

Über die Absorption der Metalle im Sichtbaren und Ultravioletten¹⁾.

Von **Herbert Fröhlich** in Freiburg i. B.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1933.)

1. Es wird gezeigt, daß bei Metallen die Größe $\sigma \nu = nk \nu^2$ (σ = Leitfähigkeitskoeffizient, n = Brechungsindex, k = Absorptionskoeffizient, ν = Frequenz) den Übergangswahrscheinlichkeiten der Elektronen proportional ist. Insbesondere läßt diese Größe sehr deutlich die Energiebanden der Metalle erkennen, und es besteht prinzipiell die Möglichkeit, aus den experimentellen Daten über die Frequenzabhängigkeit von n und k Lage und Breite dieser Energiebanden bzw. der verbotenen Energiegebiete zu bestimmen. 2. Aus den bis jetzt vorliegenden Messungen kann die Breite des ersten verbotenen Gebietes bei Cu, Ag und Au bestimmt werden. 3. Aus dem Wert der Größe $\sigma \nu$ kann man folgern, daß bei Cu, Ag und Au die Elektroneneigenfunktionen von den Eigenfunktionen freier Elektronen bedeutend stärker abweichen als bei den Alkalimetallen (ungefähr im Verhältnis 1:20).

Der Bau der Atome und Moleküle ist durch das Studium ihrer optischen Eigenschaften weitgehend geklärt worden. Es ist naheliegend, auch aus der Optik der Metalle Schlüsse auf ihren Aufbau zu ziehen. Bei oberflächlicher Betrachtung hat es allerdings den Anschein, als ob man bei den Metallen aus den optischen Konstanten nur wenig Aufschluß über die Energieniveaus bekommen könnte. Daß dies nicht zutrifft, sondern daß man sehr weitgehende Kenntnis der Energiestufen der Metalle erwarten kann, wenn es nur gelingt, die optischen Konstanten weit genug ins Ultraviolett zu verfolgen, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.

§ 1. Nach den in den letzten Jahren entwickelten Vorstellungen über den Bau der Metalle bestehen die erlaubten Energiewerte aus Banden, deren Breite mit wachsender Energie zunimmt²⁾. Man kann sich diese Energiebanden aus zwei Grenzfällen entstanden denken. Entweder man geht aus von dem isolierten Metallatom: dann bedeutet die Energiebande ein unter Einwirkung der Nachbaratome verbreitertes und verschobenes Energieniveau dieses Atoms. Oder man geht aus von den vollständig freien Elektronen: dann müssen durch Interferenz der an den einzelnen Gitterpunkten des Metalls gestreuten Elektronen gewisse Energiewerte ausgeschlossen

¹⁾ Freiburger Habilitationsschrift (I. Teil); vgl. H. Fröhlich, *Naturwissenschaften* **20**, 906, 1932.

²⁾ F. Bloch, *ZS. f. Phys.* **52**, 555, 1929; Ph. M. Morse, *Phys. Rev.* **35**, 1310, 1930; R. Peierls, *Ann. d. Phys.* **4**, 121, 1930.

werden, d. h. das kontinuierliche Eigenwertspektrum der freien Elektronen wird von einzelnen verbotenen Gebieten durchzogen.

Nun gibt es eine sehr wichtige Auswahlregel, die besagt, daß optische Übergänge innerhalb einer Bande verboten sind und daß von einem bestimmten Zustand der einen Bande Übergänge nur in einen einzigen Zustand einer anderen Bande erlaubt sind¹⁾. (Exakte Gültigkeit nur für ideales Gitter).

Auf Grund dieser Auswahlregel werden wir im Absorptionsspektrum der Metalle einzelne breite Absorptionsbanden erwarten, aus deren Lage und Breite man auf die Lage und Breite der Energiebanden schließen kann und deren Intensität um so größer ist, je stärker die Abweichung der Elektronen von freien Elektronen ist, denn freie Elektronen zeigen überhaupt keine derartige Absorption.

Außer dieser Bandenabsorption hat man aber noch die übliche kontinuierliche Absorption der Metalle zu beachten. Diese besteht nur im Ultrarot aus der Absorption infolge Zusammenstoßen der Leitungselektronen mit dem Metallgitter²⁾. Für größere Frequenzen ist auch die Absorption wesentlich, die durch Durchbrechung der Auswahlregel entsteht. Diese Durchbrechung der Auswahlregel wird im wesentlichen verursacht durch die Störung der Eigenfunktion infolge der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen und infolge der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Man muß hier zwischen einem temperaturunabhängigen Teil (Wechselwirkung der Elektronen untereinander; Nullpunktenergie des Gitters) und einem temperaturabhängigen Teil unterscheiden. Diese ganze kontinuierliche Absorption ist im Gebiet größerer Frequenzen sehr kompliziert und gegenwärtig kaum befriedigend zu behandeln³⁾. Weil sie aber ziemlich monoton verläuft, läßt sich die Bandenabsorption von ihr einigermaßen separieren.

Unsere Aufgabe ist es nun, aus den experimentell gemessenen optischen Konstanten die Bandenabsorption zu ermitteln und aus dieser Schlüsse auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Elektronen zu ziehen. Dabei dürfen wir aber nicht unmittelbar von dem Absorptionskoeffizienten k auf

¹⁾ R. de L. Kronig, I. Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929.

²⁾ R. de L. Kronig, I., l. c. und II. Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 255, 1931; Y. Fujioka, ZS. f. Phys. **76**, 537, 1932. R. de L. Kronig behandelt in I auch die Bandenabsorption und zeigt, daß qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment vorhanden ist. Er geht aber nicht näher auf den Zusammenhang mit den Energiebanden ein.

