

Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik.

I. Teil: Allgemeines, Strömungs- und Austrittsvorgänge.

Von A. Sommerfeld in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

In § 1 werden die Grundlagen der neuen Statistik, der Bose-Einsteinschen sowie der Fermi-Diracschen entwickelt, im Anschluß an Pauli, aber in etwas vereinfachter und erweiterter Form. § 2 bringt die erforderlichen mathematischen Hilfsmittel. Der fundamentale Unterschied der neuen Statistik gegenüber der klassischen kommt hier bereits zur Geltung: die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen wird in erster Näherung unabhängig von der Temperatur, die zugehörige de Brogliesche Wellenlänge hängt wesentlich nur von der Dichte der Elektronen ab. In § 3 wird der Begriff der freien Weglänge der Elektronen ganz im Sinne der klassischen Theorie und im engsten Anschluß an H. A. Lorentz eingeführt. Überhaupt ist es für alles Folgende charakteristisch, daß keine neuen physikalischen Hypothesen über das Verhalten der Metallatome und ihre Wechselwirkung mit den Elektronen gebildet, sondern daß die Hypothesen der alten Elektronentheorie lediglich mit den Formeln der neuen Statistik durchgerechnet werden. § 4 behandelt die Leitungsprobleme, § 5 die Phänomene an der Oberfläche der Leiter, insbesondere den Richardsoneffekt, während der Voltaeffekt hier zunächst zurückgestellt wird. § 6 und 7 formulieren die verschiedenen thermoelektrischen, galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte; diese beiden letzten Paragraphen werden zusammen mit kritischen Schlußbemerkungen den zweiten Teil der vorliegenden Abhandlung bilden.

W. Pauli* hat gezeigt, daß das Elektronengas der Drudeschen Theorie der Metalle im Sinne der Fermischen Statistik** hochgradig entartet ist, und konnte von da aus den bisher rätselhaften temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Alkalien quantitativ erklären. Es entsteht die Frage, ob sich nicht auch die wohlbekannten Schwierigkeiten aus der älteren Theorie der metallischen Leitung mit der neuen Statistik beheben lassen. Ich habe dies in einer Vorlesung des vergangenen Semesters versucht und bin dabei zu bemerkenswerten Resultaten gelangt, die im folgenden dargestellt werden sollen***.

§ 1. Grundlagen der neuen Statistik. Der Unterschied zwischen klassischer und neuer (quanten- oder wellenmechanischer) Statistik

* W. Pauli jr., Über Gasentartung und Paramagnetismus. ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

** E. Fermi, Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; vgl. auch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **112**, 661, 1926, speziell § 4, wo der Zusammenhang mit dem Symmetriecharakter der Eigenfunktionen des Hohlraumes gegeben wird.

*** Vgl. auch den vorläufigen Bericht Naturwissenschaften **15**, 825, 1927.

besteht bekanntlich in einer verschiedenen Annahme über die gleichwahrscheinlichen Fälle: In der klassischen Statistik sind die verschiedenen Zustände a priori gleichwahrscheinlich; es wird ausgelost, in welchen Zustand jede Molekel gesetzt wird. In der neuen Statistik sind die Besetzungszahlen der Zustände mit Molekeln a priori gleichwahrscheinlich und Gegenstand des Losens. Die klassische Statistik ergibt sich (vgl. unten) als Grenzfall der neuen Statistik für hinreichend hohe Temperaturen, so daß sie hier nicht besonders besprochen zu werden braucht.

Es handle sich um ein ideales einatomiges Gas von gegebenem Volumen V , gegebener Teilchenzahl N und gegebener Gesamtenergie E . Der Bewegungszustand jedes Teilchens sei quantenmäßig definiert: wir sprechen von dem k -ten Quantenzustand, seiner Besetzungszahl n_k und der zugehörigen Energie ε_k . Sie müssen die Bedingungen erfüllen

$$N = \sum n_k, \quad E = \sum n_k \varepsilon_k. \quad (1)$$

Wir schreiben die verschiedenen Wertsysteme n_k („Ziffernbilder“) hin, welche diesen Bedingungen genügen:

$$\begin{array}{ccc} n_0^1 & n_1^1 \dots & n_k^1 \dots \\ n_0^2 & n_1^2 \dots & n_k^2 \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ n_0^i & n_1^i \dots & n_k^i \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{array}$$

Ihre Anzahl sei W , so daß der die verschiedenen Ziffernbilder unterscheidende obere Index i von 1 bis W läuft. W heißt die „Wahrscheinlichkeitszahl“ des durch die Größen N, E, V bestimmten Zustandes unseres Gases. Die Entropie wird definiert durch

$$S = k \log W \quad \text{oder} \quad e^{S/k} = W. \quad (2)$$

Wegen (1) können wir dafür schreiben:

$$\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E = W e^{-\alpha \sum_k n_k^i - \beta \sum_k n_k^i \varepsilon_k}, \quad (3)$$

α und β sind zunächst beliebige Zahlen. Auch i bedeutet zunächst einen beliebigen unter unseren Indexwerten zwischen 1 und W . Da aber jedes i denselben Wert für die Exponentialfunktion rechts liefert wie jedes andere und da es W solcher Werte i gibt, so können wir, statt mit einem bestimmten einfacher und symmetrischer mit der Summe aller i rechnen und erhalten statt (3):

$$\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E = \sum_1^W e^{-\sum_k n_k^i (\alpha + \beta \varepsilon_k)}. \quad (4)$$

Nun bestimmen wir die α und β so, daß wir von den Bedingungen (1) frei werden (Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren, Übergang von der mikrokanonischen zur kanonischen Verteilung*). Dazu haben wir zu machen:

$$\delta \left(\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E \right) = 0. \quad (5)$$

Die durch δ angedeutete Variation ist auszuführen bei festem V ; je nachdem wir überdies entweder E oder N festhalten, schließen wir

$$\alpha = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E}, \quad \beta = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}. \quad (6)$$

Zur Berechnung dieser Differentialquotienten stützten wir uns auf die folgende thermodynamische Gleichung, die als Definition von T und p angesehen werden kann:

$$T ds = du + p dv. \quad (7)$$

Die Wahl der kleinen Buchstaben weist darauf hin, daß Gleichung (7) sich auf die Masseneinheit bezieht, als welche wir z. B. die Masse der einzelnen Korpuskel wählen können. Es ist dann

$$\text{und daher} \quad S = Ns, \quad E = Nu, \quad V = Nv,$$

$$N ds = dS - s dN, \quad N du = dE - u dN, \quad N dv = dV - v dN.$$

Multiplizieren wir (7) mit N und benutzen die vorstehenden Beziehungen, so entsteht aus (7):

$$T dS = dE + p dV - (u - Ts + pv) dN. \quad (8)$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, E} = - \frac{u - Ts + pv}{T} = - \frac{\xi}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{1}{T}. \quad (9)$$

* Dieser Übergang besteht bekanntlich darin, daß man die Größen N und E , statt ihnen die ursprünglich vorgegebenen Zahlenwerte, sagen wir N_0, E_0 zu geben, als unabhängige Variable ansieht und die linke Seite von (4), die wir X nennen wollen, als Funktion dieser Variablen betrachtet, wobei man die ε_k festhält und den α, β die durch (5, 6) bestimmten Werte läßt. Diese Funktion hat dann an der Stelle N_0, E_0 ein äußerst steiles Maximum X_0 (um so steiler, je größer N_0 und E_0 sind). Man verfälscht nun die Berechnung von X_0 nur wenig, wenn man statt X_0 die Summe der X an allen denjenigen Stellen N, E bildet, die im Sinne der Gleichung (1) zu ganzzahligen n_k gehören. Das heißt aber, daß man bei der Summation in (4) außer den vorgegebenen alle a priori möglichen Zifferbilder n_k berücksichtigt, daß man also die rechte Seite von (4) durch die von (11) ersetzt.

Bei Gibbs (Statistische Mechanik, Kap. 10) wird der umgekehrte Übergang von der kanonischen zur mikrokanonischen Verteilung gemacht. Man kann bemerken, daß unter den Bedingungen der Quantentheorie (ganzzahlige n_k , Summen statt Integrale) der Übergang begrifflich, wenn auch nicht rechnerisch, erleichtert wird.

ξ ist in Gibbsscher Bezeichnung das thermodynamische Potential (auch „freie Energie bei konstantem Druck“ genannt), berechnet für die Masseneinheit (in unserem Falle eine Korpuskel). Natürlich können wir auch schreiben: $\alpha = -Z/RT$, wo R die universelle Gaskonstante und Z das thermodynamische Potential für ein Mol des Gases bedeutet.

Aus (9) und (6) folgt nun:

$$\alpha = -\frac{\xi}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (10)$$

Da wir nunmehr den Bedingungen (1) durch Wahl von α und β Rechnung getragen haben, können wir die Summation nach i in (4) ersetzen durch eine Summation über alle a priori möglichen Werte von n_k , was wir durch den Suffix n an dem Summenzeichen unter Fortlassung des nunmehr überflüssigen oberen Index i andeuten. Aus (4) ergibt sich so:

$$\begin{aligned} e^{\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E} &= \sum_n e^{-\sum_k (\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k} \\ &= \sum_n \prod_k e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k} = \prod_k \sum_n e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k}. \end{aligned} \quad (11)$$

Der Exponent links ist wegen (10):

$$\frac{ST + \xi N - E}{kT} = \frac{pV}{kT}, \quad (11a)$$

da ja definitionsgemäß $\xi N = E - TS + pV$. Mithin ergibt sich die Zustandsgleichung des Gases einfach durch Logarithmieren von (11) in der Form:

$$\frac{pV}{kT} = \sum_k \log \sigma_k, \quad (12)$$

mit der Abkürzung

$$\sigma_k = \sum_n e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k) n_k}. \quad (13)$$

Nehmen wir insbesondere an, daß die Teilchenzahl N gerade einem Mol des Gases entspricht, so können wir statt (12) auch schreiben:

$$\frac{pV}{RT} = \frac{1}{N} \sum_k \log \sigma_k. \quad (12a)$$

Sofern die rechte Seite gleich 1 wird, haben wir die ideale Gasgleichung; wenn sie merklich von 1 abweicht, liegt Entartung vor. Das „Entartungskriterium“ werden wir also an (12a) prüfen können.

