

**Zur Elektronentheorie der Metalle. I**  
**Von Lothar Nordheim**

(Mit 11 Figuren)

**§ 1. Einleitung und Zusammenfassung**

Nachdem durch Pauli<sup>1)</sup> und Sommerfeld<sup>2)</sup> gezeigt worden war, daß durch die Einführung der Fermistatistik die Schwierigkeiten der alten Elektronentheorie der Metalle weitgehend beseitigt werden, ist das Problem der modellmäßigen Berechnung der freien Weglänge der Elektronen von verschiedenen Autoren, insbesondere Houston<sup>3)</sup>, Bloch<sup>4)</sup> und Peierls<sup>5)</sup> in Angriff genommen worden. Während nun der Mechanismus des Leitungsvorganges als schon recht weitgehend erfaßt angesehen werden kann, lassen sich gegen verschiedene Punkte der bisherigen Behandlungsweisen Bedenken erheben. Letztere erschweren es unter anderem, den zahlenmäßigen Erfolg der Theorien zu beurteilen. Bei Houston, der die umfassendsten numerischen Resultate gibt, wird eine fragliche Anleihe aus der Röntgenoptik zur Berechnung der Elektronenstreuung gemacht. Außerdem verwendet er nicht die korrekte Fundamentalgleichung für die Fermistatistik, was besonders für tiefe Temperaturen unzulässig ist. Bei Bloch (und Peierls) sind diese Punkte völlig klargestellt. Dagegen scheint mir bei ihm nicht immer ein einheitlicher Gesichtspunkt hinsichtlich der Approximationen festgehalten. Infolgedessen sind seine numerischen Werte etwas unbestimmt. Es soll deshalb im folgenden versucht werden, den durch die genannten Arbeiten eingeschlagenen Weg so konsequent wie

---

1) W. Pauli jr., Ztschr. f. Phys. **41**. S. 81. 1927.

2) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 1. 1928.

3) W. V. Houston, Ztschr. f. Phys. **48**. S. 449. 1928.

4) F. Bloch, I. Ztschr. f. Phys. **52**. S. 555. 1928; II., Ztschr. f. Phys. **59**. S. 208. 1930.

5) R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**. S. 121. 1930; **5**. S. 244. 1930.

möglich zu Ende zu gehen. Darüber hinaus gelang es, die Probleme des Widerstandes der Legierungen mit zu erfassen im Verfolg von Gedanken, die schon früher vom Verf.<sup>1)</sup> angedeutet worden waren.

Die vorliegende Theorie sieht zunächst recht kompliziert aus. Durch geeignete Anordnung der Rechnungen läßt sich aber genügende Durchsichtigkeit erzielen. Zu diesem Zwecke erschien es nicht überflüssig, einen systematischen Gesamtaufbau zu versuchen. Um den ganzen Gedankengang möglichst klar hervortreten zu lassen, mußten dabei verschiedene schon bekannte Überlegungen in modifizierter Form wiederholt werden. Ferner wurde von dem Aushilfsmittel, kritische Bemerkungen und Spezialausführungen in Fußnoten bzw. Anhänge zu verweisen, reichlich Gebrauch gemacht. Am Ende jeder Etappe der Rechnung sind die gewonnenen Ergebnisse, soweit sie in der Fortsetzung gebraucht werden, präzise formuliert.

In Kap. I wird in Verfolg des obigen Programms durch Zusammenfassung bekannter Ergebnisse über die Mechanik von Elektronen in periodischen Kraftfeldern der physikalische Standpunkt festgelegt. Kap. II behandelt die statistische Fundamentalgleichung, die im Anschluß an Überlegungen von Bohr<sup>2)</sup> auf eine möglichst übersichtliche und allgemeine Form gebracht wird, und es werden alle Folgerungen gezogen, die noch nicht ein Eingehen auf die spezielle Form von Übergangswahrscheinlichkeiten erfordern. Letztere werden dann in Kap. III modellmäßig bestimmt. In Kap. IV werden die Leitfähigkeiten wirklich ausgerechnet. Anhang I enthält die Behandlung eines Sekundäreffektes, und im Anhang II werden einige viel benutzte Formeln kurz abgeleitet. Er bringt zugleich einige wesentliche Vereinfachungen gegenüber den Sommerfeldschen Rechnungen.

Wir haben uns ferner bemüht, die Theorie soweit durchzuführen, als es ohne numerische Integrationen zur Bestimmung von Eigenfunktionen möglich erscheint.

Die Hauptresultate der vorliegenden Untersuchung sind kurz zusammengefaßt die folgenden:

---

1) Lothar Nordheim, *Naturwiss.* **16.** S. 1042. 1928.

2) Niels Bohr, *Studier over Metallernes Elektrontheorie*, Diss. Kopenhagen 1911.

I. Für gute Leiter stellen freie Elektronen eine auch physikalisch befriedigende Näherung an die wirklichen Verhältnisse dar (§ 2).

II. Die thermodynamischen Beziehungen für die Thermo-elektrizität werden als ganz allgemeine Folgerungen aus der kinetischen Theorie nachgewiesen (§§ 3 und 10).

III. Für hohe Temperaturen werden die Sommerfeld-schen Ansätze weitgehend gerechtfertigt. Es läßt sich in seinem Sinne eine *freie Weglänge* für die Elektronen einführen. Demzufolge gilt für gute Leiter auch das Wiedemann-Franzsche Gesetz mit seinem Wert der Konstanten<sup>1)</sup> (§§ 6 und 11).

IV. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes wird befriedigend wiedergegeben. [Hier haben wir keine Resultate, die über die von Bloch hinausgehen (§ 7).]

V. Der absolute Wert des elektrischen Widerstandes kommt größtenteils ohne wesentliche Hypothesen ad hoc heraus. Da alle Vernachlässigungen in dem Sinne des Übergangs zu möglichst locker gebundenen Elektronen liegen, ist es verständlich, daß der berechnete Widerstand eher zu klein wird. Bei den Alkalien liegt der beobachtete Wert noch innerhalb der Grenzen, die sich aus unserer Unkenntnis der genauen Potentialverteilung im Metall ergeben. Bei anderen Metallen, z. B. Gold, wird er zu klein, wie zu erwarten, da die Voraussetzungen für sie nicht mehr so gut erfüllt sind (§ 7).

VI. Das Verhalten von Legierungen findet seine volle Aufklärung. Die Matthiessensche Regel der Additivität des Zusatz- und des gewöhnlichen Widerstandes ist eine sinn-gemäße erste Näherung. Der in der klassischen Elektronentheorie nicht erklärbare Zusatzwiderstand für feste Lösungen wird gedeutet als ein Interferenzeffekt der Elektronenwellen. Seine Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis und seine absolute

1) Für tiefe Temperaturen, d. h. solche, die unterhalb der Debye-schen charakteristischen Temperatur  $\theta$  des Materials liegen, gilt dies keineswegs mehr. Es sind dort Abweichungen von der Sommerfeld-schen Theorie zu erwarten. Sie sind von Peierls qualitativ diskutiert worden. Es ist bis jetzt jedoch nicht gelungen, das Problem der Wärmeleitfähigkeit für tiefe Temperaturen systematisch zu behandeln.

Größe ergeben sich in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Das Verhalten von Kristallitgemengen und Metallverbindungen ist zum mindesten qualitativ vorauszusehen (§ 8).

## Kapitel I

### § 2. Die physikalischen Voraussetzungen

Die Behandlung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit der Metalle würde streng genommen die Lösung eines allgemeineren Problems, nämlich das der Natur des metallischen Kristallaufbaus (Kohäsion) voraussetzen. Da in dieser Richtung bis jetzt so gut wie nichts bekannt ist, muß man sich mit einer sinngemäßen Näherung begnügen. Als eine solche bietet sich zwanglos die folgende dar. Betrachten wir den Kristall als Ganzes, so läßt sich offensichtlich in einer ähnlichen Näherung wie der des Hartreeschen „self consistent field“ für Atome sagen, daß sich jedes Elektron in einem stationären Zustand im Kraftfeld der Ionen und der übrigen Elektronen befinden muß. Dabei ist das Paulische Prinzip zu berücksichtigen, daß ein jeder solcher Zustand nur zwei (wegen des Spins) Elektronen aufnehmen kann. Dieses self consistent field ist natürlich in Strenge dreifach periodisch. Wie Bloch gezeigt hat, kommt (bei Annahme der naturgemäßen Randbedingung der Zyklizität) den stationären Zuständen eines solchen Feldes ein Strom zu (vgl. weiter unten). Sie entsprechen daher in gewissem Sinne „freien“ Elektronen, und ein idealer Kristall würde eine unendliche Leitfähigkeit besitzen.<sup>1)</sup> Infolge von stets vorhandenen Störungen (Teil III) kommen jedoch Übergangsprozesse vor, die einen endlichen Widerstand hervorrufen.

Bei diesem Bild ist also die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nur sehr summarisch berücksichtigt,

1) Für Nichtleiter, insbesondere Ionenkristalle, wie die Alkalihalogenide, scheint allerdings eine solche Beschreibung nicht mehr möglich zu sein. Dies zeigt schon die Existenz scharfer Absorptionslinien, die an Elektronenübergänge zwischen ganz bestimmten Ionen geknüpft sind. (R. Hilsch und R. W. Pohl, Ztschr. f. Phys. 59. S. 812. 1930). Man kann qualitativ leicht verstehen, warum beim Vorhandensein sehr tiefer Potentialmulden die Zuordnung der Elektronen zu bestimmten Plätzen im Kristall eine bessere Beschreibung als die Blochschen Eigenfunktionen liefert, jedoch sei hier nicht näher darauf eingegangen.

nämlich durch die Abschirmung und das Pauliprinzip. Dagegen werden Austauschwirkungen und Stöße untereinander nicht mitgenommen.<sup>1)</sup> Hierin liegt die Hauptunvollkommenheit der Theorie, und es dürfte hierauf beruhen, daß die Supraleitfähigkeit durch sie nicht erklärt werden kann. Die Rechtfertigung dieser Vernachlässigungen liegt daher eigentlich nur in dem Argument, daß eine Berücksichtigung dieser Effekte außerordentliche Schwierigkeiten zu bieten scheint.<sup>2)</sup>

Wir nehmen also an, daß das Kraftfeld für ein einzelnes Elektron in nullter Näherung dreifach periodisch sei mit der Gitterkonstanten  $a$ . Der ganze Kristall enthalte  $G^3$  Elementarwürfel, habe also die Seitenlänge  $K = aG$ . (Wir beschränken uns auf kubische Symmetrie.) Die Randbedingungen seien die der Zyklizität. Es gelte daher für die Eigenfunktionen der Elektronen z. B.

$$(2,00) \quad \psi(x + K) = \psi(x), \text{ usw.}$$

Über sie ist noch folgendes als streng gültig bekannt: Sie lassen sich stets als modulierte ebene Wellen darstellen (Bloch), d. h.

$$(2,01) \quad \psi_{k_x k_y k_z} = e^{\frac{2\pi i}{K}(x k_x + y k_y + z k_z)} u_{k_x k_y k_z} = e^{\frac{2\pi i}{K}(t r)} u_t,$$

wo die  $u_t$  dreifach periodisch (Periode  $a$ ) sind. Die Energie ist eine Summe von Funktionen der Quadrate der drei Laufzahlen (Quantenzahlen)  $k_x, k_y, k_z$  [Morse<sup>3)</sup>]

$$(2,02) \quad E(k_x, k_y, k_z) = E_0(k_x^2) + E_0(k_y^2) + E_0(k_z^2).$$

Es gilt ferner die De Brogliesche Beziehung zwischen Gruppengeschwindigkeit  $v$ , Strom  $s$  und Energie  $E$  [Peierls<sup>4)</sup>]

$$(2,03) \quad s_x = e v_x = \frac{e K}{h} \frac{\partial E}{\partial k_x}.$$

Mit der Eigenwertverteilung ist also auch der Strom bekannt.

