

## Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen.

Von **R. Peierls** in Rom.

(Eingegangen am 8. Dezember 1932.)

Es wird untersucht, wann sich in der Quantenstatistik die freie Energie ohne Kenntnis der stationären Zustände des Systems berechnen läßt. Mit den hierbei entwickelten Methoden wird die diamagnetische Suszeptibilität von freien Elektronen, ihre Beeinflussung durch die Zusammenstöße und das magnetische Verhalten gebundener Elektronen untersucht. Es wird festgestellt, bis zu welchen Feldstärken die Suszeptibilität feldunabhängig ist.

*1. Problemstellung.* Bekanntlich setzt sich das magnetische Moment, das durch ein magnetisches Feld in einer Gesamtheit von Elektronen induziert wird, aus zwei Bestandteilen zusammen: Das Magnetfeld richtet erstens die Spine der Elektronen parallel, und lenkt zweitens die Elektronen aus ihrer geradlinigen Bahnbewegung ab. Für Leitungselektronen kann man in nichtrelativistischer Näherung und in nicht zu starken magnetischen Feldern beide Effekte getrennt behandeln.

Der erste Effekt, der die Richtung eines Paramagnetismus hat, wurde für freie Elektronen von Pauli<sup>1)</sup> behandelt, Bloch<sup>2)</sup> zeigte dann, daß das Verhalten von Elektronen in einem periodischen Potentialfeld sich qualitativ nicht von dem freier Elektronen unterscheidet.

Der Einfluß eines Magnetfeldes auf die Bahnbewegung eines Fermigas von freien Elektronen wurde zuerst von Landau<sup>3)</sup> studiert. Die vorliegende Untersuchung ist eine Erweiterung dieser Landauschen Theorie. Eine solche Erweiterung schien aus folgenden Gründen wünschenswert: Bei Landau ergab sich der Diamagnetismus als direkte Folge davon, daß die Energie eines Elektrons im magnetischen Feld von einer diskreten Quantenzahl abhängt, d. h. daß die zugehörige klassische Bahn — oder genauer ihre Projektion senkrecht zum Feld — periodisch ist. Dies trifft jedoch für die Bewegung von Elektronen im Gitter nicht mehr in so einfacher Form zu, man würde also damit zu rechnen haben, daß Elektronen in einem periodischen Potentialfeld ein qualitativ anderes magnetisches Verhalten zeigen. Um diese Frage mit einer der Landauschen analogen Methode zu entscheiden, müßte man die stationären Zustände eines Elektrons

<sup>1)</sup> W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

<sup>2)</sup> F. Bloch, ebenda **53**, 216, 1929.

<sup>3)</sup> L. Landau, ebenda **64**, 629, 1930.

im Gitter und Magnetfeld kennen. Diese Aufgabe führt auf zwar durchführbare, aber sehr verwickelte Rechnungen. Man möchte also gern eine Methode haben, um die Suszeptibilität ohne Kenntnis der stationären Zustände zu berechnen.

Außerdem kommt hinzu, daß die Periodizität der Bahn bereits verlorengeht, wenn die Elektronen durch irgendwelche unregelmäßige Störungen aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Solche Störungen sind aber im Metall wirklich vorhanden, wie wir aus dem elektrischen Widerstand wissen; sie rühren von der thermischen Bewegung der Ionen und von den Verunreinigungen und Störstellen des Gitters her. Die Bewegung kann noch näherungsweise als periodisch beschrieben werden, wenn die freie Weglänge viel größer ist als der Bahnradius, dagegen hat sie keine Ähnlichkeit mehr damit, wenn der umgekehrte Fall vorliegt. Da aber der Bahnradius bei fester Energie proportional  $H^{-1}$  ist, so würde man erwarten, daß die Formel von Landau zwar in starken Feldern gilt, nicht dagegen in schwachen Feldern<sup>1)</sup>. Mit anderen Worten: Man sollte eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität erwarten, die etwa bei den Feldstärken anfängt, bei denen auch das quadratische Gesetz der magnetischen Widerstandsänderung aufhört, gültig zu sein<sup>2)</sup>. Da aber empirisch eine solche Abweichung nicht auftritt — außer gewissen Anomalien bei Wismut, die, wie wir sehen werden, auf andere Ursachen zurückzuführen sind —, so muß man schließen, daß es in Wirklichkeit gar nicht darauf ankommt, ob sich die stationären Zustände wirklich ausbilden können oder nicht. Dann muß es aber auch möglich sein, die Suszeptibilität ohne explizite Benutzung der stationären Zustände zu berechnen.

Die Auffindung des geeigneten Ansatzes wird sehr erleichtert, wenn man sich die Analogie mit der entsprechenden klassischen Rechnung vor Augen hält. Wir wollen uns daher zunächst an einige Eigenschaften des klassischen Zustandsintegrals erinnern.

2. *Über das Zustandsintegral in der klassischen Theorie.* Bekanntlich ist klassisch die freie Energie:

$$F = -kT \log S, \quad (1)$$

worin  $S$  das Zustandsintegral

$$S = \int \dots \int f(E) dp \dots dq \dots \quad (2)$$

<sup>1)</sup> L. Landau, l. c. S. 636.

<sup>2)</sup> P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 658, 1927; **123**, 292, 1929; R. Peierls, Leipziger Vorträge 1930, S. 75.

erstreckt über den Phasenraum, und  $f(E)$  die Boltzmannsche Funktion

$$f(E) = e^{-\frac{E}{kT}} \quad (3)$$

ist. Insbesondere ändert sich  $f$  nur dann merklich, wenn die Energie  $E$  sich um Beträge der Größenordnung  $kT$  ändert. Hieraus entnimmt man sofort eine wichtige Tatsache:

Besteht die Energiefunktion aus zwei Teilen:

$$E = U + V,$$

wovon  $V$  für die in Betracht kommenden Teile des Phasenraumes klein gegen  $kT$  ist, so kann man  $f(U + V)$  nach Taylor entwickeln und erhält entsprechend:

$$F = F_0 (1 + A_1 + A_2 + \dots),$$

wobei in der Klammer jedes Glied relativ zum vorhergehenden höchstens die Ordnung  $V/kT$  hat.

