

lines Wachstum ausgelöst werden. Bei Ge-Einkristallen der $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit $> 1 \cdot 10^{-3} \%$ Sb wurden fremdorientierte Bereiche beobachtet, die bevorzugt in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert sind. In Abb. 5 sind von zwei verschiedenen Stellen des Kristalles Querschnitte dargestellt, die erkennen lassen, daß viele gleichorientierte Keime der $\langle 100 \rangle$ -Richtung zu einem großen Bereich im Ge-Kristall der $\langle 111 \rangle$ -Grundorientierung zusammenwachsen. Erst zum Schluß bilden sich noch 3 andersorientierte Bereiche, die aus dem Kristallinnern an einer

Stelle bis zum Kristallmantel dringen. Besonders bemerkenswert ist, daß die eingeschlossenen fremdorientierten Bereiche eine größere Sb-Konzentration aufweisen als der in $\langle 111 \rangle$ -Richtung orientierte Grundbereich.

Herrn Prof. Dr.-Ing. L. GRAF (Institut für Metallphysik am Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart) danke ich für fördernde Diskussionen.

Für die Abb. 3 und 4 habe ich Herrn Dr. H. ZEHE-
DER (Robert Bosch GmbH) zu danken.

Untersuchung der magnetischen Protonenresonanz im kristallin-flüssigen Azoxy-phenol-di-*p*-*n*-propyläther

VON KARL-HEINZ WEBER *

Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Z. Naturforschg. 13 a, 1098—1100 [1958]; eingeg. am 9. September 1958)

In vorangegangenen Arbeiten¹⁻³ wurde über Untersuchungen der kernparamagnetischen Protonenresonanzabsorption in den nematischen kristallin-flüssigen Phasen der homologen Reihe der Azoxy-phenol-di-*p*-*n*-alkyläther

$H_{2n+1}C_n-O-C_6H_4-(NO)=N-C_6H_4-O-C_nH_{2n+1}$ ($n=1, \dots, 7$) berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden die am Propyläther ($n=3$) erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt, da uns diese Verbindung seinerzeit noch nicht zur Verfügung stand⁴.

Mit dem früher¹ beschriebenen Kernresonanzspektrometer normaler Auflösung (Feldinhomogenität ca. 0,1 Gauß über den Bereich der Probe) wurden bei einer Feldstärke $H_0=7750$ Gauß, entsprechend einer Resonanzfrequenz $\nu_0=33$ MHz, im kristallin-flüssigen Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur die Ableitun-

gen $g'(H)=dg/dH$ der Absorptionslinien $g(H)$ registriert. Oberhalb des Klärpunktes (Umwandlungspunkt kristallin-flüssig \rightarrow isotrop-flüssig) beobachtet man eine schmale, strukturlöse, für normale Flüssigkeiten typische Linie, die beim Unterschreiten der Klärpunkttemperatur (125°C) infolge der für den kristallin-flüssigen Zustand charakteristischen Parallelorientierung der Moleküllängsachsen sich sprunghaft verbreitert, wie es die in Abb. 1 (Kurve a) dargestellte, bei $121,6^\circ\text{C}$ registrierte Linie zeigt. Mit abnehmender Temperatur wächst die Linienbreite, und die bei $121,6^\circ\text{C}$ bereits angedeutete Tripletstruktur prägt sich mehr und mehr aus, da bei niedrigerer Temperatur die durch intermolekulare Wechselwirkungskräfte verursachte Parallelordnung der Moleküllängsachsen durch die Wärmebewegung weniger gestört wird. Die tiefste Temperatur, bei der infolge der Unterkühlbarkeit der Substanz (Schmelzpunkt $114,5^\circ\text{C}$) der kristallin-flüssige Zustand noch existiert, betrug $102,0^\circ\text{C}$ (Kurve b). Beim Erstarren wächst die Linienbreite sprunghaft an, und es wird eine strukturlöse Linie (Kurve c) beobachtet. Die Linienverbreiterung beim Erstarren wird durch die Behinderung der im kristallin-flüssigen Zustand vorhandenen freien oder nur wenig behinderten Drehbarkeit der Moleküle um ihre Längsachsen sowie durch die im festen Zustand mögliche

