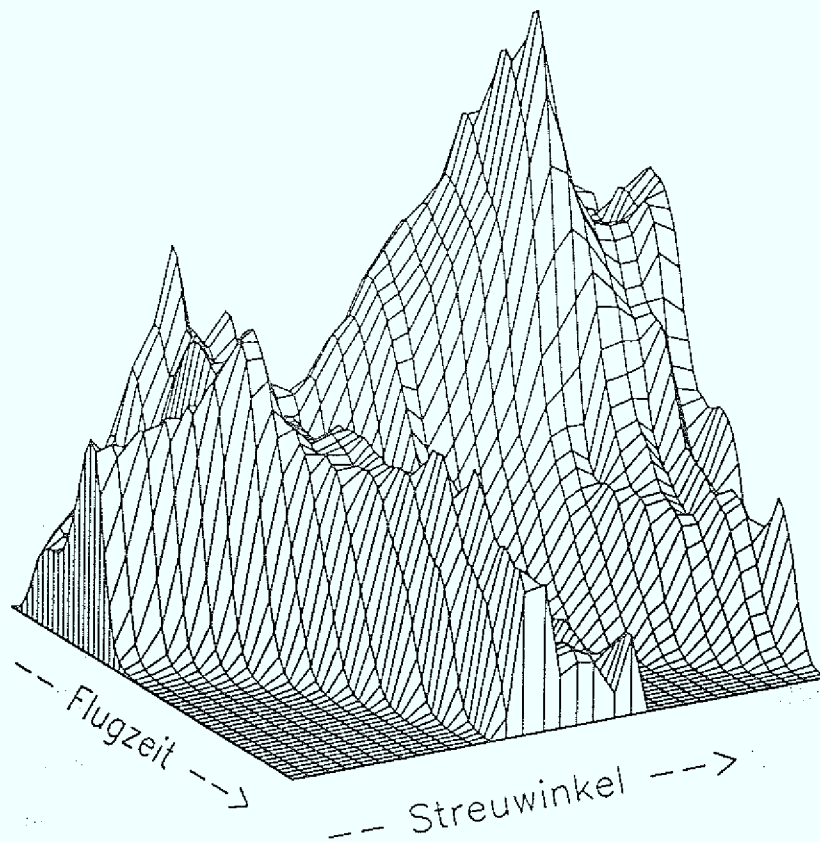
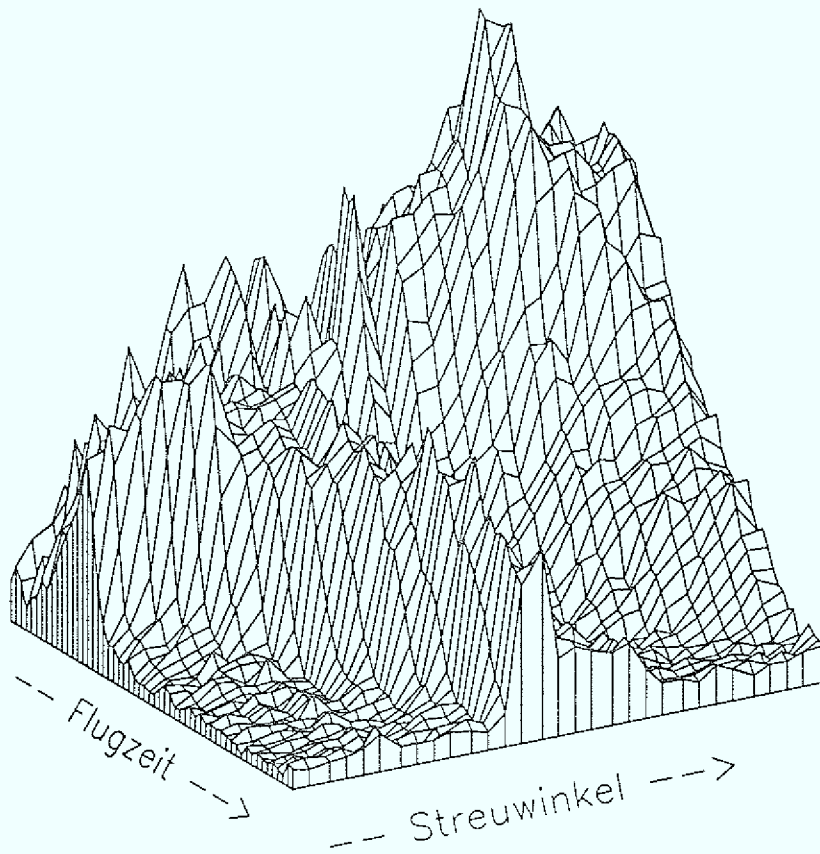


Abbildung 14. Gegenüberstellung der experimentellen (oben) und der theoretischen (unten) Neutronenstreudaten von kfz-Kalzium ( $T = 705\text{K}$ )

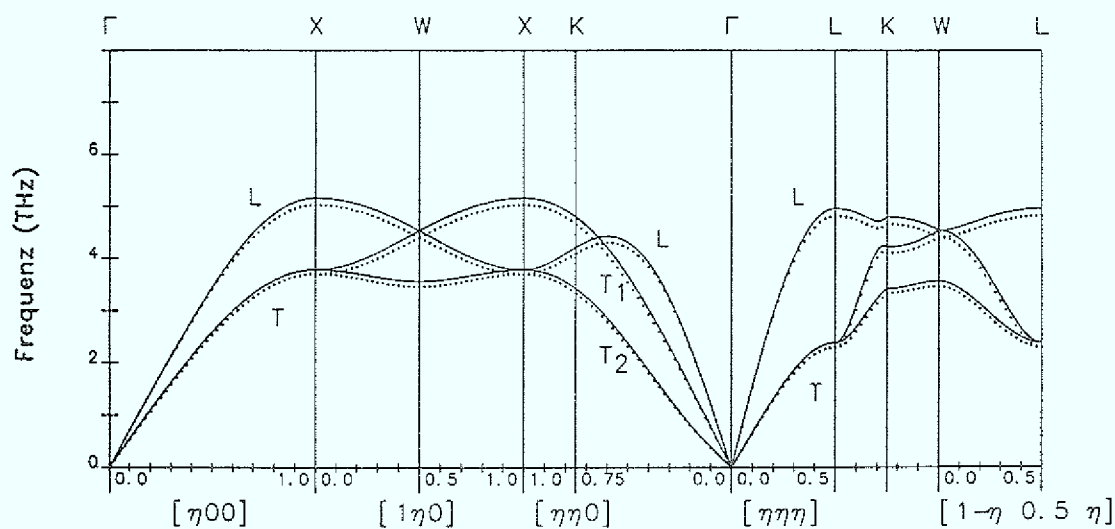


Abbildung 15. Phononendispersionskurven von kfcz-Kalzium bei  $T=100\text{K}$  (—) und  $T=293\text{K}$  (···)

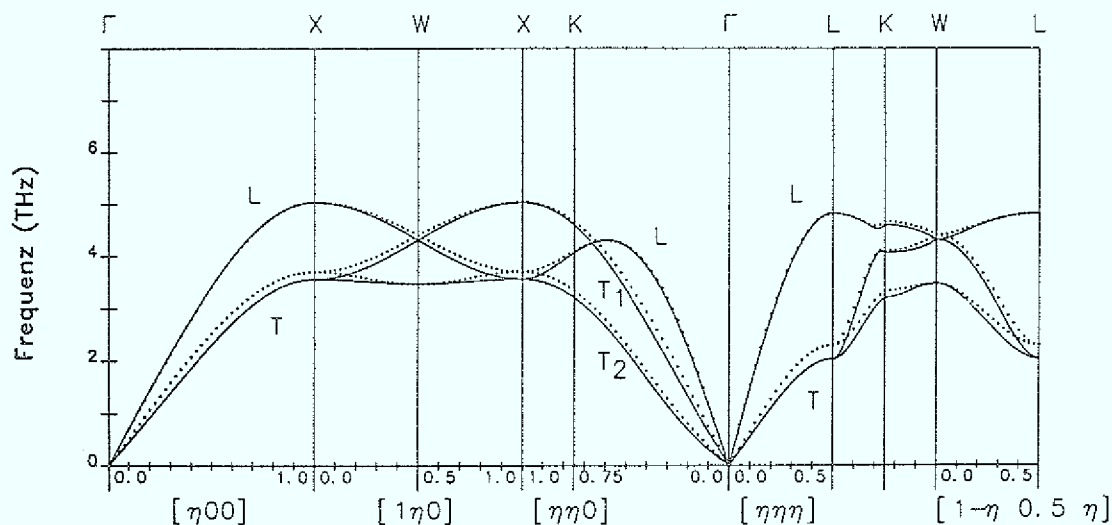


Abbildung 16. Phononendispersionskurven von kfcz-Kalzium bei  $T=705\text{K}$  (—) und  $T=293\text{K}$  (···)

Man beobachtet ein völlig normales Temperaturverhalten. Die Phononenfrequenzen sinken im wesentlichen mit steigender Temperatur. Alle kfcz-Dispersionskurven weisen jedoch eine anomale positive Dispersion des  $T_2$ -Zweiges in  $[110]$ -Richtung auf. Diese Anomalie wird von Moriarty (1983) im Rahmen von theoretischen Rechnungen mit verallgemeinerten Pseudopotentialen auf die

d-Band-Hybridisierung zurückgeführt. Über die Stärke dieses Effekts gibt es in der Literatur noch keine einheitliche Meinung. Experimentell findet man in de Haas-van Alphen-Messungen praktisch ein „freies Elektron“-Verhalten (Gaertner, 1973). Im Widerspruch dazu sagen theoretische Rechnungen nahe der Fermienergie einen starken d-Band-Beitrag voraus (Jan und Skriver, 1981). Diese Diskrepanz läßt sich durch geeignetes Verschieben der berechneten p- und d-Bänder gegen das s-Band aufheben.

In Abbildung 17 werden bei Raumtemperatur die kfz-Dispersionskurven dieser Arbeit mit denen der Einkristallarbeit nach Stassis et al. (1983) verglichen.

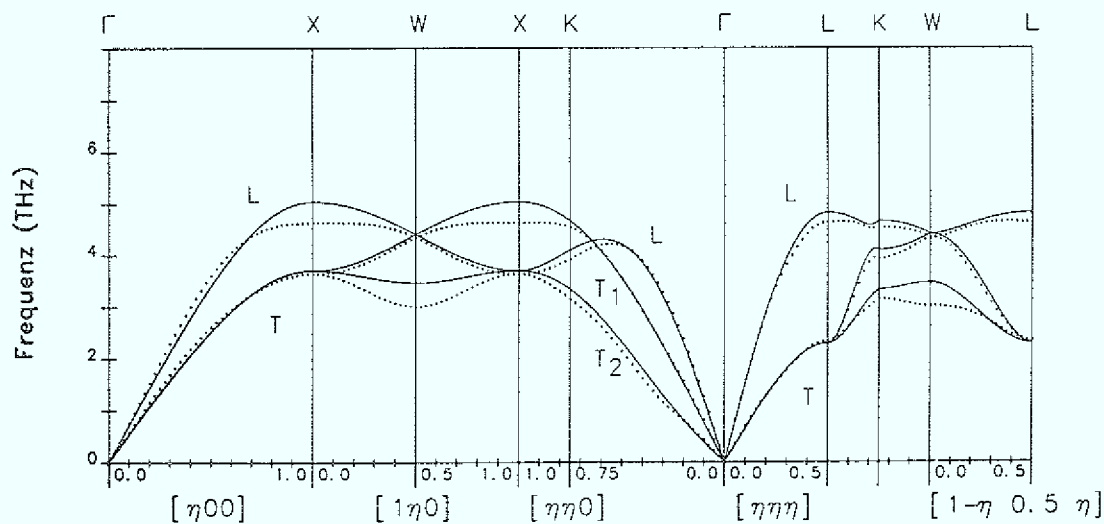


Abbildung 17. Phononendispersionskurven von kfz-Kalzium bei  $T = 293\text{K}$  nach Stassis et al. (1983) (...) im Vergleich mit denen dieser Arbeit.

Auch die Einkristall-Messung zeigt die diskutierte anomale Dispersion im  $T_2$ -Zweig. Signifikante Abweichungen beobachtet man nur an den X- und W-Punkten. Die bereits erwähnten Probleme in der Umgebung der Maximalfrequenz und Vergleiche bei früheren Anwendungen der in dieser Arbeit benutzten Methode lassen vermuten, daß die Einkristallmessung hier genauere Ergebnisse liefert.

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 18 die experimentellen und die mit BvK-Fits ermittelten theoretischen Neutronenstreudaten von krz-Kalzium einander gegenübergestellt. In den Daten sind jeweils zwei Detektoren und drei Flugzeitkanäle zusammengefaßt.

