Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 7 (1934)
Heft: [2]: Supplementum 2. La théorie des électrons dans les métaux

Artikel: Über die statistischen Grundlagen der Elektronentheorie der Metalle
Autor: Peierls, R.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110409

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die statistischen Grundlagen der Elektronentheorie der Metalle

von **R. Peierls** (Manchester).

Zusammenfassung: Bei der statistischen Behandlung mechanischer Systeme und insbesondere in der Elektronentheorie der Metalle wird von einer vereinfachenden Voraussetzung Gebrauch gemacht, die sich jedoch für Metalle bei hohen Temperaturen als unerfüllt erweist. Gerade in diesem letzteren Fall erlauben jedoch andere Vereinfachungen eine Behandlung des Problems, mit deren Hilfe sich die üblichen Resultate in fast allen Fällen — mit Ausnahme insbesondere der Probleme der Halbleiter — doch noch rechtfertigen lassen.

1. Bei der statistischen Behandlung von Strömungsproblemen kommt es wesentlich auf diejenigen Kräfte an, die die Einstellung des thermischen Gleichgewichts besorgen. Im allgemeinen sind diese Kräfte nur eine kleine Störung der Bewegung. Die übliche Behandlungsweise derartiger Systeme ist dann die, dass zunächst die Bewegungszustände des Systems ohne diese störenden Kräfte aufgefunden werden. Unter dem Einfluss der Störung besteht dann eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass das System aus einem derartigen Zustand in einen anderen übergeht. Ist w_i die Wahrscheinlichkeit, dass das System sich im Zustand i befindet (oder wenn das System aus einer grossen Zahl gleicher, fast unabhängiger Teilchen besteht, die Zahl der Teilchen im i-ten Bewegungszustand), so erhält man für die zeitliche Änderung von w_i eine Gleichung der Form

$$\frac{d\,w_i}{d\,t} = \sum_k A_{ik}\,(w_k - w_i)\,, \tag{1}$$

wobei der Koeffizient A_{ik}, die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von i nach k, aus der Lösung der mechanischen Bewegungsgleichungen unter Berücksichtigung der Störung zu bestimmen ist.

In dieser allgemeinen Formel liegen die Verhältnisse in der klassischen und in der Quantenstatistik genau analog und auch der Sinn des Differentialkoeffizienten ist in beiden Fällen genau derselbe[1]). Dieser Differentialkoeffizient ist nämlich offenbar nicht wörtlich als die zeitliche Ableitung zu verstehen, sondern

[1]) Die Diskussion dieser Verhältnisse für den klassischen Fall wurde besonders sorgfältig von P. Ehrenfest, „Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften" IV, 32, durchgeführt.

als der Differenzenkoeffizient für eine gewisse, nicht zu kurze, Zeitdifferenz dt.

Dies folgt z. B. aus dem bekannten Umstand, dass die mechanischen Bewegungsgleichungen keine Richtung des Zeitablaufs auszeichnen, und daher das Resultat ihrer Integration für positive und negative t prinzipiell identisch sein muss[1]), sodass aus Stetigkeitsgründen die Änderung von w für kleine Zeiten sicher mit einem quadratischen Term anfängt. Erst für gewisse grössere Zeiten wird die Änderung linear und Gleichung (1) kann sich daher nur auf die Änderung während eines Zeitintervalls dt beziehen, das länger ist, als eine gewisse minimale Zeit t_1:

$$t_1 < dt\,. \tag{2}$$

Andererseits darf aber das Intervall auch nicht zu lang sein. Aus der Integration der Differentialgleichung (1) sieht man nämlich, dass mit zunehmender Zeit die Verteilung w_i sich exponentiell der Gleichgewichtsverteilung nähert. Wird daher die Zeit dt so gross, dass die Krümmung der Exponentialkurve schon fühlbar wird, so wird der Differenzenkoeffizient in (1) nicht mehr unabhängig von dt, sondern die Gleichung ist durch Zusatzglieder zu ergänzen, die von höherer Ordnung in dt sind. Die Gleichung hat also die einfache Form (1) nur, wenn

$$dt < t_2 \tag{3}$$

wobei t_2 von der Grössenordnung derjenigen Zeit ist, während der eine Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung auf den e-ten Teil abfällt[2]).

Für ein System aus fast unabhängigen Einzelteilchen, für das w_i die Anzahl der Teilchen im i-ten Zustand bedeutet, haben die beiden Grenzen t_1 und t_2 einen einfachen physikalischen Sinn. t_1 ist die „Stossdauer", d. h. Dauer der Zeit, während der die Teilchen bei einem Einzelprozess aufeinander einwirken[1]), und t_2 ist die „Stosszeit", d. h. die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstössen.

