Physics. — *Zur Thermodynamik und Kinetik der thermo-elektrischen Erscheinungen in Krystallen, insbesondere des* BRIDGMAN-*Effektes*, II. Von P. EHRENFEST und A. J. RUTGERS.

(Communicated at the meeting of September 28, 1929).

Einleitung. Im Anschluss an die thermodynamische Behandlung des BRIDGMAN-Effektes im Theil 1, versuchen wir nun klarzustellen, welche Annahmen fuer eine *kinetische* Deutung dieses Effektes wesentlich sind.

Am BRIDGMAN-Effekt ist so ueberraschend, dass eine reversible Waermeentwicklung an Stellen auftritt, wo die den Strom tragenden Elektronen innerhalb desselben homogenen und uniform temperierten Mediums bleiben. In der klassischen Elektronentheorie, wie sie insbesondere durch LORENTZ [1]) dargestellt wurde, beruht ja die PELTIER-Waerme ausschliesslich auf der *Kompression des Elektronengases* beim Uebergang der stromtragenden Elektronen ueber die Grenze zweier Leiter mit verschiedenen Elektronendichten; in dem uniform temperierten Krystall aber ist die Elektronendichte ueberall gleich.

Merkwuerdigerweise genuegt aber schon eine geringe Modifikation in den Grundannahmen der LORENTZschen Theorie, um den BRIDGMAN-Effekt zu erhalten, und zwar auch dann, wenn man die klassische Geschwindigkeitsvertheilung der Elektronen beibehalten wuerde. Es genuegt naemlich die folgende zweistufige Annahme:

A. Die mittlere freie Weglaenge eines Elektrons haengt von seiner Geschwindigkeit ab. [2])

B. Diese Abhaengigkeit ist verschieden fuer verschiedene Bewegungsrichtungen innerhalb des Krystalls. [3])

---

[1]) H. A. LORENTZ. The motion of electrons in metallic bodies I, II, III. These Proceedings, Vol. **7**, 438, 585, 684, 1905. Im Folgenden zitiert als [A].

Le mouvement des électrons dans les métaux. Arch. Néerl. Série II, Tome X, 336, 1905. Im Folgenden zitiert als (B).

Anwendung der kinetischen Theorien auf Elektronenbewegung. Math. Vorl. an der Univ. Goettingen VI, 167, 1914. (Wolfskehlvortraege). (Im Folgenden zitiert als (C).

[2]) In Verbindung mit speziellen Vorstellungen bei P. GRUNER, Verh. der deutschen phys. Ges. **10** (13), 509, 1908, und phys. Zeitschr. **10**, 48, 1909 auftretend. BOHR hat in seiner Dissertation: Studier over Metallernes Elektrontheori, (Kobenhavn 1911) mit der Annahme gerechnet, dass die Elektronen durch die Metallatome nach Kraftgesetz r^{-n} angezogen werden, was eine mit n veraenderliche Abhaengigkeit der freien Weglaenge von der Geschwindigkeit gibt. — Siehe auch z.B. O. W. RICHARDSON, Some Applications of the Electron Theory of Matter, Phil. Mag. (6), **23**, 594, 1912. — SOMMERFELD, l.c. S. 19, laesst beliebige Abhaengigkeit 1 (v) zu. HOUSTON, Elektrische Leitfaehigkeit auf Grund der Wellenmechanik, Z. f. Ph. **48**, 449, 1928, bestimmt 1 (v) aus der Beugung von Elektronenwellen an den Metallionen.

[3]) Als erster scheint HOUSTON l.c. S. 461 von der Annahme B Gebrauch gemacht zu haben, und zwar berechnet er die Wahrscheinlichkeit, dass eine Elektronenwelle mit den Momenten $p_0\, q_0\, r_0$ durch ein anisotropes Ionengitter nach $p\, q\, r$ abgebeugt wird.