1) Daß letztere keinen übermäßigen Einfluß haben, trotzdem die Kräfte groß sind, ist allerdings nach dem Lorentzschen Argument plausibel, daß bei ihnen ja keine Stromänderung stattfindet (Impulssatz).

2) Versuche in dieser Richtung sind von F. Bloch unternommen worden. Vgl. seinen Aufsatz: „Über die Wechselwirkung der Metallelektronen“, Leipziger Vorträge 1930.

3) P. M. Morse, Phys. Rev. 35. S. 1310. 1930. Diese Arbeit enthält auch einen aussichtsreichen Weg zur genaueren numerischen Bestimmung der Eigenfunktionen.

4) R. Peierls, Ztschr. f. Phys. 53. S. 255. 1929. In seiner Formel (6) fehlt ein Faktor  $K$  auf der rechten Seite.

Über erstere läßt sich folgendes aussagen (Morse):

Im eindimensionalen Fall folgt aus der Theorie der Mathieu-schen Funktionen, daß alle Eigenwerte in Streifen liegen, die für kleine Energien sehr schmal sind, für größere breiter. In Fig. 1

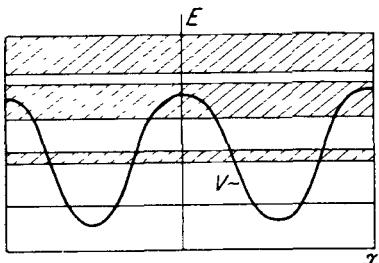


Fig. 1

den Hauptachsen für sich. Wir können eine Übersicht durch Fig. 2 gewinnen, die den zweidimensionalen Fall darstellt. Ein Punkt der Ebene bedeute einen Bewegungszustand, dessen Energie durch das

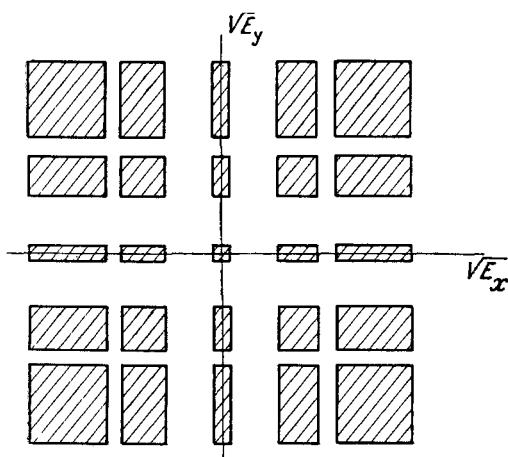


Fig. 2

sind zu dem gezeichneten periodischen Potential  $V$  die entsprechenden Zonen durch Schraffierung markiert. Auch für hohe Energiewerte haben diese Streifen einen endlichen energetischen Abstand. In jedem Streifen liegen  $G$  Eigenwerte

$$\left( -\frac{G}{2} < k \leq +\frac{G}{2} \right)$$

Im dreidimensionalen Fall besteht eine solche Zerlegung für die Komponenten der Bewegung nach

Quadrat der Länge des Vektors vom Ursprung, und dessen Richtung durch die Richtung dieses Vektors gegeben ist. Dann sind nur Zustände innerhalb der schraffierten Rechtecke möglich, und zwar gehören zu jedem gerade  $G^2$  Eigenwerte. Für drei Dimensionen hätten wir statt dessen natürlich Parallelepipede mit je  $G^3$  Eigenwerten.

Genauere Auskunft kann man für die Grenzfälle sehr tiefer und sehr hoher Terme durch Störungsrechnung erhalten. Für tiefe Terme

(Bloch) sind die Eigenwerte beinahe die einer einzelnen Potentialmulde. Ein jeder solcher ist in  $G^3$  Terme aufgespalten wegen der Entartung des Vorhandenseins von  $G^3$  gleichen derartigen Mulden. Diese bilden gerade eines der oben erwähnten Streifen (Parallelepipede). Die Energieverteilung in einem solchen ist gegeben durch

$$(2,04) \quad E = E_0 - 2\beta \left( \cos \frac{2\pi k_x}{G} + \cos \frac{2\pi k_y}{G} + \cos \frac{2\pi k_z}{G} \right),$$

$\beta$  ist das Resonanzintegral

$$\beta = \int \overline{\psi(x)} V \psi(x+a) d\tau.$$

( $\psi$  = Eigenfunktion einer einzigen Potentialmulde;  $\tau = dx dy dz$ ). Die Breite des Streifens, und nach (2,03) daher auch der Strom eines Zustandes, ist daher um so kleiner, je tiefer der betreffende Eigenwert liegt. Für die unteren abgeschlossenen Schalen der Ionen, bei denen jeder Term mit so viel Elektronen besetzt ist, als sein Entartungsgrad beträgt, sind im Kristall auch alle Plätze der entsprechenden Streifen besetzt, so daß diese Elektronen nicht am Leitungsvorgang teilnehmen können. Man braucht sie also nicht mit zu berücksichtigen.

Die Frage nach dem Besetzungsgad der obersten Streifen dürfte wesentlich sein für das Verständnis des Übergangs zu Halb- und Nichtleitern. Erfüllen z. B. die am lockersten gebundenen Elektronen gerade ganz einen solchen Streifen, und besteht dabei eine merkliche energetische Differenz bis zu dem nächsten, so wird ein solcher Kristall unter normalen Umständen überhaupt nicht leiten können. Wird aber ein Elektron künstlich (z. B. durch den inneren photoelektrischen Effekt) in einen der höheren Zustände gebracht, so kann es sich frei bewegen, wie es aus der Erfahrung bekannt ist. Für Nichtleiter dürften aber normalerweise auch die äußersten Elektronen sich noch auf solchen Zuständen befinden, die wesentlich unter der maximalen Potentialdifferenz zwischen den Ionen liegen (vgl. Fig. 1), und deren Strom daher so klein ist, daß auch aus diesem Grunde keine merkliche Leitfähigkeit zustande kommen kann. Jedenfalls sind diese Verhältnisse schon recht verwickelt.

Für die Leitfähigkeit am wichtigsten ist daher der Fall hoher Terme. Hier sind als ungestörte Eigenfunktionen einfache ebene Wellen zu nehmen, d. h.

$$(2,05) \quad \psi_f = \frac{1}{\sqrt{K^3}} e^{2\pi i \frac{(fr)}{K}},$$

$$(2,06) \quad E_f = \omega (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2); \quad \omega = \frac{\hbar^2}{2 m K^2}.$$

Bei einem periodischen Störungspotential (Peierls)

$$V = \sum_n V_n e^{2\pi i \frac{(nn)}{a}}, \quad (n \equiv n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

sind nur solche Matrixelemente

$$V_{ff'} = \int \sum_n V_n e^{\frac{2\pi i}{K} (nG + f - f')\tau} d\tau$$

von Null verschieden, bei denen

$$(2,07) \quad f - f' = nG$$

ist für irgendeinen Wert von  $n$ . Hieraus folgt, daß sowohl die Eigenwertsstörungen, als auch die Abweichung von den Eigenfunktionen (2,05) gering sind, außer wenn für zwei Zustände  $\mathbf{t}, \mathbf{t}'$ , die einer Bedingung (2,07) genügen, gerade  $E_{\mathbf{t}'}$  sehr nahe gleich  $E_{\mathbf{t}}$  ist. Da nur die Werte von  $\mathbf{t}$  in der Nähe der Abfallstelle der Fermiverteilung in Betracht kommen, (also z. B. für einwertige Metalle Werte von  $|\mathbf{t}| \sim \frac{G}{2}$ ) genügt es z. B., den Fall  $k_x$  näherungsweise gleich  $k'_x + G$

$$\left( \text{d. h. } k_x \sim + \frac{G}{2}; \quad k'_x \sim - \frac{G}{2} \right)$$

und  $k_y = k'_y$ ,  $k_z = k'_z$  zu betrachten, da dieser (sowie natürlich die aus ihm durch Vertauschung von  $x$  mit  $y$  oder  $z$  hervorgehenden) allein allen obigen Bedingungen genügt. Man hat dann das Säkularproblem der entarteten (oder beinahe entarteten) Eigenfunktionen  $\psi(k_x)$  und  $\psi(k_x - G)$  zu lösen. Das Resultat ist nach Peierls eine Eigenwertaufspaltung

$$(2,8) \quad \varepsilon = \pm \sqrt{\frac{1}{4}(E_{\mathbf{t}} - E_{\mathbf{t}'})^2 + |V_{\mathbf{t}\mathbf{t}'}|^2}.$$

Man erhält also eine Dispersion der Energieverteilung, wie in Fig. 3 angedeutet (für eine Komponente der Bewegung). Die Parabel stellt die ungestörte Verteilung (2,06) dar. Um den Wert  $k_x = \frac{G}{2}$  ergibt sich eine Auseinanderbiegung der Energiewerte entsprechend den beiden Vorzeichen in (2,08). Man findet also auch hier die Zerlegung des Eigenwertspektrums in Streifen wieder. Der Abstand dieser Streifen ist gleich der Energiedifferenz der beiden Zustände, die aus der Lösung des Säkularproblems für  $k_x = + \frac{G}{2}$  und  $k'_x = - \frac{G}{2}$  hervorgehen, also

(da für sie  $E_{\mathbf{t}} = E_{\mathbf{t}'}$ ) gleich  $2|V_{\mathbf{t}\mathbf{t}'}| = 2|V_1|$  für den untersten Streifen, und entsprechend  $2|V_n|$  für die höheren. Die Eigenfunktionen in der Nähe dieser Stellen werden dabei stehende Wellen ohne Strom. Die physikalische Bedeutung dieses Verhaltens erhellt daraus, daß (2,07) gerade die Bedingung für Laueinterferenzen ist (ganzzahlige Differenz der Wellenzahlen bei gleicher Energie!), und die verbotenen Zonen besagen, daß bei einem Versuch der Herstellung von Elektronenbahnen solcher Energie, etwa durch Beschleußung mit Elektronen entsprechender Energie von außen, eine starke Reflexion (Zurückbeugung) auftreten muß.

Es ist nun zu fragen, ob dieses Verhalten die Berechnung der Leitfähigkeit merklich beeinflussen kann. Dies hängt offensichtlich davon ab, welche relative Lage die Oberfläche der Fermiverteilung (d. h. die Fläche  $E(\mathbf{t}) = \text{const}$ ), deren Inhalt gerade gleich halben Elektronenzahl ist (für einwertige Metalle also gleich  $\frac{1}{2}G^3$ ) und die Grenzflächen

$$k_{x,y,z} = \pm \frac{nG}{2}$$

im  $\mathbf{t}$ -Raum besitzen. Für näherungsweise freie Elektronen hängt dies ab von dem Besetzungsgrad der einzelnen Elementarzellen (man hat eventuell

anzunehmen, daß die Eigenfunktionen außer der Spinentartung noch weitere Entartungen aufweisen). Bei einwertigen Metallen wäre er gleich 2. Für diesen Fall würden sich die beiden Flächen gerade nicht mehr schneiden (Inhalt des Grenzflächenkubus  $G^3$ ; Radius einer Kugel des Inhalts  $\frac{G^3}{2}$  gleich  $\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{G}{2} < \frac{G}{2}$ ). Bei Berücksichtigung der Energiedistörung durch das Potentialfeld gegenüber freien Elektronen kann dies dennoch eintreten. Es wird dabei aber die Anzahl der Elektronen, die aus diesem Grunde ein abweichendes Verhalten zeigen, d. h. derjenigen, deren Eigenfunktionen stehende Wellen sind, klein sein gegenüber dem Rest, und zwar werden sich diese Anzahlen verhalten wie die Oberfläche eines Streifens der Breite  $\varepsilon$  um das Schnittgebilde der beiden

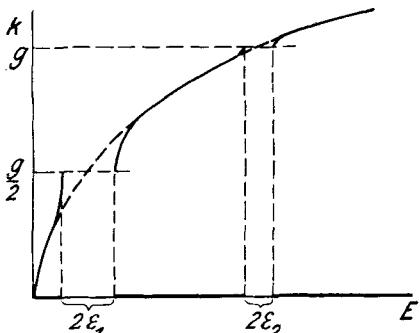


Fig. 3

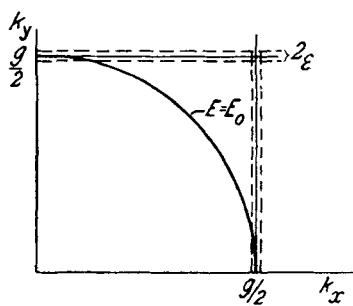


Fig. 4

Flächen zu der Gesamtoberfläche der Fermiverteilung. (Vgl. Fig. 4.) Es ist daher gerechtfertigt, von diesem Effekt abzusehen.