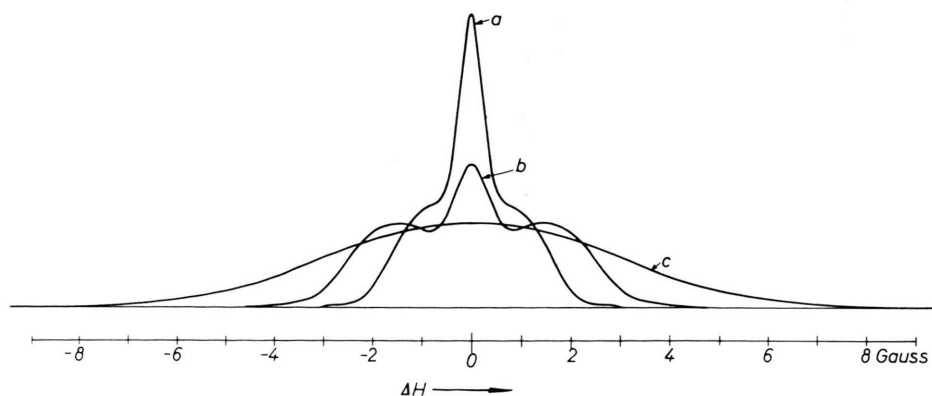


Abb. 1. Linienformen der magnetischen Protonenresonanz im kristallin-flüssigen (Kurve a $121,6^\circ\text{C}$, Kurve b $102,0^\circ\text{C}$) und im kristallin-festen Zustand (Kurve c 30°C) im Azoxyphenol-di-*p*-*n*-propyläther.

* Neue Anschrift: VEB Vakutronik, Dresden A 21, Dornblüthstr. 14.

¹ H. LIPPMANN u. K.-H. WEBER, Ann. Phys., Lpz. (6), 20, 265 [1957].

² H. LIPPMANN, Ann. Phys., Lpz. (7), im Druck.

³ K.-H. WEBER, Ann. Phys., Lpz. (7), erscheint demnächst.

⁴ Wir danken Herrn Prof. Dr. W. MAIER, Freiburg i. Br., für die Überlassung der Substanz.



Hemmung der inneren Beweglichkeit der Propoxy-Gruppe ($-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$) verursacht. Beide Einflüsse haben eine Vergrößerung der kernmagnetischen Dipolwechselwirkungen zwischen den in Resonanz befindlichen Protonen und damit eine Vergrößerung der Breite der einzelnen Linienkomponenten zur Folge; die auf diese Weise stark verbreiterten Einzellinien überlagern sich dann zu der in Kurve c dargestellten strukturlosen Gesamtlinienform. Ferner wird beim Kristallisieren die im kristallin-flüssigen Zustand durch das Magnetfeld infolge der diamagnetischen Anisotropie der Moleküle verursachte und sich über die gesamte Probe erstreckende Parallelordnung zerstört, indem die Substanz als Kristallpulver auskristallisiert; auch dieser Umstand muß mit zur „Glättung“ der Linienstruktur beitragen, da infolge der regellosen Verteilung der Mikrokristalle der Abstand der einzelnen Linienkomponenten verkleinert wird².

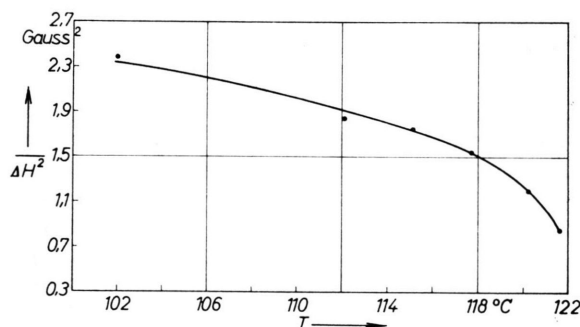


Abb. 2. 2. Moment $\overline{\Delta H^2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abb. 2 ist das mittlere 2. Moment⁵

