

Prom. Nr. 3455

# Thermische Ausdehnung von Metallen bei tiefen Temperaturen

Von der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

KLAUS ANDRES

Dipl. Phys. E.T.H.  
von Roggwil (BE)

Referent: Herr Prof. Dr. P. Grassmann  
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. L. Olsen

Druck: Konrad Triltsch, Graphischer Großbetrieb, Würzburg

Meiner Mutter  
sowie dem Andenken meines Vaters

Sonderdruck  
aus „Physik der kondensierten Materie“ Bd. 2, S. 294—333 (1964)  
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg

### **Lebenslauf**

Ich wurde am 1. März 1934 in Küsnacht bei Zürich geboren, wo ich aufgewachsen bin. Nach dem Besuch der Primar- und Sekundarschule in Küsnacht, sowie der kantonalen Oberrealschule in Zürich, erhielt ich 1953 das Maturitätszeugnis Typus C. Von 1953 bis 1958 studierte ich an der Abteilung IX der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Physik und schloß mit dem Diplom als Physiker ab. Seit-her bin ich am Heliumlaboratorium des Instituts für kalorische Apparate und Kältetechnik als Mitarbeiter von Prof. Dr. P. GRASSMANN und Prof. Dr. J. L. OLSEN tätig.

## **Thermische Ausdehnung von Metallen bei tiefen Temperaturen**

Von

**K. ANDRES \***

---

\* Bell Telephone Laboratories, Inc., Murray Hill, N. J. (USA).

Es wurde die thermische Ausdehnung von einigen reinen Metallen im Temperaturgebiet zwischen 1,5° und 12° K gemessen. Die folgenden Metalle (mit Ausnahme von Tantal alle in polykristallinem Zustand) wurden untersucht: Al, Pb, Pt, Mo, Ta, W, Mg, Cd, Re, Ti, La, Ce, Nd, Gd, Yb. In Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung setzt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\beta = 1/V(\partial V/\partial T)$  [ $V$  = Volumen,  $T$  = Temperatur] bei genügend tiefen Temperaturen aus einem linear mit der Temperatur variierenden Elektronenanteil und einem kubisch mit der Temperatur variierenden Gitteranteil zusammen.

Im supraleitenden Zustand (Pb, Ta, La) wird der Elektronenanteil stark verändert. Die seltenen Erdmetalle Gd, Ce und Nd weisen negative Anomalien im Ausdehnungskoeffizienten auf, welche mit dem Ferro- bzw. Antiferromagnetismus dieser Substanzen zusammenhängen.

Die Resultate werden diskutiert auf Grund der Theorien der Kristallgitter-Dynamik und der Metallelektronik.

Le coefficient de dilatation thermique de quelques métaux purs a été mesuré dans le domaine de température de 1,5° à 12° K. Les métaux suivants, tous à l'état polycristallin à l'exception du Tantal, ont été étudiés: Al, Pb, Pt, Mo, Ta, W, Mg, Cd, Re, Ti, La, Ce, Nd, Gd, Yb. A des températures suffisamment basses, le coefficient de dilatation thermique  $\beta = 1/V(\partial V/\partial T)$  [ $V$  = volume,  $T$  = température] se compose, en accord avec la théorie, d'un terme linéaire en  $T$ , dû aux électrons, et d'un terme cubique en  $T$ , attribuable au réseau cristallin.

A l'état supraconducteur (Pb, Ta, La) le terme dû aux électrons se comporte différemment. Les métaux de terres rares Gd, Ce et Nd présentent, dans le coefficient de dilatation, des anomalies négatives qui dépendent du ferro- ou de l'antiferromagnétisme de ces substances, selon le cas.

Les résultats sont discutés à l'aide de la théorie dynamique du réseau cristallin et la théorie des métaux.

The thermal expansion coefficients of the following metals in the temperature region between 1,5° and 12° K have been measured: Al, Pb, Pt, Mo, Ta, W, Mg, Cd, Re, Ti, La, Ce, Nd, Gd, Yb. Except for tantalum all the specimens were polycrystalline. It is found in accordance with theoretical prediction that the coefficient of thermal expansion  $\beta = 1/V(\partial V/\partial T)$  [where  $V$  = volume,  $T$  = temperature] at sufficiently low temperatures is composed of an electronic component varying linearly with temperature, and a lattice component varying as the cube of the temperature.

The electronic component is strongly modified in the superconducting state (Pb, Ta, La). The rare earth metals Gd, Ce and Nd have negative anomalies in their expansion. These are connected with the ferro- and antiferromagnetism of these substances.

The results are discussed on the basis of lattice dynamics and the theory of electrons in metals.

## I. Einleitung

GRÜNEISEN [1—9] hat schon früh experimentell gezeigt, daß für Festkörper mit kristalliner Struktur der thermische Ausdehnungskoeffizient über einen weiten Temperaturbereich proportional der spezifischen Wärme ist. Er führte das dimensionslose Verhältnis

$$\gamma = \frac{\beta \cdot V}{\kappa \cdot C_v}$$

$[\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T = \text{Volumenausdehnungskoeffizient}, \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \text{isotherme Kompressibilität}, C_v = \text{spezifische Wärme bei konstantem Volumen}, V = \text{Volumen}]$ , den sogenannten Grüneisenparameter, ein und zeigte, daß dieser Parameter bei nicht zu tiefen Temperaturen eine für jeden Kristall charakteristische Konstante ist.

In metallischen Kristallen werden nicht nur die Atomkerne, sondern auch die Leitungselektronen thermisch angeregt, und dieser Umstand führt zu einer zusätzlichen „elektronischen“ thermischen Ausdehnung. Es zeigt sich, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient von Metallen bei Temperaturen unterhalb etwa  $\Theta/20$  [ $\Theta = \text{Debye-Temperatur}$ ] meistens als Summe eines linear mit der Temperatur variierenden Elektronenanteils und eines kubisch mit der Temperatur variierenden Gitteranteils dargestellt werden kann:

$$\beta = \beta_e + \beta_g = AT + BT^3.$$

Die spezifische Wärme eines Metalls setzt sich ebenfalls aus einem Gitter- und einem Elektronenanteil zusammen. In Metallen läßt sich daher sowohl ein Grüneisenparameter des Gitters als auch ein Grüneisenparameter der Elektronen definieren.

Die Temperatur, bei welcher die beiden Anteile  $\beta_e$  und  $\beta_g$  miteinander vergleichbar sind und sich experimentell trennen lassen, liegt für die meisten Metalle zwischen  $\Theta/100$  und  $\Theta/50$ , d. h. zwischen etwa  $1^\circ\text{K}$  und  $10^\circ\text{K}$ . Messungen der thermischen Ausdehnung im Bereich von  $300^\circ\text{K}$  bis zu Temperaturen von  $\Theta/20$  existieren bereits für viele Metalle, so zum Beispiel für Aluminium [10, 11, 12], Kupfer [11, 13], Silber [11], Gold [11], Eisen [11], Nickel [11], Indium [14], Blei [15], Yttrium [16], Zink [16], Thallium [16]. Messungen unterhalb  $\Theta/20$  sind dagegen erst in neuerer Zeit ausgeführt worden [17, 18, 19, 20, 21]. Die vorliegende Arbeit soll zur Erweiterung dieses Datenmaterials beitragen. Sie befaßt sich mit der Messung des Ausdehnungskoeffizienten einiger Metalle zwischen  $1,5^\circ$  und  $12^\circ\text{K}$ , hauptsächlich im Hinblick auf die Bestimmung des Elektronenanteils an der Ausdehnung. Die untersuchten Metalle sind Aluminium, Blei, Platin, Molybdän, Tantal, Wolfram, Magnesium, Cadmium, Rhenium, Titan, sowie die seltenen Erdmetalle Lanthan, Cerium, Neodymium, Gadolinium und Ytterbium.

Der folgende zweite Abschnitt ist der Beschreibung der Apparatur gewidmet. Der dritte Abschnitt enthält eine Zusammenfassung der Theorie, es wird hier auf

die physikalische Bedeutung der Grüneisenparameter eingegangen. Im vierten Abschnitt werden die experimentellen Resultate einzeln dargestellt und diskutiert, der letzte Abschnitt schließlich enthält eine zusammenfassende Diskussion.

## II. Apparatur

Der Hauptgrund dafür, daß thermische Ausdehnungsmessungen bei Temperaturen des flüssigen Heliums bis vor kurzem fehlten, liegt wohl in der Kleinheit des Ausdehnungskoeffizienten in diesem Temperaturbereich. Der Wert des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha = (1/L) (dL/dT)$  ( $L =$  Probenlänge) bei 4°K beispielsweise liegt für die meisten Metalle zwischen  $10^{-10}$  und  $5 \cdot 10^{-8}$  pro Grad Kelvin, und die gesamte Längenausdehnung von 0° bis 6°K einer 7 cm langen Probe schwankt etwa zwischen 2 Å (Wolfram) und 500 Å (Blei) ( $1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm}$ ).

Die verschiedenen Ausdehnungsmeßmethoden lassen sich einteilen in mechanische, optische und elektrische Methoden, welche oft auch kombiniert angewandt werden. Die beiden letzteren eignen sich besonders für Apparaturen mit hohen Empfindlichkeiten. Am bekanntesten ist wohl die Interferenzmethode, welche die Verschiebung von Interferenzstreifen zweier nahezu planparalleler Platten zur Bestimmung der Abstandsänderung dieser Platten benützt. Die Interferenzmethode hat den Vorteil hoher absoluter Präzision, indem sie die Längenänderung direkt in Einheiten von Lichtwellenlängen mißt. Die Empfindlichkeit ist gegeben durch die Wellenlänge des Lichts und die kleinste noch bestimmbare Verschiebung der Interferenzstreifen. Verschiedene Autoren haben in neuerer Zeit diese Methode zur Ausdehnungsmessung bis hinunter zu Temperaturen von 10°K benützt, sie arbeiteten durchwegs mit sichtbarem Licht und gaben als kleinste erkennbare Verschiebung meist etwa  $1/50$  der Streifenperiode an. Bei einer Lichtwellenlänge von 5000 Å entspricht das einer kleinsten meßbaren Längenänderung von 100 Å. Diese Empfindlichkeit ist für Messungen unterhalb  $\Theta/20$  (d. h. je nach Metall unterhalb 5° bis 20°K) noch etwa hundertmal zu klein; sie läßt sich allerdings durch photoelektrische Registrierung der Streifenverschiebung noch wesentlich verbessern. Eine weitere Verbesserung der Interferenzmethode ist neuerdings möglich durch die Verwendung von kohärentem Licht mit Hilfe der Laser-Technik. — Eine bekannte rein elektrische Methode nützt die Änderung der Kapazität eines Plattenkondensators mit dem Plattenabstand aus. Die empfindlichste Apparatur auf diesem Prinzip ist kürzlich von WHITE [17] beschrieben worden. Sie arbeitet in einer Brückenschaltung, d. h. die Änderungen des Probenkondensators werden kompensiert durch eine hochstabile und sehr feinstufige Kapazitätsdekade, die Frequenz des elektrischen Kreises ist dabei konstant. Die Empfindlichkeit dieser Apparatur gestattet die Beobachtung einer Längenänderung von 1 Å. Eine weitere Methode verwandelt die Längenänderung mechanisch in die Drehbewegung eines Spiegels, welche mit Hilfe eines abgelenkten Lichtstrahls photoelektrisch registriert werden kann. Dieses Prinzip wurde von OLSEN und ROHRER benützt zur Messung der Änderung des Schubmoduls [22] respektive der Länge eines Supraleiters [23] beim Übergang in seinen normalleitenden Zustand. Die kleinste beobachtbare relative Längenänderung betrug etwa 2 Å. Die in dieser Arbeit entwickelte Apparatur beruht auf einem ähnlichen Prinzip; sie transformiert die Längenänderung auf mechanischem

Weg in Intensitätsänderungen zweier Lichtstrahlen, welche photoelektrisch gemessen werden. Die erreichte Empfindlichkeit beträgt etwa  $1 \text{ \AA}$  bei einer Probenlänge von  $7,5 \text{ cm}$ . Im folgenden wird zunächst der mechanisch-optische Teil (Kryostat), hernach der elektrische Teil (Verstärker) der Apparatur beschrieben. Es wird sodann kurz auf die Thermometrie eingegangen und schließlich noch die Stabilität und Empfindlichkeit der Apparatur diskutiert. Eine kurze Beschreibung des Kryostats ist bereits früher veröffentlicht worden [19].

### 1. Kryostat

**a) Optischer Teil.** Die Transformation der Längenänderungen in Lichtintensitätsänderungen geschieht mittels zweier parallel und dicht hintereinandergestellter Strichgitter, deren Transparenzänderung bei einer gegenseitigen Verschiebung normal zur Strichrichtung ausgenutzt wird. Das Prinzipschema ist in Fig. 1 dargestellt. Das vordere, fixierte Gitter besteht aus zwei Hälften, welche um eine halbe Streifenperiode gegeneinander versetzt sind. Das hintere Gitter ist regelmäßig, es ist beweglich und mit der Probe verbunden.

Bei einer kleinen Verschiebung des beweglichen Gitters ändert sich die Transparenz der beiden Gitterhälften in entgegengesetztem Sinn: Wenn die obere Hälfte heller wird, so verdunkelt sich gleichzeitig die untere. In der gezeichneten Ausgangsstellung (Ruhestellung) sind beide Gitterhälften gerade halb durchlässig, so daß die Spannung an

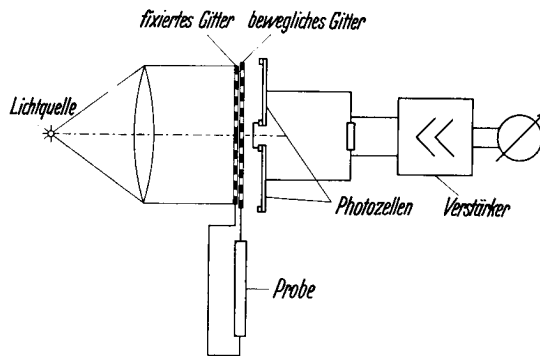


Fig. 1. Prinzipschema der Apparatur zur Messung kleiner Längenänderungen

den differentiell geschalteten Photozellen verschwindet. Bei nicht zu starker Beleuchtung ist die Spannung an diesen Photozellen eine lineare Funktion der Auslenkung des beweglichen Gitters aus seiner symmetrischen Ruhelage; solange wenigstens, als diese Auslenkung kleiner als die halbe Strichbreite ist. Der effektive Verlauf der Photospannung als Funktion der Längenänderung der Probe ist in Fig. 2 dargestellt. Eine ganze

Periode der oszillierenden Photospannung findet innerhalb einer Verschiebung des beweglichen Gitters von zweimal seiner Strichbreite  $d$  statt, welche  $1/10 \text{ mm}$  beträgt. Bei den zu messenden kleinen Längenänderungen wird daher nur ein ganz kleiner und streng linearer Teil um den Nullpunkt dieser Charakteristik ausgenutzt. Die Rundungen an den Umkehrpunkten rühren vom endlichen Abstand zwischen den beiden Gitterebenen her, welcher auf etwa  $5/100 \text{ mm}$  justiert ist.

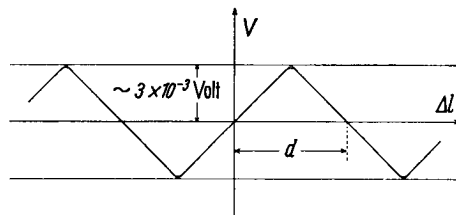


Fig. 2. Spannung an den Differentialphotozellen als Funktion der Auslenkung des beweglichen Gitters aus seiner Ruhelage



Diese Anordnung hat den Vorteil, daß Intensitätsschwankungen der Lichtquelle in erster Näherung auskompensiert werden und damit die Empfindlichkeit nicht wesentlich beeinflussen können. Die Beleuchtungsstärke wurde wegen des

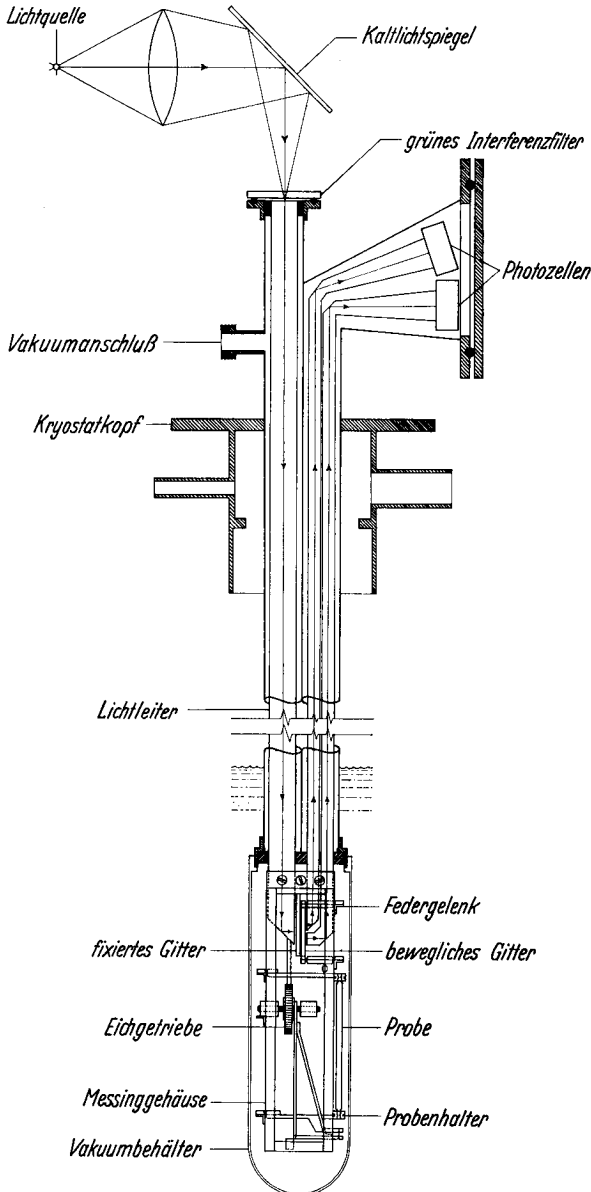


Fig. 3. Aufbau des Kryostaten

geführten und an ihrem unteren Ende fest mit dem Ausdehnungsmechanismus verbunden. Damit wird die Apparatur gegenüber Erschütterungen relativ unempfindlich; denn solange sich die Gitter und die Lichtleiter zusammen bewegen, entsteht kein Ausgangssignal. Als Lichtquelle wurde eine innenverspiegelte Philips-Glüh-

Rauschens der Photozellen sowie wegen der Lichtabsorption im kalten Teil des Kryostaten (siehe weiter unten) so klein als möglich gewählt. Mit einer Amplitude von  $3 \cdot 10^{-3}$  Volt an den Differentialphotozellen

(siehe Fig. 2) erzeugt eine Längenänderung der Probe von  $1 \text{ \AA}$  ein Signal von etwa  $2 \cdot 10^{-8}$  Volt, was noch fünfmal größer ist als die Rauschspannung des Verstärkers. Hierbei ist eine Übersetzung der Längenänderung der Probe zum Gitter um einen Faktor 3 mitberücksichtigt (siehe unten).

Für größtmögliche Empfindlichkeit ist die mechanische Stabilität der Apparatur wesentlich. Aus diesem Grunde wurde die Probenhalterung sowie die Aufhängung der Gitter als relativ kleine kompakte Einheit ausgebildet, welche sich ganz im Heliumbad befindet. Figur 3 veranschaulicht die gewählte Anordnung. Das Licht wird dem Gitterpaar durch Plexiglaslichtleiter auf der einen Seite zugeführt, auf der andern Seite für jede Gitterhälfte separat gesammelt und wieder nach oben geleitet. Die drei Lichtleiter sind in zwei Neusilberrohren

lampe Typ 13113C/04 von hoher Lichtausbeute und annähernd rechteckiger Form des Leuchtkörpers verwendet, sie arbeitet mit etwa 25 Watt, was der Hälfte ihrer Nennleistung entspricht. Ein  $45^\circ$ -Kaltlichtspiegel reduziert den Infrarotanteil des Lichts. Bevor das Licht in den Plexiglaslichtleiter fokussiert wird, passiert es weitere Wärmeschutzfilter sowie ein Interferenzfilter, welches nur für die grüne Komponente durchlässig ist (monochromatisches Licht hat sich bewährt im Hinblick auf geringe Rauschspannungen an den Photozellen). Wie Fig. 3 zeigt, sind die Lichtleiter an ihrem unteren Ende derart prismatisch ausgebildet, daß sie das Licht in der gewünschten Richtung totalreflektieren. Es wird hinter jeder Gitterhälfte separat gesammelt und den Photozellen im Kryostatkopf zugeführt. Für die letzteren haben sich Selenzellen der Firma Westinghouse am besten bewährt; es ist nötig, ein ausgesuchtes Paar mit möglichst gleichen Charakteristiken zu verwenden.

