

**3. Zur Elektronentheorie
der Dispersion und Absorption der Metalle;
von D. Enskog.**

I. Einleitung.

Die Durchführung der kinetischen Theorien hat anerkanntermaßen bedeutende Schwierigkeiten zu überwinden, die zum Teil in der Weitläufigkeit der Rechnungen und zum Teil in der Unzulänglichkeit der zu Gebote stehenden mathematischen Hilfsmittel wurzeln. Unter gewissen beschränkenden Annahmen können sie indessen mit relativ einfachen Operationen zu einem ersten Abschluß gebracht werden. Ein bekanntes Beispiel ist Maxwells zweite Gastheorie, ein anderes H. A. Lorentz' Elektronentheorie der Metalle. Den vereinfachten Rechnungen entsprechen vereinfachte Resultate, die in einigen Fällen auch qualitativ von der Wirklichkeit abweichen. Die große Bedeutung, die diese Theorien schon durch ihre Einfachheit haben, ist jedoch ohne weiteres klar, auch wenn man im Besitz einer allgemeineren, der Wirklichkeit näher kommenden wäre.

Die erste mit befriedigender Strenge durchgeführte Elektronentheorie der Metalle ist die von H. A. Lorentz.¹⁾ Er wendet die von Maxwell und Boltzmann entwickelten statistischen Methoden auf stationäre Zustände an. Die Gültigkeit der Theorie wird durch die Annahmen beschränkt, daß die Elektronen und die Metallmoleküle einander wie vollkommen elastische Kugeln abstoßen, daß es gestattet sei, von den Wechselwirkungen der Elektronen abzusehen, und daß man die Masse eines Metallmoleküls so groß gegen die eines Elek-

¹⁾ H. A. Lorentz, Proc. Amsterd. 7. p. 684. 1905; The Theory of Electrons p. 266—273. Leipzig 1909.

trons ansehen kann, daß die Geschwindigkeit der Elektronen zu vernachlässigen sei.

Spätere Verfasser haben — mit Ausgangspunkt in Lorentz' Theorie oder sonst — die Elektronentheorie weiter entwickelt. So haben J. J. Thomson, J. H. Jeans und H. A. Wilson die elektrische Stromstärke bei nach einer Sinusfunktion oszillierenden Feldstärke berechnet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind zum Teil unrichtig. Sie sind korrigiert von Ishiwara¹⁾ und Bohr.²⁾ Ishiwaras Abhandlung enthält eine ausführliche Besprechung u. a. der von H. A. Wilson angewandten Methoden, und in der von Bohr findet sich eine sehr reichhaltige und wertvolle Diskussion der auf dem Gebiete erschienenen Arbeiten.

Ishiwara steht auf dem Boden der Lorentzschen Grundannahmen. Bohr verallgemeinert die Theorie insofern, als er ein beliebiges Wechselwirkungsgesetz zuläßt, die Geschwindigkeit der Metallmoleküle nicht von vornherein gleich Null setzt, und die Wechselwirkungen der Elektronen, von denen auch keine speziellen Voraussetzungen gemacht sind, in Betrachtung zieht. Die Metallmoleküle müssen jedoch die Voraussetzung erfüllen, daß ihre „Eigenschaften im Mittel in allen Richtungen gleich sind“, auch wenn äußere Kräfte wirken. Das bedeutet z. B., daß ihre Geschwindigkeitsverteilung eine völlig symmetrische ist, was eine nicht kleine Beschränkung der Allgemeinheit heißt. Die Beschränkung scheint freilich hier nicht unzulässig zu sein, wie auch nicht die Lorentzsche, daß man von ihren Geschwindigkeiten ganz absehen kann. Andererseits werden unter gewissen Bedingungen die Bohrschen Voraussetzungen auch von den Kräften erfüllt, die zwischen einem bewegten Elektron und einem Dipol oder einem kleinen Magneten wirken, obgleich diese Kräfte ja nicht zentral sind. — Bohr erhält als Grundgleichung eine Integralgleichung, die sich in verschiedenen Fällen nach Fredholms und anderen Methoden behandeln läßt. Die allgemeinen Resul-

1) Jun Ishiwara, Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. (2) 6. p. 56 bis 65. 1911.

2) Niels Bohr, Studie over Metallernes El. theorie (Diss.) Kopenhagen 1911.

tate enthalten gewisse, nicht analytisch formulierte Funktionen, die in einigen bestimmten Fällen berechnet sind. In anderen können aus ihr qualitative Schlüsse gezogen werden.

Die Theorie der metallischen Dispersion ist nicht viel bearbeitet. Drude¹⁾ hat Formeln für Absorptionsindex und Brechungsindex aus einer von ihm abgeleiteten Differentialgleichung zwischen Stromdichte und Feldstärke abgeleitet. Die Gleichung ist durch rohe Mittelwertbildung erhalten, und wie ihre Folgerungen nur in dem speziellen Falle richtig, daß die Moleküle und Elektronen einander verkehrt nach der fünften Potenz der Entfernung abstoßen oder anziehen. In diesem Falle haben aber auch nicht die Wechselwirkungen der Elektronen oder der Metallmoleküle oder die Geschwindigkeiten der letzteren irgend eine Einwirkung auf ihre Richtigkeit; das folgt aus Maxwells Grundgleichungen der Diffusion.

In dieser Arbeit wird eine Integralgleichung zwischen Stromdichte und Feldstärke abgeleitet, die bei beliebig rasch veränderlicher Feldstärke gilt (die man als konstant während eines Zusammenstoßes ansehen kann). Als spezieller Fall ergibt sich für eine nach einer Sinusfunktion oszillierende Feldstärke ein Ausdruck, der in den betreffenden Fällen mit denen von Bohr und von Ishiwara gleichbedeutend ist. Die Maxwellschen Grundgleichungen der Elektrodynamik werden herangezogen und liefern Formeln für die Abhängigkeit der Brechungs- und Absorptionsindizes von der Wellenlänge und der Eigenschaften der Metallmoleküle und Elektronen, welche Formeln mit den Beobachtungen verglichen werden. Die Resultate werden mit Benutzung relativ elementarer Operationen direkt aus den bekannten von Maxwell und Boltzmann abgeleiteten Formeln der kinetischen Gastheorie abgeleitet. Es ergeben sich in dieser Weise u. a. auch die quantitativen Resultate, die Bohr in bezug auf Elektrizitäts- und Wärmeleitung erhalten hat. Der Ausgangspunkt ist weniger allgemein als der Bohrs, er umfaßt jedoch alle Fälle, wo dieser seine Berechnungen zu Ende geführt hat. Wir wollen die Voraussetzungen in der Folge sogleich näher angeben.

1) P. Drude, *Physik. Zeitschr.* 2. p. 161—165. 1900; *Lehrb. d. Optik* p. 365—368. Leipzig 1900.

II. Entwicklung allgemeiner Grundformeln für stationäre und nichtstationäre Vorgänge.

1. Voraussetzungen und Hilfssätze aus der kinetischen Gastheorie.

Es sei das Metall aus zwei Molekulgattungen zusammengesetzt, den Elektronen und den Metallmolekülen. Sie sollen, wenn sie sich nahe kommen, aufeinander längs ihrer Verbindungslinie Anziehungs- oder Abstoßungskräfte ausüben, die nur von dem gegenseitigen Abstand abhängen. Ihre gegenseitigen Abstände werden im Mittel so groß angenommen, daß man erstens von der Zeit, während welcher ein Molekül merklichen Kraftwirkungen von einem anderen unterliegt, und zweitens von den Fällen, wo drei oder mehrere Moleküle in Wechselwirkung treten, absehen kann. Diese Annahme ist freilich in der Elektronentheorie bedenklich, aber es ist bis jetzt nicht mit Erfolg versucht worden, die Theorie von ihr loszumachen.

Die Lage der Moleküle beziehen wir auf ein rechtwinkliges Rechtssystem. In einem anderen ebensolchen Koordinatensystem denken wir uns von Origo aus die Geschwindigkeitsvektoren der Moleküle aufgetragen. Die Endpunkte dieser Vektoren nennen wir die Geschwindigkeitspunkte der betreffenden Moleküle. Die Koordinaten eines Geschwindigkeitspunktes sind mit den Geschwindigkeitskomponenten des Moleküles identisch.

