

untersuchen, ob man in anderen Fällen ähnliche Transformationen finden kann. Wie man sich durch eine Abzählung der Zustände klar machen kann, ist es denkbar, in den dem Austauschmodell entsprechenden Fällen, in denen  $(2^n - 1)$  fest gekoppelte Spins pro Gitterplatz vorhanden sind ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), eine ähnliche Reduktion vorzunehmen, da hier  $2^n$  Zustände pro Gitterplatz möglich sind. Als Beispiel betrachten wir den Fall  $S = 3/2$ . An jedem Gitterplatz wird der Zustand beschrieben durch einen Vektoroperator  $\mathfrak{S}_v$ , für den die Vertauschungsrelationen  $\mathfrak{S}_v \times \mathfrak{S}_{v'} = i \delta_{vv'} \mathfrak{S}_v$  gelten. Für diesen Vektoroperator gilt  $\mathfrak{S}_v^2 = \frac{3}{2} (1 + \frac{3}{2})$ , seine kartesische z-Komponente hat die Eigenwerte

$$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}.$$

Führt man nun Vektoroperatoren  $\mathfrak{S}_{vj}$  ( $j = 1, 2$ ) ein, für die die Vertauschungsrelationen

$$\mathfrak{S}_{vj} \times \mathfrak{S}_{v'j'} = i \delta_{vv'} \delta_{jj'} \mathfrak{S}_{vj}$$

gelten, für die  $\mathfrak{S}_{vj}^2 = \frac{1}{2} (1 + \frac{1}{2})$  ist, und deren z-Komponenten die Eigenwerte  $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  haben, so zeigt sich, daß man die Operatoren  $\mathfrak{S}_v^z, \mathfrak{S}_v^\pm = \mathfrak{S}_v^x \pm i \mathfrak{S}_v^y$  durch die Operatoren  $\mathfrak{S}_{vj}^z$  und  $\mathfrak{S}_{vj}^\pm = \mathfrak{S}_{vj}^x \pm i \mathfrak{S}_{vj}^y$

in folgender Weise darstellen kann

$$\mathfrak{S}_v^z = \sqrt{3} \mathfrak{S}_{v1}^z + 2 \mathfrak{S}_{v2}^z, \quad \mathfrak{S}_v^\pm = \mathfrak{S}_{v1}^\pm + 2 \mathfrak{S}_{v2}^\pm.$$

Die Gültigkeit dieser Beziehungen ist dadurch nachzuweisen, daß man zeigt, daß aus den Vertauschungsregeln für die  $\mathfrak{S}_{vj}$  für die  $\mathfrak{S}_v$  die oben angegebenen Vertauschungsregeln folgen. Man hat dazu noch die

früher<sup>1</sup> hergeleitete Beziehung

$$\mathfrak{S}_{vj}^+ \mathfrak{S}_{vj}^- + \mathfrak{S}_{vj}^- \mathfrak{S}_{vj}^+ = 1$$

zu benutzen. Die Umkehrtransformationen lauten

$$\mathfrak{S}_{v2}^\pm = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\mathfrak{S}_v^\pm)^2,$$

$$\mathfrak{S}_{v1}^\pm = \frac{1}{\sqrt{3}} [(\mathfrak{S}_v^\pm)^3 (\mathfrak{S}_v^\mp)^2 + (\mathfrak{S}_v^\mp)^2 (\mathfrak{S}_v^\pm)^3].$$

Prinzipiell besteht danach die Möglichkeit, den Austauschoperator für  $S = \frac{3}{2}$  mittels Spinoperatoren darzustellen, wie sie im Falle  $S = \frac{1}{2}$  verwendet werden, aber umgekehrt ist die Darstellung des früher<sup>1</sup> benutzten Austauschoperators für  $S = \frac{1}{2}$  mittels Drehimpulsoperatoren für  $S = \frac{3}{2}$  möglich. Man erkennt an dem angeführten Beispiel unmittelbar die Willkür, die in der Darstellung des Austauschoperators besteht, die sogar so weit geht, daß nebeneinander Quasiteilchen benutzt werden können, die verschiedenen Statistiken gehorchen. In dieser Hinsicht ist also die von WONSOWSKI und SWIRSKI (s. Anm.<sup>5</sup>) geäußerte Kritik an der Darstellung des Austauschoperators durch FERMI-Quasiteilchen, die eingehend von FRANK<sup>6</sup> diskutiert worden ist, berechtigt, während sie aber die prinzipielle Möglichkeit nicht berührt, da diese Darstellung auf exakt gültigen Transformationen beruht.