**b) Mechanischer Teil.** Der Mechanismus der eigentlichen Ausdehnungsapparatur ist in Fig. 3 dargestellt. Die Probenhalterung sowie die Gitter sind in ein Fachwerk von Messingwinkeln eingebaut, welches seinerseits fest an den Lichtleitern angeklemt ist. Die Gitter bestehen aus einseitig mit einer Chromschicht bedampften planparallelen Glasplatten von  $25 \times 23 \times 2$  mm, in welche mit Hilfe einer Präzisionsteilmaschine Striche von  $\frac{1}{10}$  mm Breite eingeritzt wurden\*. Die Ebene des festen Gitters läßt sich mittels dreier Schrauben justieren. Das bewegliche Gitter ist an drei federnden Armen aufgehängt, so daß es sich nur planparallel zum festen Gitter bewegen kann. Ein solches Federgelenk ist in Fig. 4 im Detail gezeichnet. Das obere Ende der Probe ist über einen Hebelmechanismus mit ähnlichen Gelenken mit dem beweglichen Gitter verbunden, derart, daß eine Übersetzung der Probenbewegung um etwa einen Faktor 3 stattfindet. Das untere Probenende ist ebenfalls mit einem Hebel verbunden, welcher seinerseits durch einen Ge-

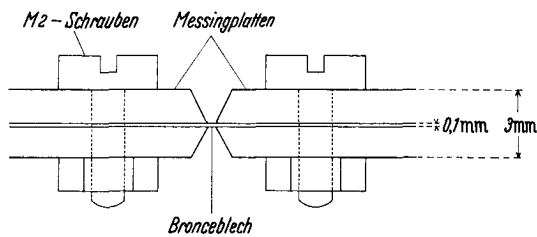


Fig. 4. Federgelenk aus Bronzeblech

triebemechanismus in der Richtung der Probenachse auf und ab bewegt werden kann. Dieses Getriebe ist erforderlich zur Eichung der Apparatur sowie zum Einstellen der symmetrischen Ausgangslage des beweglichen Gitters. Die Details des Eichgetriebes sind aus Fig. 5a ersichtlich. Seine Bedienung erfolgt vom Kryostatkopf aus über eine flexible Welle. Zur präzisen Eichung ist es erforderlich, daß nur Drehmomente und keinerlei Quer- und Längskräfte auf den Schneckentrieb übertragen werden. Dies wird erreicht durch die Zwischenschaltung von zwei Kardangelenken (Fig. 5a und 5b). Das Einstellen der symmetrischen Ausgangslage (Ausgangsspannung Null) vor der Messung muß sehr sorgfältig geschehen, die Kardangelenke müssen nämlich zur Erreichung der besten Empfindlichkeit völlig locker sein. Schon ein geringes restliches Drehmoment genügt, um Erschütterungen vom

\* Herrn G. TROXLER von der Firma Dr. E. RÜST AG, Stäfa, bin ich für seine Bereitwilligkeit bei der Herstellung dieser Gitter zu großem Dank verpflichtet.

Kryostatkopf auf das Getriebe und damit auf die Probe zu übertragen und die Empfindlichkeit zu beeinträchtigen. Eine ganze Umdrehung der flexiblen Welle

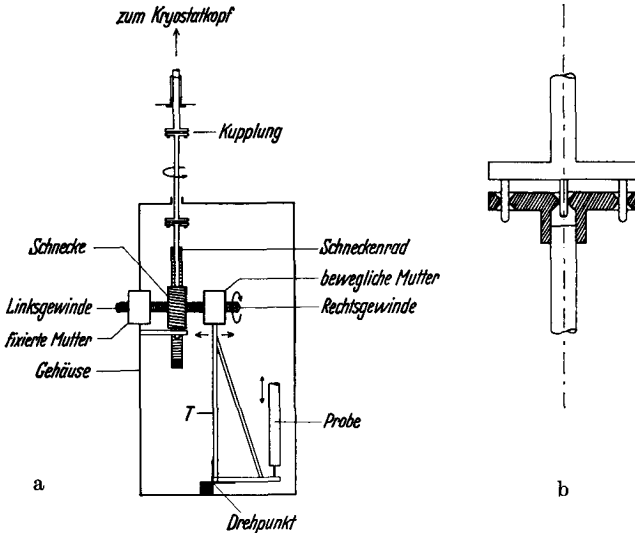
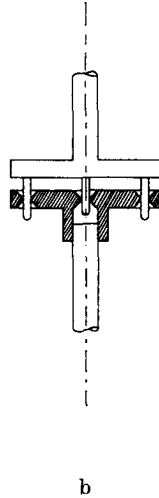


Fig. 5a. Eichgetriebe (Prinzipskizze). Durch Drehen der Schnecke dreht sich das Schneckenrad, dessen Achse aus einer Rechts- und einer Linksschraube besteht. Dadurch wird die bewegliche Mutter (und über das starre Dreieck *T* auch das untere Probenende) verschoben. Die beim Eichens erfolgende Verschiebung der beweglichen Mutter ist kleiner als 0,1 mm

Fig. 5b. Kardangelenk



parat über Kupferlitzen mit dem Heliumbad verbunden. Im Betrieb befindet sich der ganze Mechanismus (inkl. Lichtleiter und Photozellen) im Vakuum. Die

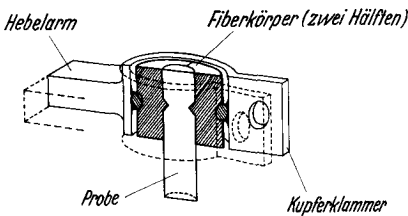


Fig. 6. Probenhalter

verschiebt die Probe um  $3,75 \cdot 10^{-4}$  cm, die entsprechende Änderung der Ausgangsspannung wird als Eichausschlag benutzt und ist innerhalb 4% reproduzierbar.

Damit die thermische Ausdehnung absolut gemessen werden kann, muß die Probe gegenüber dem Gehäuse thermisch isoliert sein. Zwei kleine Faserkörper zwischen Probe und Halterklemme (Fig. 6) besorgen diese Isolation. Sowohl Probe wie Gehäuse sind sepa-

rat über Kupferlitzen mit dem Heliumbad verbunden. Im Betrieb befindet sich der ganze Mechanismus (inkl. Lichtleiter und Photozellen) im Vakuum. Die Probe, welche normalerweise zylindrische Form aufweist ( $\varnothing$  3 mm, Länge 7,4 cm), kann mittels elektrischer Widerstandsheizung erwärmt werden. Die typische thermische Situation ist die folgende: Die Temperatur des Heliumbades beträgt  $1,5^\circ\text{K}$ . Das bringt den zusätzlichen Vorteil, daß der Druck im Heliumdewargefäß klein ist ( $\sim 3$  mm Hg) und das Helium sich im superfluiden

Zustand (He II) befindet, wodurch Siederschütterungen der flüssigen Luft im äußeren Dewargefäß weniger auf den Ausdehnungsmechanismus übertragen werden. Die Probentemperatur beträgt ebenfalls rund  $1,5^\circ\text{K}$  und die Gehäusetemperatur bei eingeschaltetem Licht etwa  $2^\circ\text{K}$ . Das Erwärmen der Probe auf  $12^\circ\text{K}$  bringt die Gehäusetemperatur auf etwa  $2,5^\circ\text{K}$ , was einen praktisch vernachlässigbaren Fehler erzeugt. Bei einer weiteren Ausdehnung des Temperaturbereichs müßte allerdings für die Gehäuseausdehnung korrigiert werden.

## 2. Verstärker

Um die Längenänderungen direkt auf einem Schreiber registrieren zu können, muß das Ausgangssignal der Differentialphotozellen verstärkt werden. Es wurde

eine Anordnung von zwei hintereinandergeschalteten Galvanometerverstärkern (Photozellenverstärkern) gewählt, welche einen Kompensationsschreiber steuern. Fig. 7 zeigt das Schaltschema, Galvanometerverstärker dieser Art wurden u. a. von McDONALD beschrieben [24]. Ihre Stabilität hängt von der Güte der verwendeten Galvanometer und Photozellen ab. Der Verstärkungsfaktor ist etwa umgekehrt proportional zur Ansprechzeit und kann mit dem Rückkopplungswiderstand variiert werden. Durch die Serieschaltung von zwei Verstärkern, von denen der erste als Spannungsverstärker mit konstantem Verstärkungsfaktor, der zweite als Stromverstärker mit variablem Verstärkungsfaktor (Variabilitätsbereich = Faktor 40) ausgebildet wurde, konnte auf dem empfindlichsten Bereich (5 cm Schreiber-ausschlag für  $10^{-7}$  Volt Eingangsspannung) eine Ansprechzeit von einer Sekunde erreicht werden. Da die Eichausschläge, entsprechend einer Probenbewegung von  $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 37500 \text{ \AA}$ , wesentlich größer sind als die Meßausschläge, mußte zwischen Photozellenausgang und Verstärkereingang noch ein dekadischer Spannungsteiler geschaltet werden. Die Linearität dieses Verstärkers ist auf allen Bereichen innerhalb der Reproduzierbarkeit der Schreiberausschläge (0,5%) erfüllt.

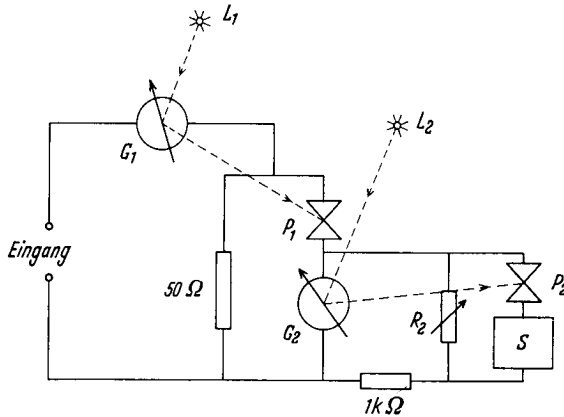


Fig. 7. Galvanometerverstärker

$G_1, G_2$ : Spiegelgalvanometer  $R_2$ : Rückkopplungswiderstand  
 $P_1, P_2$ : Differentialphotozellen  $S$ : Anzeigeelement (Schreiber)  
 $L_1, L_2$ : Lichtquellen

### 3. Thermometrie

Zur Bestimmung der Proben­temperatur wurden Sekundärthermometer in Form von Radiowiderständen der Firma Allan Bradley verwendet (100  $\Omega$  nom.,  $\frac{1}{10}$  Watt). Bei tiefen Temperaturen vergrößert sich der Wert dieser Widerstände gemäß der Gleichung

$$T = \frac{\log R}{(A + B \log R)^2},$$

wobei nach CLEMENT und QUINEL [25] die Unsicherheit in der Temperatur unterhalb 20 °K nicht größer als 0,02 °K ist. Die Temperatur wurde stets gleichzeitig in der Mitte und am einen Ende der Probe gemessen. Anfänglich wurden die Konstanten  $A$  und  $B$  in der obenstehenden Gleichung durch Eichen der Widerstände mit dem Heliumdampfdruck unterhalb 4,2 °K bestimmt und die Temperaturen oberhalb 4,2 °K berechnet (die Konstanten  $A$  und  $B$  ändern sich leicht von einer Abkühlung zur andern). Es stellte sich jedoch heraus, daß der Fehler der auf diese Weise bestimmten Temperatur bei 12 °K bis zu 0,5 °K betrug. Es wurde daher ein Gasthermometer gebaut, welches die Eichung der Widerstandsthermometer unterhalb 20 °K in einem separaten Experiment mit einer Präzision von  $\frac{20}{100}$  gestattet. Um die Reproduzierbarkeit der Eichkurven zwischen zwei Experimenten zu verbessern, fanden stets dieselben zwei Widerstände Verwendung; sie

wurden in kleine, mit Heliumgas gefüllte Messingzylinderchen eingekapselt, um sie vor atmosphärischen Einflüssen zu schützen. Die Erfahrung zeigte, daß die Eichkurven dieser Widerstände unterhalb 12°K innerhalb  $\pm 3 \cdot 10^{-2}$  °K reproduzierbar waren, vorausgesetzt, daß die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Abkühlungen zwei Wochen nicht überschritt.

Die Temperaturdifferenz zwischen Mitte und Ende der Proben war nur bei den seltenen Erdmetallen Lanthan und Gadolinium infolge ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeit merklich, sie betrug bei 12°K etwa 0,2°K, was zu einem wesentlichen Fehler beiträgt. Bei allen anderen Metallen blieb diese Temperaturdifferenz unterhalb  $3 \cdot 10^{-2}$  °K.

#### 4. Stabilität und Empfindlichkeit der Apparatur

Die Empfindlichkeit ist am besten aus einer typischen Schreiberkurve ersichtlich. Der in Fig. 8 gezeigte Schrieb wurde bei 1,5°K aufgenommen. Die vertikale Achse ist die Zeitachse, die horizontale Achse ist proportional der Längenänderung

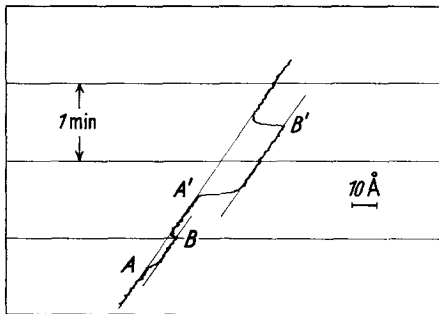


Fig. 8. Registrierte Längenänderungen einer 7,4 cm langen Lanthan-Probe. Ausgangstemperatur = 1,70°K. Den beiden Ausschlägen entsprechen Probentemperaturen von 1,96°K bzw. 2,40°K

der Probe. Zu den Zeiten A resp. A' wurde die Probenheizung eingeschaltet, zu den Zeiten B resp. B' wieder ausgeschaltet. Die beiden Probentemperaturen betragen 1,96°K und 2,40°K, die entsprechenden thermischen Ausdehnungen  $3,2 \pm 0,5$  Å bzw.  $15,6 \pm 0,5$  Å. Die Driftbewegung, welche sich zeitlich nur sehr langsam ändert, konnte nie ganz vermieden werden. Sie rührt zum größten Teil von restlichen mechanischen Spannungen in den Kardankupplungen her. Um sie zu reduzieren, müßten die Kardankupplungen eliminiert werden; die Probenverschiebungen zwecks Eichung und Einstellung der symmetrischen Ausgangslage müßten dann beispielsweise auf elektromagnetische Weise erfolgen. Eine massivere Ausführung des Gehäuses könnte ebenfalls zur Reduktion des Drifts beitragen. Um beim Messen den Einfluß der Driftbewegung auszuschalten, wurde jede Längenänderung durch Aufheizen und anschließendes Wiederabkühlen bestimmt. Die thermische Relaxationszeit  $\tau$  der Proben ist proportional  $c/\lambda$ , wo  $c$  ihre spezifische Wärme und  $\lambda$  ihre Wärmeleitfähigkeit bedeuten. Die spezifische Wärme ist ungefähr proportional dem Volumenausdehnungskoeffizienten  $\beta$ , so daß  $\tau$  auch etwa proportional  $\beta/\lambda$  ist. Wenn die thermische Relaxationszeit groß ist, ist daher auch die Ausdehnung groß, so daß der Einfluß der Driftbewegung im allgemeinen stets unwesentlich bleibt.

### III. Zusammenfassung der Theorie

Nach dem Grüneisenschen Gesetz ist für feste Körper das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\beta \cdot V}{\kappa \cdot c} \quad (1)$$

$$[\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \text{Volumenausdehnungskoeffizient}, \kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \text{isotherme}$$

Kompressibilität,  $c$  = spezifische Wärme bei konstantem Volumen,  $V$  = Volumen], der Grüneisenparameter, über weite Temperaturbereiche konstant. Die physikalische Bedeutung dieses dimensionslosen Parameters ist daher von besonderem Interesse. Wir bringen im folgenden die Größe  $\gamma$  zunächst in Zusammenhang mit den thermodynamischen Potentialen und ihren Ableitungen, um dann auf die mikroskopische Bedeutung von  $\gamma$  im atomistischen Modell eines Kristalls einzugehen.

Aus der Existenz der Zustandsgleichung

$$f(p, V, T) = 0$$

irgend eines Körpers folgt durch Differentiation die allgemein gültige Beziehung

$$\frac{\beta}{\alpha} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

zwischen den Ableitungen der Zustandsvariablen  $p$  (Druck),  $V$  (Volumen) und  $T$  (Temperatur). Unter Benützung der thermodynamischen Relationen

$$\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad \text{und} \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad (3)$$

( $F$  = freie Energie,  $S$  = Entropie) ergibt sich die Gleichung

$$\frac{\beta}{\alpha} = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (4)$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist gegeben durch

$$c_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = - T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V. \quad (5)$$

Der Zusammenhang des Grüneisenparameters  $\gamma$  mit den Ableitungen der freien Energie oder der Entropie ist nach (1), (4) und (5) gegeben durch

$$\gamma = \frac{V \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}}{T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}} = \frac{V \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}. \quad (6)$$

Wir behandeln im folgenden den Fall eines Metallkristalls von kubischer Symmetrie. Um  $\gamma$  mit mikroskopischen Eigenschaften des Kristalls in Verbindung zu bringen, ist es nötig, die freie Energie und ihre Ableitungen als Funktion dieser mikroskopischen Größen zu berechnen. Wir benützen hierzu das Modell von einander unabhängiger Elektronen (Einelektronenmodell), nach welchem sich das System der Elektronen charakterisieren läßt durch die Energie-Eigenwerte sämtlicher möglicher Elektronenzustände. Ferner nehmen wir an, daß das System der Elektronen und dasjenige der Gitterschwingungen als thermodynamisch voneinander unabhängig betrachtet werden darf. Die Gitterdynamik behandeln wir in der quasiharmonischen Approximation, d. h. wir beschreiben das Gittersystem durch harmonische Oszillatoren, deren Frequenzen vom Volumen abhängen (s. z. B. PEIERLS, Quantum Theory of Solids [26]). Die Berechnung der freien Energie und der thermischen Ausdehnung auf Grund dieses Modells ist ein klassisches Problem der statistischen Mechanik. Wir beschreiben diese Rechnung im Anhang. Der

Grüneisenparameter des Kristalls läßt sich danach darstellen in der Form

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}} - V \sum_{\mathbf{k}, l} \frac{\partial E_{\mathbf{k}, l}}{\partial V} f'_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, l} E_{\mathbf{k}, l} f'_{\mathbf{k}}}. \quad (7)$$

Die erste Summe im Zähler geht über sämtliche möglichen Gitterschwingungsfrequenzen  $\omega_{\mathbf{q}}$  ( $\mathbf{q}$  = Wellenvektor der Phononen),  $\gamma_{\mathbf{q}} = -\partial \ln \omega_{\mathbf{q}} / \partial \ln V$  und  $f'_{\mathbf{q}}$  ist die Ableitung der Phononenverteilungsfunktion (Bose-Einstein-Funktion) nach der Temperatur. Die zweite Summe im Zähler geht über die Ableitungen  $\partial E_{\mathbf{k}, l} / \partial V$  sämtlicher Elektronenzustände, charakterisiert durch ihre Eigenwerte  $E_{\mathbf{k}, l}$  ( $\mathbf{k}$  = Wellenvektor der Elektronen,  $l$  = Bandnummer,  $V$  = Volumen), und  $f'_{\mathbf{k}}$  ist die Ableitung der Fermi-Verteilungsfunktion nach der Temperatur. Der totale Grüneisenparameter  $\gamma$  ist ein Mittelwert zwischen dem Grüneisenparameter des Gitters

$$\gamma_{\text{g}} = \frac{\sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}}}{\sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}}} = \frac{\sum_{\mathbf{q}} \gamma_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}}{\sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}} \quad (8)$$

( $c_{\mathbf{q}}$  ist der Beitrag des Schwingungsmodus  $\omega_{\mathbf{q}}$  zur spezifischen Wärme des Gitters) und dem Grüneisenparameter der Elektronen

$$\gamma_{\text{e}} = - \frac{V \sum_{\mathbf{k}, l} \frac{\partial E_{\mathbf{k}, l}}{\partial V} f'_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k}, l} E_{\mathbf{k}, l} f'_{\mathbf{k}}}. \quad (9)$$

Der Grüneisenparameter des Gitters ( $\gamma_{\text{g}}$ ) ist in der Form von Gl. (8) bereits früher von verschiedenen Autoren angegeben worden [s. z. B. BARRON [27, 28], BIJL und PULLAN [29], COLLINS und WHITE [30]. Bei hohen Temperaturen überwiegt die spezifische Wärme des Gitters diejenige der Elektronen bei weitem, und  $\gamma$  ist praktisch gleich  $\gamma_{\text{g}}$ . Bei sehr tiefen Temperaturen ist das Umgekehrte der Fall, und  $\gamma$  nähert sich dem Wert von  $\gamma_{\text{e}}$ . Im folgenden werden  $\gamma_{\text{g}}$  und  $\gamma_{\text{e}}$  einzeln diskutiert.