Im ersten Koordinatensystem sei ein Element do abgegrenzt und es seien x, y, z die Koordinaten eines zu diesem Element gehörigen Punktes. Im Geschwindigkeitsraume sei $d\omega$ ein Element mit den Koordinaten ξ, η, ζ . Wir betrachten die Elektronen, die sich zu einer bestimmten Zeit t in do , während deren Geschwindigkeitspunkte sich in $d\omega$ befinden. Ihre Anzahl, die wir als sehr groß voraussetzen, sei gleich

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\omega do = f d\omega do.$$

Die Zahl der Metallmoleküle, die zu do und $d\omega$ gehören, sei

$$F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\omega do = F d\omega do.$$

Anstatt $f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1, x, y, z, t)$ schreiben wir auch f'_1 , anstatt $f(\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, x, y, z, t)$: f'_1 usw. Auf die Elektronen sollen

außer den Wechselwirkungen mit anderen Molekülen auch äußere Kräfte wirken, die für alle betrachteten Elektronen gleich sind. Sie können zum Teil von ξ , η , ζ unabhängig sein; die Komponenten dieser Kräfte, auf die Masseneinheit bezogen, nennen wir X , Y und Z . Außerdem werden auch magnetische Kräfte zugelassen.

Wir betrachten ein Elektron, das mit einem Metallmolekül zusammenstößt. Die Geschwindigkeitskomponenten des ersteren seien vor dem Stoße ξ , η , ζ und nach dem Stoße ξ' , η' , ζ' , die des Metallmoleküls bzw. ξ_1 , η_1 , ζ_1 und ξ_1' , η_1' , ζ_1' . Durch das Metallmolekül sei eine Ebene gelegt, die zur relativen Geschwindigkeit g des Elektrons gegen das Metallmolekül vor dem Stoße senkrecht ist. Verlängert man die relative Bahn, die das Elektron vor dem Stoße beschreibt, geradlinig weiter, so wird sie die genannte Ebene in einem Punkte treffen, dessen Abstand vom Mittelpunkt des Metallmoleküls gleich b sei. Man denkt sich diesen Punkt durch eine gerade Linie mit dem Mittelpunkt des Moleküls verbunden. Um den Stoß vollständig zu bestimmen, braucht man nur noch das Azimut ϵ der Verbindungslinie, von irgendeiner Nullrichtung aus gerechnet, anzugeben. Als Nullrichtung wählen wir die Schnittlinie zwischen der genannten Ebene und einer anderen Ebene, die durch den Mittelpunkt des Metallmoleküls parallel der Relativgeschwindigkeit und der X -Achse gelegt wird.

Es seien H_x , H_y , H_z die Komponenten der magnetischen Feldstärke, c die Lichtgeschwindigkeit, e' die Ladung und m die Masse eines Elektrons. Die X -Komponente der magnetischen Kraft pro Masseneinheit auf ein Elektron ist dann

$$\frac{e'}{c m} (\eta H_z - \zeta H_y),$$

und die anderen Komponenten ergeben sich durch zyklische Vertauschung.

Die obigen Voraussetzungen erlauben uns die Resultate der kinetischen Gastheorie anzuwenden. Wir fügen noch die beschränkenden Annahmen hinzu, daß man die Wechselwirkungen der Elektronen und die Geschwindigkeiten der Metallmoleküle vernachlässigen darf. Die erste dieser Beschränkungen muß man als einen entschiedenen Mangel der Theorie bezeichnen.

Wie in der kinetischen Gastheorie bewiesen wird, muß jetzt die Funktion f der folgenden Differentialgleichung genügen:

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \dots + \left[X + \frac{e'}{cm} (\eta H_z - \zeta H_y) \right] \frac{\partial f}{\partial \xi} + \dots \\ = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f' F_1' - f F_1) g b d\omega_1 db d\varepsilon. \end{aligned} \right. \quad (1)$$

Durch die Punkte sind jedesmal zwei Glieder angedeutet, die aus dem zunächst vorhergehenden durch zyklische Vertauschung der Koordinaten und Komponenten gebildet werden können.

Das erste Glied der linken Seite gibt den ganzen Zuwachs von f pro Zeiteinheit an; die drei nächsten, mit negativem Vorzeichen, den Zuwachs durch die Wanderung der Elektronen im Raume, die drei letzten, ebenfalls mit negativem Vorzeichen versehen, denjenigen durch die Wanderung ihrer Geschwindigkeitspunkte im Geschwindigkeitsraume. Die rechte Seite stellt den Zuwachs durch die Zusammenstöße der Elektronen mit den Metallmolekülen dar.

Der Kürze halber bezeichnen wir die Differentialoperation der linken Seite symbolisch mit D und das Integral der rechten mit a . Die Gleichung nimmt dann die Form an:

$$(1a) \quad Df = a.$$

Wir bezeichnen ferner mit N_1 die Zahl der Metallmoleküle pro Volumeneinheit und mit r die absolute Geschwindigkeit der Elektronen, die zu $d\omega$ gehören. Es ist dann

$$r = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}.$$

In a kann man den obigen Voraussetzungen zufolge g mit r und

$$\int F_1 d\omega_1 = \int F_1' d\omega_1$$

mit N_1 vertauschen. Es ist mithin:

$$(2) \quad a = N_1 r \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f' - f) b db d\varepsilon.$$

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 66. p. 324. 1872; Gastheorie I. p. 114. Boltzmann setzt voraus, daß die äußeren Kräfte nur von x, y, z und t abhängen, aber man erkennt ohne weiteres, daß die Gleichung bestehen bleibt, wenn nur die Kräfte gleich sind für alle Elektronen, die sowohl zu $d\omega$ als zu $d\omega_1$ gehören. Vgl. auch R. Gans, Ann. d. Phys. 20. p. 293. 1906.

Im Falle des Gleichgewichts hat f die Form:

$$(3) \quad f = f_0 = A e^{-h r^2},$$

wo A und h von ξ , η und ζ unabhängig sind. Es ist ferner bekanntlich:

$$(4) \quad h = \frac{3 m}{4 \alpha T},$$

$$(5) \quad A = N \left(\frac{h}{\pi} \right)^{3/2} = N \left(\frac{3 m}{4 \pi \alpha T} \right)^{3/2},$$

wo T die absolute Temperatur und α die Bewegungsenergie eines Elektrons bei der absoluten Temperatur 1° bedeutet. Ist p der Druck der Elektronen senkrecht gegen eine Fläche, so gilt:

$$(6) \quad p = \frac{2}{3} N \alpha T = \frac{N m}{2 h}.$$

Aus (5) und (6) findet man:

$$(5a) \quad A = \frac{3}{2 \alpha} \left(\frac{3 m}{4 \pi \alpha} \right)^{3/2} \cdot p T^{-5/2}.$$

In der kinetischen Gastheorie wird ferner bewiesen, daß $\xi' = \xi + \frac{m_1}{m + m_1} [2 (\xi_1 - \xi) \cos^2 \vartheta + \sqrt{g^2 - (\xi - \xi_1)^2} \sin 2 \vartheta \cos \varepsilon]$.¹⁾ m_1 ist die Masse eines Metallmoleküls, $\pi - 2 \vartheta$ die Richtungsveränderung der Relativgeschwindigkeit bei dem Stoß. ϑ kann als Funktion von b und g bestimmt werden. In unserem Falle verschwindet m gegen m_1 ; $\xi_1 = 0$ und $g = r$. Die Gleichung nimmt folglich die Form an:

$$(7) \quad \xi' = \xi - 2 \xi \cos^2 \vartheta + 2 \sqrt{r^2 - \xi^2} \cos \vartheta \sin \vartheta \cos \varepsilon.$$

Durch Integration ergibt sich daraus unmittelbar:

$$(8) \quad \int_0^{2\pi} (\xi' - \xi) d\varepsilon = -4 \pi \cos^2 \vartheta \cdot \xi.$$

Durch Erhebung von (7) ins Quadrat und darauffolgende Integration nach ε ergibt sich

$$(9) \quad \int_0^{2\pi} (\xi'^2 - \xi^2) d\varepsilon = 4 \pi (r^2 - 3 \xi^2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta$$

1) L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 159.

und daraus durch die einer Drehung des Koordinatensystems um die z -Achse entsprechende Koordinatentransformation¹⁾:

$$(10) \quad \int_0^{2\pi} (\xi' \eta' - \xi \eta) d\varepsilon = -12\pi \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta \cdot \xi \eta.$$

2. Ermittlung der Funktion f .

Beim Gleichgewicht ist, wie gesagt, f gleich f_0 (3). Wir nehmen an, daß sie auch sonst angenähert durch f_0 dargestellt werden kann. A und h seien Funktionen von x, y, z und t .

Um einen genaueren Ausdruck abzuleiten, machen wir den Ansatz

$$(11) \quad f = f_0 [1 + \xi \cdot \varphi_x(r) + \dots + \xi^2 \cdot \psi_{xx}(r) + \dots + \xi \eta \cdot \psi_{xy}(r) + \dots]$$

und suchen die unbekanntenen Funktionen φ und ψ so zu bestimmen, daß (1) befriedigt wird. Bei der Einsetzung in (1) wollen wir nur Glieder der ersten Größenordnung beibehalten.