Die thermoelektrische Bedeutung der Annahme (A) kann man sich am bequemsten an dem folgenden uebertriebenen Modell deutlich machen: Man betrachte den Stromuebergang zwischen zwei gleichwarmen Leitern mit gleicher Elektronendichte. [1]). Die mittlere freie Weglaenge, also Beweglichkeit sei fuer die Elektronen aller Absolutgeschwindigkeiten sehr klein, ausgenommen fuer die der Geschwindigkeit v_I im linken Leiter und die Geschwindigkeit v_{II} im rechten Leiter. Fuer diese beiden Gruppen sei die Weglaenge, Beweglichkeit sehr gross. Ein durch die Grenzflaeche gehender Strom wird also links fast ganz durch „v_I-Elektronen" herangebracht, und rechts durch ebensoviele „v_{II}-Elektronen" (keine Anhaeufung von Elektrizitaet) abtransportiert. Ist also z. B. $v_I > v_{II}$, so wird per Elektron an der Grenze die Energie $\frac{m}{2}(v_I^2 - v_{II}^2)$ reversibel freikommen, und muss als PELTIERwaerme in ein Waermereservoir abgefuehrt werden, um die Temperatur constant zu halten. Unser Modell laesst also sehen: Die Annahme (A) liefert — auch schon bei klassischer Statistik — eine zweite Quelle fuer PELTIERwaerme [2]) neben der bei LORENTZ allein beruecksichtigten Kompressionswaerme.

Nun ist auch plausibel, wie die Annahme (B) die kinetische Deutung der Peltierwaerme ($\pi_{\perp\parallel}$) an der Grenzflache von zwei senkrecht zueinander orientierten Stuecken desselben Krystalls ermoeglicht: Der elektrische Strom wird im Mittel durch Elektronen anderer kinetischer Energie transportiert, wenn er $\perp$ oder $\parallel$ zur Hauptaxe des Krystalls fliesst. Somit tritt auch an einer ($\perp\parallel$)-Grenze der selben Krystallsubstanz Aufstauung kinetischer Energie fuer die den Strom an- und ab-transportierenden Elektronen auf.

Beim BRIDGMAN-Effekt findet dann diese Aufstauung kontinuierlich statt, entsprechend der kontinuierlichen Richtungsaenderung der Stromlinien.

Allgemein laesst sich die Wirkung der Annahmen (A) (B) etwa folgendermassen anschaulich beschreiben: Im Innern eines homogenen, uniform temperierten, stromlosen Krystalls ist die Geschwindigkeitsvertheilung centrisch symmetrisch fuer die Elektronen jeder einzelnen Absolutgeschwindigkeit v_α, v_β, v_γ, v_δ.... Fliesst aber unter der Wirkung eines beliebig schief gerichteten elektrischen Feldes ein Strom — der Einfachheit halber sei die Temperatur uniform — so ist die Richtungsvertheilung fuer

---

[1]) Also auch mit gleicher mittlerer kinetischer Energie der Elektronen, wenn man mit der klassischen Statistik oder mit derjenigen rechnet, die SOMMERFELD benuetzt. Von dem Einfluss auch noch der Atomfelder auf die Quantisierung und damit auf die Statistik (siehe BLOCH: Quantenmechanik der Elektronen in Krystallgittern, Z. f. Ph. **52**, 555, 1929) sei also hier abgesehen.

[2]) BOHR, l.c., S. 67.

P. GRUNER, Phys. Zeitschr. **10**, S. 49, Formel (18), 1909.

A. SOMMERFELD, Z. f. Ph. **47**, S. 46, Formel (61c), 1928.

die Elektronen irgend einer Absolutgeschwindigkeit v_i nicht mehr centrisch symmetrisch, sondern verweht, und zwar fuer die verschiedenen Absolutgeschwindigkeiten v_α, v_β wegen der Annahmen (A) (B) verschieden stark und verschieden schief gegen die Richtung des Feldes. (Besonders stark fuer grosse freie Weglaenge). Die verwehte Gruppe v_1 liefert einen Beitrag zum elektrischen Strom und einen damit gleichgerichteten und proportionalen Beitrag zum Transport der kinetischen Energie. Analog die anders verwehte Gruppe v_2, und so weiter. Da aber der Proportionalitaetsfaktor sich mit v aendert liegt die Vektorsumme fuer die Beitraege zur Stroemung der kinetischen Energie schief zum resultierenden Strom. So wird verstaendlich, dass die Annahmen (A) (B) eine kinetische Deutung des Phaenomens ermoeglichen, dass der elektrische Strom in einem Krystall mit einer schief zu ihm stehenden reversibeln Entropiestroemung verknuepft erscheint. (Siehe I, § 8 II, § 7).

