

Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern.

Von **Felix Bloch** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1928.)

Die Bewegung eines Elektrons im Gitter wird untersucht, indem wir uns dieses durch ein zunächst streng dreifach periodisches Kraftfeld schematisieren. Unter Hinzunahme der Fermischen Statistik auf die Elektronen gestattet unser Modell Aussagen über den von ihnen herrührenden Anteil der spezifischen Wärme des Kristalls. Ferner wird gezeigt, daß die Berücksichtigung der thermischen Gitterschwingungen Größenordnung und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt.

Einleitung. Die Elektronentheorie der Metalle hat seit einiger Zeit Fortschritte zu verzeichnen, die in der Anwendung quantentheoretischer Prinzipien auf das Elektronengas begründet sind. Zunächst hat Pauli* unter der Annahme, daß die Metallelektronen sich völlig frei im Gitter bewegen können und der Fermischen** Statistik gehorchen, den temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Alkalien zu erklären vermocht. Die elektrischen und thermischen Eigenschaften des Elektronengases sind dann von Sommerfeld, Houston und Eckart*** näher untersucht worden. Die Tatsache freier Leitungselektronen wird von ihnen als gegeben betrachtet und ihre Wechselwirkung mit dem Gitter nur durch eine zunächst phänomenologisch eingeführte, dann von Houston**** strenger begründete freie Weglänge mitberücksichtigt. Schließlich hat Heisenberg† gezeigt, daß im anderen Grenzfall, wo zunächst die Elektronen an die Ionen im Gitter gebunden gedacht und erst in nächster Näherung die Austauschvorgänge unter ihnen berücksichtigt werden, das für den Ferromagnetismus entscheidende intermolekulare Feld seine Erklärung findet.

Hier soll ein Zwischenstandpunkt zwischen den beiden oben erwähnten Behandlungsweisen eingenommen werden, insofern, als der Austausch der Elektronen unberücksichtigt bleibt, sie dagegen nicht einfach

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

** E. Fermi, ebenda **36**, 902, 1926.

*** A. Sommerfeld, W. V. Houston, C. Eckart, ebenda **47**, 1, 1928.

**** W. V. Houston, ebenda **48**, 449, 1928.

† W. Heisenberg, ebenda **49**, 619, 1928.

als frei beweglich, sondern in einem Kraftfeld gedacht werden, das dieselbe Periodizität hat, wie der Gitteraufbau selbst. Auf dieser Annahme fußend, soll gezeigt werden, wie und bis zu welchem Grade sich die Tatsache freier Leitungselektronen quantenmechanisch rechtfertigen läßt. Wesentlich ist dabei der namentlich von Hund* hervorgehobene Unterschied gegenüber der klassischen Mechanik, daß es unmöglich ist, ein Elektron in einer noch so tiefen Potentialmulde festzuhalten. Solange man ein streng periodisches Kraftfeld annimmt, wird vielmehr jedes der N Elektronen unbehindert durch das Gitter durchwandern können. Erst dessen Abweichungen von der Periodizität infolge der Wärmebewegung der Atome gibt zu einer endlichen freien Weglänge und Leitfähigkeit Anlaß.

§ 1. Die Quantenmechanik eines Elektrons in einem dreifach periodischen Kraftfeld: Nach Schrödinger gehorcht die zur Energie E gehörige zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsamplitude $\psi(xyz)$ der Differentialgleichung

$$\Delta \psi + \mu (E - V) \psi = 0 \quad \mu = \frac{8\pi^2 m}{h^2}. \quad (1)$$

V ist das elektrostatische Potential, in dem sich das Elektron im Gitter zu bewegen hat. Über seine Abhängigkeit von den Koordinaten x, y, z machen wir folgende Annahme:

Legt man den Koordinatenursprung in einen Gitterpunkt und seien a, b, c die Grundvektoren des Gitters, so daß der Ortsvektor irgend eines Gitterpunktes gegeben ist durch

$$r_G = g_1 a + g_2 b + g_3 c \quad g_1 g_2 g_3 = \text{ganze Zahlen,}$$

so soll V der Periodizitätsbedingung genügen

$$V(r) = V(r + g_1 a + g_2 b + g_3 c), \quad (2)$$

wo $g_1 g_2 g_3$ wieder irgendwelche ganze Zahlen bedeuten und an Stelle des Tripels x, y, z der Ortsvektor r gesetzt ist.

Die Frage nach den Eigenwerten und Eigenlösungen der Differentialgleichungen (1) hängt nun von den Randbedingungen ab, denen letztere gehorchen sollen. Die naheliegendste Bedingung wäre das Verschwinden von ψ an den Randflächen des Kristalls, da die Wahrscheinlichkeit, das Elektron außerhalb anzutreffen, offenbar praktisch verschwindet.

Indessen brächte dies eine die Behandlung erschwerende Auszeichnung der Randflächen mit sich, die offenbar nichts mit der physikalischen

* F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927.

Natur des Problems zu tun hat. Die Tatsache ist vollkommen analog derjenigen, die man seinerzeit bei der Theorie der spezifischen Wärme von Kristallgittern antraf. Die Schwierigkeit wurde damals von Born und Kármán* behoben durch Einführung der zyklischen Bedingung, daß die elastischen Eigenschwingungen eine dreifache räumliche Periodizität aufweisen sollen, und es liegt nahe, dieselbe Forderung für die Wahrscheinlichkeitsamplitude der Gitterelektronen zu erheben. Dies bedeutet, daß nicht nur die elastischen, sondern auch die von den Elektronen herührenden Eigenschaften des ganzen, noch so großen Gitters bekannt sind, sobald sie in einem hinreichend großen Teilgebiet, sagen wir dem durch die Vektoren $G_1 a$, $G_2 b$, $G_3 c$ aufgespannten Parallelepiped bekannt sind, wo $G_1 G_2 G_3$ große ganze Zahlen seien. Das Gesamtgitter geht aus diesem Grundgebiet mitsamt seinen Eigenschaften durch periodische Wiederholung hervor; die gleichartige Behandlungsweise von „ ψ -Wellen“ und elastischen Wellen wird sich als vorteilhaft erweisen, sobald wir ihre Wechselwirkung zu untersuchen haben, wie dies für das Problem des Widerstandes tatsächlich der Fall sein wird (§ 5).

Daß sich über die Lösungen von (1) schon etwas aussagen läßt allein auf Grund der Periodizität (2) des Potentials, wird durch die gruppentheoretischen Untersuchungen nahegelegt, die Wigner** zum ersten Male bei quantenmechanischen Fragen anstellte. Wir wiederholen seine Überlegungen in dem Maße, wie wir sie hier benötigen.

Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Gittervektoren a, b, c senkrecht aufeinander stehen, und die Koordinatenachsen in ihre Richtungen legen; die folgenden Überlegungen bleiben aber auch für einen beliebigen triklinen Kristall gültig.

Sei

$$|a| = a, \quad |b| = b, \quad |c| = c,$$

so gehören die drei Substitutionen

$$\left. \begin{aligned} R: x' &= x + a, & y' &= y, & z' &= z, \\ S: x' &= x, & y' &= y + b, & z' &= z, \\ T: x' &= x, & y' &= y, & z' &= z + c \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

zur Substitutionsgruppe der Differentialgleichung (1), d. h. mit jeder Lösung $\psi(x y z)$ ist auch $\psi(x' y' z')$ eine Lösung. Nun seien $\psi_1(x y z E)$, $\psi_2(x y z E)$, ... $\psi_l(x y z E)$ eine Reihe von linear unabhängigen Eigen-

* M. Born und Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 1913.

** E. Wigner, ZS. f. Phys. **43**, 624, 1927.

funktionen von (1), die zum Eigenwert E gehören und aus denen sich jede zu E gehörige Lösung linear zusammensetzen läßt. Dann gilt

$$\left. \begin{aligned} \psi_\lambda(x+a, y, z, E) &= \sum_{z=1}^l a_{z\lambda} \psi_z(x, y, z, E), \\ \psi_\lambda(x, y+b, z, E) &= \sum_{z=1}^l b_{z\lambda} \psi_z(x, y, z, E), \\ \psi_\lambda(x, y, z+c, E) &= \sum_{z=1}^l c_{z\lambda} \psi_z(x, y, z, E). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Das heißt, die Gruppenelemente R, S, T werden „dargestellt“ durch die Matrizen bzw. $(a_{z\lambda}), (b_{z\lambda}), (c_{z\lambda})$. Entsprechend findet natürlich irgend ein Produkt, $R^{g_1} S^{g_2} T^{g_3}$, d. h. diejenige Substitution, die man erhält, wenn man g_1 mal hintereinander R , g_2 mal S , g_3 mal T ausgeübt hat, seine Darstellung in dem entsprechenden Matrizenprodukt $(a_{z\lambda})^{g_1} (b_{z\lambda})^{g_2} (c_{z\lambda})^{g_3}$. Nun sollen aber die Funktionen $\psi_z(x, y, z, E)$ ($z = 1, 2, \dots, l$), da sie als Eigenfunktionen unseres Problems mit der oben besprochenen Randbedingung eine dreifache räumliche Periodizität mit den Perioden $G_1 a, G_2 b, G_3 c$ aufweisen, durch die Substitutionen $R^{G_1}, S^{G_2}, T^{G_3}$ in sich selbst übergeführt werden. Dies bedeutet für die Darstellung durch Matrizen:

$$(a_{z\lambda})^{G_1} = (b_{z\lambda})^{G_2} = (c_{z\lambda})^{G_3} = \delta_{z\lambda}, \quad (5)$$

wo $\delta_{z\lambda}$ die Einheitsmatrix bedeutet. Die für unser Problem charakteristische Substitutionsgruppe ist also das direkte Produkt dreier miteinander vertauschbarer zyklischer Gruppen* von den Ordnungen bzw. G_1, G_2, G_3 . Ihre einfachste, die irreduzible Darstellung erhält man, wenn man statt von den ψ_z von einem anderen System linear unabhängiger Eigenfunktionen

$$\psi'_\lambda = \sum_{z=1}^l t_{z\lambda} \psi_z \quad \lambda = 1, 2, \dots, l$$

ausgeht und die Matrix $(t_{z\lambda}) = t$ so wählt, daß

$$(a'_{z\lambda}) = t^{-1} (a_{z\lambda}) t; \quad (b'_{z\lambda}) = t^{-1} (b_{z\lambda}) t; \quad (c'_{z\lambda}) = t^{-1} (c_{z\lambda}) t$$

Diagonalmatrizen sind.

Dies ist nach bekannten Sätzen stets möglich, da die Matrizen $(a_{z\lambda}), (b_{z\lambda}), (c_{z\lambda})$ miteinander vertauschbar sind. Aus (5) wird nun

$$(a'_{z\lambda})^{G_1} = (b'_{z\lambda})^{G_2} = (c'_{z\lambda})^{G_3} = \delta_{z\lambda}. \quad (5')$$

Die Diagonalelemente von $(a'_{z\lambda}), (b'_{z\lambda}), (c'_{z\lambda})$ sind also Einheitswurzeln, d. h. wir können schreiben

$$a'_{\lambda\lambda} = e^{\frac{2\pi i}{G_1} k_\lambda}, \quad b'_{\lambda\lambda} = e^{\frac{2\pi i}{G_2} l_\lambda}, \quad c'_{\lambda\lambda} = e^{\frac{2\pi i}{G_3} m_\lambda}, \quad (5'')$$

* Vgl. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl., S. 16.

wo $k_\lambda, l_\lambda, m_\lambda$ ganze Zahlen sind, und aus (4) wird

$$\left. \begin{aligned} \psi'_\lambda(x+a, y, z, E) &= \sum_x a'_{x\lambda} \psi'_x(xy z E) = a'_{\lambda\lambda} \psi'_\lambda(xy z E) = e^{\frac{2\pi i}{G_1} k_\lambda} \psi'_\lambda(xy z E), \\ \psi'_\lambda(x, y+b, z, E) &= \sum_x b'_{x\lambda} \psi'_x(xy z E) = b'_{\lambda\lambda} \psi'_\lambda(xy z E) = e^{\frac{2\pi i}{G_2} l_\lambda} \psi'_\lambda(xy z E), \\ \psi'_\lambda(x, y, z+c, E) &= \sum_x c'_{x\lambda} \psi'_x(xy z E) = c'_{\lambda\lambda} \psi'_\lambda(xy z E) = e^{\frac{2\pi i}{G_3} m_\lambda} \psi'_\lambda(xy z E). \end{aligned} \right\} (4')$$

Zu jedem Eigenwert gehört natürlich ein ganz bestimmtes Zahlensystem $k_\lambda, l_\lambda, m_\lambda$.

Die Relationen (4') für die Eigenfunktionen ψ'_λ sind vollkommen äquivalent mit der Aussage: Jede Eigenfunktion läßt sich in der Form darstellen

$$\psi_{klm}(xy z) = e^{2\pi i \left(\frac{kx}{aG_1} + \frac{ly}{bG_2} + \frac{mz}{cG_3} \right)} \cdot u_{klm}(xy z), \quad (6)$$

wo u_{klm} eine dreifach periodische Funktion mit den Perioden a, b, c ist und k, l, m ganze Zahlen bedeuten. Führen wir die Länge der das Grundparallelepiped aufspannenden Vektoren ein

$$aG_1 = K, \quad bG_2 = L, \quad cG_3 = M,$$

so wird aus (6)

$$\psi_{klm} = e^{2\pi i \left(\frac{kx}{K} + \frac{ly}{L} + \frac{mz}{M} \right)} u_{klm}(xy z). \quad (6a)$$

Über die spezielle Form der Funktion u_{klm} ist nichts ausgesagt. Diese hängt natürlich davon ab, wie das Potential im einzelnen verläuft, und außerdem kann sie außer von den Zahlen k, l, m noch sehr wohl von anderen Quantenzahlen abhängen.

Die Tatsache, daß sich von den Eigenfunktionen nach (6a) stets ein Faktor $e^{2\pi i \left(\frac{kx}{K} + \frac{ly}{L} + \frac{mz}{M} \right)}$ abspalten läßt, wobei der Rest nur noch die Periodizität des Gitters aufweist, läßt sich anschaulich so formulieren, daß wir es mit ebenen de Broglie-Wellen zu tun haben, die im Rhythmus des Gitteraufbaus moduliert sind*.

Diese Ähnlichkeit mit den Eigenfunktionen der kräftefreien Bewegung ist es, die den Gitterelektronen die zur elektrischen Stromleitung notwendige Beweglichkeit gibt. Um dies zu zeigen, bilden wir den Aus-

* Zusatz bei der Korrektur. Wie ich leider erst nachträglich bemerkte, haben E. E. Wittmer und L. Rosenfeld, ZS. f. Phys. 48, 530, 1928 dasselbe Resultat schon vorher auf anderem Wege hergeleitet.

druck, der nach Schrödinger* den zum Zustand k, l, m eines Elektrons gehörigen Gesamtstrom in der x -Richtung angibt:

$$s_{klm}^x = \frac{eh}{4\pi im} \int \left(\bar{\psi}_{klm} \frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x} - \psi_{klm} \frac{\partial \bar{\psi}_{klm}}{\partial x} \right) d\tau. \quad (7)$$

Die Integration ist über das ganze Grundparallelepiped zu erstrecken und die Eigenfunktionen (6a) sollen in diesem Gebiet orthogonal und normiert sein. Der Ausdruck (7) läßt sich folgendermaßen umformen: Nach (1) ist

$$\bar{\psi} \mathcal{A} \psi - \psi \mathcal{A} \bar{\psi} = 0.$$

Also nach dem Greenschen Satze

$$\begin{aligned} \int x (\bar{\psi} \mathcal{A} \psi - \psi \mathcal{A} \bar{\psi}) d\tau + \int x [(\text{grad } \psi, \text{grad } \bar{\psi}) - (\text{grad } \bar{\psi}, \text{grad } \psi)] d\tau \\ = - \int \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) d\tau + \int x \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial n} \right) df = 0, \end{aligned}$$

wobei das letzte Integral über die Gesamtoberfläche des Grundparallelepipeds zu erstrecken ist und $\frac{\partial}{\partial n}$ Differentiation nach der Normalen bedeutet. Nun sind wegen der Periodizität die Ausdrücke $\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial n}$ und $\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial n}$ immer an entsprechenden Stellen der Oberfläche entgegengesetzt gleich, so daß nur die x -Seitenflächen etwas beitragen, und zwar bleibt:

$$\begin{aligned} s_{klm}^x &= \frac{eh}{4\pi im} \int \left(\bar{\psi}_{klm} \frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x} - \psi_{klm} \frac{\partial \bar{\psi}_{klm}}{\partial x} \right) d\tau \\ &= K \frac{eh}{4\pi im} \int \left(\bar{\psi}_{klm} \frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x} - \psi_{klm} \frac{\partial \bar{\psi}_{klm}}{\partial x} \right) df, \quad (8) \end{aligned}$$

wo das Integral nur noch über die rechte Seitenfläche gemeint ist. Die Proportionalität mit K ist nur eine scheinbare, da noch die Normierung der ψ_{klm} in Betracht gezogen werden muß. (8) verschwindet nun im allgemeinen keineswegs, so daß dem Zustand k, l, m tatsächlich ein mittlerer Impuls, d. h. ein Vorwärtswandern entspricht.