Insbesondere folgt hieraus für den Fall, daß man *zwei* kleine Störungen in der Energie hinzufügt:

$$E = U + V + W,$$

daß die ersten wirklich auftretenden Korrektionsglieder in der freien Energie sich additiv aus den Beiträgen von  $U$  und  $V$  einzeln zusammensetzen. Für die höheren Glieder der Entwicklung trifft dies natürlich nicht mehr zu, aber man trifft auch dort nur Glieder vom Typus

$$V^m W^n / (kT)^{m+n}$$

an. Insbesondere spielt hier also der Fall, wo  $V$  und  $W$  von der gleichen Größenordnung werden, keine ausgezeichnete Rolle.

In der klassischen Theorie wird man daher eine Möglichkeit, wie wir sie im vorigen Abschnitt als denkbar erkannten, sofort ausschließen können. Würde nämlich eine derartige Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke vorliegen, die bei schwächer werdenden Stößen (wachsender freier Weglänge) zu immer kleineren Feldstärken rückt, so müßte in der Entwicklung der freien Energie unbedingt ein Glied mit dem Verhältnis der beiden Störungsenergien auftreten.

Wir bemerken noch eine weitere bequeme Eigenschaft des Ausdrucks (2): Besteht die Energie wiederum aus zwei Teilen, über deren Größenordnung wir jedoch jetzt nichts voraussagen wollen, so zerfällt offenbar  $f$  in ein Produkt. Im allgemeinen folgt hieraus jedoch noch nicht, daß  $S$  in ein Produkt zerfällt. Das ist vielmehr nur dann der Fall, wenn die beiden Bestandteile statistisch unabhängig sind, d. h. wenn der Mittelwert jeder

Funktion von  $V$  bei festgehaltenem  $U$ , d. h. gemittelt über die Fläche  $U = \text{const}$ , denselben Wert hat, wie der Mittelwert über den ganzen Phasenraum. Das gilt z. B., wenn  $U$  nur von den Koordinaten,  $V$  nur von den Impulsen abhängt. In diesem Fall kann man das Integral in mehrere Integrale geringerer Dimensionszahl zerlegen und die Berechnung erheblich vereinfachen.

Im folgenden wollen wir zeigen, daß zu diesen bekannten Sätzen der klassischen Statistik Analoga in der Quantenmechanik existieren, mit deren Hilfe wir in der Lage sein werden, das im ersten Abschnitt gestellte Programm zu erfüllen.

Bei der Ableitung dieser Sätze für die Quantentheorie stößt man jedoch auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die folgende Ursachen haben: 1. hat die quantenmechanische Nichtvertauschbarkeit der verschiedenen Bestandteile des Energieoperators zur Folge, daß man nicht so einfach wie in der klassischen Theorie operieren kann; 2. handelt es sich in der Quantenmechanik nicht um die Verteilungsfunktion (3), sondern — im Fall von Elektronen — um die Fermische Verteilungsfunktion, was eine Reihe von mathematischen Komplikationen zur Folge hat; 3. ist in unserem Fall eines magnetischen Feldes als Störung keine Zerlegung des Energieoperators in einen von  $H$  unabhängigen und einen als kleine Störung behandelbaren Anteil möglich.

Diese drei Schwierigkeiten machen drei verschiedene Kunstgriffe erforderlich, die wir im Interesse der Übersichtlichkeit getrennt einführen wollen. Wir behandeln daher zunächst den Fall, wo das Elektronengas noch nicht entartet ist [d. h. wo man mit der Funktion (3) operieren darf] und denken noch nicht an die speziellen Eigenschaften unseres magnetischen Problems.

3. *Über die Auswertung der Zustandssumme für Boltzmannstatistik.* In der Quantenmechanik ist bekanntlich das Integral (2) durch eine Summe zu ersetzen, die man in der folgenden Form schreiben kann<sup>1)</sup>:

$$S = \sum_m \left( e^{-\frac{E}{kT}} \right)_{mm}. \quad (4)$$

Hierin ist unter  $E$  der Operator der Energie zu verstehen. Der Operator  $e^{-\frac{E}{kT}}$  wird hieraus durch die Potenzreihenentwicklung definiert.  $\left( e^{-\frac{E}{kT}} \right)_{mm}$  bedeutet das Diagonalelement dieses Operators bezüglich eines beliebig gewählten Matrizenschemas. Die Rechtfertigung für den Ansatz (4) ergibt

<sup>1)</sup> J. v. Neumann, Göttinger Nachr. 1927, S. 273.

sich daraus, daß die Summe der Diagonalelemente einer Matrix invariant gegen Berührungstransformationen

$$A \rightarrow T^{-1} A T$$

ist, und daß man durch eine geeignete derartige Transformation erreichen kann, daß  $E$  Diagonalform annimmt, so daß (4) speziell die Form annimmt:

$$S = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \tag{4a}$$

worin über alle Eigenwerte der Energie mit der zugehörigen Vielfachheit zu summieren (bzw. zu integrieren) ist. (4a) ist aber die gewöhnliche Form der Zustandssumme.

Die Energie soll nun wieder aus zwei Teilen bestehen:

$$E = U + V, \tag{5}$$

wobei die Eigenwerte von  $U$  bekannt sind und  $V$  als klein behandelt werden kann. Dann ist zunächst der trivialste Fall der, daß für die Berechnung der Eigenwerte von  $E$  aus denen von  $U$  die quantenmechanische Störungsrechnung zulässig ist. Das ist bekanntlich der Fall, wenn die Matrixelemente von  $V$  (bezüglich der Eigenfunktionen von  $U$ ) kleiner sind als die Differenzen der zugehörigen Eigenwerte von  $U$ . In diesem Falle werden bekanntlich die Eigenwerte von  $E$ :

$$E_i = U_i + V_{ii} + \sum_k' \frac{|V_{ik}|^2}{U_i - U_k} + \dots \tag{6}$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß  $k = i$  fortzulassen ist. Die Eigenwerte von  $U$  sind der Einfachheit halber als einfach vorausgesetzt. Für die Resultate spielt dies jedoch keine Rolle.