Zuvor wollen wir Darstellungen für N und E auf gleicher Grundlage entwickeln. Gleichung (4) ist eine Identität in α und β ; wir

können sie nach α und β logarithmisch differenzieren. Denken wir uns in das Resultat die Werte (10) eingetragen und nehmen wir dieselben Umformungen vor, die von (4) zu (11) führten, so erhalten wir mit der Abkürzung (13):

$$\left. \begin{aligned} N &= - \sum_k \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \sigma_k, \\ E &= - \sum_k \frac{\partial}{\partial \beta} \log \sigma_k. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Somit kommt alles darauf an, die Größe σ_k zu berechnen. Hier teilen sich die Wege:

In der Bose-Einsteinschen Statistik werden alle Werte $n_k = 0, 1, 2 \dots$ a priori als zulässig angesehen. In der Fermi-Diracschen Statistik dagegen wird das Paulische Prinzip zugrunde gelegt, wonach jeder vollkommen definierte Quantenzustand höchstens einmal vorkommen darf; infolgedessen werden hier nur die Werte $n_k = 0$ oder 1 zugelassen. Die Bose-Einsteinsche Statistik ist ursprünglich für das Lichtquantengas entwickelt und auf dieses sicher anwendbar, da sie das Plancksche Strahlungsgesetz liefert. Das Paulische Prinzip gilt sicher für die Elektronen des einzelnen Atoms; der Umstand, daß die Systematik der Atomspektren sich in den Bandenspektren der Molekeln wiederfindet (Mecke, Mulliken), weist sodann darauf hin, daß das Paulische Prinzip auch für die Gesamtheit der in einem Molekül vereinigten Elektronen gilt. Die in der Einleitung genannte magnetische Untersuchung Paulis läßt es als sicher erscheinen, daß dasselbe Prinzip auch das Elektronengas in den Metallen beherrscht, daß hier also die Fermische, nicht die Bosesche Statistik am Platze ist. Dasselbe wird von einem etwaigen „Protonengas“ gelten. Ob die von Fermi vorgeschlagene Ausdehnung seiner Statistik auf das gewöhnliche, elektrisch neutrale Gas legitim ist, scheint zweifelhaft.

Die Berechnung der Größe (13) liefert nun unmittelbar

$$\sigma_k = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}} \text{ Bose-Einstein,} \\ 1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)} \text{ Fermi-Dirac,} \end{array} \right\} \quad (15)$$

$$- \frac{\partial}{\partial \alpha} \log \sigma_k = \left\{ \begin{array}{l} \frac{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}}{1 - e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}} \\ \frac{e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}}{1 + e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}} \end{array} \right\} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \mp 1} \quad (15a)$$

und entsprechend

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log \sigma_k = \frac{\varepsilon_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} + 1}. \quad (15b)$$

Somit folgt aus (12a) und (14):

$$\left. \begin{aligned} \frac{pV}{kT} &= \mp \sum_k \log [1 \mp e^{-(\alpha + \beta \varepsilon_k)}], \\ N &= \sum_k \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \mp 1}, \\ E &= \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} \mp 1}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Schließlich haben wir die Summation über k auszuführen. Dies geschieht in üblicher Weise durch Übergang zur Integration. Die Energieniveaus ε_k behandeln wir als dicht benachbart und benutzen an ihrer Stelle die kontinuierliche Variable

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2). \quad (17)$$

Im Hinblick auf die Kreiselnatur des Elektrons wollen wir jedem durch k gekennzeichneten Quantenzustand das Quantengewicht G beilegen* und wollen G als von k unabhängig behandeln: beim Elektron ist (vgl. Pauli l. c) $G = 2$. Gleichviel, ob wir von der wellenmechanischen Definition der Quantenzustände oder von der Einteilung des Phasenraumes in Zellen der Größen h^3 ausgehen, erhalten wir für die Anzahl der Quantenzustände, die auf den Spielraum

$$m d\xi, \quad m d\eta, \quad m d\zeta$$

des Impulses entfallen,

$$d\omega = VG \left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi d\eta d\zeta; \quad (17a)$$

wenn wir alle Zustände von gleichem v bzw. ε zusammenfassen, ergibt sich daraus

$$d\Omega = 4\pi VG \left(\frac{m}{h}\right)^3 v^2 dv = 2\pi VG \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (17b)$$

* Auf die Einfügung des Faktors G hat mich freundlicher Weise Herr L. Landau hingewiesen; der Faktor fällt zwar im klassischen Falle vollständig, im entarteten meistens aus den Endformeln heraus, muß aber konsequenterweise mitgeführt werden.

Mit (17 b) und der neuen Integrationsvariablen $u = \beta \varepsilon = \frac{\varepsilon}{kT}$ folgt aus (16)

$$\left. \begin{aligned} N &= 2\pi V G \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} = 2\pi V G \frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^{1/2} du}{e^\alpha \cdot e^u + 1}, \\ E &= 2\pi V G \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} = 2\pi V G kT \frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^\alpha \cdot e^u + 1} \end{aligned} \right\} (18)$$

Gleichzeitig ergibt sich aus (16) die Zustandsgleichung zunächst in der Form:

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2}{3} 2\pi V G \frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \log(1 + e^{-\alpha - u}) u^{1/2} du.$$

Durch partielle Integration entsteht daraus

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2}{3} 2\pi V G \frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{u^{3/2} du}{e^\alpha \cdot e^u + 1}. \quad (18a)$$

Dies ist wegen (18) gleichbedeutend mit der bekannten Beziehung:

$$pV = \frac{2}{3} E. \quad (18b)$$

(18) und (18a, b) sind die zuerst von Einstein bzw. Fermi gewonnenen Grundformeln der neuen Statistik.

Für das Folgende brauchen wir außer der Gesamtzahl N der Teilchen ihre Volumendichte $n = \frac{N}{V}$ und die auf einen Geschwindigkeitsbereich $d\xi d\eta d\zeta$ entfallende Teilchenzahl dn in der Volumeneinheit. Für letztere erhalten wir, indem wir die Darstellung (16) für N nicht über alle Quantenzustände, sondern nur über den Bereich (17a) summieren und durch V dividieren

$$dn = G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} + 1} = G \left(\frac{m}{h}\right)^3 f d\xi d\eta d\zeta. \quad (19)$$

Die hier eingeführte „Verteilungsfunktion“ f hat die Bedeutung

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}, \quad A = e^{-\alpha}. \quad (20)$$

A ist eingeführt, um den Vergleich mit der klassischen Statistik zu erleichtern. Für $A \ll 1$ folgt nämlich aus (20), wenn man mit A heraufmultipliziert und höhere Potenzen von A vernachlässigt,

$$f = A e^{-\frac{\epsilon}{kT}}. \quad (20a)$$

Dies ist die Maxwell'sche Geschwindigkeits-Verteilung für das einatomige Gas. Bereits hieraus erkennt man, wie im nächsten Paragraphen näher zu begründen sein wird, daß das „Entartungskriterium“ mit der Größe von A zusammenhängt: kleine Werte von A bedeuten klassisches Verhalten, also keine Entartung, große Werte von A völlige Entartung. Die Grenze zwischen Entartung und Nichtentartung wird etwa durch den Wert $A = 1$ bestimmt.

§ 2. Berechnung der charakteristischen Integrale, Entartungskriterium und Geschwindigkeitsverteilung. Die in (18) vorkommenden Integrale verallgemeinern*, setzen wir

$$U_\varrho = \frac{1}{\Gamma(\varrho + 1)} \int_0^\infty \frac{u^\varrho du}{A e^u + 1}. \quad (21)$$

Die von Fermi eingeführten Bezeichnungen F und G entsprechen dem Falle $\varrho = 1/2$ und $\varrho = 3/2$:

$$F = U_{1/2}, \quad G = U_{3/2}.$$

Für kleine Werte von A läßt sich der Nenner von (21) leicht in eine konvergente Potenzreihe nach A entwickeln. Man erhält dadurch die folgende, für alle Werte $A < 1$ konvergente Darstellung:

$$\begin{aligned} U_\varrho &= \frac{1}{\Gamma(\varrho + 1)} \int_0^\infty u^\varrho du \sum_1^\infty (-1)^{k-1} A^k e^{-ku} \\ &= A - \frac{A^2}{2\varrho + 1} + \frac{A^3}{3\varrho + 1} - \frac{A^4}{4\varrho + 1} + \dots \end{aligned} \quad (22)$$

Wichtiger ist für uns der Fall großer Werte von A . Eine einfache Betrachtung liefert ohne weiteres den asymptotischen Wert von (21) für

* Wir beschränken uns dabei auf die Fermische Statistik, da in der Bose-Einsteinschen Statistik, wo das Vorzeichen von 1 in (21) umzukehren wäre, der Nenner für $u = \log A$ verschwinden, also das Integral für $A > 1$ seinen Sinn verlieren würde.

$A \gg 1$. In Fig. 1 ist der Integrand, den wir nach der Ordinatenachse (w -Achse) auftragen wollen, durch die punktierte Linie dargestellt. Solange

$$\frac{1}{A} e^u \ll 1, \quad \text{also } u \ll \log A$$

ist, ist merklich $w = u^\varrho$, vgl. die ausgezogene Linie. Für $u = u_0 = \log A$ ist dagegen ersichtlich

$$w = \frac{1}{2} u^\varrho = \frac{1}{2} u_0^\varrho.$$

Indem wir annehmen, daß sich asymptotisch die in der Figur schraffierten Flächen I und II kompensieren, finden wir als erste Näherung

$$U_\infty = \frac{1}{\Gamma(\varrho + 1)} \int_0^{u_0} u^\varrho du = \frac{u_0^{\varrho+1}}{(\varrho + 1)\Gamma(\varrho + 1)} = \frac{(\log A)^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho + 2)}. \quad (23)$$

Wir können dies Resultat verallgemeinern. Wir betrachten nämlich statt (21)

$$V = \int_0^\infty \frac{du}{\frac{1}{A} e^u + 1} \frac{d\varphi(u)}{du}, \quad (21a)$$

wo $\varphi(u)$ eine beliebige, aber hinreichend reguläre und für $u = 0$ verschwindende Funktion bedeutet, und erhalten nach derselben Methode wie vorher als asymptotischen Wert für $A = \infty$

$$V = \varphi(u_0). \quad (23a)$$

Daß die Kompensation der Flächenräume in Fig. 1 wirklich stattfindet, zeigen wir sogleich in dieser allgemeineren Form, die wir ohnehin später bei dem Problem des Halleffektes (§ 7), benötigen werden. Bezeichnen wir nämlich den Überschuß von (21a)

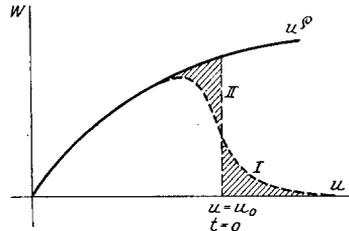


Fig. 1.

