

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 7 (1934)  
**Heft:** [2]: Supplementum 2. La théorie des électrons dans les métaux  
  
**Artikel:** Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle  
**Autor:** Maue, A.W.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-110413>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 17.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Die Oberflächenwellen in der Elektronentheorie der Metalle

von A. W. Maue (München).

In der Elektronentheorie der Metalle betrachtet man im allgemeinen das allseitig unbegrenzte Metall und kann daher nicht die besonderen Verhältnisse berücksichtigen, die an der Metalloberfläche vorliegen. Die Untersuchung der SCHRÖDINGER-Gleichung eines Elektrons in einem periodischen Potential liefert Eigenfunktionen mit einer Ladungsdichte, die — abgesehen von periodischen Schwankungen — im ganzen unendlich ausgedehnten Kristall konstant ist. Das wird anders, wenn wir auf die endliche Ausdehnung des Kristalls Rücksicht nehmen. Dann kann nämlich eine neue Art von Eigenfunktionen auftreten mit einer Dichte, die nur in der Nähe der Kristalloberfläche wesentlich ist und nach dem Kristallinnern (sowie nach aussen hin) abfällt. In Ebenen parallel zur Oberfläche haben diese Eigenfunktionen Wellencharakter. Wir bezeichnen sie daher als „Oberflächenwellen“ (im Text oft kurz als „O.-W.“ bezeichnet), die gewöhnlichen Metall-eigenfunktionen nennen wir „Raumwellen“.

Als erster hat TAMM<sup>1)</sup> auf die mögliche Existenz von Oberflächenwellen hingewiesen. Auch RIJANOW<sup>2)</sup> erhält in einer Untersuchung über die Eigenfunktionen dünner Kristallschichten Oberflächenwellen.

Wir geben zunächst einige Hinweise auf die Form der neuen Eigenfunktionen und ihr Eigenwertspektrum. Dabei wollen wir der Einfachheit halber den Kristall als nur *einseitig* begrenzt ansehen. Wir betrachten zuerst den eindimensionalen Kristall, haben also die SCHRÖDINGER-Gleichung zu untersuchen für ein Potential  $V$ , das auf einer Seite des Kristallrandes ( $x = 0$ ) das periodische Kristallpotential ( $V = V_{\text{Metall}}$  für  $x < 0$ ), auf der andern das Potential des Vakuums ( $V = 0$  für  $x > 0$ ) ist. Die Randbedingungen für die gesuchte Oberflächen-Eigenfunktion  $\psi(x)$  sind:

$$\psi(x) \rightarrow 0 \text{ für } x \rightarrow \infty \text{ und } x \rightarrow -\infty.$$

Für  $x > 0$  ist  $\psi$  eine Lösung der Wellengleichung des freien Elektrons und zwar, da wir ein ans Metall gebundenes Elektron

---

<sup>1)</sup> JG. TAMM, Phys. Zeitschr. d. Sowjet-U. **1**, 732, 1932.

<sup>2)</sup> S. RIJANOW, Zeitschr. f. Phys. **89**, 806, 1934.

haben wollen (Energie  $E < 0$ ), eine Exponentialfunktion. Die Randbedingung für  $x \rightarrow \infty$  verlangt, dass wir die exponentiell fallende Funktion nehmen:

$$\psi = e^{-\kappa x} \text{ für } \kappa > 0, \quad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2} |E|, \quad \kappa > 0. \quad (1)$$

Für  $x < 0$  ist  $\psi$  eine Lösung der Wellengleichung mit dem Metallpotential. Wir kennen die Form der Lösungen für den Fall, dass  $E$  einem „erlaubten Energieband“ angehört:

$$\begin{cases} e^{ikx} \cdot u(x), & k \text{ reell, } u(x) \text{ periodisch mit} \\ & \text{der Periode des Gitters.} \end{cases} \quad (2)$$

