

sen, weil der absolute Wert des Sperrschicht-Photoeffektes nach der Oxydation kleiner, die Rekombinationsgeschwindigkeit also größer geworden war. Die Art der Rekombinationszentren hat sich also – ähnlich wie bei den Messungen von RUPPRECHT – durch die Oberflächenbehandlung nicht geändert.

Die im Randschichtfall gültige Stauchung des Spannungsmaßstabes kann nicht auf den Sperrschichtfall übertragen werden. Nach sehr schwacher Oxydation läuft schon bei einem Volt Sperrspannung die Oberflächenleitungskurve wieder parallel zur ursprünglichen. Je stärker oxydiert worden ist, um so stärker werden die Kurven bei kleinen Spannungen abgeflacht und um so weiter dehnt sich das abgeflachte Gebiet zu hohen Sperrspannungen hin aus. Das zeigt Abb. 10. Parameter ist hier die Spannung über der elektrolytischen Zelle, bei der die Oxydation unterbrochen wurde; sie sollte zur Dicke der

Oxydschicht proportional sein. Solange man eine Oxydationsspannung von 50 V nicht überschreitet, laufen oberhalb einer bestimmten Sperrspannung die Meßwerte parallel zu der an der nicht oxydierten Oberfläche gemessenen Kurve. Oberhalb dieser Sperrspannung werden also alle Spannungsänderungen von der Raumladungsrandschicht in Silicium und nicht von der Oxydschicht demnach aufgenommen. Dort ist also der Gleichstromwiderstand der Sperrschicht (einschließlich ihrer Leckströme) größer geworden als der Widerstand der Deckschicht.

Mehreren Herren der Philips-Laboratorien in Eindhoven und Hamburg habe ich für Diskussionen zu danken, vor allem Prof. D. POLDER, Dr. F. W. DORN und Dr. K. BÖKE.

Mein besonderer Dank gilt Frl. I. MOSER, die wie bisher alle experimentellen Arbeiten durchgeführt hat, und die diesmal auch das Manuskript vorbereitete.

Zur Theorie der Ultraschallabsorption in Metallen

Von HUBERTUS STOLZ

Aus dem Physikalisch-Technischen Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforschg. 16 a, 466–470 [1961]; eingegangen am 3. Dezember 1960)

An Hand des Modells freier Elektronen wird der Absorptionskoeffizient für transversalen Ultraschall in Metallen zunächst unter Verwendung bekannter halbklassischer Vorstellungen neu berechnet und für die Fälle approximiert, daß die Wellenlänge λ groß bzw. klein gegen die anomale Skintiefe δ , und stets die Frequenz groß gegen die reziproke Relaxationszeit der Elektronenverteilung ist. Im Falle $\lambda \ll \delta$ ergibt sich vollkommene Übereinstimmung mit dem Resultat einer quantenmechanischen Betrachtung des Problems, welche von der Kopplung der Elektronen an das von den schwingenden Ionen erzeugte transversale elektromagnetische Feld ausgeht. Dieses Ergebnis stimmt jedoch nicht mit dem ursprünglich von PIPPARD angegebenen überein, bei dessen Ableitung die Annahme zugrunde gelegt wurde, daß bis zu höchsten Frequenzen die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen mit dem Gitter „mitgenommen“ wird (*collision drag*-Effekt), was sicherlich für $\omega \tau \gg 1$ nicht der Fall ist.

Die halbklassische Theorie der Ultraschallabsorption^{1, 2} liefert für Schallfrequenzen ω , welche groß gegen die reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ der Elektronenverteilungsfunktion sind, also die Bedingung

$$\omega \tau \gg 1$$

erfüllen, Ausdrücke für die Absorptionskoeffizienten $\alpha_{||}$ und α_{\perp} für longitudinale bzw. transversale Ultraschallwellen, welche mit den Ergebnissen einer quantenmechanischen Rechnung verglichen werden können,

die die Absorptionswahrscheinlichkeit für ein Phonon auf Grund seiner Wechselwirkung mit den Leitungselektronen bestimmt. Seitdem der Frequenzbereich, in welchem man die Gültigkeit dieser Betrachtungen erwarten kann, dem Experiment zugänglich zu werden beginnt^{3–7}, erscheinen sie von zunehmendem Interesse im Hinblick auf eine direkte Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung an Hand von Ultraschallexperimenten.