<sup>5</sup> S. W. WONSOWSKI u. M. S. SWIRSKI, J. Exp. Theor. Phys., USSR 35, 1447 [1958], dt. Übers. Physikal. Abhandlungen Sowjetunion, N.F. Bd. 1, Heft 2, S. 25 [1959].

<sup>6</sup> D. FRANK, Dissertation, Jena 1960.

## Erklärung für das positive Vorzeichen der Thermokraft von Kupfer bei höheren Temperaturen

VON HELMUT BROSS UND WALTER HÄCKER

Institut für theoretische und angewandte Physik  
der Technischen Hochschule Stuttgart  
und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart  
(Z. Naturforschg. 16 a, 632—634 [1961]; eingegangen am 12. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. U. DEHLINGER zum 60. Geburtstag gewidmet

Bis heute gibt es noch keine befriedigende Theorie der Thermokraft von Edelmetallen bei höheren Temperaturen. Mit den üblichen Näherungen der Elektronentheorie der Metalle erhält man bei diesen Stoffen einen sowohl dem Betrag als auch dem Vorzeichen nach falschen Wert. Von den verschiedenen Untersuchungen, die diese Diskrepanz zwischen Theorie und

Experiment erklären wollten, seien die Arbeiten von BLATT<sup>1</sup>, BARRIE<sup>2</sup>, JONES<sup>3</sup> und TSUJI<sup>4</sup> genannt. Im Anschluß an die Betrachtungen von BOHM und PINES haben die beiden zuerst genannten Autoren den Einfluß der langreichweitigen COULOMB-Wechselwirkung auf die Transportvorgänge in Metallen untersucht, durch die die seither angenommene quadratische Abhängigkeit der Elektronenenergie von dem Ausbreitungsvektor  $\mathbf{k}$  modifiziert wird. Die hierbei auftretenden Korrekturen erwiesen sich jedoch als so gering, daß man sicher ist, daß durch diese Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung das positive Vorzeichen der Thermokraft nicht erklärt werden kann. Von JONES stammt der Hinweis, daß das positive Vorzeichen der Thermokraft bei hohen Temperaturen auf den starken Anstieg der Zustandsdichte der Elektronen zurückzuführen sei. Dieser Anstieg tritt auf, wenn die FERMI-Oberfläche den (111)-Ebenen der ersten BRILLOUIN-Zone nahe kommt oder sie sogar berührt, was durch die neueren Untersuchungen über die Form der FERMI-Oberfläche von Kupfer, Silber

\* Vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Pyrmont, April 1961.

<sup>1</sup> F. J. BLATT, Phys. Rev. 99, 1735 [1955].

<sup>2</sup> R. BARRIE, Phys. Rev. 103, 1581 [1956].

<sup>3</sup> H. JONES, Proc. Phys. Soc., Lond. A 68, 1191 [1955].

<sup>4</sup> M. TSUJI, J. Phys. Soc., Japan 13, 133 [1958].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und Gold als gesichert angesehen werden kann<sup>5-11</sup>. Für eine quantitative Untersuchung ist der von JONES angegebene Weg jedoch nicht geeignet, weil u. a. mit Beziehungen gearbeitet wird, die nur bei quasifreien Elektronen richtig sind.

Wesentlich genauer sind die Berechnungen von TSUJI, der konsequent alle in der BOLTZMANNschen Transportgleichung auftretenden Größen bis zu quadratischen Gliedern in  $(kT/\zeta)$  ausgewertet hat, was bei der Berechnung der Thermokraft unbedingt notwendig ist<sup>12</sup>. Nur mußte er eine Größe, die im wesentlichen die Streuung der Elektronen durch Umklappprozesse beschreibt und von der die Thermokraft sehr stark abhängig ist, unbestimmt lassen.

Im Anschluß an eine Berechnung des elektrischen Widerstandes unter Berücksichtigung der Anisotropie des Gitterschwingungsspektrums<sup>13</sup> haben wir das Problem der Thermokraft von Kupfer bei höheren Temperaturen von neuem aufgerollt. Wie bei jenen Untersuchungen haben wir ein Schwingungsspektrum verwendet, das gittertheoretisch mit den von JACOBSEN<sup>14</sup> angegebenen Kopplungskonstanten berechnet wurde. Die Übergangswahrscheinlichkeit  $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$  für die Streuung der Elektronen an den Gitterschwingungen ist daher nicht nur vom Betrag des Differenzvektors  $(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$  abhängig. Infolgedessen konnten wir eine Lösung der Transportgleichung weder mit Relaxationszeiten noch auf dem von KOHLER<sup>15</sup> angegebenen Weg durchführen, sondern mußten ein Variationsverfahren für anisotrope Streuprozesse benutzen, das wir früher<sup>16</sup> abgeleitet hatten. Das hierbei auftretende Gleichungssystem kann wesentlich vereinfacht werden, wenn man die kubische Symmetrie des Problems beachtet und die Verteilungsfunktion nach Vektoren mit kubischer Symmetrie entwickelt<sup>17</sup>. Zur weiteren Vereinfachung haben wir die Abweichung der FERMI-Oberfläche von der Kugelgestalt vernachlässigt und nur die Entwicklung