---

[1]) Dass die Resultate der statistischen Theorie trotzdem eine Zeitrichtung auszeichnen, liegt dann bekanntlich an der Unsymmetrie der Randbedingungen, da wir zwar den Ablauf eines zu einer bestimmten Zeit in einem bestimmten Zustand befindlichen und von da ab unbeeinflussten Systems beobachten können, jedoch nicht umgekehrt.

[2]) Im allgemeinen wird die Abklingungsgeschwindigkeit für verschiedene Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung verschieden sein; dann lässt sich (1) nur dann allgemein rechtfertigen, wenn (3) für die kürzeste dieser Zeiten erfüllt ist. Für spezielle Probleme kann (1) aber darüber hinaus noch Gültigkeit haben, falls nämlich für diese die rasch abklingenden Abweichungen keine Rolle spielen.

Es erhellt, dass eine passende Wahl des Intervalls dt nur dann möglich wird, und dass daher Gleichung (1) nur dann einen Sinn hat, wenn (2) und (3) verträglich sind, d. h. wenn

$$t_1 < t_2 \,. \tag{4}$$

Ist dagegen (4) nicht erfüllt, so muss man auf die Beschreibung des Vorgangs mit Hilfe einer Differentialgleichung verzichten.

Die Komplikation, die dann eintritt, lässt sich wieder am besten im Fall vieler Einzelteilchen beschreiben. Dann bedeutet nämlich (4), dass die Zeit *zwischen* zwei Zusammenstössen länger ist, als die *Dauer* eines Zusammenstosses. Im entgegengesetzten Fall ist also jedes Teilchen ständig unter der Einwirkung *mehrerer* anderer. Dann hat man Verhältnisse, wie sie in einer Flüssigkeit vorliegen. Die Grenze für die Anwendbarkeit einer einfachen Differentialgleichung vom Typus (1) stellt daher gleichzeitig die Bedingung dafür dar, dass eine einfache statistische Behandlung des Systems überhaupt möglich ist. Denn das Problem einer Flüssigkeit entzieht sich sicher jeder *einfachen* Behandlung.

2. In der Quantenmechanik liegen die Verhältnisse genau gleich. Insbesondere bleibt auch die Bedeutung der Ungleichung (4) bestehen, nur wird der Sinn der „Stossdauer" t_1 abgeändert und präzisiert.

Hier ergibt sich nämlich die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit, das System in einem Zustand i vorzufinden, in der folgenden Form[2]):

$$w_i\,(t + dt) - w_i\,(t) = \sum_k B_{ik}\,(w_i - w_k)\,R\,(E_i - E_k) \tag{5}$$

worin die B_{ik} den Quadraten der Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie proportional sind und R die Funktion

$$R\,(x) = \frac{1 - \cos x\,dt/\hbar}{x^2} \tag{6}$$

ist. Um also hieraus einen einfachen Ausdruck vom Typus (1) zu erhalten, muss man voraussetzen, dass die Koeffizienten B_{ik} und die Wahrscheinlichkeiten w_k so langsam von der Energie E_k abhängen, dass man die in der Summe (5) enthaltene Integration über die Energie an der Funktion R allein ausführen kann. Das

[1]) Der häufig behandelte Fall des Zusammenstosses harter Kugeln zeigt in dieser Beziehung besondere Komplikationen, auf die wir hier nicht eingehen wollen.

[2]) Vgl. z. B. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 661, 1926. In dieser Formel sind bereits Mitteilungen über Phasen vorgenommen worden, auf deren Rechtfertigung wir hier nicht eingehen wollen.

Integral dieser Funktion über die Energie wird dann proportinal zu dt.

Der raschest veränderliche von den übrigen Faktoren in (5) ist w_k; denn die Wahrscheinlichkeiten, das System in zwei Zuständen vorzufinden, deren Energie sich um kT unterscheidet, ist schon wesentlich verschieden. Man erhält also einfache Verhältnisse nur dann, wenn die Funktion R nur auf einem Energiegebiet von Null verschieden ist, das klein ist, verglichen mit kT. Dies verlangt, dass

$$kT\,dt/h > \frac{\pi}{2} \qquad dt > \frac{h}{4\,kT}\,. \tag{2'}$$

Ungleichung (2′) tritt in der Quantenmechanik an die Stelle von (2). Sie lässt sich folgendermassen deuten: Die Zerlegung der Zeit, über die man die Änderung des Systems verfolgen will, in kleine Intervalle dt und die Integration der mechanischen Gleichungen mit vereinfachten Anfangsbedingungen über je ein Intervall, wie das in Gleichung (1) vorausgesetzt worden war, bedeutet ja, dass man die statistische Verteilung jeweils nach einer Zeit dt beobachtet denkt und sie dann mit der vorher beobachteten vergleicht. Durch zu häufige Beobachtungen wird man jedoch nach der Quantenmechanik den Ablauf wesentlich stören. Das wird dann der Fall sein, wenn die Energiestörung, die durch eine solche Messung hereinkommt, von der Grössenordnung der Energieumsätze im System selbst ist. Diese letzteren sind aber in einem System von der Temperatur T gerade gleich kT. Nach den Unbestimmtheitsrelationen folgt hieraus (2′).