Eine weitere Komplikation kommt dadurch hinzu, daß die Eigenwertverteilung infolge der Dispersion (2,08) [und noch mehr bei stark gebundenen Elektronen nach (2,04)] nicht mehr kugelsymmetrisch im  $k$ -Raum, sondern nur zentrisch symmetrisch ist. Dies erschwert die statistische Behandlung außerordentlich<sup>1)</sup>, so daß wir davon absehen müssen. Diese Vernachlässigung ist wieder gerechtfertigt für beinahe freie Elektronen, für die die Abweichungen gering sind, und vielleicht für Polykristalle, bei denen eine Mittelung über alle Richtungen möglich wäre, die natürlich wieder die Kugelsymmetrie herstellen würde. Bemerkbar machen könnte sich eine solche Deformation der Eigenwertverteilung vielleicht auch in dem Anteil der Elektronen zu den spezifischen Wärmen. Um zu entscheiden,

1) Eine qualitative Diskussion für eine nicht kugelsymmetrische Verteilung gibt A. J. Rutgers in seinen Untersuchungen zum Bridgman-Effekt, Diss. Leiden 1930. Dagegen erscheint ein Versuch von Houston, a. a. O., als nicht einwandfrei.

ob ein solcher Effekt experimentell feststellbar ist, müßte aber erst eine theoretische Durchrechnung für eine solche Energieverteilung vorgenommen werden.

Um die Bedeutung der hier zusammengestellten Ergebnisse für die Theorie der Leitfähigkeit zu übersehen, müssen wir noch klarstellen, worauf es bei der letzteren wesentlich ankommen wird. Da nur die Elektronen in der Nähe der Fermioberfläche mitwirken, ist dies in erster Linie die Dichte der Eigenwertverteilung in ihrer Umgebung. Letztere ist sowohl für das thermische Verhalten, als auch nach (2,03) für den Strom der einzelnen Eigenfunktionen maßgebend. Ferner ist natürlich noch der kinetische Anteil der Elektronenenergie, d. h. die Differenz zwischen dem Mittelwert des periodischen Potentials und der tatsächlichen Energie der Abfallstelle, d. h. die Fermische maximale Nullpunktsenergie, von Belang. Dagegen haben keine Bedeutung die Eigenwertverteilung für kleine Energien, sowie etwa eine Größe wie die „Gesamtzahl der freien Elektronen“, die gar nicht rationell definiert werden kann. Im Falle eines ebenen Potentialfeldes liefert allerdings die Anzahl der Valenzelektronen einen Zusammenhang zwischen den obengenannten wesentlichen Größen, den man zu ihrer numerischen Abschätzung verwenden kann. Es soll im folgenden danach zunächst immer in den Endformeln gerade die Abhängigkeit von den genannten Bestimmungsstücken zum Ausdruck gebracht werden, da zu hoffen ist, daß diese später direkt mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können.<sup>1)</sup> Erst ganz zum Schluß werden wir dann die Formeln für freie Elektronen einführen, um numerische Resultate zu erzielen.

Um nicht zuviel offen lassen zu müssen, nehmen wir, wie üblich, speziell an, daß die Eigenwertverteilung in der Umgebung der Fermiabfallstelle die Form

$$(2,09) \quad E_{\mathbf{k}} = E_{k_x k_y k_z} = \omega |\mathbf{k}|^2 = \omega |k_x|^2 + |k_y|^2 + |k_z|^2$$

1) Eine prinzipielle Bestimmungsmöglichkeit für die Nullpunktsenergie ist z. B. durch Messung des Brechungsindex für Elektronenwellen gegeben (vgl. unten) und für die Dichte der Eigenwertverteilung durch den Anteil der spezifischen Wärmes der Elektronen. Natürlich sind diese Daten bis jetzt erst viel zu ungenau bekannt, um sie verwerten zu können.

besitzt. Daraus folgt nach (2,03)

$$(2,10) \quad v_x = \frac{s_x}{e} = \frac{K}{h} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{2\omega K}{h} k_x.$$

Für freie Elektronen ist speziell

$$(2,11) \quad \omega_0 = \frac{\hbar^2}{2mK^2}; \quad p_x = \frac{m}{e}s_x = \frac{\hbar}{K}k_x.$$

Die Rechnung wäre wohl auch durchführbar mit  $E$  als einer beliebigen Funktion von

$$(2,12) \quad k = |\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2},$$

die eventuell durch Raummittelung aus der wahren Eigenwertverteilung herzustellen wäre.

Diese Näherung wird um so besser sein, je angenäherter sich die in Betracht kommenden Elektronen wie frei verhalten. Dies scheint, für gute Leiter wenigstens, ziemlich weitgehend gewährleistet zu sein. Für freie Elektronen wird die kritische Nullpunktsenergie nach Sommerfeld

$$(2,13) \quad E_0 = \omega_0 k_0^2; \quad \frac{4\pi}{3} k_0^3 = \frac{1}{2}n,$$

$$(2,14) \quad E_0 = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3},$$

wo  $n$  die Zahl der freien Elektronen pro Kubikzentimeter ist (d. h. für  $K = 1 \text{ cm}$ ).  $E_0$  ist aber, wie schon gesagt, als Differenz der gesamten Potentialdifferenz zwischen Metallinnern und -äußern (aus dem Brechungsindex bestimmbar) und der Antrittsarbeit für Thermionen bzw. den Photoeffekt, im Prinzip meßbar, und, soweit man sehen kann, mit dem Wert (2,14) in guter Übereinstimmung.<sup>1)</sup>

Der Einfluß eines periodischen Kraftfeldes auf den kritischen Wert  $E_0$  der Energie läßt sich übrigens qualitativ leicht übersehen. Es bewirkt nach (2,04) bzw. nach (2,08) stets eine Zusammendrängung der Eigenwertverteilung, d. h. eine Verkleinerung von  $E_0$ , und zwar um so stärker, je größer seine Amplitude ist. Ein gutes Stimmen von (2,14) bedeutet daher sehr locker gebundene Elektronen.

---

1) Überhaupt sprechen alle Emissionseffekte sehr zugunsten des Wertes (2,14). Vgl. d. Bericht d. Verf., Phys. Ztschr. **30**. S. 177. 1929.

Als Endergebnis dürfen wir wohl behaupten, daß der Ansatz (2,09) für gute Leiter weitgehend gerechtfertigt sein dürfte. Ohne eine sehr mühsame numerische Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen dürfte sich kaum eine bessere Näherung gewinnen lassen.

## Kapitel II

### § 3. Die statistische Fundamentalgleichung und die thermoelektrischen Phänomene

Die Eigenwerte und der Strom der zugehörigen Eigenfunktionen seien durch (2,09) und (2,10) gegeben. Dabei sind die Quantenzahlen  $k_x, k_y, k_z$  reine Zahlen. Jedes Tripel gibt eine Elementarzelle im Phasenraum, die wegen des Spins doppelt besetzt werden kann. In Abwesenheit äußerer Störungen haben wir dann für die Gesamtheit aller Elektronen die Fermi-verteilung<sup>1)</sup> auf die Elementarzellen  $\frac{2}{K^3} dk_x dk_y dk_z$  (der Faktor 2 röhrt vom Spin her;  $\frac{1}{K^3}$  (= 1/Volumen des Kristalls) dient zur Normierung auf die Volumeneinheit)

$$(3,00) \quad f_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E_t + \mu}{kT}} + 1},$$

wobei für starke Entartung näherungsweise

$$(3,01) \quad A = e^{-\frac{\mu}{kT}} = e^{-\frac{E_0}{kT}}.$$

Hier ist  $\mu$ , und damit die kritische Energie  $E_0 = \mu$  in erster Näherung temperaturunabhängig.

Wir setzen in bekannter Weise die gestörte Verteilung an:

$$(3,02) \quad f = f_0 + f_1, \quad (f_1 \ll f_0),$$

und es werden der spezifische elektrische und Wärmestrom in der  $x$ -Richtung [unter Benutzung von (2,10)]

---

1) Die in (3,00) auftretende Boltzmannsche Konstante ist natürlich zu unterscheiden von dem Betrag  $k$  des Quantenzahlvektors. Da erstere immer in der Verbindung  $kT$  (bzw. später  $k\theta$ ) auftritt, ist eine Verwechslung kaum zu befürchten, und wir haben darum davon abgesehen, von den gebräuchlichen Bezeichnungen abzugehen. Dasselbe gilt für den Winkel  $\theta$  und der Debyeschen Temperatur  $\theta$ .

$$(3,03) \quad \left\{ \begin{array}{l} i_x = \frac{2e}{K^3} \int \int \int v_x f_1 d k_x d k_y d k_z \\ = \frac{4\omega e}{h K^2} \int \int \int k_x f_1 d k_x d k_y d k_z, \end{array} \right.$$

$$(3,04) \quad \left\{ \begin{array}{l} w_x = \frac{2}{K^3} \int \int \int v_x E_t f_1 d k_x d k_y d k_z \\ = \frac{4\omega}{h K^2} \int \int \int k_x E_t f_1 d k_x d k_y d k_z. \end{array} \right.$$

Für  $f$  besteht die verallgemeinerte Boltzmannsche Fundamentalsgleichung

$$(3,05) \quad \frac{df}{dt} = b - a.$$

Hier enthält die linke Seite den Einfluß äußerer Felder, bzw. eines Temperaturgradienten, die rechte die stoßartigen Wechselwirkungen ( $b$  = Anzahl der in Zeiteinheit in ein Element des Phasenraumes hineingeworfenen,  $a$  = der Anzahl der herausgeworfenen Elektronen).  $\frac{df}{dt}$  lässt sich in vollkommener Analogie zu der klassischen Theorie berechnen.<sup>1)</sup> Beschränkt man sich auf Variabilität in der  $x$ -Richtung, so erhält man

$$(3,06) \quad \frac{df}{dt} = - \frac{e F K}{h} \frac{\partial f}{\partial k_x} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} = - \frac{e F K}{h} \frac{\partial f}{\partial k_x} + \frac{2\omega K}{h} \frac{\partial f}{\partial x}.$$

Hier stellt der erste Term [nach Bloch, Gl. (48)] das Strömen der Verteilung unter Einfluß eines elektrischen Feldes in der  $x$ -Richtung dar, und der zweite die Diffusion infolge der Inhomogenität von  $f$  selbst (z. B. bei Bestehen eines Temperaturgefälles). Für die Diffusionsgeschwindigkeit ist natürlich die Gruppengeschwindigkeit nach (2,10) zu nehmen.

Da  $f_1 \ll f_0$  für kleine Störungen, lässt es sich in (3,06) vernachlässigen, im Gegensatz zum Stoßterm  $b - a$ , der für  $f_0$  verschwindet. Letzteres ist auch als Funktion von  $x$  mittels von  $A$  und  $T$  aufzufassen. Mit der allgemeinen Annahme<sup>2)</sup>

$$(3,07) \quad f_0 = g \left( A e^{-\frac{E}{kT}} \right),$$

1) S. Kikuchi u. L. Nordheim, Ztschr. f. Phys. **60**. S. 652. 1930.