Es sind, wie gesagt, die späteren Glieder innerhalb der Parenthese von (11) klein gegen dem ersten. Wir nehmen ferner an, daß man bei der Bildung der linken Seite von (1) die Differentialquotienten der Glieder mit φ in bezug auf ξ, η und ζ , und daß man alle Differentialquotienten der Glieder mit ψ vernachlässigen darf. Es wird mithin

$$\frac{1}{f_0} Df = \frac{1}{f_0} Df_0 + \xi \frac{\partial \varphi_x}{\partial t} + \dots + \xi^2 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \dots + \xi \eta \left[\frac{\partial \varphi_y}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right] + \dots$$

Nach (3), (4) und (5a) folgt

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial t} - r^2 \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial t},$$

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial x} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x},$$

$$\frac{1}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial \xi} = -2h\xi \text{ usw.}$$

Wir erhalten folglich

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{f_0} Df &= \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial t} \\ &+ \xi \left[\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} - 2h\xi - \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{hr^2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial t} \right] + \dots \\ &+ \xi^2 \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} + \dots + \xi \eta \left[\frac{\partial \varphi_y}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} \right]. \end{aligned} \right.$$

1) L. Boltzmann, l. c. p. 164.

Die Integrationskonstante C ist eine Funktion von r , x , y und z . Wenn von irgend einem Augenblick an

$$X = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0,$$

so muß hiernach φ_x nach einer Exponentialfunktion von t gegen Null abnehmen. Die Relaxationszeit, d. h. die Zeit, während welcher die Funktion um das e -fache verkleinert wird, ist

$$(21a) \quad \vartheta(r) = \frac{1}{\Theta_1}$$

und folglich im allgemeinen von r abhängig. Bei Werten von r , die überhaupt vorkommen, ist sie sehr klein, und das letzte Glied von φ_x kann daher fortgelassen werden. Die Weglänge, die ein Elektron der Geschwindigkeit r während dieser Zeit beschreibt, sei kurz als die Weglänge bezeichnet.¹⁾ Sie ist

$$(21b) \quad \lambda(r) = \frac{r}{\Theta_1}$$

und folglich auch eine Funktion von r . In dem Falle, daß die Moleküle einander wie elastische Kugeln abstoßen, wird λ konstant und, wie wir sehen werden, gleich der „mittleren Weglänge“. Im Falle des von Maxwell behandelten Kraftgesetzes wird wiederum ϑ konstant.

Es seien u , v und w die Mittelwerte von ξ , η und ζ . Es ist

$$u = \frac{1}{N} \int \xi^2 f_0 \varphi_x d\omega = \frac{4\pi}{3N} \int r^4 f_0 \varphi_x dr.$$

Der zweite Ausdruck folgt aus dem ersten durch die Substitution

$$d\omega = 2\pi r dr d\xi$$

und darauffolgende Integration nach ξ von $-r$ bis $+r$. Wir substituieren für r die neue Veränderliche

$$(22) \quad z = r\sqrt{h}.$$

Nach (3) und (5) folgt jetzt

$$(23) \quad u = \frac{1}{2h} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \varphi_x \cdot z^4 e^{-z^2} dz.$$

1) Vgl. J. C. Maxwell, On strains and stresses etc. Sc. Papers 2. p. 681; vgl. auch N. Bohr, l. c. p. 33.

Wir nehmen den spezielleren Fall an, daß man $\partial \varphi_x / \partial t$ vernachlässigen darf. Da ϑ eine sehr kleine Größe ist, kann man dies immer tun, wenn der Zustand nicht sehr rasch veränderlich ist. In diesem Falle ist nach (15)

$$\varphi_x = \frac{1}{\Theta_1} \left[2 h X - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{T} \left(\frac{5}{2} - h r^2 \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Wir setzen ferner

$$(24) \quad \begin{cases} K_1(T, N_1) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1}, \\ K_2 = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^6 e^{-x^2} dx}{\Theta_1} \end{cases}$$

und erhalten so

$$(25) \quad 2 h u = \left[2 h X - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] K_1 - \frac{K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}$$

oder

$$2 h X - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{5}{2T} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{K_1} \left[2 h u + \frac{K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Daraus folgt

$$(26) \quad \varphi_x = \frac{1}{K_1 \Theta_1} \left[2 h u + \frac{1}{T} \left(K_2 - K_1 h r^2 \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Die ψ lassen sich daraus nach (21) bestimmen.

Wären die Geschwindigkeiten um die Geschwindigkeit, deren Komponenten u , v und w sind, nach Maxwells Gesetz verteilt, so würde

$$f = f_0 e^{2hu\xi + \dots} = f_0 [1 + 2hu\xi + \dots]$$

sein, wenn die kleinen Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden. Das gibt den Wert $\varphi_x = 2hu$. Der richtige Wert (26) scheidet sich im Falle konstanter Temperatur hiervon durch einen Faktor, der eine Funktion von r ist. Wie wir finden werden, wird dieser Faktor jedoch im Falle des Maxwellschen Kraftgesetzes konstant und gleich 1.¹⁾

1) Es folgt daraus, daß die Grundformeln der Diffusion, die mit Voraussetzung dieser Geschwindigkeitsverteilung von J. Stefan (Wien. Ber. (2) 65. p. 323. 1872) und P. Langevin (Ann. chim. phys. (8) 5. p. 245. 1905) abgeleitet sind, keine strenge Gültigkeit beanspruchen können. Die Übereinstimmung im bezüglichen Falle zwischen Langevins und Maxwells Wert erklärt sich aus dem oben Gesagten.

3. Entwicklung allgemeiner Grundformeln für quasistationäre und rasch veränderliche Zustände.

Man kann jetzt, wo die Funktion f gefunden ist, die verschiedenen Mittelwerte berechnen, mit denen die Beobachtungen zu tun haben. Bezeichnen wir mit i_x die X -Komponente der elektrischen Stromdichte und mit E_x die der Feldstärke, so ist

$$i_x = N e' u, \quad X = \frac{e'}{m} \cdot E_x,$$

und es folgt aus (25), wenn der Zustand in der angegebenen Weise stationär ist

$$i_x = \frac{N e'^2}{m} \cdot K_1 \left[E_x - \frac{m}{2 e' h \rho} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{5 m}{4 e' h T} \frac{\partial T}{\partial x} \right] - \frac{N e'}{2 h} \cdot \frac{K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Mit Berücksichtigung von (4) und (6) findet man

$$(27) \quad i_x = \frac{N e'^2}{m} \cdot K_1 \left[E_x - \frac{1}{N e'} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \left(\frac{5}{3} - \frac{2}{3} \frac{K_2}{K_1} \right) \cdot \frac{\alpha}{e} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right].$$

Das elektrische Leitvermögen σ hat somit den Wert

$$(28) \quad \sigma = \frac{N e'^2}{m} \cdot K_1.$$

Die letzten Glieder innerhalb der Parenthese von (27) haben den Charakter eingepprägter elektromotorischer Kräfte nicht-elektromagnetischer Art.

Die X -Komponente des Wärmeflusses nennen wir q_x . Nach der gewöhnlichen Definition ist

$$\begin{aligned} q_x &= \int \frac{1}{2} m \xi r^2 f d\omega = \frac{2 \pi m}{3} \int_0^\infty r^6 f_0 \varphi_x dr \\ &= \frac{N m}{h^2} \cdot \frac{2}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \varphi_x \cdot z^6 e^{-z^2} dz. \end{aligned}$$

Setzt man

$$(29) \quad K_3 = \frac{8}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{z^8 e^{-z^2}}{\Theta_1} dz,$$

so folgt hieraus nach Berücksichtigung von (26) und (24)

$$(30) \quad q_x = \frac{2 K_2}{3 K_1} \cdot N \alpha T \cdot u - \frac{N \alpha}{3 h} \cdot \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Ist u gleich Null, so wird hiernach

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Dabei ist

$$(31) \quad \lambda = \frac{4 N \alpha^2 T}{9 m} \cdot \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1}$$

und bedeutet nach üblichen Definitionen das Wärmeleitvermögen.

Man kann die gesamte kinetische Energie der Elektronen in zwei Teile zerlegen: die Energie der geordneten Bewegung und die der ungeordneten. Die erstere ist nichts anderes als die magnetische Energie des den Strom umgebenden Feldes, und ist direkt als solche wahrnehmbar. Es ist folglich die X -Komponente des Wärmeflusses

$$q'_x = \frac{1}{2} m \int \xi [(\xi - u)^2 + (\eta - v)^2 + (\zeta - w)^2] f d\omega$$

oder

$$q'_x = \frac{1}{2} m \int (\xi r^2 - 2 u \xi^2) f d\omega,$$

wenn man die kleinsten Glieder vernachlässigt. Den Mittelwert von ξ^2 können wir gleich einem Drittel desjenigen von r^2 setzen und es folgt

$$q'_x = q_x - \frac{2}{3} N \alpha T \cdot u$$

oder

$$(32) \quad q'_x = \frac{2}{3} \cdot \frac{K_3 - K_1}{K_1} \cdot N \alpha T \cdot u - \lambda \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Das Verhältnis zwischen λ und σ wird endlich nach (31) und (28)

$$(33) \quad \alpha = \frac{4}{9} \cdot \frac{K_1 K_3 - K_2^2}{K_1^2} \cdot \frac{\alpha^2}{e^2} \cdot T.$$

Der Koeffizient von T wird hiernach — worauf ich schon früher hingewiesen habe¹⁾ — keine Konstante, sondern im allgemeinen eine Temperaturfunktion, die dann auch nicht von den individuellen Eigenschaften der Metalle völlig unabhängig ist. Die Größe N_1 fällt immerhin ganz fort.