¹ A. B. PIPPARD, Phil. Mag. **46**, 1104 [1955].

² M. S. STEINBERG, Phys. Rev. **111**, 425 [1958].

³ K. N. BARANSKI, Dokl. Nauk SSSR **114**, 517 [1957].

⁴ H. E. BÖMMEL u. K. DRANSFELD, Phys. Rev. Lett. **1**, 234 [1958].

⁵ H. E. BÖMMEL u. K. DRANSFELD, Phys. Rev. Lett. **2**, 298 [1959].

⁶ E. H. JACOBSEN, Phys. Rev. Lett. **2**, 249 [1959].

⁷ E. R. DOBBS, B. B. CHICK u. J. TRUELL, Phys. Rev. Lett. **3**, 332 [1959].



Auf die Übereinstimmung des von der halbklassischen Theorie^{1,2} gelieferten Absorptionskoeffizienten

$$\alpha_{||} = \frac{n m \pi v_0}{6 \varrho c_s^2} \omega$$

[n Elektronenkonzentration, m Elektronenmasse (freie Elektronen), v_0 FERMI-Geschwindigkeit, ϱ Dichte des Metalls, c_s Schallgeschwindigkeit] mit dem entsprechenden, unter Verwendung von BARDEENS Matrixelement⁸ berechneten quantenmechanischen Resultat wurde bereits mehrfach hingewiesen⁹⁻¹¹. Eine analoge Übereinstimmung für den transversalen Absorptionskoeffizienten α_{\perp} ist jedoch nicht zu erwarten, da der für α_{\perp} angegebene Ausdruck^{1,2} noch die Relaxationszeit τ enthält. Die Frage nach dem transversalen Absorptionskoeffizienten gewinnt dadurch Bedeutung, daß bekanntlich unter der vereinfachenden Annahme sphärischer Energieflächen ($m^* = m$) und bei Vernachlässigung der Umklapp-Prozesse die transversalen Phononen nicht mit den Elektronen in Wechselwirkung stehen, es sei denn, man berücksichtigt die Kopplung der Elektronen an das von den schwingenden Ionen erzeugte transversale elektromagnetische Feld.

Im folgenden werden wir zeigen, daß die quantenmechanische Behandlung dieser Kopplung einen Ausdruck für den transversalen Absorptionskoeffizienten liefert, welcher bis auf Terme in $(c_s/v_0)^2$ mit dem aus einer konsequent $1/\omega \tau$ vernachlässigenden halbklassischen Rechnung gewonnenen übereinstimmt. Wir werden uns dabei eng an die Rechnung von SILIN¹⁰ anschließen.

1. Halbklassische Berechnung des transversalen Absorptionskoeffizienten

Die Ultraschallwelle wirkt über ein elektrisches Feld \mathfrak{E} auf die als frei angenommenen Leitungs-

elektronen ein und erzeugt eine Abweichung von der ungestörten FERMI-Verteilung

$$f_0 = 1 / [\exp\{(\varepsilon - \zeta)/kT\} + 1].$$

Wir schreiben *

$$f(v, r, t) = f_0(v) - \frac{\partial f_0}{\partial v} \psi(v, r, t)$$

und bestimmen $\psi(v)$ aus der für $\tau \rightarrow \infty$ vereinfachten BOLTZMANN-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \operatorname{grad}_r f + \frac{e}{m} \mathfrak{E}(r, t) \operatorname{grad}_v f = 0. \quad (1)$$

Das durch die Schallwelle im Metall verursachte Geschwindigkeitsfeld schreiben wir

$$\dot{u}(r, t) = -i \omega u e^{i(qr - \omega t)}. \quad (2)$$

Dann folgt aus (1) mit

$$\mathfrak{E}(r, t) = \mathfrak{E} e^{i(qr - \omega t)}, \quad \psi(v, r, t) = \psi(v) e^{i(qr - \omega t)}$$

$$\psi(v) = -\frac{e}{m} \left(\mathfrak{E} \cdot \frac{v}{v} \right) \left\{ P \frac{i}{q v - \omega} - \pi \delta(q v - \omega) \right\}. \quad (3)$$