$$\bar{f}^2 = \bar{f}_0^2 + \frac{d\bar{f}^2}{d\epsilon} \Big|_{\zeta} (\epsilon - \zeta) + \frac{1}{2} \frac{d^2\bar{f}^2}{d\epsilon^2} \Big|_{\zeta} (\epsilon - \zeta)^2 \quad (1)$$

benützt, wobei  $\bar{f}^2(\epsilon)$  ein auf der Fläche  $\epsilon = \text{const}$  genommener Mittelwert

$$\bar{f}^2(\epsilon) = \frac{1}{4\pi} \int_{\epsilon=\text{const}} f^2 d\omega \quad (2)$$

ist. Wir vermuten, daß durch diese Mittelung kein allzu großer Fehler entsteht, da die Thermokraft — im Un-

terschied zu den galvanomagnetischen Effekten — bei hohen Temperaturen nicht stark von der Gestalt der FERMI-Oberfläche abhängig ist; diese Annahmen haben auch JONES und TSUJI gemacht. Bei einem quasifreien Elektronengas ist das dritte Glied Null; mit diesem Glied kann man in überschlägiger Weise die Änderung von physikalischen Effekten untersuchen, wenn die FERMI-Oberfläche an die BRILLOUIN-Zone anstößt.

Das Ergebnis dieser umfangreichen Untersuchungen<sup>18</sup>, bei denen wir noch angenommen haben, daß das Gitterschwingungsspektrum im Gleichgewicht ist<sup>19</sup>, und bei denen alle Glieder bis zu quadratischen Gliedern in  $(kT/\zeta)$  berechnet wurden, findet sich in Abb. 1, wo die Thermokraft bei Zimmertemperatur als Funktion von  $(d^2\bar{f}^2/d\epsilon^2)_{\zeta}$  aufgezeichnet ist. Dieses Ergebnis ist zu

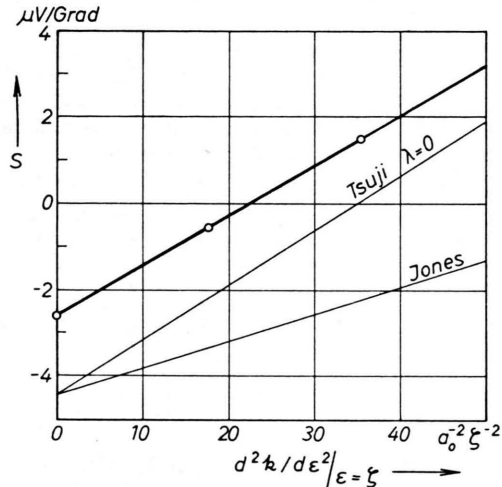


Abb. 1. Absolute Thermokraft  $S$  von Kupfer bei  $T = 293^\circ \text{K}$  als Funktion von  $d^2\bar{f}^2/d\epsilon^2$ .

vergleichen mit  $S = -4,4 \mu\text{V/Grad}$ , was man in der Näherung quasifreier Elektronen und mit einem DEBYE'schen Schwingungsspektrum erhalten würde. Wir sehen also, daß allein durch Berücksichtigung des richtigen Schwingungsspektrums die Thermokraft um einen Faktor 2 verringert wird, daß aber immer noch das falsche Vorzeichen auftritt. Aus der Abb. ist ferner die starke Abhängigkeit der Thermokraft von der Größe  $(d^2\bar{f}^2/d\epsilon^2)_{\zeta}$  zu entnehmen, wobei durch passende Wahl dieses Para-

<sup>5</sup> A. B. PIPPARD, Philos. Trans. A **250**, 325 [1957].

<sup>6</sup> N. E. ALEKSEEVSKII u. YU. P. GAIDUKOV, Zh. eksper. teor. Fiz. **35**, 554 [1958]; **36**, 447 [1959] und **37**, 672 [1960] bzw. J. Exp. Theor. Phys., USSR **35** (8), 383 [1959]; **36** (9), 311 [1959] und **37** (10), 481 [1960].