³⁾ Im Gebiet kleiner Frequenzen vereinfacht sie sich sehr, weil infolge des Pauliprinzipis nur die Elektronen, die am *Rand* der Fermiverteilung sitzen, mitwirken, also die gleichen Elektronen, die die Leitfähigkeit bedingen. Daher rührt in diesem Gebiet der einfache Zusammenhang mit dem Widerstand!

die Übergangswahrscheinlichkeiten schließen und etwa aus einem Minimum von k ein Minimum der Übergangswahrscheinlichkeiten folgern¹⁾. Eine genauere Untersuchung (§ 6) wird zeigen, daß es vielmehr auf die Größe $nk\nu^2 = \sigma\nu$ ankommt. (ν = Frequenz des auffallenden Lichtes; n = Brechungsindex; $k = n\kappa$ = Absorptionskoeffizient; κ = Absorptionsindex; σ = Leitfähigkeitskoeffizient). Diese Größe setzt sich, wie in § 6 gezeigt wird, additiv zusammen aus der zu der betreffenden Frequenz gehörenden Bandenabsorption und aus dem Anteil der kontinuierlichen Absorption. Bei den experimentellen Werten für $nk\nu^2$ (Fig. 1 bis 4) sind ohne weiteres die Absorptionsbanden zu erkennen. Allerdings ist man vorläufig bei den meisten Metallen auf die erste Bande beschränkt, denn die höheren Banden liegen so weit im Ultraviolett, daß bis jetzt noch kein experimentelles Material vorliegt.

Die wichtigsten Ergebnisse, die man aus den vorliegenden Experimenten erhalten kann, sind:

1. Es wird die Breite des ersten verbotenen Gebietes bei Cu, Ag und Au bestimmt (§ 8).

2. Die Elektroneneigenfunktionen dieser Metalle zeigen bedeutend stärkere Abweichungen von den Eigenfunktionen freier Elektronen als dies bei den Alkalimetallen der Fall ist. Während bei diesen die Annahme vollständig freier Elektronen eine sinnvolle Näherung ist, muß bei Cu, Ag und Au diese Annahme zu unexakten physikalischen Ergebnissen führen. In Übereinstimmung damit sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitstheorie²⁾. Bei den Alkalien hat der berechnete Widerstand die richtige Größenordnung während etwa bei Gold der berechnete Wert um einen Faktor 10 vom tatsächlichen abweicht!

Im folgenden sollen nun die Rechnungen und Diskussionen im einzelnen durchgeführt werden.

§ 2. *Die Dispersionsformel.* Wir bringen zunächst eine Ableitung der bekannten Dispersionsformel für Metalle, der wir unter Berücksichtigung der Auswahlregel eine einfache Form geben können, die die Grundlage für die Diskussion der Metallabsorption bildet.

Wir gehen von einem Metallwürfel aus, dessen Länge L klein gegen die Lichtwellenlänge sei.

Es sei die normierte Eigenfunktion eines Elektrons

$$u_k = \psi_k e^{\frac{2\pi i}{h} E_k t}. \tag{1}$$

¹⁾ Wie S. Schubin, ZS. f. Phys. **73**, 273, 1932.

²⁾ Vgl. L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.

E_k ist der zugehörige Eigenwert. Diese Eigenfunktion wird durch eine einfallende, polarisierte Lichtwelle gestört. Ihr elektrischer Vektor \mathfrak{E} ist:

$$\mathfrak{E} = E_x = E \sin(2\pi\nu t - (\mathfrak{R}, \mathbf{r})) \quad (2)$$

ν = Frequenz; \mathbf{r} = Ortsvektor; \mathfrak{R} = Ausbreitungsvektor.

$|\mathfrak{R}| = 2\pi\nu/c$. Die Dämpfung der einfallenden Welle kann hier vernachlässigt werden, weil L klein vorausgesetzt ist. Die gestörte Eigenfunktion sei u . Wir setzen wie üblich:

$$u = \sum_n a_n(t) u_n \quad (1a)$$

und bestimmen die a_n nach der Methode der Variation der Konstanten¹⁾. Danach ist:

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{da_n}{dt} = \mu \sum_m a_m p_{mn} \left\{ e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(E_m - E_n + \hbar\nu)t} + e^{\frac{2\pi i}{\hbar}(E_m - E_n - \hbar\nu)t} \right\}, \quad (3)$$

$$\mu = \frac{eE}{4\pi m \nu}, \quad (4)$$

$$p_{mn} = \frac{\hbar}{2\pi i} \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_m d\tau = p_{nm}^*. \quad (5)$$

Die Retardierung ist dabei vernachlässigt.

Im Anfangszustand ist:

$$a_n = \delta_{kn}.$$

Das Eigenwertspektrum sei durchweg diskret.

Die Lösung setzen wir in ähnlicher Weise wie Weisskopf und Wigner²⁾

$$a_k = e^{-2\pi\gamma_k t}. \quad (6)$$

Die Dämpfung γ_k berechnet sich wie bei Weisskopf und Wigner. Wir wollen jedoch allgemeiner unter γ_k die gesamte Dämpfung des Zustandes k verstehen, also nicht nur die durch die optischen Übergänge bedingte Dämpfung.