§ 1. *Die Grundannahmen* moegen hierbei — abgesehen von der Einfuehrung der Anisotropie — die sein, mit denen die Sommerfeldsche Theorie der Metallelektronen rechnet, und sie umfassen also als Grenzfall auch die der Lorentzschen Theorie. Es werden also die Zusammenstoesse der Elektronen untereinander nicht beruecksichtigt; fuer die mit den Metallatomen wird wie bei LORENTZ und SOMMERFELD so gerechnet, alsob beim einzelnen Zusammenstoss das Elektron wohl die Bewegungsrichtung, aber nicht den Betrag der Geschwindigkeit aendert: [1])

$$v'^2 = \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = v^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Bezueglich dieser Zusammenstoesse machen wir ferner ausdruecklich die Annahme: Zu jedem Stoss $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \rightarrow \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3$ (er heisse der „*direkte*") existiert auch stets der zugehoerige „*restituierende*" Stoss $\alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3 \rightarrow \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ und *ueberdies*: Der Faktor, der bei gegebenem v die Wahrscheinlichkeit verschiedener Richtungsspruenge $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \rightarrow \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3$ bestimmt ist fuer den direkten und restituierenden Stoss gleich gross; genauer formuliert: Wir *nehmen an*: In der bekannten BOLTZMANN-LORENTZschen Bedingungsgleichung fuer Stationaritaet der Zustandsvertheilung $f(x_1 x_2 x_3, \xi_1 \xi_2 \xi_3)$ der Elektronen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \xi_r} \frac{eF_r}{m} + \frac{\partial f}{\partial x_r} \xi_r = \int d\omega' \, W(xv;\ \alpha' \alpha) \, f(x, \xi') - \\ - \int d\omega' \, W(xv;\ \alpha \alpha') \, f(x, \xi) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (28)$$

besitzt der Faktor W die Symmetrieeigenschaft:

$$W(xv;\ \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3,\ \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3) = W(x, v;\ \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3, \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3). \quad . \quad (29)$$

Dann laesst sich der rechtsstehende Stossterm (restituierende minus

[1]) Siehe Fussnote § 5.

direkte Stoesse) auf die (fuer die Ableitung z.B. des H-Theorems so charakteristische) Form bringen: [1])

$$\frac{\partial f}{\partial \xi_r}\frac{eF_r}{m} + \frac{\partial f}{\partial x_r}\xi_r = \int d\omega'\, W(x, v; a'a)\{f(x, \xi') - f(x, \xi)\} \quad . \quad (30)$$

wobei $\frac{eF_1}{m}\,\frac{eF_2}{m}\,\frac{eF_3}{m}$ die Komponenten der Beschleunigung eines Elektrons bezeichnen.

Ferner nehmen wir an, dass die Zustandsvertheilung $f(x, \xi)$ (wegen des Temperaturgefaelles und der elektrischen Kraft) durch eine *kleine* Stoerung $g(x, \xi)$:

$$f(x_1\, x_2\, x_3,\ \xi_1\, \xi_2\, \xi_3) = f_0\,(x_1\, x_2\, x_3,\ \xi_1\, \xi_2\, \xi_3) + g\,(x_1\, x_2\, x_3,\ \xi_1\, \xi_2\, \xi_3) \quad . \quad (31)$$

von derjenigen Vertheilung f_0 abweicht, die in einem stromlosen homogenen Krystall herrschen wuerde, wenn dieser *ueberall* gerade diejenige Temperatur und Struktur besaesse, die hier im Punkte $x_1\, x_2\, x_3$ vorhanden ist.

Schliesslich nehmen wir an, dass f_0 die Gestalt hat: [2])

$$f_0 = \Phi\,(Ae^{-\vartheta\varkappa}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

wo Φ eine willkuerliche Funktion ihres Argumentes ist,

$$\vartheta = \frac{1}{kT} \quad \text{und} \quad \varkappa = \frac{m}{2}\,(\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2) = \frac{m}{2}\,v^2 \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

§ 2. *Die lineare Integralgleichung fuer die Verwehungsstoerung* $g\,(x, \xi)$.

Der Methode von LORENTZ folgend beachten wir, dass der Bestandtheil f_0 in f keinen Beitrag zu den Stossgliedern auf der rechten Seite von (30) liefert, und vernachlaessigen andererseits die Beitraege von g zur *linken* Seite von (30). (30) geht so ueber in

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi_r}\frac{eF_r}{m} + \frac{\partial f_0}{\partial x_r}\xi_r = \int d\omega'\,[g\,(\xi') - g\,(\xi)]\, W\,(xv;\ a'\,a) \quad . \quad . \quad (34)$$

---

[1]) Siehe LORENTZ, l.c. A S. 443, Formel (10); l.c. B S. 342, Formel (10); l.c. C S. 180, Formel (15) und SOMMERFELD, l.c. S. 19, Formel (44).