### 1. Grüneisenparameter des Gitters ( $\gamma_{\text{g}}$ )

Bei hohen Temperaturen ( $T > \Theta$ ) ist nach dem Äquipartitionsgesetz  $c_{\mathbf{q}} = 1/2 k_{\text{B}}$  ( $k_{\text{B}}$  = Boltzmannkonstante), so daß  $\gamma_{\text{g}}$  in Gl. (8) den arithmetischen Mittelwert aller  $\gamma_{\mathbf{q}}$  darstellt. Bei tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta$ ) sind im wesentlichen nur die Frequenzen im linearen Teil der Dispersionsrelationen angeregt. Der lineare Teil der Dispersionsrelationen ist durch die Schallgeschwindigkeiten der verschiedenen Schwingungsmodi charakterisiert, diese wiederum sind durch die prinzipiellen elastischen Konstanten des Kristalls gegeben. Bei tiefen Temperaturen läßt sich daher  $\gamma_{\text{g}}$  (wir nennen seinen Grenzwert für  $T \rightarrow 0$  fortan  $\gamma_0$ ) auch ausdrücken als Mittelwert über die relativen Volumenabhängigkeiten der Schallgeschwindigkeiten oder der elastischen Konstanten. Die Rechnung

liefert

$$\gamma_0 = 1/3 - \frac{\sum_i \frac{\partial \ln v_i}{\partial \ln V} \left(\frac{1}{v_i}\right)^3}{\sum_i \left(\frac{1}{v_i}\right)^3} \quad (10)$$

und

$$\gamma_0 = -1/2 \frac{\sum_i \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln V} \left(\frac{1}{c_i}\right)^{3/2}}{\sum_i \left(\frac{1}{c_i}\right)^{3/2}} - 1/6, \quad (11)$$

wobei  $v_i$  die Schallgeschwindigkeit und  $c_i$  die elastische Konstante für den  $i$ -ten Schwingungsmodus bedeuten. Nach (10) wiegen bei der Mittelwertbildung die Beiträge der Schwingungsmodi mit kleinen Schallgeschwindigkeiten (Scherwellen) wesentlich stärker als die Beiträge der Schwingungsmodi mit größeren Schallgeschwindigkeiten (Kompressionswellen). Interessant ist natürlich der Vergleich vom experimentell bestimmten  $\gamma_0$  mit der direkt gemessenen Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten. Leider gibt es bis jetzt nur wenig solche Messungen. BRIDGMAN [31] hat aber die Druckabhängigkeit der Kompressibilität für viele Festkörper bei 300°K gemessen, er gibt normalerweise die Konstanten  $A$  und  $B$  in der Gleichung

$$-(V - V_0)/V_0 = Ap + Bp^2 \quad (12)$$

an ( $p$  = Druck). SLATER hat aus diesen Daten einen Parameter  $\gamma_s$  von der Form

$$\gamma_s = B/A^2 - 1/6, \quad (13)$$

den sogenannten Slater-Grüneisenparameter, definiert. Im Falle, wo die relativen Volumenabhängigkeiten sämtlicher elastischen Konstanten einander gleich sind, ist  $\gamma_s$  identisch mit  $\gamma_0$ . Berechnet man nämlich aus (12) die relative Volumenabhängigkeit der Kompressibilität, so kommt

$$1/2 \partial \ln \kappa / \partial \ln V = B/(A + 2Bp)^2 \cong B/A^2. \quad (14)$$

Der Zusammenhang zwischen der Kompressibilität und den elastischen Konstanten ist in kubischen Metallen gegeben durch

$$\kappa = 3/(c_{11} + 2c_{12}),$$

so daß

$$1/2 \partial \ln \kappa / \partial \ln V = -1/2 \partial \ln (c_{11} + 2c_{12}) / \partial \ln V = B/A^2.$$

Gl. (13) ist daher nur dann mit (11) identisch, wenn  $\partial \ln c_{11} / \partial \ln V = \partial \ln c_{12} / \partial \ln V = \partial \ln c_{44} / \partial \ln V = \partial \ln c_i / \partial \ln V$  ist.

## 2. Grüneisenparameter der Elektronen ( $\gamma_e$ )

**a) Normalleitende Metalle.** Aus Gleichung (4) leiten wir zunächst noch eine thermodynamische Beziehung zwischen  $\gamma_e$  und  $\Gamma$ , dem Koeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen, her, indem wir für die Entropie  $S$  den Anteil der



Elektronen ( $S_e = \Gamma T$ ) einsetzen. Der Elektronenanteil des Ausdehnungskoeffizienten wird dann

$$\beta_e = \kappa T \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_T = \kappa \Gamma / V T \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln V}. \quad (15)$$

$\gamma_e$  berechnet sich hieraus zu

$$\gamma_e = \frac{\beta_e \cdot V}{\kappa \cdot c_e} = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln V}. \quad (16)$$

$\Gamma$  ist proportional der Zustandsdichte  $n(\zeta)$  der Elektronen an der Fermigrenze,  $\gamma_e$  läßt sich daher auch in der Form

$$\gamma_e = \frac{\partial \ln n(\zeta)}{\partial \ln V} + 1 \quad (17)$$

anschreiben und ist somit ein Maß für die relative Änderung der Zustandsdichte an der Fermigrenze mit dem Volumen [ $n(\zeta)$  ist hier die Zustandsdichte pro Volumeneinheit].

Die ausführlichere Form (9) für  $\gamma_e$  ist dem Ausdruck (17) äquivalent. Im Fall eines Leitungsbandes mit isotropen Dispersionsrelationen (kugelförmige Energieflächen im  $\mathbf{k}$ -Raum) läßt sich der Ausdruck (9) wesentlich vereinfachen. Da die Ableitung  $f'_k$  der Fermifunktion nur in unmittelbarer Umgebung der Fermi-Grenzenergie  $\zeta$  von Null verschieden ist, spielen in Gl. (9) nur die Eigenschaften der Eigenwerte  $E_k$  in der Umgebung  $k_B T$  um  $\zeta$  ( $k_B =$  Boltzmannkonstante) eine Rolle. Wir wählen als Energienullpunkt einen Zustand in der Nähe von  $\zeta$  und nehmen an, daß die logarithmische Ableitung  $\partial \ln E_k / \partial \ln V$  für alle  $|E_k| \leq k_B T$  gleich groß sei. Dann läßt sich nach (9) schreiben

$$\gamma_e = - \frac{\sum_k \frac{V}{E_k} \frac{\partial E_k}{\partial V} E_k f'_k}{\sum_k E_k f'_k} = - \partial \ln E_k / \partial \ln V. \quad (18)$$

$\gamma_e$  ist also in diesem Fall direkt ein Maß für die relative Änderung des Energieunterschiedes irgend zweier Zustände in der Nähe der Fermigrenze mit dem Volumen. Bei beliebiger Wahl des Energienullpunktes können wir schreiben

$$\gamma_e = - \partial \ln \Delta E_k / \partial \ln V,$$

wo  $\Delta E_k$  den eben erwähnten Energieunterschied bedeutet.

Die Energie-Eigenwerte  $E_k$  der einzelnen Elektronenzustände sind aus zwei Gründen volumenabhängig, nämlich erstens infolge der Abhängigkeit der Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  vom Volumen [ $|\mathbf{k}| \sim V^{-1/3}$ ] und zweitens deshalb, weil sich im allgemeinen auch die Dispersionsrelationen  $E(\mathbf{k})$  mit dem Volumen ändern (infolge des geänderten Kristallpotentials). In der effektiven Massen-Approximation lautet die Dispersionsrelation

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2 m^*.$$

Nach (18) wird in dieser Näherung

$$\gamma_e = 2/3 + \partial \ln m^* / \partial \ln V. \quad (19)$$

Im Modell freier Elektronen wird der Effekt des Kristallpotentials vernachlässigt, die effektive Masse der Elektronen ist gleich der Ruhemasse und es wird

$\gamma_e = 2/3$ . In Wirklichkeit bewegen sich die Elektronen im Kristallpotential und ihre effektive Masse kann sich wesentlich von der Ruhemasse unterscheiden. Der Beitrag  $\partial \ln m^* / \partial \ln V$  ist im Mittel positiv zu erwarten, da eine Vergrößerung des Atomabstandes die Elektronen normalerweise stärker an die Ionen bindet und sich ihre effektive Masse daher bei einer Volumenvergrößerung erhöht. Das Experiment bestätigt diese Erwartung, die  $\gamma_e$ -Werte der mehrwertigen Metalle sind meist wesentlich größer als  $2/3$ .

Im Fall von überlappenden Bändern muß Gl. (9) etwas eingehender analysiert werden. Es ist insbesondere möglich, daß die Zustände zweier Bänder an der Fermigrenze eine stark voneinander verschiedene Volumenabhängigkeit  $\partial E_{k,l} / \partial V$  aufweisen. Wenn sich außerdem auch noch die Ableitungen der Zustandsdichten (nach der Energie) der beiden Bänder an der Fermigrenze stark voneinander unterscheiden, so können durch thermische Anregung Elektronen vom einen Band ins andere übergehen und dabei besonders große (positive oder negative) Volumenänderungen erzeugen. Der Grüneisenparameter läßt sich in diesem Fall in der Form

$$\gamma_e = \frac{\gamma_{e,l} n_l(\zeta)}{\sum_l n_l(\zeta)} + \frac{\sum_l n_l(\zeta) \left( \frac{\partial \ln n}{\partial E} - \frac{\partial \ln n_l}{\partial E} \right)_{E=\zeta} V \left( \frac{\partial E_l}{\partial V} \right)_{E=\zeta}}{\sum_l n_l(\zeta)} \quad (20)$$

anschreiben.  $n$  ist hier die totale Zustandsdichte,  $n_l$  diejenige des Bandes  $l$ .  $(\partial E_l / \partial V)_{E=\zeta}$  mißt die Volumenabhängigkeit der Zustände des Bandes  $l$  an der Fermigrenze und die Summen gehen über alle Bänder.  $\gamma_{e,l}$  ist der Grüneisenparameter des Bandes  $l$  gemäß (18). Der erste Term in (20) ist ein Mittelwert über die normalen Beiträge der einzelnen Bänder, währenddem der zweite Term die Beiträge von den Bandübergängen beschreibt. Dieser „Bandübergangseffekt“ kann vor allem in Übergangsmetallen erwartet werden, wo schmale Bänder innerer d-Schalen mit dem breiten Leitungsband überlappen. Er läßt sich anschaulich deuten: Ein d-Zustand an der Fermigrenze wirkt sehr wahrscheinlich der Kohäsion entgegen, d.h. sein Wert von  $\partial E_{k,l} / \partial V$  ist negativ. Der entsprechende Wert eines s-Zustands dagegen dürfte weniger stark negativ oder sogar positiv sein. Wenn nun die Ableitung  $\partial \ln n_d / \partial E$  des d-Bandes an der Fermigrenze groß und positiv ist, so verringert sich bei einer Temperaturerhöhung die Anzahl der Elektronen im s-Band zu Gunsten derjenigen im d-Band. Dadurch verringern sich die Kohäsionskräfte und das Volumen wird größer. Ist umgekehrt  $\partial \ln n_d / \partial E$  groß und negativ, so gehen bei einer Temperaturerhöhung d-Elektronen ins s-Band über, was zu einer Verkleinerung des Volumens führt. Je nachdem kann daher der Bandübergangseffekt große positive oder negative Beiträge zu  $\gamma_e$  liefern.

**b) Supraleitende Metalle.** Die freie Energie eines Metalls im supraleitenden Zustand ist stets kleiner als diejenige im Normalzustand bei derselben Temperatur, sie weist auch einen anderen Temperaturverlauf auf. Nach Gl. (4) ist daher auch ein Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erwarten. Wir gehen hier nicht auf die mikroskopische Theorie der Supraleitung ein, sondern beschränken uns auf die Herleitung des thermodynamischen Zusammenhangs zwischen den Volumeneffekten im Supraleiter und dem Unterschied in der thermischen Ausdehnung im normal- und supraleitenden Zustand.

Die Differenz der freien Energien ist durch das kritische Magnetfeld  $H_c$  gegeben:

$$F_n - F_s = \frac{V H_c^2}{8\pi}$$

(die Indices n und s beziehen sich auf den Normalzustand, bzw. auf den supraleitenden Zustand im Feld Null). Ganz allgemein lassen sich daher alle Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften durch das kritische Feld und seine Ableitungen ausdrücken (s. z. B. SHOENBERG, Superconductivity [32]). Für den Unterschied im Volumenausdehnungskoeffizienten ergibt sich

$$\beta_n - \beta_s = -\kappa \left( \frac{d^2 F_n}{\partial V \partial T} - \frac{d^2 F_s}{\partial T \partial T} \right) = -\kappa \frac{d^2}{\partial V \partial T} (V H_c^2 / 8\pi). \quad (21)$$

Hierbei ist der kleine Kompressibilitätsunterschied in den beiden Zuständen (höchstens ein Teil in  $10^4$  [33]) vernachlässigt worden. Die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes wird meistens beschrieben in der Form

$$H_c = H_0 f(t) \quad (22)$$

( $t = T/T_c$ ,  $T_c$  = kritische Temperatur,  $H_0$  = kritisches Feld am absoluten Nullpunkt). Für die meisten Supraleiter ist  $f(t)$  mit guter Näherung gegeben durch

$$f(t) = 1 - t^2. \quad (23)$$

Mit Benützung von (23) schreibt sich (21)

$$\beta_n - \beta_s = -\frac{\kappa H_0^2}{2\pi T_c} [(2h + 1 - 4s)t^3 + (2s - 2h - 1)t], \quad (24)$$

wobei die Abkürzungen  $h = \partial \ln H_0 / \partial \ln V$  und  $s = \partial \ln T_c / \partial \ln V$  benützt werden. Die kritische Temperatur  $T_c$  und das kritische Feld  $H_0$  am absoluten Nullpunkt hängen aus thermodynamischen Gründen mit  $\Gamma$ , dem Koeffizienten der spezifischen Wärme der Elektronen im Normalzustand, zusammen (s. z. B. SHOENBERG [32]):

$$\Gamma = -\frac{V H_0^2}{4\pi T_c^2} f''(0) \quad (' = d/dt). \quad (25)$$

Die Volumenableitungen dieser drei Größen sind daher ebenfalls korreliert. Unter der Voraussetzung einer parabolischen kritischen Feldkurve [ $f''(0) = -2$ ] folgt aus (25)

$$\gamma_e - 1 = 2h - 2s \quad (\gamma_e = \partial \ln \Gamma / \partial \ln V). \quad (26)$$

Mit Berücksichtigung von (25) und (26) kann (24) auch in der Form

$$\beta_n - \beta_s = -\frac{\kappa \Gamma T_c}{V} [(\gamma_e - 2s)t^3 - \gamma_e t] \quad (27)$$

angeschrieben werden. Danach ändert sich der Ausdehnungskoeffizient beim Überschreiten der kritischen Temperatur im Feld Null unstetig um den Betrag

$$(\beta_n - \beta_s)_{T=T_c} = \frac{\kappa \Gamma T_c}{V} 2s. \quad (28)$$

Unter der Annahme, daß der Gitteranteil der thermischen Ausdehnung in beiden Zuständen derselbe ist, läßt sich schließlich noch der Elektronenanteil des Ausdehnungskoeffizienten im supraleitenden Zustand,  $\beta_{es}$ , angeben. Im Normal-

zustand ist  $\beta_{en}$  nach (15) und (16) gegeben durch

$$\beta_{en} = \kappa(\Gamma/V)\gamma_e T, \quad (29)$$

nach (27) wird daher

$$\beta_{es} = \frac{\kappa\Gamma}{VT^2}(\gamma_e - 2s)T^3. \quad (30)$$

Für den Grüneisenparameter der Elektronen ( $\gamma_{es}$ ) im supraleitenden Zustand liefert die Rechnung im allgemeinsten Fall

$$\gamma_{es} = \frac{\beta_{es}V}{\kappa c_{es}} = \frac{\gamma_e \left( f''_0 - \frac{ff'}{t} \right) + s \left( f'^2 + ff'' - \frac{ff'}{t} \right) - \frac{ff'}{t} \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln V} + \frac{\partial \ln f'}{\partial \ln V} \right)}{f''_0 - f'^2 - ff''}. \quad (31)$$

$f$  beschreibt hier wiederum die reduzierte kritische Feldkurve (Gl. 22),  $t = T/T_c$  und die Striche bedeuten Ableitungen nach  $t$ . Für die parabolische kritische Feldkurve (23) reduziert sich (31) auf

$$\gamma_{es} = (\gamma_e - 2s)/3. \quad (32)$$

Zur Auswertung ist es oft bequem, den Volumenunterschied zwischen dem normalen und supraleitenden Zustand als Funktion von  $\gamma_e$  und  $s$  zu kennen: Das Integral von (24) über die Temperatur liefert

$$(V_n - V_s)/V_n = -\frac{\kappa H_0^2}{8\pi} [(\gamma_e - 2s)t^4 - 2\gamma_e t^2 + \gamma_e + 2s]. \quad (33)$$

Durch die Messung der thermischen Ausdehnung im supraleitenden Zustand läßt sich also insbesondere die relative Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur ( $s = \partial \ln T_c / \partial \ln V$ ) bestimmen.

### 3. Verallgemeinerung auf weitere Systeme

Formel (9) kann auf ein beliebiges energie- und entropietragendes System angewandt werden, solange sich dieses durch einzelne Anregungszustände  $E_k$  beschreiben läßt. Können zum Beispiel in einer ferromagnetischen Substanz die Anregungen des Grundzustandes mit Hilfe eines einzigen Austauschintegrals beschrieben werden (Spinwellenmodell), so ist der „magnetische“ Grüneisenparameter, d. h. das Verhältnis der magnetischen Anteile des Volumenausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme, dividiert durch die Kompressibilität, ein Maß für die relative Volumenabhängigkeit dieses Austauschintegrals.