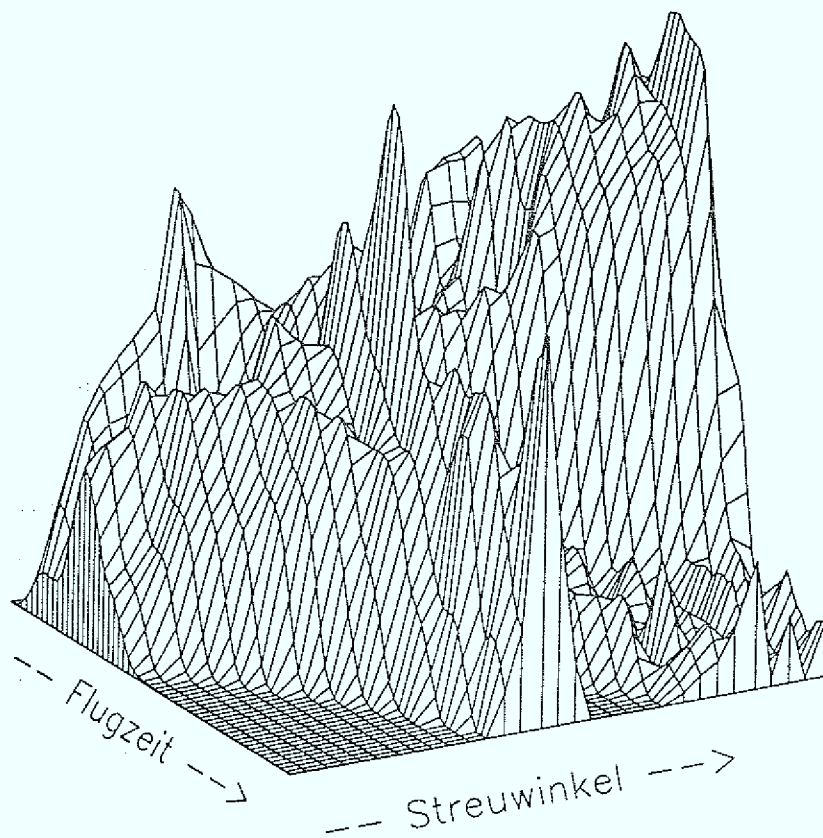
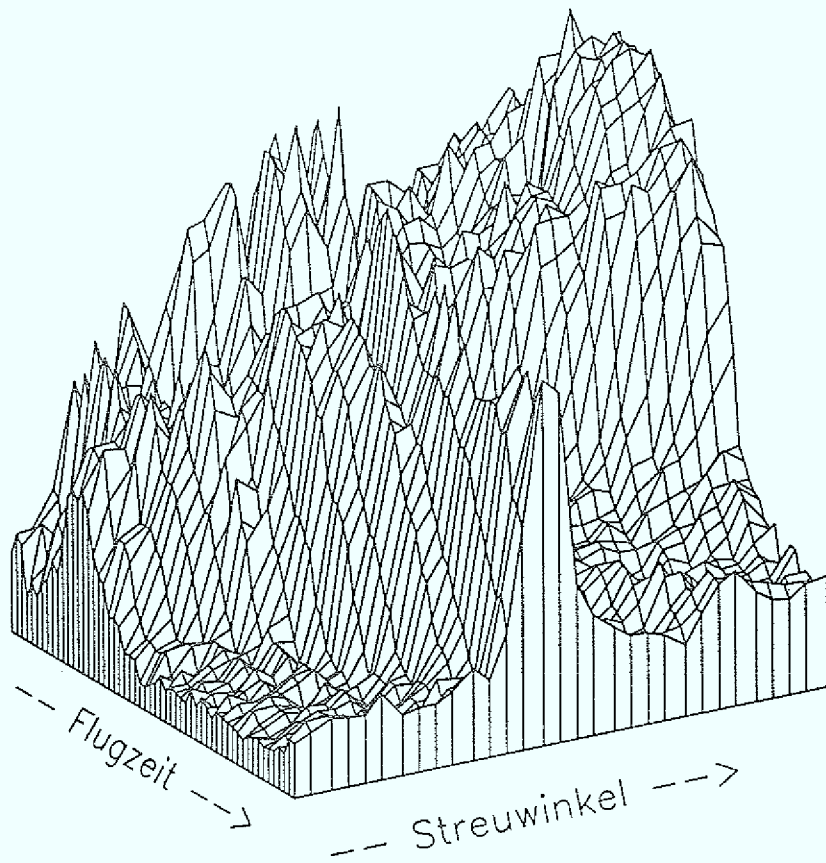


Abbildung 18. Gegenüberstellung der experimentellen (oben) und der theoretischen (unten) Neutronenstreudaten von krx-Kalzium ( $T = 726\text{K}$ )

Die Dispersionskurven von krz-Kalzium bei  $T=726\text{K}$ , die sich praktisch nicht von denen bei  $T=750\text{K}$  unterscheiden, gibt Abbildung 19 wieder. Ungewöhnlich ist der sehr niedrig liegende  $T_2$ -Zweig in  $[110]$ -Richtung.

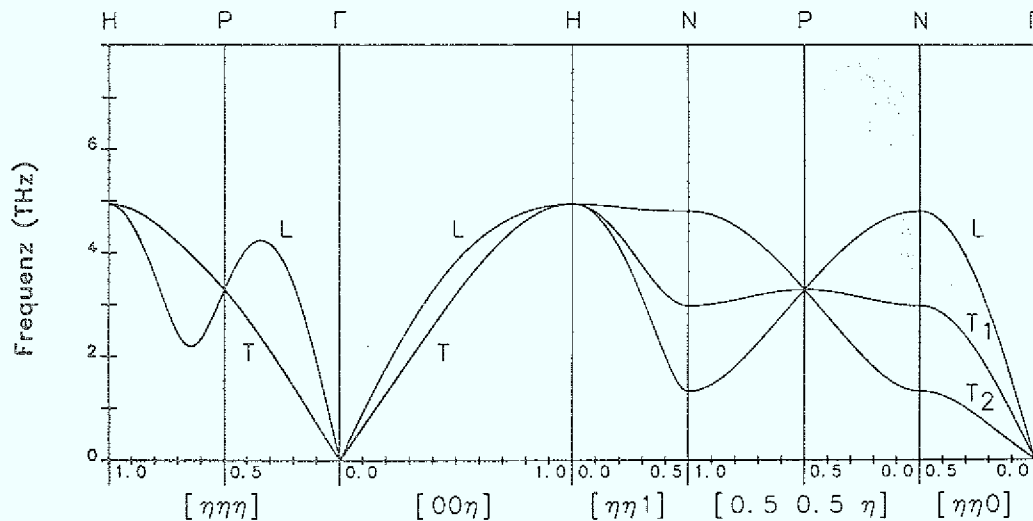


Abbildung 19. Phononendispersionskurven von krz-Kalzium bei  $T=726\text{K}$

Auch bei Annäherung an die martensitische Umwandlungstemperatur  $T_M = 726\text{K}$  ist in keiner der beiden Phasen des Kalziums eine anomale Temperaturabhängigkeit in den Phononen zu beobachten, wie man sie beispielsweise bei Natrium (Blaschko und Krexner, 1984) und Lithium (Ernst et al., 1985) in der Hochtemperatur-krz-Phase im  $T_2$ -Zweig nahe dem Zonenrand beobachtet hat. Diese Metalle zeigen hier ein anomales Ansteigen der Phononenfrequenz mit steigender Temperatur.

Anhand von Homologie-Betrachtungen lassen sich die Phononendispersionskurven von Kalzium mit denen anderer Erdalkalimetalle gleicher Kristallstruktur vergleichen. Bei solchen Homologie-Betrachtungen geht man davon aus, daß sich in Festkörpern chemischer Elemente derselben Gruppe, falls sie in dergleichen Kristallstruktur vorliegen, die effektiven Paarpotentiale affin aufeinander abbilden lassen. Drückt man also für kubische Gitter die Ortsabhängigkeit der effektiven Paarpotentiale in Einheiten des Gitterparameters  $a$  aus, so gilt für sich homolog verhaltende chemische Elemente :

$$V_I\left(\frac{r_I}{a_I}\right) = V_{II}\left(\frac{r_{II}}{a_{II}}\right) \quad (5.1)$$

Für die BvK-Parameter ergibt sich damit folgende Beziehung

$$\Phi_{\alpha\beta}^{II} = \frac{a_I^2}{a_{II}^2} \Phi_{\alpha\beta}^I \quad (5.2)$$

und für die Phononenfrequenzen selber folgt der Zusammenhang (Brockhouse, 1959) :

$$v_j^{II}(\mathbf{q}) = \frac{a_I}{a_{II}} \sqrt{\frac{M_I}{M_{II}}} v_j^I(\mathbf{q}) \quad (5.3)$$

Aufgrund der Kristallstruktur steht zum Vergleich mit kfz-Kalzium von den Erdalkalimetallen nur Strontium zur Verfügung. Die Phononendispersionskurven von kfz-Strontium sind bisher nur nach der Polykristall-Methode bestimmt worden (Buchenau et al., 1984). Die gemäß Beziehung (5.2) umgeformten BvK-Parameter von kfz-Strontium bei Raumtemperatur der genannten Veröffentlichung sind in Tabelle III den entsprechenden von kfz-Kalzium (Tabelle II) gegenübergestellt. Bei der Skalierung wird von folgenden Gitterparametern ausgegangen :

$$a_{Ca} = 5.58\text{\AA} \quad a_{Sr} = 6.08\text{\AA}$$

Tabelle III : Gegenüberstellung der homolog skalierten BvK-Parameter von kfz-Strontium und der BvK-Parameter von kfz-Kalzium bei 293K

| Nachbar und Indizes | BvK-Parameter<br>(N/m)              |             |
|---------------------|-------------------------------------|-------------|
| T = 293 K           | kfz-Strontium<br>(homolog skaliert) | kfz-Kalzium |
| 1 xx                | 4.37                                | 4.223       |
| 1 zz                | 0.40                                | 0.236       |
| 1 xy                | 4.00                                | 3.988       |
| 2 xx                | -1.35                               | -0.902      |
| 2 yy                | 0.01                                | -0.190      |
| 3 xx                | -0.04                               | 0.056       |
| 3 yy                | -0.04                               | -0.028      |
| 3 yz                | 0.00                                | -0.028      |
| 3 xz                | 0.00                                | -0.056      |

Die gute Übereinstimmung in den dazugehörigen Phononendispersionskurven (Abbildung 20) belegt, daß sich kfz-Kalzium und kfz-Strontium homolog zueinander verhalten. Die Übereinstimmung erstreckt sich bis in Details wie die anomale Dispersion des  $T_2$ -Zweiges in [110]-Richtung.



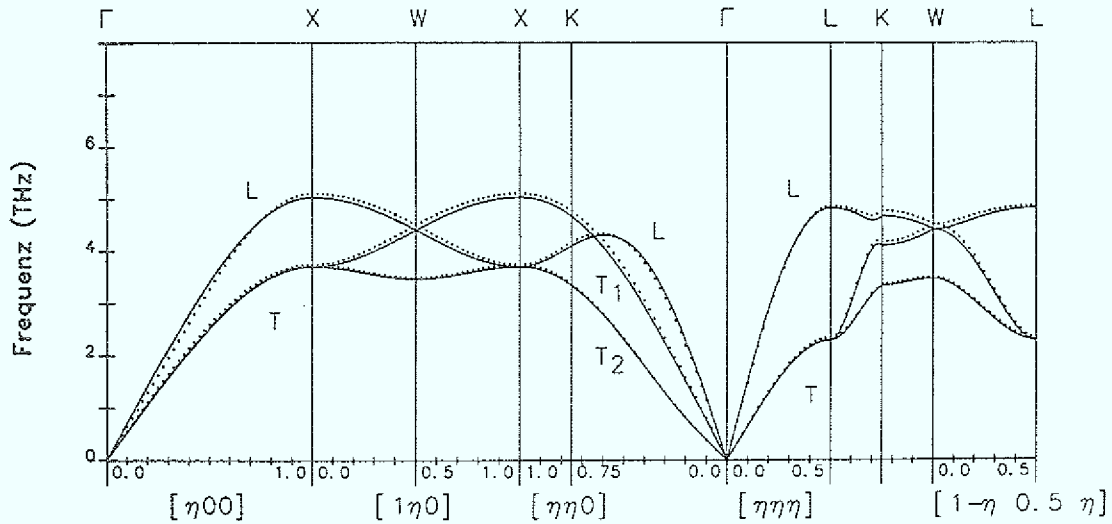


Abbildung 20. Vergleich zwischen den Phononendispersionskurven von kfc-Kalzium (—) und den homolog skalierten von kfc-Strontium (...) bei  $T = 293 \text{ K}$ .