Hat man es mit einem veränderlichen Felde wie z. B. Wärme- oder Lichtstrahlen zu tun, so geht man vom Aus-

1) D. Enskog, Phys. Zeitschr. 12. p. 539. 1911.

druck (21) von φ_x aus. Sieht man von den Veränderungen des Druckes und der Temperatur ab, so wird nach (23) und (21):

$$i_x(t) = \frac{Ne'^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \int_{-\infty}^t z^4 e^{-z^2 - \theta_1 \cdot (t-t_1)} E_x(t_1) dz dt_1,$$

oder nach der Substitution $s = t - t_1$

$$(34) \quad \begin{cases} i_x = \frac{Ne'^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \int_0^\infty z^4 e^{-z^2 - \theta_1 \cdot s} E_x(t-s) dz ds \\ = \frac{Ne'^2}{m} \cdot \int_0^\infty \Phi(s) E_x(t-s) ds, \end{cases}$$

wo

$$(35) \quad \Phi(s) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty z^4 e^{-z^2 - \theta_1 \cdot s} dz$$

ist. Wenn man E_x als konstant annimmt, erhält man einen neuen Ausdruck der Leitfähigkeit:

$$(36) \quad \sigma = \frac{Ne'^2}{m} \int_0^\infty \Phi(s) ds.$$

Man findet durch Integration nach s und Berücksichtigung von (24), daß dieser Ausdruck mit (28) identisch ist.

Die Maxwell'schen Grundgleichungen lauten in Vektorschreibweise, wenn \mathfrak{E} wie gewöhnlich die elektrische Feldstärke, \mathfrak{D} die elektrische Verschiebung, \mathfrak{H} die magnetische Feldstärke bedeutet, und wenn man die Permeabilität gleich 1 setzt

$$\begin{aligned} \text{curl } \mathfrak{H} &= \frac{4\pi}{c} \left[\mathfrak{i} + \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} \right], \\ \text{curl } \mathfrak{E} &= - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}. \end{aligned}$$

\mathfrak{H} wird leicht eliminiert, wenn man die erste der Gleichungen nach t differenziert und von der zweiten den Curl nimmt. Man findet dann, wenn man voraussetzt, daß

$$\text{div } \mathfrak{E} = 0$$

ist,

$$\nabla^2 \mathfrak{E} = \frac{4\pi}{c^2} \left[\frac{\partial \mathfrak{i}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \mathfrak{D}}{\partial t^2} \right].$$

∇^2 ist der Laplacesche Operator, und $\nabla^2 \mathfrak{E}$ ist der Vektor, dessen Komponenten $\nabla^2 \mathfrak{E}_x$, $\nabla^2 \mathfrak{E}_y$ und $\nabla^2 \mathfrak{E}_z$ sind. Setzt man

$$\mathfrak{D} = \frac{1}{4\pi} \mathfrak{E} + \mathfrak{P},$$

wo \mathfrak{P} die Polarisation bedeutet und von den gebundenen Elektronen der Metallmoleküle abhängt, so folgt schließlich

$$(37) \quad \nabla^2 \mathfrak{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \left[\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial t^2} + \frac{N e'^2}{m} \int_0^\infty \Phi(s) \mathfrak{E}'(t-s) ds \right],$$

wo \mathfrak{E}' für $\partial \mathfrak{E} / \partial t$ geschrieben ist.

Diese Gleichung entspricht der sogenannten Telegraphengleichung in Maxwells Theorie. Sie enthält zwei abhängige Veränderliche \mathfrak{E} und \mathfrak{P} . Zur Bestimmung von \mathfrak{P} als Funktion von \mathfrak{E} sind bekanntlich von Lorentz, Planck und anderen Differentialgleichungen in bezug auf t aufgestellt. Die Gleichung (37) muß mit einer solchen zusammengenommen werden und bestimmt dann \mathfrak{E} und \mathfrak{P} als Funktionen von x, y, z und t . Kann man von den gebundenen Elektronen absehen, so wird $\mathfrak{P} = 0$; die Gleichung nimmt dann eine einfachere Gestalt an und enthält nur die eine abhängige Veränderliche \mathfrak{E} . Man könnte ein Metall, wo solche Elektronen ganz fehlen, als einen idealen Leiter bezeichnen.

Bei einem in diesem Sinne nicht idealen Leiter kommt vielleicht ein Umstand hinzu, auf den eine künftige Theorie Rücksicht nehmen muß. Die Kräfte zwischen den Metallmolekülen und den Elektronen sind hier als vom Felde und anderen Parametern unabhängig vorausgesetzt. Sind sie elektrischer Natur, so mögen sie in naher Beziehung zu \mathfrak{P} stehen.

Wir nehmen versuchsweise als Lösung von (27) an

$$(38) \quad E_y = a e^{i\omega \left(t - \frac{v x}{c} \right)},$$

was einer ebenen Welle der Frequenz ω entspricht, die sich in der X -Richtung ausbreitet. In diesem Falle kann man immer schreiben

$$E_y + 4\pi P_y = (\varepsilon_\omega - i 2 \zeta_\omega) E_y,$$

wo $i = \sqrt{-1}$ ist und ϵ_ω und ζ_ω von ω abhängig, aber in bezug auf t und die Koordinaten konstant ist. Der Wert, den ϵ_ω für $\omega=0$ annimmt, ist die Dielektrizitätskonstante.

Man findet

$$\int_0^\infty e^{-\Theta_1 \cdot s} E_y(t-s) ds = a e^{i\omega \left(t - \frac{v \cdot z}{c}\right)} \int_0^\infty e^{-(\Theta_1 + i\omega) s} ds = \frac{E_y(t)}{\Theta_1 + i\omega},$$

und folglich nach (34)

$$(39) \left\{ \begin{array}{l} i_y = \sigma_\omega \cdot E_y, \\ \text{wo} \\ \sigma_\omega = \frac{N e'^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\chi^4 e^{-\chi^2} d\chi}{\Theta_1 + i\omega} \\ = \frac{N e'^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left[\int_0^\infty \frac{\Theta_1 \cdot \chi^4 e^{-\chi^2} d\chi}{\Theta_1^2 + \omega^2} - i\omega \int_0^\infty \frac{\chi^4 e^{-\chi^2} d\chi}{\Theta_1^2 + \omega^2} \right], \end{array} \right.$$

und wie E_y eine komplexe Größe ist. Ihr Grenzwert für $\omega=0$ ist nach (28) und (24) gleich σ . Das Integral der rechten Seite von (37) wird mithin $i\omega \sigma_\omega \cdot E_y$, und es folgt als notwendige Bedingung der Lösbarkeit von (37) durch (38), daß

$$-\omega^2 v^2 = -\omega^2 (\epsilon_\omega - 2i\zeta_\omega) + i \cdot 4\pi \omega \sigma_\omega$$

sein muß. Ist ω eine gegebene reelle Zahl, so muß folglich v eine komplexe Größe sein. Wir setzen

$$(40) \quad v = n(1 - i\chi)$$

und erhalten durch Gleichsetzung der reellen und der imaginären Bestandteile

$$(41) \left\{ \begin{array}{l} n^2(\chi^2 - 1) = -\epsilon_\omega + 4\pi \cdot \frac{N e'^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\chi^4 e^{-\chi^2} d\chi}{\Theta_1^2 + \omega^2} \\ n^2 \chi = \zeta_\omega + \frac{2\pi}{\omega} \cdot \frac{N e'^2}{m} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\Theta_1 \cdot \chi^4 e^{-\chi^2} d\chi}{\Theta_1^2 + \omega^2}. \end{array} \right.$$

Wir setzen

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} \tau_0 &= \frac{1}{K_1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2}, \\ L_\omega &= \frac{1}{K_1 \tau_0} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2}, \\ K_\omega &= \frac{1}{K_1} \cdot \frac{8}{3\sqrt{\mu}} \int_0^{\infty} \frac{\Theta_1 \cdot x^4 e^{-x^2} dx}{\Theta_1^2 + \omega^2}. \end{aligned} \right.$$

Es ist dann $L_0 = K_0 = 1$, und τ_0 ist im Falle des Maxwell'schen Kraftgesetzes dieselbe Größe wie ϑ in (21 a). Nach (28) wird dann

$$\lim_{\omega=0} n^2(x^2 - 1) = -\varepsilon_0 + 4\pi\sigma\tau_0,$$

$$\lim_{\omega=0} \frac{\omega}{2\pi} [n^2 x - \zeta_\omega] = \sigma.$$

Der zweite dieser Grenzwerte stimmt mit dem, der sich aus Maxwells Theorie ergibt, überein. Die erste Gleichung zeigt aber, daß diese Theorie für die Größe $n^2(x^2 - 1)$ auch bei unendlich langsamen Schwingungen einen unrichtigen Wert ergibt.