Wenn man das PAULI—VERBOT berucksichtigt, d.h. Fermi-Statistik nimmt, tritt eine Komplikation auf. NORDHEIM (On the Kinetic Method in the New Statistics and its Application in the Electron Theory of Conductivity, Proc. R. Soc. **119**, 689, 1928) hat gezeigt, dass rechts die erst noch hinzukommenden Glieder sich wieder gerade wegheben. Wuerde man aber auch noch in (30) den Energieaustausch zwischen Elektronen und Ionengitter mit in Rechnung ziehen, so wuerde dieses Wegheben nicht stattfinden. (Siehe F. BLOCH l.c. S. 594, Fussnote). Es ist uns nicht bekannt, ob irgend jemand untersucht hat, ob das PAULI—VERBOT nicht vielleicht auch Komplikationen auf der linken Seite von (30) mit sich bringt!

[2]) Dies ist sowohl bei LORENTZ $[\varphi(u) = u]$ als auch bei SOMMERFELD $\left[\varphi\,(u) = \frac{u}{1+u}\right]$ der Fall. Wenn man aber, wie das BLOCH thut, bei der Quantisierung der Elektronenbewegung das Kraftfeld des Ionengitters mit beruecksichtigt, so ist zwar f_0 stets noch zentrisch symmetrisch im $\xi\,\eta\,z$ Raum, aber nicht mehr kugelsymmetrisch (Siehe z. B. BLOCH, .c. S. 566, Gl. (28).

Es ist aber:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \xi_r} = \frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} \cdot m \xi_r \qquad \xi_r = v\, \alpha_r \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Somit erhalten wir fuer g folgende lineare Integralgleichung:

$$\alpha_r\, v \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r} \right) = \int d\omega' \, [g\,(xv;\, \alpha') - g\,(xv;\, \alpha)]\; W(xv;\, \alpha'\, \alpha) \quad . \quad (36)$$

Setze zur Abkuerzung:

$$v \left(\frac{\partial f_0}{d\varkappa} eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r} \right) = P_r\,(x, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

(36) geht dann ueber in:

$$\alpha_r\, P_r\,(x, v) = \int d\omega' \, W(xv;\, \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3,\, \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)\, [g(x,v;\, \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3) - g(xv;\, \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3)] \quad (39)$$

Betrachte nun die drei einfacheren Integralgleichungen:

$$\left. \begin{array}{r} \alpha_r = \int d\omega' \, W\,(x, v;\, \alpha' \alpha)\, [G_r\,(x\, v;\, \alpha'_1\, \alpha'_2\, \alpha'_3) - G_r\,(x, v;\, \alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3)] \\ (r = 1, 2, 3) \end{array} \right\} . \quad (40)$$

Denkt man sie sich geloest, [1]) so bestimmt sich g aus diesen Loesungen $G_r\,(x, v;\, \alpha)$ folgendermassen:

$$g\,(xv;\; \alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3) = P_r\,(x, v) \,.\, G_r\,(x, v;\, \alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

---

[1]) Fuer den Fall eines voellig *isotropen* Leitermodells, d.h. wenn in $W(x, v;\; \alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3,\; \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ nicht die Richtungen α' und α selber, sondern nur der Winkel zwischen ihnen eine Rolle spielt, hat LORENTZ gezeigt, l.c. A. S. 445, Gl. (17), B. S. 345 Gl. (17) C. S. 186), dass sich die Integralgleichung durch einen sehr einfachen Ansatz elementar loesen laesst.

Da SOMMERFELD ebenfalls mit einem isotropen Modell arbeitet, konnte er das LORENTZsche Loesungsverfahren uebernehmen. l.c. Gl. (43). Ebenso HOUSTON l.c. im ersten Theil seiner Arbeit. l.c. § 2 Gl. (1) (6).