<sup>7</sup> D. SHOENBERG, Nature, Lond. **183**, 171 [1959] und Phil. Mag. **5**, 105 [1960].

<sup>8</sup> YU. GAIDUKOV, Zh. eksper. teor. Fiz. **37**, 1281 [1959] bzw. J. Exp. Theor. Phys., USSR **37** (10) 913 [1960].

<sup>9</sup> D. N. LANGENBERG u. T. W. MOORE, Phys. Rev., Lett. **3**, 328 [1959].

<sup>10</sup> R. W. MORSE, A. MYERS u. C. T. WALKER, Phys. Rev., Lett. **4**, 605 [1960].

<sup>11</sup> M. G. PRIESTLEY, Phil. Mag. **5**, 111 [1960].

<sup>12</sup> M. KOHLER, Z. Phys. **125**, 679 [1948].

<sup>13</sup> H. BROSS, Z. Naturforschg. **14a**, 560 [1959].

<sup>14</sup> E. H. JACOBSEN, Phys. Rev. **97**, 654 [1955].

<sup>15</sup> M. KOHLER, Z. Phys. **124**, 772 [1948].

<sup>16</sup> H. BROSS u. A. SEEGER, J. Phys. Chem. Solids **4**, 161 [1958].

<sup>17</sup> H. BROSS, Z. Naturforschg. **15a**, 859 [1960].

<sup>18</sup> Vgl. W. HÄCKER, Diplomarbeit, Stuttgart 1961. Wir hoffen, eine ausführliche Darstellung dieser Berechnungen einschließlich der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft später veröffentlichen zu können.

<sup>19</sup> Damit sind alle phonon-drag-Effekte vernachlässigt, die im Bereich der Zimmertemperatur wegen der Phonon-Phonon-Streuung keine große Rolle spielen.

meters Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert erzielt werden kann. Nach den neuesten Messungen<sup>20, 21</sup> liegt der experimentelle Wert zwischen 1,58 und 1,72  $\mu\text{V}/\text{Grad}$ . Aus der Abbildung entnehmen wir für  $(d^2f^2/d\varepsilon^2)\xi$  einen Wert von  $36 \cdot (a_0 \xi)^{-2}$ , wobei  $a_0$  die Gitterkonstante ist.

In der Abbildung sind ferner die Kurven von JONES und TSUJI eingezeichnet. Die von JONES angegebene Kurve ist also ziemlich flach und liefert erst bei außerordentlich großen Werten von  $(d^2f^2/d\varepsilon^2)\xi$  eine positive Thermokraft. Für den in der Arbeit von TSUJI noch unbestimmt gebliebenen Parameter  $\lambda$ , der in überschlüssiger Weise die Streuung der Elektronen durch Umlappprozesse beschreibt, haben wir in der Abbildung den von ihm vorgeschlagenen Wert  $\lambda=0$  angenommen. Alle übrigen Kurven mit  $\lambda \neq 0$  laufen zu dieser parallel. Es ist überraschend, daß die von TSUJI berechnete Kurve mit der unsrigen nahezu übereinstimmt, wenn man einen Wert von  $\lambda=2,42$  zugrunde legt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Berechnungen bei Na, wo ZIMAN<sup>22</sup> bei Berücksichtigung von Umlappprozessen für  $\lambda$  den Wert 1,8 erhalten hatte.

Um festzustellen, ob der von uns ermittelte Wert für  $(d^2f^2/d\varepsilon^2)\xi$  physikalisch möglich sein kann, sind wir noch den Weg gegangen: Da die Energie der Leitungselektronen eine periodische Funktion im  $f$ -Raum

ist, läßt sie sich in folgender Weise darstellen:

$$\varepsilon(f) = \sum a_l \cdot \exp(i f \mathcal{R}_l) \quad (3)$$

Hierbei ist  $\mathcal{R}_l$  ein Gittervektor. Die FOURIER-Koeffizienten  $a_l$  sind die mit WANNIER-Funktionen gebildeten Matricelemente des HAMILTON-Operators der Leitungselektronen im Kristall; mit wachsendem  $l$  nehmen diese Koeffizienten im allgemeinen sehr rasch ab. Für eine Abschätzung kann man sich daher auf Nachbarn erster und zweiter Ordnung beschränken und hat dann nur noch zwei Parameter als Unbekannte, von denen einer noch aus der spezifischen Wärme der Elektronen bestimmt werden kann. Die numerische Rechnung zeigt, daß die zweite Ableitung sehr wenig von dem noch unbekannten Verhältnis  $a_2/a_1$  abhängig ist, und daß sie einen Wert von  $35(a_0 \xi)^{-2}$  besitzt, was mit dem aus der Thermokraft ermittelten Wert sehr gut übereinstimmt.

