ZUR THEORIE DER DRUCKABHÄNGIGKEIT VON LEITFÄHIGKEIT UND THERMOKRAFT DER EINWERTIGEN METALLE.

Von

Wolfgang KROLL in Sapporo.

(Eingegangen am 10. August 1937.)

Es wird der Versuch gemacht, aus den Messungen von BRIDGMAN[1] über die Druckabhängigkeit von Leitfähigkeit und Thermokraft Aussagen über die für das Metall charakteristischen Grössen zu gewinnen.

Nach dem durch N. H. FRANK[2] gezeigt worden ist, dass man bei den Alkalien den aus der Druckabhängigkeit des Widerstandes folgenden Wert für die Energie $E(k)$ als Funktion des Abstandes benachbarter Atome in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der WIGNER-SEITZ-Methode erhält, ist es vor allem im Hinblick auf einen Vorschlag von NORDHEIM[3] interessant, der für die „interaction constant" C der einwertigen Metalle den Wert $\alpha\zeta$ also die Fermische Abfallsenergie mit einem Zahlenfaktor der Grössenordnung 1 erhält, einmal nachzusehen, wieweit die aus der Theorie der Leitfähigkeit folgenden Formeln gestatten, Schlüsse über die dem Metall eigentümlichen Grössen zu ziehen. Die in die Formeln eingehende uns interessierende Grösse ist neben der schon erwähnten „interaction constant" C vor allem $\left(\frac{dE}{dk}\right)_{E=\zeta}$ also die Ableitung der Energie nach dem Ausbreitungsvektor k, zu nehmen an der Fermiabfallstelle. Wir werden für diese Grösse immer $\frac{dE}{dk}$ schreiben. Unter den Annahmen, dass ζ nur von $k-k'$ und nicht von k selbst und E nur von $|k|=K$ abhängt, die sich für die Behand-

1) P. W. BRIDGMAN: The Physics of high Pressure, London 1931.
2) N. H. FRANK: Phys. Rev. **47** (1935), 282.
3) E. L. PETERSON u. L. W. NORDHEIM: Phys. Rev. **51** (1937), 355.

lung der einwertigen Metalle ganz gut bewährt haben, erhält man für den Widerstand w und die Thermokraft ϕ die Formeln:

$$
(1) \quad
\begin{aligned}
\frac{w}{w_0} &= \left(\frac{V}{V_0}\right)^{1/3} \left[\frac{C\theta_0 \left(\frac{dE}{dK}\right)_0}{C_0 \theta \frac{dE}{dK}} \right]^2 ; \\
\phi &= \frac{\pi^2}{6} \frac{k^2}{e} \left\{ \left[\frac{dK}{dE} \frac{d}{dK} \lg K^4 \left(\frac{dE}{dK}\right)^2 \right]_0 - \frac{dK}{dE} \frac{d}{dK} \lg K^4 \left(\frac{dE}{dK}\right)^2 \right\} (T''^2 - T'^2),
\end{aligned}
$$

(V ist das Volumen und θ die Debyetemperatur)

wobei der Index o den Druck 0 andeuten soll. Grössen ohne Index sind beim Druck p zu nehmen und alle Grössen gehen mit ihrem Wert an der Fermiabfallstelle in die Formeln ein.

Die Thermokraft ϕ ist die, die entsteht, wenn man dasselbe Metall einmal beim Druck 0 und einmal beim Druck p zu einer Thermokette vereinigt und die beiden Lötstellen die Temperaturen T'' und T' haben. In der Formel (1) sind die Glieder proportional $\lg \frac{T''}{T'}$ bezw. $\left(\frac{1}{T''^2} - \frac{1}{T'^2}\right)$ weggelassen[4]. Man hat also die experimentellen Ergebnisse entsprechend zu korrigieren.

Für die Behandlung unseres Problems ist die Formel (1) für die Thermokraft noch nicht genügend einfach. Wir müssen über $E(K)$ noch eine Annahme machen. Die einfachste Annahme, die man machen kann ist die, dass man $E \sim K^n$ setzt. Dann erhält man, wenn man zur Abkürzung noch alle Grössen in Einheiten der Grössen beim Druck 0 schreibt:

$$
(2) \quad
\begin{aligned}
w &= V^{1/3} \left(\frac{C}{\theta} \frac{dK}{dE}\right)^2 ; \\
\phi &= \frac{\pi^2}{6} (2n+2) \frac{k^2}{e} \left(\frac{1}{K} \frac{dK}{dE}\right)_0 \left[1 - \frac{1}{K} \frac{dK}{dE}\right] (T''^2 - T'^2) .
\end{aligned}
$$

Für $\left(\frac{2n+2}{K} \frac{dK}{dE}\right)_0$ wird man ohne wesentlichen Fehler den Wert für