Die Gleichungen (41) können wir jetzt in der folgenden Weise schreiben:

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} n^2(x^2 - 1) &= -\varepsilon_\omega + 4\pi\sigma\tau_0 \cdot L_\omega, \\ n^2 x &= \zeta_\omega + \sigma\tau \cdot K_\omega, \end{aligned} \right.$$

wo $\tau = 2\pi/\omega$ die Schwingungsdauer ist. Als Werte von ε_ω und ζ_ω sind die bezüglichen Größen einzusetzen, die sich aus der Dispersionstheorie der Dielektrika ergeben. Nach dieser verschwindet ζ_ω außerhalb der Eigenschwingungsgebiete der gebundenen Elektronen. Die zweite der Gleichungen wird folglich zur Prüfung der Theorie besonders geeignet.

III. Anwendung auf besondere Kraftgesetze.

Wir wollen die abgeleiteten Ausdrücke in einigen Fällen näher berechnen. Nehmen wir an, daß ein Molekül und ein

Elektron einander mit Kräften abstoßen (oder anziehen), die proportional irgend einer Potenz ihrer gegenseitigen Entfernung sind. Ist R diese Entfernung und $\Psi(R)$ die Kraft, die sie aufeinander ausüben, so schreiben wir demnach

$$\Psi(R) = \frac{K}{R^n},$$

wo n eine positive, reelle Zahl ist. Es gilt dann nach Maxwell¹⁾

$$\vartheta = \int_0^{\varrho(\alpha)} \frac{d\varrho}{\sqrt{1 - \varrho^2 - \frac{2}{n-1} \left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^{n-1}}},$$

wo ϑ der Winkel in (7) ist. $\varrho(\alpha)$ ist die positive, reelle Wurzel der Gleichung

$$1 - \varrho^2 - \frac{2}{n-1} \left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^{n-1} = 0,$$

und ϑ mithin eine Funktion von α . Die Größen b (13) und α hängen miteinander folgendermaßen zusammen:

$$b = \alpha \cdot \left(\frac{K}{m r^2}\right)^{\frac{1}{n-1}} = \alpha \cdot k^{\frac{1}{n-1}} \cdot h^{\frac{1}{n-1}} \cdot z^{-\frac{2}{n-1}},$$

wo $k = K/m$ ist. Als Spezialfall hiervon ergibt sich, wenn die Moleküle und Elektronen einander wie vollkommen elastische Kugeln abstoßen:

$$\Psi(R) = \lim_{n \rightarrow \infty} \text{konst.} \left(\frac{s_{12}}{R}\right)^n,$$

$$b = \alpha \cdot s_{12}, \quad k^{\frac{1}{n-1}} = s_{12},$$

wo s_{12} die Summe der Radien des Moleküls und des Elektrons ist. Wir setzen

$$(44) \quad \begin{cases} A_1^{(n)} = 4 \pi \int_0^\infty \cos^2 \vartheta \alpha d\alpha, \\ A_2^{(n)} = 4 \pi \int_0^\infty \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \alpha d\alpha. \end{cases}$$

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie I. p. 157.

Diese Größen sind dann in jedem Falle konstante Zahlen, die bei Abstoßung und Anziehung nach derselben Potenz nicht gleich sind. Ist $n=5$, so fallen sie mit den von Maxwell berechneten Integralen zusammen. Im Falle einer Anziehung nach der fünften Potenz sind sie aus zwei weiteren Annahmen auf Boltzmanns Veranlassung berechnet. Bei elastischen Kugeln ist

$$\sin \vartheta = \frac{b}{s_{12}} = \alpha,$$

wenn $b < s_{12}$ ist, und

$$\sin \vartheta = 1,$$

wenn $b > s_{12}$ ist. Es ist folglich

$$(45) \quad A_1^{(\infty)} = \pi, \quad A_2^{(\infty)} = \frac{\pi}{3}.$$

Nach (13), (24) und (29) wird

$$(46) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_1 = A_1^{(n)} k^{\frac{2}{n-1}} \cdot N_1 h^{-\frac{n-5}{2(n-1)}} \cdot z^{\frac{n-5}{n-1}}, \\ \Theta_2 = 3 A_2^{(n)} k^{\frac{2}{n-1}} \cdot N_1 h^{-\frac{n-5}{2(n-1)}} \cdot z^{\frac{n-5}{n-1}}, \\ K_1 = \frac{4}{3 \sqrt{\pi} A_1^{(n)} k^{\frac{2}{n-1}} \cdot N_1 h^{\frac{5-n}{2(n-1)}}} \cdot \Gamma \left(\frac{2n}{n-1} \right), \\ K_2 = \frac{2n}{n-1} \cdot K_1, \\ K_3 = \frac{2n(3n-1)}{(n-1)^2} \cdot K_1, \end{array} \right.$$

folglich im Falle elastischer Kugeln:

$$(47) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_1 = \Theta_2 = \frac{\pi N_1 s_{12}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{h}} \cdot z = \frac{z}{l\sqrt{h}}, \\ K_1 = \frac{4l\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}}, \\ K_2 = 2K_1, \quad K_3 = 6K_1, \end{array} \right.$$

wo l die mittlere Weglänge bedeutet. Es folgen von σ , λ und κ Werte, die mit denen von Lorentz und Bohr und mit der Diffusionstheorie von Maxwell übereinstimmen. Aus (27) und (32) folgt

$$(48) \quad \left\{ \begin{array}{l} i_x = \sigma \left[E_x - \frac{1}{N e'} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{n-5}{3(n-1)} \cdot \frac{\alpha}{e'} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right], \\ q_x' = \frac{2}{3} \cdot \frac{n+1}{n-1} \cdot N \alpha T \cdot u - \lambda \frac{\partial T}{\partial x}. \end{array} \right.$$

Das der Temperaturgefälle proportionale Glied von i_x verschwindet, wenn $n = 5$. Es kommt daher in Maxwells Diffusionstheorie auch nicht vor.

Die Größe τ_0 (42) wird

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} \tau_0 &= \frac{\Gamma \left[\frac{3n+5}{2(n-1)} \right]}{A_1^{(n)} k^{n-1} \cdot N_1 h^{-\frac{n-5}{2(n-1)}} \cdot \Gamma \left(\frac{2n}{n-1} \right)} \\ &= \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \cdot \frac{\Gamma \left[\frac{3n+5}{2(n-1)} \right]}{\Gamma^2 \left(\frac{2n}{n-1} \right)} \cdot K_1, \end{aligned} \right.$$

folglich im Falle elastischer Kugeln:

$$(50) \quad \tau_0 = \frac{l}{2} \sqrt{\pi h} = \frac{1}{4 N_1 s_1^{\frac{2}{3}}} \sqrt{\frac{3m}{\pi \alpha T}}$$

und im allgemeinen nach (28)

$$(51) \quad \tau_0 = \nu \cdot \frac{m}{N e'^2} \cdot \sigma,$$

wo ν der mit K_1 multiplizierte Faktor in (49) bedeutet. Man findet

$$(51a) \quad \left\{ \begin{aligned} \text{für } n = 3: & \quad \nu = \frac{45\pi}{128}, \\ \text{,, } n = 5: & \quad \nu = 1, \\ \text{,, } n = \infty: & \quad \nu = \frac{3\pi}{8}. \end{aligned} \right.$$

Man sieht aus (49), daß τ_0 mit der Temperatur der Größe

$$\frac{1}{N_1} \cdot T^{\frac{5-n}{2(n-1)}}$$

proportional wächst oder abnimmt. Es ist von der Anzahl der Elektronen ganz unabhängig.

Die Größen L_ω und K_ω (42) wollen wir nur für die Fälle, wo $n = 3$, $n = 5$ und $n = \infty$ berechnen. Da sie von ω in derselben Weise wie die Integrale abhängen und ihre Grenzwerte für $\omega = 0$ gleich 1 sein sollen, so braucht man nur diese Integrale in ihrer Abhängigkeit von ω zu bestimmen und durch die Grenzwerte der so erhaltenen Funktionen zu dividieren.