Verschiedene Ionen-Kristalle zeigen bei tiefen Temperaturen eine Anomalie der spezifischen Wärme, welche durch den Stark-Effekt verursacht wird. Aus der entsprechenden Anomalie in der thermischen Ausdehnung läßt sich analog zum magnetischen Grüneisenparameter ein „Stark-Effekt“-Grüneisenparameter  $\gamma_{st}$  definieren. Im einfachen Fall, wo ein entarteter Grundzustand eines Ions in zwei Zustände mit der Energiedifferenz  $\Delta E$  aufspaltet, ist  $\gamma_{st}$  ein Maß für die relative Volumenabhängigkeit dieser Aufspaltung:

$$\gamma_{st} = -\partial \ln \Delta E / \partial \ln V.$$

### 4. Das Teilchengas-Modell

In der Feldtheorie werden die Phononen als Teilchen mit dem Impuls  $\hbar \mathbf{k}$  und der Energie  $\hbar \omega$  behandelt. Es erhebt sich die Frage, ob mit dieser Auffassung

die thermische Ausdehnung formal auch gedeutet werden kann als Folge der Temperaturabhängigkeit des Drucks dieses Teilchengases\*. Es zeigt sich, daß eine solche Interpretation nur dann möglich ist, wenn die Dispersionsrelationen sowohl für die Phononen wie für die Elektronen nicht vom Volumen abhängen. Für diesen (hypothetischen) Fall ist es z. B. leicht zu zeigen, daß der Gitteranteil der Ausdehnung als Folge der Änderung des „Phonondrucks“ mit der Temperatur gedeutet werden kann. Nach Gl. (2) sowie nach Gl. (6) im Anhang läßt sich schreiben

$$\beta_{\text{g}}/\alpha = \partial P_{\text{ph}}/\partial T = -\hbar \sum_{\mathbf{q}} (\partial \omega_{\mathbf{q}}/\partial V) f'_{\mathbf{q}}. \quad (34)$$

$P_{\text{ph}}$  ist der Phonondruck. In der Dispersionsrelation  $\omega = f(\mathbf{q})$  der Phononen ist die Funktion  $f$  nach der gemachten Voraussetzung volumenunabhängig, deshalb wird

$$\partial \omega_{\mathbf{q}}/\partial V = (\partial \omega_{\mathbf{q}}/\partial \mathbf{q}) \partial \mathbf{q}/\partial V = \mathbf{v}_{\mathbf{q}} (\partial \mathbf{q}/\partial V).$$

$\mathbf{v}_{\mathbf{q}}$  ist die Schallgeschwindigkeit, d. h. die Teilchengeschwindigkeit der Phononen. (34) wird somit

$$\partial P_{\text{ph}}/\partial T = -\hbar \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{v}_{\mathbf{q}} (\partial \ln \mathbf{q}/\partial \ln V) (\mathbf{q}/V) f'_{\mathbf{q}}.$$

Im isotropen Fall, auf welchen wir uns hier beschränken, ist  $\partial \ln \mathbf{q}/\partial \ln V = -1/3$  und es läßt sich schreiben

$$\partial P_{\text{ph}}/\partial T = 3\hbar \sum_{q_x} v_x (1/3) (q_x/V) f'_{\mathbf{q}} = \partial/\partial T [2/V \sum_{q_x > 0} v_x (\hbar q_x) f_{\mathbf{q}}]. \quad (35)$$

Die eingeklammerte Größe auf der rechten Seite von (35) entspricht in der Tat dem Druck  $P_{xx}$  eines Gases von Teilchen auf eine Fläche normal zur  $x$ -Achse. Die Teilchen bewegen sich mit der Geschwindigkeit  $v_x$  und dem Impuls  $\hbar q_x$ . Sie werden an der Fläche elastisch reflektiert und erfahren dabei eine Impulsänderung  $2\hbar q_x$ . Die Reaktion der Impulsänderungen sämtlicher Teilchen pro Zeiteinheit ist der Druck  $P_{xx}$ .

Ganz analog läßt sich diese Idee des Teilchengas-Modells auch entwickeln für den Elektronenanteil der thermischen Ausdehnung, jedoch ebenfalls nur unter der Bedingung, daß die Dispersionsrelationen der Elektronen volumenunabhängig sind. In Wirklichkeit sind die Dispersionsrelationen der Phononen und Elektronen stets volumenabhängig, d. h. die Ableitungen  $\partial \omega_{\mathbf{q}}/\partial V$  und  $\partial E_{\mathbf{k}}/\partial V$  enthalten stets auch Terme, welche von der Änderung der elastischen Konstanten bzw. von der Änderung des Kristallpotentials mit dem Volumen herrühren. Formal lassen sich diese Effekte im Teilchengas-Modell allerdings als eine Art van der Waals-Korrektur berücksichtigen; es verliert aber dadurch seine Anschaulichkeit weitgehend.

#### IV. Experimentelle Resultate

Die theoretische Erwartung, daß bei genügend tiefen Temperaturen ( $T \sim \sim \Theta/20 - \Theta/50$ ) der thermische Ausdehnungskoeffizient analog wie die spezifische Wärme in der Form

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = A T + B T^3$$

\* Ich danke Herrn Professor GRASSMANN für die Anregung zu dieser Idee.

dargestellt werden kann, d.h. daß die Grüneisenparameter des Gitters bzw. der Elektronen in diesem Temperaturbereich konstant sind, hat sich für die meisten der untersuchten Metalle experimentell bestätigt. Gemessen wurde stets die integrale Längenänderung  $\Delta L$  der Proben beim Aufheizen von  $1,5^\circ\text{K}$  aus. Zur Bestimmung der Ausdehnung zwischen  $0^\circ\text{K}$  und  $1,5^\circ\text{K}$  wurde die gemessene  $\Delta L - T$  Kurve graphisch differenziert, der so erhaltene Ausdehnungskoeffizient nach Null Grad (wo er verschwinden muß) extrapoliert und hernach von  $0^\circ\text{K}$  bis  $1,5^\circ\text{K}$  wieder integriert. Diese Ausdehnung ist meist kleiner als  $1 \text{ \AA}$ , so daß dadurch kein wesentlicher Fehler entstehen kann.

Fast alle Resultate sind im Diagramm  $\frac{\Delta L(T)}{L T^2}$  gegen  $T^2$  ausgewertet worden, wobei hier  $\Delta L(T)$  die Ausdehnung von  $0^\circ$  bis zur Temperatur  $T$  bedeutet. Einem Temperaturverlauf des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von der Form

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = a T + b T^3 \quad (36)$$

entspricht in diesem Diagramm eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt  $a/2$  und der Steigerung  $b/4$ . Der lineare Ausdehnungskoeffizient kann aus dem  $\Delta L/L T^2 - T^2$  Diagramm nach der Formel

$$\alpha = 2 T^3 (y/x + \partial y/\partial x)$$

bestimmt werden, wobei hier  $y$  für  $\Delta L/L T^2$  und  $x$  für  $T^2$  steht.

Die Resultate werden in der folgenden Reihenfolge dargestellt und diskutiert: Zunächst werden die flächenzentriert kubischen Metalle Aluminium, Blei und Platin besprochen, dann die raumzentriert kubischen Metalle Molybdän, Tantal und Wolfram, sodann die hexagonalen Metalle Magnesium, Cadmium, Rhenium und Titan und schließlich die seltenen Erden Lanthan, Cerium, Neodymium, Gadolinium und Ytterbium. Mit Ausnahme von Tantal waren sämtliche Proben polykristallin. Es wurde angenommen, daß für die polykristallinen Proben sowohl der kubischen als auch der hexagonalen Metalle der Volumenausdehnungskoeffizient  $\beta$  das Dreifache des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  beträgt. Die gemessenen Koeffizienten  $a$  und  $b$  sind, unter Angabe des Gültigkeitsbereiches von (36), in Tabelle 1 enthalten; sie entsprechen den in den Figuren eingezeichneten Geraden. Die zur Berechnung der Grüneisenparameter  $\gamma_\infty$ ,  $\gamma_0$  und  $\gamma_e$  nötigen Daten sind samt den Quellenangaben in den Tabellen 2a u. b zusammengestellt. Zur Bestimmung von  $\gamma_\infty$  (dem Grüneisenparameter des Gitters bei Zimmertemperatur) sind an sich definitionsgemäß die spezifische Wärme  $c_v$  bei konstantem Volumen und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  zu benutzen. Anstelle von  $c_v$  und  $\kappa_T$  lassen sich jedoch auch die spezifische Wärme  $c_p$  bei konstantem Druck und die adiabatische Kompressibilität  $\kappa_s$  verwenden, denn es gilt

$$c_p \cdot \kappa_T = c_p \cdot \kappa_s.$$

Diese Relation folgt aus den Beziehungen

$$c_p = c_v (1 + \gamma \beta T)$$

$$\kappa_s = \kappa_T \frac{1}{1 + \gamma \beta T},$$

( $\beta$  = Volumenausdehnungskoeffizient,  $\gamma$  = totaler Grüneisenparameter). In Ta-

belle 2a ist  $c_p$  aufgeführt, weil in der Literatur meistens  $\kappa_s$  angegeben wird. In Tabelle 2b ist der Koeffizient des  $T^3$ -Terms der spezifischen Wärme des Gitters durch  $\Theta_0$ , die Debye-Temperatur am absoluten Nullpunkt, gegeben (s. z. B. KEESOM und PEARLMAN in Handbuch der Physik, Kältephysik I [34]).  $\gamma_0$  berechnet sich nach der Formel

$$\gamma_0 = \frac{1}{1,944 \cdot 10^4} (V_m/\kappa_T) 3b (\Theta_0/100)^3$$

in *cgs*-Einheiten, wobei  $V_m$  das Molvolumen und  $b$  der Koeffizient des  $T^3$ -Terms in Gl. (36) ist.  $\gamma_s$  (in Tabelle 1) ist die aus BRIDGMANS Kompressibilitätsmessungen berechnete Slater-Grüneisenkonstante (s. Gl. [13]).

### 1. Kubische Metalle

*Aluminium.* Reinheit der Probe: 99,99%. Die Meßresultate sind in Fig. 9 dargestellt. Nach den theoretischen Betrachtungen im Abschnitt III (unter 1.) hängt  $\gamma_0$ , der Grüneisenparameter des Gitters bei tiefen Temperaturen, mit der Volumenabhängigkeit der elastischen Konstanten zusammen. SCHMUNK und SMITH [35] haben die Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten von Aluminium gemessen, und COLLINS [36] hat aus diesen Daten den nach Gl. (11) theoretisch zu erwartenden Wert von  $\gamma_0$  berechnet. Er erhält den Wert 2,62, was innerhalb des Meßfehlers mit dem experimentell gefundenen Wert von  $\gamma_0$  (2,3) übereinstimmt (s. Tabelle 1). Nach SCHMUNK und SMITH ist die relative Druckabhängigkeit aller drei elastischen Konstanten ungefähr gleich groß, daher stimmt auch (nach den Gleichungen (11) bis (14))  $\gamma_s$  mit  $\gamma_0$  überein ( $\gamma_s = 2,6$ ). Die Tatsache, daß auch  $\gamma_\infty$  (2,35) gleich groß ist wie  $\gamma_0$  (2,3), läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß die hohen (inbegriffen die optischen) Frequenzen im nichtlinearen Teil der Dispersionsäste etwa dieselbe relative Volumenabhängigkeit aufweisen wie die tiefen Frequenzen.

Der Elektronenanteil der thermischen Ausdehnung liefert für den Grüneisenparameter der Elektronen,  $\gamma_e$ , den Wert 2,0. Für das Modell freier Elektronen, in welchem die Dispersionsrelationen  $E(k)$  unabhängig vom Volumen sind, wäre nach dem unter III. 2. Gesagten ein Wert  $\gamma_e = 2/3$  zu erwarten. Das Modell freier Elektronen ist demnach in Aluminium eine schlechte Näherung, denn die Dispersionsrelationen hängen offensichtlich relativ stark vom Volumen ab. In der effektiven Massen-Approximation ergibt sich nach Gl. (19) eine mittlere Volumenabhängigkeit der effektiven Masse von

$$d \ln m^*/d \ln V = 1,3 .$$

*Blei.* Reinheit der Probe: 99,999%. Das  $T^3$ -Gebiet der spezifischen Wärme des Gitters liegt unterhalb 4°K ( $\sim \Theta/20$ ) [37]. Oberhalb dieser Temperatur variiert sie mit einer höheren Potenz, was sich auch dadurch beschreiben läßt, daß  $\Theta$  mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für einen elastisch anisotropen Kristall (der Anisotropiefaktor  $2c_{44}/(c_{11}-c_{12})$  beträgt für Blei 3,79). Ganz entsprechend verhält sich auch die thermische Ausdehnung (Fig. 10). Infolge des niedrigen Wertes von  $\Theta_0$  von Blei ( $\Theta_0 = 108^\circ\text{K}$ ) ist die Gitter-Ausdehnung bis hinunter zu 1°K größer als die „elektronische“ Ausdehnung, was die Bestimmung des Elektronenanteils erschwert und ihn mit einem großen Fehler behaftet. Blei wird bei 7,2°K supraleitend. Im normalleitenden

Zustand (im überkritischen Magnetfeld) ist der lineare Ausdehnungskoeffizient unterhalb 4 °K gegeben durch

$$\alpha_n = (1 \pm 2) \cdot 10^{-9} T + (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T^3 .$$

Dieses Resultat stimmt innerhalb des Meßfehlers mit dem von WHITE [38] angegebenen überein. Nach WHITE ist

$$\alpha_n = (2 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} T + (1,65 \pm 0,12) \cdot 10^{-9} T^3 .$$

Im supraleitenden Zustand fehlt der lineare Term und  $\alpha_s$  ist näherungsweise gegeben durch

$$\alpha_s = (1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} T^3 .$$

Nach WHITE'S Messungen ist  $\gamma_0$  ungefähr gleich groß wie  $\gamma_\infty$  ( $\gamma_0 = 2,7, \gamma_\infty = 2,65$ ). Nach den Resultaten von Fig. 10 wird  $\gamma_0$  (2,4) etwas kleiner als  $\gamma_\infty$ , wobei die Unsicherheit von  $\gamma_0$  allerdings beträchtlich ist.

Aus dem Grüneisenparameter der Elektronen  $\gamma_{es}$  im supraleitenden Zustand läßt sich nach (32) die Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur,  $s = d \ln T_c / d \ln V$ , berechnen. Der Elektronenanteil des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im supraleitenden Zustand ist unterhalb 4 °K gegeben durch  $\alpha_{es} = - (0,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T^3$ . Nach HOROWITZ et al. [39] variiert der Elektronenanteil der spezifischen Wärme im supraleitenden Zustand zwischen 1 °K und 4 °K ebenfalls mit  $T^3$ :

$$c_{es} = 2,09 \cdot 10^3 T^3 \text{ erg/Mol}^\circ\text{K} .$$

Hieraus erhalten wir für  $\gamma_{es}$  den Wert  $- (2,5 \pm 2,5)$ . Unter

Benützung von WHITE'S genauere Wert für  $\gamma_e$  ( $1,7 \pm 0,5$ ) folgt damit aus (32)

$$s = \gamma_e/2 - 3\gamma_{es}/2 = 4,6 \pm 5 .$$

*Platin.* Reinheit der Probe: 99,99%. Die Debye-Temperatur von Platin ist nach KESOM und KOK [40] unterhalb 10 °K ( $\sim \Theta/20$ ) konstant. Nach den Messungen in Fig. 9 variiert auch der Gitteranteil des Ausdehnungskoeffizienten in diesem

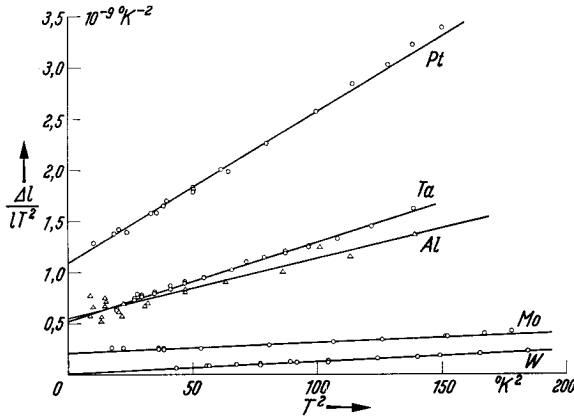


Fig. 9. Lineare thermische Ausdehnung  $\Delta l$  von Al, Pt, Mo, Ta, W-Proben, dargestellt im Diagramm  $\Delta l/lT^2$  gegen  $T^2$

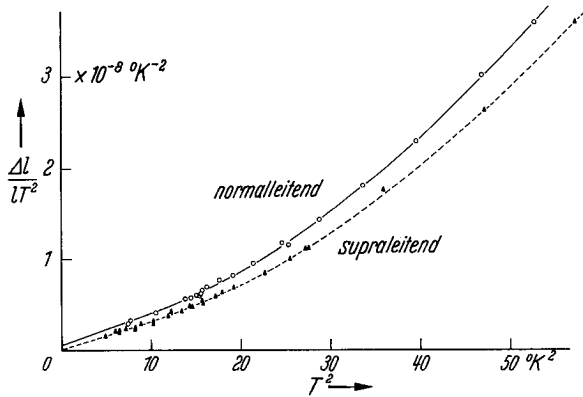


Fig. 10. Lineare thermische Ausdehnung  $\Delta l$  einer Blei-Probe im normal- und supraleitenden Zustand, dargestellt im Diagramm  $\Delta l/lT^2$  gegen  $T^2$



Bereich mit  $T^3$ . In Ermangelung von Daten über die elastischen Konstanten bei hohen und tiefen Temperaturen wurde für die Kompressibilität BRIDGMANS Wert bei Zimmertemperatur benützt.  $\gamma_0$  (2,7) und  $\gamma_\infty$  (2,60) sind innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich, was wie bei Aluminium für eine ähnliche Druckabhängigkeit der drei prinzipiellen elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  spricht. Es muß daher überraschen, daß der aus BRIDGMANS Kompressibilitätsdaten berechnete Wert der Slater-Grüneisenkonstanten  $\gamma_s$  (12,2) etwa das Fünffache von  $\gamma_0$  beträgt.

Der Wert von  $\gamma_e$  (2,5) beträgt für Platin etwa das Vierfache des Wertes 2/3 für freie Elektronen. Das Platin-Atom hat in seinem Grundzustand neun 5d-Elektronen sowie ein 6s-Elektron. Im Platin-Kristall überlappen vermutlich das schmale 5d- und das breite 6s-Band. Nach den Ausführungen im Abschnitt III, 2. (Gl. (20)) können deshalb eventuell thermisch angeregte Bandübergänge zum hohen Wert von  $\gamma_e$  beitragen. Es ist anzunehmen, daß ein Zustand an der Fermigrenze des 5d-Bandes stärker „abstoßend“ wirkt (d. h. daß sein Wert von  $dE/dV$  stärker negativ ist) als ein entsprechender Zustand im 6s-Band. Nach (20) müßte dann die Ableitung  $d \ln n_d/dE$  der Zustandsdichte des 5d-Bandes an der Fermigrenze stark positiv sein, damit bei Erhöhung der Temperatur Elektronen vom 6s-Band ins 5d-Band übergehen und zu einer Volumenvergrößerung beitragen können.

*Molybdän.* Reinheit der Probe: 99,95%. Nach HOROWITZ et al. [41] variiert die spezifische Wärme des Gitters bis 20°K ( $\sim \Theta/20$ ) praktisch mit  $T^3$ , währenddem nach Fig. 9 der Gitteranteil des Ausdehnungskoeffizienten oberhalb 11°K mit einer noch höheren Potenz der Temperatur ansteigt. Nach ERFLING [42] behält  $\gamma$  den Wert von 1,6 bei bis hinunter zu Temperaturen von 70°K. Die Änderung von  $\gamma_\infty$  (1,67) nach  $\gamma_0$  (1,1) findet daher offenbar im Temperaturgebiet zwischen etwa  $\Theta/10$  und  $\Theta/40$  statt. Die Verschiedenheit von  $\gamma_\infty$  und  $\gamma_0$  deutet darauf hin, daß die elastischen Scherkonstanten  $c_{44}$  und  $1/2(c_{11} - c_{12})$  relativ weniger volumenabhängig sind als die Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{12}$  (s. Gl. (11)). Wie bei Platin ist der Wert von  $\gamma_s$  (6,0) unwahrscheinlich hoch. Auffallend ist der kleine Absolutwert der Gitter-Grüneisenparameter  $\gamma_\infty$  und  $\gamma_0$ , er ist typisch für Übergangsmetalle mit weniger als halb gefüllter innerer d-Schale. Im Gegensatz dazu weisen die Edelmetalle mit ihren gefüllten inneren d-Schalen stets Werte von  $\gamma_0$  zwischen 2 und 3 auf. Ungefüllte innere d-Schalen verursachen demnach eine kleinere Anharmonizität des Gitterpotentials als gefüllte innere d-Schalen.

Der Wert von  $\gamma_e$  (1,6) beträgt etwas mehr als das Doppelte desjenigen für freie Elektronen; er kann sowohl durch die Volumenabhängigkeit der Dispersionsrelationen innerhalb des 5s- sowie des 4d-Bandes als auch durch thermisch induzierte Übergänge vom 4d- ins 5s-Band zustande kommen.

