

Ursache für das Schmelzen chemischer Elemente und einige Folgerungen

Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)
34 , (6) 571-582 (2003)

Hans Jürgen Hoffmann

Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien : Glaswerkstoffe

Technische Universität Berlin

Englische Strasse 20, D-10587 Berlin

Hoffmann.Glas@TU-Berlin.de

Zusammenfassung

Der Übergang Festkörper/Schmelze wird für die festen chemischen Elemente als besonders einfache Systeme näher betrachtet. Dazu werden Daten aus der Literatur über die Schmelzenthalpie, ΔH_m , und -entropie, ΔS_m , ebenso wie die molare spezifische Wärmekapazität unmittelbar unterhalb und oberhalb der Schmelztemperatur, T_m , untersucht. In vielen Fällen übersteigt die molare spezifische Wärmekapazität für konstantes Volumen den klassischen Grenzwert für Gitterschwingungen von $C_V = 3R$ oberhalb der Debye-Temperatur. Der übersteigende Anteil rührt von elektronischen Übergängen von Bindungselektronen und von Elektronen in der Nähe der Fermikante in Zustände mit grösserer Energie her. Die Wellenfunktionen dieser höheren Zustände sind von denen der ursprünglichen tieferen Zustände verschieden, so dass für die Rumpf-Ionen neue Positionen günstiger werden. Auch die Gitterschwingungen können die Potentiale der Elektronen und damit die Wellenfunktionen mit gleicher Wirkung verändern. Schmelzen tritt dann ein, wenn hinreichend viele Rumpf-Ionen innerhalb der Lebensdauer der angeregten Zustände auf neue Positionen relaxieren und wenn sich ihre Anordnung infolge der zufälligen Aufeinanderfolge der unterschiedlichen besetzten elektronischen Energiezustände mit den jeweiligen Wellenfunktionen ständig ändert. An Hand dieses Mechanismus lassen sich auch die Diffusion, die thermische Ausdehnung und das Auftreten der Glastransformationstemperatur erklären.