über (23a) mit ΔV , so ist

$$\left. \begin{aligned} \Delta V = I + II, \quad I &= \int_{u_0}^\infty \frac{du}{\frac{1}{A} e^u + 1} \frac{d\varphi(u)}{du}, \\ II &= \int_0^{u_0} \left(\frac{1}{\frac{1}{A} e^u + 1} - 1 \right) \frac{d\varphi(u)}{du} du = - \int_0^{u_0} \frac{du}{1 + A e^{-u}} \frac{d\varphi(u)}{du}. \end{aligned} \right\} (24)$$

Wir führen eine neue Integrationsvariable t ein, die ihren Ursprung an der kritischen Stelle $u = u_0$ hat, indem wir setzen:

$$\text{in I) } u = u_0 (1 + t), \quad \text{in II) } u = u_0 (1 - t).$$

Dann wird:

$$\text{I} = u_0 \int_0^{\infty} \frac{\varphi' [u_0 (1 + t)]}{1 + e^{u_0 t}} dt, \quad \text{II} = -u_0 \int_0^1 \frac{\varphi' [u_0 (1 - t)]}{1 + e^{u_0 t}} dt. \quad (25)$$

Hier können wir in II die obere Grenze durch ∞ ersetzen, wobei wir nur einen Fehler von der Ordnung e^{-u_0} begehen, der außerhalb der Genauigkeit unserer asymptotischen Darstellung liegt. Wir schließen also aus (24) und (25)

$$\begin{aligned} \Delta V &= u_0 \int_0^{\infty} \frac{\varphi' [u_0 (1 + t)] - \varphi' [u_0 (1 - t)]}{1 + e^{u_0 t}} dt, \\ &= 2 \sum_{2,4,6,\dots}^{(v)} \frac{u_0^v \varphi^{(v)}(u_0)}{(v-1)!} \int_0^{\infty} \frac{t^{v-1} dt}{1 + e^{u_0 t}}. \end{aligned}$$

Es ist aber, ähnlich wie in (22):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{t^{v-1} dt}{1 + e^{u_0 t}} &= \int_0^{\infty} t^{v-1} dt (e^{-u_0 t} - e^{-2u_0 t} + e^{-3u_0 t} - \dots) \\ &= \frac{(v-1)!}{u_0^v} \left(1 - \frac{1}{2^v} + \frac{1}{3^v} - \dots \right). \end{aligned}$$

Setzen wir allgemein

$$c_v = 1 - \frac{1}{2^v} + \frac{1}{3^v} - \frac{1}{4^v} + \dots, \quad (26)$$

wobei z. B., wie bekannt,

$$c_2 = 1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots = \frac{\pi^2}{12}, \quad (26a)$$

so können wir schreiben:

$$\Delta V = 2 \sum_{2,4,6,\dots} c_v \varphi^{(v)}(u_0) = 2 (c_2 \varphi''(u_0) + c_4 \varphi^{IV}(u_0) + \dots) \quad (27)$$

und vermöge der Definition von ΔV :

$$V = V_{\infty} + \Delta V = \varphi(u_0) + 2 (c_2 \varphi''(u_0) + c_4 \varphi^{IV}(u_0) + \dots). \quad (27a)$$

Der allgemeine Grund dafür, daß in dieser Darstellung nur das Argument u_0 vorkommt, wird klar, wenn wir (21a) durch partielle Integration umformen: da $f \sim 1$ für $u < u_0$ und ~ 0 für $u > u_0$ ist,

so wird df/du nur für die Umgebung der „Grenzgeschwindigkeit“ $u = u_0$ von Null verschieden und trägt daher nur diese Stelle merklich zum Werte des Integrals (21a) bei.

Auf den besonderen Fall

$$\varphi'(u) = \frac{u^\varrho}{\Gamma(\varrho + 1)}, \quad \varphi(u) = \frac{u^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho + 2)}$$

angewandt, ergibt sich* aus (27a)

$$U_\varrho = \frac{u_0^{\varrho+1}}{\Gamma(\varrho + 2)} \left(1 + 2 \left\{ \binom{\varrho + 1}{2} \frac{2! c_2}{u_0^2} + \binom{\varrho + 1}{4} \frac{4! c_4}{u_0^4} + \dots \right\} \right). \quad (28)$$

Der Vergleich mit (23) zeigt, daß in der Tat $\mathcal{A}U$ mit u_0 von geringerer Ordnung unendlich wird als U_∞ , daß also U_∞ den asymptotischen Grenzwert von U_ϱ darstellt. Dasselbe gilt bei gehöriger Einschränkung von $\varphi(u)$ von der Gleichung (27a) im Vergleich mit dem asymptotischen Grenzwert (23a).

Gleichung (28) verallgemeinert die schon von Fermi abgeleitete asymptotische Darstellung seiner Integrale F und G , die, wie erwähnt, unserem $U_{1/2}$ und $U_{3/2}$ entsprechen. Indem wir die Reihe ebenso wie Fermi mit dem zweiten Gliede abbrechen und für u_0 wieder den Wert $\log A$ eintragen, erhalten wir mit Rücksicht auf (26a):

$$\left. \begin{aligned} U_{1/2} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\log A)^2} + \dots \right), \\ U_{3/2} &= \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log A)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{(\log A)^2} + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Wir werden im folgenden auch die Integrale U_0 , U_1 , U_2 benötigen, welche in gleicher Näherung nach (28) sind:

$$\left. \begin{aligned} U_0 &= \log A, \\ U_1 &= \frac{(\log A)^2}{2!} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{(\log A)^2} \right), \\ U_2 &= \frac{(\log A)^3}{3!} \left(1 + \pi^2 \frac{1}{(\log A)^2} + \dots \right). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

U_0 bricht beim ersten Gliede ab, U_1 beim zweiten, U_2 beim dritten usw., wie aus (28) zu ersehen ist.

Alle diese Reihen sind, wie aus ihrer Ableitung hervorgeht, nur exakt bis auf Größen der Ordnung $e^{-u_0} = \frac{1}{A}$. Wir bestätigen dies

* Eine völlig strenge Ableitung der Gleichung (28) verdanke ich meinem Kollegen O. Perron.

z. B. an dem Werte von U_0 , der sich leicht direkt berechnen läßt. Setzen wir nämlich $e^u = x$, so wird

$$\left. \begin{aligned} U_0 &= \int_1^{\infty} \frac{dx}{x} \frac{A}{x+A} = \int_1^{\infty} dx \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+A} \right) = \log(A+1), \\ &= \log A + \frac{1}{A} - \frac{1}{2A^2} + \dots \end{aligned} \right\} (30a)$$

Der Unterschied zwischen diesem und dem in (30) angegebenen Werte ist in der Tat asymptotisch verschwindend, gemessen an der Größe $u_0 = \log A$.

Ferner werden wir die allgemeinen Integrale brauchen:

$$\left. \begin{aligned} V_0 &= \int_0^{\infty} \frac{dL_1}{du} f du, & V_1 &= \frac{1}{2!} \int_0^{\infty} \frac{dL_2}{du} f du, & V_2 &= \frac{1}{3!} \int_0^{\infty} \frac{dL_3}{du} f du, \\ L_1 &= uL(u), & L_2 &= u^2L(u), & L_3 &= u^3L(u). \end{aligned} \right\} (31)$$

Die hier eingehende Funktion $L(u)$ ist als empirisch gegeben zu denken; setzt man sie insbesondere konstant $= l$, so gehen bzw. über

$$(V_0, V_1, V_2) \text{ in } l(U_0, U_1, U_2). \quad (31a)$$

Die Berechnung der Integrale (31) folgt aus (27a), wobei wir statt $\log A$ wieder u_0 setzen:

$$\left. \begin{aligned} V_0 &= L_1(u_0) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 L_1}{du^2} = u_0 L(u_0) + \frac{\pi^2}{6} \left(2 \frac{dL}{du} + u \frac{d^2 L}{du^2} \right)_{u=u_0}, \\ V_1 &= L_2(u_0) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 L_2}{du^2} \\ &= \frac{u_0^2}{2} L(u_0) + \frac{\pi^2}{12} \left(2L + 4u \frac{dL}{du} + u^2 \frac{d^2 L}{du^2} \right)_{u=u_0}, \\ V_2 &= L_3(u_0) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d^2 L_3}{du^2} \\ &= \frac{u_0^3}{3!} L(u_0) + \frac{\pi^2}{36} \left(6uL + 6u^2 \frac{dL}{du} + u^3 \frac{d^2 L}{du^2} \right)_{u=u_0}. \end{aligned} \right\} (31b)$$

Wir bilden noch die folgenden Verhältnisse, indem wir jeweils die zweiten Glieder als Korrekptionsgrößen behandeln:

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_1}{V_0} &= \frac{u_0}{2} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{u_0^2} \left(1 + u_0 \frac{d \log L}{du} \right) \right), \\ \frac{V_2}{V_1} &= \frac{u_0}{3} \left(1 + \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{u_0^2} \left(2 + u_0 \frac{d \log L}{du} \right) \right). \end{aligned} \right\} (31c)$$

Des näheren beschäftigen wir uns mit $U_{1/2}$. Indem wir die Darstellung (29) für $A \gg 1$ ergänzen durch die für $A < 1$ gültige Darstellung (22):

$$U_{1/2} = F = A \left(1 - \frac{A}{2^{3/2}} + \frac{A^2}{3^{3/2}} \dots \right)$$

erhalten wir Fig. 2: Zunächst einen geradlinigen Anstieg proportional mit A , dann eine Abweichung von der Geraden nach unten*, schließlich ein schwaches Ansteigen ins Unendliche proportional mit $(\log A)^{3/2}$.

Aus Fig. 2 entnehmen wir das Entartungskriterium. Nach (18) ist mit $n = N/V$:

$$\frac{n h^3}{G} = (2 \pi m k T)^{3/2} \cdot U_{1/2}. \quad (32)$$

Solange nun $A < 1$, ist auch $U_{1/2} < 1$ und für $A \ll 1$ merklich gleich A . Dann folgt also aus (32)

$$A = \frac{n h^3}{G} (2 \pi m k T)^{-3/2}. \quad (33)$$

Ist aber $A \gg 1$, so wird auch $U_{1/2} \gg 1$; aus (29) und (32) folgt dann

$$\frac{n h^3}{G} = \frac{4 \pi}{3} (2 m k T \log A)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\log A)^2} + \dots \right)$$

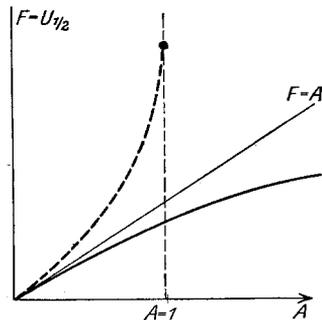


Fig. 2.