$$\overline{\Delta H^2} = \int_0^\infty g(H) (H - H_0)^2 dH / \int_0^\infty g(H) dH \quad (1)$$

in Abhängigkeit von der Temperatur im kristallin-flüssigen Zustand dargestellt. Die Messung von $\overline{\Delta H^2}$ geschieht am bequemsten nach der aus (1) folgenden Beziehung

$$\overline{\Delta H^2} = \int_0^\infty g'(H) (H - H_0)^3 dH / 3 \int_0^\infty g'(H) (H - H_0) dH, \quad (2)$$

indem man mit einem STIELTJES-Planimeter⁶ durch Umfahren der primär registrierten Ableitungen $g'(H)$ die in (2) auftretenden Integrale ermittelt.

Die in Abb. 2 dargestellte Temperaturabhängigkeit von $\overline{\Delta H^2}$, die einen ähnlichen Verlauf hat wie die bei

den übrigen Verbindungen der homologen Reihe beobachtete, erklärt sich ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite durch die mit sinkender Temperatur zunehmende Behinderung der Drehbarkeit der Moleküle um senkrecht zur Moleküllängsachse gelegene Achsen, und zwar gilt³ $\overline{\Delta H^2} \sim S^2$, wobei der Ordnungsgrad $S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$ ⁷, dessen Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der Theorie der kooperativen Erscheinungen berechnet werden kann⁸, ein Maß für die Größe des mittleren Schwankungswinkels ist (ϑ bedeutet den momentanen Winkel zwischen Moleküllängsachse und Richtung des Magnetfeldes für den Fall eines magnetisch homogen orientierten Präparats).

Als Folge der im festen Zustand vergrößerten kernmagnetischen Dipolwechselwirkungen muß beim Erstarren das 2. Moment wachsen; für 30 °C wurde $\Delta H^2 = 7,8$ Gauß² gemessen.

Auf Grund des an den Verbindungen der homologen Reihe der Azoxyphenoläther im kristallin-flüssigen Zustand gefundenen gesetzmäßigen Alternierens^{1,3} der Breite der Mittelkomponente war für den Propyläther als „ungerade Verbindung“ (Anzahl der C-Atome in einer Alkoxygruppe ungerade) eine schmale und daher spitze Mittelkomponente von relativ großer Amplitude zu erwarten, was die Kurven a und b der Abb. 1 auch bestätigen. Die Mittellinie rührt von den Protonen der Methylgruppe her⁹, und das 2. Moment einer um ihre C_3 -Symmetrieachse drehbaren Methylgruppe hängt von dem Winkel ξ ab, den die C_3 -Achse mit der Para-Achse der Benzolringe (Verbindungsrichtung der Para-Substituenten) bildet: $\Delta H^2 \sim (3 \cos^2 \xi - 1)^2$ (s. Anm. ³). Wie früher³ gezeigt wurde, ist das alternierende Verhalten der Linienformen ein Beweis dafür, daß der genannte Winkel wenigstens im Zeitmittel bei den ungeraden Verbindungen größer ist als bei den geraden.

Mit den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen am Propyläther darf nunmehr das alternierende Verhalten der Linienformen innerhalb der homologen Reihe der Azoxyphenoläther im kristallin-flüssigen Zustand als lückenlos bestätigte Gesetzmäßigkeit angesehen werden. Auf Grund des zuerst von MAIER und SAUPE¹⁰ festgestellten Zusammenhanges zwischen der Polarisierbarkeitsanisotropie der Moleküle der untersuchten Verbindungen und der Klärpunkttemperatur kann man folgern, daß das gesetzmäßige Alternieren der Richtung der Symmetrieachse der CH_3 -Gruppe in bezug auf die Para-Achse der Benzolringe als gemeinsame Ursache für das Alternieren der Klärpunkttemperatur¹¹, der Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten¹² und der Linienformen der Kernresonanz aufzufassen ist.

Dieses Ergebnis mag zunächst als selbstverständlich

⁵ J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **74**, 1168 [1948].

⁶ Firma A. Ott, Kempten.

⁷ W. ZWETKOFF, Acta physicochim. **16**, 132 [1942].