Hingegen scheint uns die Uebertragung dieses Verfahrens auf ein *anisotropes* Leitermodell im zweiten Theil von HOUSTONS Arbeit. — § 8 Gl. (33) — auf einem Versehen zu beruhen und zu einem inneren Widerspruch zu fuehren, so dass wir die dort explizite gegebene Loesung der Integralgleichung fuer unrichtig halten. Man erkannt diesen inneren Widerspruch aus HOUSTONS Gl. (40): Von $\chi(v)$ muss naemlich ausdruecklich vorausgesetzt werden, dass es *nicht* von der Bewegungs*richtung* der Elektronen abhaengt, denn nur dann kann es als (gemeinsamer) Faktor von $f(\xi'\, \eta'\, \zeta') - f\,(\xi\, \eta\, \zeta)$ in (6) und (33) vor das Integral gezogen werden. Die Endgleichung (40) widerspricht aber diesem Ausgangspunkt, indem sie besagt, dass $\chi(v)$ ausser von v auch noch von $\alpha_0\, \beta_0$ abhaengt. — An einem zweidimensionalen Modell kann man sich deutlich machen, dass im Fall von *Anisotropie* nur fuer eine spezielle, kuenstliche Form von $W(\alpha', \alpha)$ das LORENTZsche Verfahren zur Loesung der Integralgleichung (nach sinngemaesser Verallgemeinerung) anwendbar bleibt. Diese Ausfuehrungen moegen rechtfertigen, warum wir hier nicht versucht haben, die Loesung der Integralgleichung mehr explizite zu geben.

§ 3. *Bestimmung des elektrischen Stromes und Energiestromes aus g.* Die Komponenten der elektrischen Stromdichte sind:

$$i_s\,(x_1\,x_2\,x_3) = e \iiint d\xi_1\,d\xi_2\,d\xi_3\,g\,(x_1\,x_2\,x_3,\,\xi_1\,\xi_2\,\xi_3)\,.\,\xi_s \quad . \quad . \quad (42)$$

Die der Energiestromdichte:

$$W_s\,(x_1\,x_2\,x_3) = \int d\tau\,.\,g\,.\,\frac{mv^2}{2}\,\xi_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Fuehre fuer diese Integrationen im $\xi_1\,\xi_2\,\xi_3$ Raum Polarkoordinaten mit Volum-element

$$v^2\,dv\,d\omega$$

ein, so gehen (42), (43) ueber in:

$$i_s\,(x) = \int_0^\infty dv\,v^2\,eP_r\,(xv)\,.\,v \int d\omega\,G_r\,(xv;\,\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3)\,.\,\alpha_s \quad . \quad . \quad (44)$$

$$W_s\,(x) = \int_0^\infty dv\,v^2\,\frac{mv^2}{2}\,P_r\,(xv)\,.\,v \int d\omega\,G_r\,(xv;\,\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3)\,.\,\alpha_s\,. \quad . \quad (45)$$

oder unter Einfuehrung der Bezeichnung

$$\int d\omega\,G_r\,(xv;\,\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3)\,.\,\alpha_s = \Gamma_{rs}(x,\,v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

$$i_s = \int_0^\infty dv\,.\,v^4\,.\,e\left[\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa}\,eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r}\right]\Gamma_{rs} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

$$W_s = \int_0^\infty dv\;v^6\,\frac{m}{2}\left[\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa}\,eF_r + \frac{\partial f_0}{\partial x_r}\right]\Gamma_{rs} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

Setze zur Verkuerzung:

$$e\int dv\,v^4\,\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa}\,\Gamma_{rs}\,(xv) = A_{rs}\,(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

$$e\int dv\,v^4\,\frac{\partial f_0}{\partial x_r}\,\Gamma_{rs}\,(xv) = B_s\;(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

$$\frac{m}{2}\int dv\,v^6\,\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa}\,\Gamma_{rs}\,(xv) = C_{rs}\,(x) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

$$\frac{m}{2}\int \partial v\,v^6\,\frac{\partial f_0}{\partial x_r}\,\Gamma_{rs}\,(x,\,v) = D_s\,(x)\,. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

Dann wird:

$$i_s = A_{rs}\,eF_r + B_s \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

$$W_k = C_{lk}\,eF_r + D_k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

§ 4. *Die Tensoren* $\Gamma_{rs}(xv)$, $A_{rs}(x)$, $C_{rs}(x)$ *sind symmetrisch.* Zum Beweis multipliziere die Integralgleichung (40) fuer G_r mit $G_s(a)$ und integriere ueber $d\omega$

$$\left.\begin{aligned}\int d\omega\, a_r\, G_s(a_1\, a_2\, a_3) = \int d\omega \int d\omega'\, W(a'a)\, G_r(a')\, G_s(a) - \\ - \int d\omega\, G_r(a)\, G_s(a) \int d\omega'\, W(a', a)\end{aligned}\right\} \quad . \quad (55)$$

Wegen der Symmetrie von $W(a'a)$ (Gl. (29)) ist das erste Doppelintegral rechts symmetrisch in r und s und damit die ganze rechte Seite.