P bezeichnet den CAUCHYSCHEN Hauptwert. Das Feld \mathfrak{E} bestimmen wir aus den MAXWELLSCHEN Gleichungen unter Vernachlässigung des Verschiebungsstromes:

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathfrak{E}(r, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} (j_e + j_g), \quad (4)$$

wobei j_e die elektronische, j_g die vom schwingenden Gitter herrührende Stromdichte bezeichnet. Aus (2) und (4) folgt:

$$\mathfrak{E} = i \frac{4\pi\omega}{q^2 c^2} (j_e + n e u i \omega).$$

Mit (3) geht dies über in

$$\mathfrak{E} = \frac{4\pi i \omega}{q^2 c^2} \left[\frac{3 n e^2}{4 \pi m v_0^2} \int (\mathfrak{E} v_0) \cdot v_0 \left\{ \pi \delta(q v_0 - \omega) - P \frac{i}{q v_0 - \omega} \right\} d\Omega + i \omega n e u \right]$$

($d\Omega$ = Raumwinkelement). Diese Gleichung können wir nach E_a auflösen:

$$E_a = i e \omega B_{\alpha\beta}^{-1} \cdot n u_{\beta}, \quad (5)$$

$$B_{\alpha\beta} = \frac{3 n e^2}{4 \pi m v_0^2} \int v_{0\alpha} v_{0\beta} \left\{ P \frac{i}{q v_0 - \omega} - \pi \delta(q v_0 - \omega) \right\} d\Omega - \frac{i q^2 c^2}{4 \pi \omega} \delta_{\alpha\beta}. \quad (6)$$

Nun sei das Koordinatensystem so gewählt, daß $q = \{q_x, 0, 0\}$, $u = \{0, 0, u_z\}$. (7)

⁸ J. BARDEEN, Phys. Rev. **52**, 688 [1937].

⁹ A. I. ACHIEZER, M. I. KAGANOV u. J. LJUBARSKI, Z. Exp. Theor. Phys. (USSR) **32**, 837 [1957].

¹⁰ W. P. SILIN, Z. Exp. Theor. Phys. (USSR) **38**, 977 [1960].

¹¹ J. M. ZIMAN, Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford 1960.

* Entsprechend der Vorstellung, daß für $\omega \tau \gg 1$ die Gleichgewichtsverteilung nicht vom Gitter „mitgenommen“ wird.

In Polarkoordinaten schreiben wir dann $v = v \{ \cos \Theta, \sin \Theta \cos \Phi, \sin \Theta \sin \Phi \}$. (8)

Vom Tensor $B_{\alpha\beta}$ benötigen wir zur Berechnung von α_{\perp} nur B_{zz} , wie wir später noch sehen werden. Aus (6) ergibt sich mit (7) und (8)

$$B_{zz} = \frac{3 n e^2}{4 m} \int_{-1}^{+1} \left\{ P \frac{i}{q v_0 x - \omega} - \pi \delta(q v_0 x - \omega) \right\} (1 - x^2) dx - \frac{i q^2 c^2}{4 \pi \omega}.$$

Die Auswertung des Integrals liefert bis auf Terme proportional $(c_s/v_0)^2$

$$B_{zz} = - \frac{3 n e^2 \pi}{4 m} \frac{1}{q v_0} - i \omega \frac{q^2 c^2}{4 \pi \omega^2}. \quad (9)$$

Damit erhält man nach (5)

$$\mathfrak{E} = -i \omega \cdot \frac{n e u}{\frac{3 n e \pi^2}{4 m} \frac{1}{q v_0} + i \frac{q^2 c^2}{4 \pi \omega}}. \quad (10)$$

Das Geschwindigkeitsfeld (2) ist Lösung der Gleichung

$$q \ddot{u}_a = - \frac{\partial \sigma_{a\beta}}{\partial x_{\beta}}, \quad (11)$$

wobei für den Spannungstensor $\sigma_{a\beta}$ gilt

$$\sigma_{a\beta} = \eta_{a\beta\mu\nu}(\omega, q) \cdot \frac{\partial u_{\mu}}{\partial x_{\nu}} \quad (12)$$