2) Hier kann  $g$  eine beliebige Funktion des Arguments  $A e^{-\frac{E}{kT}}$  sein, so daß alle drei Statistiken (Boltzmann, Fermi-Dirac, Einstein-Bose) als Spezialfälle in (3,07) enthalten sind.

und (2,09) und (2,10) erhält man

$$(3,08) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k_x} = 2 \omega k_x \frac{\partial f_0}{\partial E}, \\ \frac{\partial f_0}{\partial x} = g' \left( e^{-\frac{E}{kT}} \frac{\partial A}{\partial x} + A e^{-\frac{E}{kT}} \frac{E}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \\ \qquad \qquad \qquad = - \frac{\partial f_0}{\partial E} \left( \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \end{array} \right.$$

also

$$(3,09) \quad \frac{df}{dt} \cong \frac{df_0}{dt} = - \frac{2 \omega K}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x \left[ -eF + \left( \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right],$$

(3,09) ist für alle drei Statistiken richtig.

Zur Berechnung des Stoßtermes ( $b - a$ ) nehmen wir vorläufig nur an, daß eine gewisse Elementarwahrscheinlichkeit  $\mathfrak{W}(f'f)$  dafür bestehe, daß in der Zeiteinheit ein Elektronensprung  $f \rightarrow f'$  stattfindet. Zunächst mag dabei  $\mathfrak{W}(f'f) \neq \mathfrak{W}(f'f')$  sein. Ihre Natur braucht erst später (Teil III) untersucht zu werden.

Um die Gesamtzahl der vorkommenden Prozesse  $f \rightarrow f'$  zu bekommen, hat man die  $\mathfrak{W}(ff')$  noch mit der „Anzahl“ der Elektronen im Anfangszustand also mit  $f(f)$  zu multiplizieren, sowie mit den für die Fermistatistik charakteristischen Faktoren  $(1 - f(f'))$ , d. h. der Wahrscheinlichkeit, den Endplatz frei zu finden, da, falls er besetzt ist, nach dem Pauliprinzip kein Übergang möglich ist. Für die Einstein-Bose-Statistik wäre der entsprechende Faktor natürlich  $1 + f(f')$ , für die Boltzmannstatistik einfach 1.

Die Gesamtänderung, die die Verteilungsfunktion infolge dieser Prozesse erfährt, ist also

$$(3,10) \quad \left\{ \begin{array}{l} -b + a = - \iiint \{ \mathfrak{W}(ff')f(1 - f') \\ \qquad \qquad \qquad - \mathfrak{W}(f'f)f'(1 - f)\} dk'_x dk'_y dk'_z. \end{array} \right.$$

Die erste Hälfte des Integrals gibt die Zahl der aus einem Element  $dk_x dk_y dk_z$  hinausgeworfenen, die zweite Hälfte die der aus allen Elementen  $dk'_x dk'_y dk'_z$  hineingeworfenen Elektronen. Der Kürze halber ist  $f(f)$  mit  $f$ ,  $f(f')$  mit  $f'$  bezeichnet.

Fehlen die äußeren Einflüsse, so ist die Stationaritätsbedingung

$$a - b = 0.$$

Damit sie durch unser  $f_0$  befriedigt wird, muß der Integrand von (3,10) verschwinden, also  $\mathfrak{W}(\mathbf{k}\mathbf{k}')$  und  $\mathfrak{W}(\mathbf{k}'\mathbf{k})$  die Reziprozitätsbeziehung

$$(3,11) \quad \mathfrak{W}(\mathbf{k}\mathbf{k}') f_0 (1 - f_0') = \mathfrak{W}(\mathbf{k}'\mathbf{k}) f_0' (1 - f_0)$$

erfüllen, d. h. nach (3,00)

$$\mathfrak{W}(\mathbf{k}\mathbf{k}') e^{-\frac{E}{kT}} = \mathfrak{W}(\mathbf{k}'\mathbf{k}) e^{-\frac{E'}{kT}}.$$

(Die Einstein-Bose- und die Boltzmannstatistik führen auf dieselbe Bedingung.) Sie besagt, daß

$$(3,12) \quad W(\mathbf{k}\mathbf{k}') = e^{E'/kT} \mathfrak{W}(\mathbf{k}\mathbf{k}') = e^{E/kT} \mathfrak{W}(\mathbf{k}'\mathbf{k})$$

eine in  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  symmetrische Funktion sein muß.<sup>1)</sup>

Dies führen wir in (3,10) ein und entwickeln gleichzeitig nach  $f_1$  (3,02). Dabei fallen die von  $f_0$ ,  $f_0'$  allein abhängigen Glieder nach (3,11) automatisch heraus, und bei Vernachlässigung der in der Störfunktion  $f_1$  quadratischen Glieder erhalten wir:

$$\begin{aligned} b - a &= \iiint W(\mathbf{k}\mathbf{k}') \left\{ e^{-\frac{E}{kT}} [f_1'(1 - f_0) - f_0' f_1] \right. \\ &\quad \left. - e^{-\frac{E'}{kT}} [f_1(1 - f_0') - f_0 f_1'] \right\} dk_x' dk_y' dk_z' \\ &= \iiint W(\mathbf{k}\mathbf{k}') \left\{ f_1' \left[ (1 - f_0) e^{-\frac{E}{kT}} + f_0 e^{-\frac{E'}{kT}} \right] \right. \\ &\quad \left. - f_1 \left[ (1 - f_0') e^{-\frac{E'}{kT}} + f_0' e^{-\frac{E}{kT}} \right] \right\} dk_x' dk_y' dk_z'. \end{aligned}$$

1) Es werde hier davon abgesehen, daß sich die Übergangswahrscheinlichkeiten beim Fließen eines elektrischen Stromes ändern könnten. Dies ist z. B. nach Peierls (a. a. O.) dann der Fall, wenn durch einen solchen die Verteilung der thermischen Gitterschwingungen beeinflußt wird. Man hat dann  $\mathfrak{W} = \mathfrak{W}_0 + \mathfrak{W}_1$  anzusetzen, wo nur  $\mathfrak{W}_0$  der obigen Bedingung genügt, und dann noch eine zweite Integralgleichung für die Verteilung der Gitterschwingungen aufzustellen. Da wir jedoch glauben, daß für alle praktisch vorkommenden Fälle dieser Effekt keine große Rolle spielt, wollen wir diese Komplikation nicht berücksichtigen. Vgl. auch die Anmerkung zu (5,05) § 5.

Nach (3,00) wird

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

also

$$(3,13) \quad \left\{ \begin{array}{l} b - a = \int \int \int W(\mathbf{k}'\mathbf{k}') \\ \cdot \left\{ f_1' \frac{f_0}{f_0'} e^{-\frac{E'}{kT}} - f_1 \frac{f_0'}{f_0} e^{-\frac{E}{kT}} \right\} dk'_x dk'_y dk'_z. \end{array} \right.$$

Vergleicht man diesen Stoßzahlansatz mit dem entsprechenden für die Boltzmannstatistik (auch unter Berücksichtigung von (3,12)):

$$b - a = \int \int \int W(\mathbf{k}'\mathbf{k}') \left\{ f_1' e^{-\frac{E}{kT}} - f_1 e^{-\frac{E'}{kT}} \right\} dk'_x dk'_y dk'_z,$$

so sieht man, daß in der benutzten Näherung (Vernachlässigung der in  $f_1$  quadratischen Glieder), die Fermifaktoren einfach bewirken, daß alle Prozeßanzahlen  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$  mit dem Faktor

$$(3,14) \quad \frac{f_0'}{f_0} e^{-\frac{(E - E')}{kT}}$$

multipliziert werden. Da dieser Ausdruck für die Boltzmannstatistik 1 ergibt  $(f_0 = A e^{-\frac{E}{kT}})$  und er auch, wie man leicht nachrechnet, für die Einstein-Bose-Statistik

$$\left( f_0 = \frac{1}{\left( \frac{1}{A} e^{E/kT} - 1 \right)} \right)$$

richtig bleibt, gilt die Form (3,13) des Stoßterms wieder allgemein.

Eine weitere Vereinfachung ist nurmehr unter gewisser Spezialisation von  $W$  möglich. Setzen wir voraus, daß unser Material isotrop sei (sphärische Symmetrie), so kann  $W$  außer von den Beträgen  $k$  bzw.  $k'$  der Vektoren  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  nur von dem von ihnen eingeschlossenen Winkel  $\theta$  abhängen, d. h. ihrer relativen Orientierung, jedoch nicht von der absoluten Lage im Raum.<sup>1)</sup> Dies ermöglicht, wie gleich gezeigt wird, den

---

1) Die genannte Voraussetzung trifft also nicht zu, wenn die Energie als Funktion von  $\mathbf{k}$  nicht mehr als kugelsymmetrisch angesehen werden kann.

Lorentzschen Ansatz für die Richtungsabhängigkeit von  $f_1$ , nämlich

$$(3,15) \quad f_1 = k_x \chi(k),$$

wo  $\chi$  nur mehr von dem Betrag  $k$  und nicht mehr der Richtung von  $\mathbf{k}$  abhängt. Er findet seine Rechtfertigung darin, daß er tatsächlich eine Auflösung der Integralgleichung für  $f_1$  ermöglicht.<sup>1)</sup>

Aus dem sphärischen Dreieck (Fig. 5) der Winkel des Dreibeins der  $x$ -Achse, der  $\mathbf{k}$ - und der  $\mathbf{k}'$ -Richtung ergeben sich die Beziehungen

$$(3,17) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_x = k \cos \vartheta; \quad k'_x = k'_x \cos \vartheta', \\ \cos \vartheta' = \cos \theta \cos \vartheta + \sin \theta \sin \vartheta \cos \alpha, \\ d k'_x d k'_y d k'_z = k'^2 \sin \theta d k' d \theta d \alpha. \end{array} \right.$$

Hiermit erhalten wir

$$\begin{aligned} b - a &= \int_{k'} \int_{\theta} \int_{\alpha} W(k, k' \theta) \\ &\quad \cdot \left\{ \chi' k' (\cos \theta \cos \vartheta + \sin \theta \sin \vartheta \cos \alpha) \frac{f_0}{f'_0} e^{-\frac{E'}{kT}} \right. \\ &\quad \left. - \chi k \cos \vartheta \frac{f'_0}{f_0} e^{-\frac{E}{kT}} \right\} k'^2 d k' \sin \theta d \theta d \alpha. \end{aligned}$$

Der Winkel  $\alpha$ , zwischen der  $x - \mathbf{k}$ - und der  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ -Ebene, tritt nur in  $\cos \alpha$  auf. Die Integration über  $\alpha$  läßt sich also ausführen:

1) Nach dem Vorgang von Bohr kann man den Ansatz (3,15) vermeiden, indem man als zu bestimmende Funktion den Gesamtimpuls aller Elektronen mit einem  $|\mathbf{k}|$  zwischen  $k$  und  $k + dk$  einführt, also

$$(3,16) \quad \mathfrak{G}(k) = \int_k^{k+dk} \int_{\vartheta} \int_{\varphi} \mathbf{k} f_1 k^2 \sin \vartheta d \vartheta d \varphi dk.$$

Die Rechnung ist jedoch auch nur unter denselben Voraussetzungen wie im Text durchführbar und liefert genau die gleichen Resultate. Es ist eben belanglos, ob man die Raumintegration (3,16) zu Anfang oder zu Ende der Gesamtrechnung durchführt. Da ersteres aber eher umständlicher ist, benutzen wir die übliche Methode.