Aus (6) ergibt sich die Zustandssumme in der Form (4a) bis zur zweiten Näherung:

$$\begin{aligned}
 S &= \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \left[ 1 - \frac{V_{ii}}{kT} + \frac{1}{2} \frac{(V_{ii})^2}{(kT)^2} + \frac{1}{kT} \sum_k' \frac{|V_{ik}|^2}{U_i - U_k} + \dots \right] \\
 &= \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \left[ 1 - \frac{V_{ii}}{kT} + \frac{1}{2} \frac{(V_{ii})^2}{(kT)^2} - \frac{1}{kT} \sum_{U_k > U_i} |V_{ik}|^2 \frac{1 - e^{-\frac{U_i - U_k}{kT}}}{U_k - U_i} + \dots \right]. \tag{7}
 \end{aligned}$$

Formel (7) zeigt nun, daß die Störung, die das Hinzufügen von  $V$  in der Zustandssumme hervorruft, höchstens von der Größenordnung  $V/kT$  ist. Denn die Funktion

$$\frac{1 - e^{-\frac{x}{kT}}}{x}$$

ist für alle Werte von  $x > 0$  positiv und immer kleiner als  $1/kT$ , so daß das vierte Glied in der Klammer kleiner wird als

$$\frac{1}{(kT)^2} \sum_k |V_{ik}|^2 = \frac{(V^2)_{ii}}{(kT)^2},$$

d. h. relativ zum zweiten von der Ordnung  $V/kT$ .

Wir vermuten daher, daß die Formel (7) weiter reicht als die Voraussetzungen, unter denen sie abgeleitet wurde; daß sie insbesondere immer dann richtig sein wird, wenn

$$V \ll kT, \quad (8)$$

obwohl die Formel (6) für die Energiewerte dann im allgemeinen keineswegs mehr richtig ist.

Um dies zu verifizieren, geht man am besten so vor, daß man die Potenzreihe für den Ausdruck (4) betrachtet:

$$\left( e^{-\frac{E}{kT}} \right)_{ii} = \sum_{\mu} \frac{(-1)^{\mu}}{\mu!} \left( \frac{1}{kT} \right)^{\mu} [(U+V)^{\mu}]_{ii}. \quad (9)$$

In dem Ausdruck  $(U+V)^{\mu}$  haben wir zu beachten, daß  $U$  und  $V$  nicht vertauschbar sind. Speziell in dem Matrixschema, in dem  $U$  diagonal ist, wird  $[(U+V)^{\mu}]_{ii} = U_i^{\mu} + \sum_{\alpha} U_i^{\alpha} V_{ii} U_i^{\mu-\alpha-1} + \sum_{\alpha, \beta} U_i^{\alpha} V_{ik} U_k^{\beta} V_{ki} U_i^{\mu-\alpha-\beta-2} + \dots$  (10)

Es folgen Glieder, die höhere Potenzen von  $V$  enthalten. Der Ausdruck (10) ist nun durch  $\mu!$  zu dividieren und über  $\mu$  zu summieren.

Wann ist es nun hierbei erlaubt, die Reihenfolge der Summation zu ändern, und zuerst alle von  $V$  unabhängigen Glieder zu summieren, dann die in  $V$  linearen usw.? Hierzu ist erforderlich, daß alle auftretenden Summen gleichmäßig konvergieren. Insbesondere muß also erstens die Summe (9) — bei festem  $i$  — konvergieren, zweitens muß diejenige Teilsumme, die nur eine bestimmte Potenz von  $V$  enthält, gleichmäßig konvergieren, und schließlich soll die Summe aller dieser Teilsummen endlich sein.

Die beiden ersten Bedingungen sind allgemein erfüllt<sup>1)</sup> und folgen aus der guten Konvergenz der Potenzreihe für die Exponentialfunktion. Wir kommen somit zu dem Schluß: Die Abänderung der Reihenfolge bei der Summation (9) ist erlaubt, wenn das so entstehende Resultat konvergiert.

Dann können wir die Zustandssumme in der folgenden Form schreiben:

$$S = \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \{ 1 + A_i V_{ii} + \sum_k B_{ik} |V_{ik}|^2 + \sum_{kl} C_{ikl} V_{ik} V_{kl} V_{li} + \dots \}, \quad (11)$$

wobei die Koeffizienten  $A, B, C, \dots$  durch Summation der in (10) auftretenden Glieder zu bestimmen sind. Diese Summation explizit auszuführen, kann man sich jedoch sparen, wenn man bemerkt, daß (11) um so besser konvergiert, je kleiner  $V$  ist. Der Ausdruck (11) konvergiert daher sicher dann, wenn  $V$  so klein ist, daß die Störungsrechnung erlaubt ist. In diesem Fall müssen also (7) und (11) identisch werden. Da aber die Koeffizienten  $A, B, C, \dots$  von  $V$  unabhängig sind, so ist (11) überhaupt mit (7) identisch.

<sup>1)</sup> Sofern der Operator  $V$  gewissen sehr allgemeinen Anforderungen genügt.

(7) ist also immer dann richtig, wenn die darin auftretende Reihe konvergiert. Das ist sicher der Fall, wenn (8) gilt. In vielen Fällen reicht die Konvergenz jedoch noch weit über die Grenze (8) hinaus.

Dieses Resultat ist völlig analog zu dem ersten im vorigen Abschnitt erwähnten Satz der klassischen Statistik. Auch zu dem zweiten Satz läßt sich ein Analogon finden, allerdings nur unter starker Einschränkung seiner Allgemeinheit.