Ist zuerst $n = 5$, so wird nach (46) Θ_1 von z unabhängig. Nach (24) und (49) ist folglich

$$\tau_0 = \frac{1}{\Theta_1} \quad (\text{vgl. (21a)})$$

und es folgt

$$L_\omega = K_\omega = \frac{1}{1 + \tau_0^2 \omega^2},$$

oder nach (43)

$$(52) \quad \begin{cases} n^2 (\kappa^2 - 1) = -\varepsilon_\omega + \frac{4\pi\sigma\tau_0}{1 + \tau_0^2 \omega^2}, \\ n^2 \kappa = \zeta_\omega + \frac{\sigma\tau}{1 + \tau_0^2 \omega^2}. \end{cases}$$

Diese Formeln sind mit denen von Drude identisch; die letzteren gelten aber auch nur in diesem speziellen Falle.

Ist $n = 3$, so wird

$$\Theta_1 = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{K_1 z} = \frac{15\sqrt{\pi}}{16\tau_0} \cdot \frac{1}{z},$$

$$L_\omega \propto \frac{1}{\omega^3} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

$$K_\omega \propto \frac{1}{\omega^2} \int_0^\infty \frac{x^5 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

wo

$$\beta^2 = \left(\frac{15}{16}\right)^2 \frac{\pi}{\tau_0^2 \omega^2}$$

ist. Im Falle elastischer Kugeln wird

$$\Theta_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2\tau_0} \cdot z,$$

$$L_\omega \propto \int_0^\infty \frac{x^4 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

$$K_\omega \propto \int_0^\infty \frac{x^5 e^{-x^2} dx}{x^2 + \beta^2},$$

wo

$$\beta^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \tau_0^2 \omega^2$$

ist.

Das Integral

$$J_m = \int_0^{\infty} \frac{z^m e^{-z^2} dz}{z^2 + \beta^2}$$

wird nach der Substitution $z^2 + \beta^2 = y^2$ oder $z^2 + \beta^2 = y$ leicht auf das Fehlerintegral (wenn m gerade ist) oder auf den Integrallogarithmus (wenn m ungerade ist) zurückgeführt. Man findet

$$J_4 = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left[1 - 2\beta^2 + 4\beta^3 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx \right],$$

$$\lim_{\beta=0} J_4 = \frac{\sqrt{\pi}}{4},$$

$$J_5 = \frac{1}{2} \left[1 - \beta^2 + \beta^4 e^{\beta^2} \int_{\beta^2}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx \right] = \frac{1}{2} \Phi(\beta^2),$$

$$\lim_{\beta=0} J_5 = \frac{1}{2}, \quad \lim_{\beta=\infty} (J_5 \cdot \beta^2) = 1.$$

Der letzte Grenzwert folgt aus der Reihenentwicklung¹⁾

$$u e^u \int_u^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx = 1 - \frac{1!}{u} + \frac{2!}{u^2} - \dots + \dots$$

Es wird endlich

$$J_6 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left[1 - \frac{2}{3}\beta^2 + \frac{4}{3}\beta^4 - \frac{8}{3}\beta^5 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx \right],$$

$$\lim_{\beta=\infty} (J_6 \cdot \beta^2) = \frac{15\sqrt{\pi}}{16} \cdot 2)$$

Es folgt mithin

1) Vgl. Janke-Emde, Funktionentafeln usw. p. 19. Leipzig 1909.

2) l. c. p. 31.

1. wenn $n = 3$:

$$(53) \left\{ \begin{array}{l} L_\omega = \frac{2}{5} \beta^2 \left[1 - \frac{2}{3} \beta^2 + \frac{4}{3} \beta^4 - \frac{8}{3} \beta^5 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx \right], \\ K_\omega = \frac{\beta^2}{2} \cdot \Phi(\beta^2), \end{array} \right. \text{wo} \quad \beta^2 = \frac{15^2 \cdot \pi}{16^2 \cdot \tau_0^2 \omega^2}$$

2. im Falle elastischer Kugeln:

$$(54) \left\{ \begin{array}{l} L_\omega = 1 - 2 \beta^2 + 4 \beta^3 e^{\beta^2} \int_{\beta}^{\infty} e^{-x^2} dx, \\ K_\omega = \Phi(\beta^2), \end{array} \right. \text{wo} \quad \beta^2 = \frac{4}{\pi} \cdot \tau_0^2 \omega^2$$

ist.

Mit Anwendung der Tabellen in dem oben zitierten Werk von Jahnke und Emde habe ich die Funktion K_ω berechnet. Es ist nach den dortigen Bezeichnungen:

$$\int_{\beta^2}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx = -Ei(-\beta^2).$$

Diese Funktion findet man dort für Werte von β^2 von 0 bis 15. Der letzte Wert ist indessen relativ weniger genau als der von $\beta^2 = 14$, und es scheint zudem, aus dem Verlauf der $\Phi(\beta^2)$ -Kurve zu beurteilen, als wäre die letzte Ziffer wenigstens um eine Einheit zu hoch. Dieser Wert ist daher nicht benutzt worden.

Des leichten Vergleiches der Verhältnisse bei den drei verschiedenen Kraftgesetzen wegen habe ich in jedem Falle $1/L_\omega$ nebst den zugehörigen Werten von $\tau_0^2 \omega^2$ berechnet. Nimmt man die erstere als Ordinate und die letztere als Abszisse, so wird die Kurve im Falle $n = 5$ eine gerade Linie mit dem Neigungswinkel 45° gegen die Abszissenachse. Die Kurven schneiden in allen Fällen die Ordinatenachse im Abstände 1 von Origo.

Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle gegeben. Ihre Bedeutung geht unmittelbar aus den Rubriken hervor.

β^2	$\Phi(\beta^2)$	Elastische Kugeln		$n = 3$	
		$\tau_0^2 \omega^2 = \frac{\pi \beta^2}{4}$	$\frac{1}{K_\omega} = \frac{1}{\Phi(\beta^2)}$	$\tau_0^2 \omega^2 = \frac{15^2 \pi}{16^2 \beta^2}$	$\frac{1}{K_\omega} = \frac{2}{\beta^2 \Phi(\beta^2)}$
0,1	0,9201	0,0785	1,087	27,61	21,74
0,2	0,8597	0,1571	1,163	13,80	11,63
0,3	0,8100	0,2356	1,234	9,204	8,230
0,5	0,7308	0,3927	1,368	5,522	5,474
0,7	0,6688	0,5498	1,495	3,944	4,272
1,0	0,5964	0,7854	1,677	2,761	3,353
1,5	0,5084	1,178	1,967	1,841	2,623
2	0,445	1,571	2,25	1,380	2,25
3	0,357	2,356	2,80	0,920	1,87
5	0,259	3,927	3,86	0,552	1,54
10	0,156	7,854	6,40	0,276	1,28
14	0,119	11,00	8,4	0,197	1,20

Die Kurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt. Fig. 1 bezieht sich auf den Fall elastischer Kugeln und Fig. 2 auf den Fall, wo $n=3$. Die punktierten Geraden sind die entsprechenden Kurven für den Fall, wo $n=5$.

$$\frac{1}{K_\omega} \left(\frac{\sigma \tau}{n^2 \chi} \right)$$

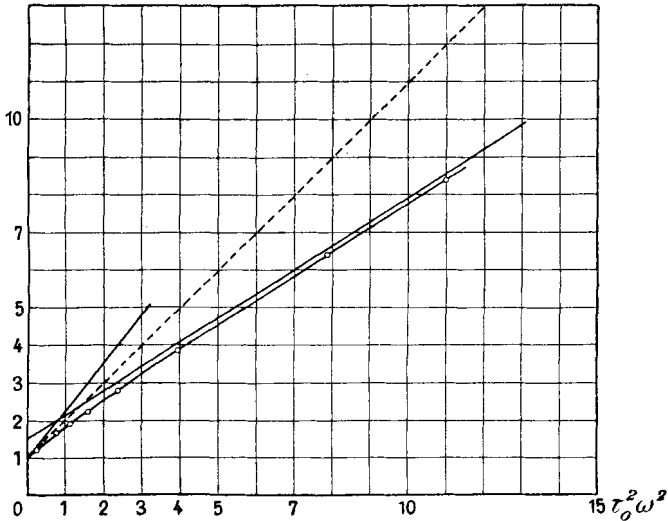


Fig. 1.

$$\frac{1}{K_\omega} \left(\frac{\sigma T}{n^2 \lambda} \right)$$

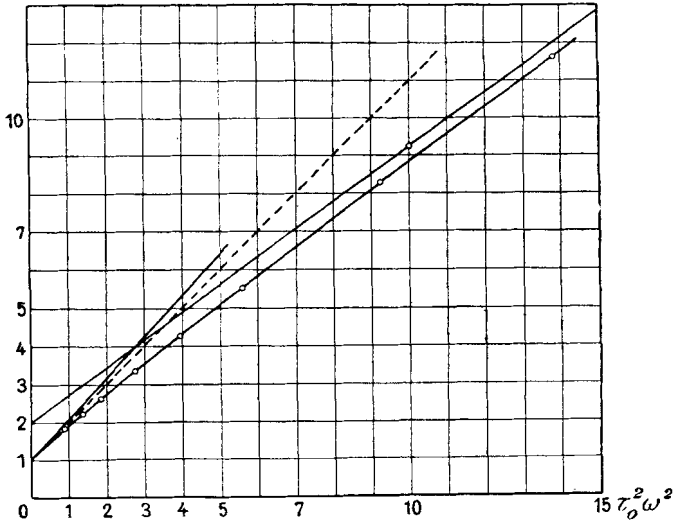


Fig. 2.