(mit komplexem $\eta_{a\beta\mu\nu}$) und q die Dichte des Metalls ist. Für den Absorptionskoeffizienten erhält man dann

$$\alpha = \frac{i}{2 \omega q |u|^2 c_s} (\eta_{\alpha\beta\mu\nu} - \eta_{\alpha\beta\mu\nu}^*) q_{\alpha} q_{\beta} u_{\mu}^* u_{\nu}. \quad (13)$$

Nun enthält der Spannungstensor einen elektronischen Anteil $\sigma_{\alpha\beta}^{(e)}$, welcher von der Wechselwirkung der Schallwelle mit den Leitungselektronen herrührt:

$$\frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}^{(e)}}{\partial x_{\beta}} = - n e E_{\alpha} = - n^2 e^2 i \omega B_{\alpha\beta}^{-1} u_{\beta}.$$

Daraus folgt $q_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^{(e)} = - \frac{n^2 e^2}{3} \omega \cdot B_{\alpha\beta}^{-1} u_{\beta}$.

Beachtet man (12) und (13), so erhält man für den elektronischen Anteil des Absorptionskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \alpha &= - \frac{n^2 e^2}{q |u|^2 c_s} \operatorname{Im}(i B_{\mu\nu}^{-1}) u_{\mu}^* u_{\nu} \\ &= - \frac{n^2 e^2}{q c_s} \operatorname{Im}(i B_{zz}^{-1}) \end{aligned} \quad (14)$$

mit (7). Setzen wir (9) ein, so folgt

$$\alpha = \frac{n^2 e^2}{q c_s} \frac{\frac{3 n e^2 \pi}{4 m q v_0}}{\left(\frac{3 n e^2 \pi}{4 m q v_0} \right)^2 + \left(\frac{q^2 c^2}{4 \pi \omega} \right)^2}. \quad (15)$$

Dieses Resultat läßt sich für die Grenzfälle

$$\frac{2 \pi}{q} = \lambda \lesseqgtr \delta = 2 \left(\frac{\pi c^2 m v_0}{3 n e^2 \omega} \right)^{1/3}$$

vereinfachen. Man findet

$$\alpha = \begin{cases} \frac{4 n m v_0}{3 \pi q c_s^2} \omega & \lambda \gg \delta, \\ \frac{12 \pi^3 n^3 e^4}{q m v_0} \frac{c_s^4}{c^4} \frac{1}{\omega^3} & \lambda \ll \delta. \end{cases} \quad (16 a)$$

$$(16 b)$$

Der Ausdruck (16 a) stimmt mit dem Ergebnis der Rechnung mit endlichem τ überein für

$$\omega \tau \ll 1, \quad q l \gg 1,$$

wobei l die freie Weglänge der Elektronen ist. Den Ausdruck (16 b) werden wir im folgenden Abschnitt aus einer quantenmechanischen Rechnung herleiten.

2. Quantenmechanische Berechnung des transversalen Absorptionskoeffizienten

Bei Anwesenheit einer Schallwelle vom Typ (2) herrscht im Gitter mit n einwertigen Ionen im cm^3 die Gitterstromdichte

$$\mathbf{j}_g = -i n e \omega \sqrt{\frac{\hbar}{2 \Omega q \omega}} \cdot e \{ b_q e^{i(q \mathbf{r} - \omega t)} - b_q^+ e^{-i(q \mathbf{r} - \omega t)} \} \quad (17)$$

(e Polarisationsvektor der Schallwelle, Ω Volumen des Grundgebietes).

Sie verursacht ein Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_g = - \frac{4 \pi i n e \omega}{q^2 c} \sqrt{\frac{\hbar}{2 \Omega q \omega}} \cdot e \{ b_q e^{i(q \mathbf{r} - \omega t)} - b_q^+ e^{-i(q \mathbf{r} - \omega t)} \}. \quad (18)$$

Der Amplitudenfaktor der Welle ist dabei gleich so normiert worden, daß der HAMILTON-Operator des Systems Schallwelle und Elektron im periodischen Potential $V_0(\mathbf{r})$ geschrieben werden kann in der Form

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (b_q^+ b_q + b_q b_q^+) \hbar \omega + H_{\text{int}} \quad (19)$$

mit

$$H_{\text{int}} = \frac{4\pi n e^2}{q^2} \frac{i\omega}{m c^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega \varrho \omega}} \cdot \{b_q e^{i q \tau} - b_q^+ e^{-i q \tau}\} (e \mathbf{p}). \quad (20)$$