Unsere bisherigen allgemeinen Betrachtungen sollen nun an zwei Grenzfällen illustriert werden, dem der vollkommen freien und dem der sehr fest gebundenen Elektronen. In der Natur findet sich natürlich stets ein Mittelding zwischen den beiden realisiert.

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 81, 138, 1926.

Zunächst die freien Elektronen. Hier wird wegen der Normierung offenbar aus (6a)

$$\psi_{klm} = \frac{1}{\sqrt{KLM}} e^{2\pi i \left(\frac{kx}{K} + \frac{ly}{L} + \frac{mz}{M} \right)},$$

d. h. unsere quasi-ebenen de Broglie-Wellen (6a) gehen in diesem Grenzfall tatsächlich in die bekannten ebenen de Broglie-Wellen über. Aus (8) wird hier

$$s_{klm}^x = \frac{e}{m} \frac{kh}{K}, \tag{9}$$

wo $\frac{kh}{K}$ in bekannter Weise den zur Wellenlänge $\frac{K}{k}$ gehörigen Impuls darstellt. Die gewöhnliche Translationsbewegung ordnet sich hier auf ganz natürliche Weise dem Hundschen Platzwechsel des Elektrons in gleichen Potentialmulden unter.

Als der den vollkommen freien Elektronen entgegengesetzte Idealfall soll ausführlich diskutiert werden

§ 2. Der Grenzfall stark gebundener Elektronen. Dieser wird dargestellt durch ein Potential V , welches in der unmittelbaren Umgebung jedes Gitterpunktes stark negativ ist, in Entfernungen von der Größe der halben Gitterkonstanten jedoch stark ansteigt. An diesen Stellen werden, wie Hund* gezeigt hat, die Eigenfunktionen sowie ihre ersten Ableitungen sehr klein. Um nun zu sehen, in welcher Weise der Leitercharakter eines Gitters von der Bindungsstärke der Elektronen abhängt, braucht man nur in (8) die rechte Seitenfläche des Grundparallelepipeds in die Mitte zwischen zwei benachbarte Gitterebenen zu legen. (Wegen der Divergenzfreiheit des Stromes ist der Ausdruck (8) natürlich unabhängig von der speziellen Lage der Fläche!) Sie verläuft dann ausschließlich an Stellen hohen Potentials, so daß dort die Größen ψ und $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ und mithin der Strom sehr klein werden und im Grenzfall unendlich stark gebundener Elektronen (idealer Isolator) verschwinden.

Ein genaueres Bild unseres Modells erhalten wir, indem wir die Differentialgleichung (1) in ähnlicher Weise als ein Störungsproblem auffassen, wie dies von Heitler und London** für den Fall zweier Wasserstoffatome gemacht wurde. Während es sich aber dort um ein Zweikörperproblem handelt, liegt hier infolge der Vernachlässigung der

* l. c.

** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. 44, 455. 1927.

Elektronenwechselwirkung nur ein Einkörperproblem vor. Dabei wird unendlich starke Bindung als der ungestörte Ausgangspunkt betrachtet.

Zunächst stellen wir das Potential von (1) als Summe der von den verschiedenen Gitterpunkten herrührenden Potentiale dar. Dabei ist zu beachten, daß für sie nicht einfach das vom Metallion herrührende Feld maßgebend ist, sondern auch die übrigen Leitungselektronen einen Beitrag liefern. Man kann ihn sich etwa zustande gekommen denken durch die von ihnen herrührende kontinuierliche Ladungswolke*; indessen ist ihr Einfluß in der unmittelbaren Umgebung eines Atoms gering, so daß es gerechtfertigt sein wird, für das vom einzelnen Gitterpunkt herrührende Potential einfach das des Ions zu setzen.

Liegt das Ion im Gitterpunkt

$$r_{g_1 g_2 g_3} = g_1 a + g_2 b + g_3 c,$$

so sei sein Potential gegeben durch

$$U_{g_1 g_2 g_3}(x y z) = U(x - g_1 a, y - g_2 b, z - g_3 c),$$

und es ist

$$V(x y z) = \sum_{g_1 g_2 g_3 = -\infty}^{+\infty} U_{g_1 g_2 g_3}(x y z). \quad (10)$$

Nun betrachten wir die Differentialgleichung

$$\Delta \varphi_{g_1 g_2 g_3} + \mu (E - U_{g_1 g_2 g_3}) \varphi_{g_1 g_2 g_3} = 0, \quad (11)$$

der offenbar die Bewegung eines Elektrons um ein isoliert gedachtes Ion des Metallgitters entspricht. Diejenige ihrer (im Unendlichen verschwindenden) reellen Eigenlösungen, die zum tiefsten Eigenwert E_0 gehört, sei

$$\varphi_{g_1 g_2 g_3}(x y z) = \varphi(x - g_1 a, y - g_2 b, z - g_3 c). \quad (12)$$

Solange man von der Wirkung der Metallionen auf die benachbarten absieht, ist unser System so vielfach entartet, als es Ionen im Gitter gibt, da zu der Bewegung (11) um jedes derselben die gleiche Energie E_0 gehört. Dementsprechend machen wir für die Lösung von (1) den Ansatz

$$E = E_0 + \varepsilon \quad \psi = \sum_{g_1 g_2 g_3} a_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} + v, \quad (13)$$

wo ε und v kleine Größen sein sollen, deren Produkte und höhere Potenzen zu vernachlässigen sind. Dann wird aus (1) unter Benutzung von (11)

$$\Delta v + \mu (E_0 - V) v = -\mu \sum_{g_1 g_2 g_3} a_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} (\varepsilon - V + U_{g_1 g_2 g_3}). \quad (14)$$

Damit diese inhomogene Gleichung in v überhaupt eine Lösung hat, muß bekanntlich die rechte Seite auf den Lösungen der homogenen senk-

* Vgl. z. B. E. Fermi, ZS. f. Phys. 48, 73, 1927.

recht stehen. Nun kennen wir letztere zwar nicht, doch werden sie sich von den Lösungen $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$ von (11) um so weniger unterscheiden, je kleiner die Wechselwirkung benachbarter Atome ist. Wir fordern daher statt der eigentlichen Orthogonalität*

$$\sum_{g_1 g_2 g_3} a_{g_1 g_2 g_3} \int (\varepsilon - U'_{g_1 g_2 g_3}) \varphi_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{h_1 h_2 h_3} d\tau = 0$$

$$h_1 h_2 h_3 = -\infty \dots + \infty. \tag{15}$$

wo

$$U'_{g_1 g_2 g_3} = V - U_{g_1 g_2 g_3}$$

gesetzt ist und das Integral über den ganzen Raum gemeint ist.

Über das Potential $U(xyz)$ um ein isoliertes Ion herum machen wir nun folgende Annahme, die erst unsere Wahl von (11) als ungestörtes Ausgangsproblem rechtfertigt. U soll im Punkte $x = y = z = 0$ negativ unendlich werden, im Unendlichen verschwinden und schon in Entfernungen vom Nullpunkt von der Größe der halben Gitterkonstanten sehr klein sein.

Dann sind die Eigenfunktionen $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$ nur in der unmittelbaren Umgebung des Punktes $(g_1 g_2 g_3)$ wesentlich von Null verschieden, und wenn wir sie noch als normiert betrachten, so kann bis auf Glieder der Größenordnung von v gesetzt werden

$$\int \varphi_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{h_1 h_2 h_3} d\tau = \begin{cases} 1 & \text{wenn } g_1 = h_1, g_2 = h_2, g_3 = h_3, \\ 0 & \text{in allen übrigen Fällen.} \end{cases} \tag{16}$$

Beim zweiten in (15) vorkommenden Integral

$$J = \int U'_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{h_1 h_2 h_3} d\tau$$

ist zu bedenken, daß $U'_{g_1 g_2 g_3}$ in der Umgebung des Punktes $(g_1 g_2 g_3)$ fast verschwindet, nämlich gleich der Summe der von den übrigen Gitterpunkten dort erzeugten Potentiale ist. Deshalb muß bei der Bildung von J auch der Fall in Betracht gezogen werden, wo das Tripel $(h_1 h_2 h_3)$ einen zu $(g_1 g_2 g_3)$ benachbarten Gitterpunkt bezeichnet. Die weiter entfernten brauchen nicht betrachtet zu werden, da dort der Wert von $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$ schon zu klein geworden ist. Wir wollen im folgenden annehmen, daß wir es mit einem einfachen kubischen Gitter zu tun haben und daß die Funktionen $U(xyz)$ und $\varphi(xyz)$ kugelsymmetrisch sind. Dann werden wir setzen dürfen

$$\int U'_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{g_1 g_2 g_3} \varphi_{h_1 h_2 h_3} d\tau = \begin{cases} \alpha & \text{wenn } (h_1 h_2 h_3) = (g_1 g_2 g_3), \\ \beta & \text{wenn } (h_1 h_2 h_3) \text{ Nachbar von } (g_1 g_2 g_3), \\ 0 & \text{in allen übrigen Fällen.} \end{cases} \tag{17}$$

* Das Verfahren ist dem von Heitler und London, l. c., angewandten vollkommen analog.

α bezeichnet die durch den Einfluß der benachbarten Atome zu E tretende Zusatzenergie, β eine für den Platzwechsel nach den Nachbarpunkten charakteristische Energie und es wird mit (16) und (17) aus (15)

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \alpha) a_{g_1 g_2 g_3} + \beta (a_{g_1 + 1, g_2, g_3} + a_{g_1 - 1, g_2, g_3} + a_{g_1, g_2 + 1, g_3} \\ + a_{g_1, g_2 - 1, g_3} + a_{g_1 g_2 g_3 + 1} + a_{g_1 g_2 g_3 - 1}) = 0, \\ g_1 g_2 g_3 = -\infty \dots + \infty. \end{aligned} \quad (18)$$

Dies ist unser Säkularproblem zur Bestimmung der Unbekannten $a_{g_1 g_2 g_3}$.

Zu seiner Lösung erinnern wir uns des allgemeinen Resultats von § 1, daß jede, im Grundparallelepiped periodische Funktion beim Vorwärtswandern von einem Gitterpunkt zum benachbarten mit einer Einheitswurzel multipliziert wird. Sehen wir also zunächst von der kleinen Zusatzfunktion v in (13) ab, so werden wir in Analogie zu (6a) zu setzen haben:

$$a_{g_1 g_2 g_3}^{klm} = e^{2\pi i \left(\frac{k g_1}{G_1} + \frac{l g_2}{G_2} + \frac{m g_3}{G_3} \right)}. \quad (19)$$

In der Tat befriedigt dieser Ansatz das Gleichungssystem, wenn man dem Parameter ε den Wert erteilt

$$\varepsilon_{klm} = \alpha - 2\beta \left(\cos \frac{2\pi k}{G_1} + \cos \frac{2\pi l}{G_2} + \cos \frac{2\pi m}{G_3} \right)^*. \quad (20)$$

Man erhält also die Gesamtheit der Eigenfunktionen „nullter Näherung“

$$\psi_{klm}^0 = \sum_{g_1 g_2 g_3 = -\infty}^{+\infty} e^{2\pi i \left(\frac{k g_1}{G_1} + \frac{l g_2}{G_2} + \frac{m g_3}{G_3} \right)} \varphi_{g_1 g_2 g_3} \quad (21)$$

und zugehörigen Eigenwertstörungen, indem man in (20) und (21) den Zahlen k, l, m unabhängig die Werte von 1 bis bzw. G_1, G_2, G_3 erteilt. Der ursprüngliche Grad der Entartung der im Grundparallelepiped möglichen Elektronenzustände wird also auf den $G_1 G_2 G_3$ -ten Teil reduziert.

Gleichung (21) stellt die natürliche Verallgemeinerung des von Hund** behandelten Falles der Bewegung in zwei gleichen Potentialmulden dar. Sind dort φ_1 und φ_2 die Eigenfunktionen, die der Bewegung

* Als Ausdruck der in § 1 diskutierten allgemeinen Gruppeneigenschaft der Eigenfunktionen gilt der Ansatz (19) streng auch dann, wenn man nicht nur den Austausch mit den Nachbar-, sondern auch mit entfernteren Atomen berücksichtigt. Man erhält dann für ε_{klm} eine nach \cos fortschreitende Fourierreihe, die aber in (20) schon nach dem zweiten Gliede abgebrochen ist.

** F. Hund, ZS. f. Phys. 43. 805. 1927.

in der Mulde 1 bzw. 2 entsprechen, so hat man als Eigenfunktionen nullter Näherung die „symmetrische“

$$\varphi_1 + \varphi_2$$

und die „antisymmetrische“

$$\varphi_1 - \varphi_2,$$

d. h., die die „Muldeneigenfunktionen“ verknüpfenden Faktoren sind zweite Einheitswurzeln, während in (21) der Grad der Einheitswurzeln durch die Zahl der im Grundparallelepiped vorhandenen Gitterpunkte bestimmt ist.

Wir gehen nun dazu über, nach (8) den zum Zustand k, l, m gehörigen Strom zu bilden. Hierzu genügt die Kenntnis der Eigenfunktionen nullter Näherung (21). Denn wie bei der homogenen Gleichung, so wird auch die schon an sich als klein vorausgesetzte Lösung von (14) an den Stellen hohen Potentials erst recht klein, so daß wir sie dort vernachlässigen dürfen.

Dann wird aus (8) mit Hilfe von (21)

$$s_{klm}^x = K \frac{e}{m} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \sum_{\substack{g_1 g_2 g_3 \\ h_1 h_2 h_3}} \sin 2\pi \left[\frac{k}{G_1} (h_1 - g_1) + \frac{l}{G_2} (h_2 - g_2) + \frac{m}{G_3} (h_3 - g_3) \right] \cdot \int \varphi_{g_1 g_2 g_3} \frac{\partial \varphi_{h_1 h_2 h_3}}{\partial x} df. \quad (22)$$

Die Integration soll wieder über die rechte, zwischen zwei Gitterebenen verlaufende Seitenfläche des Parallelepipeds vollzogen werden. Sie liefert offenbar nur dann etwas wesentlich von Null Verschiedenes, wenn die Gitterpunkte $(g_1 g_2 g_3)$ und $(h_1 h_2 h_3)$ entweder Nachbarn sind, die durch die rechte Seitenfläche getrennt werden, oder wenn sie zusammenfallen.

Und zwar wird, wenn die Integrationsfläche zwischen den Atomen $(g_1 g_2 g_3)$ und $(g_1 + 1, g_2 g_3)$ verläuft, aus Symmetriegründen

$$\left. \begin{aligned} \int \varphi_{g_1 g_2 g_3} \frac{\partial \varphi_{g_1+1, g_2 g_3}}{\partial x} df &= \int \varphi_{g_1+1, g_2 g_3} \frac{\partial \varphi_{g_1+1, g_2 g_3}}{\partial x} df = \Phi^x, \\ \int \varphi_{g_1 g_2 g_3} \frac{\partial \varphi_{g_1 g_2 g_3}}{\partial x} df &= \int \varphi_{g_1+1, g_2 g_3} \frac{\partial \varphi_{g_1 g_2 g_3}}{\partial x} df = -\Phi^x. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Wenn man nun bedenkt, daß die Zahl der benachbarten Gitterpunktepaare, die durch die rechte Seitenfläche getrennt werden, $G_2 G_3$ beträgt, und daß $K = a G_1$, so wird, aus (22)

$$s_{klm}^x = a G_1 G_2 G_3 \cdot \frac{e \hbar \Phi^x}{\pi m} \sin \frac{2\pi k}{G_1}, \quad (24)$$

und für den von einem einzelnen Elektron im Zustand k, l, m herrührenden Strom in der x -Richtung erhält man bei entsprechender Normierung der $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$

$$s_{klm}^x = e \frac{a h \Phi^x}{\pi m} \sin \frac{2 \pi k}{G_1}. \quad (24a)$$

§ 3. Die spezifische Wärme gebundener Elektronen. Die Sommerfeldsche Theorie des aus den freien Elektronen bestehenden Fermigases liefert für dessen spezifische Wärme ein lineares Anwachsen mit der Temperatur T . Dieses Gesetz beansprucht Gültigkeit, solange $T \ll 10^4$, d. h. solange man es mit einem völlig entarteten Gase zu tun hat.