Wir setzen (6) in (3) ein und erhalten in erster Näherung wegen $a_k \gg a_n$:

$$a_n = \mu p_{kn} \left\{ \frac{e^{2\pi i(\nu_{kn} + \nu + i\gamma_k)t} - 1}{\hbar\nu_{kn} + \hbar\nu + i\hbar\gamma_k} + \frac{e^{2\pi i(\nu_{kn} - \nu + i\gamma_k)t} - 1}{\hbar\nu_{kn} - \hbar\nu + i\hbar\gamma_k} \right\} \quad (7)$$

mit

$$\hbar\nu_{kn} = E_k - E_n. \quad (8)$$

¹⁾ G. Wentzel, Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

²⁾ V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

Wir bilden die X-Komponente der Stromdichte:

$$S_x^k = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} \left(u^* \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial u^*}{\partial x} \right)$$

und mitteln dann noch über das ganze Gebiet

$$S_x^k = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi i} \frac{1}{L^3} \int u^* \frac{\partial u}{\partial x} d\tau.$$

L ist die Länge des Metallwürfels.

Wir erhalten mit (1 a), (5), (6) und (7) unter Berücksichtigung, daß $a_k \gg a_n$ ist:

$$S_x^k = \frac{e}{m} \frac{\mu}{L^3} e^{-2\pi\gamma_k t} \sum_{k \neq n}' |p_{kn}|^2 \left\{ \frac{e^{2\pi i(\nu + i\gamma_k)t} - e^{-2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn} + h\nu + i h\gamma_k} + \frac{e^{-2\pi i(\nu - i\gamma_k)t} - e^{-2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn} - h\nu + i h\gamma_k} + \frac{e^{-2\pi i(\nu - i\gamma_k)t} - e^{+2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn} + h\nu - i h\gamma_k} + \frac{e^{2\pi i(\nu + i\gamma_k)t} - e^{2\pi i\nu_{kn}t}}{h\nu_{kn} - h\nu - i h\gamma_k} \right\}.$$

Von diesem Strom interessiert uns nur *der* Anteil, der von der Frequenz des auffallenden Lichtes abhängt. [Der andere Teil wurde schon verschiedentlich diskutiert¹⁾.] Außerdem berücksichtigen wir das Pauli-Prinzip, indem wir $|p_{kn}|^2$ mit $f_k(1 - f_n)$ multiplizieren, wo f_k bzw. f_n die mittleren Besetzungszahlen für den Anfangs- bzw. Endzustand sind. Wir erhalten dann mit (4) unter Vernachlässigung der Dämpfung:

$$S_x^k = \frac{e^2 E}{2\pi m^2 L^3 h\nu} \sum_n' |p_{kn}|^2 f_k(1 - f_n) \left\{ \left[\frac{\nu_{kn} - \nu}{(\nu_{kn} - \nu)^2 + \gamma_k^2} + \frac{\nu_{kn} + \nu}{(\nu_{kn} + \nu)^2 + \gamma_k^2} \right] \cos 2\pi\nu t + \left[\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn} - \nu)^2 + \gamma_k^2} + \frac{\gamma_k}{(\nu_{kn} + \nu)^2 + \gamma_k^2} \right] \sin 2\pi\nu t \right\}. \quad (9)$$

Den Gesamtstrom S_x erhalten wir durch Summation über alle Elektronen unter Hinzufügung des Stromes J_x , der durch Mitschwingen der Elektronen infolge der Leitfähigkeit zustande kommt. Auf diesen Anteil J_x kommen wir später noch einmal zurück (§ 5).

Es wird also:

$$S_x = \sum_k S_x^k + J_x. \quad (10)$$

¹⁾ Vgl. Y. Fujioka, l. c.

§ 3. Wir müssen jetzt die Matrixelemente p_{kl} für den Fall der Metalle spezialisieren. Wir machen dazu die Annahme, daß das periodische Gitterpotential V sich darstellen lasse in der Form $V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$. Das bedeutet, daß die Eigenfunktionen $\psi(x, y, z)$ nach x, y und z separierbar sind. Es sei χ die X -Komponente. Nach Bloch¹⁾ ist dann:

$$\chi = N e^{ikx} \sum_{-\infty}^{\infty} a_n^k e^{\frac{2\pi i}{a} n x} \quad (11)$$

Dabei ist:

a = Gitterkonstante;

k entspricht beim Übergang zu freien Elektronen der Wellenzahl.

Die Eigenwerte E_k sind zu einzelnen Banden zusammengefaßt. Immer wenn $|k| = \frac{z\pi}{a}$ ($z = 0, 1, \dots$) ist, beginnt eine neue Bande. Die Zahl der Eigenfunktionen innerhalb einer Bande ist unter Berücksichtigung der Spinartung doppelt so groß wie die Zahl der Gitterpunkte.

N ist Normierungsfaktor.

Die Konstanten a_n seien so normiert, daß $N = 1$ für $L = 1$.

Aus den Orthogonalitätsbedingungen folgt dann:

$$\sum_{m, n} a_m^k (a_n^l)^* = 0, \quad (12)$$

wenn

$$\left. \begin{aligned} k - l + \frac{2\pi}{a}(m - n) &= 0, \\ k - l &= \frac{2\pi}{a} r; \quad r = 0, \pm 1, \dots \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Es ist leicht einzusehen (vgl. R. de Kronig I l. c.), daß p_{kl} nur dann von Null verschieden ist, wenn die Auswahlregel (13) erfüllt ist. Ist (13) erfüllt, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (5):

$$p_{kl} = \frac{\hbar}{a} \sum_m a_m^k (a_{m+r}^l)^* \cdot \delta_{k-l, \frac{2\pi}{a} r}. \quad (14)$$

Die Übergänge mit der kleinsten Energiedifferenz entsprechen, falls k positiv und in der ersten Energiebande ist, dem Wert $r = -1$, d. h. $l = k - \frac{2\pi}{a}$; denn wegen $k < \frac{\pi}{a}$ wird dann $\frac{\pi}{a} < |l| < \frac{2\pi}{a}$, d. h. l liegt dann in der zweiten Energiebande. Die kleinste Energiedifferenz, die hierbei auftritt, ist gleich der Breite des ersten verbotenen Gebietes. Für $k < 0$ ist der entsprechende Übergang durch $r = 1$ gegeben.