Sie kommen jedoch für uns nicht in Frage, da sie die Randbedingung für  $x \rightarrow -\infty$  nicht erfüllen.  $E$  gehöre also einem „verbotenen Bande“ an. Die Lösungen der Wellengleichung, die sich dann ergeben, unterscheiden sich von (2) nur dadurch, dass  $k$  komplex ist. Sie haben also die Form *gedämpfter* Wellen. Für  $x \rightarrow -\infty$  fällt eine der beiden Fundamentallösungen exponentiell ab, die andere steigt an. Wegen unserer Randbedingung kommt nur die erste Lösung zum Aufbau der Eigenfunktion in Frage:

$$\begin{cases} \psi = e^{ikx} \cdot u(x), & k \text{ komplex, } J(k) < 0. \\ E \text{ gehört einem verbotenen Bande an.} \end{cases} \quad (3)$$

Wir müssen nun noch für die Stetigkeit von  $\psi$  und seiner Ableitung  $\psi'$  in  $x = 0$  sorgen oder einfacher für die Stetigkeit von  $\frac{\psi'}{\psi}$  (das ist dasselbe, da in  $\psi$  noch ein konstanter Faktor frei verfügbar ist). Das müssen wir durch geeignete Wahl von  $E$  zu erreichen suchen. Die Forderung der Stetigkeit in  $x = 0$  liefert uns also den Eigenwert  $E$  unseres Oberflächenzustandes. Ob es nun innerhalb eines gegebenen verbotenen Bandes wirklich einen Oberflächenzustand gibt, hängt von der besonderen Gestalt des Metallpotentials ab und lässt sich nicht allgemein entscheiden.

Nach dem eben Gesagten sieht das Energiespektrum des eindimensionalen Kristalls folgendermassen aus: Es wechseln „erlaubte“ und „verbotene“ kontinuierliche Bänder ab. Innerhalb mancher verbotenen Bänder gibt es noch einen diskreten Term, der einem Oberflächenzustand entspricht.

Im dreidimensionalen Falle liegen die Verhältnisse ähnlich. Die  $x, y$ -Ebene sei Metalloberfläche, die  $z$ -Richtung Oberflächen-

normale. Wir legen ein kubisches Gitter zugrunde. Eine Oberflächen-Eigenfunktion hat dann im Metallinnern die Form

$$\psi(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}, \vec{r})} \cdot u(\vec{r}),$$

wobei  $u(\vec{r})$  die Periodizität des Gitters hat und die „Wellenzahl“  $\vec{k}$  zwei reelle Komponenten  $k_x$  und  $k_y$  und eine komplexe  $k_z$  besitzt. Das Vorzeichen des Imaginärteils von  $k_z$  muss so sein, dass  $\psi$  nach dem Metallinnern abfällt. Einen Überblick über das Energiespektrum gewinnen wir am einfachsten, wenn wir einmal nur solche Zustände betrachten, die zu festem  $k_x, k_y$  gehören. Ein solches Teilspektrum hat dieselbe Form wie das (weiter vorn beschriebene) Energiespektrum des eindimensionalen Kristalls. Bei festem  $k_x, k_y$  kann insbesondere zu einem  $E$  nur entweder eine Raumwelle oder eine Oberflächenwelle gehören. Raumwellen und Oberflächenwellen, die zu gleichem  $E$  gehören, haben verschiedenes  $k_x, k_y$ .

Wir fragen nach dem Beitrag der Oberflächenwellen zur Leitfähigkeit. Die Verhältnisse liegen hier ganz ähnlich wie bei den Raumwellen (BLOCH'sche Theorie). Der Strom, den die einzelne O.-W. mit sich führt, fließt parallel der Oberfläche. Der Widerstand wird durch Stöße der Elektronen mit dem Gitter verursacht. Beim Stoß geht ein Oberflächenelektron in einen anderen Zustand über und zwar entweder in einen anderen Oberflächenzustand oder in einen Raumzustand. Bei tiefen Temperaturen ( $T \ll \Theta = \text{DEBYE-Temperatur}$ ) spielt, wie wir jetzt zeigen wollen, nur die erste Art von Übergängen eine Rolle.