3. Wenn man diese Betrachtungen auf die Elektronentheorie der Metalle anwendet[1]), so findet man, dass zwar im Gebiet tiefer Temperaturen ($T \ll$ Debyesche charakteristische Temperatur Θ) die Ungleichung (4′) sicher erfüllt ist, dass aber für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta$) t_2 von derselben Grössenordnung wie t_1 oder sogar etwas kleiner wird[2]).

---

[1]) E. Kretschmann, Z. Physik **87**, 518, 1934, zitiert als I. — R. Peierls, Z. Physik **88**, 786, 1934, zitiert als II. — E. Kretschmann, Z. Physik **88**, 792, 1934, zitiert als III.

[2]) E. Kretschmann, l. c. III erhält sogar noch viel kleinere Werte. Seine Abschätzung unterscheidet sich von der in l. c. II durchgeführten um einen Zahlenfaktor, der berechtigt wäre, wenn beim Stoss zwischen Elektronen und Wärmewellen eine Ablenkung der Elektronen um kleine Winkel viel häufiger wäre als um grosse. Der Zahlenfaktor ist aus einer von Brillouin reproduzierten Rechnung von Bloch (Z. Physik **52**, 555, 1928) übernommen, die in der Tat eine solche Winkelabhängigkeit liefert. Dieses Resultat beruht jedoch auf einem Irrtum im Ansatz der Randbedingungen bei der Winkelintegration. In Wirklichkeit lässt sich zeigen, dass grosse und kleine Winkel annähernd gleich häufig sind und daher ein derartiger Zahlfaktor nicht auftritt.

Es scheint also zunächst so, als ob die sämtlichen Resultate der Theorie der Metalle, die ja dauernd mit Differentialgleichungen vom Typus (1) arbeitet, in Frage gestellt würden.

Es ist auch richtig, dass die Zwischenresultate der Theorie, wie z. B. die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Feld etc. der Begründung entbehren, und vermutlich nicht der Wirklichkeit entsprechen. Dagegen lassen sich die meisten derjenigen Resultate, die sich auf physikalische Anwendungen beziehen, doch noch mit Hilfe einer anderen Methode rechtfertigen[1]).

Der Grund hierfür liegt in folgendem: Bei hohen Temperaturen kann man die Stösse, denen die Elektronen unterworfen sind, als elastisch betrachten. Man kann die Atomverschiebungen von denen sie verursacht werden, dann als zeitlich konstant behandeln und später über die verschiedenen Amplituden der Atomschwingungen mit der ihnen zukommenden Wahrscheinlichkeit mitteln. Es handelt sich also nun darum, die Bewegung von Elektronen zu untersuchen, die ausser einem periodischen Feld noch einem unregelmässigen Potentialfeld W unterworfen sind, dessen Stärke proportional $\sqrt{T}$ ist. Hier kann man sich die stationären Zustände für ein Elektron in dem vollständigen Potentialfeld (einschliesslich W) ermittelt denken. Dann ist von Übergängen nach Art der Gleichung (1) natürlich keine Rede mehr, denn jedes Elektron bleibt dauernd in demjenigen Zustand, in dem es zu Anfang war.

Ein elektrisches Feld F ruft allerdings Übergänge hervor, doch ändert sich dabei die Energie des Elektrons nur beliebig wenig. Es folgt also, dass unter dem Einfluss des Feldes schon die Elektronen mit fast gleichen Werten der Energie sich miteinander ins Gleichgewicht setzen müssen. Infolgedessen kann man den erzeugten elektrischen Strom darstellen als

$$J = \int dE\, J(E) \tag{7}$$

wo $J(E)$ den von Elektronen mit der Totalenergie E herrührenden Strom bezeichnet. $J(E)$ hängt nach dem Gesagten nur davon ab, ob und wie stark die Zustände mit der Energie E und die Zustände mit benachbarten Energiewerten besetzt sind, dagegen kommt es nicht darauf an, wie sich alle anderen Elektronen verteilen.