Wir betrachten wieder eine Energie, die aus zwei Summanden  $U$  und  $V$  besteht, von denen keiner klein ist.  $U$  und  $V$  sollen statistisch unabhängig sein, d. h. die Diagonalelemente einer beliebigen Funktion von  $V$  bezogen auf die Eigenfunktionen von  $U$  sollen sämtlich gleich sein.

Das ist immer dann der Fall, wenn  $U$  eine Funktion einer Variablen  $u$ ,  $V$  Funktion einer anderen  $v$  ist, und der Ausdruck:

$$\delta = uv - vu$$

ein (notwendig rein imaginäres) Multiplum der Einheitsmatrix ist. Z. B. gilt das, wenn  $U$  eine Funktion der Impulse,  $V$  eine Funktion der Koordinaten ist.

Dann ist nämlich die Transformationsfunktion, die die auf  $u$  bezogene Matrix von  $V$  diagonal macht, von der Form

$$e^{\frac{uv}{\delta}}$$

Folglich wird das Diagonalelement

$$V_{uu} = \sum_v e^{-\frac{uv}{\delta}} V(v) e^{\frac{uv}{\delta}} = \sum_v V(v), \tag{12}$$

wobei über alle Eigenwerte von  $v$  zu summieren bzw. zu integrieren ist. Das Resultat ist in der Tat unabhängig von  $u$ .

Die Eigenschaft der statistischen Unabhängigkeit hat jedoch im Gegensatz zur klassischen Theorie im allgemeinen noch nicht zur Folge, daß die Zustandssumme in ein Produkt zerfällt. Vielmehr wird der folgende Ausdruck ein Produkt:

$$S' = \sum_i \left( e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} \right)_{ii}. \tag{13}$$

Betrachten wir diese Summe nämlich in dem Schema, wo  $U$  diagonal ist, so wird sie:

$$S' = \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \left( e^{-\frac{V}{kT}} \right)_{ii}.$$

Der zweite Faktor ist aber nach Voraussetzung unabhängig von  $i$  und kann daher vor die Summe gezogen werden; unter Benutzung von (12) bekommen wir schließlich:

$$S' = \left( \sum_i e^{-\frac{U_i}{kT}} \right) \left( \sum_j e^{-\frac{V_j}{kT}} \right), \quad (14)$$

worin  $i$  alle Eigenwerte von  $U$ ,  $j$  alle die von  $V$  durchläuft.

Für nicht vertauschbare Größen  $U$ ,  $V$  ist jedoch (13) *nicht* mit (4) identisch, weil die Formel

$$e^a e^b = e^{a+b} \quad (15)$$

für nicht vertauschbare Größen nicht gilt. Unter gewissen Umständen kann jedoch der Unterschied zwischen  $S$  und  $S'$  klein werden, wenn nämlich  $U$  und  $V$  fast vertauschbar sind. Was hierunter zu verstehen ist, werden wir später präzisieren, vorläufig bemerken wir, daß  $U$  und  $V$  sicher dann als fast vertauschbar behandelt werden können, wenn

$$\frac{\varepsilon}{(kT)^2} \ll 1 \quad (16)$$

gilt, mit der Bezeichnung

$$\varepsilon = [U, V] \equiv UV - VU. \quad (17)$$

Es entsteht also die Aufgabe, die Differenz  $S - S'$  für kleine  $\varepsilon$  zu berechnen. Wir gehen bis zu den Gliedern mit  $\varepsilon^2$  und müssen dann in derselben Näherung noch Ausdrücke berücksichtigen, die linear in

$$\alpha = [U, \varepsilon] = U\varepsilon - \varepsilon U, \quad \beta = [V, \varepsilon] = V\varepsilon - \varepsilon V \quad (18)$$

sind.

Nach (4) ist

$$S = \sum_{\mu!} \left( -\frac{1}{kT} \right)^{\mu} (U + V)^{\mu} \equiv \sum_{\mu!} \left( -\frac{1}{kT} \right)^{\mu} f_{\mu}. \quad (19)$$

Wir betrachten nun den Ausdruck  $f_{\mu}$  und versuchen, in ihm die Faktoren so umzugruppieren, daß jeweils  $U$  vor  $V$  steht. In

$$f_{\mu} = (U + V)^{\mu} = U(U + V)^{\mu-1} + V(U + V)^{\mu-1}$$

ist das erste Glied schon „besser“ als das zweite, in dem  $V$  ganz links steht. Wir fangen damit an, daß wir im zweiten Glied  $V$  über die anderen Faktoren  $(U + V)$  hinwegchieben. Dabei kommt jedesmal an Stelle eines solchen Faktors das „Vertauschungsglied“  $\varepsilon$ :

$$f_{\mu} = U(U + V)^{\mu-1} + (U + V)^{\mu-1}V + \varphi_{\mu-2}, \quad (20)$$

wo

$$\varphi_{\mu-2} = \sum_{\rho} (U + V)^{\rho} \varepsilon (U + V)^{\mu-2-\rho}. \quad (21)$$

Mit den beiden ersten Gliedern von (20) wiederholen wir nun dieselbe Operation und erhalten schließlich:

$$f_{\mu} = \sum_{\nu} \binom{\mu}{\nu} U^{\nu} V^{\mu-\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \binom{\lambda}{\nu} U^{\nu} \varphi_{\mu-\lambda-2} V^{\lambda-\nu}. \quad (22)$$



In (21) bringen wir noch  $\varepsilon$  nach links, wobei noch die Ausdrücke (18) auftreten, die jedoch schon klein von zweiter Ordnung sind. In der angegebenen Näherung wird daher:

$$\varphi_k = \sum_q \varepsilon (U + V)^k + \sum_q (\alpha + \beta) \varrho (U + V)^{k-1} = (k + 1) \varepsilon (U + V)^k + \binom{k+1}{2} (\alpha + \beta) (U + V)^{k-1}.$$

