2. Zur Elektronentheorie der metallischen Leitung; von G. Borelius.

Bezeichnungen:

$\varepsilon = 1,59 \cdot 10^{-20}$ EME. = Elementarladung.

$m = 0,902 \cdot 10^{-27}$ g = Masse des langsam bewegten Elektrons.

$N = 6,06 \cdot 10^{23}$ = Avogadro'sche Zahl.

$a = \frac{3k}{2} = 2,06 \cdot 10^{-16}$ erg/grad = Energiezunahme eines Gasmoleküls
pro Grad.

$h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec. = Plancksches Wirkungsquantum.

A = Atomgewicht.

ρ = spez. Gewicht.

c = spez. Wärme.

$[T$ = absolute Temperatur.

$r = \sqrt[3]{\frac{A}{\rho N}} = \text{„Atomradius“}.$

$N = \frac{1}{(2r)^3}$ = Zahl der Atome auf cm^3 ,

$\left\{ \begin{array}{l} \nu = \text{Schwingungszahl,} \\ L = \text{mittlere freie Weglänge,} \\ q = \text{Geschwindigkeit der elastischen Wellen.} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} n = \text{Zahl auf cm}^3, \\ l = \text{mittlere freie Weglänge,} \\ v = \text{mittlere Geschwindigkeit,} \\ u = \text{mittlere Energie der Elektronen.} \end{array} \right.$

X = elektrisches Leitvermögen.

λ = Wärmeleitvermögen.

1. Der Verfasser hat kürzlich in diesen Annalen die thermoelektrischen Erscheinungen unter der Voraussetzung behandelt, daß die kinetische Energie der beweglichen Elektronen viel kleiner ist als αT , welchen Wert von der Äquipartitionstheorie vorgeschrieben wird. Die Frage wurde dabei offen gelassen, ob die Theorie der elektrischen und thermischen Leitung von denselben Voraussetzungen aus in Übereinstimmung mit der Erfahrung entwickelt werden kann. Wir wollen nun im folgenden versuchen, einen Weg zu diesem Ziele anzugeben.

Die Ungültigkeit der Äquipartitionsannahme wird in der heutigen Theorie der spezifischen Wärme und der Thermoelektrizität außerordentlich wahrscheinlich gemacht. Wegen der Schwierigkeit, das Gesetz von Wiedemann und Franz ohne diese Annahme zu erklären, wird sie jedoch immer noch in der Theorie der metallischen Leitung festgehalten und verteidigt, und in der Tat ist sie hier kaum zu entbehren, wenn man die metallische Wärmeleitung als eine Wirkung der Wärmebewegungen der Elektronen auffaßt. Wir wollen nun im folgenden zeigen, wie diese Schwierigkeit dadurch gehoben werden kann, daß man annimmt, daß die außerordentlich große Wärmeleitfähigkeit der Metalle schon ihrem Atomgitter zukommt und nur in bestimmter Weise durch die Elektronenbewegungen reguliert wird. Dies scheint von vornherein gar nichts Unmögliches an sich zu haben. Die Sonderstellung des metallischen Atomgitters kann vielleicht durch eine aus ihrer Einatomigkeit folgende besondere Einfachheit ihres Baues erklärt werden. Übrigens gibt es auch nicht-metallische Kristalle (z. B. den Diamant), die eine Wärmeleitung von derselben Größenordnung haben wie die Metalle selbst.

2. Wir wollen zuerst die schon vorhandenen Vorschläge, die Elektrizitätsleitung elektronentheoretisch zu erklären, kurz erörtern und einige ihnen entgegenstehende Schwierigkeiten aufweisen.

