

Zur Struktur der Realkristalle : Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik von Herrn E. Orowan

Autor(en): **Zwicky, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **7 (1934)**

Heft III

PDF erstellt am: **23.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110368>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zur Struktur der Realkristalle

(Bemerkungen zu der vorstehenden Kritik von Herrn E. OROWAN)

von F. Zwicky.

(7. XII. 33.)

Inhaltsangabe. Es wird gezeigt, dass die von Herrn Orowan vorgebrachten Einwände gegen die Theorie der Sekundärstruktur von Kristallen haltlos sind.

1. Sekundärstruktur erster Art.

Diese Sekundärstruktur, die aus der Tatsache abgeleitet wurde, dass unter gewissen Umständen (bei Alkali-Halogeniden) nicht ideale Ebenen stabilere Konfigurationen darstellen als ideale Ebenen, braucht hier nicht weiter diskutiert zu werden, da die von Herrn OROWAN gewünschten genaueren Rechnungen bereits in der Literatur vorhanden sind¹⁾ ²⁾, von ihm aber offenbar übersehen wurden.

2. Sekundärstruktur zweiter Art.

Diese Sekundärstruktur in Alkali-Halogeniden und in Metallen beruht auf der Instabilität der idealen Gitter gegenüber Verschiebungen des negativen (Ionen- oder des dynamischen Elektronengitters) relativ zum positiven Ionengitter. Instabilität tritt dann ein, falls (beim NaCl-Typus)²⁾

$$M(p - 2) (1 - 4\pi\alpha/3 a^3) < 4\pi \quad (1)$$

wobei $M = 3,49$ die Madelung'sche Konstante und p die im Abstossungsglied der gegenseitigen Energie zweier Ionen im Abstand r auftretende Exponent von $1/r$ ist. Weiter bedeutet α die mittlere Polarisierbarkeit der beiden Ionen und a die halbe Gitterkonstante. Die Bedingung (1) ist für eine ganze Reihe von Alkali-Halogeniden²⁾, sowie wahrscheinlich für alle Metalle erfüllt, wobei im letzteren Falle das „dynamisch“ stabile Elektronengitter an Stelle des negativen Ionengitters in den Alkali-Halo-

¹⁾ H. M. EVJEN, Phys. Rev. **34**, 1385, 1929; Phys. Rev. **39**, 675, 1932.

²⁾ H. M. EVJEN, Phys. Rev. **44**, 491—509, 1933. — F. ZWICKY, Phys. Rev. **38**, 1772, 1931.

geniden einzusetzen ist. Daraus folgt, dass in den genannten Kristallen die Sekundärstruktur zweiter Art stabilere Konfigurationen ergibt als der Idealkristall. Herr OROWAN kommt fälschlicherweise zu der entgegengesetzten Schlussfolgerung, weil er an Stelle der Ungleichung (1) von der Bedingung

$$p < 2 + 4\pi/M \sim 6 \quad (2)$$

ausgeht. Diese Ungleichung ergibt sich aus (1), wenn man $\alpha = 0$ setzt. Für alle wirklichen Kristalle ist aber $\alpha \neq 0$ und damit selbstverständlich die Bedingung (1) für das Eintreten der dynamischen Labilität eines Kristalls von NaCl-Typus massgebend, womit Herrn OROWAN's Kritik hinfällig wird.

Herr OROWAN stellt weiter die Behauptung auf, eine Sekundärstruktur zweiter Art komme in Wirklichkeit nicht vor, weil sie zu sehr grossen und schon bei kleinen Feldern veränderlichen Dielektrizitätskonstanten führen würde, die in Wirklichkeit nicht beobachtet werden. Die folgende einfache Rechnung zeigt, dass die genannte Behauptung haltlos ist.

Unser Kristall bestehe z. B. aus mikroskopischen Schichten, die *permanent* polarisiert sind. Eine Platte von Einheitsdicke werde normal zu den polarisierten Schichten aus dem Kristall herausgeschnitten und in einen Plattenkondensator gesteckt, der eine *konstante* elektrische Aufladung σ pro cm^2 besitzt; d. h. die dielektrische Verschiebung $D = 4\pi\sigma$ soll bei allen eventuell vorzunehmenden Variationen konstant gehalten werden. Durch Umklappen einer geeigneten Anzahl von Schichten nehme unsere Platte die Polarisation P pro Volumeneinheit an. Die elektrische Feldstärke im Inneren der Platte ist dabei $E = D - 4\pi P$. Bezeichnen wir die Energie des ganzen abgeschlossenen Systems mit U , dann ist die Änderung von U für einen Zuwachs von P um δP proportional

$$-E\delta P - P\delta E - \gamma P\delta P \sim \delta U. \quad (3)$$

Das letzte Glied ist der Energiegewinn herrührend vom Verschwinden der Streufelder an der Oberfläche der Platte und γ ist daher eine reine Zahl von der Grössenordnung des Verhältnisses zwischen der Dicke und der Länge der einzelnen Schichten. Es ist also in praktischen Fällen $\gamma \ll 1$. Ein rein elastischer Term tritt in δU nicht auf, da wir der Einfachheit halber annehmen, dass das Umklappen der Schichten nur einen rein elektrischen Energieaufwand erfordert. Der Zustand tiefster Energie ist gegeben durch