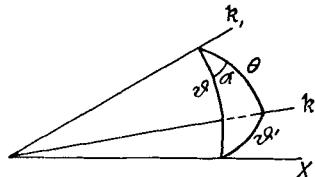


Fig. 5

$$(3,18) \quad \left\{ \begin{array}{l} b - a = k \cos \vartheta \cdot 2\pi \int_{k'}^{\infty} \int_{\theta}^{\pi} k'^2 W \\ \cdot \left\{ \chi' \frac{k'}{k} \cos \theta \frac{f_0'}{f_0} e^{-\frac{E'}{kT}} - \chi \frac{f_0'}{f_0} e^{-\frac{E}{kT}} \right\} \sin \theta d\theta dk' \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck enthält  $\cos \vartheta$  als Faktor. Bei Bildung der vollen Fundamentalsgleichung nach (3,05), (3,09) und (3,18) lässt sich daher  $k_x = k \cos \vartheta$  herausheben, womit der Ansatz (3,15) seine Rechtfertigung findet. Wir erhalten

$$(3,19) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{2\omega K}{h} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[ -eF + \left( \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] \\ = \chi \int_{k'}^{\infty} k'^2 \frac{f_0'}{f_0} e^{-\frac{E}{kT}} 2\pi \int_{\theta}^{\pi} W \sin \theta d\theta dk' \\ - \int_{k'}^{\infty} \chi' \frac{k'^3}{k} \frac{f_0}{f_0'} e^{-\frac{E'}{kT}} 2\pi \int_{\theta}^{\pi} W \cos \theta \sin \theta d\theta dk'. \end{array} \right.$$

Die linke Seite legt noch den Ansatz

$$(3,20) \quad \chi = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \mathfrak{M}(k); \quad \text{d. h.} \quad f_1 = -k_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathfrak{M}$$

nahe. Mit der, auch für alle Statistiken gültigen, Beziehung

$$(3,21) \quad \frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{f_0^2}{A k T} e^{E/kT}$$

erhalten wir schließlich als endgültige Form

$$(3,22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{2\omega K}{h} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[ -eF + \left( \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] \\ = \mathfrak{M} \int_{k'}^{\infty} \frac{f_0 f_0'}{A k T} k'^2 2\pi \int_{\theta}^{\pi} W \sin \theta d\theta dk' \\ - \int_{k'}^{\infty} \mathfrak{M}' \frac{f_0 f_0'}{A k T} \frac{k'^3}{k} 2\pi \int_{\theta}^{\pi} W \cos \theta \sin \theta d\theta dk'. \end{array} \right.$$

Wir schreiben dies

$$(3,23) \quad L = R,$$

wo  $L$  und  $R$  die linke, bzw. die rechte Seite von (3,22) bedeuten. Es ist also

$$(3,24) \quad b - a = -k_x R.$$

In (3,22) haben wir eine Integralgleichung für  $\mathfrak{M}(k)$ , und zwar ist sie (nach Multiplikation mit  $k^4$ ) symmetrisch, da ja  $W$  in  $k$  und  $k'$  symmetrisch ist. Sie ist gültig für alle drei Statistiken, für die man nur die entsprechenden Funktionen  $f_0$  einzusetzen hätte. Die charakteristischen Fermi-Dirac-, bzw. Einstein-Bose-Faktoren stecken in den Ausdrücken  $f_0 f_0' / A k T$ .

Dank des Umstandes, daß unsere Integralgleichung eine solche mit symmetrischem Kern ist, gelingt nun der allgemeine Nachweis, daß die Theorie die thermodynamischen Gesetze der Thermoelektrizität liefert.<sup>1)</sup> Die symmetrische Integralgleichung für  $\varphi(x)$

$$(3,25) \quad \begin{aligned} f(x) &= \varphi(x) - \int \varphi(x') K(x x') d x' \\ K(x x') &= K(x' x) \end{aligned}$$

besitzt nach Fredholm eine Auflösung der Form

$$(3,26) \quad \varphi(x) = f(x) + \int f(x') S(x x') d x'.$$

Wo der „lösende Kern“  $S(x x')$  nur mehr von  $K(x x')$  abhängt, und gleichzeitig mit letzterem symmetrisch ist. Daraus folgt für eine allgemeine Integralgleichung der Form

$$(3,27) \quad F(k) = \mathfrak{M}(k) H(k) - \int \mathfrak{M}(k') K(k k') d k',$$

die durch die Substitution

$$\varphi = \mathfrak{M} \sqrt{H}$$

auf (3,25) zurückgeführt wird, die Auflösung

$$(3,28) \quad \mathfrak{M}(k) = \frac{F}{H} + \int \frac{F'}{\sqrt{HH'}} S(k k') d k'.$$

Hierin ist nach (3,22) [es ist dabei mit  $k^4$  zu multiplizieren]

$$(3,29) \quad \left\{ \begin{array}{l} F(k) = - \frac{2 \omega K}{h} k^4 \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[ -e F + \left( \frac{k T}{A} \frac{\partial A}{\partial x} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \right] \\ H(k) = \int_{k'} \frac{f_0 f_0''}{A k T} k'^2 k^4 2 \pi \int_{\theta} W \sin \theta d \theta d k' \\ K(k k') = \frac{f_0 f_0'}{A k T} k'^3 k^3 2 \pi \int_{\theta} W \cos \theta \sin \theta d \theta, \end{array} \right.$$

---

1) Dieser Beweis ist dem von Bohr, a. a. O., für die klassische Statistik ganz analog.

und es wird also

$$(3,30) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{M} = & \frac{2 \omega K}{h} \left\{ \left( -eF + \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \right) \right. \\ & \cdot \left[ \frac{1}{H} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{S(kk')}{\sqrt{HH'}} dk' \right] \\ & \left. + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \left[ \frac{E}{H} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \int E' \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \frac{S(kk')}{\sqrt{HH'}} dk' \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Bildet man nun nach (3,03), (3,04), (3,20) und (3,30) unter Berücksichtigung von

$$k_x = k \cos \vartheta; \quad dk_x dk_y dk_z = k^2 dk \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

den elektrischen und Wärmestrom, so findet man

$$(3,31) \quad i_x = e K_2 \left( eF - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \right) - \frac{e K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x},$$

$$(3,32) \quad w_x = K_2 \left( eF - \frac{kT}{A} \frac{\partial A}{\partial x} \right) - \frac{K_3}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

mit

$$(3,33) \quad \left\{ \begin{aligned} K_1 = & \frac{32 \pi \omega^2}{3 h^2 K} \int_k k^4 \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ & \cdot \left\{ \frac{k^4}{H} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \int_{k'} k'^4 \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \frac{S(kk')}{\sqrt{HH'}} dk' \right\} dk, \end{aligned} \right.$$

$$(3,34) \quad \left\{ \begin{aligned} K_2 = & \frac{32 \pi \omega^2}{3 h^2 K} \int_k E k^4 \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ & \cdot \left\{ \frac{k^4}{H} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \int_{k'} k'^4 \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \frac{S(kk')}{\sqrt{HH'}} dk' \right\} dk \\ = & \frac{32 \pi \omega^2}{3 h^2 K} \int_k k^4 \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ & \cdot \left\{ \frac{E k^4}{H} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \int_{k'} E' k'^4 \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \frac{S(kk')}{\sqrt{HH'}} dk' \right\} dk, \end{aligned} \right.$$

$$(3,35) \quad \left\{ \begin{aligned} K_3 = & \frac{32 \pi \omega^2}{3 h^2 K} \int_k E k^4 \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ & \cdot \left\{ \frac{E k^4}{H} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \int_{k'} E' k'^4 \frac{\partial f'_0}{\partial E'} \frac{S(kk')}{\sqrt{HH'}} dk' \right\} dk. \end{aligned} \right.$$

Daß die Koeffizienten  $K_2$  in (3,31) und (3,32) identisch sind, folgt dabei aus der in (3,34) zum Ausdruck gebrachten Symmetriebeziehung. Es ist hierfür wesentlich, daß schon die Integralgleichung (3,22) symmetrisch ist.

Aus (3,31) und (3,32) folgen nun in bekannter Weise die Formeln für die Leitfähigkeiten und die thermoelektrischen Erscheinungen. Sie sind im Anhang II kurz abgeleitet und zusammengestellt.

Die thermoelektrischen Gesetze kommen also ohne weitere Vernachlässigung heraus, also jedenfalls für denselben Bereich, in dem die Integralgleichung (3,22) die Verhältnisse wiedergibt. Nur für so starke Felder, bei denen auf der linken Seite nicht mehr  $f_1$  neben  $f_0$  oder auf der rechten  $f_1^2$  gegen  $f_1$  vernachlässigt werden dürfte, für die also auch das Ohmsche Gesetz nicht mehr richtig wäre, könnten Abweichungen eintreten. In diesem Falle sind aber auch die thermodynamischen Ableitungen nicht mehr stichhaltig.

Zur tatsächlichen Ausrechnung der Leitfähigkeiten ist natürlich die obige Auflösung nicht gut brauchbar, da die bekannten Reihenentwicklungen für den lösenden Kern zu kompliziert werden, als daß sich die Integrationen zur Berechnung der  $K_n$  durchführen ließen. Wir werden daher uns mit aus der Natur der Probleme entspringenden Näherungslösungen zufriedengeben müssen. Dazu sind aber vorher die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W$  bzw.  $\mathfrak{W}$  zu bestimmen.

### Kapitel III

#### § 4. Die Übergangswahrscheinlichkeiten

Im § 2 hatten wir gesehen, daß in einem rein periodischen Kraftfeld die Eigenfunktionen der Elektronen einen Strom besitzen. Demnach würde für einen idealen Kristall eine unendliche Leitfähigkeit herauskommen. Bestehen aber Abweichungen von der vollkommenen Periodizität, so sind Übergangsprozesse möglich, die den durch ein äußeres Feld erzeugten Strom abzubremsen vermögen. Jede Abweichung von der strengen Periodizität ruft dementsprechend einen Widerstand hervor, und umgekehrt deutet jeder Widerstand auf eine Abweichung von der Periodizität hin.<sup>1)</sup> Als Ursachen für solche Störungen sind folgende Möglichkeiten vorhanden.

---

1) Dies gilt natürlich nur für gute Leiter, für die die in § 2 besprochenen Eigenheiten der Eigenwertverteilung keine Rolle spielen.

I. Die Wärmebewegung der Ionengitter, die ja nicht zu beseitigen ist. Sie gibt Anlaß zu einem stark temperatur-abhängigen Widerstand, eben den normalen Widerstand in reinen, vollkommenen Kristallen.

II. Verzerrungen des Gitters, also z. B. Unregelmäßigkeit des mikrokristallinen Gefüges, elastische Deformationen und dergleichen.

III. Legierungsbildung. Haben wir eine Mischung von zwei oder mehr Komponenten, so ist der Fall der festen Lösung dadurch charakterisiert, daß die einzelnen Gitterpunkte von verschiedenen Ionenarten besetzt sein werden, und zwar im idealen Fall in ganz unregelmäßiger statistischer Verteilung. Dies wird sich als Hauptursache des Zusatzwiderstandes der Legierungen herausstellen. Im allgemeinen wird natürlich meistens eine Kombination mit dem Effekt II bestehen. II und III sind im Gegensatz zu der dynamischen Störung I rein statischer Natur. Infolgedessen werden die Zusatzwiderstände temperaturunabhängig werden.

Um diese Effekte zu behandeln, müssen wir zunächst die Beschreibung des Kristallzustandes durch Hinzunahme der Bestimmungsstücke der Wärmebewegung vervollständigen. Da für nicht zu hohe Temperaturen die langsame Schwingungen die Hauptrolle spielen, reicht es aus, hierfür das Debyesche Modell zu verwenden. Die Temperaturbewegung besteht dann in der Überlagerung der voneinander unabhängigen elastischen Eigenschwingungen des Kristalls, deren Anzahl infolge der atomistischen Struktur endlich, und zwar gleich  $3G^3$  ist (Anzahl der Freiheitsgrade).