Herrn Professor Heisenberg verdanke ich den Hinweis auf das durch unsere Energieformel (20) bedingte, völlig andere Verhalten unseres „Gases gebundener Elektronen“, das hier näher untersucht werden soll.

Nach (20) beträgt die zum Zustand k, l, m gehörige Energie

$$E_{klm} = E_0 + \alpha - 2 \beta \left(\cos \frac{2 \pi k}{G_1} + \cos \frac{2 \pi l}{G_2} + \cos \frac{2 \pi m}{G_3} \right). \quad (25)$$

Wir betrachten im folgenden unser Grundparallelepiped als würfelförmig und so groß gewählt, daß sich gerade ein Mol unserer Substanz darin befindet, d. h. es sei

$$G_1 = G_2 = G_3 = G$$

und

$$G^3 = L = \text{Loschmidtsche Zahl}. \quad (26)$$

Dann sind G_1, G_2, G_3 ganze Zahlen der Größenordnung 10^8 und von den Größen

$$\xi = \frac{2 \pi k}{G}, \quad \eta = \frac{2 \pi l}{G}, \quad \zeta = \frac{2 \pi m}{G} \quad (27)$$

darf angenommen werden, daß sie stetig von $-\pi$ bis $+\pi$ veränderlich sind. Dies entspricht dem Umstand, daß mit wachsendem Grundparallelepiped die diskreten stationären Zustände immer dichter zusammenrücken. Da die Zahl der in ihm vorhandenen Elektronen in gleichem Maße wächst, wird aus der ursprünglich treppenförmigen Verteilungsfunktion $f(\xi \eta \zeta)$ schließlich eine stetige Funktion. Sie gibt die Zahl der im Zustandsbereich

$$dk dl dm = \frac{L}{8 \pi^3} d\xi d\eta d\zeta$$

befindlichen Elektronen an, und zwar beträgt diese nach Fermi

$$f(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta = \frac{L}{8 \pi^3} \frac{d\xi d\eta d\zeta}{\frac{1}{A} \cdot e^{-\frac{2\beta}{kT} (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)} + 1}. \quad (28)$$

Die Konstante A ist dadurch zu bestimmen, daß die Zahl N der im Grundparallelepiped vorhandenen Elektronen vorgegeben ist. Nun haben wir in § 2 angenommen, daß der ursprüngliche Eigenwert E_0 des isolierten Atoms einfach ist, so daß auch bei Hinzunahme der Wechselwirkung zu einem bestimmten Energiewert E_{klm} nur ein durch k, l, m bereits eindeutig definierter Zustand vorliegt. Indessen wird im allgemeinen, auch abgesehen vom Spin, der Ausgangsterm E_0 bereits mehrfach, sagen wir λ -fach entartet sein. Nehmen wir an, daß durch die Wechselwirkung die Energie jedes der zugehörigen λ -Zustände in gleicher Weise, nämlich nach der Formel (20) aufspaltet, und bedenken wir, daß infolge des Spins in jedem Zustand sich zwei Elektronen befinden können, so wird aus (28)

$$f(\xi \eta \zeta) = \frac{2 \lambda L}{8 \pi^3} \frac{1}{\frac{1}{A} \cdot e^{-\frac{2 \beta}{k T}(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)} + 1}, \quad (29)$$

A ist nun definiert durch

$$\frac{N}{2 \lambda L} = \frac{n}{2 \lambda} = \kappa = \frac{1}{8 \pi^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{d \xi d \eta d \zeta}{\frac{1}{A} \cdot e^{-\frac{2 \beta}{k T}(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)} + 1}, \quad (30)$$

$n = \frac{N}{L}$ ist die Zahl der Leitungselektronen pro Atom. Da für das isolierte Atom das Pauliprinzip gilt, ist stets $n \leq 2 \lambda$, d. h. $\kappa \leq 1$.

Ferner ist die Gesamtenergie der im hervorgehobenen Kristallstück befindlichen Elektronen gegeben durch

$$E = \frac{2 \lambda L}{8 \pi^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{E_0 + \alpha - 2 \beta (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)}{\frac{1}{A} \cdot e^{-\frac{2 \beta}{k T}(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)} + 1} d \xi d \eta d \zeta.$$

Oder nach (30)

$$E = N(E_0 + \alpha) - \frac{4 \lambda L \beta}{8 \pi^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta}{\frac{1}{A} \cdot e^{-\frac{2 \beta}{k T}(\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)} + 1} d \xi d \eta d \zeta. \quad (31)$$

Wir führen zur Abkürzung

$$\gamma = \frac{2 \beta}{k T} \quad (32)$$

ein und behandeln zur Diskussion der in (30) und (31) vorkommenden Integrale die beiden folgenden Grenzfälle getrennt.

1. $\frac{2\beta}{k} \ll T$, d. h. $\gamma \ll 1$. Wir entwickeln in (30) und (31) den Integranden nach Potenzen von γ und brechen die Reihenentwicklung nach dem quadratischen Glied ab. Aus (30) wird dann

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{A}{8\pi^3(A+1)} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \left\{ 1 + \frac{1}{A+1} \left[\gamma (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta) \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{A-1}{A+1} \frac{\gamma^2}{2} (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)^2 \right] \right\} d\xi d\eta d\zeta. \end{aligned}$$

Das in γ lineare Glied fällt weg und es bleibt

$$\alpha = \frac{A}{A+1} - \frac{3\gamma^2}{4} : A \frac{A-1}{(A+1)^3},$$

d. h., wenn man wieder bis zur zweiten Potenz von γ geht:

$$A = \frac{\alpha}{1-\alpha} \left[1 + \frac{3\gamma^2}{4} (2\alpha - 1) \right].$$

Für den für die spezifische Wärme maßgebenden temperaturabhängigen Teil der Energie folgt hiermit aus (31)

$$\begin{aligned} E - N(E_0 + \alpha) = & -\frac{4\lambda L \beta A}{8\pi^3(A+1)} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \left\{ \cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta \right. \\ & \left. + \frac{1}{A+1} \left[\gamma (\cos \xi + \cos \eta + \cos \zeta)^2 \right] \right\} d\xi d\eta d\zeta \\ = & -\frac{6\lambda L \beta A}{(A+1)^2} \gamma = -3\alpha(1-\alpha)\lambda L \cdot \frac{(2\beta)^2}{kT}. \end{aligned}$$

Daraus erhält man in diesem Falle hoher Temperaturen für die spezifische Molwärme bei konstantem Volumen:

$$C_v^1 = \frac{\partial E}{\partial T} = 3\alpha(1-\alpha)\lambda L \cdot \frac{(2\beta)^2}{kT^2} = 3\lambda\alpha(1-\alpha)R \cdot \gamma^2, \quad (33)$$

wo $R = kL$ die Gaskonstante bedeutet.

Die spezifische Wärme des Elektronengases fällt also mit $\frac{1}{T^2}$ ab, sobald man sich wesentlich oberhalb der durch

$$T_0 = \frac{2\beta}{k} \quad (34)$$

gegebenen Temperatur befindet. Es ist wichtig, sich über die Größenordnung von T_0 Aufschluß zu geben. Nach (17) ist für β das Produkt des ein isoliertes Atom ($h_1 h_2 h_3$) umgebenden Potentials und seiner Eigen-

funktion $\varphi_{h_1 h_2 h_3}$, multipliziert mit der Eigenfunktion $\varphi_{g_1 g_2 g_3}$ des Nachbaratoms, maßgebend. Sei nun an der Stelle $(h_1 h_2 h_3)$ $\varphi_{g_1 g_2 g_3} : \varphi_{h_1 h_2 h_3} = \beta'$. Diese Zahl gibt an, wie rasch die Eigenfunktionen nach außen abfallen und hängt nach Hund, l. c., empfindlich von der Höhe der Potentialschwelle zwischen zwei Nachbaratomen ab. Wäre $\beta' = 1$, so erhielten wir nach (17) für die Austauschenergie β eine mit der Ionisationsarbeit vergleichbare Energie von der Größenordnung einiger Volt; d. h. 10^{-12} erg. Je niedriger die Potentialschwelle ist, desto mehr nähern wir uns diesem von Sommerfeld behandelten Grenzfall vollkommen freier Elektronen. Während allgemein $\beta \simeq \beta' \cdot 10^{-12}$ erg, also nach (34)

$$T_0 \simeq \beta' \cdot \frac{10^{-12}}{10^{-16}} = \beta' \cdot 10^4, \tag{34a}$$

wird hier

$$T_0 = 10^4,$$

d. h. gleich der Temperatur, bei der auch bei Sommerfeld sich der Übergang vom entarteten zum nicht entarteten Gas vollzieht. Freilich ist für diesen Grenzfall unsere Formel (20) nicht mehr zuständig, doch zeigt sie wenigstens qualitativ den Übergang zum Fall freier Leitungselektronen. Wir interessieren uns hier für stark gebundene Elektronen, wie man sie mit Sicherheit bei schlechten Leitern und Isolatoren findet. Der Wert von β' wird hier wesentlich kleiner ausfallen. Bevor wir hierauf im Vergleich mit der Erfahrung näher eingehen, wollen wir den Verlauf der spezifischen Wärme für $T \ll T_0$ untersuchen.

2. $2\beta \gg kT$; $\nu \gg 1$: Hier liegt der Fall des entarteten Gases vor; der Unterschied gegenüber der Sommerfeldschen Rechnung liegt lediglich in der verschiedenen Abhängigkeit der Energie E_{klm} von den Quantenzahlen. Während dort

$$E_{klm} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \text{const.} \left[\left(\frac{k}{G} \right)^2 + \left(\frac{l}{G} \right)^2 + \left(\frac{m}{G} \right)^2 \right]$$

gilt, ist bei uns nach (25)

$$E_{klm} = E_0 + \alpha - 6\beta + 2\beta \left[1 - \cos \frac{2\pi k}{G} + 1 - \cos \frac{2\pi l}{G} + 1 - \cos \frac{2\pi m}{G} \right].$$

Es mag indessen zur Vereinfachung der Rechnung und, da es uns nur auf qualitative Resultate ankommt, erlaubt sein, die Funktion $1 - \cos \xi$ durch $\text{const.} \cdot \xi^2$ zu ersetzen, wodurch unsere Integrale auf die Sommerfeldschen zurückgeführt werden können. Sei also mit der Bezeichnungswise (27) die Energie

$$E_{klm} = E(\xi \eta \zeta) = E_0 + \alpha - 6\beta + 2c\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2). \tag{35}$$

Die Konstante c wählen wir so, daß (35) in dem für die spezifische Wärme maßgebenden Gebiet des $\xi\eta\xi$ -Raumes sich möglichst gut an (25) anschmiegt. Nun fällt die Verteilungsfunktion (29) bei einem entarteten Fermigas an einer Stelle steil ab*, die dadurch bestimmt ist, daß, wenn sämtliche Zustände niedrigerer Energie voll besetzt sind, in ihnen gerade alle vorhandenen Elektronen Platz finden. Dieses maßgebende Gebiet ist in unserem Falle eine Kugelfläche, deren Radius ϱ_0 gegeben ist durch

$$\frac{1}{8\pi^3} \frac{4\pi}{3} \varrho_0^3 = \kappa, \quad \text{d. h.} \quad \varrho_0 = \sqrt[3]{6\pi^2 \kappa}$$

und wir wollen c so wählen, daß die Kurven $1 - \cos \xi$ und $c\xi^2$ an der Stelle $\xi = \varrho_0$ parallel sind; also

$$c = \frac{\sin \varrho_0}{2 \varrho_0} = \frac{\sin \sqrt[3]{6\pi^2 \kappa}}{2 \sqrt[3]{6\pi^2 \kappa}}.$$

Nun wird aus (30) mit (32)

$$\kappa = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\xi d\eta d\xi}{\frac{1}{A'} \cdot e^{c\gamma(\xi^2 + \eta^2 + \xi^2)} + 1}.$$

Da die Verteilungsfunktion für $\sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \xi^2} = \varrho > \varrho_0$ exponentiell verschwindet, darf die Integration über $\xi\eta\xi$ statt von $-\pi$ bis $+\pi$ auch von $-\infty$ bis $+\infty$ vollzogen werden. Dann erhält man, wie bei Sommerfeld:

$$\text{in erster Näherung:} \quad \lg A' = c\gamma \varrho_0^2,$$

$$\text{in zweiter Näherung:} \quad \lg A' = c\gamma \varrho_0^3 \left[1 - \frac{2\pi^2}{24} \left(\frac{1}{c\gamma} \right)^2 \frac{1}{\varrho_0^4} \right]$$

und für die Energie aus

$$E = \frac{2\lambda L}{8\pi^3} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{E_0 + \alpha - 6\beta + 2c\beta(\xi^2 + \eta^2 + \xi^2)}{\frac{1}{A'} \cdot e^{c\gamma(\xi^2 + \eta^2 + \xi^2)} + 1} d\xi d\eta d\xi$$

$$E = N(E_0 + \alpha - 6\beta) + 2c\beta \frac{\lambda L}{5\pi^2} \varrho_0^5 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{1}{c\gamma} \right)^2 \frac{1}{\varrho_0^4} \right].$$

* Vgl. Fig. 2.

Also wird die spezifische Wärme weit unterhalb der Temperatur T_0 dargestellt durch

$$C_v^2 = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\lambda L}{6} \frac{h^2}{2 e \beta} \varrho_0 T = \frac{\lambda \varrho_0}{6 c} R \cdot \frac{1}{\gamma}. \quad (36)$$

Durch die für die beiden Grenzfälle gültigen Formeln (33) und (36) ist der qualitative Verlauf der nach unseren Vorstellungen zu erwartenden spezifischen Wärme der Elektronen bereits gegeben: Solange $T \ll T_0$, steigt sie wie bei Sommerfeld linear in T an, erreicht für $T \sim T_0$ ein Maximum und sinkt für $T \gg T_0$ mit $\frac{1}{T^2}$ wieder ab, je mehr alle mit der Statistik verträglichen Verteilungen der Elektronen (einfach und doppelt besetzte Zellen) gleichwahrscheinlich werden. Da in (33) und (36) sowie auch im Zwischengebiet die spezifische Wärme nur von $\gamma = \frac{2\beta}{kT}$ abhängt, bedeutet ein Verkleinern von β lediglich ein Zusammenziehen der Kurve der spezifischen Wärme in der Richtung der T -Achse. Einen zweiten An- und Abstieg der spezifischen Wärme wird man erwarten, wenn kT sich dem Energiewert des ersten angeregten Zustandes nähert, doch sind hier die Temperaturen schon so hoch, daß sich dies wohl der Beobachtung entziehen wird.

Dagegen scheint das Experiment einen dem oben skizzierten ähnlichen Verlauf der spezifischen Wärme zu bestätigen. Simon* hat an grauem Zinn, Si und anderen Stoffen auf Abweichungen vom Debyeschen Gesetz hingewiesen, die sich gut einer von Schottky** angegebenen Formel fügen. Diese ist unter der Annahme zweier nahe beieinander liegender Energiestufen abgeleitet und lautet

$$C_v = R \cdot \left(\frac{\Theta_u}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_u}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_u}{T}} + 1\right)^2}. \quad (37)$$

Θ_u bedeutet eine unserem T_0 entsprechende „Umwandlungstemperatur“. (37) zeigt für $T \gg \Theta_u$ wie C_v^1 ein Absteigen mit $\frac{1}{T^2}$, dagegen für $T \ll \Theta_u$ ein exponentielles Ansteigen mit $\left(\frac{\Theta_u}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta_u}{T}}$, während bei uns nach (36) ein linearer Anstieg zu erwarten wäre. Tatsächlich zeigt sich

* F. Simon, Berl. Ber. 1926, S. 477, Nr. 33.

** W. Schottky, Phys. ZS. 23, 448, 1922.

z. B. bei Si, worauf auch Simon hingewiesen hat, deutlich eine Abweichung von der Schottkyschen Formel, die im Sinne eines solchen Verlaufs zu deuten wäre.