¹⁾ F. Bloch, l. c.

§ 4. Wir interessieren uns jetzt für den Teil von $\sum S_x^k$, der mit $\sin 2\pi \nu t$ proportional ist, das ist im wesentlichen der Teil

$$T = \sum'_{n,k} |p_{kn}|^2 \left[\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn} - \nu)^2 + \gamma_k^2} + \frac{\gamma_k}{(\nu_{kn} + \nu)^2 + \gamma_k^2} \right] f_k (1 - f_n). \quad (15)$$

Wir bemerken zunächst, daß die Dämpfung γ_k klein ist im Vergleich zu den uns hier interessierenden Frequenzen. [Nach Fujioka (l. c.) ungefähr 1:100!]. In der Umgebung von $\nu = \pm \nu_{kn}$ hat daher T ein sehr steiles Maximum. Ist dagegen diese Bedingung für keinen Elektronenzustand erfüllt, fällt also ν nicht in eine Absorptionsbande, so ist T sehr klein — wir können in diesem Falle $T = 0$ setzen¹⁾. Wir können ferner das Glied

$\frac{\gamma_k}{(\nu_{kn} - \nu)^2 + \gamma_k^2}$ weglassen, denn wegen $h\nu_{kn} = E_k - E_n$ liegt der Endzustand E_n , solange $\nu < \nu_k$ ist tiefer als E_k , also wird der Faktor $f_k (1 - f_n)$ (Pauli-Prinzip!) ungefähr Null, denn wenn der Ausgangsterm E_k besetzt ist, so ist der niederere Term E_n bestimmt besetzt. Ist dagegen $\nu > \nu_k$, so kann in diesem Gliede überhaupt keine Resonanz auftreten. Wir lassen ferner den Faktor $f_k (1 - f_n)$ weg und setzen fest, daß T auch dann immer Null ist, wenn die betreffende Absorption mit dem Pauli-Prinzip nicht verträglich ist. (Bei einwertigen Metallen kommt das nie vor!)

Wir werten zunächst die Summe über k aus, das ist die Summierung über alle Elektronen. Wir verwandeln durch Grenzübergang die Summe in ein Integral und berücksichtigen, daß die Matrixelemente nur von den X -Komponenten der Energie abhängen. Außerdem ist:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n = E_{xk} - E_{xn}. \quad (8a)$$

$E_x = X$ -Komponente der Energie E .

Wir können demnach die Integration über die $Y - Z$ -Komponenten sofort ausführen und erhalten aus (15):

$$T = \sum_n \int |p_{kn}|^2 \frac{\gamma_k}{(\nu_{kn} + \nu)^2 + \gamma_k^2} L^3 \varrho(E_{xk}) dE_{xk}. \quad (16)$$

ϱ ist gegeben durch

$$\int \varrho(E_x) dE_x = \mathfrak{N}, \quad (17)$$

$\mathfrak{N} =$ Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter.

$\varrho(E_x) dE_x =$ Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter mit einer X -Komponente der Energie zwischen E_x und $E_x + dE_x$, bei beliebiger $Y - Z$ -Komponente.

¹⁾ Für das Glied $\cos 2\pi \nu t$ hätten wir nicht den gleichen Schluß ziehen können, weil dieses Glied in der Resonanzstelle das Vorzeichen wechselt.

Wir führen in (16) zuerst die Summe über n aus. Wir hatten vorausgesetzt, daß ν in eine Absorptionsbande fällt, anderenfalls war $T = 0$. Auf Grund der Auswahlregel für die p_{kn} [(13), § 3] brauchen wir wegen des Resonanzennenners nur das eine Summenglied, das der betreffenden Absorptionsbande entspricht berücksichtigen. (16) wird also schließlich:

$$T = |p(\nu)|^2 \rho(\nu) \frac{h}{2} L^3. \quad (18)$$

$p(\nu)$ ist dabei dasjenige Matricelement p_{kn} , für das $E_n - E_k = h\nu$ ist. Wegen der Auswahlregel (13) ist dies höchstens für *ein* p_{kn} der Fall, nämlich immer dann, wenn ν in eine Absorptionsbande fällt. Ist dies nicht der Fall, oder ist der Übergang durch das Pauli-Prinzip verboten, so ist $p(\nu) = 0$. $\rho(\nu)$ ist die Besetzungszahl des zu dem betreffenden Übergang gehörenden Ausgangszustandes.

§ 5. Zur Bildung des Gesamtstromes S_x [Gleichung (10)] brauchen wir noch den Oszillationsstrom J_x . Man berechnet [vgl. Fujjoka (l. c.), Gleichung (22)]

$$J_x = \frac{e^2 E J \Re}{2\pi m} \frac{\Gamma_0 \sin 2\pi \nu t - \nu \cos 2\pi \nu t}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \quad (19)$$

Dabei ist Γ_0 eine mittlere Dämpfung, die von Fujioka zu etwa 10^{13} sec^{-1} für Na, Ag und Au abgeschätzt wurde. J ist eine Größe, die um so kleiner ist, je mehr die Eigenfunktionen der Elektronen von denen freier Elektronen abweichen.