P. Drude¹⁾ berechnete für das elektrische Leitvermögen den Ausdruck

$$(1) \quad X = \frac{1}{2} \frac{e^2 n l}{m v}$$

unter Voraussetzung, daß

$$(2) \quad \frac{m v^2}{2} = \alpha T$$

ist. Eine entschiedene Schwierigkeit dieser Theorie ist, daß die von ihr geforderten Beiträge der Elektronenenergie zur spezifischen Wärme und zur Thomsonwärme nicht experimentell wiedergefunden sind. Weiter scheinen uns die freien Weglängen, die sich aus (1) berechnen, unwahrscheinlich groß zu sein. Setzen wir z. B. die Zahl der Elektronen n gleich

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 566. 1900.

derjenigen der Atome N , so finden wir für Silber bei gewöhnlicher Temperatur l gleich ca. 30 Atomabstände. Wollten wir, um der spezifischen Wärme gerecht zu werden, $n \ll N$ annehmen, so müßte l noch viel größer sein. Die Theorie kann auch nicht ohne spezielle und wenig wahrscheinliche Annahmen über die Temperaturabhängigkeit von n oder l die charakteristische umgekehrte Proportionalität von X und T erklären, die bei den reinen Metallen beobachtet worden ist.

W. Wien¹⁾ behält die Gleichung (1) bei, setzt aber statt (2)

$$(3) \quad \frac{m v^2}{2} = h \nu.$$

Die Energie der Elektronen ist somit konstant und gibt, da auch n konstant angenommen wird, keinen Anteil zur spezifischen Wärme und zur Thomsonwärme. Die Temperaturabhängigkeit von X ist ausschließlich den Änderungen der mittleren freien Weglänge zuzuschreiben, und die experimentellen Ergebnisse werden, wie Wien gezeigt hat, sehr einleuchtend erklärt. Diese Theorie hat somit gegenüber der früheren große Vorteile. Jedoch treten auch hier die großen freien Weglängen auf, und vor allem ist es nicht gelungen, in dieser Weise die Wärmeleitung zu erklären und das Gesetz von Wiedemann und Franz zu verstehen.

J. J. Thomson²⁾ hat schon früher eine Erklärung der Elektrizitätsleitung gegeben, die von der Riecke-Drude-Lorentzschen beträchtlich abweicht. Die Atomionen und Elektronen bilden nach dieser Theorie Dipole mit der Schwingungsenergie αT . Der Abstand der Ladungen im Dipol sei d . Ein elektrisches Feld bringt in erster Hand eine Orientierung dieser Dipole zustande. Da jeder Dipol p mal in der Sekunde ein Elektron in bestimmter Richtung ausschleudert, kommt nach der Orientierung eine gerichtete Elektrizitätsbewegung hervor. Thomson findet

$$(4) \quad X = \frac{4}{9} \frac{s^2 n p r d}{\alpha T}.$$

Es gelingt ihm auch, das Gesetz von Wiedemann und Franz dadurch abzuleiten, daß er jedem ausgeschleuderten Elektron

1) W. Wien, Berliner Ber. 1913. p. 184; Vorles. über theor. Phys. 1913. p. 29.

2) J. J. Thomson, Korpuskulartheorie p. 84. 1908; Phil. Mag. 30. p. 192. 1915.

die kinetische Energie αT zuschreibt, und daß er weiter d nahe gleich $2r$ voraussetzt. Wir gelangen jedoch durch eine Überschlagsberechnung von p zu der bestimmten Auffassung, daß die Theorie in der vorliegenden Form schwer aufrechterhalten werden kann. Es ergibt sich nämlich z. B. für Silber p zu ca. 10^{15} . Da nun die Schwingungszahl der Atome nur ca. $5 \cdot 10^{12}$ ist, würde somit das Atom für jede Schwingung ca. 200mal ein Elektron aussenden, das mit ihm im Temperaturgleichgewicht sein sollte. Wie dies geschehen würde, ist aber schwer zu begreifen.

F. A. Lindemann¹⁾ hat im nahen Anschluß an Anschauungen, die früher von J. Stark²⁾ ausgesprochen waren, das Elektronengitter mit einem festen Körper verglichen, der wegen sehr hoher Eigenschwingungszahl nur wenig Energie besitzen würde. Dieses Gitter würde sich als Ganzes durch das Metall bewegen. Diese Anschauung klärt sicher mehrere der Schwierigkeiten auf, die der gaskinetischen Theorie entgegenstanden, und eignet sich wohl für das Verständnis der bei tiefen Temperaturen auftretenden Überleitung; jedoch ist es noch nicht gelungen, von diesen Voraussetzungen aus das Gesetz von Wiedemann und Franz abzuleiten.