*Tantal.* Reinheit der Probe: hoch (zonengeschmolzener Einkristall). Die Messungen im normalleitenden Zustand oberhalb der kritischen Temperatur sind in Fig. 9 dargestellt. Die Ausdehnung von 0°K bis zur kritischen Temperatur von 4,4°K wurde durch Extrapolation des Ausdehnungskoeffizienten nach 0°K und Integration von 0°K bis 4,4°K bestimmt. Die eingezeichnete Gerade entspricht der Gleichung

$$\alpha_n = (1,04 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T + (3,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} T^3,$$

was gut mit dem von WHITE [43] angegebenen Resultat

$$\alpha_n = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} T + (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} T^3$$

übereinstimmt. Die hieraus berechneten Werte von  $\gamma_0(1,7)$  und  $\gamma_e(1,2)$  sowie auch  $\gamma_\infty(1,67)$  sind ähnlich denjenigen von Molybdän; allerdings ist hier  $\gamma_0 \cong \gamma_\infty$ , d. h. der Grüneisenparameter des Gitters ändert sich praktisch nicht mit der Temperatur. Der kleinere Wert von  $\gamma_s(1,09)$  deutet darauf, daß die elastischen Konstanten trotzdem nicht alle gleich druckabhängig sind.

Fig. 11 zeigt die beobachteten Längenänderungen der Probe beim Aufheizen von  $1,5^\circ\text{K}$  aus. Im supraleitenden Zustand unterhalb  $4,4^\circ\text{K}$  findet zunächst eine Kontraktion statt, welcher oberhalb der kritischen Temperatur die normale Dilatation folgt. Der relative Längenunterschied der Probe im normal- und supraleitenden Zustand  $(L_s - L_n)/L_n$  am absoluten Nullpunkt beträgt  $1,72 \cdot 10^{-8}$ . Nach den thermodynamischen Betrachtungen im Abschnitt III, 2. läßt sich daraus die relative Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur,  $s = d \ln T_c / d \ln V$ , bestimmen (Gl. (33)). Mit den Werten  $H_0 = 824 O_e$  [44] und  $\kappa = 0,510 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  [45] wird

$$s = 1,3 \pm 0,3.$$

In Fig. 12 ist schließlich noch der gemessene (mittlere) Verlauf des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  im normal- und supraleitenden Zustand im Diagramm  $\alpha/T$  gegen  $T^2$  dargestellt. Im supraleitenden Zustand unterhalb  $4,4^\circ\text{K}$  ist die experimentelle Unsicherheit von  $\alpha$  ziemlich groß, jedoch scheint hier  $\alpha$  in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung (Gl. (30)) mit  $T^3$  zu variieren. Beim Überschreiten der kritischen Temperatur springt  $\alpha$  unstetig auf seinen Wert im normalleitenden Zustand, wie dies von Gl. (28) gefordert wird.

**Wolfram.** Reinheit der Probe: 99,99%. Wolfram besitzt überraschenderweise fast keinen Elektronenanteil in der thermischen Ausdehnung (Fig. 9). Die Gitter-Grüneisenparameter  $\gamma_\infty(1,66)$  und  $\gamma_0(1,1)$  weisen die für Übergangsmetalle typischen niedrigen Werte auf. Wie bei Molybdän ist  $\gamma_0$  etwas kleiner als  $\gamma_\infty$ , die

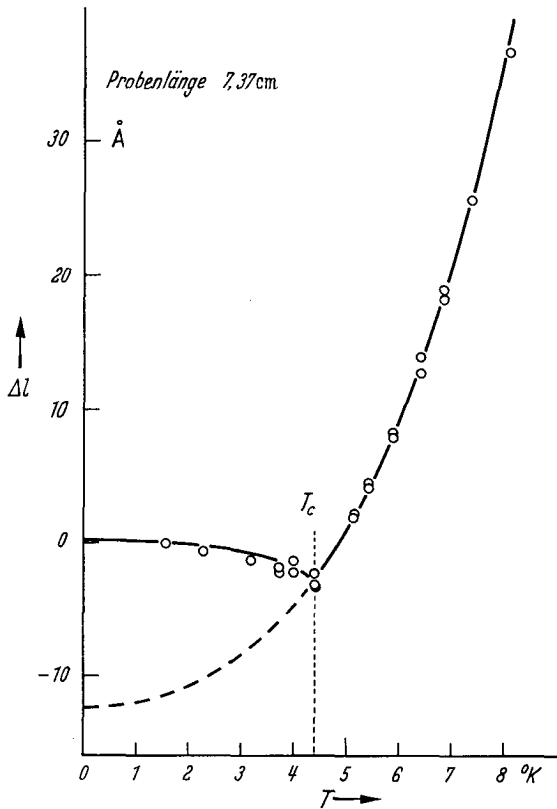


Fig. 11. Lineare thermische Ausdehnung  $\Delta l$  einer 7,37 cm langen Tantal-Probte, gemessen von  $1,5^\circ\text{K}$  aus ( $T_c =$  kritische Temperatur)

Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten für Scherschwingungen scheint daher etwas kleiner zu sein als diejenige für Kompressionswellen.

Besonders interessant ist der kleine Wert von  $\gamma_e(0,2)$ . Das Wolfram-Atom hat im Grundzustand eine ähnliche Konfiguration wie das Tantal- oder das Rhenium-Atom (Tantal besitzt ein 5d-Elektron weniger, Rhenium eines mehr als Wolfram). Die Dispersionsrelationen in den Kristallen dieser drei Substanzen dürften daher

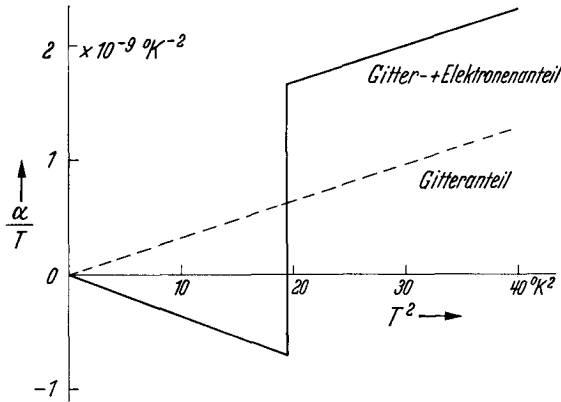


Fig. 12. Mittlerer Verlauf des beobachteten linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Tantal mit der Temperatur, dargestellt im Diagramm  $\alpha/T$  gegen  $T^2$

eine ähnliche Volumenabhängigkeit aufweisen, so daß zunächst auch ähnliche Werte von  $\gamma_e$  zu erwarten wären. Offenbar liefert jedoch der Effekt der thermisch induzierten Bandübergänge (Gl. (20)) in Wolfram einen negativen Beitrag zu  $\gamma_e$ , welcher den positiven Beitrag der einzelnen Bänder gerade aufhebt. Wenn wir (wie bei Platin) annehmen, daß der Wert von  $dE/dV$  für die

5d-Zustände an der Fermi-

grenze kleiner ist als für die 6s-Zustände, so müßte nach (20) die Ableitung  $(d \ln n_d/dE)_{E=\xi}$  der Zustandsdichte des 5d-Bandes an der Fermigrenze stark negativ sein, um diesen Effekt zu erzeugen.

## 2. Hexagonale Metalle

Ist die thermische Ausdehnung eines hexagonalen Kristalls anisotrop, so entstehen beim Abkühlen einer polykristallinen Probe innere Spannungen. Wir nehmen im folgenden an, daß der Spannungszustand der einzelnen Kristallite deren thermische Volumenausdehnung im Mittel nicht beeinflusst. Unter dieser Annahme beträgt die Volumenausdehnung eines Einkristalls das Dreifache der linearen Ausdehnung eines idealen Polykristalls.

*Magnesium.* Reinheit der Probe: 99,99%. Entsprechend dem Umstand, daß der Magnesiumkristall mit seinem Achsenverhältnis von  $c/a = 1,623$  beinahe die hexagonal dichteste Kugelpackung ( $c/a = (8/3)^{1/2} = 1,633$ ) aufweist, ist er elastisch ziemlich isotrop. Er zeigt daher auch keine große Anisotropie in der thermischen Ausdehnung. WHITE [30] hat den Ausdehnungskoeffizienten von Magnesium-Einkristallen gemessen, er erhält unterhalb  $10^\circ\text{K}$  für die Ausdehnung parallel und normal zur  $c$ -Achse das folgende Resultat:

$$\alpha_{\parallel} = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T + (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} T^3,$$

$$\alpha_{\perp} = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T + (3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} T^3.$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient einer polykristallinen Probe berechnet sich hieraus zu

$$\alpha = \frac{\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}}{3} = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T + (2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} T^3.$$

Dies läßt sich vergleichen mit unseren Messungen an einer polykristallinen Probe (Fig. 13): Die eingezeichnete Gerade liefert

$$\alpha = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T + (4,16 \pm 0,4) \times 10^{-11} T^3.$$

Der Elektronenterm stimmt mit WHITE'S Resultat überein, nicht aber der Gitterterm. Die Diskrepanz scheint außerhalb des Meßfehlers zu liegen und systematischer Natur zu sein.

SCHMUNK und SMITH [35] haben die Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten des Magnesiumkristalls bei Zimmertemperatur gemessen. Nach den Resultaten dieser Autoren unterscheiden sich die Druckabhängigkeiten der Frequenzen der verschiedenen Schallschwingungsmodi nicht stark voneinander. Die Werte von  $-\frac{d \ln \omega}{d \ln V}$  liegen zwischen 1,23 und 1,85, wobei die tieferen Werte den Scherschwingungen, die höheren den Kompressionswellen entsprechen. Nach (8) sollte daher  $\gamma_0$  zwischen diesen beiden Werten liegen; eher näher bei 1,23, weil die Scherschwingungen bei tiefen Temperaturen dominieren. In guter Übereinstimmung hiermit folgt aus WHITE'S Daten  $\gamma_0 = 1,4$ , so daß unser Wert  $\gamma_0 = 2,1$  vermutlich der unzuverlässigere ist. Wie aus der Arbeit von SCHMUNK und SMITH hervorgeht, ist der aus BRIDGMAN'S Daten berechnete Wert von  $\gamma_s(2,7)$  wesentlich zu hoch.

Der Wert von  $\gamma_e(1,8)$  gleicht demjenigen von Aluminium. Die Dispersionsrelationen  $E(\mathbf{k})$  der Elektronen sind daher in diesen beiden Metallen im Mittel gleich stark volumenabhängig.

Der Wert von  $\gamma_e(1,8)$  gleicht demjenigen von Aluminium. Die Dispersionsrelationen  $E(\mathbf{k})$  der Elektronen sind daher in diesen beiden Metallen im Mittel gleich stark volumenabhängig.

*Cadmium.* Reinheit der Probe: 99,999%. Das Achsenverhältnis  $c/a$  des Cadmium-Kristalls beträgt 1,89, es ist also wesentlich größer als dasjenige der hexagonal dichtesten Kugelpackung ( $c/a = 1,633$ ). Der Cadmium-Kristall ist elastisch stark anisotrop, er ist z. B. in der  $c$ -Richtung wesentlich leichter zusammendrückbar als normal zur  $c$ -Richtung. Eine Folge dieser elastischen Anisotropie ist die starke Temperaturabhängigkeit der Debye-Temperatur bei tiefen Temperaturen: Das  $T^3$ -Gebiet der spezifischen Wärme sowie auch des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Gitters beschränkt sich auf den Bereich unterhalb 3°K ( $\sim \Theta/60$ ) (Fig. 15). Auch die thermische Ausdehnung ist stark anisotrop: Nach WHITE [46] ist der Ausdehnungskoeffizient normal zur  $c$ -Achse unterhalb 40°K negativ. Fig. 14 enthält die Messungen an zwei polykristallinen Proben. Probe I hatte eine unbekannte Vorgeschichte, Probe II wurde im Hochvakuum geschmolzen und anschließend abgeschreckt. Aus der guten Übereinstimmung der beiden Messungen läßt sich schließen, daß in beiden Proben keine bevorzugte Kristallorientierung

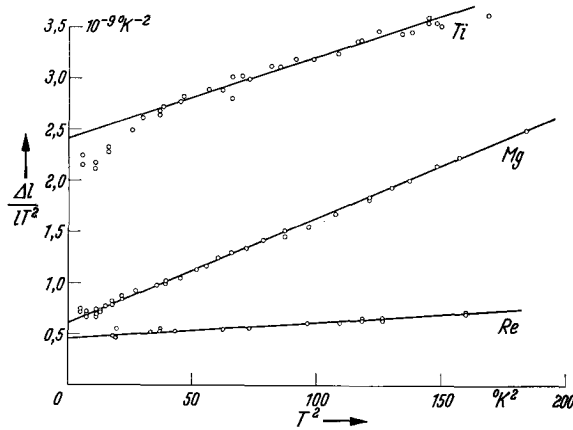


Fig. 13. Lineare thermische Ausdehnung  $\Delta l$  von Mg, Re, Ti-Proben, dargestellt im Diagramm  $\Delta l/l T^2$  gegen  $T^2$

bestand, so daß die beobachtete lineare Ausdehnung in erster Näherung dem dritten Teil der Volumenausdehnung entsprechen dürfte.

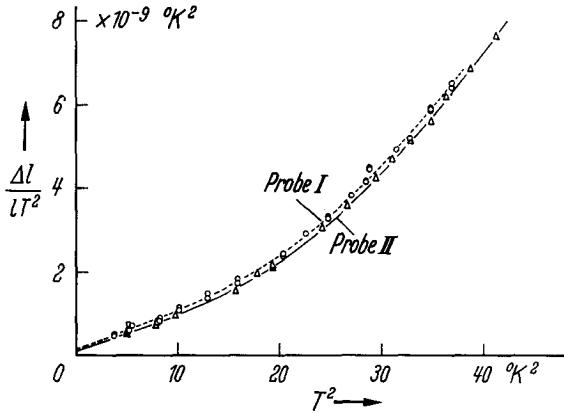


Fig. 14. Lineare thermische Ausdehnung  $\Delta l$  von zwei polykristallinen Proben von Cadmium, dargestellt im Diagramm  $\Delta l/lT^2$  gegen  $T^2$ .  
○ Probe I, △ Probe II

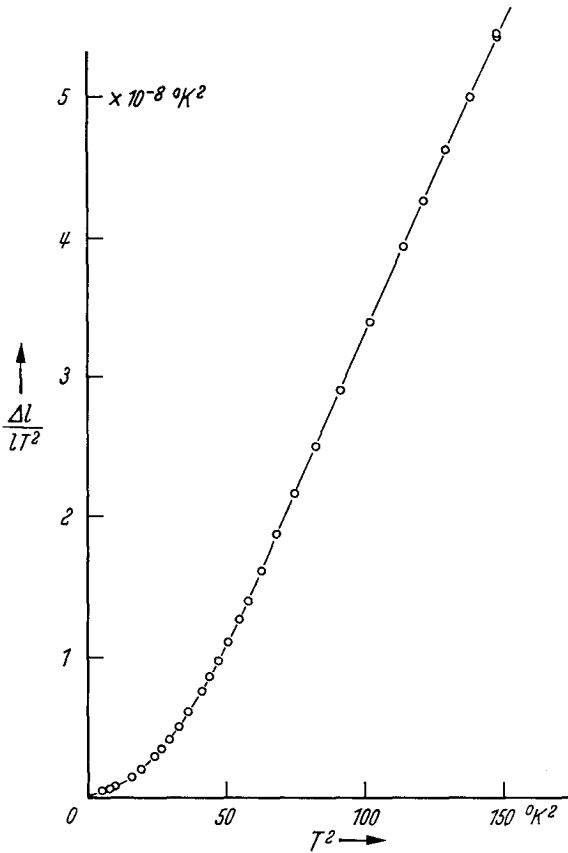


Fig. 15. Lineare thermische Ausdehnung der polykristallinen Cadmium-Probe II, dargestellt im Diagramm  $\Delta l/lT^2$  gegen  $T^2$

Der aus den Messungen in Fig. 14 berechnete Grüneisenparameter  $\gamma_0$  (2,7) unterscheidet sich nicht wesentlich von  $\gamma_\infty$  (2,42).

Der Wert von  $\gamma_e$  ( $0,7 \pm 1,5$ ) gleicht demjenigen für freie Elektronen; er ist jedoch mit einem zu großen Fehler behaftet, um kritisch diskutiert werden zu können.

*Rhenium.* Reinheit der Probe: 99,99%. Der Rhenium-Kristall hat bei Zimmertemperatur ein Achsenverhältnis von  $c/a = 1,616$ , er weist also wie der Magnesium-Kristall annähernd die hexagonale dichteste Kugelpackung auf. Interessanterweise ist er offenbar trotzdem elastisch stark anisotrop, denn der thermische Ausdehnungskoeffizient parallel zur  $c$ -Achse beträgt bei Zimmertemperatur etwa das Dreifache desjenigen normal zur  $c$ -Achse [47]. Leider sind die elastischen Konstanten noch nicht bekannt; sogar der in Tabelle 2 angegebene Wert für die Kompressibilität muß als unzuverlässig angesehen werden. Für den Grüneisenparameter des Gitters würde man Werte ähnlich denjenigen von Tantal und Wolfram erwarten, denn auch Rhenium ist ein Übergangsmetall mit weniger als halb gefüllter 5d-Schale. Tatsächlich beträgt aber sowohl  $\gamma_\infty$  (3,06) als

auch der aus den Messungen in Fig. 13 folgende Wert von  $\gamma_0(2,9)$  etwa das Doppelte der Werte für Tantal.

Der hohe Wert  $\gamma_e = 4,5$  von Rhenium kann qualitativ auf dieselbe Weise erklärt werden wie der kleine Wert von  $\gamma_e$  von Wolfram. Im Gegensatz zur Situation bei Wolfram müßte aber bei Rhenium die Ableitung der Zustandsdichte des 5d-Bandes an der Fermigrenze stark positiv sein.

*Titan.* Reinheit der Probe: 99,98%. Das Achsenverhältnis des Titan-Kristalls beträgt bei 300°K 1,507, es ist also kleiner als dasjenige der hexagonal dichtesten Kugelpackung. Dies läßt sowohl im elastischen Verhalten wie auch in der thermischen Ausdehnung eine Anisotropie vermuten. Leider existieren hierüber noch keine Daten. Die Messungen an einer polykristallinen Probe (Fig. 13) führen zu einem  $\gamma_e$  von 4,4 sowie zu einem Wert von  $\gamma_0(3,8)$ , welcher im Vergleich zu  $\gamma_\infty(1,02)$  anomal hoch ist. Dieser Umstand läßt vermuten, daß die benützte Probe eine Vorzugsorientierung der Kristallite aufwies, so daß die beobachtete lineare Ausdehnung wahrscheinlich nicht einem Drittel der Volumenausdehnung entspricht. Weitere Messungen (möglichst an einkristallinen Proben) sind nötig, um das Verhalten von Titan zu klären.

### 3. Seltene Erdmetalle

Untersucht wurden die nicht ferromagnetischen seltenen Erdmetalle Lanthan, Cerium, Neodymium und Ytterbium sowie das ferromagnetische Gadolinium im Bereich von 1,5°K bis 14°K. Diese Substanzen waren mit Ausnahme von Cerium nur in Form von Spänen oder kleinen Brocken erhältlich. Zur Herstellung der Proben wurde daher eine Hochvakuumschmelzanlage gebaut, in welcher die Metalle mittels der Elektronenbombardement-Technik in zylindrische Formen aus Tantalblech gegossen werden konnten (Tantal ist eine der wenigen Tiegelsubstanzen, welche auch bei höheren Temperaturen nicht mit den seltenen Erden reagiert). Diese Technik funktioniert allerdings nur dann, wenn der Dampfdruck des zu schmelzenden Metalls am Schmelzpunkt nicht zu hoch ist. Währendem die Dampfdrücke von Lanthan, Cerium und Neodymium an ihren Schmelzpunkten extrem klein sind, ist derjenige von Gadolinium und vor allem derjenige von Ytterbium ziemlich groß. Ytterbium mußte daher nach der Methode der Wirbelstromaufheizung im Hochfrequenzofen geschmolzen werden. Das Tantalblech der Schmelzform ließ sich bei allen Proben ohne weiteres auf der Drehbank abdrehen. Das Anbringen von Sonden für den thermischen Kontakt und die Widerstandsthermometer geschah meist dadurch, daß Platindrähte mit Hilfe von Kondensatorentladungen an die seltenen Erden punktgeschweißt wurden. Dies erwies sich bei Cerium als unzuverlässig, die Sonden wurden daher bei dieser Substanz in Form von Tantaldrähten direkt eingegossen.

Die Reinheit der verwendeten seltenen Erden wurde vom Hersteller mit 99,5% angegeben. In dieser Zahl sind aber vermutlich die Verunreinigungen durch die übrigen seltenen Erden nicht enthalten.