Das Integral links ist — Gl. (46) — Γ_{rs}, womit dessen Symmetrie bewiesen ist. Diese Symmetrie uerbetraegt sich — Gl. (49, 51) — auf $A_{rs}(x)$ und $C_{rs}(x)$.

Bemerkung: Fuer den zu A_{rs} reziproken Tensor a_{rs} gilt wegen

$$a_{qs}\, A_{rs} = \delta_{qr} \quad . \quad . \quad (56) \qquad \text{ebenfalls:} \qquad a_{qs} = a_{sq} \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

§ 5. *Berechnung der reversibelen Waermeentwicklung* $\omega(x_1\, x_2\, x_3)$. Die totale Waermeentwicklung $\Omega(x_1\, x_2\, x_3)$ per Volumen- und Zeiteinheit ist gegeben durch: [1])

$$\Omega = F_q\, i_q - \frac{\partial W_p}{\partial x_p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

In der That: Das erste Glied bedeutet die sekundliche Arbeitszufuhr an die in der Volumeneinheit befindlichen Elektronen; das zweite den sekundlichen Energiezuwachs der Volumeneinheit wegen der Aufstauung des W-Stromes. Bei Stationaritaet muessen dann die Metallatome den Elektronen gelegentlich der Zusammenstoesse diesen Energieueberschuss fortwaehrend abnehmen. [2])

Aufloesung der Gl. (53) nach F gibt:

$$eF_q = a_{qs}\, i_s - a_{qs}\, B_s \quad . \quad . \quad (59) \qquad \text{wo} \qquad a_{qs}\, A_{rs} = \delta_{qr} \quad . \quad , \quad . \quad (60)$$

Einsetzen von (59) in (58) und (54) liefert:

$$\left.\begin{aligned}\Omega = F_q\, i_q - \frac{\partial W_p}{\partial x_p} = i_s\, i_q\, \frac{a_{qs}}{e} - i_q\, a_{qs} \frac{B_s}{e} - \\ - \frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}) - \frac{\partial}{\partial x_p}(-B_s\, a_{qs}\, C_{qp} + D_p)\end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (61)$$

Das erste Glied rechts ist die Joule-Waerme, das letzte die von der

---

[1]) Vergl. z.B. LORENTZ, l.c. A. S. 587, Gl. (37); B. S. 355, § 12; SOMMERFELD, l.c. S. 43, Gl. (58).

[2]) Den Darstellungen von LORENTZ, SOMMERFELD und HOUSTON folgend, haben wir in den Gl. (30) den Einfluss des Energieaustausches mit dem Ionengitter nicht explizite in Rechnung gebracht. Wie das zu geschehen hat findet man bei BOHR l.c. § 2 Gl. (10) u. (14) — für klassische Statistik — und bei BLOCH l.c. § 5 — für Quanten-Statistik.

irreversibelen Waermeleitung herruehrende Waermeentwicklung. Der reversible Theil der Waermeentwicklung (dem Strom proportional) ist:

$$\omega = -\frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}) - i_q\, a_{qs}\, \frac{B_s}{e} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

Wir haben sogleich den Ausdruck $\frac{\omega}{T} = k\,\vartheta\,\omega$ noethig. Es ist:

$$\left.\begin{aligned} \vartheta\omega = -\frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}\,\vartheta) + i_s\, a_{qs}\, C_{qp}\frac{\partial\vartheta}{\partial x_p} - i_q\, a_{qs}\frac{B_s}{e}\,\vartheta = \\ = -\frac{\partial}{\partial x_p}(i_s\, a_{qs}\, C_{qp}\,\vartheta) + M \end{aligned}\right\} . \quad (63)$$

§ 6. *Einfuehrung der Annahme* $f_0\,(x_1\, x_2\, x_3) = \Phi\,(A\, e^{-\frac{\vartheta}{\varkappa}})$.
Es wird dann:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varkappa} = -\,\vartheta\,.\,\varphi\,(x_1\, x_2\, x_3,\, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial x_r} = \left(\frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_r} - \varkappa\frac{\partial\vartheta}{\partial x_r}\right).\,\varphi\,(x,\, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

wo zur Abkuerzung gesetzt ist:

$$\Phi'\,(A\, e^{-\frac{\vartheta}{\varkappa}})\,.\,A e^{-\frac{\vartheta}{\varkappa}} = \varphi\,(x_1\, x_2\, x_3,\, v) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