* Die vergleichsweise eingezeichnete punktierte Kurve entspricht der Bose-Einsteinschen Statistik; die Abweichung von der Geraden $F = A$ liegt hier im umgekehrten Sinne als nach der Fermischen Statistik. Die Kurve ist nur für $A < 1$ gezeichnet und erreicht für $A = 1$ die Grenzordinate

$$F = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \dots = 2,615.$$

Zur Frage, ob in diesem Grenzfall die Integraldarstellung von F noch legitim ist, vgl. Uhlenbeck, Diss. Leiden, 1927. Der Grenzfall $A = 1$ hat besonderes Interesse für die Statistik der Lichtquanten. Da im Falle der Lichtquanten nur ihre Energie E , nicht aber ihre Zahl N gegeben ist, hat man in den Betrachtungen des vorigen Paragraphen nur einen Lagrangeschen Multiplikator, nämlich β , einzuführen; dies kommt darauf hinaus, daß man $\alpha = 0$, also $A = 1$ setzt. Das Verteilungsgesetz f geht dann in das Plancksche Strahlungsgesetz über. Die Einsteinsche Anschauung, daß für $A = 1$ ein gewisser Überschuß an Atomen (hier Lichtquanten) als Bodenkörper ausfallen muß, entspricht ganz dem Umstand, daß die Zahl der Lichtquanten nicht vorgegeben ist.

und hieraus in erster und zweiter Näherung:

$$2 m k T \log A = h^2 \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{2/3} \dots \text{erste Näherung.} \quad (34)$$

$$2 m k T \log A = h^2 \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{(2 \pi m k T)^2}{12 h^4} \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{-2/3} \right) \dots \text{zweite Näherung.} \quad (34a)$$

In gleicher Weise berechnen wir E aus (18).

Für $A \ll 1$ ist wegen (22) und (33)

$$E = 2 \pi V G k T \frac{(2 m k T)^{3/2}}{h^3} \frac{3 \sqrt{\pi}}{4} A = \frac{3}{2} n V k T = \frac{3}{2} N k T \quad (35)$$

ganz im Sinne der klassischen Statistik.

Für $A \gg 1$ dagegen wird nach (29) und (34a)

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{2 \pi V G}{5 m h^3} (2 m k T \log A)^{5/2} \left(1 + \frac{5 \pi^2}{8} \frac{1}{(\log A)^2} \right) \\ &= \frac{2 \pi V G h^2}{5 m} \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{5/3} \left(1 + \frac{5}{12} \frac{(2 \pi m k T)^2}{h^2} \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{-4/3} \right). \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Wir haben also eine „Nullpunkts-Energie

$$E_0 = \frac{2 \pi V G h^2}{5 m} \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{5/3} \quad (36a)$$

und einen langsamen Anstieg der Energie mit zunehmender Temperatur (vgl. Fig. 3)

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \gamma V T^2, \quad \gamma = \frac{\pi m G}{3 h^2} (2 \pi k)^2 \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{1/3}. \quad (36b)$$

Gehen wir schließlich auf die Zustandsgleichung etwa in der Form (18b) zurück, so erhalten wir sofort aus (35) $A \ll 1$

$$p V = N k T \text{ bzw. für ein Mol des Gases } = R T, \quad (37)$$

dagegen aus (36) $A \gg 1$

$$\left. \begin{aligned} p &= p_0 + \frac{1}{2} \delta \cdot T^2, \\ p_0 &= \frac{4 \pi G h^2}{15 m} \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{5/3}, \quad \delta = \frac{2 \pi m G}{9 h^2} (2 \pi k)^2 \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{1/3}. \end{aligned} \right\} \quad (37a)$$

p_0 ist der „Nullpunktsdruck“, δ der Spannungs-Koeffizient für kleine T . Alle diese Formeln finden sich bereits, wenn auch in etwas anderer Schreibweise, bei Fermi l. c. Zur graphischen Darstellung des Druck-

verlaufes kann ebenfalls Fig. 3 dienen, wenn wir darin E, E_0, γ ersetzen durch p, p_0, δ .

Aus dem Vorstehenden, insbesondere aus der Form der Zustandsgleichung (37) und (37a) ist ersichtlich: $A \gg 1$ bedeutet Entartung, $A \ll 1$ Nicht-Entartung, d. h. klassisches Verhalten von Druck und Energie. Da nach Fig. 2 $A \gg 1$ auch $F \gg 1$ und $A \ll 1$ auch $F \ll 1$ bedeutet, so können wir mit Rücksicht auf Gleichung (32) dem Entartungs-Kriterium schließlich die folgende Fassung geben:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Entartung: } \frac{n h^3}{G} (2 \pi m k T)^{-3/2} \gg 1, \\ \text{Nicht-Entartung: } \frac{n h^3}{G} (2 \pi m k T)^{-3/2} \ll 1. \end{array} \right\} \quad (38)$$

Wir sehen daraus, daß das Elektronengas wegen seines kleinen $m = 9,02 \cdot 10^{-28}$ schon bei gewöhnlichen Temperaturen stets entartet ist, sofern wir die Anzahl n der Leitungselektronen etwa gleich der Anzahl n_M der Metallatome in der Volumeneinheit setzen. Verstehen wir unter L die Loschmidsche Zahl pro Mol (bzw. Grammatom) $= 6,06 \cdot 10^{23}$, unter d und M Dichte und Atomgewicht, so wird für jedes Metall

$$n_M = \frac{d}{M} L, \quad (39)$$

also z. B. für Ag ($d = 10,5, M = 107,9$)

$$n_{Ag} = \frac{10,5}{107,9} \cdot 6,06 \cdot 10^{23} = 5,9 \cdot 10^{22}. \quad (39a)$$

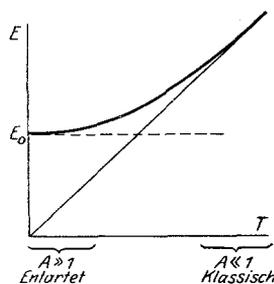


Fig. 3.

Setzen wir dies für n in (38) ein und nehmen wir $T = 300^\circ$ an, so ergibt sich mit $G = 2$ (vgl. S. 6):

$$\frac{n h^3}{G} (2 \pi m k T)^{-3/2} = \frac{5,9 \cdot 6,55^3 \cdot 10^{-59}}{2 \cdot (2 \pi \cdot 9,02 \cdot 1,37 \cdot 300 \cdot 10^{-44})^{3/2}} = \frac{166}{712} 10^4 \gg 1.$$

Wir haben es also bei den Metall-Elektronen unter allen Umständen mit hochgradig entarteten Systemen zu tun. Sie stehen stets unter dem Nullpunktsdruck p_0 , Gleichung (37a), welcher sich nach den vorstehenden Zahlenangaben berechnet zu

$$p_0 = 2 \cdot 10^{11} \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = 2 \cdot 10^5 \text{ Atm.}$$

Die Nullpunkts-Energie pro Volumeneinheit ist nach (36 a) oder auch nach (18 b) $3/2$ mal so groß, beträgt also in dem betrachteten Falle:

$$\frac{E_0}{V} = 3 \cdot 10^{11} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} = 3000 \frac{\text{kg m}}{\text{cm}^3}.$$

Wir fragen nun nach dem Beitrag der Elektronen zur spezifischen Wärme des Metalles. Die mittlere Energie, pro Elektron berechnet, ist:

$$\frac{E}{N} = \frac{E}{Vn}.$$

Daraus folgt die spezifische Wärme c_v , ebenfalls pro Elektron gerechnet, nach (36 b):

$$c_v = \frac{d}{dT} \left(\frac{E}{Vn} \right) = \gamma \frac{T}{n} = \pi^2 \frac{m k^2}{h^2} \left(\frac{4 \pi G}{3 n} \right)^{2/3} T. \quad (40)$$

Wie auch aus Fig. 3 ersichtlich, verschwindet sie für $T = 0$ (Nernstscher Wärmesatz) und ist für mäßige T sehr klein.

Wir gehen über zur spezifischen Wärme C_v der Elektronen in einem Mol des Metalles, indem wir (40) mit L , der Anzahl der Atome und, wie wir annehmen, zugleich der ungefähren Anzahl der Elektronen im Mol (bzw. Grammatom) des Metalles multiplizieren. Wir erhalten so wegen $R = kL$, $G = 2$:

$$\frac{C_v}{R} = \pi^2 \frac{m k}{h^2} \left(\frac{8 \pi}{3 n} \right)^{2/3} = 2,4 \cdot 10^{-2}. \quad (40 a)$$

Die rechte Seite ist für $T = 300$, $n = 5,9 \cdot 10^{22}$ [Gleichung (39 a)] berechnet. Sie ist etwa sechzigmal kleiner, als sie in der klassischen Theorie sein würde. Die Schwierigkeit der spezifischen Wärme der Elektronen wird also durch die Entartung praktisch beseitigt.

Die vorangehenden Formeln enthalten auch bereits den allgemeinen Ausdruck für die Entropie des einatomigen Gases. Zunächst hat man für den Exponenten in Gleichung (11) nach (11 a)

$$\frac{S}{k} - \alpha N - \beta E = \frac{p V}{k T},$$

also wegen $\alpha = -\log A$, $\beta = 1/kT$, $p V = \frac{2}{3} E$ Gleichung (18 b)

$$S = k N \left(\frac{5}{3} \frac{E}{N k T} - \log A \right).$$

Setzt man hier für E und N die Darstellungen (18) ein, so ergibt sich die Entropie für ein Mol des Gases als reine Funktion von A :

$$S = R \left(\frac{5}{2} \frac{U_{3/2}}{U_{1/2}} - \log A \right). \quad (41)$$

Diese Formel mit den daraus folgenden Schlüssen ist in etwas anderer Schreibweise und Ableitung schon von Fermi gegeben.

Läßt man in (41) $T \rightarrow 0$, also $A \rightarrow \infty$ gehen, so wird nach (29) das erste Glied der Klammer gleich $\log A$, und daher*

$$S_0 = 0 \text{ (Nernstsches Theorem).} \quad (41 \text{ a})$$

Das bedeutet: im entarteten Gas, wo den Individuen zum weitaus größten Teile feste Plätze angewiesen sind, ist für Wahrscheinlichkeit kein Raum.