*Lanthan.* Lanthan ist bei Temperaturen unterhalb 310°C sowohl in einer hexagonalen ( $\alpha - La$ ) wie in einer flächenzentriert kubischen Phase ( $\beta - La$ ) stabil [48]. Beide Phasen sind supraleitend mit kritischen Temperaturen von etwa 4,5°K ( $\alpha - La$ ) und 5,9°K ( $\beta - La$ ). Nach ANDERSON et al. [49] läßt sich durch Tempern oberhalb 310°C und nachfolgendes Abschrecken praktisch die reine  $\beta$ -

Phase herstellen. Die Probe wurde daher 48 Std lang bei ca. 600°C getempert, anschließend auf 400°C abgekühlt und im flüssigen Stickstoff abgeschreckt. Die gemessene thermische Ausdehnung der 7,37 cm langen Probe beim Aufheizen von 1,6°K aus ist in Fig. 16 dargestellt. Unterhalb 5,9°K ist die Probe supraleitend. (Nach MATTHIAS\* beträgt die kritische Temperatur von reinstem  $\beta$ -Lanthan 6,3°K.) Im normalleitenden Zustand oberhalb 5,9°K ist der lineare Ausdehnungskoeffizient gegeben durch

$$\alpha = (2,4 \pm 3) \cdot 10^{-9} T + (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} T^3.$$

Dieser Verlauf gilt jedoch nur bis zu 8°K, bei höheren Temperaturen steigt  $\alpha$  langsamer mit der Temperatur an. Die spezifische Wärme von  $\beta$ -Lanthan im Normalzustand ist nach BERMAN et al. [50] unterhalb 6°K gegeben durch

$$c = (10,1 \pm 0,25) \cdot 10^4 T + 1,944 \cdot 10^{10} (T/(142 \pm 3))^3 \quad \text{erg/Mol } ^\circ\text{K}.$$

Mit den übrigen Daten aus Tabelle IIa berechnet sich damit  $\gamma_0$  zu  $1,22 \pm 0,25$  und  $\gamma_e$  zu  $0,5 \pm 0,8$ . BARSON et al. [51] erhalten für den Grüneisenparameter  $\gamma_\infty$  bei

Zimmertemperatur den Wert 0,29.

Derart tiefe Werte sind auch für die übrigen seltenen Erdmetalle charakteristisch [51], wie aus Fig. 17 hervorgeht. In Fig. 17 sind auch einige aus BRIDGMAN'S Kompressibilitätsmessungen berechnete Slater-

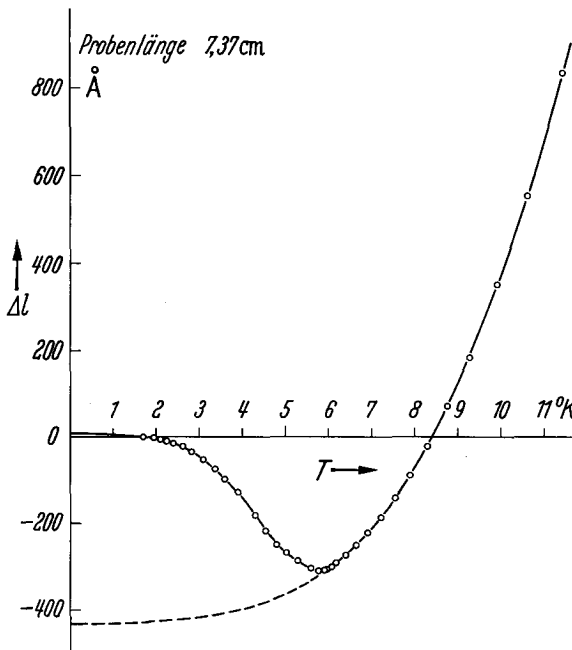


Fig. 16

Fig. 16. Lineare thermische Ausdehnung einer 7,37 cm langen Lanthan-Probe (hauptsächlich flächenzentriert kubische Phase), gemessen von 1,7°K aus.

Fig. 17. Grüneisen-Parameter der seltenen Erdmetalle.  $\circ$  Grüneisenparameter des Gitters bei Zimmertemperatur ( $\gamma_\infty$ )  $\times$  Grüneisenparameter des Gitters bei  $T = 0^\circ\text{K}$  ( $\gamma_0$ )  $\triangle$  Slater-Grüneisenkonstante ( $\gamma_s$ )

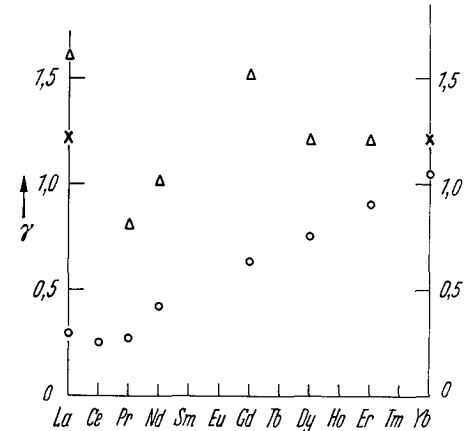


Fig. 17

Grüneisenkonstanten eingetragen [51]; ihre Werte sind ähnlich oder größer als die Werte von  $\gamma_0$  von Lanthan und Ytterbium (s. weiter unten). Demnach sind die elastischen Konstanten für die Kompressionswellen relativ eher stärker volumenabhängig als die elastischen Konstanten für die Scherwellen. Der Wert von  $\gamma_\infty$

\* Private Mitteilung.

wäre daher eher größer als derjenige von  $\gamma_0$  zu erwarten. Die beobachteten extrem niedrigen Werte von  $\gamma_\infty$  müssen offenbar dahingehend interpretiert werden, daß die hohen Frequenzen im nichtlinearen Teil gewisser Dispersionsäste eine wesentlich kleinere wenn nicht sogar entgegengesetzte Volumenabhängigkeit aufweisen.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit von (33) wäre für den Längenunterschied  $L_s - L_n$  im normal- und supraleitenden Zustand als Funktion der Temperatur eine Parabel vierten Grades zu erwarten, was nach Fig. 16 besonders in der Nähe der kritischen Temperatur mit den Messungen im Widerspruch steht. Das läßt vermuten, daß in der Probe auch noch Spuren von  $\alpha$ -Lanthan vorhanden waren. Die Bestimmung der Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur von  $\beta$ -Lanthan ist daher mit einer großen Unsicherheit verbunden. Der relative Längenunterschied  $(L_s - L_n)/L_n$  bei  $T = 0^\circ\text{K}$  beträgt nach Fig. 16  $5,94 \cdot 10^{-7}$ . Unter der Annahme eines kritischen Feldes  $H_0$  von 910 Oe [50] und einer Kompressibilität von  $3,24 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  [48] wird nach (33)

$$\gamma_e + 2s = \frac{8\pi}{\kappa H_0^2} \frac{3(L_s - L_n)}{L_n} = 13,6,$$

und mit  $\gamma_e = 0,5$  schließlich

$$s = 6,5.$$

*Cerium.* Cerium kann bei tiefen Temperaturen ebenfalls sowohl in einer hexagonalen ( $\beta - Ce$ ) wie auch in einer flächenzentriert kubischen Phase ( $\alpha - Ce$ ) existieren [48]. Die Dichte von  $\alpha - Ce$  ist dabei etwa 15% größer als diejenige von  $\beta - Ce$ . Dieser Umstand ist dahingehend interpretiert worden, daß das 4f-Elektron, welches in der  $\beta$ -Phase im Cerium-Ion vorhanden ist, in der  $\alpha$ -Phase in einen 5d- oder 6s-Valenzelektronenzustand übergeht, wobei sich die Kohäsionsenergie vergrößert und das Atomvolumen kleiner wird. Die untersuchte Probe bestand zu etwa 90% aus der hexagonalen Phase, wie aus der Kontraktion während des Abkühlens abgeschätzt werden konnte. Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient ist in Fig. 18 als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Wechsel von negativen zu positiven Werten innerhalb eines schmalen Temperaturbereiches bei  $13^\circ\text{K}$  erinnert an einen Phasenübergang. Auch die spezifische Wärme weist nach PARKINSON et al. [52] eine große Anomalie auf in der Gegend von  $13^\circ\text{K}$ . In der Tat deuten Suszeptibilitätsmessungen [53] sowie Neutronenbeugungsexperimente [54] auf das Einsetzen einer antiferromagnetischen Ordnung bei dieser Temperatur. Die magnetischen Momente der 4f-Zustände ordnen sich dabei in der  $c$ -Richtung des Kristalls. Die beobachteten Anomalien hängen zweifellos mit diesem Antiferromagnetismus zusammen. Rein thermodynamisch läßt sich der „magnetische“ Grüneisenparameter

$$\gamma_m = \frac{\beta_m}{\kappa \cdot c_m/V}$$

d.h. der Quotient aus dem magnetischen Anteil des Ausdehnungskoeffizienten, dividiert durch die Kompressibilität mal dem magnetischen Anteil der spezifischen Wärme pro Volumeneinheit, mit der relativen Volumenabhängigkeit der Néel-Temperatur  $T_N$  verbinden: Unter der Annahme, daß die magnetische Entropie in der Nähe von  $T_N$  nur eine (druckunabhängige) Funktion von  $T/T_N$  ist, lassen



sich die magnetische spezifische Wärme sowie der magnetische thermische Ausdehnungskoeffizient wie folgt ausdrücken:

$$S_m = f(T/T_N),$$

$$c_m = T(dS_m/dT)_p = f' \frac{T}{T_N} (f' = d/dT)$$

$$\beta_m = -1/V(dS_m/dp)_T = (1/V)f' \frac{T}{T_N} 1/T_N(dT_N/dp) =$$

$$= -(\alpha/V) f' \frac{T}{T_N} d \ln T_N / d \ln V.$$

Der magnetische Grüneisenparameter wird daher

$$\gamma_m = \frac{\beta_m \cdot V}{\alpha \cdot c_m} = -d \ln T_N / d \ln V. \quad (37)$$

Experimentell läßt sich  $\gamma_m$  näherungsweise bestimmen durch den Vergleich der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme von Cerium mit den entsprechenden Daten von Lanthan.

Lanthan besitzt kein 4f-Elektron, hat aber sonst dieselbe Elektronenkonfiguration wie Cerium, auch Molvolumen und Kompressibilität sind vergleichbar. Die Unterschiede in den Daten von Cerium und Lanthan rühren daher praktisch nur vom System der 4f-Elektronen in Cerium her. Der Verlauf des „magnetischen“ Grüneisenparameters

$$\gamma_m = \frac{(\beta_{Ce} - \beta_{La}) V}{\alpha(c_{Ce} - c_{La})}$$

mit der Temperatur ist in Fig. 19 wiedergegeben. Unterhalb der Néel-Temperatur ( $\sim 13^\circ\text{K}$ ) hat  $\gamma_m$  etwa den Wert  $-2,5$  und ist zunächst praktisch konstant. Nach (37) ist demnach

$$d \ln T_N / d \ln V = 2,5.$$

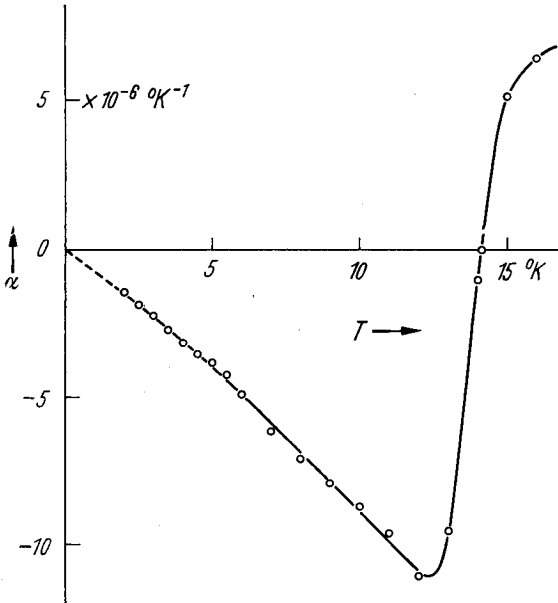


Fig. 18. Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  einer polykristallinen Probe von Cerium [hauptsächlich hexagonale Phase ( $\beta - Ce$ )] als Funktion der Temperatur

Dieses ungewöhnliche Resultat bedeutet, daß die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen bei einer Vergrößerung des mittleren Atomabstandes zunimmt (s. auch bei Neodymium und Gadolinium). Bei tieferen Temperaturen vergrößert sich der Betrag von  $\gamma_m$  sehr stark. Das deutet darauf hin, daß sich die Energie des Systems der 4f-Elektronen nicht auf einfache Weise durch voneinander unabhängige Anregungen des Grundzustandes beschreiben läßt. Eine solche Beschreibung ist im Spinwellenmodell des Ferromagnetismus möglich. Dort läßt sich die magnetische Energie als Summe über voneinander

unabhängige Spinwellenzustände  $\varepsilon(\mathbf{k})$  anschreiben. Bei tiefen Temperaturen sind nur Spinwellen im quadratischen Teil ihrer Dispersionsrelation angeregt, und für den magnetischen Grüneisenparameter folgt analog zu (19):

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{const. } J k^2, \\ \gamma_m = -d \ln \varepsilon(\mathbf{k}) / d \ln V = -d \ln J / d \ln V + 2/3.$$

Die Größe  $J$  hat dabei die Bedeutung des Austauschintegrals. Im Spinwellenmodell, welches sich im Falle einer kurzreichweitigen Austauschwechselwirkung anwenden läßt, ist daher  $\gamma_m$  bei tiefen Temperaturen eine Konstante. Die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_m$  bei Cerium deutet eher auf eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen den 4f-Elektronen.

Die negative thermische Ausdehnung unterhalb  $T_N$  rührt vermutlich von einer Kontraktion der  $c$ -Achse des Kristalls her. Auch bei den ferromagnetischen seltenen Erdmetallen Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium und Erbium ist es nämlich die  $c$ -Achse der hexagonalen Kristalle, welche sich beim Erwärmen über die Curie-Temperatur kontrahiert [51].

**Neodymium.** Neodymium kristallisiert hexagonal, das Neodymium-Ion besitzt drei Elektronen im 4f-Zustand. Wie Cerium weist auch Neodymium Anomalien in der spezifischen Wärme und in der thermischen Ausdehnung auf, die offenbar ebenfalls auf eine antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente der Neodymium-Ionen zurückzuführen sind. Nach den spezi-

fischen Wärme-Messungen existieren hier allerdings zwei Ordnungstemperaturen (ca. 6°K und ca. 19°K) [55]. Die Messungen des Ausdehnungskoeffizienten (Fig. 20) überstreichen nur die erste Anomalie. Wie bei Cerium ist es auch bei Neodymium unmöglich, den Grüneisenparameter  $\gamma_0$  des Gitters und denjenigen der Elektronen  $\gamma_e$  zu bestimmen, weil der magnetische Beitrag der 4f-Elektronen bei weitem überwiegt. Der magnetische Grüneisenparameter  $\gamma_m$  ist in Fig. 21 als Funktion

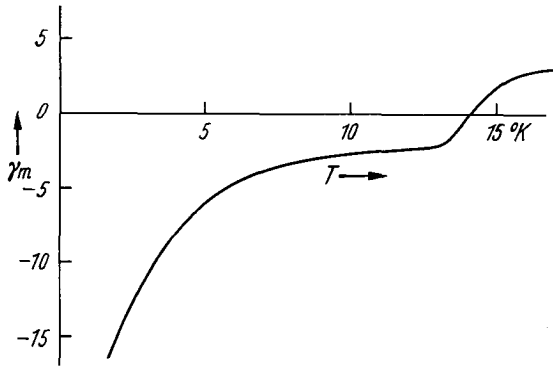


Fig. 19. Verlauf des magnetischen Grüneisen-Parameters  $\gamma_m$  mit der Temperatur

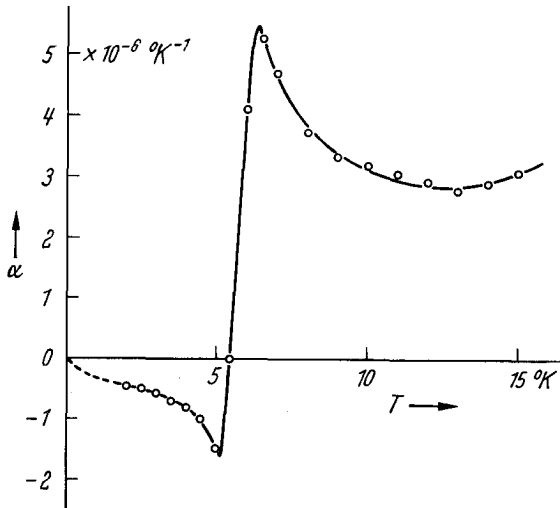


Fig. 20. Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  einer polykristallinen Probe von Neodymium als Funktion der Temperatur

der Temperatur dargestellt, er zeigt einen ähnlichen Verlauf wie derjenige von Cerium. Für die Volumenabhängigkeit der ersten Ordnungstemperatur  $T_N$  bei etwa  $6^\circ\text{K}$  ergibt sich nach (37) der Wert

$$d\ln T_N/d\ln V = 0,7.$$

*Gadolinium.* Im Gadolinium-Atom ist die 4f-Schale mit sieben Elektronen gerade halb gefüllt. Der hexagonale Gadoliniumkristall ist ferromagnetisch mit

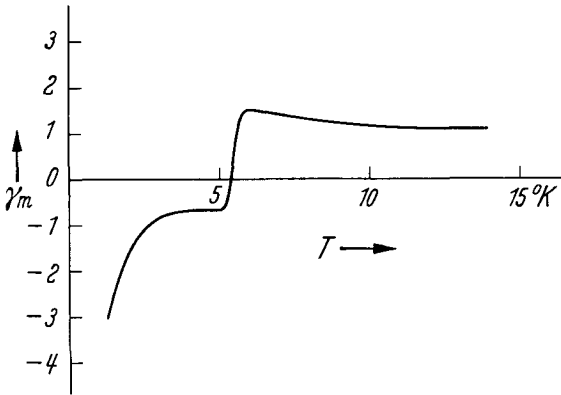


Fig. 21. Verlauf des magnetischen Grüneisenparameters  $\gamma_m$  mit der Temperatur

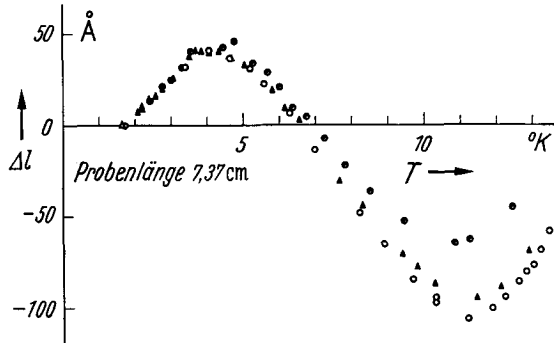


Fig. 22. Lineare thermische Ausdehnung  $\Delta l$  einer 7,37 cm langen polykristallinen Probe von Gadolinium, gemessen von  $1,6^\circ\text{K}$  aus. ● erstes Experiment, ○ zweites Experiment,  $\triangle$  drittes Experiment

Der Umstand deutet zusammen mit der Nichtreproduzierbarkeit darauf hin, daß dies auch bei Gadolinium der Fall ist. Die Anomalie rührt vermutlich von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Einschlüssen her, deren magnetische Momente der Gadolinium-Ionen sich bei  $4^\circ\text{K}$  zu ordnen beginnen. Der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten von reinem Gadolinium dürfte eher der gestrichelten Kurve in Fig. 23 folgen.