Da sowohl Kalzium als auch Strontium bei höheren Temperaturen einen martensitischen kfc  $\rightarrow$  krz Phasenübergang durchlaufen, ist es interessant, ob die Homologie auch in der Hochtemperaturphase erhalten bleibt. Zum Vergleich stehen hier die an einem krz-Strontium-Einkristall gemessenen Dispersionskurven (Mizuki und Stassis, 1985) zur Verfügung. Die in dieser Veröffentlichung angegebenen BvK-Parameter sind jedoch nicht konsistent mit den gezeigten Dispersionskurven (siehe Erratum : Mizuki und Stassis, 1987). Daher sind in Abbildung 21 die Phononendispersionskurven von krz-Kalzium bei  $T = 726 \text{ K}$  und die entsprechend Beziehung (5.3) skalierten gemessenen Phononen von krz-Strontium bei  $T = 930 \text{ K}$  einander gegenübergestellt. Man beobachtet deutliche Abweichungen von der Homologie zwischen krz-Kalzium und krz-Strontium. Ungewöhnlich an den Strontiumdaten ist, daß die longitudinalen und transversalen Phononen in  $[100]$ -Richtung energetisch praktisch entartet sind. Geht man zum nächsten Erdalkalimetall über, dem Barium (krz), so tritt in diesen Zweigen sogar ein anomales Verhalten auf (Abbildung 22). Man beobachtet, daß in  $[100]$ -Richtung die longitudinalen Phononen in der Frequenz unter den transversalen liegen. Diese Anomalie wird von Chen et al. (1986) auf die d-Band-Hybridisierung zurückgeführt. Sie bewirkt nach den „frozen-phonon“-Rechnungen dieser Autoren für  $q = (\frac{1}{2} 0 0)$  eine deutliche Absenkung der transversalen und eine etwa dreimal größere Absenkung der longitudinalen Phononen. Ohne den d-Band-Einfluß kehrten die Phononenzweige in  $[100]$ -Richtung damit wieder in die normale Reihenfolge zurück. Dieses Ergebnis der Autoren ist konsistent mit den experimentellen Daten, denn geht man von Kalzium über Strontium zu Barium über, so sollte aufgrund der Annäherung der leeren d-Bänder an die Fermienergie die Hybridisierung



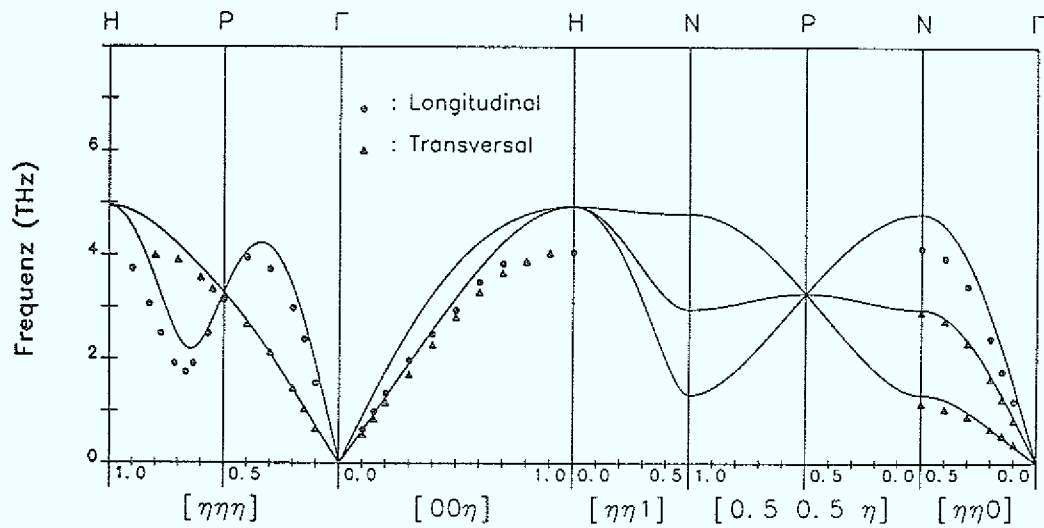


Abbildung 21. Vergleich zwischen den Phononendispersionskurven von  $\text{K}_2\text{CaF}_6$  (—) bei  $T=726\text{K}$  und den homolog skalierten gemessenen Phononen von  $\text{K}_2\text{SrF}_6$  (Mizuki und Stassis, 1985) bei  $T=930\text{K}$ .

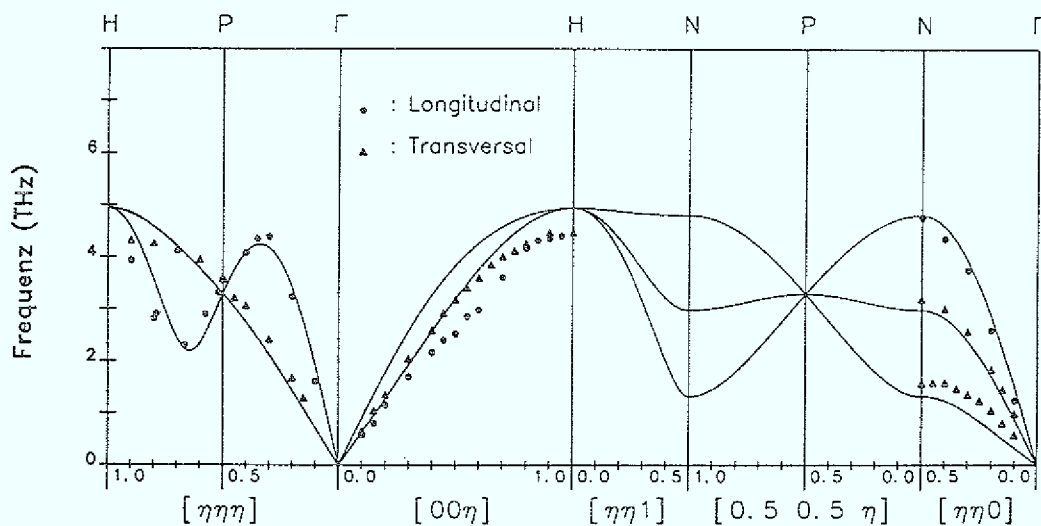


Abbildung 22. Vergleich zwischen den Phononendispersionskurven von  $\text{K}_2\text{CaF}_6$  (—) und den homolog skalierten gemessenen Phononen von  $\text{K}_2\text{BaF}_6$  (Mizuki et al., 1985) bei Raumtemperatur.

und damit die Absenkung der Phononenfrequenzen zunehmen. Die Zerstörung der Homologie wäre damit auch auf die d-Band-Hybridisierung zurückzuführen.

### 5.2.2 Kalorimetrische Daten

Den Ausgangspunkt zur Berechnung kalorimetrischer Daten bildet meist die Phononenzustandsdichte. In dieser Arbeit wurde sie nach der Methode von Gilat und Raubenheimer (1966) berechnet. Diese Methode gestattet es mit beliebiger numerischer Genauigkeit, die durch das Gitterdynamik-Modell, hier das Born-von Karman-Modell, festgelegte Phononenzustandsdichte zu berechnen. Die mit den BvK-Parametern aus Tabelle II berechneten normierten Phononenzustandsdichten  $Z(\nu, T)$  für kfz-Kalzium bei  $T = 293 \text{ K}$  und  $T = 705 \text{ K}$  sind in Abbildung 23 gegenübergestellt.

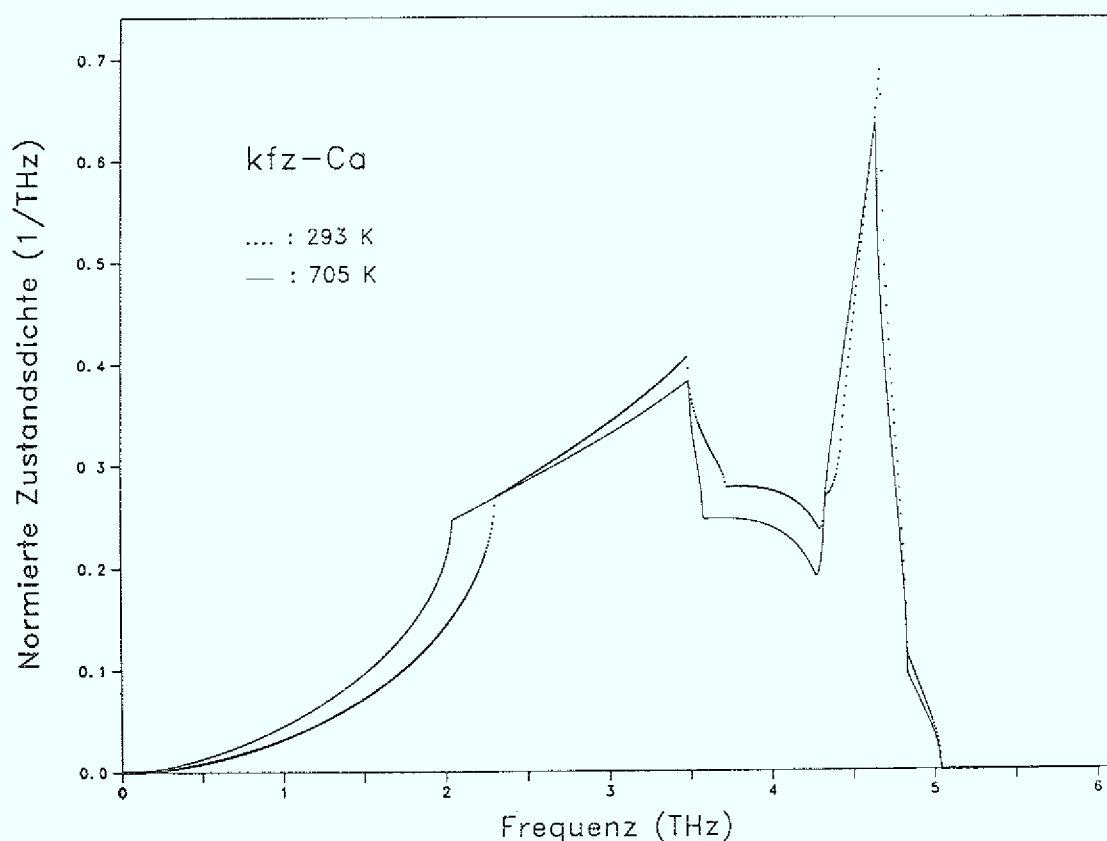


Abbildung 23. Normierte Phononenzustandsdichte von kfz-Kalzium, berechnet mit den BvK-Parametern aus Tabelle II. ( ... :  $T = 293 \text{ K}$ ; — :  $T = 705 \text{ K}$  )

Man beobachtet eine deutliche Zunahme der Zustandsdichte für Frequenzen bis etwa 2 THz (8.3 meV), natürlich verknüpft mit einer entsprechenden Abnahme bei höheren Frequenzen. Dieses Verhalten spiegelt das mittlere Absinken der Phononenfrequenzen mit steigender Temperatur wider. Der Verlauf der Zonenrand-Phononen läßt sich anhand der van Hove-Singularitäten verfolgen. Die

erste van Hove-Singularität beispielsweise gibt die Verschiebung der transversalen Zonenrand-Phononen in [111]-Richtung am L-Punkt wieder.

Die Phononenzustandsdichte für krz-Kalzium bei  $T = 726 \text{ K}$  zeigt Abbildung 24.

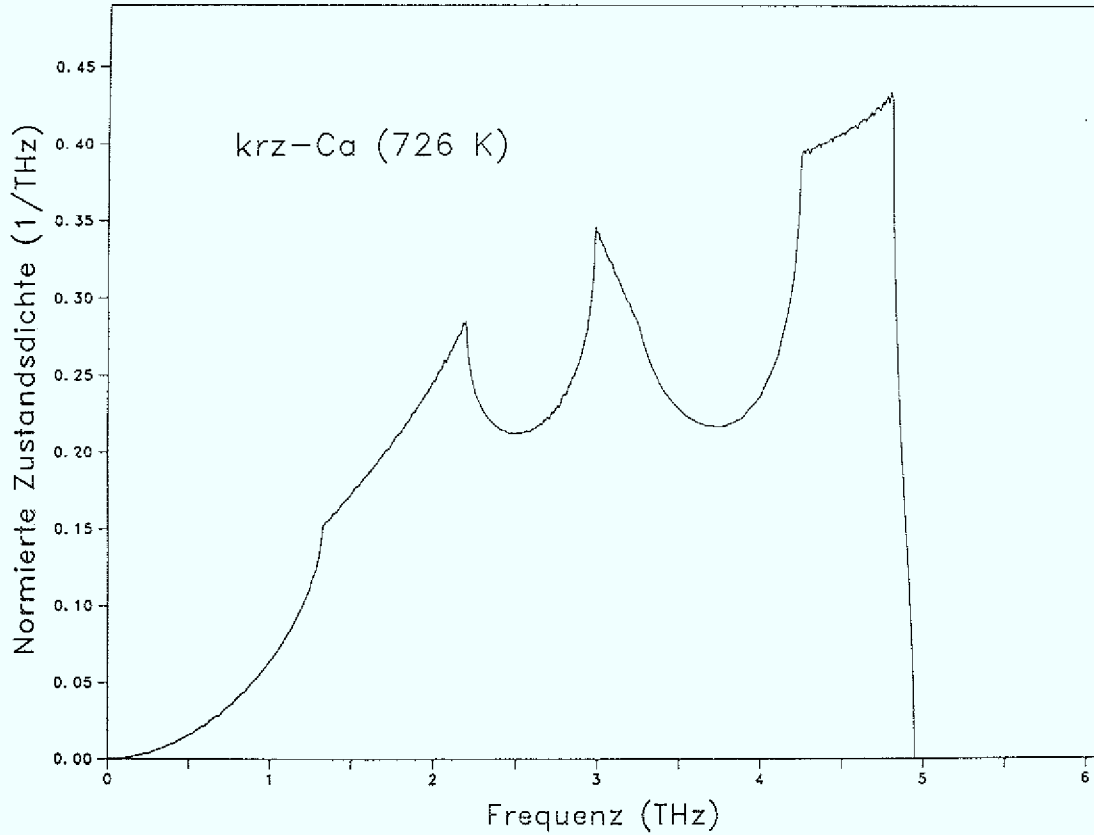


Abbildung 24. Normierte Phononenzustandsdichte von krz-Kalzium berechnet mit den BvK-Parametern aus Tabelle II bei  $T = 726 \text{ K}$

Aufgrund des sehr niedrig liegenden  $T_2$ -Zweiges in [110]-Richtung ist die krz-Zustandsdichte bei niedrigen Frequenzen höher als für kfz-Kalzium.

Wie Hui und Allen (1975) anhand einer Variationsrechnung zeigen konnten, ist der Beitrag der Phononen zur Entropie anharmonischer Kristalle näherungsweise durch die vom harmonischen Kristall her bekannte Beziehung

$$S_{\text{Phonon}}(T) = -k_B \sum_{jq} \left[ \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{h\nu_j(q,T)}{2k_B T} \right) \right) - \frac{h\nu_j(q,T)}{2k_B T} \coth \left( \frac{h\nu_j(q,T)}{2k_B T} \right) \right] \quad (5.4)$$

gegeben, in der  $\nu_j(q,T)$  die experimentell bei der Temperatur T beobachteten Frequenzen sind. Mit der normierten Zustandsdichte  $Z(\nu,T)$  (siehe Gleichung 2.34) läßt sich diese Summation in eine Integration umformen :

$$S_{\text{Phonon}}(T) = -3Nk_B \int_0^{\infty} d\nu Z(\nu,T) \left[ \ln \left( 2 \sinh \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right) \right) - \frac{h\nu}{2k_B T} \coth \left( \frac{h\nu}{2k_B T} \right) \right] \quad (5.5)$$

Die Ergebnisse dieser Faltung mit der Phononenzustandsdichte sind in Tabelle IV für verschiedene Meßtemperaturen zusammengestellt.