Eine jede Eigenschwingung läßt sich demnach durch einen Verschiebungsvektor

$$(4,00) \quad u_{fj}(x \ y \ z \ t) = a_{fj} n_{fj} e^{2\pi i \frac{(fr)}{K}}; \quad (fr = xf_x + yf_y + zf_z)$$

beschreiben.<sup>1)</sup>

Hier gibt das Indextripel

$$(4,01) \quad f \equiv (f_x, f_y, f_z); \quad -\frac{G}{2} \leqq f_x, f_y, f_z \leqq +\frac{G}{2}, \quad |f| = f$$

1) In Übereinstimmung mit den verwandten Randbedingungen (Zyklizität) der Elektronenwellen behandeln wir auch die elastischen Verschiebungen als laufende Wellen.

die Wellenzahl an. Der Index  $j$  markiert die Polarisierung. Zu jedem  $f$  gibt es eine longitudinale und zwei transversale Wellen.  $\mathbf{n}_{fj}$  ist der Einheitsvektor in Richtung der Verschiebung (d. h.  $\perp$  zur Wellenebene ( $f\mathbf{r}) = \text{const}$  im longitudinalen, in dieser Ebene im transversalen Fall). Die Amplituden  $a_{fj}$  sind natürlich zu quanteln. Dabei werden aus ihnen die bekannten Matrixelemente des Oszillators, also

$$(4,02) \quad |a_{fj}|^2_{NN'} = \frac{\hbar}{8\pi^2 M \nu_f} \cdot \begin{cases} N & \text{für die Übergänge } N \rightarrow N-1, \\ N+1 & " " " " N \rightarrow N+1, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Hierin ist  $M$  die Gesamtmasse des Kristalls,

$$(4,03) \quad \nu_f = \frac{c}{K} \sqrt{f_x^2 + f_y^2 + f_z^2} = \frac{c}{\lambda_f}$$

die entsprechende Schwingungszahl,  $c$  die Schallgeschwindigkeit<sup>1)</sup>, und  $N_f$  die (mittlere) Anzahl der Quanten des Oszillators  $fj$ . Im thermischen Gleichgewicht ist

$$(4,04) \quad N_{fj} = \frac{1}{e^{h\nu_f/kT} - 1}.$$

Die Matrixelemente  $a_{fj}$  sind nur für die in (4,02) angegebenen Übergänge  $\neq 0$  (Auswahlregel des Oszillators). Energie und Impuls einer Eigenschwingung sind

$$(4,05) \quad E_f = \left(N_f + \frac{1}{2}\right) h \nu_f; \quad P_f = \frac{\left(N + \frac{1}{2}\right) h \nu_f}{c}.$$

Die größte vorkommende Frequenz  $\nu_m$  ist verknüpft mit der Debye'schen charakteristischen Temperatur  $\theta$  durch die Beziehung

$$(4,06) \quad h \nu_m = k \theta = h c \left(\frac{3n}{4\pi V}\right)^{1/3},$$

oder, da die Gitterpunktanzahl  $n = G^3$ , und das Volumen  $V = K^3$  ist,

$$(4,07) \quad \nu_m = \frac{c G}{K} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} = \frac{c}{a} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}.$$

---

1) Wir nehmen sie der Einfachheit der Rechnung halber als konstant an. Bei den übrigen großen Vernachlässigungen hätte die an sich mögliche Berücksichtigung des feineren Effekts der Dispersion nicht viel Zweck.

Die Gesamtverschiebung  $u$  ist einfach die Überlagerung der Verschiebungen (4,00), also

$$(4,08) \quad u = \sum_{ij} a_{ij} n_{ij} e^{2\pi i \frac{f(r)}{\lambda}}.$$

Alle diese Beziehungen sind aus der Theorie der festen Körper wohlbekannt. Deshalb ist es wohl unnötig, sie hier eingehender zu erläutern. Zur vollständigen Beschreibung des Kristallzustands ist jedenfalls neben der Verteilungsfunktion für die Elektronen noch diejenige für die Wärmeschwingungen [also (4,04)] erforderlich.

Auch die Beschreibung des Potentialfeldes im Kristall ist noch für die Berücksichtigung der Einflüsse II und III zu vervollständigen. Wir denken uns zunächst das dreifach periodische Kraftfeld des idealen Kristalls in der Gitterpotentialform

$$(4,09) \quad V = \sum_n F(r - a n); \quad (n \equiv n_x, n_y, n_z)$$

dargestellt, was bekanntlich stets möglich ist. Das Indextripel  $n$  markiert die einzelnen Gitterpunkte, und die Gesamtwirkung ist in die Summe der Wirkung der einzelnen Ionen zerlegt. D. h. es ist  $F(r)$  das Potential eines Ions an dem Gitterpunkt  $n = 0$ , wobei jedoch die Abschirmung durch die Verteilung der freien Elektronen als mit hineingezogen zu denken ist.

Den Störungseffekten I, II, III wird nun in folgender Weise Rechnung getragen. Nach (4,03) ist zunächst jeder Gitterpunkt um  $u(n)$  verschoben, d. h. den Wert von  $u$  an der Stelle  $r = a n$ . Den Zerrungseffekt II bekommen wir dadurch, daß wir noch eine Verschiebung um einen Vektor  $A_n$  (Komponenten  $\delta_{xn}, \delta_{yn}, \delta_{zn}$ ) hinzufügen. Haben wir schließlich Legierungen nach III, so sind die Gitterpotentiale selbst nicht mehr an jedem Gitterpunkt dieselben. Wir haben also auch an sie einen Index  $n$  anzuhängen.  $F_n$  hängt also davon ab, welche Ionengattung gerade im Gitterpunkt  $n$  sitzt. Wir werden annehmen, daß wir  $l$ -Atomsorten haben mit den relativen Anzahlen  $p_1, p_2, \dots, p_l$ . Es ist also z. B. die Wahrscheinlichkeit bei ganz unregelmäßiger Verteilung, daß am

Punkt  $n$  gerade ein Atom der Art  $s$  sitzt gleich  $p_s$  usw., und natürlich

$$(4,10) \quad \sum_s p_s = 1.$$

Unter Berücksichtigung dieser Einflüsse ist also das Potential für die Elektronenbewegung nicht mehr durch (4,09) gegeben, sondern durch

$$(4,11) \quad V = \sum_n F_n(r - a n - u_n - \Delta_n).$$

Im Sinne des § 2 fassen wir nun die Abweichung von (4,11) von der reinen Periodizität als Störpotential auf.<sup>1)</sup> Vermittels dieses Störpotentials sind die Elektronenzustände untereinander und mit den Wärmeschwingungen gekoppelt. Die hierdurch induzierten Übergänge werden in bekannter Weise dadurch ausgerechnet, daß man zunächst die zugehörigen Matrixelemente der Störungsenergie  $V_{f'fN'N}$  bestimmt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten<sup>2)</sup> für den Übergang  $f \rightarrow f'$  des Elektronenzustandes und  $N \rightarrow N'$  des Schwingungszustandes sind dann

$$(4,12) \quad \mathfrak{W}(ff'N'N') = |V_{f'fN'N}|^2 \frac{\partial}{\partial t} \frac{4 \sin^2 \frac{\pi}{h} (E - E^*) t}{(E - E^*)^2}.$$

Hierbei sind  $E$  und  $E^*$  die Energien des Gesamtsystems vor und nach dem Prozeß. Diese Wahrscheinlichkeiten haben wir dann später in die Fundamentalgleichung (3,22) einzusetzen.

Da wir  $\Delta_n$  und  $u_n$  als klein gegenüber der Gitterkonstante  $a$  annehmen können, werden wir (4,11) nach ihnen entwickeln und beim ersten Glied abbrechen:

$$(4,13) \quad V = \sum_n \{F_n(r - a n) - [(\Delta_n + u_n) \operatorname{grad} F(r - a n)]\}.$$

1) Was hierbei als rein periodischer Anteil im Legierungsfall anzusehen ist, wird sich von selbst herausstellen.

2) Vgl. z. B. M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik. Berlin 1930. § 65. Dort wird zunächst die Wahrscheinlichkeit  $\Phi$  für einen bestimmten Endzustand zu einer beliebigen Zeit ausgerechnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit in der Zeit  $\Delta t$  ist also  $\frac{\partial \Phi}{\partial t} \Delta t$ , also  $\frac{\partial \Phi}{\partial t}$  für 1 Sek. Hierdurch kommt die Differentiation nach  $t$  in den obigen Ausdruck hinein. Sie ist aber erst nach der Summation über die benachbarten Endzustände wirklich auszuführen, genau wie in der Strahlungstheorie, mit der die folgenden Rechnungen überhaupt große Ähnlichkeit zeigen.

(Der zweite Teil ist hierbei ein skalares Produkt). Die aus (4,13) entstehenden Matrixelemente zerfallen nun in zwei Klassen, nämlich in solche, bei denen sich der Schwingungszustand ändert, oder nicht. Wir behandeln zunächst die letzteren, fragen also nach den Übergängen, bei denen zwar ein Übergang  $t \rightarrow t'$  stattfindet, während die Oszillatoren im selben Zustand verbleiben.

Da die Diagonalelemente der Matrizen der Oszillatoren verschwinden, kommen für diese Übergänge nur die Anteile von (4,13) in Betracht, die von den Oszillatoramplituden  $a_{f,j}$  frei sind, und wir erhalten nach der bekannten Regel

$$(4,14) \quad \left\{ V_{t,t'} = \sum_n \int \{ F_n(\mathbf{r} - a\mathbf{n}) - A_n \operatorname{grad} F_n(\mathbf{r} - a\mathbf{n}) \} \cdot \psi_t \bar{\psi}_{t'} d\tau. \right.$$

Diesen Ausdruck suchen wir so umzuformen, daß in jedem Summenglied die Funktionen  $F_n$  bzw.  $\operatorname{grad} F_n$  an denselben Stellen (d. h.  $n = 0$ ) zu nehmen sind. Dies gelingt wie folgt. Die Eigenfunktionen haben nach (2,01) die Periodizitätseigenschaft

$$(4,15) \quad \psi_t(\mathbf{r}) = e^{\frac{2\pi i(t\mathbf{n})a}{K}} \psi_t(\mathbf{r} + a\mathbf{n}).$$

Es ist daher

$$(4,16) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_{-\frac{K}{2}}^{+\frac{K}{2}} F(\mathbf{r} - a\mathbf{n}) \psi_t \bar{\psi}_{t'} d\tau = \int_{-\frac{K}{2}-a\mathbf{n}}^{+\frac{K}{2}-a\mathbf{n}} F(\mathbf{r}) \psi_t \bar{\psi}_{t'}(\mathbf{r} + a\mathbf{n}) d\tau \\ & = e^{\frac{2\pi i(t-t')\mathbf{n}a}{K}} \int_{-\frac{K}{2}-a\mathbf{n}}^{+\frac{K}{2}-a\mathbf{n}} F \psi_t \bar{\psi}_{t'} d\tau. \end{aligned} \right.$$

Da nun  $F$  als Gitterpotential eines Ions nur in einem kleinen Bereich (von der Größenordnung  $a^3$  eines Elementarwürfels) merklich  $\neq 0$  ist, können wir die Integrationsgrenzen ohne merklichen Fehler um  $a\mathbf{n}$  verschieben, da nur der Bereich, in dem  $F$  endlich ist, zum Wert des Integrals beiträgt. Das letzte Integral geht dann über in

$$(4,17) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_{-\frac{K}{2}}^{+\frac{K}{2}} F \psi_t \bar{\psi}_{t'} d\tau = e^{\frac{2\pi i(t-t')\mathbf{n}a}{K}} F_{t,t'}, \end{aligned} \right.$$

wo  $F_{\mathbf{k}t'}$  das gewöhnliche Matrixelement für ein einzelnes Gitterpotential ist. Damit wird aus (4,14) in leicht verständlicher Bezeichnungsweise

$$(4,18) \quad \left\{ \begin{array}{l} |V_{\mathbf{k}t'}|^2 = \sum_{\mathbf{n} \mathbf{m}} e^{\frac{2\pi i (\mathbf{k}-\mathbf{k}')(\mathbf{n}-\mathbf{m})a}{K}} \\ \cdot \{F_{\mathbf{n}tt'} + A_n \text{ grad } F_{\mathbf{n}tt'}\} \overline{\{F_{\mathbf{m}tt'} + A_m \text{ grad } F_{\mathbf{m}tt'}\}}. \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck hängt mit von der zufälligen Verteilung der  $A_n$  und der Atomarten auf die Gitterpunkte ab, die nach unserer Annahme ganz unregelmäßig ist. Haben wir einen genügend großen Kristall, so ändert sich diese Verteilung von Ort zu Ort. Es interessiert also nicht die obige Größe selbst für eine bestimmte Verteilung, sondern nur ihr *Mittelwert* über alle Verteilungen, da letzterer allein beobachtbar ist. Wir erhalten ihn wie folgt.<sup>1)</sup>