Wir müssen noch eine Bemerkung zur Berechnung des Oszillationsstromes J_x machen. J_x ist nur dann von Null verschieden, wenn wir uns im kontinuierlichen Eigenwertspektrum befinden, d. h. wenn die Breite benachbarter Energieteile größer wird als ihr Abstand. Das kann wichtig sein für das Verhalten sehr dünner Schichten, denn bei diesen müssen unterhalb einer gewissen Dicke die Oszillationsschwingungen senkrecht zur Metalloberfläche aufhören, weil die benachbarten Energieteile mit abnehmender Schichtdicke immer weiter auseinanderrücken.

Für den Grenzfall freier Elektronen läßt sich das alles sehr leicht zeigen, denn in diesem Fall kann man die Rechnung exakt durchführen. Die auffallende Lichtwelle und die Eigenfunktionen seien wieder, wie in § 2, durch Gleichung (1) und (2) gegeben. Für freie Elektronen ist bekanntlich

$$p_{kn} = p_{kk} \delta_{k,n^1}. \quad (5a)$$

Zur Lösung setzen wir nach der Methode der Variation der Konstanten

$$u = \sum a_n(x) u_n,$$

¹⁾ Im diskreten Spektrum gilt dies bis auf kleine Oberflächenbeiträge, die wir hier vernachlässigen können.

dabei ist nach (3) wegen (5a):

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d a_n}{d t} = \mu a_n p_{nn} 2 \cos 2\pi\nu t.$$

Dieses Gleichungssystem gilt bekanntlich exakt, ohne Vernachlässigung. Wir können es auch exakt lösen. Ist im Anfangszustand

$$a_n(0) = a_k(0) \delta_{kn},$$

so wird

$$a_n = a_k(0) \delta_{kn} e^{\frac{4\pi i}{\hbar} \mu p_{kk} \frac{\sin 2\pi\nu t}{2\pi\nu}}.$$

Im diskreten Spektrum ist $\psi_k = \sin kx$, also $p_{kk} = 0$. Hier wird der Strom also Null! Im kontinuierlichen Spektrum ist $\psi_k = e^{ikx}$ also $p_{kk} = \frac{\hbar k}{2\pi}$, daher ist

$$u = a_k(0) e^{ikx + \frac{2\pi i}{\hbar} E_k t + \frac{ik e E \sin 2\pi\nu t}{2\pi m \nu}}.$$

Wir bilden zunächst die Dichte, indem wir im Sinne der Normierung über ein kleines Energieintervall integrieren.

$$d = u^* \int_{\Delta E} u dE = |a_k|^2 \int_{\Delta E} e^{i \left(\frac{dk}{dE} \right)_{E_k} \Delta E_k x + \frac{2\pi i}{\hbar} \Delta E_k t + \frac{ieE}{2\pi m \nu} \left(\frac{dk}{dE} \right)_{E_k} \frac{\sin 2\pi\nu t}{2\pi\nu}}$$

dabei ist

$$\left(\frac{dk}{dE} \right)_{E_k} = \left(\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{2\sqrt{E_k}} = \frac{2\pi}{\hbar v_k}; \quad \left(E_k = \frac{m}{2} v_k^2; \quad \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E_k = k^2! \right)$$

also

$$d = \frac{\sin A}{A} \Delta E 2 |a_k|^2,$$

wobei

$$A = \frac{2\pi}{\hbar v_k} x + \frac{2\pi}{\hbar} t + \frac{2\pi}{\hbar v_k} \frac{e E \sin 2\pi\nu t}{2\pi m \nu}.$$

d ist nur in der Umgebung $A = 0$ groß! Der daraus berechnete Strom $e dx/dt$ setzt sich aus dem ungestörten Stromanteil und aus dem überlagerten Oszillationsanteil zusammen:

$$J_x = e \frac{dx}{dt} = e v_k + \frac{e E}{2\pi m \nu} \cos 2\pi\nu t.$$

Dasselbe Ergebnis erhält man aber auch, wenn man im diskreten Spektrum ein Wellenpaket zusammensetzt, d. h. die Mittelung über ein kleines Energieintervall künstlich herbeiführt. Ein derartiges Wellenpaket entspricht aber keinem stationären Zustand, d. h. also keinem scharfen Eigenwert und das ist gleichbedeutend mit unseren Voraussetzungen.

§ 6. Wir nehmen jetzt in üblicher Weise Anschluß an die klassische Optik, indem wir für den klassischen Strom den wellenmechanisch berechneten einsetzen.

Wir schreiben den Strom S_x (10) in der Form:

$$S_x = S_1 \sin 2\pi \nu t + S_2 \cos 2\pi \nu t,$$

S_1 und S_2 sind durch (9), (18) und (19) gegeben, und zwar ist:

$$S_1 = \frac{e^2 E}{4\pi m^2 \nu} |p(\nu)|^2 \varrho(\nu) + \frac{e^2 E J \mathfrak{N}}{2\pi m} \frac{\Gamma_0}{\nu^2 + \Gamma_0^2}, \quad (20)$$

$$S_2 = \frac{e^2 E}{2\pi m^2 \bar{L}_3 \hbar \nu} \sum_k \sum_n' |p_{kn}|^2 f_k (1 - f_n) \left[\frac{\nu_{kn} - \nu}{(\nu_{kn} - \nu)^2 + \gamma_k^2} + \frac{\nu_{kn} + \nu}{(\nu_{kn} + \nu)^2 + \gamma_k^2} \right] - \frac{e^2 E J \mathfrak{N}}{2\pi m} \frac{\nu}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \quad (21)$$

Es sei:

n = Brechungsindex; σ = Leitfähigkeitskoeffizient; $k = n\kappa$ = Absorptionskoeffizient; ε = Dielektrizitätskonstante; \varkappa = Absorptionsindex.

