



Doctoral Thesis

Die optischen Konstanten von flüssigen Amalgamen

Author(s):

Guggenheim, Jakob

Publication Date:

1969

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093117> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4373

Die optischen Konstanten von flüssigen Amalgamen

ABHANDLUNG

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

JAKOB GUGGENHEIM

dipl. Phys. ETH

geboren am 2. Juni 1935

von Lengnau (Kt. Aargau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. G. Busch, Referent

Prof. Dr. W. Baltensperger, Korreferent



Juris Druck + Verlag Zürich

1969

G. Schlussbemerkungen

Wir haben eine Apparatur zur Messung der optischen Konstanten flüssiger Amalgame bei Zimmertemperatur beschrieben. Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten wurden mit einem Fehler von ca. $\pm 5\%$ bestimmt. Im Wellenlängenbereich von 0.467 bis 2.3 μm (2,66... 0,537 eV; $2,14 \cdot 10^{-4}$... $0,433 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) wurden grosse Abweichungen von der Drude-(NFE)-Theorie festgestellt. Für Hg erhielt Schulz [1] Uebereinstimmung mit den Drude'schen Gleichungen, im Gegensatz zu den Messungen von Hodgson [2], Lelyuk et al [4] und Smith [5], deren Resultate von uns bestätigt werden. Die optischen Konstanten sind also eine weitere Eigenschaft des Hg und seiner Amalgame, die mit dem NFE-Modell nicht erklärt werden können. Da der Verlauf der Funktion $\epsilon^*(10)$ beschrieben werden muss, sind die optischen Konstanten ein kritisches Experiment zur Prüfung eines Modells.

Die Formeln von Smith [10] lassen sich an die gemessenen optischen Konstanten anpassen. Die darin auftretenden Parameter können jedoch nicht weiter interpretiert werden, sodass kein Vergleich mit anderen gemessenen Grössen möglich ist.

Eine Interpretation der Messergebnisse nach der Theorie von Faber [11] ergibt Verhältnisse $\alpha = \tau_z / \tau_F > 3$. Auf Grund der Integrale (6, 13) ist ein solcher Wert nicht zu erwarten. Der Autor selber bezweifelt die Gültigkeit der gemachten Näherungen für Hg und seine Amalgame.

Die Summenregel ergibt für Hg aus den gemessenen Daten 3 Elektronen/Atom. Diese müssen mit den 2 Valenzelektronen verglichen werden. Die Arbeiten von Faber [5, 11] und Stern [48] erlauben eine qualitative Erklärung dieser Abweichung, wenn virtuelle Interbandübergänge in die Betrachtungen miteinbezogen werden. Eine quantitative Auswertung liegt nicht vor, sie hätte durch ein Mehr-Band-Modell zu erfolgen. Nach der In-

terpretation von Mott [8] ist die Zustandsdichte an der Fermigrenze um den Faktor $g = N(E_F)/N_{NFE}$ erniedrigt. Für Hg wäre $g \sim 0.6$ zu setzen. Damit kann die Nichterfüllung der Summenregel verstanden werden. Die Maxima in σ und $-\epsilon_1$ finden keine Erklärung.

Ashcroft und Mitarbeiter [12, 33, 49] und Adams [35] benützen für ihre Theorie des Gleichstromwiderstandes empirische Ansätze für die Struktur der Schmelze. Sie haben ihre Arbeiten nicht auf die Interpretation der optischen Konstanten ausgedehnt. Es ist zu erwarten, dass sich das Pseudopotential des Hg bei Zulegierung durch die Vergrößerung der Elektronendichte und die damit verbundene Verschiebung der Fermigrenze ändert. Die Nullstellen in $V(k)$ und das Maximum in $a(k)$ - die bei reinem Hg etwa zusammenfallen - werden dadurch gegeneinander verschoben. Dies kann zu den beobachteten grossen Änderungen der optischen Konstanten in den Amalgamen führen. Damit stimmt auch überein, dass die hohe effektive Elektronenzahl N_s^* nach der Interpretation von Smith bei Amalgamierung mit kleinen Mengen von Cd und Zn erhalten bleibt: die Atomdichte-Änderung ist klein, und die Zahl der Valenzelektronen pro Atom bleibt erhalten. Die zu erwartenden Änderungen des Pseudopotentials sind also klein.

Wir sind in der Lage, die optischen Konstanten des Hg und seiner Amalgame auf Grund der heutigen Theorien mit zusätzlichen empirischen Annahmen zu interpretieren. Die Berechtigung dieses Vorgehens ist jedoch nicht gesichert. Die eingeführten Parameter lassen sich auch nicht mit anderen Experimenten vergleichen. Mehrere elektronische Eigenschaften des Quecksilbers stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen der NFE-Theorie. Ueber Amalgame liegen nur wenige Arbeiten vor; die experimentellen Daten zeigen, dass die Anomalien des Hg bei Zulegierungen von ca. 20 At% verschwinden. Eine geschlossene Theorie der elektronischen Eigenschaften des Quecksilbers scheint heute noch nicht möglich. Diese würde jedoch auch für die Amalgame zu Fortschritten führen.