Läßt man andererseits $T \rightarrow \infty$, also $A \rightarrow 0$ gehen, so gilt wegen (22) $U_{3/2} = U^{1/2}$ und A bestimmt sich aus (33). Man erhält wegen

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \text{ (} G = 1 \text{ gesetzt):} \quad (41 \text{ b})$$

$$S_\infty = R \left(\frac{5}{2} \log T - \log p + \log C \right)$$

mit dem Stern-Tetrodeschen Wert der Entropiekonstanten

$$C = \frac{(2 \pi m)^{3/2} (k e)^{5/2}}{h^3}. \quad (41 \text{ c})$$

Am stärksten tritt der fundamentale Unterschied zwischen Entartung und Nichtentartung hervor in der Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases:

Trägt man f , Gleichung (20), als Funktion von v auf (Fig. 4), so erhält man für $A \gg 1$ statt der Glockenkurve des klassischen Falles ($A \ll 1$) einen auf weite Strecken horizontalen Verlauf, der erst für sehr große v exponentiell abfällt. Die Halbwertsordinate dieses Abfalls \bar{v} bestimmt sich nach Gleichung (20) aus $\frac{m}{2} \bar{v}^2 = kT \log A$ zu

$$\bar{v} = \frac{1}{m} \sqrt{2 m k T \log A}. \quad (42)$$

Benutzt man Gleichung (34), so wird

$$\bar{v} = \frac{h}{m} \left(\frac{3 n}{4 \pi G} \right)^{1/3}.$$

Die dieser Geschwindigkeit zugeordnete de Brogliesche Wellenlänge ist:

$$\lambda = \frac{h}{m \bar{v}} = \left(\frac{4 \pi G}{3 n} \right)^{1/3}. \quad (42 \text{ a})$$

Setzt man noch $n = 1/a^3$, so gilt also

$$\lambda^3 = \frac{4 \pi}{3} a^3 G.$$

* Ebenso die zweite Näherung ($G = 1$ gesetzt):

$$S = R \left(\frac{\pi}{h} \right)^3 \left(\frac{4 \pi}{3 n} \right)^{2/3} m k T.$$

In Worten: Der Kubus unserer de Broglieschen Wellenlänge ist gleich dem G -fachen (zweifachen) der Kugel vom Radius a , wo a^3 dasjenige Volumen bedeutet, auf welches im Durchschnitt ein Elektron kommt. Nimmt man die Elektronenzahl n annähernd gleich der Atomzahl zn und

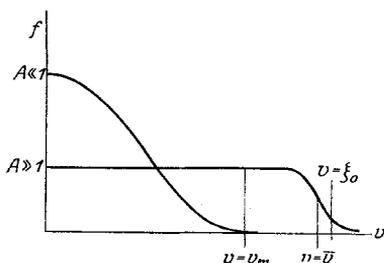


Fig. 4.

setzt das Atomgitter als kubisch voraus, so ist a zugleich die Kantenlänge des Atomgitters. Da diese von der Größenordnung einiger Ångströmeinheiten ist, so wird auch λ von derselben Größenordnung: λ liegt im Bereich sehr weicher Röntgen-Wellenlängen. Genauer berechnet man für Ag mit $n = 5,9 \cdot 10^{22}$, Gleichung (39 a), $\lambda = 5,3 \text{ \AA}$ -E.

Die hier eingeführte charakteristische Geschwindigkeit ist nicht wesentlich größer als die mittlere Geschwindigkeit v_m der Elektronen. Letztere definieren wir am natürlichsten aus der mittleren kinetischen Energie der Elektronen, indem wir setzen:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{m}{2} v_m^2.$$

Dies ergibt nach (36 a) mit $N = nV$

$$\frac{m}{2} v_m^3 = \frac{2\pi G h^3}{5 m n} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{5/3} = \frac{3 h^3}{10 m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{2/3},$$

also

$$v_m = \sqrt{\frac{3}{5}} \frac{h}{m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{1/3} = \sqrt{\frac{3}{5}} \bar{v} = 0,774 \bar{v}. \quad (42 b)$$

Die so definierte mittlere Geschwindigkeit ist ebenso wie unser \bar{v} , aber ganz im Gegensatz zu der mittleren Geschwindigkeit der klassischen Theorie, in erster Näherung unabhängig von der Temperatur und wesentlich bestimmt durch die Dichte der Elektronen. Sie ist in Fig. 4 eingezeichnet. Auf die dort ebenfalls eingezeichnete Geschwindigkeit $v = \xi_0$ kommen wir in § 5 zu sprechen.

Wegen des geringen Unterschiedes zwischen \bar{v} und v_m können wir das in (42) definierte λ auch auffassen als die der mittleren Elektronengeschwindigkeit zugeordnete de Brogliesche Wellenlänge. Durch Einführung dieses λ werden die vorangehenden ebenso wie alle folgenden Formeln in der Schreibweise vereinfacht.

§ 3. Übertragung der Lorentzschen Theorie der Metall-elektronen auf die Fermische Statistik. Wir betrachten ein Leiter-

stück, welches in der x -Richtung von einem stationären elektrischen Strom oder Wärmestrom durchflossen ist oder in dieser Richtung irgendwelche Inhomogenitäten des Materials (der Elektronenzahl n) aufweisen möge. Das in der x -Richtung wirkende elektrische Feld nennen wir F , wobei F im allgemeinen mit x veränderlich sein wird. Senkrecht zur x -Achse dagegen soll kein Feld wirken, keine Strömung und Inhomogenität vorhanden sein (vgl. jedoch § 7).

Gegenüber der normalen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, die wir jetzt $f_0(\xi, \eta, \zeta)$ nennen wollen, wird durch die Auszeichnung der x -Achse und der in diese Richtung fallenden ξ -Komponente der Geschwindigkeit eine abgeänderte Verteilung entstehen. Wir setzen sie mit H. A. Lorentz* an in der Form:

$$f = f_0 + \xi \chi. \quad (43)$$

f_0 ist bei uns die Fermische Verteilung (20), während H. A. Lorentz natürlich mit der Maxwell'schen (20 a) rechnet; f_0 ist bei uns ebenso wie bei Lorentz kugelsymmetrisch im „Geschwindigkeitsraum“, d. h. die Geschwindigkeitskomponenten kommen in f_0 nur vor in der Verbindung

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Dasselbe dürfen wir, wie die weitere Rechnung zeigt, von dem Störungszusatz χ annehmen. Die Bestimmung von χ entnehmen wir der Lorentz'schen Arbeit: Die Stationarität der Verteilung verlangt für jede Stelle des Leiters:

$$\frac{eF}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} = b - a. \quad (44)$$

Hier bedeuten b und a die Mengen der Elektronen, die pro Volumeneinheit und Zeiteinheit dem betrachteten Geschwindigkeitsbereich durch die Zusammenstöße mit den Metallatomen hinzugefügt oder entzogen werden. Bei der Berechnung von b und a tritt die freie Weglänge l der Elektronen auf, die umgekehrt proportional ist der in der Volumeneinheit enthaltenen Anzahl und dem Wirkungsquerschnitt der Metallatome. Die letzteren werden als ruhend behandelt; von den Zusammenstößen der Elektronen untereinander wird abgesehen**. Dagegen werden wir den Wirkungsquerschnitt als empirisch gegebene Funktion der Elektronengeschwindigkeit v behandeln, womit wir z. B. den Raumsauereffekt

* Amsterdamer Akademie, Januar und März 1905. Vgl. auch Theory of Electrons, S. 63—67 und 266—273. Leipzig und Berlin, Teubner, 1909.

** Beide Annahmen sind natürlich bedenklich; vgl. hierzu § 4, A.

einschließen. Infolgedessen wird auch die freie Weglänge eine beliebige Funktion $l(v)$, über die wir im allgemeinen keine näheren Annahmen zu machen brauchen*. Indem man den Ansatz (43) benutzt, erhält man mit Lorentz

$$b - a = -\frac{\xi}{l} v \chi(v). \quad (44a)$$

Daraufhin folgt aus (44) bei konsequenter Vernachlässigung höherer Glieder (die Abweichungen von der Normalverteilung werden als klein vorausgesetzt):

$$\xi \chi = -\frac{l}{v} \left(\frac{eF}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \xi \frac{\partial f_0}{\partial x} \right)$$

oder, mit Rücksicht auf die Kugelsymmetrie von f_0 ,

$$\chi = -\frac{l}{v} \left(\frac{eF}{m} \frac{1}{v} \frac{\partial f_0}{\partial v} + \frac{\partial f_0}{\partial x} \right). \quad (45)$$

Wir können nun die fundamentalen Größen der Theorie, den elektrischen Strom J und den Energie- oder Wärmestrom W , berechnen, beide pro Flächeneinheit des x -Querschnittes genommen:

$$J = e \int \xi f d\omega, \quad W = \frac{m}{2} \int \xi v^2 f d\omega. \quad (46)$$

Die Integration nach $d\omega$, Gleichung (17a), ist über den ganzen Geschwindigkeitsraum zu erstrecken**. Ersichtlich fällt wegen der Kugelsymmetrie von f_0 das Glied ξf_0 bzw. $\xi v^2 f_0$ bei der Integration fort. In dem übrigbleibenden Gliede kann ξ^2 ersetzt werden durch $v^2/3$, wie man erkennt, wenn man im Geschwindigkeitsraum Polarkoordinaten benutzt. Schließlich geht man von $d\omega$ zu $d\Omega$, Gleichung (17b), über. Man erhält so statt (46)

$$\left. \begin{aligned} J &= e \int \xi^2 \chi d\omega = \frac{e}{3} \int v^2 \chi d\Omega, \\ W &= \frac{m}{2} \int \xi^2 v^2 \chi d\omega = \frac{m}{6} \int v^4 \chi d\Omega. \end{aligned} \right\} \quad (46a)$$

Mit Benutzung von (45) und (17b) besagt dies

$$\left. \begin{aligned} J &= -\frac{4\pi}{3} e G \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left\{ \frac{eF}{m} \int l v^2 \frac{\partial f_0}{\partial v} dv + \frac{\partial}{\partial x} \int l v^3 f_0 dv \right\}, \\ W &= -\frac{2\pi}{3} m G \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left\{ \frac{eF}{m} \int l v^4 \frac{\partial f_0}{\partial v} dv + \frac{\partial}{\partial x} \int l v^5 f_0 dv \right\}. \end{aligned} \right\}$$

* Den Hinweis darauf, daß dies möglich ist, verdanke ich den Herren G. Wentzel und W. V. Houston. In meiner Note in den Naturw., vgl. das Zitat in der Einleitung, hatte ich l als konstant angenommen.

** Der Faktor V in $d\omega$ fällt jetzt fort, da es sich weiterhin um die Flächeneinheit bzw. Raumeinheit handelt; dasselbe gilt für $d\Omega$.