Tabelle IV : Berechneter Entropiebeitrag der Phononen in Kalzium

| Struktur | T     | S/3Nk <sub>B</sub> |
|----------|-------|--------------------|
| kfz      | 100 K | 2.523              |
|          | 293 K | 2.551              |
|          | 705 K | 2.595              |
| krz      | 726 K | 2.629              |

Für den martensitischen Phasenübergang ergibt sich damit eine von den Phononen herrührende Entropiedifferenz von  $\Delta S_{\text{Phonon}}^{\text{kfz} \rightarrow \text{krz}} = 0.85 \pm 0.2 \frac{J}{K \text{ mol}}$ . Bei der martensitischen Umwandlungstemperatur  $T_M = 721\text{K}$  ist damit eine latente Wärme  $\delta Q_{\text{kfz} \rightarrow \text{krz}} = 610 \pm 150 \frac{J}{\text{mol}}$  verbunden, die gleich der Enthalpiedifferenz  $\Delta H_{\text{kfz} \rightarrow \text{krz}}$  ist, da der Phasenübergang praktisch unter Volumenerhaltung abläuft (Bernstein und Smith, 1959). Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der experimentell bestimmten Enthalpiedifferenz  $\Delta H_{\text{kfz} \rightarrow \text{krz}}^{\text{exp}} = 920 \pm 200 \frac{J}{\text{mol}}$  (Hultgren et al., 1973) überein. Dies belegt, daß dieser martensitische Phasenübergang phononeninduziert ist. Die „treibende Kraft“ ist die von den Phononen herrührende Entropiedifferenz  $\Delta S_{\text{Phonon}}$ , die zu höheren Temperaturen hin die krz-Phase begünstigt.

Die Kenntnis der Phononenzustandsdichte gestattet die Berechnung einer weiteren experimentell zugänglichen Größe, nämlich der spezifischen Wärme  $c_p$ . Für sie gilt die thermodynamische Beziehung :

$$c_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.6)$$

Durch Differentiation von  $S_{\text{phonon}}(T)$  erhält man (Hui und Allen, 1975) :

$$c_p(T) = 3Nk_B \int_0^{\infty} dv Z(v(T)) \frac{hv}{2k_B T} \frac{1}{\sinh^2(\frac{hv}{2k_B T})} \left[ 1 - \left( \frac{\partial \ln v(T)}{\partial \ln T} \right)_p \right] \quad (5.7)$$

Der Term  $\left( \frac{\partial \ln v(T)}{\partial \ln T} \right)_p$  erfaßt die anharmonischen Beiträge, die sich in einer Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz ausdrücken. Dabei wird nicht unterschieden zwischen einer direkten Temperaturabhängigkeit und einer indirekten, die durch die temperaturbedingte Volumenänderung des Festkörpers zustande kommt. Der anharmonische Term führt zu einer spezifischen Wärme  $c_p$ , die bei hohen Temperaturen über den Dulong-Petit-Wert  $3Nk_B$  hinausgeht, der sich für einen harmonischen Kristall als oberer Grenzwert ergibt. Für eine Abschätzung des anharmonischen Beitrags zu  $c_p$  geht man dabei von folgender Näherung aus (Hui und Allen, 1975) :

$$\left( \frac{\partial \ln v(T)}{\partial \ln T} \right)_p \bigg|_{\frac{T_1 + T_2}{2}} \simeq \frac{\langle \ln v(T_2) \rangle - \langle \ln v(T_1) \rangle}{\ln T_2 - \ln T_1} \quad (5.8)$$

mit

$$\langle \ln v(T) \rangle = \int_0^{\infty} dv Z(v(T)) \ln v(T)$$

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V : Abschätzung des anharmonischen Terms

| Struktur | T     | $\langle \ln v \rangle$ | $\frac{T_1 + T_2}{2}$ | $\left( \frac{\partial \ln v(T)}{\partial \ln T} \right)_p \bigg _{\frac{T_1 + T_2}{2}}$ |
|----------|-------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| kfz      | 100 K | 1.1876                  | 200 K                 | -0.0026                                                                                  |
|          | 293 K | 1.1593                  |                       |                                                                                          |
|          | 705 K | 1.1149                  | 500 K                 | -0.051                                                                                   |
| krz      | 726 K | 1.0812                  | -                     | -                                                                                        |

Eine Berechnung des anharmonischen Terms in der krz-Phase war aufgrund der nahe zusammenliegenden Meßtemperaturen nicht möglich. In der kfz-Phase scheint es nach den Ergebnissen in

Tabelle V sinnvoll, von einer linearen Temperaturabhängigkeit des anharmonischen Terms auszugehen :

$$\left( \frac{\partial \ln \nu(T)}{\partial \ln T} \right)_p \simeq 10^{-4} \cdot T \quad (5.9)$$

Der elektronische Beitrag zur spezifischen Wärme wird in folgender Form berücksichtigt (Hultgren et al., 1973) :

$$c_p^{\text{Elektronisch}} = 0.003 \frac{J}{K \cdot mol} \cdot T \quad (5.10)$$

Die für die kfz-Phase berechnete spezifische Wärme  $c_p(\text{---})$  ist in Abbildung 25 dargestellt. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte (  $\bullet$  ) nach Hultgren et al. (1973) und die in quasi-harmonischer Näherung bestimmten Ergebnisse eingetragen. Bei der Rechnung wurde für die kfz-Phase die Phononenzustandsdichte bei 705K, für die krz-Phase die bei 726K zugrunde gelegt.

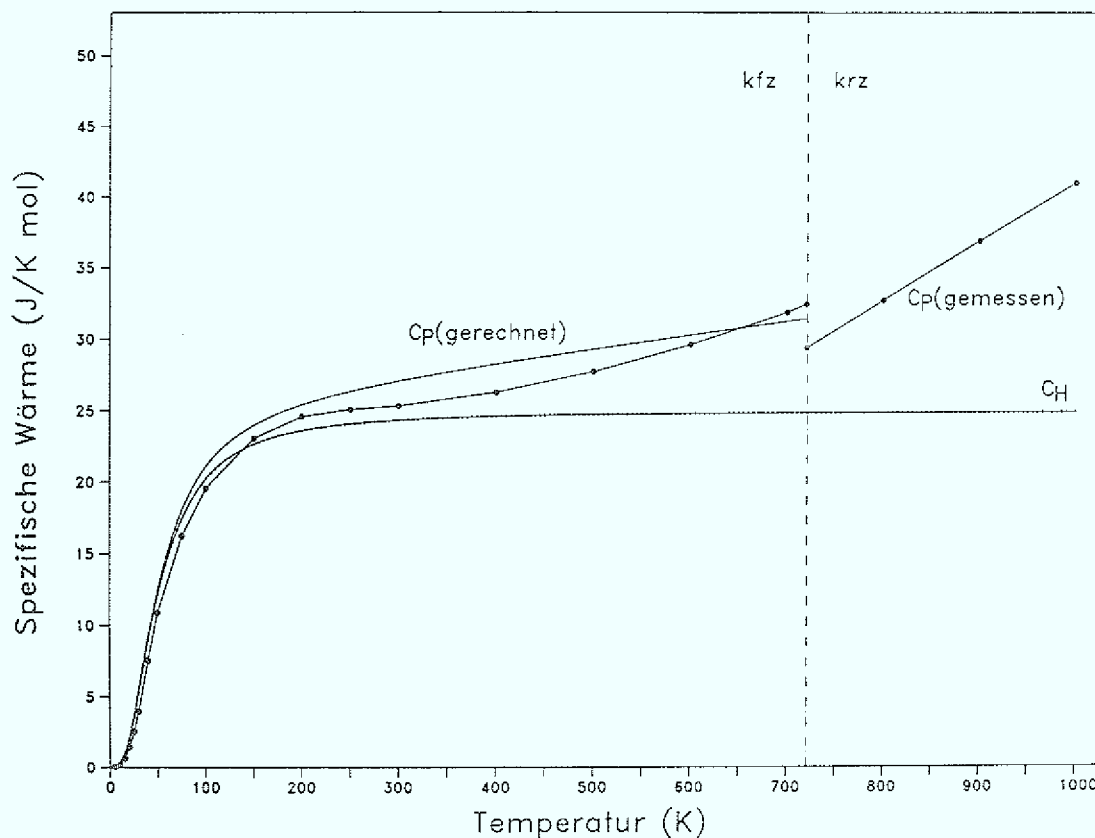


Abbildung 25. Gemessene (  $\bullet$  ) und berechnete (  $\text{---}$  ) spezifische Wärme  $c_p$  von Kalzium. Zusätzlich ist das Ergebnis der quasi-harmonischen Rechnung  $c_H$  eingetragen.

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist befriedigend. Größere Abweichungen vom linearen Verlauf des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme, wie man sie bei

Palladium zu höheren Temperaturen hin beobachtet hat (Müller und Brockhouse, 1971), kann man damit ausschließen.

### 5.3 Ergebnisse der Pseudopotential-Fits

Der martensitische Phasenübergang des Kalziums eröffnet die Möglichkeit, Modellvorstellungen zur Gitterdynamik auf Konsistenz in beiden Phasen zu überprüfen. Dazu sind allerdings Born- von Karman-Modelle, wie sie zur Parametrisierung der Gitterdynamik im vorangegangenen Abschnitt verwendet wurden, nicht geeignet. Die gefundenen Parametersätze sind nur für die jeweilige Meßtemperatur und die damit verknüpften Gleichgewichtslagen der Atome gültig. Die BvK-Modelle können damit keine Einsicht in die physikalischen Ursachen der Wechselwirkungen zwischen den Atomen geben, allenfalls können sie eine Abschätzung der Reichweite dieser Wechselwirkungen liefern. Ein weiterführendes Gitterdynamik-Modell muß daher die weitgehend für die metallische Bindung verantwortlichen delokalisierten Elektronen explizit berücksichtigen. Für Metalle mit weitgehend „freiem Elektron“-Verhalten, die sogenannten einfachen Metalle, geschieht dies häufig störungstheoretisch mittels Modell-Pseudopotentialen. Diese Beschreibung des Elektronensystems wurde in der Literatur häufig auch auf Kalzium und die schwereren Erdalkalimetalle angewandt (Animalu, 1967; Taut und Eschrig, 1976; Sharma, 1981; Sharma und Kachhava, 1981; Prasad, 1984; Gupta et al., 1986). Bei diesen Metallen kann es jedoch aufgrund der leeren d-Bänder nahe der Fermienergie durch Hybridisierung zu Abweichungen vom „freien Elektron“-Verhalten kommen, so daß eine störungstheoretische Behandlung des Elektronensystems mit einfachen Modell-Pseudopotentialen fraglich werden kann. Es wurde versucht, diese d-Band-Hybridisierung durch die Einführung eines resonanten Modell-Pseudopotentials zu berücksichtigen (Dagens, 1976 und 1977). Die für Kalzium aus solchen Störungsrechnungen vorausgesagten Phononendispersionskurven unterscheiden sich signifikant voneinander und weichen deutlich von den experimentell bestimmten ab. Im folgenden wurde daher versucht, analog zu den BvK-Fits durch Anpassung theoretisch berechneter Neutronenstreudaten an die experimentellen Daten ein optimales Pseudopotential zu bestimmen. Da der martensitische Phasenübergang praktisch unter Volumenerhaltung abläuft (Bernstein und Smith, 1959), sollte dieses Pseudopotential in der Umgebung der Umwandlungstemperatur in beiden Phasen des Kalziums gültig sein. Damit ist die eingangs erwähnte Konsistenzüberprüfung des Gitterdynamik-Modells möglich.

Zur Bestimmung dieses optimalen Pseudopotentials wurde statt der BvK-Modelle das in Abschnitt 3.2 beschriebene Pseudopotential-Modell zur Beschreibung der Gitterdynamik verwendet. Das hier überwiegend verwendete Modell-Pseudopotential (MPS) von Krasko und Gurskii (1969) hat zwei freie Parameter :

$$w_0^{KG}(r) = Z e_0^2 \left( \frac{e^{-r/r_c} - 1}{r} + \frac{a}{r_c} e^{-r/r_c} \right) \quad (5.11)$$

$a, r_c$  : freie Parameter

Im reziproken Raum hat es die Form :

$$w_0^{KG}(q) = \frac{4\pi Z e_0^2 (2a - 1)(qr_c)^2 - 1}{\Omega_0 q^2((qr_c)^2 + 1)^2} \quad (5.12)$$

Die dielektrische Abschirmung des MPS wurde mit einem analytischen Ausdruck für  $\epsilon(q)$  nach Ichimaru und Utsumi (1981) vorgenommen (siehe Abschnitt 3.2). Die Anpassung der Parameter erfolgte völlig analog zu den BvK-Parametern per least square fit der berechneten an die experimentellen Neutronenstreudaten. Die Ergebnisse (ohne Nebenbedingung) sind in Tabelle VI zusammengefaßt

Tabelle VI : Pseudopotentialparameter von Kalzium

| Temperatur<br>(K) |     | a         |        | Mit Nebenbedingung |           |
|-------------------|-----|-----------|--------|--------------------|-----------|
|                   |     | $r_c$ (Å) |        | a                  | $r_c$ (Å) |
| kfz               | 100 |           |        | 1.21               | 0.394     |
|                   | 293 |           |        | 1.25               | 0.395     |
|                   | 680 | 2.197     | 0.3102 | 1.22               | 0.434     |
|                   | 705 | 2.149     | 0.3133 | 1.22               | 0.434     |
| krz               | 726 | 2.133     | 0.3129 | 1.50               | 0.396     |
|                   | 750 | 2.283     | 0.3007 | 1.50               | 0.396     |

In den Abbildungen 26 und 27 sind die mit dem Pseudopotential-Modell (ohne Nebenbedingung) ermittelten Phononendispersionskurven den BvK-Kurven des vorangegangenen Abschnitts bei 705K bzw 726K gegenübergestellt.