⁸ K.-H. WEBER, Disc. Faraday Soc. 1958, im Druck.

⁹ E. R. ANDREW u. R. BERSOHN, J. Chem. Phys. **18**, 159 [1950].

¹⁰ W. MAIER u. A. SAUPE, Z. Naturforsch. **12a**, 668 [1957].

¹¹ C. WEYGAND u. R. GABLER, Ber. Dt. Chem. Ges. **71**, 2399 [1938].

¹² W. MAIER, G. BARTH u. H. E. WIEHL, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **58**, 675 [1954]. — G. MEIER, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1956.

erscheinen, solange man sich die Alkoxygruppen als starre Valenzwinkelketten mit ebener *trans*- oder *cis*-Konfiguration der C-Atome vorstellt. Über die Struktur und die innere Beweglichkeit der Alkoxyketten im kristallin-flüssigen Zustand besitzen wir zur Zeit noch keine genaue Kenntnis, aber die Deutung der Kernresonanzversuche³ führt zu dem Ergebnis, daß die Alkoxygruppen in der kristallin-flüssigen Phase auf keinen Fall als ebene Ketten vorliegen; wahrscheinlich hat man die Existenz verschiedener rotationsisomerer Formen anzunehmen¹³, die sich möglicherweise rasch ineinander um-

wandeln. Bei einem so komplizierten Kettenmodell, welches noch durch die bekannten Kettendeformations-schwingungen zu modifizieren ist, kann die oben genannte „ ξ -Alternation“ durchaus nicht als trivial angesehen werden, vielmehr scheint uns die Bedeutung dieses Alternierens darin zu bestehen, daß es als ein nützliches Kriterium bei der Systematik und bei der Auswahl der in Wirklichkeit vorliegenden rotationsisomeren Formen der Alkoxyketten dienen könnte.

¹³ W. MAIER u. G. ENGLERT, Z. physik. Chemie. N. F. 12, 123 [1957].

Zur Theorie der Sekundärelektronenemission von Metallen

Von H. STOLZ und H. W. STREITWOLF

Institut für theoret. Physik der Humboldt-Universität Berlin und Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin

(Z. Naturforschg. 13 a, 1100—1101 [1958]; eingeg. am 13. Oktober 1958)

Die Größe, die hinsichtlich der Sekundärelektronenemission maximalen Informationsgehalt besitzt, wenn man vom Spin der Elektronen absieht, ist die Stromdichte $j(E', \vartheta)$ der Sekundärelektronen (S) in Abhängigkeit von der Austrittsenergie E' und dem Austrittswinkel ϑ bezüglich der Normalen zur Oberfläche. Bei idealer Oberfläche und senkrechter Inzidenz der Primärelektronen (P) ergibt sich $j(E', \vartheta)$ elementar als eindeutige Funktion der inneren Elektronenverteilung $N(0, E, \beta)$ [$N(z, E, \beta)$ Dichte der Elektronen der Energie E und Bewegungsrichtung β gegenüber der Normalen in der Tiefe z]. $N(z, E, \beta)$ wird durch die BOLTZMANNsche Transportgleichung

$$-v \cos \beta \frac{\partial N(z, E, \beta)}{\partial z} = S(z, E, \beta) - \frac{v}{l(E)} N(z, E, \beta) + \int N(z, E'', \beta'') \frac{v''}{l(E'')} \cdot p(E, E'', \cos \Theta) dE'' d(-\cos \beta'') d\varphi'' \quad (1)$$

($v = \sqrt{2E/m}$)

bestimmt [$l(E)$ freie Weglänge, $p(E, E'', \cos \Theta)$ Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem Stoß ein Elektron vom Bewegungszustand E'', β'', φ'' in den Bewegungszustand E, β, φ übergeht (φ Azimut des Impulsvektors, Θ Streuwinkel), $S(z, E, \beta)$ Anregungsfunktion, d. h. die Dichte der sekundlich angeregten S der Energie E und Richtung β].

Die Anregung soll durch P hoher Energie E_P erfolgen, so daß ihre Abbremsung innerhalb der Erzeugungstiefe der S vernachlässigt werden kann.