Auf den hierin auftretenden Ausdruck  $(U + V)^k$  wenden wir nun noch einmal die Formel (22) an, wobei wir jedoch die  $\varphi_k$  durch ihre erste Näherung ersetzen können. Außerdem beachten wir, daß man in allen mit  $\varepsilon^2$ ,  $\alpha$  oder  $\beta$  multiplizierten Gliedern die Reihenfolge von  $U$  und  $V$  beliebig verändern darf:

$$\varphi_k = \varepsilon (k + 1) \sum \binom{k}{\varrho} U^\varrho V^{k-\varrho} + \binom{k+1}{2} (\alpha + \beta) (U + V)^{k-1} + \varepsilon^2 (k + 1) \binom{k}{2} (U + V)^{k-2}.$$

Gehen wir hiermit zu (22) zurück, so kommt:

$$f_\mu = \sum \binom{\mu}{\nu} U^\nu V^{\mu-\nu} + \sum \binom{\lambda}{\nu} U^\nu \varepsilon (\mu - \lambda - 1) \binom{\mu - \lambda - 2}{\varrho} U^\varrho V^{\mu - \lambda - \varrho - 2} V^{\lambda - \nu} + (\alpha + \beta) (U + V)^{\mu-3} \sum_\lambda \binom{\mu - \lambda - 1}{2} + \varepsilon^2 (U + V)^{\mu-4} \sum_\lambda (\mu - \lambda - 1) \cdot \binom{\mu - \lambda - 2}{2}.$$

Im zweiten Glied müssen wir  $\varepsilon$ , um es ganz nach links zu bringen, noch über  $\nu$  Faktoren  $U$  hinwegchieben, so daß wir noch ein Zusatzglied mit  $\nu\alpha$  bekommen:

$$(U + V)^\mu - \sum_\nu \binom{\mu}{\nu} U^\nu V^{\mu-\nu} = \varepsilon \cdot \sum \binom{\mu}{2} \cdot \binom{\mu-2}{k} U^k V^{\mu-k-2} + 3 \varepsilon^2 \binom{\mu}{4} (U + V)^{\mu-4} + (2\alpha + \beta) \binom{\mu}{3} (U + V)^{\mu-3}. \quad (23)$$

Multiplizieren wir (23) mit  $\frac{1}{\mu!} \left(-\frac{1}{kT}\right)^\mu$  und summieren über  $\mu$ , so kommt:

$$e^{-\frac{U+V}{kT}} - e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} = \frac{\varepsilon}{2(kT)^2} e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} + \frac{\varepsilon^2}{8(kT)^4} e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{(2\alpha + \beta)}{6(kT)^3} e^{-\frac{U+V}{kT}}$$

oder

$$e^{-\frac{U+V}{kT}} - e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} = \frac{\varepsilon}{2(kT)^2} e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{\varepsilon^2}{8(kT)^4} e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{2\alpha + \beta}{(kT)^3} e^{-\frac{U+V}{kT}}.$$

Um die Symmetrie in  $U$  und  $V$  deutlicher zu machen, bilden wir aus dieser Gleichung und der durch Vertauschen von  $U$  und  $V$  entstehenden das Mittel:

$$e^{-\frac{U+V}{kT}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{U}{kT}} e^{-\frac{V}{kT}} - \frac{1}{2} e^{-\frac{V}{kT}} e^{-\frac{U}{kT}} = \left[ -\frac{\varepsilon^2}{8(kT)^4} - \frac{\alpha - \beta}{12(kT)^3} \right] e^{-\frac{U+V}{kT}}. \quad (24)$$

Die Diagonalsumme des Ausdrucks (24) ergibt gerade die Differenz zwischen der zu berechnenden Zustandssumme und dem leichter zu handelnden Ausdruck (14).

(24) ist im allgemeinen ebenfalls ohne Schwierigkeiten auswertbar, da in den darin vorkommenden Faktoren  $U$  und  $V$  als vertauschbar be-

handelt werden können<sup>1)</sup>. Man sieht, daß (24) dann eine kleine Korrektur ist, wenn der Ausdruck (16) klein ist, ferner sieht man auch leicht, daß die Reihe, deren erstes Glied (24) ist, konvergiert, wenn (16) erfüllt ist.

Die Analogie zu dem erwähnten klassischen Theorem besteht also hier in folgendem: Wenn  $U$  und  $V$  statistisch unabhängig sind, und außerdem im Sinne von (16) fast vertauschbar, so beherrscht man die Zustandssumme schon, wenn man die Eigenwerte von  $U$  und  $V$  einzeln kennt.

4. *Fermistatistik.* Wie sind nun die Betrachtungen des vorigen Paragraphen zu modifizieren, wenn die Teilchendichte so groß wird, daß man die Fermische Funktion an Stelle der Boltzmannschen zu setzen, d. h. an Stelle von (1) und (4) die Gleichungen zu benutzen hat<sup>2)</sup>:

$$F = N E_0 + \sum_i [f(E)]_{ii}, \quad f(E) = -kT \log \left( 1 + e^{\frac{E_0 - E}{kT}} \right) \quad (25)$$

und

$$0 = \frac{\partial F}{\partial E_0} = N - \sum_i \left( \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_0}{kT}}} \right)_{ii} \quad (26)$$

Hierbei erhebt sich zunächst die Frage nach der Definition der Matrix  $f(E)$ . Sie soll in dem speziellen Matrixsystem, in dem  $E$  diagonal ist, die Form haben:

$$[f(E)]_{ii} = f(E_i). \quad (25a)$$

Dieser Ausdruck läßt sich jedoch auf ein beliebiges anderes Matrixschema nicht durch Potenzreihenentwicklung von  $f$  verallgemeinern, weil  $f$  in dem uns interessierenden Gebiet gar nicht in eine Potenzreihe entwickelbar ist. Dagegen läßt sich  $f$  in ein überall konvergentes Fourierintegral zerlegen:

$$f(E) = \int a(\lambda) e^{i\lambda E} d\lambda. \quad (27)$$

Da die Funktion  $f$  und ihre Ableitungen nur dann merklich variieren, wenn sich  $E$  um  $kT$  ändert, so werden in (27) nur diejenigen  $a(\lambda)$  eine Rolle spielen, für die ungefähr

$$\lambda \lesssim \frac{1}{kT} \quad (28)$$

ist.