Zur Bestimmung des Matrixelementes $\langle \mathbf{f}' | H_{\text{int}} | \mathbf{f} \rangle$ zwischen den BLOCH-Zuständen $u_{\mathbf{r}} e^{i \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}} = \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$ berechnen wir unter Beschränkung auf Normalprozesse

$$\int \psi_{\mathbf{r}}^* e^{\text{grad } \psi_{\mathbf{r}}} e^{\pm i q \tau} d^3 \mathbf{r} = \delta_{\mathbf{r}-\mathbf{f}, \pm q} e \int u_{\mathbf{f}}^* (i \mathbf{f} + \text{grad}) u_{\mathbf{f}} d^3 \mathbf{r}.$$

Setzen wir unter dem Integral in der viel verwendeten Näherung $u_{\mathbf{r}} \approx u_{\mathbf{f}} \approx u_0$, was dem Übergang zu freien Elektronen entspricht, so folgt daraus

$$\langle \mathbf{f} \pm q | H_{\text{int}} | \mathbf{f} \rangle = \frac{4\pi n e^2}{q^2} \frac{\hbar \omega}{m c^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega \varrho \omega}} i(\mathbf{e}, \mathbf{f}) \begin{cases} b_q \\ -b_q^+ \end{cases} \quad (21)$$

Bei Vernachlässigung der spontanen Emission von Phononen ergibt sich der Absorptionskoeffizient aus der Formel

$$\alpha = \frac{\Omega}{2\pi^2 \hbar c_s} \int |M(\mathbf{f} + q, \mathbf{f})|^2 \cdot \{f_0(\mathbf{f})(1 - f_0(\mathbf{f} + q)) - f_0(\mathbf{f} + q)(1 - f_0(\mathbf{f}))\} \cdot \delta(E(\mathbf{f}) - E(\mathbf{f} + q) + \hbar \omega) d^3 \mathbf{f}, \quad (22)$$

$$\text{wobei } |M(\mathbf{f} + q, \mathbf{f})|^2 = |M(\mathbf{f} - q, \mathbf{f})|^2 = \left\{ \frac{4\pi n e^2}{m} \frac{\hbar \omega}{q^2 c^2} \right\}^2 \frac{\hbar}{2\Omega \varrho \omega} (\mathbf{e}, \mathbf{f})^2 \quad (23)$$

ist und für $\omega \tau \gg 1$ angenommen werden kann, daß die Verteilungsfunktion der Elektronen bei Anwesenheit der Schallwelle praktisch mit $f_0(\mathbf{f})$ identisch ist.

Wir führen im \mathbf{f} -Raum Polarkoordinaten ein und schreiben

$$(\mathbf{e}, \mathbf{f}) = k \sin \Theta \cos \Phi, \quad d^3 k = k^2 dk \sin \Theta d\Theta d\Phi$$

$$\text{sowie } E_{\mathbf{f}} - E_{\mathbf{f}+q} + \hbar \omega \approx \hbar \omega - \frac{\hbar^2 \mathbf{f} \cdot \mathbf{q}}{m},$$

$$\delta(E_{\mathbf{f}} - E_{\mathbf{f}+q} + \hbar \omega) \approx \frac{m}{\hbar^2 k q} \delta\left(\cos \Theta - \frac{\omega m}{\hbar^2 k q}\right)$$

und

$$f_0(\mathbf{f}) - f_0(\mathbf{f} + q) \approx -\hbar \omega \cdot \partial f_0 / \partial \varepsilon = \hbar \omega \delta(\varepsilon - \xi).$$

Mit diesen Näherungen erhält man aus (22) mit (23)

$$\alpha = \frac{12\pi^3 n^3 e^4}{\varrho m v_0} \frac{c_s^4}{c^4} \frac{1}{\omega^3} \left(1 - \frac{c_s^2}{v_0^2}\right) \quad (24)$$

in Übereinstimmung mit (16 b) bis auf einen Term proportional c_s^2/v_0^2 .