Damit ist gezeigt, daß das positive Vorzeichen der Thermokraft durch ein Abweichen der Elektronenenergie von dem  $\varepsilon \sim f^2$ -Gesetz erklärt werden kann.

Die Verfasser danken den Herren Professoren Dr. U. DEHLINGER und Dr. A. SEEGER für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für viele eingehende Diskussionen.

<sup>20</sup> R. H. KROPSCHOT u. F. J. BLATT, Phys. Rev. **116**, 617 [1959].

<sup>21</sup> A. V. GOLD, D. K. C. MACDONALD, W. B. PEARSON u. J. M. TEMPLETON, Phil. Mag. **5**, 765 [1960].

<sup>22</sup> J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **226**, 436 [1954].

## Die Aktivierungsenergien der Photo-Isomerisation des Stilbens

Von H. STEGEMEYER

Institut für Erdölforschung, Hannover

(Z. Naturforschg. **16 a**, 634–635 [1961]; eingegangen am 8. Mai 1961)

Der Mechanismus photochemischer *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*-Umlagerungen ist bisher noch weitgehend ungeklärt<sup>1</sup>. Besonders interessant erscheint, ob beide Isomere einen einheitlichen Zwischenzustand besitzen, der bei der Photo-Isomerisation durchlaufen wird, oder ob auch im Zwischenzustand eine Energiebarriere zwischen zwei sterisch unterschiedlichen Formen bestehen bleibt<sup>2</sup>. Diese Frage läßt sich durch Bestimmung der Aktivierungsenergien aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{c \rightarrow t}$  und  $k_{t \rightarrow c}$  der Hin- und Rückreaktion entscheiden.

*cis*-Stilben wurde in flüssiger Phase mit Licht der Hg-Linien um 3130 Å bestrahlt (Schichtdicke 20  $\mu$ ). Die Isomerenzusammensetzung wurde durch Messung der Extinktion charakteristischer Infrarot-Banden mit dem Spektrophotometer Modell 21 der Fa. Perkin-Elmer bestimmt (trans-Stilben 966 und 985  $\text{cm}^{-1}$ , *cis*-

Stilben 923  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Proben wurden im heizbaren Küvettenhalter zum Modell 21 bestrahlt. Es erwies sich als zweckmäßig, die Extinktion nach Abkühlen der Küvette bei Raumtemperatur zu messen.

Im Temperaturbereich zwischen 25 und 100 °C wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  der Gesamtreaktion aus der Zeitabhängigkeit der trans-Konzentration bestimmt.  $k_s$  ändert sich in diesem Temperaturintervall um eine Zehnerpotenz. Der Prozentgehalt an trans-Stilben verschiebt sich von 94% bei 25 °C nach 47% bei 100 °C. Eine Photo-Dimerisation<sup>3</sup> trat erst bei hohen Temperaturen und nach Erreichen des Gleichgewichts merklich in Erscheinung.

Wegen  $k_s = k_{c \rightarrow t} + k_{t \rightarrow c}$  (monomolekulare Reaktion) und der Gleichgewichtsbeziehung  $k_{c \rightarrow t}/k_{t \rightarrow c} = (x_t/x_c)_{\text{gl}}$  errechnen sich die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion zu

$$k_{c \rightarrow t} = x_{t(\text{gl})} \cdot k_s \quad \text{bzw.} \quad k_{t \rightarrow c} = x_{c(\text{gl})} \cdot k_s.$$

Die Auftragung der  $k$ -Werte nach der ARRHENIUS-Gleichung  $\log k = f(1/T)$  ergibt die Aktivierungsenergien für beide Umwandlungsrichtungen:

$$\begin{aligned} \text{cis} \rightarrow \text{trans}: & \quad AU_{c \rightarrow t} = 4,6 \pm 0,2 \text{ kcal/Mol,} \\ \text{trans} \rightarrow \text{cis}: & \quad AU_{t \rightarrow c} = 13 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol.} \end{aligned}$$

<sup>1</sup> D. SCHULTE-FROHLINDE, Liebigs Ann. Chem. **615**, 120 [1958].

<sup>2</sup> Th. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **56**, 716 [1952].

<sup>3</sup> J. D. FULTON u. J. D. DUNITZ, Nature, Lond. **160**, 161 [1947].