Um auch über die auftretenden Größenordnungen etwas sagen zu können, bestimmen wir den Schnittpunkt von (33) und (36):

$$C_v^1 = 3 \lambda \kappa (1 - \kappa) R \cdot \left(\frac{2\beta}{kT}\right)^2 = \frac{\lambda \varrho_0}{6c} R \cdot \frac{hT}{2\beta} = C_v^2.$$

Dies findet statt für

$$T = T_0 \sqrt[3]{\frac{18 c \kappa (1 - \kappa)}{\varrho_0}} = c_1 T_0$$

und die zugehörige spezifische Wärme ist

$$C_v^0 = R \cdot \frac{\lambda \varrho_0}{6c} \sqrt[3]{\frac{18 c \kappa (1 - \kappa)}{\varrho_0}} = c_2 R.$$

Diese beiden Werte geben uns Aufschluß über die ungefähre Lage und Höhe des von C_v erreichten Maximums. Ist nicht gerade $\kappa = 1$, d. h. sind nicht alle Zustände voll besetzt, so daß keine Energie vom Elektronengas aufgenommen werden kann und C_v dauernd Null ist, so sind c_1 und c_2 Zahlen von der Größenordnung 1. Dann würde man für den Maximalwert von C_v die Größenordnung von R erwarten, wie dies auch für den experimentell gefundenen Wert $0,4 R$ zutrifft. Die Lage des Maximums ist für die verschiedenen Stoffe verschieden, z. B. bei grauem Zinn bei $T = 29$. Dies würde nach (34a) für β' einen Wert der Größenordnung 10^{-3} bedeuten, was gerade bei schlechten Leitern immerhin als möglich bezeichnet werden kann. Übrigens ist unser Buckel in der Kurve der spezifischen Wärme nicht an das spezielle Bild gebunden, das wir uns von den Elektronen im Gitter machen, sondern er wird stets auftreten, wenn durch eine kleine Wechselwirkung gleichartiger Systeme die ursprüngliche Entartung aufgehoben wird und dadurch eine Gruppe nahe benachbarter Energiestufen auftritt. Insbesondere kann sich diese Wechselwirkung auch im Austausch der Elektronen äußern.

§ 4. Die Beschleunigung der Elektronen beim Zufügen eines homogenen Feldes: Die elektrische Leitfähigkeit eines Kristalls kann untersucht werden, wenn die beiden folgenden Fragen beantwortet sind:

1. Wie ändert sich die Bewegung der Elektronen beim Anlegen einer Spannung?
2. Wie erfolgt die Wechselwirkung der Elektronen mit den thermischen Eigenschwingungen des Gitters?

Es erscheint zunächst bedenklich, daß nicht auch die Wechselwirkung der Elektronen unter sich, d. h. im klassischen Bild ihre Zusammenstöße, im quantenmechanischen ihr Austausch mit berücksichtigt wird, die doch sicher von derselben Größenordnung ist, wie die mit dem Gitter. Die elektrische Leitfähigkeit berührt indessen nur die Frage nach dem Gesamtimpuls des Elektronengases, und dieser ändert sich zwar unter dem Einfluß der Prozesse 1. und 2., jedoch nicht unter dem letztgenannten. Für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit dürfte er dagegen wichtig sein.

Bei der Beschleunigung der Elektronen durch das Feld wäre es nun naheliegend, von einem bestimmten, scharf definierten Ausgangszustand auszugehen und nach den Übergängen zu fragen, die infolge des Feldes nach den anderen Zuständen erfolgen. Dann ist aber nach (6a) die Ortsungenauigkeit des Elektrons über unseren ganzen unbegrenzten Kristall verbreitet, d. h. es würden noch Stellen mitspielen, wo das linear ansteigende Potential des Feldes bereits über alle Grenzen gewachsen ist. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, bauen wir uns ein Wellenpaket auf, das am Rande des Grundparallelepipedes hinreichend verschwindet, und das dennoch so groß ist, daß zu seinem Aufbau nur Eigenfunktionen benötigt werden, die zu einer Gruppe nahe beieinander liegender Zustände gehören.

Wir nehmen also an, daß zur Zeit $t = 0$ ein Wellenpaket vorliegt, das ähnlich gebaut ist, wie die von Heisenberg* und Kennard** benutzten, und untersuchen seine Bewegung bei der Anwesenheit eines Zusatzfeldes in der x -Richtung, d. h. eines Zusatzpotentials $-eFx$ mittels der Diracschen*** Variation der Konstanten.

An Stelle von (1) hat hier die zeitabhängige Gleichung

$$\mathcal{A}\psi - \mu(V - eFx)\psi + \frac{4\pi im}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \tag{38}$$

zu treten, die wir durch einen Ansatz

$$\psi = \sum_{klm} c_{klm}(t) \cdot \psi_{klm} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{klm} t}$$

zu lösen suchen. Da für $F = 0$ und $\frac{dc_{klm}}{dt} = 0$ (38) befriedigt wird, erhalten wir

$$\frac{4\pi im}{h} \sum_{klm} \dot{c}_{klm}(t) \cdot \psi_{klm} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{klm} t} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} eFx \psi(t);$$

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 167, 1927.

** E. H. Kennard, ebenda **44**, 326, 1927; vgl. auch C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. **117**, 258, 1927.

*** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926.

insbesondere zur Zeit $t = 0$

$$\frac{4\pi i m}{h} \sum_{klm} \dot{c}_{klm}(0) \psi_{klm} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} e^F x \psi(0) \quad (39)$$

oder, indem auch die rechte Seite nach Eigenfunktionen der Gleichung (1) entwickelt wird:

$$\dot{c}_{klm}(0) = \frac{2\pi i}{h} e^F \int x \psi(0) \overline{\psi_{klm}} dx dy dz, \quad (40)$$

wo die Integration über unser ganzes Grundparallelepiped gemeint ist. Dies ist natürlich nur möglich, wenn die rechte Seite in (39) ebenso wie die Eigenfunktionen ψ_{klm} die durch unser Grundparallelepiped vorgezeichnete Periodizität besitzt. Das Wellenpaket sei nun gegeben durch

$$\psi(0) = e^{2\pi i \left[\frac{k'(x-x')}{K} + \frac{l'(y-y')}{L} + \frac{m'(z-z')}{M} \right]} \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{2r^2} u_{k'l'm'}. \quad (41)$$

Von der Ungenauigkeit r wollen wir annehmen, daß sie zwar viele Atomabstände umfaßt, aber dennoch so klein ist, daß die rechte Seite von (39) an den Grenzflächen des Grundparallelepipeds merklich verschwindet, sofern $x'y'z'$ ein Punkt in seinem Innern ist. Wiederholt man nun die Funktion (41) von Grundparallelepiped zu Grundparallelepiped so ist die Periodizitätsbedingung hinreichend erfüllt und (40) gerechtfertigt. Zunächst berechnen wir uns

$$c_{klm}(0) = \int \psi(0) \overline{\psi_{klm}} dx dy dz,$$

d. h. unter Benutzung von (6 a) und (41)

$$= \int e^{2\pi i \left[\frac{k'(x-x')-kx}{K} + \frac{l'(y-y')-ly}{L} + \frac{m'(z-z')-mz}{M} \right]} \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{2r^2} u_{k'l'm'} dx dy dz \quad (4)$$

oder

$$c_{klm}(0) = e^{-2\pi i \left[\frac{kx'}{K} + \frac{ly'}{L} + \frac{mz'}{M} \right]} \int e^{2\pi i \left[\frac{(k'-k)(x-x')}{K} + \frac{(l'-l)(y-y')}{L} + \frac{(m'-m)(z-z')}{M} \right]} \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{2r^2} u_{k'l'm'} dx dy dz$$

Da die Funktionen u_{klm} und $u_{k'l'm'}$ die Periode des Gitteraufbaues haben, kann man dafür auch setzen:

$$c_{klm}(0) = e^{-2\pi i \left[\frac{kx'}{K} + \frac{ly'}{L} + \frac{mz'}{M} \right]} \sum_{fgh} e^{2\pi i \left[\frac{(k-k')(f-f')}{G_1} + \frac{(l-l')(g-g')}{G_2} + \frac{(m-m')(h-h')}{G_3} \right]} \frac{(f-f')^2}{2r_1^2 G_1^2} + \frac{(g-g')^2}{2r_2^2 G_2^2} + \frac{(h-h')^2}{2r_3^2 G_3^2} \int u_{klm} u_{k'l'm'} \cdot e^{2\pi i \left[\frac{x(k'-k)}{K} + \frac{y(l'-l)}{L} + \frac{z(m'-m)}{M} \right]} dx dy dz,$$

wobei die Integration nunmehr nur noch über ein Elementarparallelepiped des Gitters zu erstrecken ist, $G_{1,2,3}$ dieselbe Bedeutung haben wie in (6) und

$$r_{1,2,3} = \frac{r'}{K}, \frac{r'}{L}, \frac{r'}{M} \tag{43}$$

gesetzt ist. Die Summation über f, g, h bezieht sich auf ein System identischer Punkte im Grundparallelepiped. Da $G_{1,2,3}$ als sehr groß vorausgesetzt sind, darf die Summe durch ein Integral ersetzt werden, das außerdem, da ja die Summanden am Rande des Grundparallelepipeds hinreichend verschwinden sollen, in allen drei Variablen von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden darf. Benutzen wir als Abkürzungen:

$$\frac{2\pi(f-f')}{G_1} = \xi, \quad \frac{2\pi(g-g')}{G_2} = \eta, \quad \frac{2\pi(h-h')}{G_3} = \zeta,$$

so wird hiermit

$$c_{klm}(0) = e^{-2\pi i \left[\frac{kx'}{K} + \frac{ly'}{L} + \frac{mz'}{M} \right]} \cdot \int \overline{u_{klm} u_{k'l'm'}} \cdot e^{2\pi i \left[\frac{k'-k}{K} x + \frac{l'-l}{L} y + \frac{m'-m}{M} z \right]} dx dy dz \cdot \frac{G_1 G_2 G_3}{8\pi^3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{i[(k'-k)\xi + (l'-l)\eta + (m'-m)\zeta] - \left(\frac{\xi^2}{8\pi^2 r_1^2} + \frac{\eta^2}{8\pi^2 r_2^2} + \frac{\zeta^2}{8\pi^2 r_3^2} \right)} d\xi d\eta d\zeta,$$

also

$$c_{klm}(0) = e^{-2\pi i \left[\frac{kx'}{K} + \frac{ly'}{L} + \frac{mz'}{M} \right]} \cdot \frac{G_1 G_2 G_3}{8\pi^3} \int \overline{u_{klm} u_{k'l'm'}} \cdot e^{2\pi i \left[\frac{(k'-k)x}{K} + \frac{(l'-l)y}{L} + \frac{(m'-m)z}{M} \right]} dx dy dz \cdot r_1 r_2 r_3 (8\pi^3)^{3/2} \cdot e^{-2\pi^2 [r_1^2 (k-k')^2 + r_2^2 (l-l')^2 + r_3^2 (m-m')^2]}. \tag{44}$$

Im Falle $k = k', l = l', m = m'$ wird

$$G_1 G_2 G_3 \cdot \int \overline{u_{klm} u_{k'l'm'}} \cdot e^{2\pi i \left[\frac{(k'-k)x}{K} + \frac{(l'-l)y}{L} + \frac{(m'-m)z}{M} \right]} dx dy dz = 1, \tag{45}$$

weil die Eigenfunktionen (6a) im Grundparallelepiped normiert sind. Da nun r viele Atomabstände umfaßt, wird $c_{klm}(0)$ unter Berücksichtigung der Bedeutung (43) der Größen $r_{1,2,3}$ nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn

$$k - k' \ll G_1; \quad l - l' \ll G_2; \quad m - m' \ll G_3.$$

Dann darf man auch mit guter Annäherung die Gültigkeit von (45) annehmen, und man erhält aus (44):

$$c_{klm}(0) = e^{-2\pi i \left[\frac{kx'}{K} + \frac{ly'}{L} + \frac{mz'}{M} \right]} \cdot r_1 r_2 r_3 \sqrt{8\pi^3} \cdot e^{-2\pi^2 [r_1^2 (k-k')^2 + r_2^2 (l-l')^2 + r_3^2 (m-m')^2]} \quad (46)$$

Auf ganz analoge Weise, wie man aus (42) (46) erhält, wird aus (40)

$$\dot{c}_{klm}(0) = \frac{KeF}{h} \cdot e^{-2\pi i \left[\frac{kx'}{K} + \frac{ly'}{L} + \frac{mz'}{M} \right]} \cdot r_1 r_2 r_3 \sqrt{8\pi^3} \left[4\pi^2 r_1^2 (k-k') + \frac{2\pi i}{K} x' \right] \cdot e^{-2\pi^2 [r_1^2 (k-k')^2 + r_2^2 (l-l')^2 + r_3^2 (m-m')^2]} \quad (47)$$

Bilden wir hieraus

$$\frac{d}{dt} |c_{klm}|^2 = \frac{KeF}{h} \frac{(8\pi^3 r_1^2 r_2^2 r_3^2)^2}{\pi} (k-k') \cdot e^{-4\pi^2 [r_1^2 (k-k')^2 + r_2^2 (l-l')^2 + r_3^2 (m-m')^2]}$$

oder

$$\frac{d}{dt} |c_{klm}|^2 = -\frac{KeF}{h} \frac{\partial}{\partial k} |c_{klm}(0)|^2, \quad (48)$$

so sieht man, daß, wenn anfänglich die Amplituden der unser Wellenpaket aufbauenden Eigenfunktionen durch (46) gegeben sind, sich diese Verteilung der Amplituden im k, l, m -Raume nach wachsenden Werten von k verschiebt, und zwar um so rascher, je größer die Feldstärke F ist. Im Grenzfalle vollkommen freier Elektronen geht (48) direkt in das über, was man nach der klassischen Mechanik erwarten würde. Nach (9) ist dann nämlich die Geschwindigkeit in der x -Richtung gegeben durch

$$v_x = \frac{\hbar k}{mK}$$

und statt (48) kann man schreiben:

$$\frac{d}{dt} |c_{klm}|^2 = -\frac{eF}{m} \frac{\partial}{\partial v_x} |c_{klm}|^2.$$

Dies würde man auch klassisch erwarten, wenn ein Schwarm von Elektronen vorliegt, die die Beschleunigung $\frac{eF}{m}$ erfahren**.

* Herr Peierls hat mich freundlichst darauf aufmerksam gemacht, daß man Gleichung (48) auch unabhängig von der speziellen Form (41) des Wellenpakets herleiten kann. Von einem solchen und insbesondere nicht von einem scharf definierten stationären Zustand auszugehen, scheint aber auf jeden Fall nötig zu sein.

** Vgl. E. H. Kennard, l. c.

Geht man von einem Wellenpaket der Form (41) aus, so ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Zustand k, l, m zu treffen, proportional

$$w(klm, k'l'm') = e^{-2\pi^2[r_1^2(k-k')^2 + r_2^2(l-l')^2 + r_3^2(m-m')^2]}.$$

Hat man es nun mit sehr vielen Elektronen zu tun, so verlangt die Fermistatistik, daß die mittlere Zahl der Elektronen im Zustand k, l, m proportional sei zu

$$f(klm) = \frac{1}{\frac{1}{A} \cdot e^{\frac{E_{klm}}{kT}} + 1}. \tag{49}$$

Um dies zu erreichen, hat man offenbar statt des einen Wellenpakets (41) N verschiedene mit unabhängiger Phase zu superponieren. Sei die von dem i -ten Paket (Elektron) herrührende Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Zustand k, l, m anzutreffen

$$w_i(klm, k'_i l'_i m'_i) \quad i = 1, 2 \dots N,$$

so setzt sich bei Mittelung über die Phasen wegen ihrer Unabhängigkeit die Gesamtwahrscheinlichkeit hierfür additiv aus ihnen zusammen, und um (49) zu befriedigen, ist zu fordern, daß die Zahlen k'_i, l'_i, m'_i so gewählt werden, daß

$$\sum_{i=1}^N w_i(klm, k'_i l'_i m'_i) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E_{klm}}{kT}} + 1} = f(klm).$$

Nun gilt nach (48)

$$\frac{dw_i(klm, k'_i l'_i m'_i)}{dt} = -\frac{KeF}{h} \frac{\partial w_i(klm, k'_i l'_i m'_i)}{\partial k}.$$

Summiert man auf beiden Seiten über i von 1 bis N , so erhält man für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion infolge der angelegten Spannung allein:

$$\frac{df(klm)}{dt} = -\frac{KeF}{h} \frac{\partial f(klm)}{\partial k} \tag{50}$$

oder mit den Abkürzungen (27) und dem Umstand, daß $K = aG_1$

$$\frac{df(\xi\eta\xi)}{dt} = -\frac{2\pi eFa}{h} \frac{\partial f(\xi\eta\xi)}{\partial \xi},$$

wo nunmehr die $\xi\eta\xi$ wieder einen kontinuierlichen Wertebereich durchlaufen.