Der elektrische Vektor im Metallinneren ist unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit den Elektronen:

$$\mathfrak{E} = E e^{-\frac{2\pi r}{c} k} \sin(2\pi \nu t - n(\mathfrak{R}, \mathbf{r})).$$

Nach den Gesetzen der klassischen Metalloptik ist daher:

$$\sigma = nk\nu = \frac{S_1}{E}; \quad (22a)$$

$$\varepsilon = n^2 - k^2 = 1 + \frac{2S_2}{E\nu}, \quad (22b)$$

d. h. also es ist mit (20):

$$nk\nu^2 = \frac{e^2}{4\pi m^2} \varrho(\nu) |p(\nu)|^2 + \frac{e^2 J \mathfrak{N}}{2\pi m} \frac{\Gamma_0 \nu}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \quad (23)$$

Das erste Glied der rechten Seite von (23) ist der Anteil der Bandenabsorption, das zweite Glied stellt den Anteil der kontinuierlichen Absorption dar.

§ 7. Wir wollen, bevor wir die Diskussion von (23) beginnen, uns noch über die ungefähre Lage der ersten Absorptionsbande orientieren. Dazu gehen wir vom Grenzfall gebundener Elektronen aus. Nach Bloch (l. c.) sind die Eigenwerte:

$$E_t = E_0 t + \alpha_t - \beta_t \left(\cos \frac{2\pi}{G_1} k_1 + \cos \frac{2\pi}{G_2} k_2 + \cos \frac{2\pi}{G_3} k_3 \right). \quad (24)$$

E_0 ist das k -te Energieniveau des isolierten Atoms. α_k bezieht sich auf die statische Wechselwirkung mit der Umgebung und β_k auf die Austausch-

wechselwirkung. G_1, G_2, G_3 sind die Zahl der Gitterpunkte in der X -, Y - und Z -Richtung.

Die Eigenfunktionen lauten:

$$\psi_{\mathbf{t}} = \sum_{g_1, g_2, g_3} e^{\frac{2\pi i}{G_1} k_1 g_1 + \frac{2\pi i}{G_2} k_2 g_2 + \frac{2\pi i}{G_3} k_3 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3}^{\mathbf{t}}$$

Die Summe geht über alle Gitterpunkte $g_1 g_2 g_3$.

$\varphi_{g_1 g_2 g_3}^{\mathbf{t}}$ ist die Eigenfunktion des isolierten Atoms am Gitterpunkt g_1, g_2, g_3 . $E_{0\mathbf{t}}$ möge nicht entartet sein.

Wir bilden das Matrixelement $p_{\mathbf{t}, l}$ und berücksichtigen, daß φ_{g_1, g_2, g_3} nur in der Umgebung des Gitterpunktes $g_1 g_2 g_3$ wesentlich von Null verschieden ist. Es ist in erster Näherung:

$$p_{\mathbf{t}, l} = \frac{\hbar}{2\pi i} \sum_{\substack{g_1, g_2, g_3 \\ h_1, h_2, h_3}} e^{2\pi i \frac{k_1 g_1 - l_1 h_1}{G_1} + \dots} \int \varphi_{g_1 g_2 g_3}^{\mathbf{t}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \varphi_{h_1 h_2 h_3}^l d\tau$$

$$\cong \frac{\hbar}{2\pi i} \sum_{g_1 g_2 g_3} e^{2\pi i \frac{k_1 - l_1}{G_1} + \dots} \int \varphi_{g_1 g_2 g_3}^{\mathbf{t}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \varphi_{g_1 g_2 g_2}^l \cdot d\tau.$$

Die Summe über $g_1 g_2 g_3$ ist nur dann von Null verschieden, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\begin{aligned} k_1 - l_1 &= z_1 \\ k_2 - l_2 &= z_2 & z_{1, 2, 3} &= 0, \pm 1, \dots \\ k_3 - l_3 &= z_3 \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von (24) wird die Energiedifferenz $E_l - E_{\mathbf{t}}$:

$$E_l - E_{\mathbf{t}} = E_{0l} - E_{0\mathbf{t}} + (\alpha_{0l} - \alpha_{0\mathbf{t}}).$$

Sie ist unabhängig von $\beta_{\mathbf{t}}$ bzw. $\beta_{\mathbf{l}}$. Wir haben also in erster Näherung eine Absorptionslinie, deren Frequenz größer ist als die Resonanzlinie des isolierten Atoms. In nächster Näherung dürfen wir eine Absorptionsbande erwarten, deren Maximum an dieser Stelle liegt.

§ 8. *Diskussion.* Wir kommen jetzt zur Diskussion der Formel (23), die uns den Zusammenhang zwischen optischen Konstanten und Elektronenübergangswahrscheinlichkeiten gibt. Wir schreiben sie in der Form:

$$nk\nu^3 = K + \frac{e^2}{4\pi m^2} \varrho(\nu) |p(\nu)|^2.$$

In den Fig. 1 bis 4 ist $nk\nu^3$ für einige Metalle aufgetragen. Wir bestätigen zunächst ganz allgemein, daß sich auf dem kontinuierlichen Grund K die durch $\varrho(\nu) |p(\nu)|^2$ gegebenen Absorptionsbanden erheben.

Wir wollen zuerst die Metalle Cu, Ag und Au diskutieren. Dabei müssen wir uns darüber klar sein, daß die bis jetzt vorliegenden experimentellen Werte keine allzu große Genauigkeit beanspruchen können. Man vergleiche

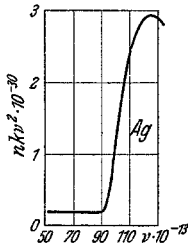


Fig. 1. Ag. Messungen von Minor.