$$\delta U = 0 \quad (4)$$

unter der Nebenbedingung

$$\delta E + 4\pi \delta P = 0. \quad (5)$$

Daraus folgt

$$E = (4\pi - \gamma) P$$

und

$$D = \left(1 + \frac{4\pi}{4\pi - \gamma}\right) E = \varepsilon E$$

so dass die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = 2/(1 - \gamma/4\pi) \sim 2 \quad (6)$$

resultiert. Im Grenzfalle, wo kein äusseres Feld vorhanden ist, verschwindet auch das Feld innerhalb der Platte, sowie die mittlere Polarisierung. Es gilt simultan

$$D = E = P = 0 \quad (7)$$

und die permanent polarisierten Schichten haben abwechselnd entgegengesetzt gerichtete Momente, wie es die Sekundärstruktur zweiter Art verlangt.

Beim wirklichen Kristall muss man noch die Verschiebbarkeit der Ladungen im Kristall und im Atom in Rechnung setzen. Es wird

$$\gamma = \frac{2\lambda}{1 - \lambda\alpha/a^3} \quad (8)$$

wobei in einem kubischen Kristall der Lorentz'sche Faktor $\lambda = 4\pi/3$ zu setzen ist. Ausserdem enthält δU einen positiven Beitrag, welcher der bei der Verschiebung der Ladungen gegen die „Abstossungskräfte“ geleisteten Arbeit entspricht. Die Durchrechnung nach einem dem im obigen beschriebenen analogen Schema führt dann zur totalen Dielektrizitätskonstanten des Kristalls. Wie aus (6) hervorgeht ist keine Rede davon, dass dieselbe sehr gross ist, wie Herr OROWAN behauptet, oder dass sie sich mit der Feldstärke ändert.

Bei *nicht-kubischen* Kristallen können unter sehr speziellen Umständen Lorentz'sche Faktoren

$$\lambda > 4\pi/3 \quad (8)$$

zustande kommen. Nur in diesem Falle resultieren die grossen Dielektrizitätskonstanten, wie sie etwa das Seignettesalz besitzt.

Ich bemerke nebenbei, dass die obigen Überlegungen neues Licht auf die Frage werfen, warum die aus der Idealgittertheorie

abgeleiteten Beziehungen zwischen den piezoelektrischen, dielektrischen und elastischen Konstanten mit den Beobachtungen im schwersten Widerspruch stehen¹⁾).

3. Kooperative Phänomene.

Herr OROWAN greift weiter einige Bemerkungen an, die ich gelegentlich über das thermische Verhalten von gravitierenden Emden'schen Gaskugeln gemacht habe²⁾). Warum er in einer Diskussion über Realkristalle gerade auf kosmologische Probleme zurückgreift, berührt wohl etwas sonderbar; da ihm aber dabei einige Fehler unterlaufen, sei hier kurz auf dieselben aufmerksam gemacht. Für eine heisse Gaskugel, deren Oberfläche die Temperatur T_1 besitzt und welche die Wärmemenge δQ ausstrahlt, schreibt Herr OROWAN den Entropiezuwachs $-\delta Q/T_1$ an. Nun ist aber die Ausstrahlung von δQ mit Wanderung von Wärme innerhalb der Kugel verknüpft. Der totale Entropiezuwachs ist daher bei Ausstrahlung nicht nur numerisch von $-\delta Q/T_1$ verschieden, sondern er hat auch das entgegengesetzte (positive) Vorzeichen³⁾. Das bedingt, dass im entgegengesetzten Falle einer kalten Kugel, die Wärme aus einem heissen Strahlungsraum aufnimmt, die gewöhnliche Thermodynamik auf Schwierigkeiten stösst.

Schliesslich mache ich noch darauf aufmerksam, dass es bisher *nur* auf Grund der Theorie kooperativer Phänomene gelungen ist eine quantitativ vollständige Theorie des Schmelzvorganges zu geben, indem das Lindemann'sche, sowie das Trouton'sche Gesetz sich mit quantitativ richtigen Koeffizienten ableiten liessen⁴⁾).

Dass es weiterhin gelingt, auf Grund der Theorie kooperativer Phänomene das alte Problem der Kaltverfestigung in befriedigender Weise zu lösen⁵⁾), weist ebenfalls darauf hin, dass Kollektivwirkungen in der Physik der Kristalle eine wichtige Rolle spielen.

Pasadena, California Institute of Technology.

¹⁾ M. BORN und O. F. BOLLNOW, Handbuch der Physik XXIV. S. 382, 1927.

²⁾ F. ZWICKY, Phys. Rev. **43**, 271, 1933.

³⁾ R. EMDEN, Gaskugeln, S. 130, 1907.

⁴⁾ s. Anm. ²⁾ auf S. 294.

⁵⁾ F. ZWICKY, Mechanical Engineering, Juli-Heft 1933.