Die Formel (50) ist ganz die von Lorentz* und Sommerfeld benutzte mit dem einzigen Unterschied, daß hier $\xi\eta\xi$ im allgemeinen nicht

* The Theory of Electrons. Teubner 1916, S. 267 ff.

die Geschwindigkeitskomponenten bedeuten, sondern andere, mit ihnen zusammenhängende Größen, die ebenfalls den Quantenzustand charakterisieren.

§ 5. Die Wechselwirkung der Elektronen und der elastischen Wellen des Gitters. Leitfähigkeit. In § 1 wurde gezeigt, daß, solange das Gitter als streng periodisch betrachtet wird, zu jedem stationären Zustand klm nach (8) ein bestimmter Impuls in der x - und ebenso in der y - und z -Richtung gehört. Solange man also diese Vorstellung aufrecht erhält, laufen die Elektronen unbehindert durch das Gitter durch und man erhält über das Zustandekommen eines elektrischen Widerstandes keine Auskunft. Nun kommen zwar in der Natur niemals streng periodische Gitter, d. h. vollkommene Einkristalle vor, wie hier vorausgesetzt wurde, doch werden die Gitterstörungen sich ähnlich wie Verunreinigungen nur in einem kleinen, temperaturunabhängigen Restwiderstand geltend machen.

Um über den Temperaturverlauf des Widerstandes Rechenschaft geben zu können, müssen andere Abweichungen von der strengen Periodizität entscheidend sein, nämlich diejenigen, welche von den thermischen Eigenschwingungen des Kristalls herrühren. Es handelt sich daher im folgenden darum, durch eine Störungsrechnung die Wechselwirkung zweier gekoppelter Systeme zu verfolgen: Des Elektronengases und des elastischer Schwingungen fähigen Gitters. Ist die Temperatur hinreichend tief, so dürfen wir von den elastischen Wellen voraussetzen, daß ihre Längen groß sind gegen die Atomabstände, so daß wir ihnen gegenüber den Kristall als Kontinuum auffassen dürfen, und ferner, daß ihre Amplituden so klein sind, daß die Schwingungen wesentlich harmonisch sind.

Von dem elastischen Verschiebungsvektor $u(xyz)$ fordern wir dieselbe Periodizität, wie von den Eigenfunktionen der Elektronen (vgl. § 1). Stellen wir ihn durch eine Fourierreihe dar

$$u = \sum_{fgh=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^3 \left[a_{fghj} \cos 2\pi \left(\frac{fx}{K} + \frac{gy}{L} + \frac{hz}{M} \right) + b_{fghj} \sin 2\pi \left(\frac{fx}{K} + \frac{gy}{L} + \frac{mz}{M} \right) \right] u_{fghj}, \quad (51)$$

so entspricht dies für Wellen, deren Längen groß sind gegen die Atomabstände einer Darstellung der Gitterschwingungen durch Normalkoordinaten a_{fghj} und b_{fghj} . Die Zahlen fgh charakterisieren den Aus-

breitungsvektor, j den Polarisationszustand der betreffenden Normal-
schwingung, und es gilt

$$a_{fghj} = a_{-f, -g, -h, j}; \quad b_{fghj} = -b_{-f, -g, -h, j}.$$

u_{fghj} ist ein Einheitsvektor in der Schwingungsrichtung und steht für
 $j = 1$ (longitudinale Welle) parallel, für $j = 2, 3$ (transversale Welle)
senkrecht zu fgh . Die Normalkoordinaten gehorchen nach der klassischen
Mechanik den Differentialgleichungen

$$\left. \begin{aligned} \ddot{a}_{fghj} + 4\pi^2 v_{fghj}^2 a_{fghj} &= 0 \\ \ddot{b}_{fghj} + 4\pi^2 v_{fghj}^2 b_{fghj} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

mit

$$v_{fghj} = v_j \sqrt{\left(\frac{f}{K}\right)^2 + \left(\frac{g}{L}\right)^2 + \left(\frac{h}{M}\right)^2}, \quad (52a)$$

wo v_1 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit longitudinaler, $v_2 = v_3$ die
transversaler Wellen bedeutet.

Quantenmechanisch läßt sich nicht die exakte Funktion $a_{fghj}(t)$ an-
geben, sondern eine Wahrscheinlichkeitsamplitude $\psi(a_{fghj})$, die der Diffe-
rentialgleichung genügt.

$$\frac{d^2 \psi}{da_{fghj}^2} + \frac{8\pi^2 M}{h^2} (E - 2\pi^2 M v_{fghj}^2 a_{fghj}^2) \psi = 0^*. \quad (53)$$

M ist dabei die Masse des Oszillators, in unserem Falle des Grund-
parallelepeds, E die Energie der Eigenschwingung $fghj$; ihr zur
Eigenfunktion $\psi_q(fghj)(a_{fghj})$ gehöriger Wert beträgt bekanntlich

$$E_{q(fghj)} = [q(fghj) + \frac{1}{2}] h v_{fghj}. \quad (54)$$

Analog haben wir statt $b_{fghj}(t)$ eine Eigenfunktion

$$\psi_r(fghj)(b_{fghj})$$

mit dem zugehörigen Eigenwert

$$E_{r(fghj)} = [r(fghj) + \frac{1}{2}] h v_{fghj}. \quad (54a)$$

$q(fghj)$ und $r(fghj)$ bezeichnen die Quantenzahlen der beiden
durch f, g, h, j charakterisierten Oszillatoren (Eigenschwingungen).

Solange die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und den
Gittereigenschwingungen noch nicht berücksichtigt wird, gehört zum
Zustand klm des ersteren nach § 1 die Energie E_{klm} , zu den letzteren
die Energien (54). Die Eigenfunktionen und Eigenwerte des Gesamt-

* E Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) 79, 514, 1926.

systems, bestehend aus Elektron und Gitter zusammengenommen, sind gegeben durch

$$\left. \begin{aligned} \psi_{klm, q(fghj), r(fghj)} \\ = \psi_{klm} \prod_{fghj} \psi_q(fghj) \psi_r(fghj) \cdot e^{\frac{2\pi i t}{h} E_{klm, q(fghj), r(fghj)}} \\ \text{und} \\ E_{klm, q(fghj), r(fghj)} = E_{klm} + \sum_{fghj} E_q(fghj) + E_r(fghj) \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Sollen jedoch die beiden Systeme gekoppelt sein, so hat hierzu eine Wechselwirkungsenergie W zu treten, über die wir folgende Annahmen machen: Infolge der elastischen Verschiebung (51) soll der Wert des elektrostatischen Potentials, in dem sich das Elektron zu bewegen hat, an der Stelle r ebenso groß sein, wie er ohne die Verschiebung an der Stelle $r - u$ wäre, d. h. es soll für das neue Potential $V^*(r)$ gelten

$$V^*(r) = V(r - u) = V(r) - W(r).$$

Da $|u|$ klein ist gegen die Gitterkonstante, d. h. gegen die Entfernungen, innerhalb deren sich V merklich ändert, kann man setzen

$$W(r) = (\text{grad } V, u),$$

d. h. nach (51)

$$\left. \begin{aligned} W(xy z, a_{fghj}, b_{fghj}) \\ = \sum_{fgh=-\infty}^{+\infty} \sum_{j=1}^3 \left[a_{fghj} \cos 2\pi \left(\frac{fx}{K} + \frac{gy}{L} + \frac{hz}{M} \right) \right. \\ \left. + b_{fghj} \sin 2\pi \left(\frac{fx}{K} + \frac{gy}{L} + \frac{hz}{M} \right) \right] (\text{grad } V, u_{fghj}). \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

Wie in § 4 machen wir nun wieder zur Lösung der durch die Zusatzenergie (56) gestörten Schrödingergleichung des Gesamtsystems den Ansatz der Variation der Konstanten:

$$\psi = \sum_{klm, q(fghj), r(fghj)} c^{(t)}_{klm, q(fghj), r(fghj)} \cdot \psi_{klm, q(fghj), r(fghj)}$$

und erhalten daraus in bekannter Weise †

$$\dot{c}^{(t)}_{klm, q, r} = -\frac{2\pi i}{h} \sum_{k'l'm', q', r'} W_{klm, q, r; k'l'm', q', r'} \cdot c_{k'l'm', q', r'} \quad (57)$$

wo $W_{klm, q, r; k'l'm', q', r'}$ das zur Störungsenergie W gehörige Matrixelement

$$W_{klm, q, r; k'l'm', q', r'} = \int W \psi_{klm, q, r} \overline{\psi_{k'l'm', q', r'}} d\tau \quad (58)$$

bedeutet.

† Vgl. P. A. M. Dirac, l. c.

Die Integration ist im x -, y -, z -Raum über unser ganzes Grundparallelepiped und hinsichtlich der Normalkoordinaten a_{fghj} und b_{fghj} von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken. Setzt man (56) in (58) ein, so erhält man nur dann etwas von Null Verschiedenes, wenn höchstens für ein Zahlenquadrupel $fghj$, sagen wir $f^*g^*h^*j^*$ entweder

$$q'(f^*g^*h^*j^*) = q(f^*g^*h^*j^*) \pm 1$$

oder

$$r'(f^*g^*h^*j^*) = r(f^*g^*h^*j^*) \pm 1.$$

Man stößt nämlich bei der Integration (58) auf die wohlbekannten Matrixelemente der Oszillatorkoordinate, und zwar wird im ersten Falle

$$\left. \begin{aligned} &W_{klm, q(f^*g^*h^*j^*); k'l'm', q(f^*g^*h^*j^*) \pm 1} \\ &= e^{\frac{2\pi i}{h} [E_{klm} - E_{k'l'm'} \pm h\nu] t} \cdot J_{klm, k'l'm', j^*} \\ &\quad \cdot \left(\frac{h}{8\pi^2 M \nu (f^*g^*h^*j^*)} \right)^{1/2} \left\{ \frac{\sqrt{q(f^*g^*h^*j^*) + 1}}{\sqrt{q(f^*g^*h^*j^*)}} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Von der Integration im x -, y -, z -Raum bleibt bei Benutzung von (6 a)

$$\begin{aligned} &J_{klm, k'l'm', j^*} \\ &= \frac{1}{2} \int (\text{Grad } V u_{f^*g^*h^*j^*}) \left[e^{2\pi i \left(x \frac{f^* + k - k'}{K} + y \frac{g^* + l - l'}{L} + z \frac{h^* + m - m'}{M} \right)} \right. \\ &\quad \left. + e^{2\pi i \left(x \frac{-f^* + k - k'}{K} + y \frac{-g^* + l - l'}{L} + z \frac{-h^* + m - m'}{M} \right)} \right] u_{klm} \overline{u_{k'l'm'}} dx dy dz. \end{aligned}$$

Dies gibt

$$J_{klm, k'l'm', j^*} = \frac{1}{2} \int (\text{Grad } V u_{f^*g^*h^*j^*}) u_{klm} \overline{u_{k'l'm'}} dx dy dz, \quad (60)$$

wenn entweder

$$k' = k + f^*, \quad l' = l + g^*, \quad m' = m + h^* \quad (60a)$$

oder

$$k' = k - f^*, \quad l' = l - g^*, \quad m' = m - h^*. \quad (60b)$$

Entsprechend erhält man natürlich im zweiten Falle statt $J_{klm, k'l'm', j^*}$

$$\mp i J_{klm, k'l'm', j^*},$$

je nachdem, ob

$$k' = k + f^*, \quad l' = l + g^*, \quad m' = m + h^*$$

oder

$$k' = k - f^*, \quad l' = l - g^*, \quad m' = m - h^*.$$

In allen anderen Fällen erhält man $J_{klm, k'l'm', j^*} = 0$ infolge des auftretenden Exponentialfaktors und dank dem Umstande, daß sowohl ($\text{grad } V, u_{f^*g^*h^*j^*}$) wie $u_{klm} \overline{u_{k'l'm'}}$ Funktionen von xyz sind, die die Perioden bzw. a, b, c haben. Man sieht also, daß, damit ein Übergangsprozeß des Elektrons vom Zustand klm nach $k'l'm'$ stattfindet, die

Interferenzbedingung (60a, b) zwischen ursprünglicher und entstehender Elektronenwelle und der dabei mitspielenden elastischen Welle bestehen muß*. Aus (57) wird somit

$$\begin{aligned}
 \dot{c}_{klm, q(f_1 g_1 h_1 j_1), r(f_2 g_2 h_2 j_2)} = & -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_{\substack{k' l' m', q(f_1 g_1 h_1 j_1), r(f_2 g_2 h_2 j_2)}} J_{klm, k' l' m', j_1} \\
 & \cdot \left(\frac{\hbar}{8\pi^2 M v(f_1 g_1 h_1 j_1)} \right)^{1/2} \cdot e^{\frac{2\pi i t}{\hbar} (E_{klm} - E_{k' l' m'})} \\
 & \left[\sqrt{q(f_1 g_1 h_1 j_1)} + 1 \cdot e^{2\pi i v(f_1 g_1 h_1 j_1)t} \cdot c_{k' l' m', q(f_1 g_1 h_1 j_1) + 1} \right. \\
 & + \sqrt{q(f_1 g_1 h_1 j_1)} \cdot e^{-2\pi i v(f_1 g_1 h_1 j_1)t} \cdot c_{k' l' m', q(f_1 g_1 h_1 j_1) - 1} \\
 & + i \sqrt{r(f_1 g_1 h_1 j_1)} + 1 \cdot e^{2\pi i v(f_1 g_1 h_1 j_1)t} \cdot c_{k' l' m', r(f_1 g_1 h_1 j_1) + 1} \\
 & \left. + i \sqrt{r(f_1 g_1 h_1 j_1)} \cdot e^{-2\pi i v(f_1 g_1 h_1 j_1)t} \cdot c_{k' l' m', r(f_1 g_1 h_1 j_1) - 1} \right] \\
 & -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_{\substack{k' l' m', q(f_2 g_2 h_2 j_2), r(f_2 g_2 h_2 j_2)}} J_{klm, k' l' m', j_2} \\
 & \cdot \left(\frac{\hbar}{8\pi^2 M v(f_2 g_2 h_2 j_2)} \right)^{1/2} \cdot e^{\frac{2\pi i t}{\hbar} (E_{klm} - E_{k' l' m'})} \\
 & \left[\sqrt{q(f_2 g_2 h_2 j_2)} + 1 \cdot e^{2\pi i v(f_2 g_2 h_2 j_2)t} \cdot c_{k' l' m', q(f_2 g_2 h_2 j_2) + 1} \right. \\
 & + \sqrt{q(f_2 g_2 h_2 j_2)} \cdot e^{-2\pi i v(f_2 g_2 h_2 j_2)t} \cdot c_{k' l' m', q(f_2 g_2 h_2 j_2) - 1} \\
 & - i \sqrt{r(f_2 g_2 h_2 j_2)} + 1 \cdot e^{2\pi i v(f_2 g_2 h_2 j_2)t} \cdot c_{k' l' m', r(f_2 g_2 h_2 j_2) + 1} \\
 & \left. - i \sqrt{r(f_2 g_2 h_2 j_2)} \cdot e^{-2\pi i v(f_2 g_2 h_2 j_2)t} \cdot c_{k' l' m', r(f_2 g_2 h_2 j_2) - 1} \right], \quad (61)
 \end{aligned}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 k' &= k + f_1, & l' &= l + g_1, & m' &= m + h_1, \\
 k' &= k - f_2, & l' &= l - g_2, & m' &= m - h_2.
 \end{aligned}$$

Während wir in § 4 die Veränderung der Größen c_{klm} einfach dadurch untersuchten, daß wir nach ihren Ableitungen zu einer bestimmten Zeit $t = 0$ fragten, entspricht dieses Vorgehen hier nicht der physikalischen Sachlage. Während dort nämlich als Störungsenergie die Arbeit betrachtet werden mußte, die das Feld beim Durchlaufen unseres Grund-

* Ein völlig entsprechendes Resultat hätte man auch nach der Theorie von Houston, l. c., gefunden, wenn man dort statt der Debyeschen die Wallersche Formel für die Wärmestreuung verwendet hätte. — Übrigens hat J. Frenkel, ZS. f. Phys. 49, 885, 1928, eine Interferenzbedingung nach der Brillouinschen Theorie hergeleitet und wie wir für den Widerstand bei tiefen Temperaturen Proportionalität mit T^3 gefunden. Von der Nullpunktsbewegung der Atome und der strengen Verwendung des Pauliprinzipis bei den Übergangsprozessen, die bei uns für das T^3 -Gesetz wesentlich sind, wird indessen dort abgesehen.

parallelepipedes an einem Elektron leistet, und diese bei hinreichend großer Wahl des Gitters beliebig groß werden konnte, ist hier, wo es sich nur um kleine periodische Störungen des Gitters handelt, die Störungsenergie als klein gegen die Energiedifferenzen der ungestörten Bewegung aufzufassen. Aus demselben Grunde brauchen wir auch nicht von einem Wellenpaket auszugehen, sondern können direkt die Übergangsprozesse aus einem scharf definierten Ausgangszustand untersuchen. Infolgedessen verwenden wir die von Dirac* eingeführte Methode zur Behandlung kleiner Störungen.