PATRICK [58] hat die Druckabhängigkeit der Curie-Temperatur  $T_c$  von Gadolinium gemessen, er findet

$$d\ln T_c/d\ln V = 1,6.$$

Nach Gl. (37), in welcher jetzt  $T_N$  durch  $T_c$  zu ersetzen ist, wäre demnach der magnetische Grüneisenparameter  $\gamma_m$  negativ und vom Betrage 1,6. Mit Hilfe der

einer Curie-Temperatur von  $298^\circ\text{K}$ . Der Ferromagnetismus von Gadolinium ist von verschiedenen Autoren auf Grund der Theorie der indirekten Austauschwechselwirkung diskutiert worden [56]. LIU [57] hat in einer theoretischen Arbeit gezeigt, daß für die thermische Ausdehnung von Gadolinium bei tiefen Temperaturen außer dem üblichen Gitter- und Leitungselektronenanteil ein magnetischer Anteil (Spinwellenanteil) zu erwarten ist, welcher mit  $T^{3/2}$  variiert:

$$\alpha = aT + bT^3 + cT^{3/2}.$$

Die Messungen an einer polykristallinen Probe sind in Fig. 22 enthalten; wie ersichtlich, sind sie nicht völlig reproduzierbar. Die erste Anomalie bei  $4^\circ\text{K}$  gleicht in Größe und Form stark derjenigen von Ytterbium (s. weiter unten), bei welcher es sich mit Sicherheit um einen Verunreinigungseffekt handelt. Dieser

spezifischen Wärme-Daten von KÜRTI und SAFRATA [59], nach welchen sich der Spinwellenanteil der spezifischen Wärme durch

$$c_m = 6,2 \cdot 10^4 T^{3/2} \text{ erg/Mol } ^\circ\text{K}$$

darstellen läßt, kann der theoretisch zu erwartende Spinwellenanteil des Ausdehnungskoeffizienten abgeschätzt werden. Sein Verlauf ist in Fig. 23 strichpunktiert eingezeichnet. Der beobachtete Ausdehnungskoeffizient ist die Summe aus dem Spinwellenanteil, dem Gitteranteil, dem Leitungselektronenanteil und dem Anteil von der Verunreinigung. Der Verunreinigungseffekt verunmöglicht eine präzise experimentelle Trennung der verschiedenen Anteile, jedoch befinden sich unsere Messungen in qualitativer Übereinstimmung mit PATRICKS Resultat.

**Ytterbium.** Suszeptibilitätsmessungen [60] deuten darauf hin, daß das 4f-Band im flächenzentriert kubischen Ytterbium-Kristall mit 14 Elektronen pro Atom gefüllt ist. Ytterbium weist gegenüber Lanthan, welches keine 4f-Elektronen besitzt, ein größeres Atomvolumen auf: Das volle 4f-Band wirkt somit der Kohäsion entgegen und vergrößert den Atomabstand. Fig. 24 zeigt den gemessenen Verlauf des linearen Ausdehnungskoeffizienten einer polykristallinen Probe zwischen 1,5°K und 12°K. Die Anomalie bei 2,3°K ist mit Sicherheit einer Verunreinigung (vermutlich  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) zuzuschreiben, da spezifische Wärme-Messungen

von LOUNASMAA [61] an reinem Yb keine solche Anomalie aufweisen. Sie rührt wahrscheinlich (wie schon bei Gadolinium erwähnt) von einem magnetischen Ordnungsphänomen in  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  her. In Fig. 24 b sind die Resultate noch im Diagramm  $\alpha/T$  gegen  $T^2$  aufgetragen, abgesehen von der Anomalie ist danach  $\alpha$  unterhalb 12°K mit guter Näherung gegeben durch

$$\alpha = (-0,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-8} T + (1,37 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} T^3.$$

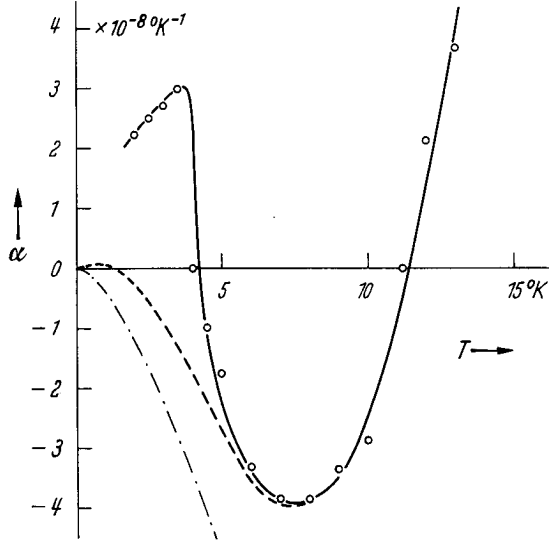


Fig. 23. Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  einer polykristallinen Probe von Gadolinium als Funktion der Temperatur. - - - Theoretisch zu erwartender Spinwellenanteil

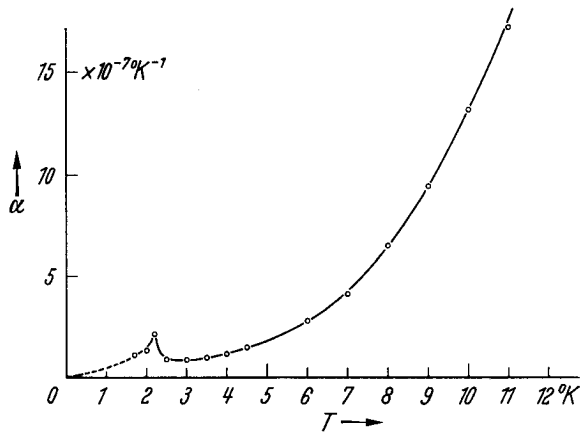
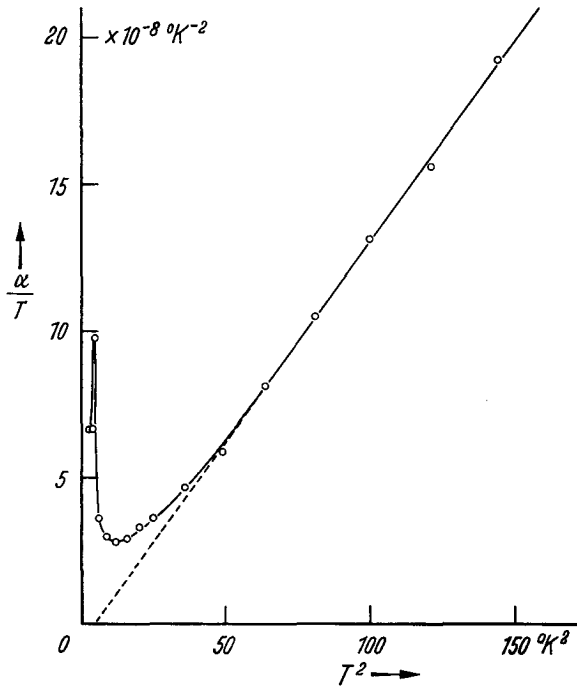


Fig. 24. Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  einer Ytterbium-Probe als Funktion der Temperatur

Mit den Daten für die spezifische Wärme und die Kompressibilität aus Tabelle 2 b berechnet sich daraus ein Wert für  $\gamma_0$  von 1,2. Dieser Wert ist gerade gleich groß



wie derjenige von Lanthan. Wie bei den übrigen seltenen Erden ist auch hier  $\gamma_\infty$  (1,04) kleiner als  $\gamma_0$ , allerdings ist der Unterschied nicht mehr so groß (s. Fig. 17).

Der Wert von  $\gamma_e$  ( $-2,5 \pm 3,5$ ) scheint negativ zu sein. Er ist jedoch sehr unsicher, da die Bestimmung des Elektronenterms aus Fig. 25 infolge der Anomalie bei  $2,3^\circ\text{K}$  mit einem großen Fehler verbunden ist.

Fig. 25. Darstellung der Resultate von Fig. 24 im Diagramm  $\alpha/T$  gegen  $T^2$

Tabelle 1. Lineare Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen.  $a$  und  $b$  sind die Konstanten in der Gleichung  $\alpha = (1/l) (\partial l/\partial T) = aT + bT^3$  ( $l = \text{Probenlänge}$ ). Die vierte Kolonne gibt den Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes an.  $\gamma_\infty$  und  $\gamma_0$  sind die Grenzwerte des Grüneisenparameters des Gitters bei hohen ( $300^\circ\text{K}$ ) und tiefen Temperaturen.  $\gamma_s$  ist die Slater-Grüneisenkonstante und  $\gamma_e$  ist der Grüneisenparameter der Elektronen. \* Resultate von WHITE

Element	$a \cdot 10^9$ $^\circ\text{K}^{-2}$	$b \cdot 10^{11}$ $^\circ\text{K}^{-4}$	Temp.- bereich	$\gamma_\infty$	$\gamma_0$	$\gamma_s$	$\gamma_e$
Al	$1,1 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,5$	$< 12^\circ\text{K}$	2,35	$2,3 \pm 0,5$	2,60	$2,0 \pm 0,5$
Al*	$0,91 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$	$< 20^\circ\text{K}$	2,35	$2,65 \pm 0,1$		$1,8 \pm 0,1$
Pb ( <i>n</i> )	$1 \pm 2$	$140 \pm 20$	$< 4^\circ\text{K}$	2,65	$2,4 \pm 0,3$	3,06	$0,8 \pm 1,5$
Pb* ( <i>n</i> )	$2 \pm 0,6$	$165 \pm 12$	$< 4^\circ\text{K}$		$2,7 \pm 0,2$		$1,7 \pm 0,5$
Pb ( <i>s</i> )	0	$120 \pm 30$	$< 4^\circ\text{K}$		$2,4 \pm 0,3$		
Pb* ( <i>s</i> )	0	$130 \pm 10$	$< 4^\circ\text{K}$				
Pt	$2,2 \pm 0,2$	$5,9 \pm 0,5$	$< 10^\circ\text{K}$	2,60	$2,7 \pm 0,2$	12,2	$2,5 \pm 0,2$
Mo	$0,43 \pm 0,08$	$0,38 \pm 0,1$	$< 12^\circ\text{K}$	1,67	$1,1 \pm 0,3$	6,0	$1,6 \pm 0,3$
Ta ( <i>n</i> )	$1,04 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$	$< 12^\circ\text{K}$	1,67	$1,7 \pm 0,2$	1,09	$1,2 \pm 0,2$
Ta* ( <i>n</i> )	$1,1 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,3$	$< 12^\circ\text{K}$		$1,5 \pm 0,2$		$1,3 \pm 0,1$
W	$0,03 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,1$	$< 13^\circ\text{K}$	1,66	$1,1 \pm 0,3$	13,8	$0,2 \pm 0,2$
Mg	$1,2 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,4$	$< 13^\circ\text{K}$	1,55	$2,1 \pm 0,2$	2,7	$1,8 \pm 0,3$
Mg*	$1,2 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$	$< 10^\circ\text{K}$		$1,4 \pm 0,1$		$1,8 \pm 0,2$
Cd	$0,2 \pm 0,4$	$38 \pm 3,5$	$< 3^\circ\text{K}$	2,34	$2,7 \pm 0,4$	—	$0,7 \pm 1,5$
Re	$0,9 \pm 0,1$	$0,68 \pm 0,1$	$< 13^\circ\text{K}$	3,06	$2,9 \pm 0,4$	—	$4,5 \pm 0,5$
Ti	$4,8 \pm 0,6$	$3,2 \pm 1$	$< 12^\circ\text{K}$	1,02	$(3,8 \pm 0,7)$	—	$4,4 \pm 1$
La	$2,4 \pm 3$	$40 \pm 8$	$< 8^\circ\text{K}$	0,29	$1,22 \pm 0,25$	1,6	$0,5 \pm 0,8$
Yb	$-7 \pm 10$	$137 \pm 10$	$< 12^\circ\text{K}$	1,04	$1,21 \pm 0,1$	—	$-2,5 \pm 3,5$

Tabelle 2a. Übersicht über die zur Berechnung von  $\gamma_\infty$  benützten Daten der untersuchten Metalle (Zimmertemperaturdaten, mit Quellenangaben).  $\beta = 1/V (\partial V/\partial T)_p =$  Volumenausdehnungskoeffizient,  $c_p =$  spezifische Wärme bei konstantem Druck,  $\kappa = -1/V (\partial V/\partial p) =$  Kompressibilität (die Indizes  $s$  und  $T$  deuten auf adiabatische bzw. isotherme Kompressibilität),  $V_m =$  Molvolumen

Element	$\beta \cdot 10^5$ °K <sup>-1</sup>	$c_p \cdot 10^{-2}$ erg/Mol°K	$\kappa \cdot 10^{12}$ cm <sup>2</sup> /dyn	$V_m$ cm <sup>3</sup>
Al	6,96 [84]	24,3 [85]	1,22 [86] <i>s</i>	10,00 [87]
Pb	8,70 [88]	26,93 [89]	2,23 [90] <i>s</i>	18,27 [87]
Pt	2,70 [88]	25,95 [91]	0,367 [31] <i>T</i>	9,03 [87]
Mo	1,56 [88]	23,6 [91]	0,372 [92] <i>s</i>	9,42 [87]
Ta	1,98 [88]	25,32 [69]	0,510 [45] <i>s</i>	10,90 [87]
W	1,41 [88]	25,01 [70]	0,325 [92] <i>s</i>	9,58 [87]
Mg	7,84 [87]	24,82 [71]	2,84 [72] <i>s</i>	13,91 [87]
Cd	9,24 [6]	25,86 [71]	1,99 [73] <i>s</i>	13,02 [87]
Re	2,01 [74]	25,4 [47]	0,235 [74] <i>T</i>	9,08 [87]
Ti	2,44 [75]	25,0 [76]	1,02 [47] <i>T</i>	10,65 [87]

Tabelle 2b. Übersicht über die zur Berechnung von  $\gamma_0$  und  $\gamma_e$  benützten Daten der untersuchten Metalle (mit Quellenangaben).  $\Theta_0 =$  Grenzwert der Debye-Temperatur bei tiefen Temperaturen (die zweite Kolonne gibt den Gültigkeitsbereich für das  $T^3$ -Gesetz der spezifischen Wärme des Gitters an),  $\Gamma =$  Koeffizient der spezifischen Wärme der Elektronen. Übrige Bezeichnungen wie in Tabelle 2a

Element	Temperaturbereich °K	$\Theta$ °K	$\Gamma \times 10^{-4}$ erg/Mol°K <sup>2</sup>	$\kappa \times 10^{12}$ cm <sup>2</sup> /dyn	$V_m$ cm <sup>3</sup>
Al	< 20	418 [77]	1,46 [77]	1,14 [62] <i>s</i>	9,87
Pb	< 4	108 [37]	3,3 [37]	2,05 [66] <i>s</i>	17,87
Pt	< 10	229 [40]	6,6 [40]	0,367* <i>T</i>	8,98
Mo	< 10	425 [41]	2,1 [41]	0,369 [68] <i>s</i>	9,39
Ta	< 12	255 [78]	5,8 [78]	0,510* <i>s</i>	10,85
W	< 10	379 [41]	1,48 [79]	0,320 [68] <i>s</i>	9,55
Mg		187 [80]	1,03 [80]	2,71 [72] <i>s</i>	13,70
Re	< 12	417 [81]	2,31 [81]	0,235* <i>T</i>	9,05
Cd	< 3	188 [82]	0,627 [82]	1,86+ <i>s</i>	12,72
Ti	< 15	421 [83]	3,38 [83]	1,02* <i>T</i>	10,60
La	< 6	142 [50]	10,1 [50]	3,24* [48] <i>s</i>	22,46*
Yb	< 4	118 [61]	2,9 [61]	7,12* [48] <i>s</i>	24,80*

\* Zimmertemperatur-Werte

+ geschätzter Wert

## V. Zusammenfassung der Resultate

### 1. Grüneisenparameter des Gitters

Die Grenzwerte  $\gamma_\infty$  und  $\gamma_0$  der Gitter-Grüneisenparameter bei hohen und tiefen Temperaturen sind für die untersuchten Metalle in Tabelle 1 zusammengestellt. Außer bei Rhenium und Titan sind die Werte von  $\gamma_0$  für die Übergangsmetalle durchwegs wesentlich niedriger als für die übrigen mehrwertigen Metalle, was, wie erwähnt, mit den ungefüllten inneren d-Schalen der Übergangsmetalle zusammenhängt. Der hohe Wert von  $\gamma_0$  von Rhenium paßt allerdings nicht in dieses Schema. Der hohe Wert von  $\gamma_0$  von Titan rührt vermutlich von einer bevorzugten Kristallorientierung in der polykristallinen Probe her und entspricht somit nicht der Volumenausdehnung.

Im Gegensatz zu den übrigen Metallen ist für Lanthan (sowie auch für weitere seltene Erden)  $\gamma_\infty$  wesentlich kleiner als  $\gamma_0$ . Dies deutet darauf hin, daß in diesen Substanzen die hohen Frequenzen gewisser Dispersionsäste eine Volumenabhängigkeit aufweisen, welche viel kleiner oder sogar entgegengesetzt derjenigen der tiefen Frequenzen ist.

Mit Ausnahme von Molybdän und Wolfram unterscheidet sich sonst  $\gamma_0$  nicht wesentlich von  $\gamma_\infty$ . Das bedeutet offenbar, daß sich im allgemeinen die relativen Volumenabhängigkeiten der verschiedenen Gitterschwingungsfrequenzen nicht stark voneinander unterscheiden. Diese Vermutung wird unterstützt durch direkte Messungen der Druck- und Volumenabhängigkeit der elastischen Konstanten: Für die kubischen Metalle Kupfer, Silber und Gold (DANIELS [62]), sowie für Aluminium (SCHMUNK und SMITH [35]) und auch für Natrium (DANIELS und SMITH [63]) sind die elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  relativ je etwa gleich stark volumenabhängig (für die ersten vier dieser Metalle sind stets die Scherkonstanten  $c_{44}$  und  $1/2(c_{11} - c_{12})$  ein wenig schwächer volumenabhängig). Das heißt also, daß in jedem dieser Kristalle die Frequenzen im linearen Teil der verschiedenen Dispersionsäste relativ etwa gleich stark mit dem Volumen variieren. COLLINS [36] hat auf Grund dieser Daten  $\gamma_0$  und  $\gamma_\infty$  berechnet unter der Annahme, daß die Kristalle als anisotrop elastisches Kontinuum betrachtet werden können. Er erhält für die Metalle Aluminium, Kupfer und Silber sowohl für  $\gamma_0$  als auch für  $\gamma_\infty$  gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von WHITE [46]. Der Umstand, daß bei dieser Rechnung die Annahme eines anisotrop elastischen Kontinuums (streng lineare Dispersionsrelationen) eine gute Näherung ist, deutet darauf hin, daß auch innerhalb eines Dispersionsastes die Frequenzen im linearen sowie in seinem nichtlinearen (inkl. optischen) Teil relativ etwa gleich stark volumenabhängig sind.

Es ist kaum möglich, auf Grund dieses Resultates eine allgemeine Aussage über die anharmonischen Terme des Gitterpotentials zu machen. BARRON [27] hat  $\gamma_0$  und  $\gamma_\infty$  für ein flächenzentriert kubisches Gitter berechnet unter der Annahme eines Zentralkraftpotentials zwischen den nächsten Nachbaratomen, er findet für diesen Fall stets  $\gamma_\infty - \gamma_0 = 0,3$ . Die Resultate der flächenzentriert kubischen Metalle Aluminium, Blei und Platin sind, in Anbetracht des Fehlers von  $\gamma_0$ , nicht im Widerspruch mit dieser Voraussage. BARRONS Modell ist für diese Metalle allerdings nicht unbedingt eine gute Näherung: Die Cauchy-Relation  $c_{12} = c_{44}$ , welche im Falle von reinen Zentralkräften gelten muß, ist nicht erfüllt, so daß nicht-zentrale interatomare Kräfte eine wesentliche Rolle spielen. Von den untersuchten hexagonalen Metallen ist Magnesium elastisch annähernd isotrop, währenddem die Kristalle von Cadmium, Rhenium und vermutlich auch Titan elastisch ausgesprochen anisotrop sind. Die dadurch entstehende Anisotropie in der thermischen Ausdehnung von Cadmium und Rhenium ist jedoch derart, daß die Volumenausdehnung einen annähernd temperaturunabhängigen Gitter-Grüneisenparameter liefert ( $\gamma_0 \cong \gamma_\infty$ ).

## 2. Grüneisenparameter der Elektronen

Alle untersuchten Metalle sind mehrwertig, die Struktur ihrer Fermifläche ist kompliziert und zum Teil noch unbekannt. Es erstaunt daher nicht, wenn die in Tabelle 1 enthaltenen beobachteten Werte von  $\gamma_e$  im allgemeinen wesentlich vom

Wert  $2/3$  für freie Elektronen abweichen. Im Modell freier Elektronen wird die Dispersionsrelation  $E(\mathbf{k})$  volumenunabhängig angenommen. In Wirklichkeit sind aber die Dispersionsrelationen stets volumenabhängig, weil das Kristallpotential eine Funktion des interatomaren Abstandes ist. Eine quantitative Abschätzung der theoretisch zu erwartenden Werte von  $\gamma_e$  ist schwierig, da dies die genaue Kenntnis der Bandstruktur als Funktion des Atomabstandes voraussetzen würde. Qualitativ ist nach den Argumenten in Abschnitt III.2. zu erwarten, daß der Wert von  $\gamma_e$  in den Nicht-Übergangsmetallen im allgemeinen größer als  $2/3$  ist. Die Werte in Tabelle 1 bestätigen diese Erwartung.