Die Gleichungen (49—52) liefern dann $\left(\text{beachte auch dass } \varkappa = \frac{mv^2}{2}\right)$:

$$A_{ab} = -\,e\vartheta\, IV_{ab} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

$$\frac{1}{e}\, B_d = \frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_c}\, IV_{cd} - \frac{m}{2}\, VI_{cd}\frac{\partial\vartheta}{\partial x_c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

$$C_{ef} = -\frac{m}{2}\,\vartheta\, VI_{ef} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

$$D_h = \frac{m}{2}\left[\frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_g}\, VI_{gh} - \frac{m}{2}\, VIII_{gh}\frac{\partial\vartheta}{\partial x_g}\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

falls man zur Abkuerzung setzt:

$$\left.\begin{aligned} \int dv\,.\,v^n\,\varphi\,(x\,v)\,\Gamma_{rs}\,(x,\, v) = IV_{rs}\,(x),\;\; VI_{rs}\,(x),\;\; VIII_{rs}\,(x) \\ (\text{fuer } n = 4,\; 6,\; 8) \end{aligned}\right\} . \quad (71)$$

Wir bemerken noch, dass aus (60) und (67) folgt:

$$a_{qs}\,.\,IV_{ps} = -\frac{1}{e\vartheta}\,\delta_{pq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72)$$

§ 7 *Man gelangt zu* KELVIN's *Gleichung (I) fuer* ω.

Der Term M in (63) kann naemlich folgendermassen transformiert werden:

$$\left.\begin{aligned} M = -i_q\, a_{qs} \frac{B_s}{e}\, \vartheta + i_s\, a_{qs}\, C_{qp} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} = -i_q\, a_{qs}\, IV_{ps} \frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_p}\, \vartheta + \\ + i_a\, a_{qs} \frac{m}{2}\, VI_{sp} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p}\, \vartheta - i_s\, a_{qs} \frac{m}{2}\, \vartheta\, VI_{qp} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} \end{aligned}\right\} . \quad (73)$$

Vertausche im zweiten Term die Summationsindices (s, q) miteinander, dann vereinigt er sich mit dem dritten zu

$$\frac{m}{2}\, \vartheta\, i_s \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p}\, VI_{qp}\, [a_{sq} - a_{qs}] = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (74$$

(wegen (57)).

Der erste Term und damit M ueberhaupt vereinfacht sich weiter wegen (72) zu

$$M = \delta_{qp} \frac{i_q}{e} \frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_p} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (75)$$

aber wegen Divergenzfreiheit des Stromes ist

$$\frac{\partial}{\partial x_p} (\delta_{qp}\, i_q) = \frac{\partial i_p}{\partial x_p} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (76)$$

und deshalb M auf reine Divergenzform zu bringen:

$$M = \frac{\partial}{\partial x_p} \left(\delta_{qp} \frac{i_q}{e}\, lg\, A \right) . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (77)$$

Dank (77) gewinnt man nun unmittelbar aus (63, 69) KELVIN's Gleichung (I):

$$\frac{\omega\, (x_1\, x_2\, x_3)}{T} = k\, \vartheta\, \omega = \frac{\partial}{\partial x_p} (i_s\, S_{sp}) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

mit folgender kinetischen Auswertung des Tensors

$$\frac{1}{k}\, S_{sp} = \delta_{sp} \frac{1}{e}\, lg\, A + \frac{m}{2}\, \vartheta^2\, a_{qs}\, VI_{qp} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (78)$$

Bemerkungen. 1. Dass der BRIDGMANeffekt und $\Pi_{\perp\parallel}$ wesentlich verknuepft sind mit der (anisotropen) Abhaengigkeit der Elektronenbeweglichkeit von ihrer Geschwindigkeit sieht man folgendermassen:

Falls in (28) die Uebergangswahrscheinlichkeit $W(xv;\, \alpha'_1\, \alpha'_2\, \alpha'_3,\, \alpha_1\, \alpha_2\, \alpha_3)$ von v unabhaengig ist, (also auch Unabhaengigkeit der mittleren Weglaenge eines Elektrons von seiner Geschwindigkeit v), so ist in (40) auch G_r und also — siehe (46) — Γ_{rs} unabhaengig von v. Letztere Groesse laesst sich dann in (49) und (51) vor das Integral ziehen, so dass alle Komponenten des Tensors C_{rs} den entsprechenden von A_{rs} proportional werden. Das gleiche gilt dann wegen (67) und (69) von den beiden

Tensoren VI_{rs} und IV_{rs}; somit liefert (72) bei Ersetzung von IV_{ps} durch VI_{ps}-abgesehen von Aenderung des skalaren Faktors- wieder δ_{qp} und — siehe (78) — der KELVINsche Tensor S_{sp} erhaelt die *isotrope Form* $\delta_{sp}\, S(x)$. Dann aber verschwindet in der That der BRIDGMAN-effekt und die verwandten Effekte, wie schon I § 2*A* gezeigt wurde.