Je eine partielle Integration im ersten der beiden Integrale liefert (die Integration nach v erstreckt sich stets von 0 bis ∞):

$$J = \frac{4\pi}{3} e G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{ \frac{eF}{m} \int \frac{\partial}{\partial v} (lv^2) f_0 dv - \frac{\partial}{\partial x} \int lv^3 f_0 dv \right\},$$

$$W = \frac{2\pi}{3} m G \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{ \frac{eF}{h} \int \frac{\partial}{\partial v} (lv^4) f_0 dv - \frac{\partial}{\partial x} \int lv^5 f_0 dv \right\}.$$

Führen wir als neue Integrationsvariable zuerst $\varepsilon = \frac{m}{2} v^2$, sodann $u = \frac{\varepsilon}{kT}$ ein, so geht über:

$$l(v) \text{ in } l\left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} u\right), \quad (46b)$$

wofür wir nach Bedarf schreiben werden:

$$L(u) \text{ oder } L(uT). \quad (46c)$$

Ferner geht über:

$$l \cdot v^2 \text{ in } \frac{2kT}{m} L_1(u), \quad l \cdot v^4 \text{ in } \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 L_2(u).$$

L_1 und L_2 sind die bereits in (31) gebrauchten Abkürzungen. Benutzen wir auch die dort erklärten Zeichen V_0, V_1 , so können wir schreiben:

$$J = \frac{8\pi}{3} \frac{emG}{h^3} \left\{ eFkT V_0 - \frac{\partial}{\partial x} \left[(kT)^2 \int L_1 f_0 du \right] \right\},$$

$$W = \frac{8\pi}{3} \frac{mG}{h^3} \left\{ 2eF(kT)^2 V_1 - \frac{\partial}{\partial x} \left[(kT)^3 \int L_2 f_0 du \right] \right\}.$$

Ausführung der Differentiation nach x liefert:

$$J = \frac{8\pi}{3} \frac{emG}{h^3} kT \left\{ eF V_0 - 2k \frac{\partial T}{\partial x} \int L_1 f_0 du - kT \int \frac{\partial L_1}{\partial x} f_0 du - kT \int L_1 \frac{\partial f_0}{\partial x} du \right\},$$

$$W = \frac{8\pi}{3} \frac{mG}{h^3} (kT)^2 \left\{ 2eF V_1 - 3k \frac{\partial T}{\partial x} \int L_2 f_0 du - kT \int \frac{\partial L_2}{\partial x} f_0 du - kT \int L_2 \frac{\partial f_0}{\partial x} du \right\}. \quad (47)$$

Nun ist für $\alpha = 1$ oder 2 :

$$\frac{\partial L_\alpha}{\partial x} = u^\alpha \frac{dL(u \cdot T)}{dx} = u^\alpha \frac{dL(u \cdot T)}{dT} \frac{\partial T}{\partial x} = u^\alpha \frac{u}{T} \frac{dL}{du} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Infolgedessen ergeben die dritten Glieder der beiden $\{ \}$ in (47):

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \int u^2 \frac{dL}{du} f_0 du \quad \text{bzw.} \quad -k \frac{\partial T}{\partial x} \int u^3 \frac{dL}{du} f_0 du;$$

sie lassen sich mit den zweiten Gliedern zusammenfassen zu [vgl. die Bedeutung von L_1 , L_2 und V_1 , V_2 in (31)]:

$$\begin{aligned} & -k \frac{\partial T}{\partial x} \int \left(2Lu + u^2 \frac{dL}{du} \right) f_0 du \\ &= -k \frac{\partial T}{\partial x} \int \frac{d}{du} (u^2 L) f_0 du = -2k \frac{\partial T}{\partial x} V_1 \end{aligned} \quad (47a)$$

bzw. zu:

$$\begin{aligned} & -k \frac{\partial T}{\partial x} \int \left(3Lu^2 + u^3 \frac{dL}{du} \right) f_0 du \\ &= -k \frac{\partial T}{\partial x} \int \frac{d}{du} (u^3 L) f_0 du = -6k \frac{\partial T}{\partial x} V_2. \end{aligned} \quad (47b)$$

Was die letzten Glieder in (47) betrifft, so gilt ersichtlich

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{\partial f_0}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial x} = \frac{1}{A^2} \frac{e^u}{\left(\frac{1}{A} e^u + 1 \right)^2} \frac{\partial A}{\partial x} = -\frac{df_0}{du} \frac{\partial \log A}{\partial x}.$$

Daher werden diese letzten Glieder

$$\begin{aligned} & -kT \int L_1 \frac{\partial f_0}{\partial x} du = kT \frac{\partial \log A}{\partial x} \int L_1 \frac{df_0}{du} du \\ &= -kT \frac{\partial \log A}{\partial x} \int \frac{dL_1}{du} f_0 du = -kT \frac{\partial \log A}{\partial x} V_0, \end{aligned} \quad (47c)$$

und entsprechend

$$-kT \int L_2 \frac{\partial f_0}{\partial x} du = -kT \frac{\partial \log A}{\partial x} V_1. \quad (47d)$$

Tragen wir (47a, b, c, d) in (47) ein, so haben wir schließlich

$$\left. \begin{aligned} J &= \frac{8\pi emG}{3h^3} kT V_0 \left\{ eF - 2k \frac{\partial T}{\partial x} \frac{V_1}{V_0} - kT \frac{\partial \log A}{\partial x} \right\}, \\ W &= \frac{16\pi mG}{3h^3} (kT)^2 V_1 \left\{ eF - 3k \frac{\partial T}{\partial x} \frac{V_2}{V_1} - kT \frac{\partial \log A}{\partial x} \right\}. \end{aligned} \right\} (47e)$$

Im folgenden interessieren wir uns wesentlich für den Grenzfall $A \gg 1$ (Entartung). Den anderen Grenzfall $A \ll 1$ werden wir nur deshalb mitnehmen, um auch die entsprechenden klassischen Formeln zur Hand zu haben. Dabei werden wir in diesem letzteren Falle die freie Weglänge l als Geschwindigkeitslänge unabhängig behandeln, so daß nach (31a) V_0 , V_1 , V_2 bzw. in lU_0 , lU_1 , lU_2 übergehen. Allerdings ließen sich in diesem Falle, wie Bohr in seiner Dissertation und Richardson* gezeigt haben, die Rechnungen auch durchführen unter der Annahme

* O. W. Richardson, Phil. Mag. 23, 599, April 1912.

einer zwischen den Atomen und Elektronen wirkenden beliebigen Zentralkraft, welcher Annahme eine freie Weglänge proportional mit einer beliebigen Potenz der Geschwindigkeit entsprechen würde. Doch brauchen wir hierauf nicht einzugehen, da uns der Fall $A \ll 1$ nur vergleichsweise interessiert. Daß im Entartungsfall $A \gg 1$ die Rechnungen sich, ohne irgend eine Spezialisierung der Funktion $l(v)$, allgemein und einfach durchführen lassen, ist jedenfalls sehr bemerkenswert.

§ 4. Elektrische und Wärmeleitung. Wiedemann-Franz'sches Gesetz. A. Elektrische Leitung. Dem Falle der reinen elektrischen Leitung entsprechend, setzen wir in (47 e) $\frac{\partial}{\partial x} [\] = 0$. Dadurch entsteht:

$$\frac{J}{F} = \sigma = \frac{8 \pi e^2 m G}{3 h^3} k T V_0. \quad (48)$$

σ ist die elektrische Leitfähigkeit.

a) Wir betrachten zunächst den (fingierten) Fall $A \ll 1$ und nehmen (vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen) l konstant, also $V_0 = l U_0$ an; nach (22) und (33) ist dann:

$$V_0 = l U_0 = l A = \frac{n l h^3 / G}{(2 \pi m k T)^{3/2}}.$$

Dies gibt, in (48) eingesetzt, die Lorentzsche Formel

$$\sigma = \frac{4}{3} \frac{e^2 l n}{\sqrt{2 \pi m k T}}. \quad (48 a)$$

b) Dagegen wird im Falle $A \gg 1$ in erster Näherung nach (31) und (31 b) $V_0 = u_0 L(u_0)$, wobei $u_0 = \log A$. Ferner ist nach (46 b, c) und (42):

$$L(u_0) = l \left(\frac{1}{m} \sqrt{2 k T \log A} \right) = l(\bar{v}). \quad (48 b)$$

Mithin wegen (34) und (42 a)

$$V_0 = l(\bar{v}) \log A = \frac{h^2 l(\bar{v})}{2 m k T \lambda^2}.$$

Aus (48) ergibt sich daher mit $G = 2$:

$$\sigma = \frac{8 \pi e^2 l(\bar{v})}{3 h \lambda^2} = \frac{8 \pi e^2 l(\bar{v})}{3 h} \left(\frac{3 n}{8 \pi} \right)^{2/3}. \quad (48 c)$$

Charakteristisch ist hier im Gegensatz zu (48 a) das Vorkommen von h und die andere Abhängigkeit von n . Die explizite Abhängigkeit von T ist verschwunden; auch $l(\bar{v})$ müssen wir, ebenso wie \bar{v} , in erster Näherung als temperaturunabhängig ansehen. Damit berühren wir den schwierigsten Punkt der ganzen Theorie. Um die empirisch bekannte

Temperaturabhängigkeit von σ zu erklären, wäre es nötig, den Begriff der freien Weglänge tiefer zu fassen, also (vgl. Anm. ** auf S. 19) die Wärmebewegung* der Metallatome und die unelastischen Stöße der Elektronen untereinander und mit den Metallatomen zu berücksichtigen.

Zur numerischen Berechnung von σ ist weder (48 a) noch (48 c) verwendbar, weil darin die numerisch unbekannte Größe l vorkommt. Dagegen können wir umgekehrt verfahren, nämlich aus dem gemessenen σ die Größe von l berechnen. Für Ag ist $\sigma = 1/1600$ in CGS-Einheiten. Daraus folgt nach (48 a) mit $n = 5,9 \cdot 10^{22}$ [vgl. Gleichung (39 a)] und $T = 300^\circ$ abs.:

$$l_{kl} = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Andererseits ergibt sich für den Wert von l aus (48 c) durch Division von (48 a) und (48 c)

$$\frac{l}{l_{kl}} = \frac{h}{\sqrt{2 \pi m k T}} \left(\frac{8 n}{9 \pi} \right)^{1/3} \cong 11, \quad l = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm.}$$

Die von uns im Entartungsfalle eingeführte freie Weglänge $l(\varphi)$ ist also wesentlich größer als die der klassischen Theorie und umfaßt einige hundert Atomabstände.

Schon die allgemeine geometrische Bedeutung von l genügt, um von der Additivität der Widerstände bei Mischkristallen, der Matthiessenschen Regel, eine wenn auch schematische Rechenschaft zu geben. Wie im vorigen Paragraph bemerkt, ist $l = 1/n_M \pi r_M^2$, wo n_M die Anzahl der Metallatome in der Volumeneinheit, πr_M^2 ihren Wirkungsquerschnitt bedeutet. Haben wir nun ein Gemisch verschiedener Atome oder ein Metall mit Verunreinigungen, so addieren sich die Wirkungsquerschnittsummen der Bestandteile, also die reziproken freien Weglängen. Beziehen sich also l , σ und $\varrho = 1/\sigma$ auf das Gemisch, l_1 , l_2 , σ_1 , σ_2 , ϱ_1 , ϱ_2 auf seine Bestandteile, so wird

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2}$$

und daher nach (48 c) [ebenso wie übrigens nach der klassischen Formel (48 a)]

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{\sigma_2}, \quad \text{also} \quad \varrho = \varrho_1 + \varrho_2.$$

* Vgl. eine ältere Theorie von W. Wien, Sitzungsber. d. Preuß. Akad., Jahrgang 1913, S. 184; auch die Unabhängigkeit der mittleren Elektronengeschwindigkeit von der Temperatur, die bei uns statistisch folgt, wird dort vorausgesetzt. Aus der Theorie von J. Frenkel, ZS. f. Phys. 29, 144, 1924, welche in bezug auf die zahlenmäßige Darstellung des Leitvermögens der unsrigen überlegen ist, folgt ebenfalls eine mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, die von der Temperatur unabhängig ist und mit der unsrigen im wesentlichen übereinstimmt.