Im Fall von überlappenden Bändern kann zusätzlich der Effekt der thermisch induzierten Bandübergänge mit beiden Vorzeichen zu  $\gamma_e$  beitragen. Dieser Effekt wird dann wesentlich, wenn sich erstens die Ableitungen nach der Energie der Zustandsdichten zweier Bänder an der Fermigrenze stark voneinander unterscheiden und zweitens die Zustände der beiden Bänder eine verschiedene Volumenabhängigkeit aufweisen. Er ist in den Übergangsmetallen mit ihren schmalen d-Bändern wirksam und trägt vermutlich bei Platin, Rhenium und Titan einen positiven, bei Wolfram dagegen einen negativen Anteil zu  $\gamma_e$  bei.

Die in den seltenen Erdmetallen Cerium, Neodymium und Gadolinium beobachteten Anomalien in der thermischen Ausdehnung werden durch die magnetische Wechselwirkung der 4f-Elektronen verursacht. Der „magnetische“ Grüneisenparameter ist in allen diesen drei Substanzen negativ, was zu dem ungewöhnlichen Resultat führt, daß diese Wechselwirkung bei einer Vergrößerung des Volumens zunimmt.

### 3. Volumeneffekte in Supraleitern

Der Elektronenanteil der thermischen Ausdehnung eines Metalls wird modifiziert, wenn das Metall in den supraleitenden Zustand übergeht. Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung im normal- und supraleitenden Zustand hängt thermodynamisch mit der Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur zusammen. Diese Abhängigkeit ist von besonderem physikalischem Interesse. Die Werte von  $s = d \ln T_c / d \ln V$  sind für die untersuchten Metalle Blei, Tantal und Lanthan in Tabelle 3 enthalten. Zur Bestimmung von  $s$  wurde bei Blei Gl. (16), bei

Tabelle 3. Beobachtete Werte von  $s = d \ln T_c / d \ln V$  für die Supraleiter Blei, Tantal und Lanthan

	Blei	Tantal	Lanthan
$s$ (diese Arbeit)	$4,6 \pm 5$	$1,3 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,5$
$s$ (andere Autoren)	$3,2 \pm 0,1$ [65] $3,1 \pm 0,3$ [23]	$1,3 \pm 0,3$ [64]	—

Tantal und Lanthan Gl. (17) (für  $T = 0^\circ\text{K}$ ) benützt. Die von anderen Autoren aus Messungen unter Druck [64, 65] sowie aus Messungen der Längenänderung im normal- und supraleitenden Zustand [23] erhaltenen Werte von  $s$  sind ebenfalls aufgeführt, sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der thermischen Ausdehnung bestimmten Werten überein. Für Lanthan haben wir in einer früheren Publikation [66] den Wert  $s = 1,0$  angegeben. Dieser Wert wurde aus der un-



stetigen Änderung des Ausdehnungskoeffizienten bei  $T = T_c$  nach Gl. (28) unter Benützung der in Fig. 16 dargestellten Messungen berechnet. Der nach Gl. (33) aus dem Volumenunterschied bei  $T = 0^\circ\text{K}$  berechnete Wert dürfte jedoch der zuverlässigere sein.

Die Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur von Supraleitern ist an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden (s. z. B. OLSEN und ROHRER [67], ROHRER [23], OLSEN *et al.* [66]). Danach ist die Größe  $(s - d\ln\Theta_0/d\ln V)$  für Nicht-Übergangsmetalle etwa proportional zu  $\ln(0,85\Theta_0/T_c)$ , was gut verträglich ist mit der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER [68] ( $\Theta_0 =$  Debye-Temperatur am absoluten Nullpunkt. —  $d\ln\Theta_0/d\ln V = \gamma_0$ ). In der Gleichung

$$s + \gamma_0 = \varphi \cdot \ln(0,85\Theta_0/T_c)$$

schwankt der Proportionalitätsfaktor  $\varphi$  zwischen 2 und 3,5 (für Blei ist  $\varphi = 2,2$ ). Für die Übergangsmetalle dagegen scheint keine solche Gesetzmäßigkeit zu gelten. Der Wert von  $\varphi$  ist oft wesentlich kleiner (für Tantal ist  $\varphi = 0,7$ ). Einige Übergangsmetalle (unter ihnen Lanthan) verhalten sich jedoch im Hinblick auf die Volumenabhängigkeit der kritischen Temperatur wie Nicht-Übergangsmetalle (für Lanthan ist  $\varphi = 3,2$ ). Es muß allerdings daran erinnert werden, daß die angegebenen Werte von  $s$  und  $\varphi$  von Lanthan nicht unbedingt der reinen flächenzentriert kubischen Phase entsprechen, da in der benützten Probe möglicherweise noch Spuren der hexagonalen Phase vorhanden waren.

Herrn Prof. Dr. P. GRASSMANN, dem Vorsteher des Instituts, möchte ich für seine freundliche Unterstützung und für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, herzlich danken. Zu tiefem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. J. L. OLSEN, dem Leiter des Heliumlaboratoriums, für die vielen wertvollen Ratschläge und anregenden Diskussionen, mit denen er diese Arbeit stets gefördert hat. Herrn Dr. T. GÄUMANN und Herrn Dr. B. L. MORDIKE danke ich für die Überlassung von reinen Metallproben. Ferner danke ich Herrn H. WEBER für die exakte Ausführung von vielen feinmechanischen Arbeiten sowie Herrn W. WERNLI für die stete zuverlässige Bereitstellung von flüssigem Helium.

### Anhang

In der quasiharmonischen Approximation ist die Gesamtenergie eines Metallkristalls gegeben durch

$$U = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, l} E_{\mathbf{k}, l} f_{\mathbf{k}} \quad (1)$$

Hierbei ist  $f_{\mathbf{q}}$  beziehungsweise  $f_{\mathbf{k}}$  die temperaturabhängige Phononen- bzw. Elektronenverteilungsfunktion. Die erste Summe geht über alle möglichen Phononenfrequenzen ( $\mathbf{q}$  sind die Wellenvektoren der Phononen). Die zweite Summe geht über die Energieeigenwerte  $E_{\mathbf{k}, l}$  sämtlicher Elektronenzustände in gefüllten und ungefüllten Bändern ( $\mathbf{k}$  sind die Wellenvektoren der Elektronen,  $l$  ist die Bandnummer). Es ist

$$F = U - TS,$$

( $F =$  freie Energie,  $S =$  Entropie), und

$$(dF/dV)_T = (dU/dV)_T - (dQ/dV)_T, \quad (dQ = T dS). \quad (2)$$

Nach der statistischen Mechanik ist

$$(dQ/dV)_T = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} (df_{\mathbf{q}}/dV)_T + \sum_{\mathbf{k},l} E_{\mathbf{k},l} (df_{\mathbf{k}}/dV)_T. \quad (3)$$

Gleichung (2) wird daher (nach Berechnung von  $(dU/dV)_T$  aus (1)):

$$(dF/dV)_T = \hbar \sum_{\mathbf{q}} (d\omega_{\mathbf{q}}/dV)_T f_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k},l} (dE_{\mathbf{k},l}/dV)_T f_{\mathbf{k}}. \quad (4)$$

Die Beziehung  $\beta/\kappa = -d^2F/dVdT$  (Gleichung (4), Seite 303) läßt sich unter Benützung von (4) in der folgenden Form schreiben:

$$\beta/\kappa = -\hbar \sum_{\mathbf{q}} (d\omega_{\mathbf{q}}/dV)_T f'_{\mathbf{q}} - \sum_{\mathbf{k},l} (dE_{\mathbf{k},l}/dV)_T f'_{\mathbf{k}} \quad (' \equiv d/dT) \quad (5)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (5) beschreibt den durch die Kompressibilität dividierten Gitteranteil ( $\beta_g$ ) des Ausdehnungskoeffizienten:

$$\beta_g/\kappa = -\hbar \sum_{\mathbf{q}} (d\omega_{\mathbf{q}}/dV)_T f'_{\mathbf{q}}. \quad (6)$$

Der zweite Term beschreibt den Elektronenanteil:

$$\beta_e/\kappa = -\sum_{\mathbf{k},l} (dE_{\mathbf{k},l}/dV)_T f'_{\mathbf{k}}. \quad (7)$$

Die spezifische Wärme  $c$  bei konstantem Volumen setzt sich ebenfalls aus einem Gitteranteil ( $c_g$ ) und einem Elektronenanteil ( $c_e$ ) zusammen: Nach (1) wird

$$c = (dU/dT)_V = c_g + c_e = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k},l} E_{\mathbf{k},l} f'_{\mathbf{k}}. \quad (8)$$

Für den Grüneisenparameter erhalten wir daher

$$\gamma = \frac{\beta \cdot V}{\kappa \cdot c} = -V \frac{\hbar \sum_{\mathbf{q}} \left( \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}}{\partial V} \right)_T f'_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k},l} \left( \frac{\partial E_{\mathbf{k},l}}{\partial V} \right) f'_{\mathbf{k}}}{\hbar \sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k},l} E_{\mathbf{k},l} f'_{\mathbf{k}}} \quad (9)$$

$\gamma$  ist ein Mittelwert zwischen dem Grüneisenparameter des Gitters ( $\gamma_g$ ) und dem Grüneisenparameter der Elektronen ( $\gamma_e$ ), welche wie folgt definiert sind:

$$\gamma_g = \frac{\beta_g \cdot V}{\kappa \cdot c_g} = -\frac{V \sum_{\mathbf{q}} \left( \frac{\partial \omega_{\mathbf{q}}}{\partial V} \right) f'_{\mathbf{q}}}{\sum_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} f'_{\mathbf{q}}}$$

$$\gamma_e = \frac{\beta_e \cdot V}{\kappa \cdot c_e} = -\frac{V \sum_{\mathbf{k},l} \left( \frac{\partial E_{\mathbf{k},l}}{\partial V} \right) f_{\mathbf{k}}}{\sum_{\mathbf{k},l} E_{\mathbf{k},l} f'_{\mathbf{k}}}.$$

## Literatur

- [1] GRÜNEISEN, E.: *Ann. d. Ph.* **26**, 211 (1908).  
 [2] — *Ann. d. Ph.* **26**, 393 (1908).  
 [3] — *Ann. d. Ph.* **33**, 33 (1910).  
 [4] — *Ann. d. Ph.* **39**, 257 (1912).  
 [5] — *Ann. d. Ph.* **55**, 371 (1918).  
 [6] —, und E. GOENS: *Zeitschr. f. Phys.* **29**, 141 (1924).  
 [7] — *Hdb. d. Phys.* **10**, 1–59, herausgegeben von H. GEIGER und K. SCHEEL. Berlin: Springer 1926.  
 [8] EBERT, H.: *Zeitschr. f. Phys.* **47**, 712 (1928).  
 [9] ADENSTEDT, H.: *Ann. d. Phys.* **26**, 69 (1936).  
 [10] GIBBONS, D. F.: *Phys. Rev.* **112**, 136 (1958).  
 [11] FRASER, D. B., and A. C. HOLLIS HALLET: *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Phys.* Toronto: Univ. Press 1960.  
 [12] ABISS, C. P., EVA HUZAN, and G. O. JONES: *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, S. 688 (Univ. Press, Toronto, 1960).  
 [13] RUBIN, T., H. W. ALTMANN, and H. L. JOHNSTON: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5289 (1954).  
 [14] SWENSON, C. A.: *Phys. Rev.* **100**, 1607 (1955).  
 [15] DEER, P. N., and S. L. SURANGE: *Phil. Mag.* **3**, 665 (1958).  
 [16] MEYERHOFF, K. W., and J. F. SMITZ: *J. Appl. Phys.* **33**, 219 (1962).  
 [17] WHITE, G. K.: *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Phys.* Toronto: Univ. Press 1960.  
 [18] —: *Cryogenics* **1**, 151 (1961).  
 [19] ANDRES, K.: *Cryogenics* **2**, 93 (1961).  
 [20] — *Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Phys.* 1962. London: Butterworth 1964.  
 [21] CARR, R. H.: *Iowa State Univ. Thesis* (1962).  
 [22] OLSEN, J. L.: *Nature* **175**, 37 (1955).  
 [23] ROHRER, H.: *Helv. Phys. Acta* **33**, 675 (1960).  
 [24] McDONALD, D. K. C.: *J. Sci. Instr.* **24**, 232 (1947).  
 [25] CLEMENT, J. R., and E. H. QUINELL: *Naval Res. Lab. Reprint No. 68–52* (1952).  
 [26] PETERLS, R. E.: *Quantum Theory of Solids*, S. XX. Oxford: Clarendon Press 1955.  
 [27] BARRON, T. H. K.: *Phil. Mag.* **46**, 720 (1955).  
 [28] —: *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, S. 655 (Univ. Press, Toronto, 1961).  
 [29] BLIJL, D., and H. PULLAN: *Physica* **21**, 285 (1955).  
 [30] COLLINS, J. G., and G. K. WHITE: *Progress Low Temp. Phys.* **IV**, 307 (1963).  
 [31] BRIDGMAN, P. W.: *The Physics of High Pressure*, 4. Aufl. London: Bell and Sons 1958.  
 [32] SHOENBERG, D.: *Superconductivity*. London: Cambridge Univ. Press 1952.  
 [33] ALERS, G. A., and D. L. WALDORF: *IBM-Journ. Research and Development* **6**, 89 (1962).  
 [34] KEESOM, P. H., und N. PEARLMAN: *Hdb. d. Phys.* Bd. **14**, S. 282. Berlin-Göttingen Heidelberg: Springer 1956.  
 [35] SCHMUNK, R. E., and C. S. SMITH: *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 100 (1959).  
 [36] COLLINS, J. G.: *Phil. Mag.* **8**, 323 (1963).  
 [37] DOLECEK, R. L.: *Annexe 1955–3 Suppl. Bull. Inst. Int. Froid*, S. 300 (1955).  
 [38] WHITE, G. K.: *Phil. Mag.* **7**, 271 (1962).  
 [39] HOROWITZ, M., A. A. SILVIDI, S. F. MALAKER, and J. G. DAUNT: *Phys. Rev.* **86**, 818 (1952).  
 [40] KOK, J. A., und W. H. KEESOM: *Physica* **3**, 1035 (1936).  
 [41] HOROWITZ, M., and J. G. DAUNT: *Phys. Rev.* **91**, 1099 (1953).  
 [42] ERFLING, H. D.: *Ann. d. Phys.* **34**, 136 (1939).  
 [43] WHITE, G. K.: *Cryogenics* **2**, 292 (1962).  
 [44] HINRICKS, C. H., and C. A. SWENSON: *Phys. Rev.* **123**, 1106 (1961).  
 [45] BOLEF, D. I.: *J. Appl. Phys.* **32**, 100 (1961).  
 [46] WHITE, G. K.: *Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Phys.* 1962. London: Butterworth (im Druck).  
 [47] *Rare Metals Handbook*, ed. by G. A. HAMPPEL (Reinhold Publishing Corp., New York, 1954).  
 [48] *The Rare Earths*, herausgegeben von F. H. SPEDDING und A. H. DAANE. New York und London: Wiley 1961.

- [49] ANDERSON, G. S., S. LEGVOLD, and F. H. SPEDDING: *Phys. Rev.* **109**, 243 (1958).  
[50] BERMAN, A., M. W. ZEMANSKY, and H. A. BOORSE: *Phys. Rev.* **109**, 70 (1958).  
[51] BARSON, F., S. LEGVOLD, and F. H. SPEDDING: *Rev.* **105**, 418 (1957).  
[52] PARKINSON, D. H., and L. M. ROBERTS: *Proc. Phys. Soc. (London)* **70 B**, 471 (1957).  
[53] LOCK, J. M.: *Proc. Phys. Soc. (London)* **70 B**, 566 (1957).  
[54] WILKINSON, M. K., H. K. CHILD, C. J. McHARGUE, W. C. KOEHLER, and O. E. WOLLAN: *Phys. Rev.* **122**, 1409 (1961).  
[55] PARKINSON, D. H., F. E. SIMON, and F. H. SPEDDING: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 207**, 137 (1951).  
[56] DE GENNES, P. G.: *Compt. rend.* **247**, 1836 (1958).  
[57] LIU, S. H.: *Phys. Rev.* **127**, 1889 (1962).  
[58] PATRICK, L.: *Phys. Rev.* **93**, 384 (1954).  
[59] KURTI, N., and R. S. SAFRATA: *Phil. Mag.* **3**, 780 (1958).  
[60] LOCK, J. M.: *Proc. Phys. Soc. (London)* **70 B**, 476 (1957).  
[61] LOUNASMAA, B.: *Proc. 8th Int. Conf. Low Temp. Phys.* 1962. London: Butterworth 1964.  
[62] DANIELS, W. B.: *Phys. Rev.* **111**, 713 (1958).  
[63] —, and C. S. SMITH: *Phys. Rev.* **119**, 1246 (1960).  
[64] HINRICKS, C. H., and C. A. SWENSON: *Phys. Rev.* **123**, 1106 (1961).  
[65] GARFINKEL, M. and D. E. MAPOTHER: *Phys. Rev.* **122**, 459 (1961).  
[66] OLSEN, J. L., K. ANDRES, H. MEIER, and H. DE SALABERRY: *Z. Naturforsch.* **18a** 125 (1963).  
[67] OLSEN, J. L., und H. ROHRER: *Helv. Phys. Acta* **33**, 872 (1960).  
[68] BARDEEN, J., L. N. COOPER, and J. R. SCHRIEFFER: *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).  
[69] KELLEY, K. K.: *J. Chem. Phys.* **8**, 316 (1940).  
[70] LANGE, F.: *Z. physik. Chemie* **110**, 343 (1924).  
[71] CRAIG, R. S., C. A. KRIER, L. W. COFFER, E. A. BATES, and W. E. WALLACE: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 238 (1954).  
[72] SLUTSKY, L. J., and C. W. GARLAND: *Phys. Rev.* **107**, 972 (1957).  
[73] MASON, W. P.: *Physical Acoustics and the Properties of Solids*. Princeton, N. Jersey: van Nostrand Co. Inc., 1958.  
[74] Mitteilung von Chase Brass and Copper Co. Inc., Waterbury, Conn. (USA).  
[75] ERLING, H. D.: *Ann. d. Phys. Ser. 5*, **41**, 467 (1942).  
[76] KOTHEN, C. W., and H. L. JOHNSTON: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3101 (1953).  
[77] KOK, J. A., und W. H. KEESOM: *Physica* **4**, 835 (1937).  
[78] WHITE, D., C. CHOU, and H. L. JOHNSTON: *Phys. Rev.* **109**, 797 (1958).  
[79] RAYNE, J. A.: *Phys. Rev.* **95**, 1428 (1954).  
[80] SMITZ, P. L.: *Phil. Mag. (7)* **46**, 744 (1955).  
[81] KEESOM, P. H., and C. A. BRYANT: *Phys. Rev. Letters* **2**, 260 (1959).  
[82] SMITZ, P. L., and N. M. WOLCOTT: *Phil. Mag.* **1**, 854 (1956).  
[83] AVEN, M. H., R. S. CRAIG, T. R. WAITE, and W. E. WALLACE: *Phys. Rev.* **102**, 1263 (1956).  
[84] ALTMAN, H. W., T. RUBIN, and H. K. JOHNSTON: *Ohio Univ. TR* 264—27, AD 26—970 (1954).  
[85] GIAUQUE, W. R., and P. F. MEADS: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1897 (1941).  
[86] SUTTON, P. M.: *Phys. Rev.* **91**, 816 (1953).  
[87] American Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill, 1957).  
[88] NIX, F. C., and D. McNAIR: *Phys. Rev.* **61**, 74 (1942).  
[89] MEADS, P. F., W. R. FORSYTHE, and W. F. GIAUQUE: *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1902 (1941).  
[90] ALERS, G.: zitiert von White in Ref. [38].  
[91] SIMON, F., und W. ZEIDLER: *Z. physik. Chemie* **123**, 383 (1926).  
[92] BOLEF, D. I., and J. DE KLERK: *J. Appl. Phys.* **33**, 2311 (1962).