$J(E)$ ist also eine Funktion der Besetzungszahl der Zustände in der Nähe von E vor dem Einschalten des Feldes. Dabei kommt

[1]) Diese Methode stammt von L. Landau. In einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden gemeinsamen Note mit L. Landau soll auf die mathematischen Einzelheiten der hier angegebenen Methode eingegangen werden.

es nicht auf den Absolutwert der Besetzungszahl an; ist nämlich die Besetzungszahl pro Zustand konstant, hat man also Gleichverteilung der Elektronen in dem betreffenden Gebiet, so kann ein äusseres Feld keine Änderung hervorrufen, da die Gleichverteilung bekanntlich invariant gegen äussere Störungen ist.

Es kommt also auf die Ableitungen der Besetzungszahl an, und zwar wird bei hinreichend schwachem Feld F der Strom proportional zur ersten Ableitung der Besetzungszahl

$$J(E) = -\alpha(E) F \frac{dw}{dE} \tag{8}$$

da wir die mögliche Energieänderung der Elektronen unter der Wirkung des Feldes als unendlich klein betrachten können. $\alpha(E)$ ist ein Koeffizient, der die Rolle einer Beweglichkeit spielt. w ist die Besetzungszahl ohne Feld, d. h. die Fermische Funktion. Man darf dann für die Energiewerte für die $\frac{dw}{dE} \neq 0$ ist, α als konstant ansehen.

$$J = -F\alpha(E_0) \int \frac{dw}{dE} dE = F\alpha(E_0). \tag{9}$$

Gleichung (9) entspricht der Gleichung für den Strom in der üblichen Elektronentheorie, wobei nur die Grösse von α vorläufig noch unbestimmt ist.

Entsprechende Gleichungen lassen sich für den Wärmestrom S und den elektrischen Strom ableiten, die durch ein elektrisches Feld und einen Temperaturgradienten erzeugt werden[1])

$$J = \alpha F + \beta \frac{dT}{dx} \qquad S = \gamma F + \delta \frac{dT}{dx}. \tag{10}$$

Dabei gelten alle Relationen der Metalltheorie zwischen den Koeffizienten α, β, γ, δ, die α, E_0 und die Anzahl der Elektronen nicht explizit enthalten. Insbesondere gilt also das Wiedemann-Franzsche Gesetz.

4. Darüber hinaus lässt sich aber sogar noch die übliche Berechnung der Koeffizienten α, β, γ, δ rechtfertigen. Dazu braucht man nur zu beachten, dass in (9) die Temperatur nur durch Vermittlung der Atomschwingungsamplitude eingeht, die das unregelmässige Potential W bestimmt. Dagegen fällt die Form der Funktion w völlig heraus. Von w ist nur vorausgesetzt, dass

[1]) Vgl. für die gewöhnliche Theorie z. B. R. Peierls, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, XI. S. 304. Gl. (60—61).

sein Abfall von 1 auf 0 sich in einem Gebiet vollzieht, das klein gegen E_0 ist.

Man erhält also denselben Wert des Stromes, wenn man bei festem Potential W eine Verteilung w einsetzt, die wesentlich flacher verläuft als die wirkliche. Für eine solche Verteilung ist aber die Ungleichung (4′) durch eine entsprechend schwächere zu ersetzen. Eine Verteilung für die die übliche Berechnung nach (1) erlaubt ist, und die die genannte Bedingung erfüllt, lässt sich immer dann finden, wenn

$$t_2 > \frac{h}{4\,E_0} \tag{4''}$$

was praktisch immer der Fall ist. Da nun aber nach (9) der Wert von J unabhängig von der Verteilung ist, so folgt, dass der Wert der Leitfähigkeit sich nach der Methode der Stationaritätsgleichung (1) richtig ergibt. Das analoge gilt für die Koeffizienten β, γ, δ.

5. Man sieht also, dass die Resultate der Metalltheorie auch dann noch richtig sind, wenn die bei ihrer Ableitung gewöhnlich gemachten Voraussetzungen nicht zutreffen.

Diese Tatsache hängt, wie aus dem obigen Beweis hervorgeht, aufs engste mit der vollständigen Entartung des Fermigases zusammen. Auf diejenigen Fälle, in denen entweder keine Entartung besteht (Halbleiter) oder in denen die durch die Nichtentartung bedingte Variation der freien Weglänge eine Rolle spielt (thermoelektrische Effekte) lässt sich unsere Überlegung nicht ohne weiteres übertragen und für diese dürfte in der Tat die Schlussweise der üblichen Theorien zu unrichtigen Resultaten führen.