Wir bezeichnen die Mittelbildung durch einen geschweiften Querstrich. Die Werte der schwankenden Größen seien für verschiedene Gitterpunkte statistisch unabhängig voneinander, d. h. es soll z. B. für den Gitterpunkt  $\mathbf{n}+1$  nichts ausmachen, welchen Wert die entsprechende Größe am Gitterpunkt  $\mathbf{n}$  besitzt. Dann können wir definieren:

$$(4,19) \quad \widetilde{A}_n^2 = A^2; \quad \widetilde{A}_n = 0; \quad \widetilde{A_n A_m} = 0 \text{ (falls } \mathbf{n} \neq \mathbf{m}).$$

In einzelne Komponenten zerlegt wäre

$$(4,20) \quad \left\{ \begin{array}{l} \widetilde{\delta_x}_n = 0; \quad \widetilde{\delta_x^2}_n = \delta_y^2 n = \delta_z^2 n = \delta^2; \quad \widetilde{\delta_x \delta_y} = 0, \\ \widetilde{A^2} = \widetilde{\delta_x^2} + \widetilde{\delta_y^2} + \widetilde{\delta_z^2} = 3 \delta^2. \end{array} \right.$$

Für den Mittelwert von  $F_{\mathbf{n}tt'}$  erhalten wir nach der Definition des Mittelwertes unter Berücksichtigung von (4,10)

$$(4,21) \quad \widetilde{F}_{\mathbf{n}tt'} = \sum_s p_s F_{s tt'},$$

was natürlich nicht mehr von  $\mathbf{n}$  abhängt, und damit wegen der statistischen Unabhängigkeit der verschiedenen Gitterpunkte

$$(4,22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \widetilde{F}_{\mathbf{n}tt'} \widetilde{F}_{\mathbf{m}tt'} = \left\{ \begin{array}{ll} \widetilde{F}_{\mathbf{n}tt'} \widetilde{F}_{\mathbf{m}tt'} = \sum_s p_s p_t F_{s tt'} \widetilde{F}_{tt'} & \text{für } \mathbf{n} \neq \mathbf{m} \\ |\widetilde{F}_{\mathbf{n}tt'}|^2 = \sum_s p_s |F_{s tt'}|^2 & \text{für } \mathbf{n} = \mathbf{m}, \end{array} \right. \\ \end{array} \right.$$

1) Vgl. die analoge Überlegung für die Röntgenoptik bei M.v. Laue, Ann. d. Phys. 56, S. 497. 1918.

und damit aus (4,18)

$$(4,23) \quad \left\{ \begin{array}{l} |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 = \sum_{\mathbf{n}} \sum_s p_s A_s^2 |\operatorname{grad} F_{s\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \\ + \sum_{\mathbf{n}} \widetilde{|F_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2} + \sum_{\mathbf{n}} \sum'_{\mathbf{m}} e^{\frac{2\pi i (\mathbf{k}-\mathbf{k}')(\mathbf{n}-\mathbf{m})\alpha}{K}} \widetilde{F}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \widetilde{F}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{array} \right.$$

$\sum_{\mathbf{n}} \sum'_{\mathbf{m}}$  bedeutet dabei in üblicher Weise Summation unter Fortlassung der Diagonalglieder  $\mathbf{m} = \mathbf{n}$ . Es findet also eine additive Zerlegung in die Anteile der Zerrungen und der Legierungsunregelmäßigkeit statt, d. h.

$$(4,24) \quad |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 = |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|_Z^2 + |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|_L^2.$$

Die einfache  $\sum_{\mathbf{n}}$  bedeutet nur Multiplikation mit der Anzahl der Gitterpunkte, also mit  $G^3$ , da ja alle Summanden nach der Mittelung gleich sind. Also wird

$$(4,25) \quad |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|_Z^2 = G^3 \sum_s p_s A_s^2 |\operatorname{grad} F_{s\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2.$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat  $A_s^2$  kann noch von der Atomsorte abhängen. Wir haben deshalb noch den Index  $s$  hinzugefügt.

Bei dem Legierungseffekt ergänzen wir die  $\sum'$  durch die Diagonalglieder und ziehen sie wieder ab. Damit wird

$$(4,26) \quad |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|_L^2 = G^3 \left\{ \widetilde{|F|^2} - |\widetilde{F}|^2 \right\} + |\widetilde{F}|^2 \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{m}} e^{\frac{2\pi i (\mathbf{k}-\mathbf{k}')(\mathbf{n}-\mathbf{m})\alpha}{K}}.$$

Das letzte Glied gibt den Einfluß des rein periodischen Anteils des Potentials wieder, der sich in erster Linie in den früher besprochenen Laueinterferenzen äußert. Nach den Ausführungen des § 2 ist er wegzulassen, als schon in der Annahme der Eigenfunktionen nullter Näherung enthalten. Es kommt also nur auf das Schwankungsglied an, das sich wie folgt umschreiben läßt:

$$(4,27) \quad |V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|_L^2 = G^3 \frac{1}{2} \sum_{s,t} p_s p_t |F_s - F_t|_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^2,$$

wo

$$(4,28) \quad |F_s - F_t|_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^2 = \left| \int (F_s - F_t) \psi_{\mathbf{k}} \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} d\tau \right|^2$$

das Matrixelement der Differenz der Potentiale  $F_s$  und  $F_t$  (genommen an ein und demselben Gitterpunkt) ist. Man bestätigt (4,27) unter Benutzung von (4,10) wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{s,t} p_s p_t |F_s - F_t|^2 &= \frac{1}{2} \sum_{s,t} p_s p_t \{ |F_s|^2 + |F_t|^2 - F_s \bar{F}_t - \bar{F}_s F_t \} \\ &= \sum_s p_s |F_s|^2 - \sum_{s,t} p_s p_t F_s \bar{F}_t = \widetilde{|F|^2} - \widetilde{F} \widetilde{\bar{F}}. \end{aligned}$$

In (4,27) kommt zunächst die Abhängigkeit von der Konzentration klar zum Ausdruck. Für ein Gemisch von nur zwei Atomsorten, deren Konzentrationen dann  $p_1 = p$  bzw.  $p_2 = 1 - p$  sind, erhält man z. B. Proportionalität mit  $\frac{1}{2} p(1-p)$ .

Wir behandeln jetzt auf analoge Weise die Übergänge mit Änderung des Schwingungszustandes. Für sie ist der Teil der Störungsenergie (4,13) wirksam, der die Amplituden der Oszillatoren enthält, also (nach 4,08)

$$(4,29) \quad V = - \sum_{fj} \sum_n a_{fj} e^{\frac{2\pi i (fn)a}{K}} (\mathbf{n}_{fj} \operatorname{grad} F(\mathbf{r} - a\mathbf{n})).$$

Da die Anteile der verschiedenen Oszillatoren hierin additiv sind, gelten ganz entsprechende Auswahlregeln wie für ein elektrisches Strahlungsfeld. Es finden nur Übergänge statt, bei denen ein einzelner Oszillator allein beteiligt ist und nicht mehrere zugleich. Dabei kann sich seine Quantenzahl nach (4,02) auch nur um  $\pm 1$  ändern. Es gibt also nur die folgenden Matrixelemente

$$(4,30) \quad \left\{ \begin{array}{l} V_{\mathbf{r}' N_f N_f' \pm 1} = a_{fj} \sum_n e^{\frac{2\pi i (fn)a}{K}} \int (\mathbf{n}_{fj} \operatorname{grad} F_n(\mathbf{r} - a\mathbf{n}) \cdot \psi_{\mathbf{r}'} \bar{\psi}_{\mathbf{r}'} d\tau, \end{array} \right.$$

wobei  $a_{fj}$  die entsprechenden Werte aus (4,02) annimmt. Der obige Ausdruck lässt sich auf genau dieselbe Weise umformen und mitteln wie (4,14), und man erhält mit der Abkürzung

$$(4,31) \quad L_n = \int (\mathbf{n}_{ij} \operatorname{grad} F_n(\mathbf{r})) \psi_{\mathbf{r}} \bar{\psi}_{\mathbf{r}'} d\tau; \quad \tilde{L} = \sum_s p_s L_s$$

analog zu (4,26)

$$(4,32) \quad \left\{ \begin{array}{l} |\overline{V_{\mathbf{r}' N_f N_f' \pm 1}}|^2 = |a_{fj}|^2 \\ \cdot \left\{ \sum_n (|\overline{L}|^2 - |\tilde{L}|^2) + |\tilde{L}|^2 \left| \sum_n e^{\frac{2\pi i (f-f'+f)n a}{K}} \right|^2 \right\}. \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck zerfällt wieder in zwei Teile. Der erste kommt nur durch die Legierungsunregelmäßigkeit zustande und ver-

schwindet für reine Metalle. Wir werden ihn im Anhang I untersuchen und zeigen, daß der durch ihn erzeugte Widerstand stets klein ist gegenüber dem durch die Matrixelemente (4,27) hervorgerufenen, d. h. dem gewöhnlichen Zusatzwiderstand. Der wesentliche Anteil ist also der zweite.

Nun ist in der Summe

$$\sum_n e^{\frac{2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{f}) \cdot \mathbf{n} \alpha}{K}} = \sum_{n_x} e^{\frac{2\pi i (k_x - k'_x + f_x) n_x}{G}} \sum_{n_y} \sum_{n_z} .$$

Jedes Glied eine Potenz der  $G$ -ten Einheitswurzel. Die Summen verschwinden also, außer wenn die Interferenzbedingung

$$(4,33) \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{f} = lG,$$

oder in Komponenten

$$(4,34) \quad k_x - k'_x + f_x = l_x G \text{ usw.} \quad (l_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

mit ganzzahligen Werten für die Vektorkomponenten  $l_x, l_y, l_z$  erfüllt ist. Für gewöhnliche Verhältnisse kommen nur die Übergänge mit  $l = 0$  in Betracht.<sup>1)</sup> Für sie bedeutet im

1) Dies läßt sich folgendermaßen einsehen. Wie sich später zeigen wird, tritt bei Summierung über alle Endzustände zu der Interferenzbedingung (4,32) noch der Energiesatz hinzu. Von einem gegebenen  $\mathbf{k}$  sind daher nur Übergänge in solche  $\mathbf{k}'$  möglich, die innerhalb der Kugelschale im  $\mathbf{k}$ -Raum ( $\omega k^2$  ist die Energie eines Elektronenzustandes)

$$k^2 - \hbar \nu_m / \omega < k'^2 \leq k^2 + \hbar \nu_m / \omega$$

liegen, wobei  $\hbar \nu_m \ll \omega k^2$  ist, da nur die Werte von  $k$  in der Nähe der Abfallstelle der Fermiverteilung in Betracht kommen (z. B. für einwertige Metalle  $k_0 = \frac{G}{2} \left( \frac{3}{n} \right)^{1/2}$ ). Für die Übergänge mit  $l = 0$  sind auch alle

Endzustände in diesem Bereich möglich. Suchen wir aber ein  $\mathbf{k}'$ , bei dem z. B.  $l_x = 1$ , also  $k_x - k'_x \cong G$ , so sehen wir, daß nur solche Endzustände innerhalb der obigen Schale liegen, bei denen sich die Richtung von  $\mathbf{k}$ , d. h. der Bewegung, ungefähr umkehrt (deshalb nennt sie Peierls „Umklapprozesse“). Sie erfüllen aber nur einen beschränkten Bereich der Schale, d. h. die Anzahl der entsprechenden Übergänge ist wesentlich kleiner als die derjenigen mit  $l = 0$ , so daß sie vernachlässigt werden können. Dies gilt erst recht für den Fall, daß mehr als eine Komponente von  $l \neq 0$ , oder daß eine solche einen größeren Wert als 1 hat. Peierls meint jedoch, daß trotzdem für tiefe Temperaturen die Umlapprozesse wesentlich werden können, da unter gewissen Umständen (ungenügender Ausgleich der Gitterschwingungen durch die eigentliche Kristallwärmeleitung gegenüber der Beeinflussung durch die Elektronenübergänge) die normalen Übergänge nicht zur Abbremsung eines Stromes führen können.