2. Trotz der Symmetrie der Tensoren α_{qs} und VI_{qp} (siehe § 4) wird im Allgemeinen $\alpha_{qs}\, VI_{qp} \neq \alpha_{qp}\, VI_{qs}$ sein, also $S_{sp} \neq S_{ps}$ (vergl. I § 8) worauf schon KELVIN in seiner thermodynamischen Ueberlegung sehr ausfuehrlich hinwies. [1])

§ 8. KELVIN's *Gleichungen* (*II*) fuer die electromotorischen Kraefte gewinnt man durch Transformation des Termes F_s auf die Gestalt:

$$F_s = \frac{i_q}{e}\, a_{sq} - \frac{B_q}{e}\, a_{sq} = F_s^i + F_s^x \,, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

(vergl. (59))

$$F_s^x = -\frac{B_q}{e}\, a_{sq} = -\frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_p}\, IV_{pq}\, a_{sq} + \frac{m}{2}\, VI_{pq}\, a_{sq} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} \quad . \quad . \quad (80)$$

Der erste Term rechts ist wegen (60) gleich

$$\frac{\partial\, lg\, A}{\partial x_p}\, \frac{\delta_{ps}}{e\vartheta} = \frac{\partial}{\partial x_p}\left(\frac{\delta_{ps}}{e\vartheta}\, lg\, A\right) - \frac{\delta_{ps}}{e}\, lg\, A \frac{\partial}{\partial x_p}\left(\frac{1}{\vartheta}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

Somit:

$$F_s^x = \frac{\partial}{\partial x_s}\left(\frac{1}{e\vartheta}\, lg\, A\right) + \left[\delta_{ps} \frac{1}{e\vartheta^2}\, lg\, A + \frac{m}{2}\, VI_{pq}\, a_{sq}\right] \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p} \quad . \quad (82)$$

Setze

$$\frac{1}{e\vartheta}\, lg\, A = R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (83)$$

beachte, dass (§ 4) $VI_{pq} = VI_{qp}$, $a_{sq} = a_{qs}$ und vergleiche (78), so ergibt sich

$$F_s^x = \frac{\partial R}{\partial x_s} + \frac{1}{k\vartheta^2} \frac{\partial \vartheta}{\partial x_p}\, S_{sp} = \frac{\partial R}{\partial x_s} - S_{sp} \frac{\partial T}{\partial x_p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

Die physikalische Bedeutung von F_s^i und F_s^x gewinnt man aus (79) durch folgende Bemerkungen:

$$E_s^i = -\frac{i_q}{e}\, a_{sq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

ist die vom Ohmschen Widerstand herruehrende elektromotorische Kraft des Leiterelementes, also

$$e F_s^i = -e E_s^i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

derjenige Theil der gesammten, die Elektronen (zwischen den Zusammen-

[1]) W. THOMSON, Math. and Phys. Papers I (1882). S. 275, § 158.

stoessen) beschleunigenden Kraft eF_s, der zur *Ueberwindung* von E_s^i noetig ist. — Analog ist in (79)

$$eF_s^x = -eE_s^x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (87)$$

derjenige Bestandtheil, der zur *Ueberwindung* der elektromotorischen Kraft

$$E_s^x = \frac{B_q}{e} a_{sq} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (88)$$

noetig ist. Das ist also diejenige elektromotorische Kraft des Leiterelementes, die auch noch bei verschwindendem i wegen der Inhomogenitaet und ungleichen Erwaermung des Materials bestehen bleibt. Wegen (87) nimmt also (84) die Form von KELVIN's Gl (II) an:

$$E_s^x = S_{sp} \frac{\partial T}{\partial x_p} - \frac{\partial R}{\partial x_s} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

Damit ist die *kinetische* Interpretation der Relationen vollzogen, die im Theil I *thermodynamisch* behandelt worden waren.