Die Anregungsfunktion $S(E')$ (normiert auf Primärstromdichte eins), definiert durch

$$S(E') d^3 E' = \frac{1}{2\pi} S(z, E, \beta) dE d(-\cos \beta) d\varphi \quad (2)$$

($E = \hbar^2 k'^2/2m$)

bestimmt sich in Einelektronennäherung mit Hilfe der

DIRACschen Störungstheorie zu

$$S(E') = \frac{m e^4}{\pi^3 \hbar^2 K} \sum_{\mathfrak{S}} \int d^3 \mathfrak{F} d^3 \mathfrak{R}' \frac{|I|^2}{(q^2 + \lambda^2)^2} \cdot \delta(\mathfrak{F} - \mathfrak{F}' + \mathbf{q} + 2\pi \mathfrak{S}) \delta(E_{\mathfrak{F} \mathfrak{R}'} - E_{\mathfrak{F} \mathfrak{S}})$$

($\mathfrak{R}, \mathfrak{F}$ bzw. $\mathfrak{R}', \mathfrak{F}'$ Wellenzahlvektoren des P und des Metallelektrons vor bzw. nach dem Stoß, \mathfrak{S} Vektor aus dem reziproken Gitter, λ Abschirmkonstante für das COULOMB-Potential). I ist ein Formfaktor, in den die Elektronenwellenfunktionen eingehen.

Der Summand mit $\mathfrak{S} = 0$ ($\mathfrak{S} = 0$ -Prozesse ohne Quasiimpuls-Austausch mit dem Gitter) liefert den Hauptbeitrag zu der Summe. Man erhält für ihn, wenn man $I = 1$ setzt ($\lambda = 0$):

$$S_{\mathfrak{S}=0}(E') = \begin{cases} \frac{m^2 e^4}{\pi^2 \hbar^4 K} \frac{K^2 k'^2 - (\mathfrak{R}, \mathfrak{F}')^2 - (k'^2 - k_F^2)(\mathfrak{R} - \mathfrak{F}')^2}{|\mathfrak{R} - \mathfrak{F}'|^3 (k'^2 - k_F^2)^2} & \text{falls } |\mathfrak{F}', \mathfrak{R} - \mathfrak{F}'| \leq k_F |\mathfrak{R} - \mathfrak{F}'|, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3)$$

Für kleine $E \approx E_F$ (FERMI-Energie) verläuft die Winkelabhängigkeit der Anregung wie $\sin^2(\mathfrak{F}', \mathfrak{R})$, d. h. die Elektronen werden vorwiegend senkrecht zum Primärstrahl angeregt¹.

Durch Integration über die Winkel von \mathfrak{F}' erhält man die reine Energieabhängigkeit der Anregungsfunktion (s. auch Anm. 1):

$$S_{\mathfrak{S}=0}(E) = \frac{e^4 k_F^3}{3\pi E_P (E - E_F)^2} \quad (4)$$

Diese Ergebnisse folgen hier ohne weitere Vernachlässigungen streng.

Nimmt man für die $\mathfrak{S} \neq 0$ -Prozesse die angeregten Elektronen als frei an und setzt für die Wellenfunktionen der Leitungselektronen die PEIERLSSche Näherung quasifreier Elektronen ein, so erhält man bei kubisch raumzentrierten Kristallen für die 12 Summanden mit kleinstem $\mathfrak{S} \neq 0$ nach einer Mittelung über die Kristallorientierungen

$$S_H(E) = \frac{3 m^5 e^4 |V_{\mathfrak{S}}|^2}{\pi^3 \hbar^{10} K^2 \lambda^2 H^2} \cdot \int_{2\pi H - k_F}^{2\pi H + k_F} d\bar{k} \left[\frac{4\pi H}{\bar{k}^2 - k_F^2} - \frac{1}{k - \pi H} \right] \cdot \begin{cases} f(\bar{k}, k'); & \bar{k} \leq k', \\ f(k', \bar{k}); & \bar{k} \geq k', \end{cases}$$

¹ E. M. BAROODY, Phys. Rev. 78, 780 [1950].