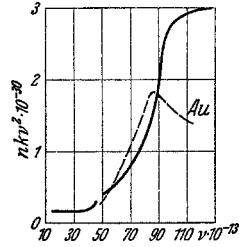


Fig. 2. Au. — — Messungen von Meier, — — von Pfestorf, $\nu < 50 \cdot 10^{13}$ von Försterling und Fréedericksz.

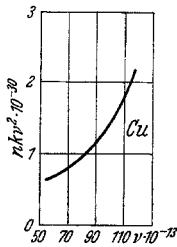


Fig. 3. Cu. Messung von Pfestorf.

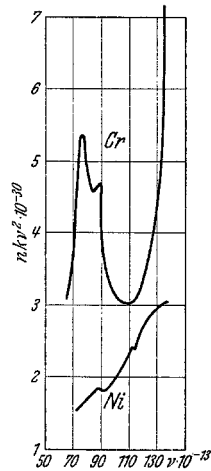


Fig. 4. Cr. Messung von Fréedericksz. Ni. Messung von Pfestorf.

Literatur vgl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, S. 480, 2. Ergänzungsband, S. 716.

Bei Ag und Au sind die Absorptionsbanden deutlich zu erkennen. Bei Au weichen die beiden Messungen von Meier und Pfestorf ziemlich stark voneinander ab. Bei Cu ist das Maximum der Bandenabsorption noch nicht erreicht. Es ist aber kaum daran zu zweifeln, daß der allgemeine Verlauf ähnlich wie bei Ag und Au ist. Cr und Ni zeigen, wie zu erwarten ist, eine Überlagerung mehrerer Banden.

etwa die Kurven für Au nach den Messungen von Meier und Pfestorf (Fig. 2).

Wir suchen zuerst die Bedeutung der unteren Grenze der Absorptionsbanden. $|p(\nu)|^2$ bedeutet im wesentlichen die zur Frequenz ν gehörige

optische Übergangswahrscheinlichkeit. Wegen der Auswahlregel (§ 3) werden bei einer bestimmten Frequenz immer nur ganz bestimmte Elektronenzustände angeregt und zwar haben in unserem Falle alle diese Elektronenzustände die gleiche X -Komponente. $\rho(\nu)$ ist die Zahl dieser Elektronen in einem Energieintervall dE_k (pro Kubikzentimeter). Für die Übergänge sind immer die X -Komponenten der Energien maßgebend. Nach der Auswahlregel korrespondiert der obere Rand der ersten Bande mit dem unteren Rande der zweiten Bande und entsprechend weiter schließlich der untere Rand der ersten Bande mit dem oberen Rande der zweiten. Die kleinste auftretende Frequenz entspricht also der Frequenz, die dem höchsten besetzten Zustand zugeordnet ist. Bei einwertigen Metallen ist das bekanntlich beinahe der obere Rand der ersten Bande. [Das Verhältnis der Energie des höchsten besetzten Zustandes zur Energie der Bandenkante ist ungefähr $(3/\pi)^{2/3}$].

Bei den Metallen Cu, Ag und Au ist also die Breite des ersten verbotenen Gebietes gleich der, der unteren Grenze der ersten Absorptionsbande entsprechenden Energie.

Wir tragen nachfolgend die so ermittelte Breite B des ersten verbotenen Gebiets und zum Vergleich die Energie der Fermiabfallstelle \bar{E} auf.

	B	\bar{E}
Cu	~ 2 Volt	4,3 Volt
Ag	3,7	5,5
Au	1,8	5,5

Für angenähert freie Elektronen müßte $B \ll \bar{E}$ sein!

Um bei Cu und Au die Lage des Beginns der Bandenabsorption *genau* festzustellen, müßten an dieser Stelle wie etwa beim Ag sehr viele Meßpunkte vorliegen.

Wir werden jetzt auch an der Höhe der Absorptionsbanden zeigen, daß bei Cu, Ag und Au die Näherung der freien Elektronen unzulässig ist! Dazu schätzen wir die Größe $\rho(\nu) |p(\nu)|^2$ für diesen Grenzfall ab.

Die X -Komponente der Eigenfunktionen lautet nach (11):

$$\chi_k = N e^{i k_0 x} \sum a_n^k e^{\frac{2\pi i}{a} n x}, \tag{11}$$

in unserer Näherung ist $a_0^k \gg a_n^k, a_0^k = 1 = a_0^l$. (25)

Dem Übergang eines Zustandes k der ersten Bande in einen Zustand l der zweiten Bande entspricht nach (13) die Auswahlregel

$$k - l = -\frac{2\pi}{a} \text{ für } k > 0; \quad k - l = +\frac{2\pi}{a} \text{ für } k < 0.$$

Die Energie im Zustande k ist in unserer Näherung, wenn wir uns nicht unmittelbar an der Bandenkante befinden:

$$E_{xk} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} k^2.$$

Nach (14) ist wegen (25):

$$|p(\nu)|^2 = \frac{\hbar^2}{a^2} |a_1|^2.$$

Für freie Elektronen ist für $\varrho(\nu)$ nach (17):

$$\mathfrak{N} = \int \varrho(E_x) dE_x = \int_0^{\bar{E}} \frac{\bar{E} - E_x}{\sqrt{E_x}} l dE_x, \text{ d. h. } l = \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{N}}{\bar{E}^{3/2}}.$$

\bar{E} ist die Grenzenergie der Fermiverteilung.