Wir berechnen zunächst aus (57) die c_{klm} in erster Näherung, indem wir rechts einfach ihre Werte zur Zeit $t = 0$ als Konstante einsetzen. Dabei wollen wir annehmen, wir wüßten mit Sicherheit, daß sich für $t = 0$ das Elektron im Zustand $k' l' m'$, das Gitter im Zustand $q' (f g h j)$, $r' (f g h j)$ befindet, d. h. wir setzen

$$c_{k' l' m', q' (f g h j), r' (f g h j)} = 1,$$

alle übrigen gleich Null.

Dann wird aus (61) mit der Interferenzbedingung (60a)

$$c(t)_{k-f_1, l-g_1, m'-h_1, q'(f_1 g_1 h_1 j_1) \pm 1} = -J_{klm, k' l' m', j_1} \cdot \left(\frac{h}{8 \pi^2 M v (f_1 g_1 h_1 j_1)} \right)^{1/2} \begin{cases} \frac{e^{\frac{2 \pi i}{h} [E_{klm} - E_{k' l' m'} - h v (f_1 g_1 h_1 j_1)] t} - 1}{E_{klm} - E_{k' l' m'} - h v (f_1 g_1 h_1 j_1)} \sqrt{q'(f_1 g_1 h_1 j_1) + 1} \\ \frac{e^{\frac{2 \pi i}{h} [E_{klm} - E_{k' l' m'} + h v (f_1 g_1 h_1 j_1)] t} - 1}{E_{klm} - E_{k' l' m'} + h v (f_1 g_1 h_1 j_1)} \sqrt{q'(f_1 g_1 h_1 j_1)} \end{cases}$$

und die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das Gesamtsystem im Zustand $k l m, q (f g h j)$ anzutreffen, beträgt

$$\left| c_{klm, q(f g h j)} \right|^2 = 2 \left| J_{klm, k' l' m', j_1} \right|^2 \frac{h}{8 \pi^2 M v (f_1 g_1 h_1 j_1)} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1 - \cos \frac{2 \pi t}{h} [E_{klm} - E_{k' l' m'} + h v (f_1 g_1 h_1 j_1)]}{[E_{klm} - E_{k' l' m'} + h v (f_1 g_1 h_1 j_1)]^2} (q(f_1 g_1 h_1 j_1) + 1) \\ & \frac{1 - \cos \frac{2 \pi t}{h} [E_{klm} - E_{k' l' m'} - h v (f_1 g_1 h_1 j_1)]}{[E_{klm} - E_{k' l' m'} - h v (f_1 g_1 h_1 j_1)]^2} q(f_1 g_1 h_1 j_1). \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

* P. A. M. Dirac, l. c.

Vollkommen Entsprechendes gilt, wenn sich statt der Quantenzahl q die Quantenzahl r ändert und wenn statt der Interferenzbedingung (60a) die Bedingung (60b) erfüllt ist. Aus den rechtsstehenden Ausdrücken erhält man nach Dirac die Übergangswahrscheinlichkeit vom „gestrichenen“ nach dem „ungestrichenen“ Zustand, indem man über ein schmales Energieintervall integriert und nach der Zeit differenziert.

Vor allem werden also diejenigen c_{klmq} anwachsen, bei denen einer der beiden Nenner in (62) sehr klein wird, d. h. bei denen mit großer Annäherung

$$E_{klm} - E_{k'l'm'} = \pm h\nu (f_1 g_1 h_1 j_1) \quad (62a)$$

gilt.

Die wesentlichen Streuprozesse sind also nicht etwa „elastische Stöße“ der Elektronen, sondern Stöße, die von einem zwar geringen, aber ganz bestimmten Energieaustausch mit dem Gitter begleitet sind.

Es erscheint zunächst nicht möglich, unser Modell ohne große rechnerische Schwierigkeiten in der bisherigen Allgemeinheit weiter zu behandeln. Da wir aber nur zeigen wollen, daß die elektrische Leitfähigkeit nach Größenordnung und qualitativer Temperaturabhängigkeit unseren Vorstellungen entspricht, machen wir die folgenden vereinfachenden Annahmen:

Wir wählen unser Kristallstück so, daß $G_1 = G_2 = G_3 = G$ } (63a)
und es sei $a = b = c$

Das Elektronengas sei vollständig entartet, d. h. nach § 3: $T \ll T_0$. (63b)

Für die Energie gelte $E_{klm} = \omega \left[\left(\frac{2\pi k}{G} \right)^2 + \left(\frac{2\pi l}{G} \right)^2 + \left(\frac{2\pi m}{G} \right)^2 \right]$. (63c)

Der Impuls in der x -Richtung sei $\tau \cdot \frac{2\pi k}{G}$. (63d)

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der longitudinalen und der } (63e)
transversalen Wellen sei $v_1 = v_2 = v_3 = v$.

(63c) entspricht der in § 3 für das entartete Gas gemachten Annahme, wenn $\omega = 2\beta c$ gesetzt wird. (63e) ist für normale Kristalle nahezu erfüllt.

Zunächst betrachten wir die in (62) auftretende Größe $|J_{klm, k'l'm', j_1}|^2$.

Nach (60) ist mit der Abkürzung $(\text{grad } V, u_{r^*g^*h^*j^*}) = \frac{\partial V}{\partial s}$

$$2 J_{klm, k'l'm', j} = \int \frac{\partial V}{\partial s} u_{klm} \overline{u_{k'l'm'}} dx dy dz.$$

Da der Integrand im Integrationsgebiet periodisch ist, folgt durch partielle Integration

$$2 J_{klm, k'v'm', j} = - \int V \frac{\partial}{\partial s} (u_{klm} \overline{u_{k'v'm'}}) dx dy dz.$$

Setzt man in (1) den Ausdruck (6 a) für die ψ_{klm} ein, so folgt, wenn wir den Vektor mit den Komponenten $\frac{k}{K}, \frac{l}{L}, \frac{m}{M} : \mathfrak{k}$ nennen, für die u_{klm} die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \mathcal{A} u_{klm} + 2 \pi i (\mathfrak{k}, \text{grad } u_{klm}) \\ + \mu \left(E_{klm} - \frac{4 \pi^2}{\mu} \mathfrak{k}^2 - V \right) u_{klm} = 0 \\ \mathcal{A} \overline{u_{k'v'm'}} - 2 \pi i (\mathfrak{k}', \text{grad } \overline{u_{k'v'm'}}) \\ + \mu \left(E_{k'v'm'} - \frac{4 \pi^2}{\mu} \mathfrak{k}'^2 - V \right) \overline{u_{k'v'm'}} = 0 \end{aligned}$$

Multipliziert man die obere Gleichung mit $\frac{\partial \overline{u_{k'v'm'}}}{\partial s}$, die untere mit $\frac{\partial u_{klm}}{\partial s}$ und addiert sie, so folgt durch partielle Integration

$$\begin{aligned} \mu \int V \frac{\partial}{\partial s} (u_{klm} \overline{u_{k'v'm'}}) dx dy dz \\ = 2 \pi i (\mathfrak{k} - \mathfrak{k}', \int \text{grad } u_{klm} \frac{\partial \overline{u_{k'v'm'}}}{\partial s} dx dy dz) \\ + \mu \left[E_{klm} - E_{k'v'm'} - \frac{4 \pi^2}{\mu} (\mathfrak{k}^2 - \mathfrak{k}'^2) \right] \cdot \int u_{klm} \frac{\partial \overline{u_{k'v'm'}}}{\partial s} dx dy dz. \end{aligned}$$

Dies verschwindet für

$$k = k', \quad l = l', \quad m = m'.$$

Da im folgenden nur solche Übergänge betrachtet werden, bei denen sich die Energie der Elektronen wenig ändert [und zufolge der Annahme (63c)], ist der zweite Summand auf der rechten Seite neben dem ersten zu vernachlässigen. Um etwas über den ersten zu erfahren, wollen wir von der Funktion u_{klm} annehmen, daß sie, ähnlich wie in § 2, in einem Elementarparallelepiped die Form

$$u_{klm} = \varphi$$

hat, wo φ die Eigenfunktion des isolierten Atoms sein möge, die kugelsymmetrisch gedacht ist. Dann folgt mit der Bezeichnung

$$\int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 dx dy dz = \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 dx dy dz = \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 dx dy dz = C \quad (64)$$

$$J_{klm, k'v'm', 1} = - \frac{\pi i}{\mu} |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'| \cdot C \quad (64a)$$

für longitudinale,

$$J_{klm, k'l'm', 2, 3} = 0$$

für transversale Wellen.

Es handelt sich nun darum, die Zahl der infolge der Wechselwirkung mit dem Gitter pro Zeiteinheit aus dem Zustand klm austretenden Elektronen zu berechnen. Damit statistisches Gleichgewicht herrscht, werden wir fordern müssen, daß sie gleich groß ist, wie die der dank der Beschleunigung durch das Feld eintretenden Elektronen.

Als Vorbereitung hierzu wollen wir zunächst zeigen, daß, wenn kein Feld vorliegt, statistisches Gleichgewicht herrscht, wenn die Elektronen nach der Fermischen Funktion

$$f_0(E_{klm}) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E_{klm}}{kT}} + 1} \quad (65)$$

verteilt sind und für die Oszillatoren als nicht entartete Systeme die Zustandswahrscheinlichkeit durch die klassische Funktion

$$g(q_{fghj}) = \text{const } e^{-\frac{E_q(fghj)}{kT}} \quad (66)$$

gegeben ist. Da die Elektronen nur dann von klm nach $k'l'm'$ übergehen können, wenn der letztere Zustand noch unbesetzt ist und die Wahrscheinlichkeit hierfür $1 - f(k'l'm')$ beträgt, ist die Zahl der pro Zeiteinheit stattfindenden Prozesse, bei denen ein Elektron vom Zustand mit der Energie E nach einem mit der Energie E' , und entsprechend ein Oszillator von einem Zustand mit Energie E' nach einem mit der Energie E übergeht, proportional

$$e^{-\frac{E'}{kT}} \cdot f_0(E) [1 - f_0(E')] \cdot B_{E'}^E, \quad (67)$$

wenn $B_{E'}^E$ die Übergangswahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß angibt. Analog ist die Zahl der inversen proportional

$$e^{-\frac{E}{kT}} \cdot f_0(E') [1 - f_0(E)] \cdot B_E^{E'}. \quad (68)$$

Statistisches Gleichgewicht fordert die Gleichheit von (67) und (68), d. h.

$$e^{-\frac{E'}{kT}} \frac{1 - f_0(E')}{f_0(E')} B_{E'}^E = e^{-\frac{E}{kT}} \frac{1 - f_0(E)}{f_0(E')} B_E^{E'}$$

Da im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ $f(E)$ in das klassische $e^{-\frac{E}{kT}}$ übergehen muß, folgt $B_{E'}^E = B_E^{E'}$ und mithin

$$e^{-\frac{E'}{kT}} \frac{1 - f_0(E')}{f_0(E')} = e^{-\frac{E}{kT}} \frac{1 - f_0(E)}{f_0(E)} = \frac{1}{A(T)}, \quad (69)$$

wo $A(T)$ nur noch von der Temperatur allein abhängt. Hieraus folgt für $f_0(E)$ unmittelbar die Formel (65), die sich somit als nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ergibt für das statistische Gleichgewicht zwischen einem der Fermischen und einem der klassischen Statistik genügenden System. Wie bei Lorentz und Sommerfeld, nehmen wir nun an, daß die sich unter dem Einfluß des Feldes einstellende stationäre Verteilung nur wenig von der durch (65) gegebenen Verteilung f_0 verschieden ist. Man wird also für $f(\xi \eta \zeta)$ eine Reihenentwicklung ansetzen, und zwar wählen wir sie in der Form

$$f(\xi \eta \zeta) = f_0(\xi \eta \zeta) + \xi \chi(\varrho), \quad (70)$$

indem wir schon nach dem ersten Gliede abbrechen.

χ ist eine kleine Funktion von $\varrho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ allein, deren Form wir eben durch die Stationaritätsbedingung ermitteln wollen.

Wir fragen nun nach der Zahl der pro Zeiteinheit aus dem Zustand klm austretenden Elektronen, wenn ihre Verteilungsfunktion durch (70) gegeben ist. Dabei beschränken wir uns auf die durch (62) gegebenen Wechselwirkungsprozesse mit den a -Oszillatoren, da die Rechnung für die b -Oszillatoren genau dieselbe bleibt.

Sei nun $B_{k'l'm'q}^{klm q (f^* g^* h^* j^*)}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang $klm \rightarrow k'l'm'$, bei dem gleichzeitig einer der durch die Zahlen

$$f^* = \pm(k - k'), \quad g^* = \pm(l - l'), \quad h^* = \pm(m - m') \quad (71)$$

bezeichneten Oszillatoren von $q (f^* g^* h^* j^*)$ nach $q' (f^* g^* h^* j^*)$ übergeht. Dann ist offenbar die Zahl der pro Zeiteinheit aus klm insgesamt austretenden Elektronen gegeben durch

$$\sum_{k'l'm'q'} \sum_q B_{k'l'm'q'}^{klm q} g(q) \cdot f(klm) [1 - f(k'l'm')],$$

die der eintretenden durch

$$\sum_{k'l'm'q'} \sum_q B_{klm q}^{k'l'm' q'} g(q') \cdot f(k'l'm') [1 - f(klm)]$$

und ihre Differenz, unter Verwendung von $B_{k'l'm'q'}^{klm q} = B_{klm q}^{k'l'm' q'}$

$$n_a = \sum_{k'l'm'q'} \sum_q B_{k'l'm'q'}^{klm q} \{g(q) f(klm) [1 - f(k'l'm')] - g(q') f(k'l'm') [1 - f(klm)]\}. \quad (72)$$

Nach (66) und (54) ist

$$g(q_{fg hj}) = \text{const } e^{-\frac{(q_{fg hj} + \frac{1}{2}) h \nu_{fg hj}}{kT}}$$

Da

$$\sum_{q=0}^{\infty} g(q) = 1$$

sein muß, folgt

$$g(q_{fg hj}) = e^{-\frac{q_{fg hj} \cdot h \nu_{fg hj}}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{h \nu_{fg hj}}{kT}}\right). \quad (73)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $B_{k'l'm',q}^{klm,q}$ sind gegeben durch (62). Wir benutzen folgende Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \frac{2\pi k}{G} &= \xi, & \frac{2\pi l}{G} &= \eta, & \frac{2\pi m}{G} &= \zeta, \\ & \frac{2\pi k'}{G} &= \xi', & \frac{2\pi l'}{G} &= \eta', & \frac{2\pi m'}{G} &= \zeta', \\ \text{b) } \frac{2\pi(k-k')}{G} &= X, & \frac{2\pi(l-l')}{G} &= Y, & \frac{2\pi(m-m')}{G} &= Z, \\ \text{c) } \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} &= \varrho, & \sqrt{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2} &= \varrho', & \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} &= R, \\ \text{d) } \frac{1}{x^2} \left(1 - \cos \frac{2\pi t}{h} x\right) &= \mathcal{Q}(x), \end{aligned} \right\} (74)$$

nach (71):

$$\begin{aligned} \text{e) } q(f^* g^* h^* j^*) &= q(\pm(k-k'), \pm(l-l'), \pm(m-m'), j^*) \\ &= q(X, Y, Z, j^*) \\ v(f^* g^* h^* j^*) &= v(X, Y, Z, j^*) \\ \text{f) } E_{klm} &= E, \quad E_{k'l'm'} = E'. \end{aligned}$$