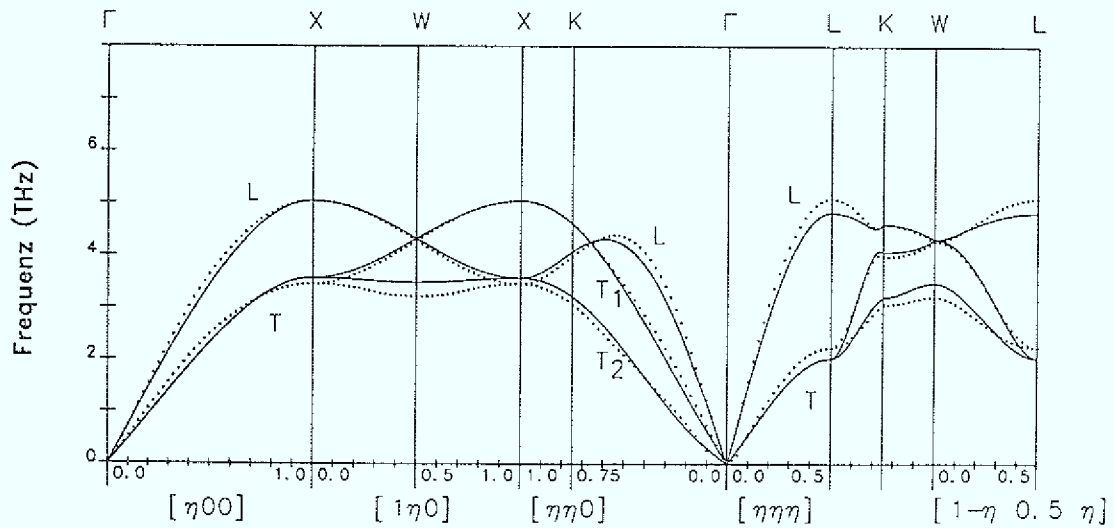


Abbildung 26. Aus BvK-Fits ermittelte Phononendispersionskurven von kfcz-Kalzium bei  $T = 705\text{K}$  (—) im Vergleich mit denen der Pseudopotential-Fits (...).

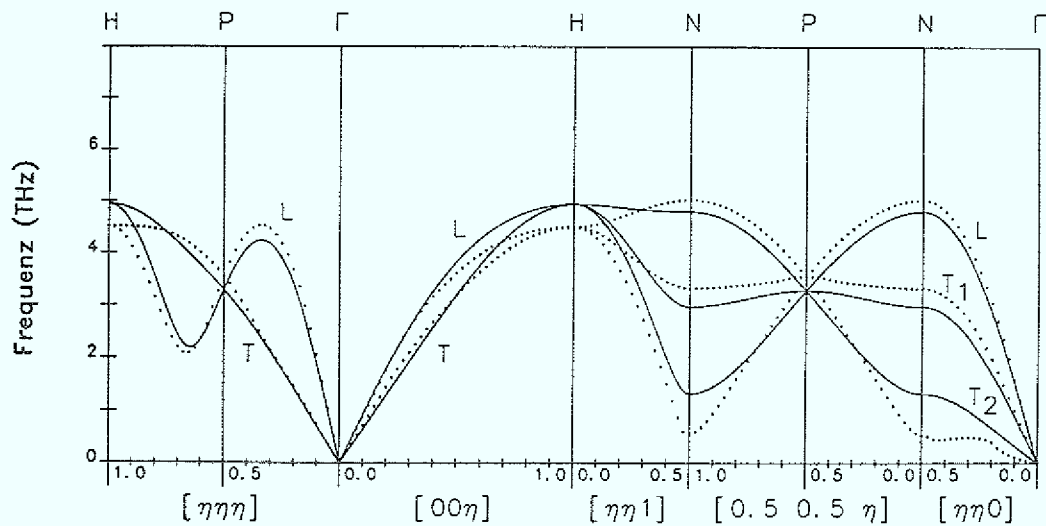


Abbildung 27. Aus BvK-Fits ermittelte Phononendispersionskurven von krz-Kalzium bei  $T = 726\text{K}$  (—) im Vergleich mit denen der Pseudopotential-Fits (...).

Die Übereinstimmung bei den kfcz-Kurven ist außerordentlich gut, die Summe der Fehlerquadrate dementsprechend vergleichbar mit der der BvK-Fits. Bei den krz-Kurven hingegen beobachtet man deutliche Abweichungen, die fast mit einer Verdoppelung der Fehlersumme einhergehen. Dennoch könnte man auf den ersten Blick in Anbetracht von nur zwei freien Modellparametern

von einer befriedigenden Übereinstimmung sprechen, zumal die Parameter in beiden Phasen innerhalb der Fehlergrenzen konsistent sind. Bei genauerer Betrachtung stellt man jedoch fest, daß die kfz-Gitter mit den „optimierten“ Pseudopotentialen instabil sind, da im  $T_2$ -Zweig nahe dem  $\Gamma$ -Punkt die Phononenfrequenzen imaginär werden (siehe auch Abbildung 31a). Numerische Probleme können für das Auftreten dieser imaginären Frequenzen nicht verantwortlich gemacht werden. Die Summationsgrenzen im reziproken bzw im direkten Raum zur Berechnung der dynamischen Matrix sind so gewählt, daß sich anhand der Abschätzung in Abschnitt 3.2 bei den zu erwartenden Phononenfrequenzen für alle  $\mathbf{q} \in 1.BZ$  ein maximaler Fehler von 0.02 THz ergibt. Die elektrostatischen Beiträge konnten zudem anhand von tabellierten Literaturwerten (Vosko et al., 1965) kontrolliert werden. Ein Heraufsetzen der Summationsgrenzen reproduzierte dementsprechend die alten Ergebnisse.

Um Aufschluß über die Ursache der berechneten Gitterinstabilität des kfz-Gitters zu bekommen, wurde der elektrostatische Teil der dynamischen Matrix vollständig berechnet, während der Bandstrukturbeitrag Schale für Schale aufsummiert und jeweils die sich ergebende Eigenwertgleichung gelöst wurde. Unter Schale sind dabei die zusammengefaßten symmetrisch äquivalenten Brillouinzonen zu verstehen. Für den Vektor  $\mathbf{q} = \frac{1}{25}(1\ 1\ 0)$ , bei dem  $v_{T_2}^2$  ein Minimum hatte, ergab sich dabei bereits nach Berücksichtigung der ersten 15 Brillouinzonen, also bis einschließlich zur  $\{2\ 0\ 0\}$ -Schale, ein negativer Wert für  $v_{T_2}^2$ . Dieser lag bei  $v_{T_2}^2 = -0.035(\text{THz})^2$  und sank bei Berücksichtigung aller 1411 erfaßten Brillouinzonen auf  $v_{T_2}^2 = -0.040(\text{THz})^2$ . Bei vollständiger Vernachlässigung des Bandstrukturbeitrags lieferte die Rechnung  $v_{T_2}^2 = +0.015(\text{THz})^2$  als Wert. Verantwortlich für die imaginären Frequenzen sind demnach die Beiträge aus den ersten drei nicht äquivalenten Brillouinzonen. Daß die Größe insbesondere dieser Beiträge hier empfindlich von der Wahl der Modellparameter abhängt, sei hier kurz anhand der Form des Bandstrukturbeitrags  $D_{ij}^{BS}$  (Cochran, 1966; Cohen und Heine, 1970) erläutert

$$D_{ij}^{BS}(\mathbf{q}) = \frac{\Omega_0}{4\pi e^2 M} \sum_{\mathbf{G}} (\mathbf{G} + \mathbf{q})^2 |w_0(\mathbf{G} + \mathbf{q})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{G} + \mathbf{q})}{\varepsilon(\mathbf{G} + \mathbf{q})} (\mathbf{G} + \mathbf{q})_i (\mathbf{G} + \mathbf{q})_j$$

$$- \delta_{ij} \frac{\Omega_0}{4\pi e^2 M} \sum_{\mathbf{G}}' G^2 |w_0(\mathbf{G})|^2 \frac{1 - \varepsilon(\mathbf{G})}{\varepsilon(\mathbf{G})} G_i^2$$
(5.13)

Setzt man in Beziehung (5.13) das Modellpseudopotential von Krasko und Gurskii (1969) ein, sieht man, daß der Beitrag einer Schale im wesentlichen von der Form folgender Funktion abhängt :

$$f(\kappa) = \left| \frac{(2a - 1)(\kappa r_c)^2 - 1}{((\kappa r_c)^2 + 1)^2} \right|^2 \frac{1 - \varepsilon(\kappa)}{\varepsilon(\kappa)} \quad (5.14)$$

Damit die betrachtete Schale einen großen Beitrag zu  $D_y^{BS}$  liefern kann, muß  $f(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)$  stark verschieden sein von  $f(|\mathbf{G} - \mathbf{q}|)$  bzw.  $f(\mathbf{G})$ , so daß sich die Beiträge der einzelnen Brillouinzonen nicht weitgehend aufheben können. Der Verlauf dieser Funktion mit den bei  $T = 705\text{K}$  für kfz-Kalzium ohne Nebenbedingung gefundenen Parametern und die Lage der ersten reziproken Gittervektoren sind in Abbildung 28 wiedergegeben.

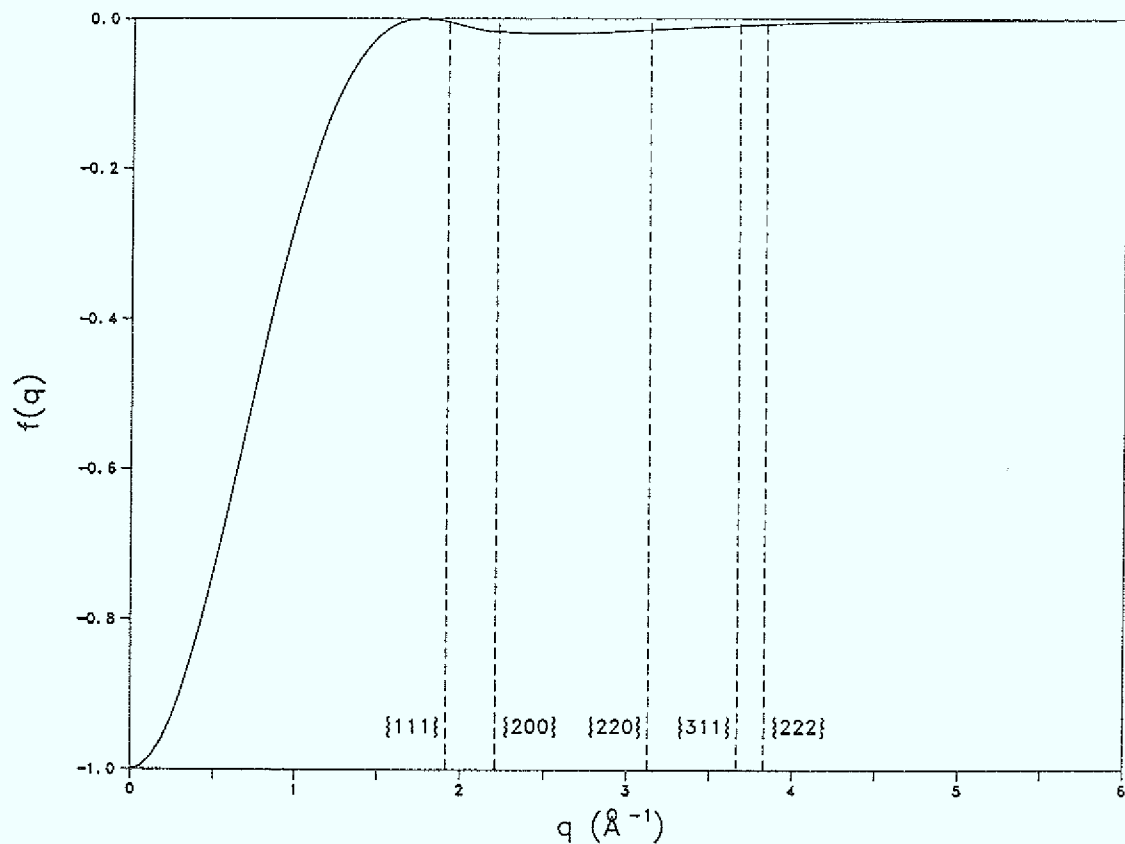


Abbildung 28. Verlauf der Funktion  $f(q)$  mit den Parametern  $a = 2.149$  und  $r_c = 0.3133 \text{ \AA}$  (kfz-Kalzium bei  $T = 705\text{K}$  ohne Nebenbedingung) und die Lage der ersten reziproken Gittervektoren.

Man sieht, daß für die reziproken Gittervektoren  $\{111\}$  und  $\{200\}$  für kleine  $q$  der Wert von  $f(|\mathbf{G} + \mathbf{q}|)$  stark von dem von  $f(|\mathbf{G} - \mathbf{q}|)$  bzw.  $f(\mathbf{G})$  abweichen kann, während dies für die  $\{220\}$  und die folgenden reziproken Gittervektoren nicht mehr gilt. Es ist hier interessant, den gezeigten Verlauf von  $f(\kappa)$  mit dem zu vergleichen, der sich bei Verwendung der Parameter  $a = 1.22$  und  $r_c = 0.434 \text{ \AA}$  ergibt. Diese Parameter erhält man, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen die

Gitterinstabilität durch Vorschreiben der elastischen Konstante  $c'$  sicherstellt. Der Verlauf von  $f(\kappa)$  mit den neuen Parametern in Abbildung 29 erlaubt für kleine Werte von  $q$  keine großen Beiträge mehr aus den  $\{111\}$  und  $\{200\}$  oder folgenden Brillouinzonen.