Es ist interessant, daß sich Gleichung (48c) der bekannten Drude'schen Formulierung subsumiert:

$$\sigma = \text{Konst} \frac{e^2 l n}{m v},$$

sofern wir für v (mittlere Geschwindigkeit bei Drude) unser \bar{v} , Gleichung (42a), einsetzen. Die Konstante, die bei Drude den Wert $\frac{1}{2}$ haben sollte, aber dort nicht einwandfrei bestimmt war (vgl. Anmerkung* auf S. 27), hat bei uns den Wert 1; nach der klassischen Formel (48a) würde sie den Wert $4/\sqrt{6\pi} = 0,92$ haben.

Die Zunahme des Leitvermögens mit zunehmendem Drucke, die besonders in den fundamentalen Versuchen von Bridgman zum Ausdruck kommt, möchten wir in erster Linie nicht auf die freie Weglänge schieben**, sondern durch Zunahme von n erklären. Daß grundsätzlich die Existenz von freien Elektronen im Metall eine Folge der Einwirkung der Metallatome aufeinander ist, zeigt deutlich eine Arbeit von Herzfeld***, die geradezu über den metallischen oder nichtmetallischen Charakter von Atomaggregaten dadurch entscheidet, daß die Beeinflussung der Eigenfrequenzen der Atome durch die Polarisierung der Nachbarn berechnet wird. Es ist verständlich, daß durch erhöhten Druck diese Beeinflussung und damit auch die Zahl der freien Elektronen erhöht wird.

Wir betonen bei dieser Gelegenheit, daß unsere Gleichsetzung von Elektronenzahl und Atomzahl nur eine Schätzung der Größenordnung, keine exakte Gleichheit sein soll. So wie wir n als druckabhängig ansehen, so werden wir auch in späteren Formeln eine Variabilität von n mit der Temperatur in Betracht ziehen.

Wir haben in Gleichung (48c) nur die erste Näherung berechnet. Die zweite hängt zwar explizite von T ab, kann aber deshalb doch nicht die tatsächliche Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens erklären, da sie neben der ersten Näherung zu vernachlässigen ist.

Über die Supraleitfähigkeit gibt unsere Theorie keinen Aufschluß; diese scheint auf ganz anderen Prinzipien zu beruhen.

B. Thermische Leitung. Wir setzen $J = 0$ und entnehmen aus der ersten Gleichung (47e)

$$eF = 2k \frac{V_1}{V_0} \frac{\partial T}{\partial x} + kT \frac{\partial \log A}{\partial x};$$

* Hierauf hat mich Herr J. Frenkel freundlichst aufmerksam gemacht.

** Im Gegensatz zu F. Zwicky, Phys. Rev. **29**, 584, 1927. Da übrigens \bar{v} mit n wächst und im allgemeinen auch $l(\bar{v})$ mit \bar{v} wachsen wird, so bedingt eine Zunahme von n zugleich eine Zunahme von $l(\bar{v})$.

*** K. F. Herzfeld, On atomic properties, which make an element a metal. Phys. Rev. **29**, 701, 1927.

in die zweite Gleichung (47 e) eingesetzt, ergibt sich:

$$W = \frac{16 \pi m G}{3 h^3} (kT)^2 V_1 \left(2 \frac{V_1}{V_0} - 3 \frac{V_2}{V_1} \right) k \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Definieren wir in üblicher Weise die Wärmeleitfähigkeit κ durch

$$W = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x},$$

so folgt

$$\kappa = \frac{16 \pi m G k}{3 h^3} (kT)^2 V_1 \left(3 \frac{V_2}{V_1} - 2 \frac{V_1}{V_0} \right). \quad (49)$$

Offenbar müssen wir uns vorstellen, daß beim Vorhandensein eines Wärmestromes W und gleichzeitigem Nicht-Vorhandensein des elektrischen Stromes J durch den betrachteten Querschnitt von beiden Seiten her zwar Elektronen gleicher Anzahl, aber ungleicher Energie hindurchgehen.

a) Mit $A \ll 1$ wird nach (22) (wir setzen dabei l als konstant voraus, vgl. den Schluß des vorigen Paragraphen):

$$V_0 = V_1 = V_2 = lA,$$

also

$$\kappa = \frac{16 \pi l m G k}{3 h^3} (kT)^2 A$$

und wegen (33)

$$\kappa = \frac{8}{3} \frac{l n k^2 T}{\sqrt{2 \pi m k T}}. \quad (49 a)$$

b) In Wirklichkeit haben wir wegen $A \gg 1$ nach (31 c) in erster Näherung (Vernachlässigung von $u_0^{-2} = 2$ gegen 1):

$$3 \frac{V_2}{V_1} - 2 \frac{V_1}{V_0} = u_0 - u_0 = 0,$$

also

$$\kappa = 0, \quad (49 b)$$

wie nach Fig. 3 leicht verständlich: da die Energie in erster Näherung unabhängig von der Temperatur ist, bringt ein Temperaturgefälle in erster Näherung keinen Energiefluß hervor.

Wir müssen also zu einer zweiten Näherung übergehen. In dieser wird nach (31 b, c) und (48 b)

$$V_1 \left(3 \frac{V_2}{V_1} - 2 \frac{V_1}{V_0} \right) = \frac{\pi^2}{6} u_0 L(u_0) = \frac{\pi^2}{6} l(\bar{v}) \log A$$

und daher nach (49) und (34) mit $G = 2$:

$$\kappa = \frac{8 \pi^3 l(\bar{v}) k^2 T}{9 h \lambda^2} = \frac{8 \pi^3 l(\bar{v}) k^2 T}{9 h} \left(\frac{3 n}{4 \pi} \right)^{2/3}. \quad (49 c)$$

Über das Verhältnis dieser Formel zur klassischen (49 a) ist dasselbe zu sagen, wie im Falle der elektrischen Leitfähigkeit über das Verhältnis der Formeln (48 c) und (48 a).

C. Wiedemann-Franz'sches Gesetz. Bilden wir das Verhältnis κ/σ , so fällt die freie Weglänge l sowie die Elektronenzahl n heraus. Wir erhalten, indem wir die klassischen Formeln (49 a) und (48 a) benutzen, den Lorentz'schen Wert:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \quad (50)$$

Der ursprüngliche Drudesche Wert* war

$$\frac{\kappa}{\sigma} = 3 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \quad (50 a)$$

Er stimmt, wie oft bemerkt wurde, besser mit den Messungen** von Jaeger und Diesselhorst überein, als der auf einer konsequenteren Statistik beruhende Wert von Lorentz. Noch besser aber stimmt mit dem Mittelwert dieser Messungen derjenige Wert, der sich aus der neuen Statistik durch Division der Gleichungen (49 c) und (48 c) ergibt:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T = 3,3 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \quad (50 b)$$

§ 5. Richardsoneffekt. Aus dem Entartungskriterium des § 2 geht hervor, daß wir es auch im Falle glühender Metalle (einige Tausend Grad absoluter Temperatur) noch mit entarteten Elektronenzuständen zu tun haben. Die fragliche Oberfläche, aus der die Elektronen austreten, sei senkrecht zur x -Achse. Wir nehmen an, daß alle Elektronen und nur solche austreten, deren Normalgeschwindigkeit ξ größer als ein gewisser Grenzwert ξ_0 ist. Dies bedeutet, daß beim Passieren der Oberfläche eine Austrittsarbeit

$$W_a = \frac{m}{2} \xi_0^2$$

* Nach E. Kretschmann, Phys. ZS. **28**, 1927, insbesondere S. 578, würde der von Drude eingeschlagene Weg bei konsequenter Verfolgung nicht zum Zahlenfaktor 3, sondern zu einem kleineren, dem Lorentz'schen näher gelegenen Werte führen. O. W. Richardson hat gezeigt (vgl. das Zitat auf S. 22), daß man auf dem Lorentz'schen Wege jeden Zahlenwert > 2 , also auch den Drudeschen, bekommen kann, wenn man ein geeignetes Kraftgesetz zwischen den Atomen und Elektronen wählt.

** Die neuesten noch genaueren Messungen von Grüneisen und Goens, ZS. f. Phys. **44**, 615, 1927, bestätigen ebenfalls den Drudeschen Koeffizienten. Ob sie mit dem etwas höheren Wert der Gleichung (50 b) verträglich sind, wird zurzeit von Herrn Grüneisen nachgeprüft.

zu leisten ist. Aus der Existenz dieser Arbeit, die die Wirkung der Gefäßwände bei den gewöhnlichen Gasen ersetzt, verstehen wir, weshalb bei normalen Temperaturen und unter normalen Umständen fast alle Elektronen im Innern des Metalls bleiben müssen. Den physikalischen Ursprung von W_a sehen wir in den Anziehungskräften der positiven Metallatome, deren Wirkung auf die Elektronen im Innern des Metalls sich kompensiert, die aber sofort zur Geltung kommen, wenn ein Elektron das Gitter der Metallatome verlassen will. Bekanntlich kann man diese Anziehungskräfte auch als „Bildkraft“ des austretenden Elektrons schematisieren. Der hohe Nullpunktsdruck, der (vgl. § 2) im Innern des Metalls herrscht, kann nur deshalb von der Oberfläche des Metalls aufgenommen werden, weil die „Wandfestigkeit“ besonders stark ist, entsprechend ihrem elektrischen Ursprung.