Es wird also:

$$\varrho(\nu) = \frac{3}{4} \frac{\mathfrak{N}}{\bar{E}^{3/2}} \frac{\bar{E} - E_x}{\sqrt{E_x}}.$$

Für E_x ist dabei diejenige Energie einzusetzen (X -Komponente!), die nach der Auswahlregel zur Frequenz ν gehört. Es sei noch bemerkt, daß unsere Betrachtungen für $E_x \rightarrow 0$ ungültig werden, wie aus der Ableitung von (23) hervorgeht.

Wir wählen zur Abschätzung von $\varrho(\nu)$ einen mittleren Wert, etwa $E_x = \frac{1}{2} \bar{E}$, dann ist

$$\varrho(\nu) \approx \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{N}}{\bar{E}}.$$

Für Ag wird dann mit

$$\mathfrak{N} = \frac{1}{a^3} \bar{E} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}; \quad a = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^1)$$

in der Näherung von seiten der freien Elektronen nach (23):

$$\begin{aligned} nk\nu^2 - K &= \frac{e^2}{4\pi m^2} \varrho(\nu) |p(\nu)|^2 \\ &\approx \frac{e^2}{4\pi m^2} \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{N}}{\bar{E}} \frac{\hbar^2}{a^2} |a_1|^2 \approx 5 \cdot 10^{30} |a_1|^2 |a_1| \ll 1. \end{aligned} \quad (26)$$

¹⁾ Wir müssen, weil wir reines kubisches Gitter (nicht flächenzentriertes) angenommen haben, a berechnen nach der Formel

$$a^3 = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Dichte}}.$$

Nach Fig. 1 ist aber tatsächlich der mittlere Wert von $nk\nu^2 - K^2$ ungefähr $2 \cdot 10^{30}$.

Daraus folgt $|a_1| \sim 0,6$ und das ist in Widerspruch zu der Voraussetzung $|a_1| \ll 1$. Ähnliche Werte erhält man bei Cu und Au.

Wir folgern also aus den optischen Konstanten, daß bei Cu, Ag und Au die Näherung freier Elektronen physikalisch unzulässig ist.

Anders ist das bei den Alkalimetallen! Es liegen zwar an dicken Alkalisichten mit reiner Oberfläche wenig Messungen vor¹⁾ und diese sind wieder nur größenordnungsmäßig richtig, aber das genügt uns hier. Zwischen 4000 und 6000 Å sind die Schwankungen von $nk\nu^2$ sehr gering. Der mittlere Wert für Kalium ist ungefähr $2,5 \cdot 10^{28}$ (berechnet nach Landoldt-Börnstein, 1. Erg.-Band, 5. Aufl. S. 463).

Mit $a = 4 \cdot 10^{-8}$ cm wird (26):

$$nk\nu^2 - K^2 \approx 1,3 \cdot 10^{30} |a_1|^2;$$

und $|a_1| \sim 0,04$. Also ist tatsächlich $|a_1| \ll 1$. $|a_1|$ dürfte eher noch kleiner sein, weil wir hier von $nk\nu^2$ die kontinuierliche Absorption nicht abgezogen haben.

Als wesentliches Ergebnis stellen wir also fest: *Aus den Werten der optischen Konstanten folgt, daß für Alkalien die Näherung freier Elektronen zulässig ist, für Cu, Ag und Au dagegen nicht. Das Verhältnis des Abweichens dieser beiden Metallarten von freien Elektronen ist ungefähr 1 : 20 ($|a_1|_{\text{Alkali}} : |a_1|_{\text{Ag}}$!).*

Das ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitstheorie²⁾. Während dort der für Kalium mit freien Elektronen berechnete Widerstand ungefähr die richtige Größenordnung hat, erhält man auf diese Weise für Gold einen etwa zehnmal zu kleinen Widerstand.

Wir wollen schließlich noch kurz Lage und Form der Absorptionsbanden diskutieren. Wenn wir von der Näherung der gebundenen Elektronen ausgehen, so haben wir für jede Absorptionslinie des isolierten Atoms eine Absorptionsbande des Metalls zu erwarten (§ 7). Es liegt aber im Sinne dieser Näherung, daß wir dies nur für verhältnismäßig festgebundene Elektronen erwarten dürfen, also bei Cu, Ag und Au für die erste Absorptionsbande. Diese würde der Resonanzlinie entsprechen. Aus der Analogie mit dem isolierten Atom müssen wir folgern, daß die erste Absorptionsbande in ein Dublett aufgespalten sein muß. Um das aber aus den ex-

¹⁾ Dünne Schichten verhalten sich ganz anders!

²⁾ L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 607, 1931.

perimentellen Daten zu erkennen, müßten die Meßpunkte in der Nähe des Maximums viel enger liegen als es bei den vorliegenden Messungen der Fall ist.

Um noch weitere Folgerungen aus den optischen Konstanten zu ziehen, etwa Bestimmung der Breite der Energiebanden, müßte sich unsere Kenntnis dieser Konstanten bedeutend weiter ins Ultraviolett erstrecken.

Zum Schluß bemerken wir noch, daß die Verhältnisse bei Metallen mit mehr als einem Valenzelektron ziemlich verwickelt sind, denn hier sind die Ausgangszustände wahrscheinlich schon entartet (das soll heißen, es überdecken sich mehrere Energiebanden), so daß wir eine Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden erwarten, wie das in Fig. 4 für Co und Ni auch bestätigt wird.

Bei ferromagnetischen Metallen wird die Lage und Form der Absorptionsbanden sehr durch die starken inneren Felder beeinflußt sein. Wir dürfen hier eine wesentliche Veränderung dieser Banden am Curiepunkt erwarten.

Freiburg i. Br., Physikal. Inst. d. Universität, den 19. Januar 1933.