Dann wird aus (72) unter Berücksichtigung von (62)

$$\begin{aligned} n_a &= \frac{d}{dt} \frac{G^3}{8\pi^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi' d\eta' d\xi' \sum_{j=1}^3 2 |J_{klm, k'l'm', j^*}|^2 \cdot \frac{h}{8\pi^2 M v(XYZj)} \\ &\quad \cdot \sum_{q(XYZj)=0}^{\infty} g[q(XYZj)] \\ &\quad \cdot \left\{ f(\xi \eta \zeta) [1 - f(\xi' \eta' \zeta')] [q(XYZj) \mathcal{Q}[E - E' + h v(XYZj)] \right. \\ &\quad \left. + [q(XYZj) + 1] \cdot \mathcal{Q}[E - E' - h v(XYZj)] \right] \\ &\quad - f(\xi' \eta' \zeta') [1 - f(\xi \eta \zeta)] [q(XYZj) \mathcal{Q}[E - E' - h v(XYZj)] \\ &\quad \left. + [q(XYZj) + 1] \cdot \mathcal{Q}[E - E' + h v(XYZj)] \right\}. \end{aligned}$$

Wir führen an Stelle der Variabeln $\xi' \eta' \zeta'$ die durch (74b) definierten XYZ ein, und verwenden im XYZ -Raum Polarkoordinaten R, ϑ, φ ,

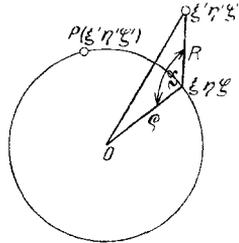


Fig. 1.

indem wir aber statt der Größe R von (74c) die ihr nach (52a) proportionale

$$v(XYZ, j^*) = \frac{v_j^*}{2\pi a} R$$

einführen (Fig. 1). Die Ebene $\vartheta = 0$ verlaufe parallel der ξ -Achse. $f(\xi' \eta' \zeta')$ hängt dann bei festem ξ, η, ζ nur von v, ϑ, φ ab. Wir schreiben daher $f(\xi' \eta' \zeta') = f(v \vartheta \varphi)$. Bedenken wir, daß nach (64a)

$$|J_{klm, k' l' m', 1}|^2 = \frac{C^2}{4\mu^2 a^2} R^2 = \frac{\pi^2 C^2}{\mu^2 v^2} v^2(XYZ, 1),$$

so erhalten wir

$$n_a = \left. \begin{aligned} & \frac{G^3}{8\pi^3} \frac{2\pi^2 C^2}{\mu^2 v^2} \frac{h}{8\pi^2 M} \cdot \left(\frac{2\pi a}{v}\right)^3 \frac{d}{dt} \iiint v^3 \sin \vartheta \, dv \, d\vartheta \, d\varphi \\ & \cdot \sum_{q(v\vartheta\varphi)=0}^{\infty} g[q(v\vartheta\varphi)] \\ & \left\{ \begin{aligned} & f(\xi \eta \zeta) [1 - f(v\vartheta\varphi)] [q(v\vartheta\varphi) \Omega(E - E' + h\nu) \\ & + [q(v\vartheta\varphi) + 1] \Omega(E - E' - h\nu)] \\ & - f(v\vartheta\varphi) [1 - f(\xi \eta \zeta)] [q(v\vartheta\varphi) \Omega(E - E' - h\nu) \\ & + [q(v\vartheta\varphi) + 1] \Omega(E - E' + h\nu)] \end{aligned} \right\} \quad (75) \end{aligned} \right\}$$

Nun ist nach (63c) $E = \omega \varrho^2$, mithin (vgl. Fig. 1)

$$E - E' = \omega(R^2 - 2\varrho R \cos \vartheta).$$

Führen wir an Stelle von ϑ :

$$y = E - E' \pm h\nu = \omega \left(\frac{4\pi^2 a^2}{v^2} v^2 - 2\varrho \frac{2\pi a}{v} v \cos \vartheta \right) \pm h\nu$$

ein, so ist

$$v \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{v}{4\pi \varrho a \omega} dy$$

und wir erhalten in (75) bei der Integration über ϑ Ausdrücke der Form

$$\int \Omega(y) dy = \int \frac{1 - \cos \frac{2\pi t}{h} y}{y^2} dy.$$

Ist t hinreichend groß, so darf mit der Bezeichnung $x = \frac{2\pi t}{h} y$ das Integral

$$\frac{h}{2\pi t} \int \Omega(y) dy = \int \frac{1 - \cos x}{x^2} dx$$

von $-\infty$ bis $+\infty$ genommen werden und liefert einen wesentlichen Beitrag nur in der Umgebung der Stelle

$$y = 0, \quad \text{d. h. } E - E' = \pm h\nu.$$

Man erhält mithin

$$\int \Omega(y) dy = \frac{2\pi^2 t}{h}.$$

Also wird aus (75)

$$\begin{aligned} n_a = & \frac{(aG)^3}{M} \frac{\pi C^2}{8 \rho a \omega v^4 \mu^2} \iint v^2 dv d\varphi \sum_{q(v\vartheta\varphi)=0}^{\infty} g[q(v\vartheta\varphi)] \\ & \{ f(\xi\eta\xi) [1 - f(v\vartheta\varphi)_{E'=E+h\nu}] q(v\vartheta\varphi) \\ & + f(\xi\eta\xi) [1 - f(v\vartheta\varphi)_{E'=E-h\nu}] [q(v\vartheta\varphi) + 1] \\ & - f(v\vartheta\varphi)_{E'=E-h\nu} [1 - f(\xi\eta\xi)] q(v\vartheta\varphi) \\ & - f(v\vartheta\varphi)_{E'=E+h\nu} [1 - f(\xi\eta\xi)] [q(v\vartheta\varphi) + 1] \} \end{aligned}$$

Setzen wir hier für f und g die Ausdrücke (70) und (73) ein, so wird

$$\begin{aligned} n_a = & \frac{(aG)^3}{M} \frac{\pi C^2}{8 \rho a \omega v^4 \mu^2} \iint v^2 dv d\varphi \cdot \sum_{q(v)=1}^{\infty} q(v) \cdot e^{-\frac{q h \nu}{k T}} \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}} \right) \\ & \{ [f_0(E) + \xi \chi(E)] [1 - f_0(E + h \nu) - \xi' \chi(E + h \nu)] \\ & + [f_0(E) + \xi \chi(E)] [1 - f_0(E - h \nu) - \xi' \chi(E - h \nu)] e^{\frac{h \nu}{k T}} \\ & - [f_0(E - h \nu) + \xi' \chi(E - h \nu)] [1 - f_0(E) - \xi \chi(E)] \\ & - [f_0(E + h \nu) + \xi' \chi(E + h \nu)] [1 - f_0(E) - \xi \chi(E)] \cdot e^{\frac{h \nu}{k T}} \}. \end{aligned}$$

Die χ -freien Glieder verschwinden, z. B. wird

$$f_0(E) [1 - f_0(E + h \nu)] - e^{\frac{h \nu}{k T}} \cdot f_0(E + h \nu) [1 - f_0(E)] = 0$$

oder

$$e^{\frac{h \nu}{k T}} \frac{1 - f_0(E)}{f_0(E)} = \frac{1 - f_0(E + h \nu)}{f_0(E + h \nu)} = \frac{e^{\frac{E + h \nu}{k T}}}{A}$$

nach (69). Ferner ist

$$\sum_{q(v)=1}^{\infty} q(v) \cdot e^{-\frac{q h \nu}{k T}} \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}} \right) = \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}.$$

Vernachlässigt man die in χ quadratischen Glieder, so bleibt schließlich unter nochmaliger Benutzung der Formel (69) und, wenn man bedenkt, daß durch Wechselwirkung mit den b -Oszillatoren derselbe Ausdruck nochmals auftritt, d. h. ein Faktor 2 dazu kommt

$$n_a = \frac{(a G)^3}{M} \frac{2 \pi C^2}{8 \varrho a \omega v^4 \mu^2} \int \int \frac{v^2 d v d \varphi}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} \left\{ \xi \chi(E) \frac{f_0(E+h \nu) \cdot e^{\frac{h \nu}{k T}} + f_0(E-h \nu)}{f_0(E)} \right. \\ \left. - \xi' \left[\chi(E+h \nu) \frac{f_0(E)}{f_0(E+h \nu)} + \chi(E-h \nu) \frac{f_0(E) \cdot e^{\frac{h \nu}{k T}}}{f_0(E-h \nu)} \right] \right\}. \quad (76)$$

Nun soll bei Anwesenheit eines Feldes statistisches Gleichgewicht herrschen, d. h. nach (50) und (74c) hat zu gelten

$$n_a = - \frac{2 \pi e F a}{h} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} = - \frac{2 \pi e F a}{h} \frac{\partial f_0}{\partial \varrho} \frac{\xi}{\varrho}.$$

Wie in der Theorie der spezifischen Wärme fester Körper brechen wir das elastische Spektrum bei einer Grenzfrequenz ν_g ab, die gegeben ist durch $\frac{h \nu_g}{k \Theta} = 1$, wo Θ die charakteristische Temperatur des Körpers bedeutet.

Führen wir in (76) $x = \frac{h \nu}{k T}$ als neue Integrationsvariable ein, so wird

$$n_a = \frac{G^3}{M} \frac{2 \pi C^2}{8 \varrho a \omega v \mu^2} \left(\frac{a k \Theta}{h v} \right)^3 \cdot \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \\ \cdot \int_{x=0}^{\Theta/T} \int_{\varphi=0}^{2 \pi} \frac{x^2 d x d \varphi}{e^x - 1} \left\{ \xi \chi(E) \frac{f_0(E+k T x) \cdot e^x + f_0(E-k T x)}{f_0(E)} \right. \\ \left. - \xi' \left[\chi(E+k T x) \frac{f_0(E)}{f_0(E+k T x)} + \chi(E-k T x) \frac{f_0(E) \cdot e^x}{f_0(E-k T x)} \right] \right\} \\ = - \frac{2 \pi e F a}{h} \frac{\partial f_0}{\partial \varrho} \frac{\xi}{\varrho}. \quad (77)$$

Da die Punkte $\xi' \eta' \xi'$ [vgl. den Punkt P ($\xi' \eta' \xi'$) von Fig. 1] im wesentlichen auf einer Kugel um O mit dem Radius ϱ liegen, gilt

$$\xi' = \xi - X = \xi - \frac{\xi R^2}{2 \varrho^2} - R \cos \varphi \sqrt{1 - \left(\frac{R}{2 \varrho} \right)^2} \sqrt{1 - \left(\frac{\xi}{\varrho} \right)^2},$$

und es ist

$$R^2 = \frac{4\pi^2 a^2}{v^2} v^2 = 4\pi^2 \left(\frac{ak\Theta}{hv}\right)^2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2.$$

Setzt man dies in (77) ein, so verschwindet bei der Integration über φ das Glied mit $\cos \varphi$ und es bleibt nach beidseitiger Division durch $\frac{2\pi\xi}{\Theta}$

$$\begin{aligned} & \frac{G^3}{M} \frac{2\pi C^2}{8a\omega v \mu^2} \left(\frac{ak\Theta}{hv}\right)^3 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \left\{ \chi(E) \frac{f_0(E+kTx)e^x + f_0(E-kTx)}{f_0(E)} \right. \\ & - \chi(E+kTx) \frac{f_0(E)}{f_0(E+kTx)} - \chi(E-kTx) \frac{f_0(E)e^x}{f_0(E-kTx)} \left. \right\} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\ & + \frac{1}{2\Theta^2} \frac{G^3}{M} \frac{8\pi^3 C^2}{8a\omega v \mu^2} \left(\frac{ak\Theta}{hv}\right)^5 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \int_0^{\Theta/T} \left\{ \chi(E+kTx) \frac{f_0(E)}{f_0(E+kTx)} \right. \\ & + \chi(E-kTx) \frac{f_0(E)e^x}{f_0(E-kTx)} \left. \right\} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \\ & = -\frac{eFa}{h} \frac{\partial f_0}{\partial \Theta} = -\frac{eFa}{h} \frac{\partial f_0}{\partial E} 2\omega\Theta. \end{aligned} \quad (78)$$

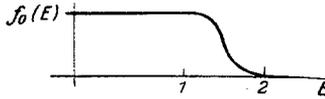


Fig. 2.

Ist das Elektronengas vollkommen entartet, so hat man in (65) zu setzen

$$A = e^{\frac{\omega\varrho_0^2}{kT}},$$

wobei, wie in § 2

$$\varrho_0 = \sqrt[3]{6\pi^2 \kappa}$$

und $\omega\varrho_0^2$ diejenige Energie ist, in deren Umgebung (vgl. das Intervall 1—2 von Fig. 2) sich der Abfall von $f_0(E)$ vollzieht. Führen wir an Stelle von E die dimensionslose Größe

$$\varepsilon = \frac{E - \omega\varrho_0^2}{kT} \quad (79)$$

ein, so wird also

$$f_0(E) = f_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^\varepsilon + 1} \quad (79a)$$

und

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{1}{kT} \frac{df_0}{d\varepsilon} = \frac{1}{kT} \frac{1}{(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} \quad (79b)$$

wird nur in der Umgebung der Stelle $\varepsilon = 0$ merklich von Null verschieden sein. Dann darf man die in (78) auftretende Größe ϱ durch ϱ_0 ersetzen. An Stelle der gesuchten Funktion $\chi(E) = \chi(\varepsilon)$ führen wir nun eine neue ein:

$$c(\varepsilon) = kT(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)\chi(\varepsilon) = \frac{\chi(E)}{\frac{\partial f_0}{\partial E}}. \quad (80)$$

Verwenden wir ferner noch die Abkürzungen

$$P = \frac{cFaM}{h} \frac{16a\omega^2\varrho_0v\mu^2}{G^3} \left(\frac{hv}{ak\Theta}\right)^3; \quad Q = \frac{4\pi^2}{2\varrho_0^2} \left(\frac{ak\Theta}{hv}\right)^2, \quad (81)$$

so wird aus (78) unter Benutzung von (79a, b)

$$\int_0^{g/T} \left\{ \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} \left[c(\varepsilon) - \left(1 - Q\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2\right) c(\varepsilon + x) \right] + \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} \left[c(\varepsilon) - \left(1 - Q\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2\right) c(\varepsilon - x) \right] \right\} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = P \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3. \quad (82)$$

Da das Elektron nicht mehr Energie abgeben kann, als ihr ursprünglicher Wert E beträgt, darf strenggenommen im letzten Term die Integration nur bis zur Stelle $kTx = E$ erstreckt werden. Da uns aber, wie wir unten zeigen werden, der Wert der Funktion $c(\varepsilon)$ ohnedies nur in der Nähe der kritischen Stelle interessiert, d. h. wo $E = \omega\varrho_0^2$ und da $k\Theta < \omega\varrho_0^2$, bleibt die Integrationsgrenze $\frac{\Theta}{T}$ zu Recht bestehen.

Wir wollen nun den Temperaturverlauf der Leitfähigkeit für die beiden folgenden Fälle getrennt betrachten:

1. $T \gg \Theta$. Hier werden wir für $\chi(E)$ dasselbe Resultat erwarten, das Lorentz (l. c.) nach der klassischen Statistik gefunden hat, nämlich

$$\chi(E) = -c \frac{\partial f_0}{\partial E},$$

wobei nach (79b) und (80)

$$c(\varepsilon) = c = \text{const.}$$

Der wesentliche Unterschied in unserer Rechnung gegenüber der klassischen liegt nämlich in dem dem Pauliverbot Genüge leistenden Stoßzahlansatz. Dies äußert sich in (72) in dem in der Klammer auftretenden Ausdruck, wo man nach der klassischen Rechnung einfach

$$g(q) [f(klm) - f(k'l'm')]$$

erhalten würde. Nun sind aber für $T \gg \Theta$ sämtliche Eigenschwingungen stark angeregt, d. h. ihre Quantenzahlen $q \gg 1$, so daß man $q' = q \pm 1$ durch q ersetzen darf. Setzt man aber in (72)

$$g(q) = g(q'),$$

so erhält man eben wieder das klassische Resultat*.