<sup>1)</sup> Die hier angegebene Methode wurde unabhängig auch von E. Wigner, Phys. Rev. **40**, 749, 1932 für den Fall  $U = E_{\text{kin.}}$ ,  $V = E_{\text{pot.}}$  und mit einem etwas anderen Berechnungsverfahren angegeben.

<sup>2)</sup> Vgl. W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927. Die Rechnungen für den Fall der Bosestatistik, die wir in den Anwendungen nicht benötigen werden, sind so analog, daß wir sie wohl nicht explizit anzugeben brauchen.

Wie steht es nun mit den beiden Sätzen des vorigen Abschnitts in diesem Fall? Durch „naive“ Anwendung der Störungsrechnung erhält man hier die zu (7) analoge Formel:

$$\begin{aligned} \sum_i [f(E)]_{ii} &= \sum_i f(U_i) + \sum_i V_{ii} f'(U_i) \\ &+ \sum \frac{V_{ii}^2}{2} f''(U_i) + \frac{1}{2} \sum |V_{ik}|^2 \frac{f'(U_i) - f'(U_k)}{U_i - U_k} + \dots \end{aligned} \quad (29)$$

Genau wie in (7) machen hier die Korrektionsglieder sicher wenig aus, wenn die Bedingung (8) erfüllt ist. (29) konvergiert sogar im allgemeinen noch erheblich besser. Um nun die Anwendbarkeit von (29) zu rechtfertigen, wenn das Störungsverfahren für die Eigenwerte unzulässig wird, müssen wir in zwei Schritten vorgehen: Erstens müssen wir zeigen, daß die für jedes Glied von (27) einzeln aus der Störungsrechnung erhaltene Reihe

$$\begin{aligned} \sum_k (e^{i\lambda E})_{kk} &= \sum_k e^{i\lambda U_k} + \sum_k V_{kk} i\lambda e^{i\lambda U_k} \\ &+ \sum_k (-\lambda)^2 \frac{V_{kk}^2}{2} e^{i\lambda U_k} + \frac{i\lambda}{2} \sum_{k,l}' |V_{kl}|^2 e^{i\lambda U_k} \frac{1 - e^{i\lambda(U_l - U_k)}}{U_k - U_l} + \dots \end{aligned} \quad (30)$$

konvergiert, und zweitens, daß man sie gliedweise über  $\lambda$  integrieren darf. Die Gültigkeitsgrenze von (30) könnte man durch dieselbe Rechnung beweisen wie (7), denn (7) und (30) unterscheiden sich nur dadurch, daß der Exponent im einen Fall reell, im anderen imaginär ist.

Man kann sich aber hier durch einen Kunstgriff jede Rechnung ersparen, indem man bemerkt, daß der Operator

$$e^{i\lambda E}$$

gerade die Eigenschaft hat, die Wellenfunktion zur Zeit  $t$  in die zur Zeit  $t + \frac{1}{\hbar} \lambda \left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$  überzuführen<sup>1)</sup>. Ein bestimmtes Diagonalelement liefert also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen, das sich zur Zeit  $t$  in einem bestimmten Zustand bezüglich  $U$  befand, zur Zeit  $t + \frac{1}{\hbar} \lambda$  noch in demselben Zustand ist.

Die Anwendbarkeit der Entwicklung nach  $V$  auf diesen Ausdruck bedeutet also hier, daß es zulässig ist, das zeitabhängige Störungsverfahren<sup>2)</sup> anzuwenden, um diese Wahrscheinlichkeit zu berechnen.

<sup>1)</sup> Dies wurde in diesem Zusammenhang zuerst von F. Bloch, ZS. f. Phys. **74**, 295, 1932 bemerkt.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.

Das ist aber offenbar dann der Fall, wenn die Zeit  $\frac{1}{\hbar} \lambda$  kleiner ist als die mittlere Lebensdauer  $\tau$  eines bezüglich  $U$  stationären Zustandes unter der Wirkung der Störung  $V$ . (Diese Lebensdauer ist in erster Näherung wirklich proportional zu  $|1/V|^2$ ). Wegen (28) besagt dies, daß

$$\hbar \frac{1}{\tau} \ll kT \quad (31)$$

sein soll. Dann konvergiert also die Reihe (30). Damit (29) erlaubt ist, ist also erstens notwendig, daß die Reihe (29) selbst konvergiert, und zweitens, daß (31) gilt. Die erste Bedingung ist jedoch gewöhnlich schwächer als die zweite, so daß man sich darauf beschränken kann, die Gültigkeit von (31) zu fordern<sup>1)</sup>.

Auch hier besteht also, wie wir sehen, völlige Analogie mit dem ersten klassischen Satz.

Für den zweiten Satz — wenn wir es also mit zwei statistisch unabhängigen, fast vertauschbaren Summanden der Energie zu tun haben — überlegen wir uns zunächst, auf welche Form wir die Zustandssumme bringen müssen, um sie auf die Eigenwerte von  $U$  und  $V$  allein zurückführen zu können. Offenbar gilt in Analogie zu (14):

$$\sum_k (e^{i\lambda U} e^{i\lambda V})_{kk} = \sum_k e^{i\lambda U_k} \sum_l e^{i\lambda V_l}. \quad (32)$$

Diese Gleichung multiplizieren wir mit  $a(\lambda)$  und integrieren. Hierbei entsteht auf der linken Seite das Diagonalelement einer Funktion, die wir mit  $\hat{f}$  bezeichnen wollen; rechts kommt:

$$\sum_k [\hat{f}(U, V)]_{kk} = \sum_{k,l} f(U_k + V_l). \quad (33)$$

Das ist aber der Ausdruck, den wir haben wollen. Es bleibt also nur noch übrig, den Unterschied zwischen  $f$  und  $\hat{f}$  zu berechnen. Durch Multiplikation von (23) mit geeigneten Koeffizienten und Addition erhält man leicht:

$$e^{i\lambda(U+V)} - \frac{1}{2} e^{i\lambda U} e^{i\lambda V} - \frac{1}{2} e^{i\lambda V} e^{i\lambda U} = \left[ -\frac{\lambda^4}{8} e^2 - i \frac{(\alpha - \beta) \lambda^3}{12} \right] e^{i\lambda(U+V)}. \quad (34)$$