4) W. Kroll: ZS. f. Phys. **77** (1932), 322.

freie Elektronen benutzen dürfen. Einerseits wird für die Edelmetalle $n < 2$ sein, dagegen wird wegen der grösseren scheinbaren Masse $\frac{dK}{dE}$ grösser als bei freien Elektronen, so dass sich die Fehler teilweise kompensieren. Man erhält so:

$$\phi = \frac{\pi^2}{2}\frac{k^2}{e\zeta}\left[1-\frac{1}{K}\frac{dK}{dE}\right](T''^2-T'^2)\,, \tag{3}$$

Korrigiert man in der angegebenen Weise die experimentelle Ergebnisse von BRIDGMAN, so erhält man für den Faktor von $T''^2-T'^2$ in Formel (3)

Tabelle I. $\phi/(T''^2-T'^2)$ (10^{-5} Mikrovolt)

p (kg)	Cu	Ag	Au
4000	1.632	6.045	3.751
8000	3.551	10.998	6.921
12000	5.468	15.184	9 330

Aus Formal (4) ergibt sich dann für

Tabelle II. $1-\frac{1}{K}\frac{dK}{dE}$

p (kg)	Cu	Ag	Au
4000	0.0046	0.0076	0.0063
8000	0.0078	0.0148	0.0121
12000	0.0114	0.0215	0.0178

Mit den aus dieser Tabelle folgenden Werten von $\frac{dK}{dE}$ gehen wir in Formel (2) für den Widerstand ein. So erhält man folgende Tabelle, wenn man für w die Ergebnisse von BRIDGMAN benutzt:

Tabelle III. Cu

p	$\left(\frac{dK}{dE}\right)^2$	$V^{1/3}\left(\frac{dK}{dE}\right)^2$	$w\theta^2$	C	$V^{-2/3}$
4000	0.9956	0.9946	0.9917	0.9986	1.0020
8000	0.9900	0.9881	0.9863	0.9991	1.0038
12000	0.9845	0.9817	0.9801	0.9992	1.0056

Tabelle IV. Ag

p	$\left(\frac{dK}{dE}\right)^2$	$V^{1/3}\left(\frac{dK}{dE}\right)^2$	$w\theta^2$	C	$V^{-2/3}$
4000	0.9845	0.9832	0.9862	1.0015	1.0026
8000	0.9722	0.9697	0.9736	1.0020	1.0052
12000	0.9620	0.9583	0.9613	1.0016	1.0077

Tabelle V. Au

p	$\left(\frac{dK}{dE}\right)^2$	$V^{1/3}\left(\frac{dK}{dE}\right)^2$	$w\theta^2$	C	$V^{-2/3}$
4000	0.9902	0.9894	0.9884	0.9995	1.0015
8000	0.9821	0.9806	0.9777	0.9985	1.0029
12000	0.9761	0.9740	0.9672	0.9965	1.0043

Als letzte Spalte neben C ist zum Vergleich $V^{-2/3}$ also die Druckabhängigkeit von C, die der NORDHEIMsche[3] Vorschlag verlangen würde, hinzugefügt. Wie man sieht scheint eine derartige Abhängigkeit nicht in Frage zu kommen. In diesem Zusammenhang ist es interessant zu bemerken, dass die falsche Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei tiefen Temperaturen mit T^{-9}, die aus seinem Vorschlage folgt und auf die er selbst schon hingewiesen hat, genau dieselbe Ursache hat wie die falsche Druckabhängigkeit von C mit $V^{-2/3}$. Wenn man aus unserer Rechnung schliessen kann, dass C druckunabhängig ist, so ist sogar eine exakte zahlenmässige Übereinstimmung der beiden Abweichungen vorhanden. Wenn nämlich in der NORDHEIMschen Bezeichnungsweise $F \sim f^n$ ist, so geht der Widerstand bei tiefen Temperaturen mit $T^{-(5+2n)}$ und die „interaction constant" mit $V^{-\frac{n}{3}}$. Bei NORDHEIM ist nun $n = 2$, so dass für die Temperaturabhängigkeit T^{-9} und die Druckabhängigkeit von $C\,V^{-2/3}$ folgt.

Wenn man vielleicht auch so sichere Schlüsse aus dieser Rechnung noch nicht ziehen kann, so glauben wir doch, dass man in den Druckeffekten eine schöne Methode besitzt, um Aussagen über Metalleigenschaften zu gewinnen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Kaiserlichen Universität Hokkaido für eine Einladung zu danken, die mir den Aufenthalt in Sapporo ermöglichte.

Sapporo, Institut für Theoretische Physik der Kaiserlichen Universität Hokkaido,
d. 9. August 1937.