3. Wir legen für die Ableitung eines neuen Ausdruckes für die elektrische Leitfähigkeit dieselben Voraussetzungen zugrunde, die früher vom Verfasser in der Theorie der Thermoelektrizität gemacht worden sind. Die Metallatome seien durch Kräfte elektrischer Art und Gravitationskräfte an ihre Gleichgewichtslagen gebunden oder führen um diese Schwingungen aus. Die Leitungselektronen werden in den kleinen Abständen von den benachbarten Atomen, die im intermolekularen Raume vorkommen können, überall von diesen abgestoßen und finden ihre Gleichgewichtslagen dort, wo die Abstände zu den Atomen am größten sind. Bei höheren Temperaturen (wir beschränken uns zunächst auf diesen Fall) sind sowohl die Atome wie die Elektronen in Schwingungsbewegungen inbegriffen. Jedoch liegt hier kein Grund für eine Äquipartition der Energie vor. Wenn auch der Vorgang des Energieaustausches zwischen Atomen und Elektronen schwer zu überblicken ist, mag doch ein einfaches Beispiel

1) F. A. Lindemann, *Phil. Mag.* **29**. p. 127. 1915.

2) J. Stark, *Jahrb. d. Rad.* **9**. p. 188. 1912.

die Sache erläutern können. Wir denken uns eine Reihe von abwechselnden Atomen und Elektronen. Die Atome, die sich im Abstände $2r$ voneinander befinden, führen eine longitudinale, stehende Schwingung mit der Wellenlänge $4r$ aus. Die Verhältnisse sind dabei zu jeder Zeit auf beiden Seiten eines Elektrons völlig symmetrisch, und das Elektron wird, solange die Schwingung nur streng geordnet ist, keinen periodischen Kräften ausgesetzt. Jede nicht geordnete Bewegung muß dagegen den Elektronen kinetische Energie erteilen. Wir nehmen nun an, daß die Elektronenenergie u viel kleiner ist als aT . Weiter liegt es nahe, u in Übereinstimmung mit der Energie eines Elektrons im schwarzen Strahlungsfelde¹⁾ proportional mit der absoluten Temperatur

$$u = C \cdot T \quad (C \text{ konstant})$$

anzusetzen.

Wir nehmen in Übereinstimmung mit J. J. Thomson an, daß ein elektrisches Feld in erster Hand durch eine Verschiebung der Elektronen eine Polarisierung im Metalle hervorbringt. Das Moment dieser Polarisierung wird durch die Konkurrenz der richtenden Kraft und der Wärmebewegungen bestimmt. Wir setzen die Zahl der abgespalteten Leitungselektronen n gleich derjenigen der Atome N und können die Kombination von einem Atom und einem Elektron als ein Duplett mit dem Momente ϵr und der Rotationsenergie $u/3$ betrachten. Wir kommen zu dem Werte $u/3$, wenn wir dem Elektron sechs Freiheitsgrade, drei kinetische und drei potentielle, zuschreiben, von denen für die Rotation nur zwei Bedeutung haben können. (Es ist jedoch fraglich, ob dem Elektron mehr als ein potentieller Freiheitsgrad senkrecht zu den Äquipotentialflächen zuzuschreiben ist.) In Übereinstimmung mit den Berechnungen Langevins²⁾ in seiner Theorie des Magnetismus erhalten wir dann durch die Wirkung der Kraft X das Moment J , das sich aus der Gleichung

$$(6) \quad \frac{J}{J_m} = \frac{\epsilon r X}{u}$$

berechnet, wo J_m das Moment bei vollständiger Polarisierung ist. Ist die von den Atomen ausgeübte Abstoßung auf den

1) Vgl. A. D. Fokker, Diss. Leiden 1913.

2) P. Langevin, Ann. de Chim. Phys. (8) 5. p. 114. 1905.