Mit diesem Wert für den Absorptionskoeffizienten ist der Beitrag zur Absorption zu vergleichen, welcher von der rein elektrischen Elektron-Phonon-Wechselwirkung herrührt. Bei Vernachlässigung von

Umklapp-Prozessen findet man, wenn die Elektronen sphärische Energieflächen mit einer effektiven Masse m^* besitzen, für transversale Phononen¹²

$$\langle \mathbf{f} + q | H_{\text{int}} | \mathbf{f} \rangle = -i \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega \varrho \omega}} \cdot \hbar \omega (\mathbf{e}, \mathbf{f}) \left[1 - \frac{m}{m^*}\right] b_q^+.$$

Das ergibt in ganz analoger Weise

$$\alpha_{\text{el}} = \frac{3\pi n m \omega}{4\varrho v_0} \left(1 - \frac{m}{m^*}\right)^2 \left[1 - \frac{c_s^2}{v_0^2}\right]. \quad (25)$$

Bildet man das Verhältnis $\alpha_{\text{el}}/\alpha_{\text{mag}}$, so findet man

$$\alpha_{\text{el}} = \left[\frac{\omega^2}{\omega_p^2} \frac{c^2}{c_s^2} \right]^2 \left(1 - \frac{m}{m^*}\right)^2 \alpha_{\text{mag}} \quad \left(\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \right). \quad (26)$$

Für ein übliches Metall ist

$$\left(\frac{\omega^2}{\omega_p^2} \frac{c^2}{c_s^2} \right)^2 \sim 10^{-4} \quad \text{für } \omega = 10^{10} \text{ sec}^{-1}.$$

Die magnetische Absorption überwiegt also bei weitem die Absorption infolge der elektrischen Kopplung, solange man die Umklapp-Prozesse vernachlässigt. Deren Anteil an der elektronischen Gesamtabsorption ist also von größtem Interesse.

3. Abschließende Bemerkungen

Wir haben gezeigt, daß in der Näherung freier Elektronen im Falle, daß die Wellenlänge λ der Schallwelle kleiner als die Eindringtiefe δ des anomalen Skin-Effektes ist, die halbklassische Theorie der Ultraschallabsorption für den Absorptionskoeffizienten transversaler Wellen denselben Wert liefert wie eine quantenmechanische Rechnung, die von der elektromagnetischen Kopplung zwischen den schwingenden Ionen und den Leitungselektronen ausgeht. Dieser Wert überwiegt bei weitem den Anteil an der Absorption, welcher von der elektrostatischen Kopplung bei Berücksichtigung der effektiven Masse der Elektronen herrührt. Wie sich diese Situation bei Berücksichtigung der Umklapp-Prozesse verändert, ist nicht ohne weiteres zu übersehen und wird in einer späteren Arbeit untersucht werden.

Von Interesse ist noch das Verhalten von α beim Übergang von $\lambda \gg \delta$ zu $\lambda \ll \delta$. Dieser Übergang findet etwa bei der Frequenz $\omega_0 \sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$ statt. Wir berechnen $\alpha(\omega_1)$ nach (16 a) und $\alpha(\omega_2)$ nach (16 b) für $\omega_1 = 10^8 \text{ sec}^{-1}$ und $\omega_2 = 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ und finden

$$\frac{\alpha(\omega_2)}{\alpha(\omega_1)} = \frac{9\pi^2}{16} \frac{\omega_p^4}{\omega_1 \omega_2^3} \frac{c_s^6}{c^4 v_0^2} \sim 10^0$$

¹² H. STOLZ, Ann. Phys., Lpz. (7), 7, 353 [1961].

für $\omega_p = 10^{16} \text{ sec}^{-1}$, $v_0 \sim 1.4 \cdot 10^8 \text{ cm sec}^{-1}$ und $c_s = 2 \cdot 10^5 \text{ cm sec}^{-1}$.

Es findet also im allgemeinen bei $\lambda \sim \delta$ keine ausgeprägte Verminderung der Absorption statt, sondern das Verhalten des Absorptionskoeffizienten bei $\omega \approx \omega_0$ hängt empfindlich von der Schallgeschwindigkeit ab. Für $\omega \gg \omega_1$ setzt eine starke Abnahme der Absorption ein.