Tatsächlich befriedigt der Ansatz

$$c(\varepsilon) = c$$

die Gleichung (82). Da $\frac{\Theta}{T} \ll 1$ und mithin $x \ll 1$ darf man nämlich setzen

$$\begin{aligned} Q \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} \left\{ \frac{e^\varepsilon + 1}{e^\varepsilon + e^{-x}} c(\varepsilon + x) + \frac{e^{-\varepsilon} + 1}{e^{-\varepsilon} + e^{-x}} c(\varepsilon - x) \right\} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \\ = 2c Q \left(\frac{T}{\Theta} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} x^3 dx = \frac{c}{2} Q \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 = P \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3. \end{aligned}$$

Also nach (80)

$$\chi(E) = -c \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{2P\Theta}{Q} \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{2P}{2\omega\varrho} \frac{\Theta}{Q} \frac{\partial f_0}{\partial \varrho}.$$

Ersetzt man nicht schon in (78) ϱ durch ϱ_0 , wie dies hier zur Vereinfachung von (82) geschehen ist, so hat man in den Ausdrücken (81) für P und Q statt ϱ_0 : ϱ zu schreiben (was freilich für die Berechnung der Leitfähigkeit ohne Belang ist) und erhält

$$\chi(\varrho) = -\frac{4F c M a^2 \varrho^3 \omega v \mu^2}{G^3 \pi^3 C^2 h} \left(\frac{h v}{a k \Theta} \right)^5 \frac{\partial f_0}{\partial \varrho} \frac{\Theta}{T}. \quad (83)$$

Da nach (63d) der Impuls in der x -Richtung beim Zustand $\xi \eta \xi: \tau \xi$ beträgt, ist der Strom pro cm^2 , der bei der stationären Verteilung (70) besteht, gegeben durch

$$J = \frac{2e}{mV} \iiint \tau \xi^2 \chi(\varrho) \frac{G^3}{8\pi^3} d\xi d\eta d\xi. \quad (84)$$

Der von $f_0(\xi \eta \xi)$ herrührende Strom verschwindet und der Faktor 2 in (84) rührt davon her, daß wegen des Spins das statistische Gewicht jedes

* L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. **119**, 689, 1928, hat auf die Rechtfertigung der den klassischen Ausdruck zugrunde legenden Rechnungen von Sommerfeld und Houston hingewiesen, sofern die Elektronen elastisch am Gitter reflektiert werden. Dann hätte man tatsächlich immer $g(q) = g(q')$ zu setzen. Bei uns ist dies jedoch nicht erlaubt und dieser Unterschied ist, wie wir im folgenden zeigen werden, für tiefe Temperaturen wesentlich.

Zustands verdoppelt werden muß. V ist das Volumen unseres Kristallstückes. Die weitere Rechnung unter Benutzung der Ausdrücke (83) und (65) sowie des in § 3 beim entarteten Gas gefundenen Wertes

$$\lg A = \frac{\omega}{kT} (6\pi^2 \kappa)^{2/3}$$

verläuft genau wie bei Sommerfeld, l. c.

Wir erhalten schließlich für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{J}{F} = \frac{4(6\pi^2 \kappa)^2}{3\pi^5} \cdot \frac{e^2 d \tau \omega v a^2 \mu^2}{m C^2 h} \left(\frac{h v}{a k \Theta} \right)^5 \cdot \frac{\Theta}{T}, \quad (85)$$

$d = \frac{M}{V}$ ist die Dichte unseres Stoffes.

Zunächst wollen wir die Größenordnung des in (85) erhaltenen Ausdruckes abschätzen. ω ist wie in § 2 eine Energie von der Größenordnung $\beta' \cdot 10^{-12}$ erg. τ/m ist nach (63 d) von der Größenordnung der Maximalgeschwindigkeit der Elektronen, da k in (63 d) die Werte von $-G$ bis $+G$ durchläuft. Bei den freien Elektronen von Sommerfeld beträgt sie 10^8 cm sec $^{-1}$. Wir wollen setzen $\frac{\tau}{m} = \tau' \cdot 10^8$ cm sec $^{-1}$, so daß für freie Elektronen τ' wie auch β' von der Größenordnung 1 sind, und die Bindung dadurch berücksichtigen, daß wir setzen $\tau' = \beta' = \frac{1}{10}$. C ist nach (64) das reziproke Quadrat einer Länge von der Größenordnung des Atomradius, d. h. 10^{-8} cm. $\frac{h v}{a k \Theta}$ ist, wie man sich leicht überzeugt, eine reine Zahl von der Größenordnung 1. Sei $T = 3\Theta$, so erhalten wir mit diesen Werten $\sigma \simeq 10^{18}$ elst. Einh. Dieser mit der Erfahrung im Einklang stehende Wert ist in Anbetracht unserer rohen Annahmen immerhin befriedigend.

Für den Widerstand $W = \frac{1}{\sigma}$ erhalten wir die durch die Erfahrung längst bekannte Proportionalität mit der absoluten Temperatur, wie dies auch von W. V. Houston, l. c., gefunden wurde.

2. $T \ll \Theta$: Ein gänzlich anderes Verhalten aber zeigt unser Leiter bei tiefen Temperaturen. Ohne Berücksichtigung der Nullpunktsbewegung des Gitters hat W. V. Houston hier ein Abfallen proportional T^2 gefunden. Würde man die Nullpunktsenergie mit berücksichtigen, was von der Quantenmechanik gefordert wird, indem man etwa die entsprechende, von Debye und Waller* für die Streuung von Röntgenstrahlen ab-

* P. Debye, Ann. d. Phys. (4) 43, 49, 1914; J. Waller, ebenda (4) 83, 153, 1927.

geleitete Formel verwendet, so bekäme man einen temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand, der noch beim absoluten Nullpunkt etwa ein Viertel vom Widerstand bei Zimmertemperatur ausmachen würde. Es erscheint zunächst schwierig, dieser völlig im Widerspruch mit dem Experiment stehenden Tatsache zu entgehen, um so mehr, als die Streuung der Röntgenstrahlen deutlich auf die Existenz einer Nullpunktbewegung in Übereinstimmung mit der Theorie hinweist.

Wir wollen zeigen, daß trotzdem unsere Formel (78) das Verschwinden des Widerstandes für tiefe Temperaturen richtig wiedergibt.

Es beruht dies auf dem oben in Gleichung (62 a) hervorgehobenen Umstand, daß bei jedem Streuprozess die Energie $h\nu$ vom Gitter aufgenommen oder abgegeben werden muß. Energieabgabe durch das Gitter ist bei abnehmender Temperatur immer weniger möglich, da das Gitter immer weniger Energie enthält. Energieaufnahme ist dagegen für das Gitter selbst bei tiefsten Temperaturen unverändert möglich und führt im allgemeinen zum genannten Restwiderstand am absoluten Nullpunkt (vgl. die Streuung der Röntgenstrahlen). In unserem Falle befinden sich aber auch die zu streuenden Elektronen (im Gegensatz zum eben genannten Fall der Röntgenstrahlen) in thermischem Gleichgewicht, können daher bei abnehmender Temperatur immer weniger Energie an das Gitter abgeben. Also werden bei abnehmender Temperatur auch die Prozesse, die im allgemeinen zu jenem Restwiderstand Anlaß geben, immer seltener, der Restwiderstand verschwindet.

Es ist mir nicht gelungen, aus der Integralgleichung (82) die Funktion $c(\varepsilon)$ streng zu ermitteln, was zu einer genauen Berechnung des Widerstandes nötig wäre. Um zu zeigen, daß für tiefe Temperaturen der Widerstand proportional zu T^3 verschwindet, genügt es indessen, den asymptotischen Verlauf der Funktion $c(\varepsilon)$ für $|\varepsilon| \gg 1$ zu untersuchen. Der physikalische Grund hierfür liegt darin, daß es, wie wir unten zeigen werden, von diesem Verlauf abhängt, wie stark die bei tiefen Temperaturen nur noch sehr wenig angeregten kurzwelligen Eigenschwingungen von den Stößen der Elektronen beeinflusst werden.

Wir wollen zunächst annehmen, daß $c(\varepsilon)$ für $\frac{\Theta}{T} \gg \varepsilon \gg 1$ stark anwachse, etwa nach Art einer Funktion $\varepsilon^n e^\varepsilon$, wo n irgend eine positive oder negative Zahl von der Größenordnung 1 ist und diese Annahme ad absurdum führen. Dabei beschränken wir uns auf $\varepsilon > 0$, da nach (82) gilt

$$c(\varepsilon) = c(-\varepsilon).$$

Aus (82) wird für $\varepsilon \gg 1$

$$\begin{aligned}
 P\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 &= c(\varepsilon) \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \int_0^{\Theta/T} c(\varepsilon + x) \left[1 - Q\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2\right] \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \\
 &+ c(\varepsilon) \int_0^{\Theta/T} \frac{x^2 dx}{(e^x - 1)(e^{-\varepsilon} + e^{-x})} \\
 &- \int_0^{\Theta/T} c(\varepsilon - x) \left[1 - Q\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2\right] \frac{x^2 dx}{(e^x - 1)(e^{-\varepsilon} + e^{-x})}. \quad (86)
 \end{aligned}$$

Der dritte Summand darf ersetzt werden durch $c(\varepsilon) \int_0^\varepsilon x^2 dx = \frac{\varepsilon^3}{3} c(\varepsilon)$, da der Integrand für $1 \ll x < \varepsilon$; $e^{-x} \gg e^{-\varepsilon}$, wo er den Hauptanteil beiträgt, durch x^2 ersetzt werden darf und für $x > \varepsilon$ exponentiell verschwindet, sobald $e^{-x} \ll e^{-\varepsilon}$. Der vierte Summand darf vernachlässigt werden, da für den wesentlich in Betracht kommenden Teil $1 \ll x < \varepsilon$ nach unserer Annahme $c(\varepsilon - x) \ll c(\varepsilon)$ und da für $x > 2\varepsilon$, wo [da $c(\varepsilon)$ eine gerade Funktion ist] $c(\varepsilon - x) = c(\varepsilon)$ oder sogar $c(\varepsilon - x) \gg c(\varepsilon)$ das im Nenner auftretende e^x dafür sorgt, daß dort der vierte Summand gegen den zweiten vernachlässigt werden kann. Das beim ersten Summand auftretende Integral ist eine Zahl der Größenordnung 1, darf deshalb gegen das beim dritten auftretende $\frac{\varepsilon^3}{3} \gg 1$ vernachlässigt werden und statt (86) dürfte man schreiben:

$$P\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 = \frac{\varepsilon^3}{3} c(\varepsilon) - \int_0^{\Theta/T} c(\varepsilon + x) \left[1 - Q\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2\right] \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Diese Integralgleichung aber wird für $\varepsilon \gg 1$ gelöst durch den Ansatz

$$c(\varepsilon) = \frac{3P}{\varepsilon^3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3,$$

da dann das Integral für wachsende Werte von ε verschwindet, und mithin ist die Annahme eines für große Werte von ε exponentiell ansteigenden $c(\varepsilon)$ als sich selbst widersprechend widerlegt.

Daraus folgt zunächst, daß

$$\chi(\varepsilon) = \frac{c(\varepsilon)}{kT(e^\varepsilon + 1)(e^{-\varepsilon} + 1)} \quad \text{für } |\varepsilon| \gg 1$$

wegen des Ansteigens des Nenners exponentiell verschwindet, da dieses nicht durch ein entsprechendes Anwachsen von $c(\varepsilon)$ kompensiert werden

kann. Dies bedeutet, daß sich wiederum nur diejenigen Elektronen merklich an der Stromleitung beteiligen, deren Energie an der kritischen Stelle 1 bis 2 (Fig. 2) liegt.

Ist aber ε von der Größenordnung 1, so ändert sich (82) nicht wesentlich, wenn für die obere Grenze des Integrals statt $\frac{\Theta}{T} \gg 1: \infty$ gesetzt wird, da $c(\varepsilon - x)$ und $c(\varepsilon + x)$ für $x \gg 1$ nicht in dem Maße wachsen können, um zu verhindern, daß wegen des e^x im Nenner der Integrand hinreichend verschwindet. Damit wird ausgesagt, daß diejenigen Eigenschwingungen, für deren Frequenz die Beziehung $x = \frac{h\nu}{kT} \gg 1$ gilt, nicht mehr wesentlich am Zustandekommen des Widerstands beteiligt sind, d. h. um so langwelligere Eigenschwingungen nur noch mitmachen, je tiefer die Temperatur ist. Da Q eine reine Zahl von der Größenordnung 1 ist, darf dann in (82) $Q \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 x^2$ gegen 1 vernachlässigt werden und bei gegebenem ε hängt $c(\varepsilon)$ nur noch dank des auf der linken Seite auftretenden $\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$ von der Temperatur ab, d. h. es gilt

$$c(\varepsilon) = \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 c^*(\varepsilon),$$

wobei $c^*(\varepsilon)$ nur noch von ε allein abhängt. Daraus folgt nach (80) in der Umgebung der kritischen Stelle:

$$\chi(E) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 c^*\left(\frac{E - \omega Q_0^2}{KT}\right),$$

und daraus wie in (84) für den Strom

$$J = \frac{2e\tau}{mV} \iiint \xi^2 \chi(\varrho) \frac{G^3}{8\pi^3} d\xi d\eta d\xi = \frac{4\pi}{3\omega} \cdot \frac{e\tau}{mV} \frac{G^3}{8\pi^3} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 6\pi^2 \kappa \cdot c^*(0),$$

und mithin für den Widerstand

$$W \sim T^3.$$

Die von Grüneisen aufgestellte empirische Formel † verlangt $W \sim T^4$, doch scheinen neuere Messungen auch einem T^3 -Gesetz recht zu geben.

Es ist durchaus wesentlich, daß die „Zusammenstöße“ der Elektronen mit dem Gitter nicht vollkommen elastisch, sondern stets von einem Energieaustausch begleitet sind. Zum ersten beruht darauf natürlich die Erwärmung eines Leiters, der von einem Strom durchflossen

† Siehe z. B. Handb. d. Phys. XIII, S. 18.

wird. Dann aber ist diese Tatsache wie oben erwähnt auch entscheidend für das Verschwinden des Widerstandes mit der Temperatur. Würde man in (76) statt $E \pm h \nu$ einfach E setzen, so bekäme man für den Widerstand ein Gesetz von der Form

$$W \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{e^x + 1}{e^x - 1} x^4 dx = 2 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \cdot \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} + \frac{1}{5},$$

d. h. einen temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand, wie er sich auch nach der Theorie der Wärmestreuung von Röntgenstrahlen bei Berücksichtigung der Nullpunktsbewegung des Gitters ergäbe.

In § 3 wurde gezeigt, daß das entartete und das nicht entartete Gas hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Wir wollen zeigen, daß dies auch für die elektrische Leitfähigkeit gilt, indem wir auch hier neben dem soeben behandelten Fall $\gamma \gg 1$ des entarteten Gases den Fall $\gamma \ll 1$ untersuchen.

Die Überlegungen verlaufen im wesentlichen gleich, wie bei $\gamma \gg 1$. Man erhält wieder

$$\chi(\varrho) = -c(\varrho) \frac{\partial f_0}{\partial \varrho}. \tag{87}$$

f_0 entwickeln wir, wie in (33) nach Potenzen von $1/T$, und zwar erhält man mit (63 c)

$$f_0 = \frac{A}{A+1} \left[1 - \frac{1}{A+1} \left(\frac{\omega}{kT} \varrho^2 + \dots \right) \right],$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varrho} = -2 \varrho \frac{\omega}{kT} \frac{A}{(A+1)^2}.$$

Setzt man dies in (87) ein und berechnet sich, wie in (84), den Strom und daraus den Widerstand, so erhält man, wieder unter Benutzung der Temperatur $T_0 = \frac{\omega}{k}$, von der wir voraussetzen wollen $T_0 \ll \Theta$ für $T_0 \ll T \ll \Theta$ infolge der Nullpunktsbewegung

$$W \sim T$$

und für $T_0 \ll \Theta \ll T$

$$W \sim T^2,$$

welch letzteres Gesetz allerdings nie bei Leitern gefunden wurde. Wir wollten mit der zuletzt gegebenen Überlegung nur zeigen, daß die Möglichkeit eines Überganges zwischen zwei ganz verschiedenen Gesetzen der Leitfähigkeit besteht, der sich bei einer von der charakteristischen

völlig unabhängigen Temperatur vollzieht. Daß sich solche Übergänge wirklich ereignen, zeigt das Phänomen der Supraleitfähigkeit, das allerdings bis heute noch unerklärt ist.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor Heisenberg meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und die zahlreichen wertvollen Ratschläge, die er mir dabei hat zuteil werden lassen.

Leipzig, Institut d. Universität f. theor. Physik, 25. Juni 1928.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über die Polarisation der charakteristischen Röntgenstrahlung*.
Von H. Mark und Karl Wolf.

S. 5, Z. 4 v. u. lies $D_0 - D_8, D_1 - D_9, D_2 - D_{10}$ usw. statt D_0 bis D_8, D_1 bis D_9, D_2 bis D_{10} usw.

S. 6, Z. 9/10 v. u. lies $D_4 - D_0, D_4 - D_8, D_{12} - D_8$ usw. statt D_4 bis D_0, D_4 bis D_8, D_{12} bis D_8 usw.

* ZS. f. Phys. 52, 1—7, 1928.