Spezialfall freier Elektronen (4,32) die Erhaltung des Impulses, da der Elektronenimpuls nach (2,11)  $p = \frac{h\mathbf{k}}{K}$ , und derjenige der elastischen Wellen  $\mathfrak{P} = \frac{h\nu}{c} = \frac{hf}{K}$  ist (nach 4,03). Berücksichtigt man noch den Energiesatz, der später (§ 5) hinzukommen wird, so kann man leicht zeigen, daß die möglichen Prozesse beschrieben werden können als eine Braggsche Reflexion der De Brogliewellen der Elektronen an den elastischen Schallwellen. Die Energieübertragung kommt dadurch zustande, das letztere ja auch fortlaufend und nicht stehend sind. Sie entspricht ganz dem Dopplereffekt bei Reflexion an einem bewegten Spiegel.

Das für die Übergänge wesentliche Quadrat der Matrixelemente wird nun nach (4,31—4,33) (mit  $l = 0$ )

$$(4,35) \quad \overline{|V_{N_f N_f \pm 1}|^2} = G^6 |a_{fj}|^2 \left| \int (\mathfrak{n}_{ij} \operatorname{grad} \tilde{F}) \psi_i \bar{\psi}_r d\tau \right|^2,$$

wo für  $\tilde{F}$  der Wert nach (4,21) einzusetzen wäre. Wir lassen der Einfachheit halber das Mittelwertzeichen im folgenden fort.

Zur Diskussion von (4,35) sind noch die auch in (4,25) auftretenden Matrixelemente von  $\operatorname{grad} F$  zu untersuchen. Zunächst erhält man durch partielle Integration wegen der Periodizität der  $\psi_i$

$$(4,36) \quad \int (\mathfrak{n}_{ij} \operatorname{grad} F) \psi_i \bar{\psi}_r d\tau = - \int F (\mathfrak{n}_{ij} \operatorname{grad} \psi_i \bar{\psi}_r) d\tau.$$

Nun ist nach (2,01)

$$(4,37) \quad \operatorname{grad} \psi_i \bar{\psi}_r = \frac{2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{K} \psi_i \bar{\psi}_r + e^{\frac{2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \tau}{K}} \operatorname{grad} u_i \bar{u}_r.$$

Wir erhalten also zwei Anteile. Der erste enthält die gewöhnlichen Matrixelemente von  $F$ , d. h. des Potentials eines Gitterpunktes. Für die Abschätzung des zweiten kommt wieder der Umstand zu Hilfe, daß  $F$  nur in einer kleinen Umgebung des Nullpunktes  $\neq 0$  ist. In dieser ist die Exponentialfunktion merklich gleich 1.<sup>1)</sup> Wegen der Periodizität der  $u_i$  mit  $a$  ist ferner

---

1) Es ist  $K = aG$ ;  $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| \leq \frac{G}{2}$ . Die obige Vernachlässigung bedeutet, daß im Bereich eines einzelnen Ions die Amplitude der elastischen Verschiebung nicht merklich variiert, d. h. die Wellenlänge groß ist gegenüber dem Ionenradius. Wenn die Ionen als Ganzes

$$\begin{aligned} G^3 \int F(\tau) \operatorname{grad} u_t \bar{u}_{t'} d\tau &= \sum_n \int F(\tau - a_n) \operatorname{grad} u_t \bar{u}_{t'} d\tau \\ &= \int V \operatorname{grad} u_t \bar{u}_{t'} d\tau. \end{aligned}$$

Für diese Größe hat Bloch [a. a. O., Formel (64a)], es ist dort versehentlich ein Faktor 2 weggelassen, und sein  $C$  entspricht bei uns  $G^3 C$ ] den Näherungsausdruck

$$(4,38) \quad \int V \operatorname{grad} u_t \bar{u}_{t'} d\tau = \frac{4\pi i}{K} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{G^3 h^3}{8\pi^2 m} C$$

abgeleitet, wo

$$(4,39) \quad C = \int_{a^3} \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|^2 d\tau.$$

Die Integration ist über einen Kubus  $a^3$  zu erstrecken, und es ist angenommen, daß die  $u_t$  und  $u_{t'}$  nicht merklich voneinander verschieden sind, so daß in (4,39) der Index fortgelassen werden kann. Dies ist berechtigt, da die Beträge  $k$  und  $k'$  sehr nahe gleich sind.

Als Gesamtresultat erhalten wir also

$$(4,40) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int \operatorname{grad} F \psi_t \bar{\psi}_{t'} d\tau = -\frac{2\pi i}{K} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') G^3 \left\{ F_{tt'} + \frac{Ch^2}{4\pi^2 m} \right\} \\ = -\frac{2\pi i}{K} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') G^3 H_{tt'}, \end{array} \right.$$

wo  $H_{tt'}$  nur eine Abkürzung für die Klammer ist. Wesentlich ist vor allem die Proportionalität des ganzen Ausdrucks mit  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . Da für freie Elektronen  $u_t$  konstant ist, verschwindet für sie der zweite Teil ( $C$ ) von (4,40). In der Blochschen Rechnung kommt gerade nur dieser letztere vor. Da seine übrigen Vernachlässigungen aber auch auf einen Übergang zu freien Elektronen herauslaufen, erscheint dies als nicht ganz konsequent. Wir werden zunächst den vollen Ausdruck mitnehmen.

Mit dem Resultat (4,40) läßt sich nun das skalare Produkt in (4,35) auswerten.  $n_{fi}$  war der Einheitsvektor in der Verschiebungsrichtung der betreffenden elastischen Welle. Für

---

ohne Deformation durch die Schwingungen mitgeführt würden, bestände sie sogar streng zu Recht, was in der Formel nicht klar zum Ausdruck kommt, da in ihr die elastischen Schwingungen als die eines Kontinuums behandelt werden.

gegebene Wellenzahl  $\mathbf{f}$  ist der Einheitsvektor der Wellennormale nach (4,00) gleich  $\mathbf{f}/f$ , d. h. nach (4,33) (mit  $l = 0$ ) auch gleich  $(\mathbf{f} - \mathbf{f}')/f$ , d. h. es ist  $\mathbf{f} \parallel \mathbf{f} - \mathbf{f}'$ . Für transversale Wellen, d. h. Verschiebung  $\perp$  zur Normalen verschwindet also das skalare Produkt  $n_{ij}(\mathbf{f} - \mathbf{f}')$ . Sie geben in dieser Näherung daher keinen Beitrag zum elektrischen Widerstand. Es kommen also nur die longitudinalen Schallschwingungen in Betracht, und wir können daher den Polarisationsindex  $j$  weglassen. Für letztere ist  $n_f \parallel \mathbf{f} - \mathbf{f}'$ , also nach (4,03)

$$n_f(\mathbf{f} - \mathbf{f}') = |\mathbf{f} - \mathbf{f}'| = |\mathbf{f}| = \frac{K \nu_f}{c}.$$

Wir erhalten als Endresultat nach (4,35), (4,40) unter Berücksichtigung von (4,02)

$$(4,41) |V_{\mathbf{f} \mathbf{f}' N_f N_f'}|^2 = \frac{\hbar \nu_f}{2 M c} |G^3 H_{\mathbf{f} \mathbf{f}'}|^2 \begin{cases} N_f + 1 & \text{für } N_f' = N_f + 1 \\ N_f & \text{für } N_f' = N_f - 1 \\ 0 & \text{const.} \end{cases}$$

Wir fassen noch einmal unsere Endresultate über die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten zusammen. Ein Elektronensprung von dem Zustand  $\mathbf{f}$  in den Zustand  $\mathbf{f}'$  kann durch die Kopplungswirkung eines ganz bestimmten, durch die Interferenzbedingung (4,33) (mit  $l = 0$ ) festgelegten Oszillators einer longitudinalen Schallschwingung hervorgerufen werden, und zwar unter Emission oder Absorption eines einzigen Quants. Die zugehörigen Matrixelemente sind [in leichter Verallgemeinerung von (4,41) für den Legierungsfall]

$$(4,42) \quad \left\{ \begin{array}{l} |V_{\mathbf{f} \mathbf{f}' N_f N_f' \pm 1}|^2 \\ = \frac{\hbar \nu_f}{2 M c} |G^3 \sum_s p_s H_{s \mathbf{f} \mathbf{f}'}|^2 \end{array} \right\} \begin{cases} N_f + 1 & \text{für } N_f' = N_f + 1 \\ N_f & \text{für } N_f' = N_f - 1. \end{cases}$$

Durch die festen Unregelmäßigkeiten können ebenfalls Übergänge induziert werden, die jedoch nicht von Oszillatorsprüngen begleitet sind. Man erhält für die Zerrungen nach (4,25) und (4,40)

$$(4,43) \quad |V_{\mathbf{f} \mathbf{f}'}|^2_Z = G^3 \sum_s p_s A_s^2 \frac{4 \pi^2}{K^2} |\mathbf{f} - \mathbf{f}'|^2 |H_{s \mathbf{f} \mathbf{f}'}|^2,$$

und für die Legierungen nach (4,27)

$$(4,44) \quad |V_{\mathbf{f} \mathbf{f}'}|^2_L = G^3 \frac{1}{2} \sum_{s t} p_s p_t |F_{s \mathbf{f} \mathbf{f}'} - F_{t \mathbf{f} \mathbf{f}'}|^2.$$

Diese drei Effekte sind in unserer Näherung [Entwicklung von (4,11) nach (4,13)] voneinander unabhängig. Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten sind nach (4,12) auszurechnen.

Es seien zum Schluß noch die Bedeutungen der in diesen Ausdrücken auftretenden Symbole zusammengestellt. Es sind

$f$  bzw.  $f'$  = die Quantenzahlen für den Elektronenzustand,

$f$  = die Wellenzahlen der elastischen Schwingungen,

$$\nu_f = \frac{c |f|}{K} = \text{die Schwingungszahlen,}$$

$c$  = die Schallgeschwindigkeit,

$G^3$  = die Anzahl der Gitterpunkte im Kristall,

$a$  = die Gitterkonstante,

$K = a G$  = die Kantenlänge des Kristalls,

$M$  = die Masse des Kristalls,

$$N_f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \text{die Anzahl der Quanten des Oszillators der Frequenz } \nu,$$

$p_s$  = der Atombruchteil der Atomsorte  $s$ ,

$A_s^2$  = das mittlere Verschiebungsquadrat der Atomsorte  $s$  bei Zerrungen,

$$F_{s\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int F_s \psi_{\mathbf{k}} \bar{\psi}_{\mathbf{k}'} d\tau = \text{das Matrixelement für ein einzelnes Ionenpotential}$$

$$H_{s\mathbf{k}\mathbf{k}'} = F_{s\mathbf{k}\mathbf{k}'} + \frac{C h^2}{4 \pi^2 m},$$

$$C = \int_a \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|^2 d\tau,$$

$u$  = der dreifach periodische Faktor der Eigenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}$ . (Schluß folgt.)

(Eingegangen 28. Februar 1931)