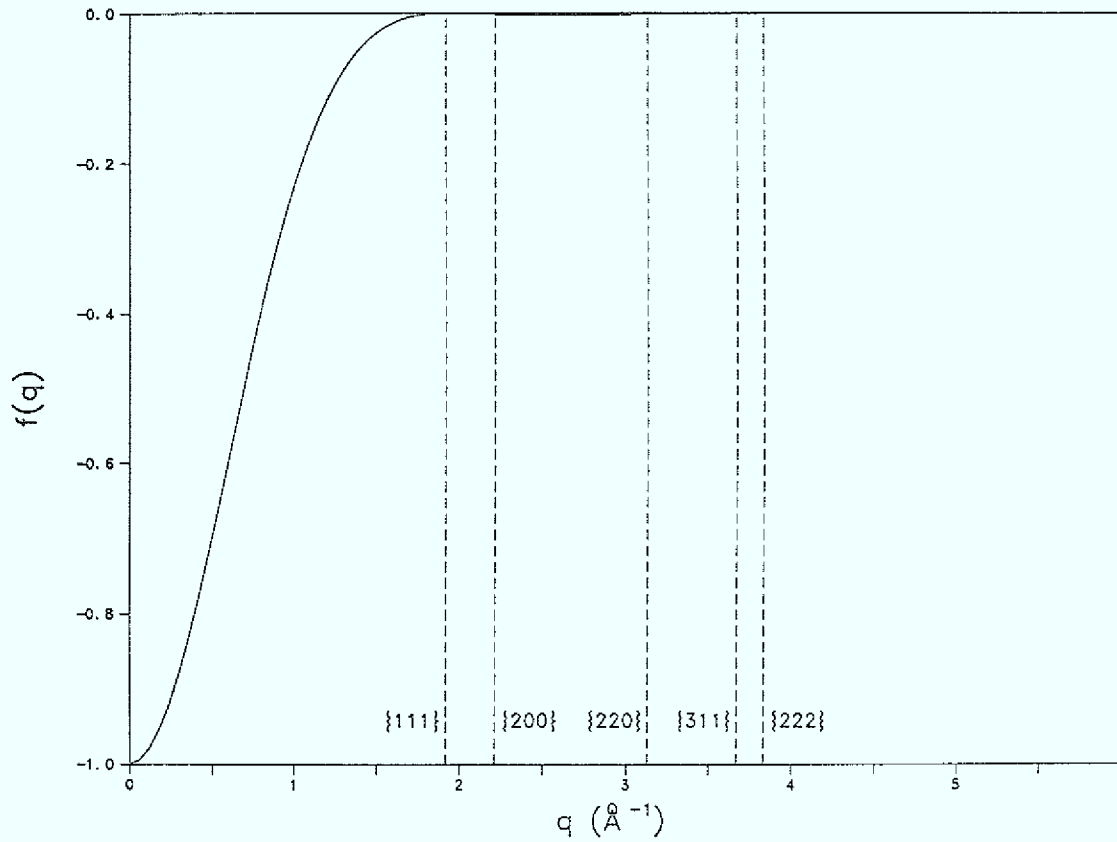


Abbildung 29. Verlauf der Funktion  $f(q)$  mit den Parametern  $a = 1.22$  und  $r_c = 0.434 \text{ \AA}$  (kfz-Kalzium bei  $T = 705 \text{ K}$  mit Nebenbedingung) und die Lage der ersten reziproken Gittervektoren.

Für krz-Kalzium tritt die Diskrepanz zwischen den BvK- und den Pseudopotential-Dispersionskurven besonders im  $T_2$ -Zweig zutage, wo sich am Zonenrand, dem N-Punkt, die Phononenfrequenzen etwa um einen Faktor 2 unterscheiden. Hier kann die Richtigkeit der beiden Gitterdynamik-Modelle direkt anhand der Meßdaten überprüft werden, da an diesem Punkt die erste van Hove-Singularität in der Phononenzustandsdichte auftritt. Dazu wurden in den experimentellen Neutronenstreudaten von krz-Kalzium ( $T = 726 \text{ K}$ ) die Detektoren 30 bis 40 ( $85^\circ \leq 2\Theta \leq 106.5^\circ$ ) zusammengefaßt. Damit wurde die  $\kappa$ -Auflösung künstlich verschlechtert, so daß entsprechend Abschnitt 2.12 das gemessene Neutronenspektrum näherungsweise die Phononenzustandsdichte wiedergibt. Zusätzlich wurden jeweils 5 Zeitkanäle zusammengefaßt.

Abbildung 30 zeigt die so vorbereiteten Daten, wobei die Zeitkanäle gleich auf Energieeinheiten umgerechnet wurden.

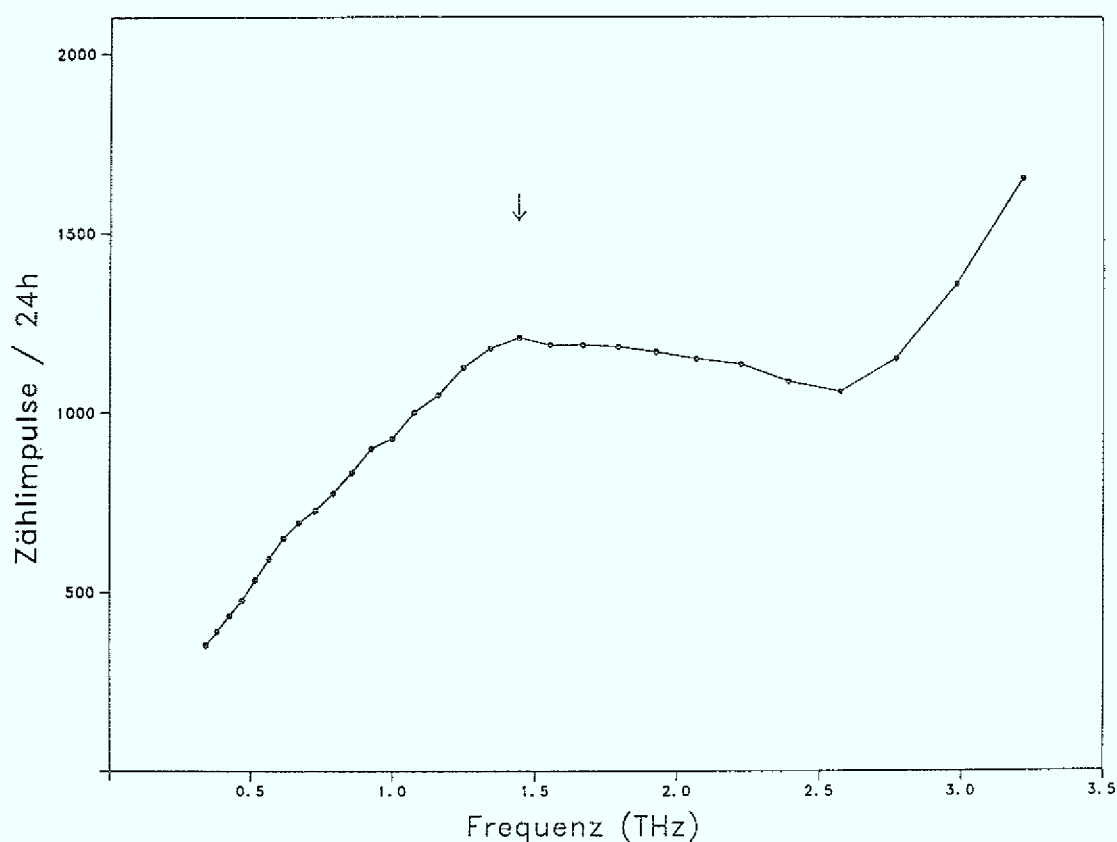


Abbildung 30. Inelastische Neutronenstreudaten von krx-Kalzium bei 726K (siehe Text)

Die erste van Hove-Singularität beobachtet man bei  $\nu = 1.34 \pm 0.1 \text{ THz}$ , womit die Richtigkeit und Zuverlässigkeit des Bvk-Modells bestätigt wird.

Die Abweichungen in den Phononendispersionskurven und die Gitterinstabilität wurden bisher immer im Hinblick auf das Modellpseudopotential von Krasko und Gurskii betrachtet. Um eine mögliche Rolle der Dielektrizitätsfunktion  $\epsilon(q)$  in diesem Zusammenhang ausschließen zu können, wurden Computerfits mit den Dielektrizitätsfunktionen nach Geldart und Vosko (Price et al., 1970) und nach Lindhard (1954) durchgeführt (siehe Abschnitt 3.2). Dabei wurden praktisch die alten Pseudopotential-Phononendispersionskurven reproduziert und zwar sowohl in der kfx- als auch in der krx-Phase.

Um zu zeigen, daß die obengenannten Diskrepanzen auch nicht auf speziellen Eigenschaften des bisher ausschließlich verwendeten Modellpseudopotentials nach Krasko und Gurskii beruhen, wurden weitere Computerfits mit den in Abschnitt 3.2 angegebenen Modellpseudopotentialen nach Ashcroft (1966), Harrison (1966) und Nand et al. (1975 und 1976) durchgeführt. Hier ergaben sich

geringfügige Abweichungen gegenüber den mit dem Modellpseudopotential nach Krasko und Gurskii erzielten Phononendispersionskurven. Übereinstimmend ergab sich für alle verwendeten Modellpseudopotentiale ein instabiles kfz-Gitter und ein deutlich zu tief verlaufender  $T_2$ -Zweig in der krz-Phase.

Durch Vorschreiben der in Abschnitt 5.1 gefundenen elastischen Konstanten  $c'$  und  $c_{44}$  ließe sich die für kfz-Kalzium innerhalb des hier verwendeten Pseudopotentialmodells auftretende Gitterinstabilität unterdrücken. Damit wären die freien Parameter  $a$  und  $r_c$  des Modellpseudopotentials nach Krasko und Gurskii bereits eindeutig bestimmt. Es gelang jedoch nicht, einen geschlossenen analytischen Ausdruck für die elastischen Konstanten  $c'$  und  $c_{44}$  aus der verwendeten Pseudopotential-Theorie abzuleiten. Um dennoch die Gitterinstabilität des kfz-Gitters unterdrücken zu können, wurde die elastische Konstante  $c'$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  über die Steigung des  $T_2$ -Zweiges vorgegeben. Die Integration dieser Nebenbedingung in das bestehende Fitprogramm verursachte jedoch eine drastische Verlängerung der notwendigen Rechenzeit. Zur Optimierung des Modellpseudopotentials wurde daher ein anderer Weg beschritten. Durch Aufspannen eines Netzes und der Überprüfung der Nebenbedingung für jeden Netzknoten im zweidimensionalen Parameterraum konnte dieser auf einen kleinen zusammenhängenden Bereich eingengt werden. Für jeden Netzknoten dieses eingegengten Bereichs wurde anschließend die Fehlersumme berechnet. Dabei zeigte sich, daß die Fehlersumme eine glatte Funktion der Modellparameter ist. Dadurch war es möglich, durch Verfeinerung des Netzes in der Umgebung der maximal zwei auftretenden Minima und die erneute Berechnung der Fehlersummen das Modellpseudopotential unter Berücksichtigung der Nebenbedingung zu optimieren. In Tabelle VI sind die so erzielten Modellparameter für kfz- und auch für krz-Kalzium aufgeführt, für das dergleiche Optimierungsprozeß durchgeführt wurde. Entgegen den früheren Fits ohne Nebenbedingung weichen die Parameter der kfz- und der krz-Phase deutlich voneinander ab. Zum Vergleich sind die Phononendispersionskurven der Pseudopotential-Parametersätze mit und ohne Nebenbedingung in  $[110]$ -Richtung für kfz-Kalzium ( $T = 705\text{ K}$ ) und krz-Kalzium ( $T = 726\text{ K}$ ) in den Abbildungen 31 und 32 gegen die BvK-Kurven aufgetragen.