Die Kurven sind in den beiden ersten Fällen merklich konkav gegen die Abszissenachse. Um die Größe der Krümmung zu beurteilen, bilde man die Grenzwerte der Größe

$$\frac{d \left(\frac{1}{K_\omega} \right)}{d(\tau_0^2 \omega^2)} = D$$

für $\tau_0^2 \omega^2 = 0$ und $=\infty$. Man findet leicht

$$\lim_{\beta=0} \Phi'(\beta^2) = -1,$$

$$\Phi(\beta^2) = \frac{2!}{\beta^2} - \frac{3!}{\beta^4} + \frac{4!}{\beta^6} - \dots + \dots$$

Im Falle elastischer Kugeln ist

$$D = -\frac{4}{\pi} \cdot \frac{\Phi'(\beta^2)}{[\Phi(\beta^2)]^2}$$

und folglich

$$\lim_{\tau_0^2 \omega^2=0} D = \frac{4}{\pi} = 1,273; \quad \lim_{\tau_0^2 \omega^2=\infty} D = \frac{2}{\pi} = 0,637.$$

Die letztere Zahl ist die Richtungstangente der Asymptote der Kurve. Die Asymptote trifft die Ordinatenachse im Abstände $\frac{2}{\pi}$ von Origo.

Ist $n = 3$, so wird

$$D = \frac{16^2 \beta^4}{15^2 \pi} \cdot \frac{2[\Phi(\beta^2) + \beta^2 \Phi'(\beta^2)]}{\beta^4 [\Phi(\beta^2)]^2}$$

und

$$\lim_{\tau_0^2 \omega^2 = 0} D = \frac{3}{\pi} \cdot \frac{16^2}{15^2} = 1,087; \quad \lim_{\tau_0^2 \omega^2 = \infty} D = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{16^2}{15^2} = 0,724.$$

Die Asymptote schneidet die Ordinatenachse im Abstände 2 von Origo.

In Figg. 1 und 2 sind nebst den Kurven auch ihre Asymptoten und die Tangente im Punkte $\tau_0^2 \omega^2 = 0$ aufgetragen. Die Richtungsderivierte nimmt demnach längs der Kurve im Falle elastischer Kugeln auf die Hälfte, und im Falle $n = 3$ auf zwei Drittel des anfänglichen Wertes ab.

IV. Vergleichung mit den Beobachtungen.

Die Konstanten n und κ sind für viele Metalle in mehr oder weniger ausgedehnten Gebieten des Spektrums gemessen worden. Die meisten Beobachtungen gehören dem sichtbaren oder dem ultravioletten Spektrum an. Sie zeigen, daß in diesen Gebieten weder ϵ_ω noch ζ_ω zu vernachlässigen sind. Im ultraroten Gebiet, das von unserem Gesichtspunkte aus das größte Interesse bietet, liegen nur Messungen von Ingersoll vor.¹⁾ Ingersoll hat seine Werte mit den Ergebnissen anderer Beobachtungen zusammengestellt und so die Kurven von n und κ für Wellenlängen zwischen $0,23 \mu$ und $2,25 \mu$ gewonnen. Auf Grund dieser Daten ist die folgende Tabelle berechnet.

Die Tabelle gibt die gemessenen Werte von n und κ , nebst den daraus berechneten von $\sigma \tau / n^2 \kappa$ für die drei Metalle Silber, Kupfer und Nickel wieder. Ist ρ der spezifische Widerstand des Metalles, so wird

$$\sigma = \frac{9 \cdot 10^{15}}{\rho} \dots$$

Als Werte von ρ sind hier angenommen

$$\text{Ag: } \rho = 0,016; \quad \text{Cu: } \rho = 0,017; \quad \text{Ni: } \rho = 0,10.$$

1) L. R. Ingersoll, *Astrophys. Journ.* 32. p. 265. 1910.

λ (μ)	$\frac{1}{\lambda^2}$	Ag			Cu			Ni		
		n	$n \kappa$	$\frac{\sigma \tau}{n^2 \kappa}$	n	$n \kappa$	$\frac{\sigma \tau}{n^2 \kappa}$	n	$n \kappa$	$\frac{\sigma \tau}{n^2 \kappa}$
2,25	0,20	0,72	15,4	356	1,03	11,7	330	3,95	9,20	186
2,00	0,25	0,68	13,7	403				3,70	8,54	190
1,75	0,33	0,55	12,3	485	0,83	9,46	393	3,45	7,76	196
1,50	0,44	0,45	10,7	584				3,21	7,00	200
1,25	0,64	0,37	8,88	714	0,56	7,28	541	2,92	6,15	209
1,00	1,00	0,24	6,96	1120				2,63	5,26	217
0,870	1,32	0,203	6,07	1320	0,35	3,85	1140	2,45	4,80	222
0,750	1,78	0,168	5,16	1620				2,19	4,36	236
0,650	2,37	0,154	4,32	1820	0,44	3,26	800	1,91	3,93	260
0,589	2,88	0,177	3,64	1720	0,62	2,63	637	1,79	3,33	296
0,500	4,00	0,169	2,94	1890				1,54	2,97	328
0,395	6,40	0,155	1,91	2500						
0,332	9,07	0,41	0,65	2340						
0,316	10,01	1,13	0,43	1220						
0,293	11,65	1,57	0,97	361						
0,226	19,58	1,41	1,11	271						

Fig. 3 stellt für Ag die Kurve von $\sigma\tau/n^2\kappa$ als Funktion von $1/\lambda^2$ dar. Außerhalb der Eigenschwingungsgebiete der ge-

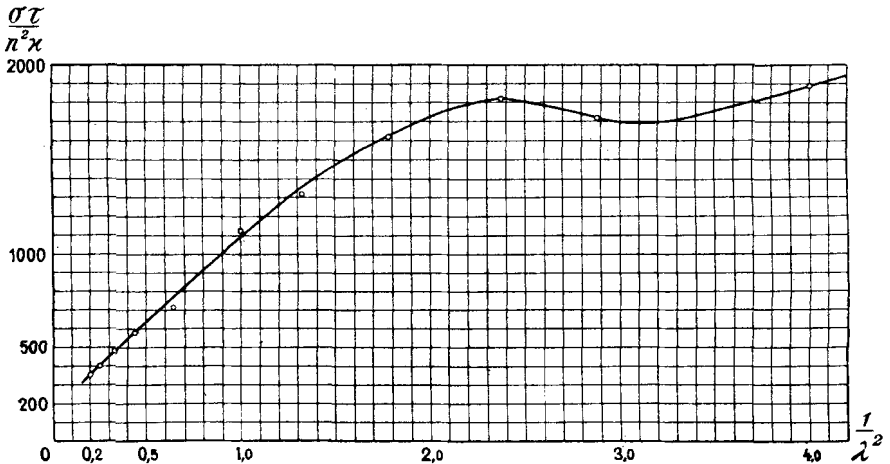


Fig. 3.

bundenen Elektronen ist ζ_ω zu vernachlässigen; die Größe $\sigma\tau/n^2\kappa$ wird mithin gleich $1/K_\omega$. Da $1/\lambda^2$ proportional ω^2 ist, so

dürfen wir dieselbe Form der Kurve erwarten als in Figg. 1 oder 2.

Dies ist auch der Fall mit dem den längeren Wellenlängen entsprechenden Teil der Kurve. Sie verläuft beinahe geradlinig und ist gegen die Abszissenachse konkav. Der Grenzwert von $\sigma \tau / n^2 \kappa$ für $1/\lambda^2$ scheint indessen wenigstens hundertmal zu groß zu sein.

In diesem Gebiet kann daher $n^2 \kappa$ bei passender Wahl der Konstanten σ und τ_0 durch die früher abgeleiteten Formeln (43), (52), (53) oder (54) dargestellt werden. Nennt man die elektrisch gemessene Leitfähigkeit σ_1 , so wird

1. wenn $n = 3$:

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{100}; \quad \tau_0 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

2. $n = 5$:

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{160}; \quad \tau_0 = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

3. $n = \infty$:

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{120}; \quad \tau_0 = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ ,,}$$

σ_1/σ ist dabei gleich der Ordinate des Schnittpunktes der in den drei Fällen gemäß Figg. 1 und 2 in verschiedener Weise ausgezogenen Kurve. τ_0 ist aus der Neigung der Asymptote berechnet.