Durch Multiplikation von (34) mit  $a(\lambda)$  und Integration über  $\lambda$ :

$$f(U+V) - \frac{1}{2} \hat{f}(U, V) - \frac{1}{2} \hat{f}(V, U) = -\frac{e^2}{8} f^V(U+V) + \frac{\alpha - \beta}{12} f^{\text{III}}(U+V). \quad (35)$$

<sup>1)</sup> Man könnte die gleiche Überlegung natürlich auch im Fall der Boltzmannstatistik durchführen, da auch die Boltzmannfunktion nach Fourier entwickelbar ist; dort ist aber (31) im allgemeinen nicht schwächer als (8), so daß man auf diese Weise nichts Neues erhält.

Für die Berechtigung von (35) ist wieder zu beachten, daß erstens (35) selbst klein sein muß, und außerdem (34) erlaubt sein muß, was z. B. sicher der Fall ist, wenn der Ausdruck (16) klein ist. Es wird sich zeigen, daß dies keine überflüssige Vorsicht ist.

5. *Diamagnetismus freier Elektronen.* Nach diesen allgemeinen Bemerkungen ist es nun sehr leicht, das in der Einleitung aufgestellte Programm für den Fall freier Elektronen durchzuführen.

Das Nächstliegende wäre natürlich, die Terme der Schrödingergleichung, die das Magnetfeld enthalten, als kleine Störung zu behandeln. Das liefe darauf hinaus, in der Energie

$$E = \frac{1}{2m} \left( p - \frac{e}{c} \mathfrak{A} \right)^2 = \frac{1}{2m} p^2 - \frac{e}{m c} (p \mathfrak{A}) + \frac{e^2}{2m c^2} \mathfrak{A}^2 \quad (36)$$

das Vektorpotential bei Festhaltung der Impulse (d. h. adiabatisch) auszuschalten. Dem entspricht jedoch keine kleine, sondern eine sehr große Änderung des Zustandes, denn in einem Gebiet von der Größenordnung  $L$  ändert sich das Vektorpotential um  $\frac{1}{2} LH$ . Da  $L$  von der Größenordnung makroskopischer Dimensionen zu nehmen ist — im Gegensatz zu der analogen Rechnung für ein Atom —, so ist ein solcher Ausdruck auch bei schwachem Magnetfeld praktisch niemals eine kleine Störung. Der physikalische Grund hierfür ist, daß der Impuls im Magnetfeld keine sinnvolle Größe ist. Man zerlegt hier die Energie in zwei sehr große Bestandteile entgegengesetzten Vorzeichens, die beide einzeln keine physikalische Bedeutung haben. Die Zerlegung (36) hängt von der speziellen Wahl des Vektorpotentials ab.

Einen vernünftigen, d. h. von der Wahl des Vektorpotentials unabhängigen Sinn hat vielmehr im Magnetfeld die Größe

$$\bar{p} \equiv m v = p - \frac{e}{c} \mathfrak{A}, \quad (37)$$

die auch klassisch die geeignete Variable zur Behandlung eines solchen Problems darstellt. Als Funktion von  $\bar{p}$  ist aber die Energie überhaupt von  $H$  unabhängig; gerade hierauf beruht es ja, daß ein Elektronengas klassisch keinen Diamagnetismus zeigt. Der Einfluß des Feldes macht sich vielmehr nur darin bemerkbar, daß die einzelnen Komponenten von  $\bar{p}$  nicht miteinander vertauschbar sind. Vielmehr gilt, wenn  $H$  die  $z$ -Richtung hat:

$$\begin{aligned} [\bar{p}_x, \bar{p}_y] &= i \frac{e \hbar}{c} H, \\ [\bar{p}_x, \bar{p}_z] &= [\bar{p}_y, \bar{p}_z] = 0, \end{aligned} \quad (38)$$

wie man leicht mit Hilfe der Vertauschungsrelationen für Koordinaten und Impulse nachweist.

Die Energie wird hier:

$$E = \frac{1}{2m} (\bar{p}_x^2 + \bar{p}_y^2 + \bar{p}_z^2) = U + V + W, \quad (39)$$

wobei der letzte Summand mit den beiden ersten vertauschbar ist, und daher als gewöhnliche Variable aufgefaßt werden kann. Die beiden ersten Summanden erfüllen jedoch die Voraussetzungen unseres zweiten Satzes: Sie sind — als Funktionen von zwei Variablen mit konstantem „Klammer-symbol“ (38) — statistisch unabhängig, und außerdem, jedenfalls bei kleinem  $H$ , fast vertauschbar. An Stelle der in (25) auftretenden Funktion  $f(E)$  können wir also nach (35) schreiben:

$$f(U + V + W) = \frac{1}{2} [\hat{f}(U, V, W) + \hat{f}(V, U, W)] - \frac{\varepsilon^2}{8} f^{IV}(U + V + W) + \frac{\alpha - \beta}{12} f^{III}(U + V + W). \quad (40)$$

In nullter Näherung haben wir also die Diagonalsumme des Ausdrucks  $\hat{f}$  zu berechnen, d. h. wir haben in der Summe (25) so zu verfahren, als ob  $U, V, W$  vertauschbar wären. Das Resultat ist mithin die freie Energie für  $H = 0$ .

Die Änderung der freien Energie infolge des Feldes wird also bedingt: erstens durch die Diagonalsumme der Korrektursterme in (40), und zweitens durch die von entsprechenden Termen in (26) herrührende Änderung von  $E_0$ . Man kann jedoch allgemein zeigen, daß der letztere Beitrag nur in höherer Näherung eine Rolle spielt [da die Änderung von  $E_0$  selbst proportional zu  $H^2$  sein muß, und da wegen (26)  $\partial F / \partial E_0$  verschwindet].