Elektronen in Abständen kleiner als r beträchtlich, so müssen die Elektronen durch die Schwingungen der Atome in pulsierende Bewegungen in Takt mit diesen Schwingungen gesetzt werden. Das Elektron befindet sich vorzugsweise dort, wo Lücken zwischen den Atomen auftreten, weicht dagegen Plätzen aus, wo die Atome zufällig nahe aneinander liegen. Wenn es auch schwer sein muß, diese Bewegung näher zu bestimmen, dürfte jedoch die Annahme der Wahrheit nahe kommen, daß bei höheren Temperaturen, wo die Schwingungsamplitude beträchtlich ist, mit jeder halben Schwingung eines Atoms ein Elektron um den Betrag $2r$ verschoben wird. Es bewegt sich somit durch die Flächen eines Zentimeterwürfels ein sowie aus die Elektrizitätsmenge

$$(7) \quad i_m = 4 \varepsilon n r v ,$$

wenn wir der Einfachheit halber nur eine einzige Schwingungszahl der Atome voraussetzen.

Durch die Polarisierung J kommt eine kleine geordnete Elektrizitätsbewegung zustande, und zwar muß die geordnete Bewegung durch die Einheitsfläche, die Stromstärke i , sich zur größtmöglichen Stromstärke i_m ebenso verhalten, wie das Moment J sich zu dem größtmöglichen Moment J_m verhält. Wir finden somit

$$\frac{i}{4 \varepsilon n r v} = \frac{s r X}{u}$$

woraus

$$i = \frac{4 \varepsilon^2 r^2 n v X}{u} .$$

Die elektrische Leitfähigkeit wird also

$$X = \frac{4 \varepsilon^2 r^2 n v}{u}$$

oder, da

$$n = N = \frac{1}{(2r)^3}$$

angenommen ist,

$$(8) \quad X = \frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{v}{r u} .$$

Da in (8) nur u von der Temperatur merklich abhängig ist, wird x gemäß (5) umgekehrt proportional mit T , wie es erfahrungsgemäß für reine Metalle bei hohen Temperaturen

angenähert sein soll. Die Veränderlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit X von Metall zu Metall ist auch hauptsächlich der Variationen von u zuzuschreiben, weil ν nur weniger veränderlich ist als X .

Wir knüpfen hier auch zwei numerische Überlegungen an. Erstens finden wir die Gültigkeitsgrenzen des Ohmschen Gesetzes aus dem Ausdrucke (7). Es ergibt sich z. B. für Silber ($\nu = 4,8 \cdot 10^{12}$) $i_m = 7 \cdot 10^8$ EME. Das Ohmsche Gesetz ist somit erfüllt, sobald die Stromdichte klein gegen $7 \cdot 10^9$ amp./cm² ist.

Weiter können wir aus (8) die Elektronenenergie u berechnen und uns davon überzeugen, daß die früher in der Elektronentheorie der Thermoelektrizität gemachten Voraussetzungen über die Kleinheit dieser Größe wirklich zutreffen. Wir finden in zwei ausgezeichneten Fällen für das gut leitende Silber und das schlecht leitende Wismut bei gewöhnlicher Temperatur

$$\frac{u}{\alpha T} = \frac{C}{\alpha} = 0,0006 \text{ bzw. } 0,015.$$

Diese Zahlen sind in der Tat so klein, daß z. B. der aus ihnen berechnete Beitrag (C/ϵ) zu der Thomsonwärme für Silber kaum meßbar groß, für Wismut jedenfalls klein gegenüber dem beobachteten Effekte sein muß. Wir bleiben also immer noch in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Ausführungen.

Die Erscheinung des überleitenden Zustandes bei sehr tiefen Temperaturen dürften wir mit unseren Voraussetzungen ähnlich wie Stark¹⁾ und Lindemann²⁾ durch eine widerstandslose Verschiebung des Elektronengitters längs den Äquipotentialflächen des intermolekularen Kraftfeldes erklären können.