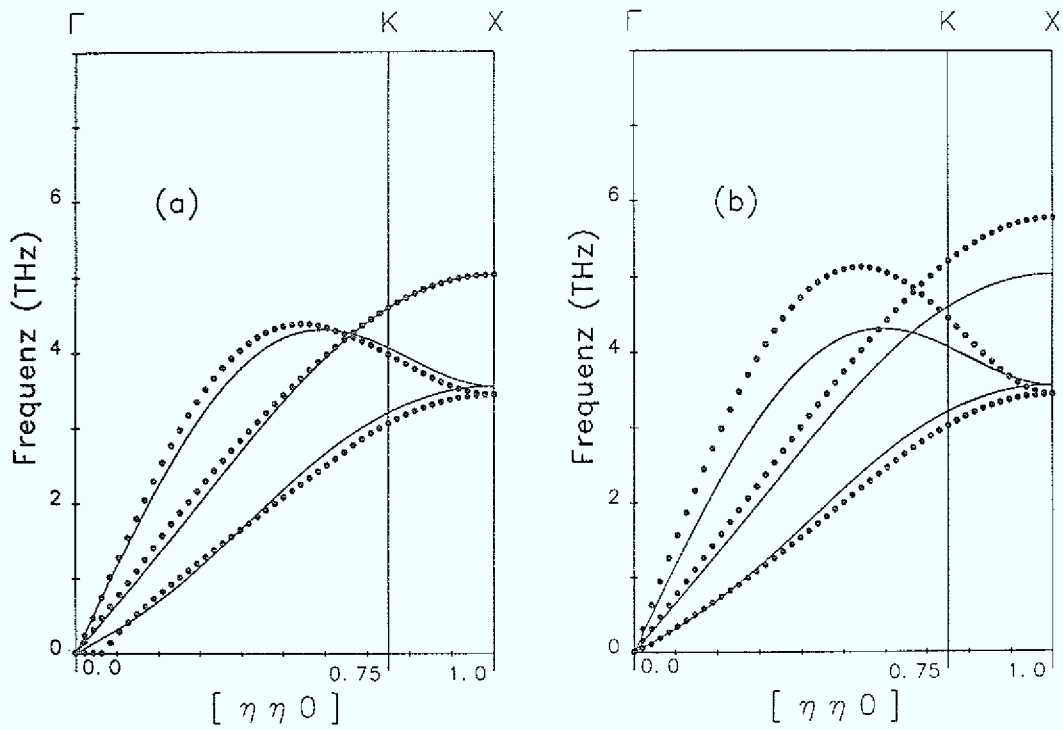


Abbildung 31. Die aus BvK-Fits bestimmten Phononendispersionskurven von kfz-Kalzium (705K:—) in  $[110]$ -Richtung im Vergleich mit den aus Pseudopotentialfits ermittelten Kurven (a) ohne (b) mit Berücksichtigung der Nebenbedingung

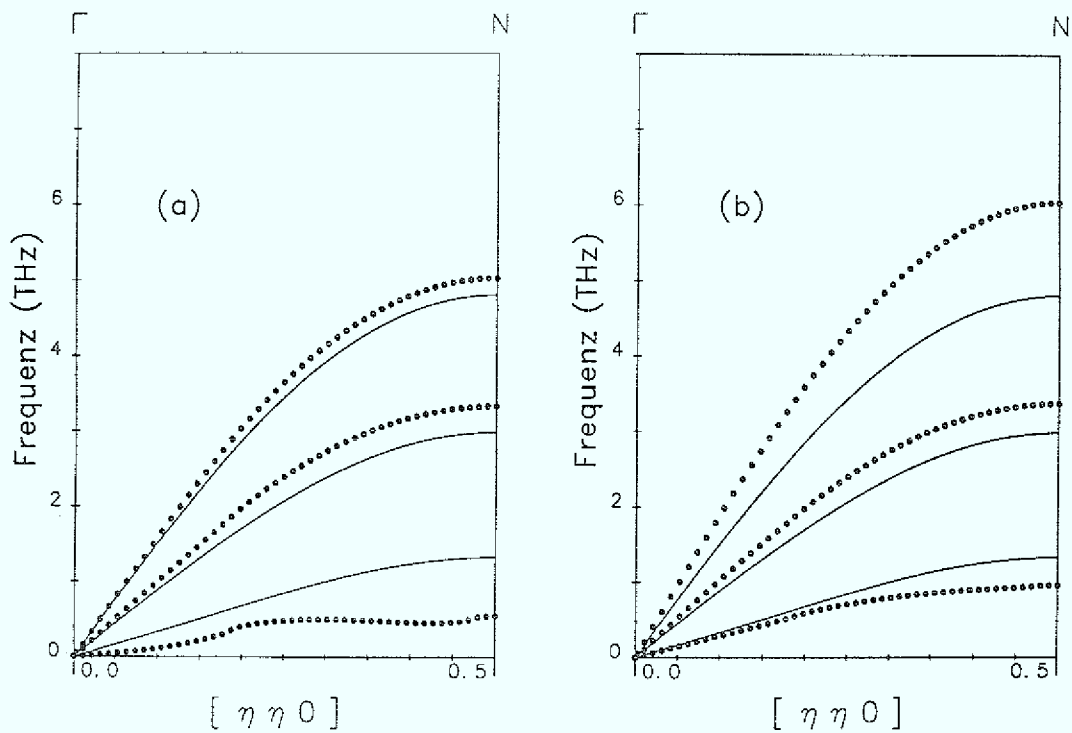


Abbildung 32. Die aus BvK-Fits bestimmten Phononendispersionskurven von krz-Kalzium (726K:—) in  $[110]$ -Richtung im Vergleich mit den aus Pseudopotentialfits ermittelten Kurven (a) ohne (b) mit Berücksichtigung der Nebenbedingung

Man beobachtet in beiden Phasen aufgrund der Nebenbedingung eine gute Übereinstimmung für den  $T_2$ -Zweig, insbesondere die Unterdrückung der Gitterinstabilität und die anomale Dispersion in der kfz-Phase. Die anderen Zweige hingegen weisen mehr oder weniger große Abweichungen zu höheren Frequenzen hin auf. Insgesamt nimmt aufgrund der Nebenbedingung die Übereinstimmung mit den BvK-Kurven ab und die Summe der Fehlerquadrate zu.

Anschaulich und interessant ist es, auch im Rahmen des verwendeten Pseudopotential-Modells die „Wechselwirkung“ der Ionen im Ortsraum zu betrachten. Die Gesamtenergie in diesem Modell setzt sich im Ortsraum aus mehreren nur vom Volumen/Ion  $\Omega_0$  abhängigen Termen und der Summe über die effektiven Paarpotentiale  $V_{eff}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$  zwischen den Ionen zusammen (Finnis, 1974). Über diese Summe hängt die Gesamtenergie von der Lage der einzelnen Ionen im Kristallvolumen ab. Bei fest vorgegebenem  $\Omega_0$  beschreibt das effektive Paarpotential die Wechselwirkung der Ionen untereinander. Es setzt sich aus dem Coulomb-Potential der Ionen und dem indirekten Wechselwirkungspotential über das Elektronengas zusammen (Harrison, 1966 und 1970; Hartmann und Milbrodt, 1971; Finnis, 1974). Aus einem lokalen MPS erhält man  $V_{eff}$  gemäß Abschnitt 3.2 aus

$$V_{eff}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) = \frac{Z^2 e_0^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{\Omega_0^2}{8\pi^3 e_0^2} \int_0^\infty dq q^4 |w_0(q)|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)} \frac{\sin(q|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}{q|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (5.15)$$

Für große Abstände der Ionen ergibt sich ein oszillierender Verlauf des Potentials (Harrison, 1966 und 1970)

$$V_{eff} \simeq \frac{9\pi Z^2 |w(2k_F)|^2}{E_F} \frac{\varepsilon(2k_F) - 1}{\varepsilon(2k_F)} \frac{\cos(2k_F|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}{(2k_F|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)^3} \quad (5.16)$$

Diese „Friedel-Oszillationen“ beruhen auf der logarithmischen Singularität der Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(q)$  bei  $q = 2k_F$ .

Die effektiven Paarpotentiale, die sich ohne und mit Berücksichtigung der Nebenbedingung bei Verwendung des MPS nach Krasko und Gurskii (1969) für kfz- und krz-Kalzium ergeben, sind in Abbildung 33 (kfz-Ca:705K) und Abbildung 34 (krz-Ca:726K) einander gegenübergestellt. Zusätzlich ist die Lage der ersten fünf Nachbarn in diese Abbildungen eingetragen.



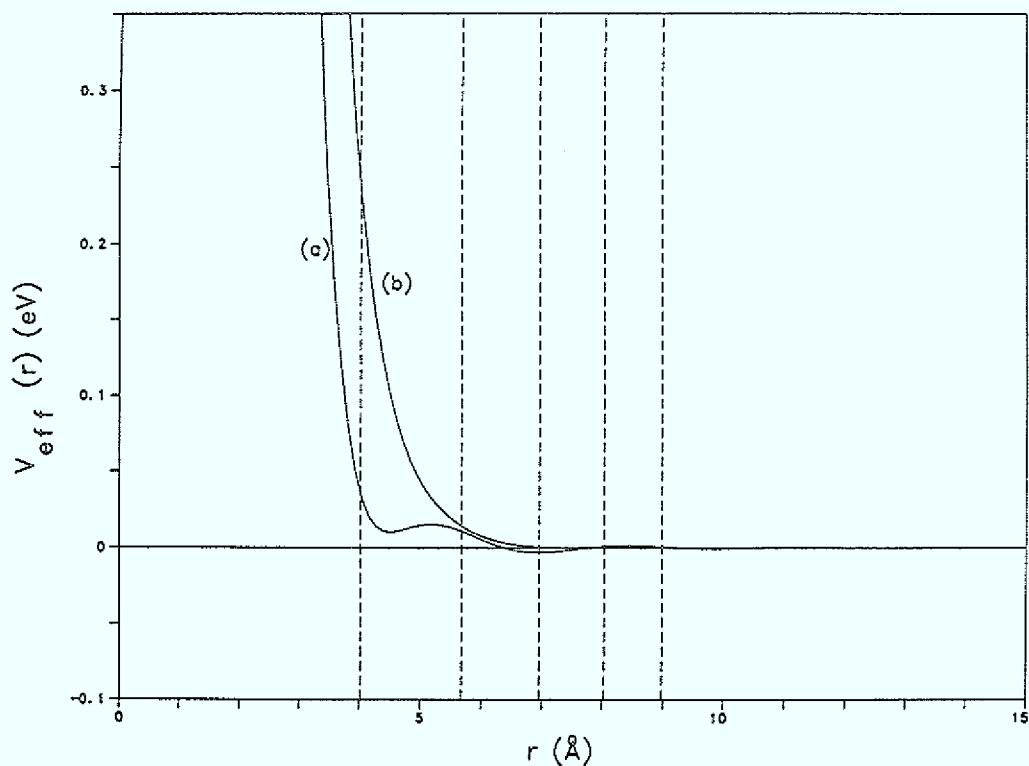


Abbildung 33. Effektives Paarpotential  $V_{eff}$  von kfc-Kalzium bei  $T = 705\text{K}$  unter Verwendung des MPS nach Krasko und Gurskii (1969) mit den Parametern aus Tabelle VI (a) ohne (b) mit Berücksichtigung der Nebenbedingung.

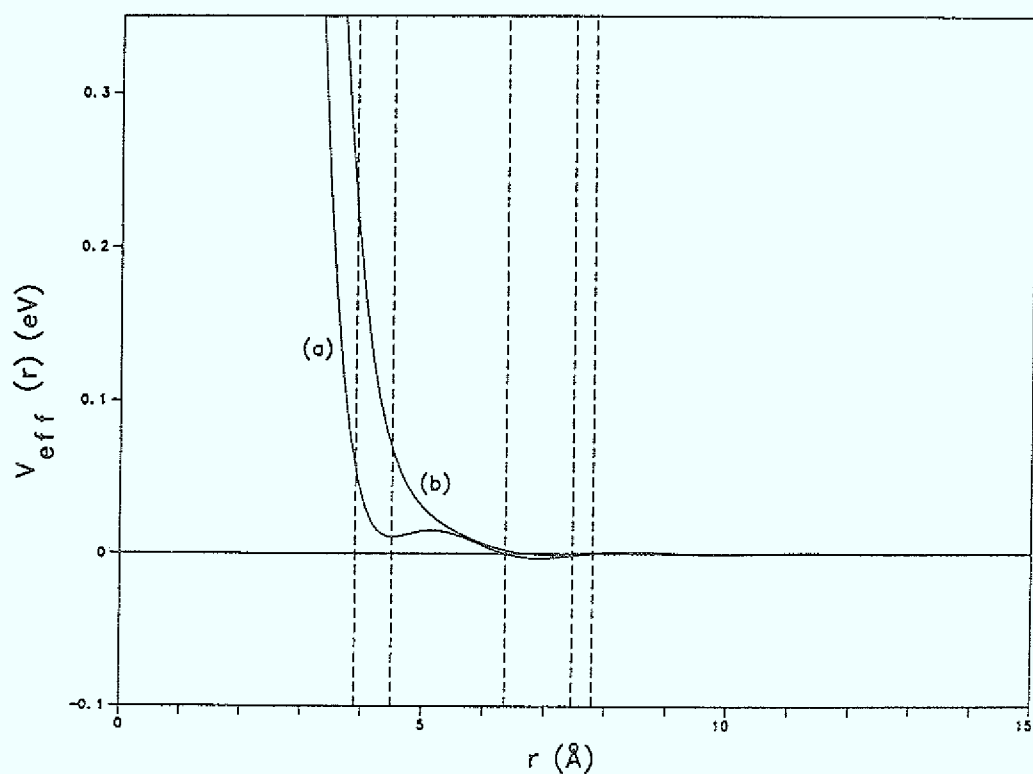


Abbildung 34. Effektives Paarpotential  $V_{eff}$  von krc-Kalzium bei  $T = 726\text{K}$  unter Verwendung des MPS nach Krasko und Gurskii (1969) mit den Parametern aus Tabelle VI (a) ohne (b) mit Berücksichtigung der Nebenbedingung.

Sowohl für kfz- als auch für krz-Kalzium ergibt sich das erwartete oszillierende Verhalten. Die Oszillationen werden bei Berücksichtigung der Nebenbedingung praktisch vollständig unterdrückt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß  $w(2k_F)$  in Beziehung (5.16) sehr klein wird.

In den Abbildungen 33 und 34 fällt auf, daß  $V_{eff}(r)$  am Ort der ersten beiden Nachbarn in jedem Fall positiv ist. Dies bedeutet nicht, daß durch Verschiebung der nächsten Nachbarabstände die Gesamtenergie erniedrigt werden kann, da das berechnete effektive Paarpotential nur für das jeweilige Volumen/Ion  $\Omega_0$  gültig ist. Man kann jedoch aus  $V_{eff}$  durch Summation im Ortsraum die energetisch günstigste Kristallstruktur bei vorgegebenem  $\Omega_0$  ermitteln.