Beim Stoß eines Oberflächenelektrons mit dem Gitter gilt

1. der Energiesatz und
2. der Erhaltungssatz für die tangentielle Komponente der Wellenzahl:

$$\begin{aligned} 1. & E = E' + h\nu \\ 2. & \begin{cases} k_x = k'_x + G_x \\ k_y = k'_y + G_y \end{cases} \end{aligned}$$

Die ungestrichenen Größen  $(E, k)$  beziehen sich auf den Anfangs-, die gestrichenen  $(E', k')$  auf den Endzustand des Elektrons. Es ist speziell ein Emissionsprozess ins Auge gefasst, bei dem ein Gitterquant  $h\nu$  mit der Wellenzahl  $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)$  emittiert wird. Bei tiefer Temperatur ( $T \ll \Theta$ ) werden nun  $k'_x, k'_y$  wegen der Kleinheit von  $\vec{q}$  nicht wesentlich von  $k_x, k_y$  abweichen, und das oben erwähnte zu festem  $k_x, k_y$  gehörige Teilspektrum der

Die  $E$ -Werte wird für Anfangs- und Endzustand ungefähr dasselbe sein. Um das Oberflächenelektron durch Stoss in einen Raumzustand zu bringen, muss mindestens die Energie aufgewendet werden, die dem Abstand des Ausgangsoberflächenzustandes vom benachbarten erlaubten Band (im betrachteten Teilspektrum) entspricht. Gitterquanten mit einer solchen Energie sind aber bei  $T \ll \Theta$  nicht mehr verfügbar, Übergänge zwischen Oberflächen- und Raumzuständen finden also nicht statt.

In dem eben betrachteten Falle stellt sich das Gleichgewicht der Oberflächenwellen unabhängig von dem der Raumwellen ein (eine Kopplung besteht nur auf dem Umwege über das Gittergleichgewicht). Die Berechnung der Oberflächenleitfähigkeit gestaltet sich daher besonders einfach. Sie lässt sich in engem Anschluss an BLOCH durchführen. Die Oberflächenleitfähigkeit ergibt sich dabei als grössenordnungsmässig gleich der Raumleitfähigkeit einer einatomaren Metallschicht.

Zum Schluss wollen wir noch auf einen Punkt eingehen, der auf den ersten Blick gegen die Existenz von Oberflächenwellen zu sprechen scheint. Die Gesamtheit der Zustände eines Metalls entspricht bekanntlich genau der Gesamtheit der Zustände der einzelnen Metallatome, wenn wir uns diese isoliert denken. Nun lassen sich aber schon *die Raumzustände allein* den Atomzuständen zuordnen, und zwar entspricht jedes Energieband einem Atomniveau. Demnach scheint für Oberflächenwellen kein Platz mehr zu sein. Bei genauerem Hinsehen zeigt sich jedoch, dass die Oberflächenwellen keine neu hinzukommenden Eigenfunktionen sind, sondern dass überall dort, wo eine O.-W. auftritt, die Zahl der Raumwellen in einem benachbarten Energieband um eins kleiner ist als nach der Theorie des unbegrenzten Metalls. Die erwähnte Schwierigkeit ist also behoben. Am Energiespektrum der Raumwellen ändert sich dabei nichts wesentliches, da die O.-W. eine geringere Mannigfaltigkeit bilden als die Raumwellen. Lassen wir ein Metall von endlicher Ausdehnung durch allmähliches Zusammenrücken der Atome entstehen, so wird jeder Oberflächenzustand des fertigen Metalls bei einer gewissen Annäherung der Atome aus einem erlaubten Bande „heraustreten“ und als diskreter Term in Erscheinung treten.

---