4. Gemäß den einleitungsweise schon angegebenen Voraussetzungen nehmen wir an, daß die Wärmeleitung der Metalle durch die elastischen Wellen des Raumgitters der positiven Atomionen ermittelt werden, und daß die Elektronen nur die Rolle haben, die freie Weglänge der Wellenzüge zu beschränken. Für die Wärmeleitfähigkeit eines festen Körpers leitet Debye³⁾ den allgemeinen Ausdruck

1) l. c.

2) l. c.

3) P. Debye, *Wolfkehlvortrag*, Göttingen 1914.

$$(9) \quad \lambda = \frac{1}{4} \varrho c q L$$

ab. L wird aus der Abnahme der Strahlungsintensität K einer in der Richtung s fortschreitenden Welle durch die Gleichung

$$(10) \quad \frac{dK}{K} = \frac{ds}{L}$$

definiert. Wir legen die Gleichung (9) zugrunde und berechnen die darin enthaltenen Größen gemäß unseren Voraussetzungen.

ϱc ist die spezifische Wärme der Volumeneinheit und somit

$$(11) \quad \varrho c = \varepsilon a N ,$$

wenn jedem Atom die doppelte Energie eines Gasmoleküls zugeschrieben wird.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit q können wir in der Schwingungszahl ν und der Wellenlänge ausdrücken. Die halbe Wellenlänge wird in den vorliegenden Theorien¹⁾ der elastischen Schwingungen im festen Körper angenähert gleich dem Atomabstand $2r$ gesetzt. Wir setzen daher einfach

$$(12) \quad q = 4 \nu r .$$

Die Weglänge L ergibt sich aus der folgenden Betrachtung. Jedesmal wenn eine Welle, die längs einer Atomreihe fortschreitet, von einem Atom zum nächsten übergeht und somit eine halbe Schwingung ausführt, bekommt sie eine Gelegenheit zu Energieaustausch mit einem Elektron. Dabei geht ein bestimmter Bruchteil der Energie der von großen Abständen her fortschreitenden, die Wärmeleitung vermittelnden Strahlung in Elektronenenergie über und wird dadurch zerstreut. Es ist vorauszusehen, daß dieser Bruchteil im Mittel gleich dem Verhältnis der mittleren Elektronenenergie u zu der mittleren Energie eines Atoms $2aT$ sein soll. In (10) können wir somit für $ds = 2r$

$$\frac{dK}{K} = \frac{2r}{L} = \frac{u}{2aT}$$

setzen, woraus

1) Vgl. M. Born u. Th. v. Kármán, Physik. Zeitschr. 13, p. 297. 1912.

$$(13) \quad L = \frac{4 r \alpha T}{u}$$

hervorgeht.

(11), (12) und (13) in (9) eingesetzt geben unter Berücksichtigung, daß

$$N = \frac{1}{(2 r)^3}$$

ist

$$(14) \quad \lambda = \alpha^2 T \frac{\nu}{r u}.$$

Da u nach (5) proportional mit T angenommen ist und die übrigen Größen nahe konstant sind, muß λ angenähert konstant sein, wie es auch die Erfahrung lehrt.

Das Leitverhältnis ergibt sich aus (14) und (9) zu

$$(15) \quad \frac{\lambda}{X} = 2 \left(\frac{\alpha}{s} \right)^2 T.$$

Das Gesetz von Wiedemann und Franz ist damit erfüllt.

Der Zahlenfaktor in (15) ist zwar einige Zehner Prozent größer als der für gute Leiter experimentell gefundene. Eine numerische Übereinstimmung mit der Erfahrung mehr als der Größenordnung nach ist aber aus unseren bewußt oberflächlichen Ausführungen nicht zu erwarten und dürfte nicht ohne eine sehr tiefgehende Untersuchung zu erhalten sein. Qualitativ scheint jedenfalls unsere Grundanschauung besser als irgendeine frühere Hypothese die Erscheinungen der metallischen Leitung sowie der Thermoelektrizität einheitlich und widerspruchsfrei zu erklären.

Lund, Juni 1918.

(Eingegangen 28. Juni 1918.)