Die pro Zeit- und Flächeneinheit gelieferte Ladung setzen wir im Anschluß an Gleichung (46) und (17 a) an in der Form

$$J = e \int \xi f d\omega, \quad f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 1}, \quad d\omega = \left(\frac{m}{h}\right)^3 G d\xi d\eta d\xi. \quad (51)$$

Die Integration nach ξ ist aber jetzt nicht von $-\infty$ bis $+\infty$, sondern nur von ξ_0 bis $+\infty$ zu erstrecken. Führen wir statt η, ξ , deren Grenzen nach wie vor $-\infty$ und $+\infty$ sind, ebene Polarkoordinaten $\varrho = \sqrt{\eta^2 + \xi^2}$ und φ ein, so läßt sich die Integration nach ϱ ausführen und es entsteht

$$J = 2\pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int_0^\infty \varrho J_\varrho d\varrho, \quad J_\varrho = \int_{\xi_0}^\infty \frac{\xi d\xi}{\frac{1}{B} e^{\gamma\xi^2} + 1} \quad (51 a)$$

mit den Abkürzungen:

$$\gamma = \frac{m}{2kT}, \quad B = A e^{-\gamma e^2}. \quad (51 b)$$

In den neuen Integrationsvariablen $u = \gamma\xi^2$ und $x = e^u$ mit den Grenzen $u_0 = \gamma\xi_0^2$, $x_0 = e^{u_0}$ wird

$$J_\varrho = \frac{1}{2\gamma} \int_{u_0}^\infty \frac{du}{\frac{1}{B} e^u + 1} = \frac{1}{2\gamma} \int_{x_0}^\infty \frac{dx}{x} \frac{B}{x+B}.$$

Das letzte Integral läßt sich ähnlich wie in (30 a) exakt ausführen:

$$J_\varrho = \frac{1}{2\gamma} \int_{x_0}^\infty \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+B}\right) dx = \frac{1}{2\gamma} \log\left(1 + \frac{B}{x_0}\right) = \frac{1}{2\gamma} \log(1 + C e^{-\gamma e^2}).$$

Die Bedeutung der neuen Konstanten C ist

$$C = A e^{-\gamma \frac{2}{3}} = A e^{-\frac{W_a}{kT}}. \quad (51c)$$

(51 a) geht jetzt über in

$$J = 2\pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 \frac{G}{2\gamma} \int_0^\infty \varrho d\varrho \log(1 + C e^{-\gamma \varrho^2})$$

und durch partielle Integration in

$$J = \pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int_0^\infty \frac{C e^{-\gamma \varrho^2} \varrho^3 d\varrho}{1 + C e^{-\gamma \varrho^2}} = \pi e \left(\frac{m}{h}\right)^3 G \int_0^\infty \frac{\varrho^3 d\varrho}{\frac{1}{C} e^{\gamma \varrho^2} + 1}. \quad (51d)$$

Dies Integral ist von der uns bekannten Form (21). Benutzt man $\gamma \varrho^2$ als Integrationsvariable und berücksichtigt (51 b, c), so erhält man, zunächst ohne jede Vernachlässigung:

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3} (kT)^2 U_1 \left(A e^{-\frac{W_a}{kT}} \right). \quad (52)$$

Wie wir sehen werden, ist das Argument von U_1 , von Ausnahmefällen abgesehen, klein gegen 1, so daß wir mit hinreichender Näherung U_1 nach Gleichung (22) berechnen können. Daraufhin geht (52) über in

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3} (kT)^2 A e^{-\frac{W_a}{kT}}. \quad (53)$$

Entgegen dem, was zu Anfang dieses Paragraphen gesagt ist, machen wir zunächst die Annahme

a) $A \ll 1$. Wir entnehmen demgemäß den Wert von A aus Gleichung (33) und erhalten

$$J = \frac{en}{\sqrt{2\pi m}} (kT)^{1/2} e^{-\frac{W_a}{kT}}. \quad (53a)$$

Dies ist die ursprüngliche Richardsonsche Formel mit der charakteristischen Temperaturabhängigkeit \sqrt{T} . Wir wären natürlich bequemer zu ihr gelangt, wenn wir in (51) für f direkt die Maxwellsche Verteilung gesetzt hätten.

In Wirklichkeit ist aber, wie wir wissen,

b) $A \gg 1$. Wir haben also Gleichung (34) zu benutzen:

$$\geq m kT \log A = \frac{h^2}{\lambda^2}.$$

Wir schreiben hierfür

$$A = e^{\frac{W_i}{kT}}, \quad W_i = \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)^{2/3} \quad (54)$$

und nennen W_i die „innere Austrittsarbeit“. Nach der Bedeutung von A , Gleichung (20), und α , Gleichung (10), ist W_i nichts anderes als das thermodynamische Potential ξ . Mit (54) geht (53) über in

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}} \quad (53b)$$

Diese Gleichung stimmt äußerlich mit der von Dushman, von Laue und Schottky modifizierten Richardsonschen Formel überein, aber mit einem wesentlichen Unterschiede: Die effektive Austrittsarbeit, die im Exponenten von e vorkommt, ist nicht die „äußere“ Austrittsarbeit W_a , sondern die Differenz zwischen äußerer und „innerer“ Austrittsarbeit $W_a - W_i$. Während W_a die beim Austritt (oder kurz nach dem Austritt) vom Elektron zu leistende Arbeit ist, bedeutet W_i eine am Elektron beim Austritt (oder kurz vor dem Austritt) geleistete Arbeit.

Von welchen Kräften wird diese Arbeit W_i geleistet? Offenbar vom Druck des Elektronengases, der im Innern des Metalls nach der Zustandsgleichung des Elektronengases herrscht und der mit hinreichender Genauigkeit als „Nullpunktsdruck“ berechnet werden kann. Die mittlere kinetische Energie ist nämlich nach Gleichung (36a) für nicht zu hohe Temperaturen:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{E_0}{Vn} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3} = \frac{3}{5} W_i \quad (54a)$$

Sie ist nach Gleichung (18b) bis auf den Faktor $2/3$ identisch mit

$$\frac{p_0 V}{N} = \frac{p_0}{n},$$

wofür wir nach (37a) schreiben können:

$$\frac{p_0}{n} = \frac{2}{5} \frac{h}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi} \right)^{2/3} = \frac{2}{5} W_i \quad (54b)$$

Diese Ausdrücke (54a, b) stimmen also mit unserer inneren Austrittsarbeit überein bis auf einen Zahlenfaktor $3/5$ bzw. $2/5$. Wir erhalten direkt unseren Ausdruck (54) für W_i durch folgende Betrachtung: An der Grenze unserer Glühelektrode muß bei konstanter Temperatur T und

für $J = 0$, $W = 0$, wenn also der Ladungs- und Energiestrom unterdrückt werden soll, nach (47 e) ein elektrisches Feld wirken von der Größe

$$eF = kT \frac{\partial \log A}{\partial x}. \quad (55)$$

Dieses Feld ist natürlich Null im Innern des Metalls, wo A konstant ist, und sehr groß an der Oberfläche, wo A sich sprungweise ändert. Es würde am Elektron auf dem Wege vom Metall zum Vakuum die Arbeit leisten

$$\int eF dx = kT \log A \Big|_{\text{Metall}}^{\text{Vakuum}}$$

Ist das Feld nicht vorhanden, so wird an dem austretenden Elektron die dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Arbeit, herrührend von den nachdrängenden Metallelektronen geleistet:

$$W_i = kT \log A \Big|_{\text{Vakuum}}^{\text{Metall}}$$

Wir entnehmen den Wert von $kT \log A$ wie vorher aus Gleichung (34) und erhalten

$$W_i = \frac{h^2}{2m} \left\{ \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)_{\text{Metall}}^{2/3} - \left(\frac{3n}{4\pi G} \right)_{\text{Vakuum}}^{2/3} \right\}. \quad (56)$$

Da n im Vakuum gleich 0 ist, stimmt dies (auch im Zahlenfaktor) mit Gleichung (54) überein.

Der für Gleichung (53 b) charakteristische Faktor T^2 ist zwar an der Erfahrung schwer zu prüfen, stimmt aber, wie mir Herr Richardson persönlich mitteilte, mit der Gesamtheit der vorliegenden Beobachtungen etwas besser überein als der Faktor \sqrt{T} in der ursprünglichen Gleichung (53 a).

Wir haben oben bei Gleichung (52) vorausgesetzt, daß

$$Ae^{-\frac{W_a}{kT}} \ll 1$$

oder, was nach (54) dasselbe ist, daß $W_a - W_i \gg kT$ ist. Dies trifft natürlich unter normalen Verhältnissen stets zu, da die Arbeitsgrößen W_a und W_i mehreren Volt entsprechen, während kT , selbst noch bei $T = 10\,000^\circ$, weniger als 1 Volt beträgt. Wäre das Gegenteil der Fall, so würde eine völlige Verarmung des Metalls an Elektronen eintreten.

Es scheint aber, daß Millikan und Eyring Umstände realisiert haben (durch Anlegen sehr starker Felder, die den Elektronenaustritt erleichtern und deren Wirkung noch dazu durch lokale Unebenheiten der Metalloberfläche gesteigert gewesen sein mögen), unter denen nicht mehr $W_a > W_i$ wird, so daß die Elektronen auch bei tiefen Temperaturen aus-

treten konnten. Hierüber wird Herr W. V. Houston in der nachfolgenden Arbeit berichten.

Das Verhältnis zwischen W_a und W_i wird deutlicher, wenn wir unserer Größe W_i eine Normalgeschwindigkeit ξ_i zuordnen, ebenso wie wir der Austrittsarbeit W_a die Normalgeschwindigkeit ξ_0 zugeordnet haben. Wir setzen also

$$W_i = \frac{m}{2} \xi_i^2.$$

Dann besagt Gleichung (54) mit Rücksicht auf (42)

$$\frac{m}{2} \xi_i^2 = \frac{h^2}{2 m \lambda^2}, \quad \xi_i = \frac{h}{m \lambda} = \bar{v}, \quad (57)$$

und die Bedingung $W_a > W_i$ verlangt

$$\xi_0 > \bar{v}.$$

Tragen wir also die Geschwindigkeit ξ_0 in Fig. 4 ein, so liegt sie rechterhand von der Grenzgeschwindigkeit \bar{v} , also auf dem exponentiellen Ast unserer Verteilungsfunktion f , wo diese bereits Maxwell'schen Charakter hat.

Bei dieser Gelegenheit möge bemerkt werden, daß die Messung der Austrittsgeschwindigkeiten, wie sie sich aus den Arbeiten von Richardson ergaben, keinen strikten Beweis für die Existenz der Maxwell'schen Verteilung im Metallinnern liefern kann, sondern ebensogut mit der Fermischen Verteilung verträglich ist. Daß der äußere Befund mit der Maxwell'schen Verteilung übereinstimmt, liegt daran, daß nach Fig. 4 normalerweise nur solche Geschwindigkeiten austreten können, die zum Maxwell'schen Ende der Verteilungsfunktion gehören. Umgekehrt entsprechen die Versuche von Millikan und Eyring keineswegs der Maxwell'schen Verteilungsfunktion und scheinen daher Zeugnis abzulegen von dem Verlauf der Verteilungsfunktion in größerem Abstand von ihrem Ende.

Auf das Problem der Voltadifferenz, welches sich hier naturgemäß anschließen würde, möchte ich nicht eingehen. Ich verweise dieserhalb auf die zitierte Note in den „Naturwissenschaften“ und auf eine tiefer gehende Arbeit von Herrn C. Eckart, welche hier als übernächster Artikel erscheinen wird. Eine Fortsetzung der gegenwärtigen Arbeit wird die thermo-elektrischen, galvano-magnetischen usw. Effekte behandeln.