Bei etwas größeren Werten von $1/\lambda^2$ biegt die Kurve um, und etwa im Gebiet des Grünen befindet sich ein Minimum. Dies ist ein Zeichen dafür, daß hier ζ_ω nicht zu vernachlässigen ist, und daß hier auch die gebundenen Elektronen eine beträchtliche Absorption ausüben. In der Tat befinden sich auch die zwei hellsten Linien des Emissionsspektrums von Silber eben im Grünen bei $\lambda = 0,547 \mu$ und $\lambda = 0,521 \mu$. Das Minimum ist deshalb nur, was man von vornherein erwarten könnte.

Bei Kupfer sind die Werte zu wenige, um eine gute Vorstellung vom Verlauf der Kurve zu geben. Letztere steigt auch hier im Ultrarot, um im sichtbaren Spektrum wieder zu sinken. Bei Nickel, auf das, des Metalles ferromagnetischer Eigenschaften wegen, die Theorie sich nicht bezieht, verläuft die Kurve in regelmäßiger Weise, gegen die Abszissenachse

schwach gekrümmt, dieser Achse beinahe parallel. Ist die Permeabilität als eine reelle Größe anzusehen, d. h. kommt keine Hysterese vor, so ist einfach $\sigma\tau/n^2\kappa$ mit μ zu multiplizieren, um $1/L_\omega$ zu erhalten. Die Permeabilität ist indessen freilich selbst eine Funktion von ω , was den Verlauf der Kurve beeinflusst.

Nach Meier¹⁾ kann man die Dispersion und Absorption des Quecksilbers im sichtbaren Spektrum, wo er seine Messungen gemacht hat, ohne Bezugnahme auf gebundene Elektronen durch Drudes Formeln darstellen. Ich habe aus seinen Beobachtungen die Werte von $\sigma\tau/n^2\kappa$ berechnet. Sie finden sich in der folgenden Tabelle, und die Kurve ist in Fig. 4 aufgetragen.

$\lambda (\mu)$	$\frac{1}{\lambda^2}$	n	$n\kappa$	$\frac{\sigma\tau}{n^2\kappa}$
0,326	9,44	0,679	2,257	6,65
0,361	7,67	0,774	2,717	5,38
0,398	6,31	0,921	3,166	4,28
0,441	5,14	1,011	3,424	3,99
0,468	4,57	1,149	3,684	3,46
0,508	3,87	1,312	3,916	3,10
0,589	2,80	1,624	4,406	2,58
0,668	2,24	1,719	4,697	2,59

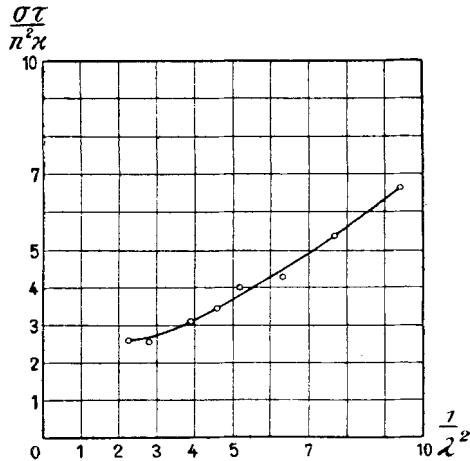


Fig. 4.

1) W. Meier, Ann. d. Phys. 31. p. 1017—1049. 1910.

Es scheint eher, als hätten die gebundenen Elektronen ein Absorptionsgebiet bei etwa $\lambda = 0,600 \mu$. Das Spektrum des Quecksilberdampfes hat hier auch leuchtende Banden. Das kann man inzwischen aus Meiers Beobachtungen nicht sicher entscheiden. Für τ_0 findet man den Wert

$$\tau_0 = 0,46 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

Üben die gebundenen Elektronen eine beträchtliche Absorption aus, so ist dieser Wert wahrscheinlich zu klein. τ_0 wird dann, wie es auch der Ausdruck (50) erwarten läßt, nahe dieselbe Größe wie bei Silber haben.

Für Quecksilber kann man die Größe τ_0 auch in völlig anderer Weise berechnen. Nach Messungen von S. Koch¹⁾ ist die Reibungskonstante des Quecksilberdampfes bei 380° C. $\eta = 0,000656 \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Man findet daraus nach der Formel²⁾

$$\eta = \frac{5 m_1}{16 (2s_{12})^2 \sqrt{\pi h}} = \frac{5 m_1}{64 s_{12}^2} \sqrt{\frac{2 R T}{\pi M_1}},$$

wo m_1 die Masse eines Quecksilbermoleküls, M_1 das Molekulargewicht des Quecksilbers und R die universelle Gaskonstante ist, daß

$$N_1 s_{12}^2 = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}.$$

Es ist ferner

$$\frac{\alpha}{e'} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ (Reinganum),}$$

$$\frac{e'}{m} = 5,4 \cdot 10^{17} \text{ (Mittelwert aus den besten Beobachtungen)}$$

und folglich nach (50)

$$\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ Sek.}$$

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Werten ist auffallend.

Aus den beiden optisch gemessenen Größen σ und τ_0 kann man mit Kenntnis von e' die Größe N berechnen. Nimmt man $n = \infty$ an, so wird nach (51) und (51a) für Silber

$$N = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{\sigma}{\frac{e'}{m} \cdot e' \cdot \tau_0} = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{\sigma_1}{120 \cdot \frac{e'}{m} \cdot e' \cdot \tau_0}.$$

1) Vgl. A. Winkelmann, *Handb. d. Phys.* 2. Aufl. 1. p. 1404.

2) D. Enskog, *Phys. Zeitschr.* 12. p. 59. 1911.

Mit Anwendung des Planckschen Wertes

$$e' = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

findet man

$$N = 1,1 \cdot 10^{22}.$$

Die Größenordnung dieses Wertes steht mit den aus der Elektronenabgabe beim Glühen berechneten in guter Übereinstimmung. Der Wert zeigt, daß nur ein kleiner Teil der spezifischen Wärme des Silbers den Elektronen zukommen. Aus Plancks Wert $0,62 \cdot 10^{24}$ von Avogadros Konstante findet man nämlich

$$N_1 = 6 \cdot 10^{22}.$$

Sind die freien Elektronen als von den Molekülen abdissoziierte Valenzelektronen zu betrachten, so wären sie demnach nur ein relativ kleiner Bruchteil dieser Elektronen.

Berechnet man aber N aus der elektrisch gemessenen Leitfähigkeit, so erhält man einen 120 mal größeren Wert. Dieser ist mit der gemessenen spezifischen Wärme von Silber in keiner Weise vereinbar.

Es sei hierbei kurz auf einen anderen Fall der Nichtübereinstimmung der Elektronentheorie mit den als bekannt angenommenen Tatsachen hingewiesen. Die Hallkonstante ist bekanntlich etwa gleich $-1/c \cdot N e'$. Bei Wismut hat man den Wert

$$-10 \text{ elektromagn. Einh.} = -\frac{10}{c^2} \text{ elektrostat. Einh.}$$

gefunden. Es ist folglich

$$N e' = 3 \cdot 10^9 \text{ elektrostat. Einh.} = 1 \text{ Coul.}$$

und

$$N = 0,6 \cdot 10^{19}.$$

Dieser Wert gehört einer ganz anderen Größenordnung an als der früher bei Silber gefundene. Man kann indessen auch die Leitfähigkeit berechnen. Da das Atomvolumen von Bi etwa $\frac{3}{2}$ mal desjenigen von Hg ist und man annehmen darf, daß s_{12} bei beiden Metallen nahe denselben Wert hat, so kann man nach dem früheren

$$N_1 s_{12}^2 = 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

setzen. Da außerdem

$$\sigma = \frac{2 N e'}{\pi N_1 s_{12}^2} \sqrt{\frac{e' \cdot e'}{m \cdot \alpha}} \frac{1}{3 \pi T}$$

ist, so findet man hieraus

$$\sigma = 0,4 \cdot 10^{13}.$$

Der wirkliche Wert ist aber $0,75 \cdot 10^{16}$ und folglich etwa 2000mal größer. Nimmt man bei Wismut dieselbe Proportion zwischen der optisch und der elektrisch gemessenen Leitfähigkeit an wie bei Silber, so würde die erstere Leitfähigkeit etwa das geometrische Mittel zwischen der elektrisch gemessenen und derjenigen, die sich aus dem Halleffekt ergibt, sein.

Man kann daher sagen, daß die Elektronentheorie gut imstande ist, die optischen Konstanten aus anders bekannten molekularen Größen quantitativ zu berechnen. Das ist aber nicht der Fall in bezug auf die elektrischen. Sei es, daß die Widersprüche in irgend einem grundwesentlichen Mangel der Elektronentheorie oder nur in unrichtiger Auffassung irgend eines Ergebnisses derselben liegen, so muß es eine der wichtigsten ihrer nächsten Aufgaben sein, sie zu beseitigen.

Stockholm, im April 1912.

(Eingegangen 16. April 1912.)