Die Gitterdynamik bestimmt man aus dem effektiven Paarpotential, indem man aus ihm entsprechend Abschnitt 3.1 Born-von Karman-Parameter ableitet. Dies wurde für das MPS nach Krasko und Gurskii (1969) mit den Parametern aus Tabelle VI durchgeführt. Bei Berücksichtigung der ersten acht Nachbarn ergab sich praktisch vollständige Übereinstimmung zwischen den direkt und den über den Ortsraum bestimmten Phononendispersionskurven. Lediglich die Gitterinstabilität des kfz-Gitters nahe dem  $\Gamma$ -Punkt in  $[110]$ -Richtung wurde nicht reproduziert. Dies ist nicht verwunderlich, da im Ortsraum nach dem achten nächsten Nachbarn abgebrochen wird, während man mindestens die Nachbarn bis zu einem Abstand von ca 25 Å berücksichtigen müßte. Bei ausschließlicher Ausführung der Rechnungen im Ortsraum wäre die im Rahmen des Pseudopotential-Modells auftretende Instabilität des kfz-Gitters von Kalzium nicht in Erscheinung getreten.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Gitterdynamik von Kalzium weder in der kfz- noch in der krz-Phase mit den verwendeten lokalen Modellpseudopotentialen in 2. Ordnung Störungsrechnung befriedigend beschrieben werden kann. Die Frage, in wie weit dies auf die Verwendung von lokalen Pseudopotentialen, die Vernachlässigung des d-Band-Einflusses oder die Verwendung der Störungsrechnung zurückzuführen ist, muß hier offen bleiben.

## 6. Zusammenfassung

Elastische Konstanten und die Phononendispersionskurven von Kalzium wurden sowohl in der kfz- als auch in der krz-Phase bestimmt. Die Ergebnisse wurden ermittelt aus Fits an inelastische Neutronenstreudaten, die an polykristallinem Material gemessen wurden. Von besonderem Interesse war der Temperaturbereich um den martensitischen Phasenübergang bei  $T_M = 721\text{K}$ .

Die Ergebnisse bei Raumtemperatur sind in guter Übereinstimmung mit denen einer früheren Messung an polykristallinem Kalzium (Buchenau et al., 1981) und den Ergebnissen einer Einkristallmessung (Stassis et al., 1983). Übereinstimmend findet man in den Phononendispersionskurven von kfz-Kalzium eine anomale positive Dispersion im  $T_2$ -Zweig in  $[110]$ -Richtung.

Oberhalb der martensitischen Umwandlungstemperatur tritt ein sehr niedrig verlaufender  $T_2$ -Zweig in der krz-Phase auf. Dieser führt zu einer gegenüber der kfz-Phase erhöhten Phononenzustandsdichte bei niedrigen Frequenzen. Dadurch wird die krz-Phase zu hohen Temperaturen hin durch den Entropiebeitrag der Phononen begünstigt. Die über die Phononenzustandsdichte berechnete Entropiedifferenz stimmt quantitativ mit der überein, die sich aus der experimentellen latenten Wärme ergibt. Auch die für kfz-Kalzium berechnete spezifische Wärme, bei der anharmonische Beiträge über die Temperaturabhängigkeit der Phononen berücksichtigt wurden, zeigt befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Auch bei Annäherung an die martensitische Umwandlungstemperatur konnte im Rahmen der Genauigkeit (ca 5% in der Phononenfrequenz) in keiner der beiden Phasen des Kalziums eine anomale Temperaturabhängigkeit in den Phononen festgestellt noch ein Weichwerden der elastischen Konstanten beobachtet werden.

Da der martensitische Phasenübergang bei Kalzium praktisch unter Volumenerhaltung abläuft (Bernstein und Smith, 1959), sollte die Gitterdynamik dieses Metalls in beiden Phasen mit *einem* Pseudopotential beschreibbar sein. Tatsächlich reproduzieren Fits an die inelastischen Neutronenstreudaten mit lokalen Pseudopotential-Modellen wesentliche Merkmale der Phononendispersionskurven. Im Detail jedoch ergeben sich deutliche Abweichungen, insbesondere tritt für das kfz-Gitter eine Instabilität auf. Da diese Ergebnisse bei Verwendung weiterer einfacher lokaler Modell-Pseudopotentiale bestätigt werden, muß man vermuten, daß die verwendete lokale Modellvorstellung zu einfach ist und sich nicht als semi-empirisches Werkzeug eignet, um von einer Struktur auf die andere zu extrapolieren.

## 7. Referenzen

- Animalu, A.O.E., Phys. Rev. **161**, 445 (1967)
- Ashcroft, N.W., Phys. Lett. **23**, 48 (1966)
- Austin, B.J., Heine, V., Sham, L.J., Phys. Rev. **127**, 276 (1962)
- Bacon, G.E., Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford (1975)
- Bain, E.C., Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. **70**, 25 (1924)
- Bernstein, B.T., Smith, J.F., Acta Cryst. **12**, 419 (1959)
- Blaschko, O., Krexner, G., Phys. Rev. B **30**, 1667 (1984)
- Bredov, M.M., Kotov, B.A., Okuneva, N.M., Oskotskii, V.S., Shakh-Budagov, A.L., Soviet Physics-Solid State **9**, 214 (1967)
- Breuer, N., Z. Physik **271**, 289 (1974)
- Brockhouse, B.N., Phys. Rev. Lett. **2**, 256 (1959)
- Brovman, E.G., Kagan, Yu.M., in Horton, G.K., Maradudin, A.A. (Hrsg.), Dynamical Properties of Solids 1, 191, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1974)
- Buchenau, U., Solid State Comm. **32**, 1329 (1979)
- Buchenau, U., Schober, H.R., Wagner, R., J. Phys. (Paris) **42**, C6-395 (1981)
- Buchenau, U., Schober, H.R., Welter, J.-M., Arnold, G., Wagner, R., Phys. Rev. B **27**, 955 (1983)
- Buchenau, U., Heiroth, M., Schober, H.R., Evers, J., Oehlinger, G., Phys. Rev. B **30**, 3502 (1984)
- Chen, Y., Ho, K.-M., Harmon, B.N., Stassis, C., Phys. Rev. B **33**, 3684 (1986)
- Cochran, W., in Stevenson, R.W.H. (Hrsg.), Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections, 53, Oliver & Boyd, Edinburgh, London (1966)
- Cohen, M.H., Heine, V., Phys. Rev. **122**, 1821 (1961)
- Cohen, M.L., Heine, V., in Ehrenreich, H. et al. (Hrsg.), Solid State Physics **24**, 37, Academic Press, New York, London (1970)
- Cooper, M.J., Nathans, R., Acta Cryst. **23**, 357 (1967)
- Dagens, L., J. Phys. F: Metal Phys. **6**, 1801 (1976)
- Dagens, L., J. Phys. F: Metal Phys. **7**, 1167 (1977)
- Dieulesaint, E., Royer, D., Elastic Waves in Solids, John Wiley, Chichester (1980)
- Ernst, G., Artner, C., Blaschko, O., Krexner, G., Phys. Rev. B **33**, 6465 (1986)
- Evers, J., Oehlinger, G., Weiss, A., Probst, C., Schmidt, M., Schramel, P., J. Less Common Metals **81**, 15 (1981)
- Finnis, M.W., J. Phys. F: Metal Phys. **4**, 1645 (1974)
- Gaertner, A.A., J. Low Temperature Phys. **10**, 503 (1973)
- Gilat, G., Raubenheimer, L.J., Phys. Rev. **144**, 390 (1966)
- Glasenapp, D., Stortnik, H.J., Wagner, R., Software-Handbuch für das Neutronen-Flugzeit-Spektrometer SV5-C, Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich **68** (1980)
- Gobin, P.F., Guenin, G., in de Fontaine, D. (Hrsg.), Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys, 573, Editions de Physique, Orsay (1979)

- Grimm, H., Interner Report No. 766198T, Institut Laue-Langevin Grenoble, Grenoble 1976
- Grimm, H., Nucl. Instruments Methods Phys. Res. **219**, 553 (1984)
- Grimvall, G., in Devreese, J.T. et al. (Hrsg.), Ab Initio Calculation of Phonon Spectra, 117, Plenum Press, New York (1983)
- Gupta, H.C., Reddy, G.S., Gupta, V.B., Tripathi, B.B., Phys. Rev. B **33**, 5839 (1986)
- Gurskii, Z.A., Krasko, G.L., Soviet Physics-Solid State **11**, 2447 (1970)
- Gurskii, Z.A., Krasko, G.L., Soviet Physics-Doklady **16**, 298 (1971)
- Hafner, J., Heine, V., J. Phys. F: Met. Phys. **13**, 2479 (1983)
- Hafner, J., J. Phys. F: Metal Phys. **5**, 1439 (1975)
- Harrison, W.A., Phys. Rev. **129**, 2503 (1963)
- Harrison, W.A., Pseudopotentials in the Theory of Metals, in Pines, D. (Hrsg.), Frontiers in Physics, W.A. Benjamin, New York (1966)
- Harrison, W.A., Solid State Theory, in Schiff, L.I. (Hrsg.), International Series in Pure and Applied Physics, McGraw-Hill, New York (1970)
- Hartmann, W.M., Milbrodt, T.O., Phys. Rev. B **3**, 4133 (1971)
- Heiroth, M., Buchenau, U., Schober, H.R., Evers, J., Phys. Rev. B **34**, 6681 (1986)
- Hui, J.C.K., Allen, P.B., J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 2923 (1975)
- Hultgren, R., Desai, P., Hawkins, D.T., Gleiser, M., Kelley, K.K., Wagman, D.D., Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1973)
- Ichimaru, S., Utsumi, K., Phys. Rev. B **24**, 7385 (1981)
- Jan, J.-P., Skriver, H.L., J. Phys. F: Metal Phys. **11**, 805 (1981)
- Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, John Wiley, New York (1961)
- Kittel, C., Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München (1976)
- Krasko, G.L., Gurskii, Z.A., JETP Lett. **9**, 363 (1969)
- Lasalmonie, A., in de Fontaine, D. (Hrsg.), Solid State Phase Transformations in Metals and Alloys, 631, Editions de Physique, Orsay (1979)
- Leibfried, G., Breuer, N., in Höhler, G. (Hrsg.), Springer Tracts in Modern Physics **81**, Springer, Berlin, Heidelberg (1978)
- Lindhard, J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. **28**, 8 (1954)
- Ludwig, W., Festkörperphysik I und II, Studententext, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main (1970)
- Madelung, O., Festkörpertheorie I, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1972)
- Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H., Ipatova, I.P., in Ehrenreich, H. et al. (Hrsg.), Solid State Physics, Suppl. 3, Academic Press, New York (1971)
- Maradudin, A.A., in Horton, G.K., Maradudin, A.A. (Hrsg.), Dynamical Properties of Solids **1**, 1, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1974)
- Marshall, W., Lovesey, S.W., Theory of Thermal Neutron Scattering, Clarendon Press, Oxford (1971)
- Messiah, A., Quantum Mechanics I, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1974)
- Müller, A.P., Brockhouse, B.N., Can. J. Phys. **49**, 704 (1971)
- Mizuki, J., Chen, Y., Ho, K.-M., Stassis, C., Phys. Rev. B **32**, 666 (1985)
- Mizuki, J., Stassis, C., Phys. Rev. B **32**, 8372 (1985)

- Mizuki, J., Stassis, C., Phys. Rev. B **35**, 872 (1987) (Erratum)
- Moriarty, J.A., Phys. Rev. B **28**, 4818 (1983)
- Nand, S., Tripathi, B.B., Gupta, H.C., Phys. Lett. **53A**, 229 (1975)
- Nand, S., Tripathi, B.B., Gupta, H.C., J. Phys. Soc. Japan **41**, 1237 (1976)
- Nücker, N., Buchenau, U., Phys. Rev. B **31**, 5479 (1985)
- Prasad, B., Srivastava, R.S., Phys. Lett. **38A**, 527 (1972)
- Prasad, B., phys. stat. sol. (b) **123**, K9 (1984)
- Price, D.L., Singwi, K.S., Tosi, M.P., Phys. Rev. B **2**, 2983 (1970)
- Reif, F., Fundamentals of statistical and thermal physics, McGraw-Hill, Singapur (1985)
- Seitz, F., The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York, London (1940)
- Sharma, K.S., Kachhava, C.M., Solid State Comm. **38**, 1083 (1981)
- Sharma, K.S., phys. stat. sol. (b) **108**, K101 (1981)
- Smith, J.F., Carlson, O.N., Vest, R.W., J. Electrochem. Soc. **103**, 409 (1956)
- Stassis, C., Zaretsky, J., Misemer, D.K., Skriver, H.L., Harmon, B.N., Nicklow, R.M., Phys. Rev. B **27**, 3303 (1983)
- Stoica, A.D., Acta Cryst. **A31**, 189 (1975)
- Taut, M., Eschrig, H., phys. stat. sol. (b) **73**, 151 (1976)
- Turchin, V.F., Slow Neutrons, Jerusalem: Israel Progr. Scient. Transl. Ltd. (1965)
- Vaidya, S.N., Kennedy, G.C., J. Phys. Chem. Solids **31**, 2329 (1970)
- van Hove, L., Phys. Rev. **95**, 249 (1954)
- Vosko, S.H., Taylor, R., Keech, G.H., Can. J. Phys. **43**, 1187 (1965)

Herrn Prof. Dr. U. Buchenau möchte ich für die Überlassung des Themas und die freundliche und engagierte Betreuung der Arbeit danken. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. H. Schober, durch den ich in zahlreichen Diskussionen wertvolle Anregungen erhielt.

Herrn Prof. Dr. T. Springer danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Festkörperforschung (Neutronenstreuung II) der KFA-Jülich durchzuführen.

Bei Herrn Dr. J. Evers bedanke ich mich für die Überlassung des gereinigten Kalziums

Für sein Interesse an meiner Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. A. Otto.

Zu Dank bin ich auch verpflichtet Herrn K. Wambach, Herrn J. Fredel und Herrn R. Wagner für die technische Unterstützung bei der Durchführung der Experimente. Ebenfalls danken möchte ich Herrn H. Lauterbach und Herrn H.J. Bierfeld, die mir bei der Probenpräparation behilflich waren.