Natürlich ist das Matricelement (21) auch für longitudinale Wellen von Null verschieden und die Berechnung des entsprechenden Anteils an der longitudinalen Absorption kann in ganz analoger Weise berechnet werden. Man findet

$$\alpha_{|| \text{ mag}} = 2 \frac{c_{\text{long}} \cdot c_{\text{trans}}}{v_0^2} \alpha_{\perp \text{ mag}}.$$

Man kann also bei der Berechnung der Absorptions-

koeffizienten für longitudinale Wellen den Anteil der magnetischen Kopplung vernachlässigen.

Interessant ist es jedoch, für $\lambda \ll \delta$ und $\lambda \gg \delta$ das Verhältnis $\alpha_{\perp \text{ mag}}/\alpha_{|| \text{ el}}$ zu betrachten. Man findet

$$\frac{\alpha_{\perp \text{ mag}}}{\alpha_{|| \text{ el}}} = \begin{cases} \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{c_{\text{long}}}{c_{\text{trans}}} \right)^2 & (\lambda \gg \delta), \\ \frac{9}{2} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^4 \left(\frac{c_{\text{trans}}}{c} \right)^4 \left(\frac{c_{\text{long}}}{v_0} \right)^2 & (\lambda \ll \delta). \end{cases}$$

Solange $\lambda \ll \delta$ ist, sind also die Absorptionskoeffizienten für transversalen bzw. longitudinalen Ultraschall etwa von der gleichen Größenordnung. Für $\lambda \gg \delta$ nimmt die transversale Absorption stark ab.

Abschließend danke ich Herrn J. MERTSCHING für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und zahlreiche klärende Bemerkungen.

Die Hauptdielektrizitätskonstanten der homogen geordneten kristallinflüssigen Phase des *p*-Azoxyanisols

Von W. MAIER und G. MEIER

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 16 a, 470—477 [1961]; eingegangen am 25. Februar 1961)

An hochgereinigtem 4,4'-Di-methoxy-azoxybenzol (*p,p'*-Azoxyanisol) wurden die Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 und die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ der nematischen kristallinflüssigen Phase bei 0,10; 0,26; 0,65 und 1,60 MHz gemessen. Die Ergebnisse werden mit der in einer früheren Veröffentlichung entwickelten Theorie verglichen. Zur Auswertung werden die molekularen Hauptpolarisierbarkeiten aus Brechungsindexmessungen von CHATELAIN berechnet und damit das Dipolmoment und seine Orientierung im Molekül aus den DK-Daten bestimmt.

Um die in der vorangegangenen Veröffentlichung¹ aufgestellte molekulare Theorie der Hauptdielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 einer homogen geordneten nematischen Phase an der meistuntersuchten Substanz dieser Art, dem *p*-Azoxyanisol (= 4,4'-Di-methoxy-azoxybenzol), prüfen zu können, haben wir diese Größen mit einer verbesserten Apparatur an besonders hochgereinigter Substanz nochmals gemessen und sie nach den früher¹ angegebenen theoretischen Beziehungen ausgewertet. Die erneute Messung von ϵ_1 und ϵ_2 schien uns wünschenswert, nachdem unsere früheren Untersuchungen² merklich höhere ϵ -Werte ergeben hatten, als sie von anderen Autoren berichtet worden waren.

I. Experimenteller Teil

a) *Substanz*: *p*-Azoxyanisol der Fa. Th. Schuchardt, München, wurde aus einem Methanol-Benzol-Gemisch umkristallisiert und chromatographisch auf Reinheit geprüft. Die zur Messung benutzte Substanz hatte einen Schmelzpunkt von 118,0°C und einen Klärpunkt von 135,3°C (Schmelzpunktsröhrchen, mit Fadenkorrektur). Ihr Klärpunkt liegt höher als der der früher untersuchten Präparate und ebenso ergaben sich auch größere Werte für die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$. Beides spricht für höhere Reinheit der hier untersuchten Substanz.

b) *Apparatur*: Die Dielektrizitätskonstante (DK) wurde bei den Frequenzen 0,10; 0,26; 0,65 und 1,60 MHz mit Hilfe des Multidekameters DK 06 (Sonderausführung) der Fa. Wissenschaftlich-technische Werk-

¹ W. MAIER u. G. MEIER, Z. Naturforschg. 16 a, 262 [1961].

² W. MAIER, G. BARTH u. H. E. WIEHL, Z. Elektrochem. 58, 674 [1954]. — W. MAIER, Z. Naturforschg. 2 a, 458 [1947].