Die gesamte Änderung der freien Energie durch das Magnetfeld wird also gleich der Diagonalsumme von:

$$\left\{ -\frac{\varepsilon^2}{8} f^{IV} + \frac{\alpha - \beta}{12} f^{III} \right\}, \quad (41)$$

wobei  $U, V, W$ , solange sie als Argumente der Funktion  $f$  vorkommen, als vertauschbar behandelt werden können. Wegen (38) wird nun bis auf Glieder höherer Ordnung in  $H$ :

$$\varepsilon^2 = -\frac{4}{m^2} (\mu H)^2 \bar{p}_x^2 \bar{p}_y^2; \quad \alpha - \beta = -\frac{4}{m} (\mu H)^2 (\bar{p}_x^2 + \bar{p}_y^2),$$

worin

$$\mu = \frac{e \hbar}{2 m c}$$

das Bohrsche Magneton bezeichnet. (40) wird also:

$$4(\mu H)^2 \left\{ \frac{1}{8m^2} \bar{p}_x^2 \bar{p}_y^2 \frac{d^4 f}{dE^4} + \frac{1}{12m} (\bar{p}_x^2 + \bar{p}_y^2) \frac{d^3 f}{dE^3} \right\}.$$

Hiervon ist also die Diagonalsumme bei Vernachlässigung der Nichtvertauschbarkeit zu berechnen, d. h. man soll diesen Ausdruck als Funktion der drei Zahlen  $\bar{p}_x, \bar{p}_y, \bar{p}_z$  auffassen und über diese integrieren. Dabei ist es zweckmäßig, den Ausdruck noch so umzuformen, daß man Glieder, die sich als Ableitungen nach  $\bar{p}$  schreiben lassen, fortläßt, da alle Ableitungen von  $f$  im Unendlichen exponentiell verschwinden. Berücksichtigen wir, daß z. B.

$$\frac{\bar{p}_x}{m} \frac{d}{dE} = \frac{\partial}{\partial p_x},$$

so bleibt nach leichter Umformung:

$$- \frac{1}{6} (\mu H)^2 \cdot f''.$$

Die freie Energie wird also

$$F = F_0 - \frac{1}{6} (\mu H)^2 \frac{d^2}{dE_0^2} \left[ \sum_i t_{ii} \right] \quad (42)$$

in Übereinstimmung mit dem Resultat von Landau (l. c.)<sup>1)</sup>.

Unter welchen Umständen ist die Formel (42) anwendbar, d. h. bis zu welchen Feldstärken ist die Suszeptibilität unabhängig von  $H$ ? (42) ist der Anfang einer Reihe, von der man leicht zeigen kann, daß das Verhältnis zweier aufeinanderfolgender Glieder von derselben Größenordnung ist, wie das Verhältnis des ersten Gliedes zum „nullten“. Für den uns interessierenden Fall eines entarteten Fermigases ( $E_0 \gg kT$ ) ist dieses Verhältnis aber

$$\left( \frac{\mu H}{E_0} \right)^2$$

Man würde also bei oberflächlicher Betrachtung erwarten, daß erst für  $\mu H \sim E_0$  eine merkliche Veränderung der Suszeptibilität auftritt. In Wirklichkeit haben wir aber zu beachten, daß unsere Rechnungen auf der ausdrücklichen Voraussetzung aufgebaut waren, daß Gleichung (34) anwendbar ist. In unserem Spezialfall wird (34) bis auf Glieder, deren Diagonalsumme verschwindet:

$$\frac{\lambda^2}{3} (\mu H)^2 e^{i\lambda E}.$$

<sup>1)</sup> Bei Landau bedeutet der Buchstabe  $\mu$  das doppelte Magneton.

Mit Rücksicht auf (28) bemerken wir, daß dies nur dann immer klein ist, wenn

$$\mu H \ll kT. \quad (43)$$

Die Grenze, bis zu der unsere Methode anwendbar ist, wird also schon durch (43) gegeben, obwohl unsere Entwicklung von  $F$  nach Potenzen von  $H$  noch viel weiter gut konvergiert<sup>1)</sup>.

Andererseits sehen wir, daß das allgemeine Kriterium in unserem Falle zu stark ist. Aus (16) könnten wir nämlich die Anwendbarkeit unserer Formel nur dann folgern, wenn

$$\mu H \cdot E_0 < (kT)^2.$$

Wenn (43) nicht gilt, so versagen nicht nur unsere Beweise, sondern man erhält wirklich eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität. Auf die genauere Diskussion des Falles starker Felder kommen wir in einer späteren Note zurück.

*6. Freie Elektronen mit Zusammenstößen.* Wir nehmen nun weiter an, daß die Elektronen eine endliche freie Weglänge haben, so daß der periodische Charakter ihrer Bewegung verlorengeht.

Da wir im vorigen Abschnitt die Landausche Formel ohne Benutzung der stationären Zustände, d. h. ohne Bezugnahme auf diesen periodischen Charakter, abgeleitet haben, so werden wir erwarten, daß das Vorhandensein der Stöße qualitativ keine Änderung im diamagnetischen Verhalten hervorruft.

Wie wir im ersten Abschnitt erwähnten, liegt ja die Vermutung nahe, daß die Suszeptibilität von dem Verhältnis von Bahnradius und freier Weglänge abhängt, d. h. daß sie für Felder, die größer sind als eine gewisse kritische Feldstärke, den aus (42) folgenden Wert, für kleine Feldstärken jedoch einen anderen hat.

Diese Vermutung trifft aber nicht zu, wie wir nun sofort aus unserem ersten Satz des vierten Abschnitts folgern können, wenn wir dort für  $U$  die Energie der Elektronen — mit Berücksichtigung des Magnetfeldes — und für  $V$  die Wirkung der Zusammenstöße einsetzen. Wäre die erwähnte Vermutung nämlich richtig, so müßte die Entwickelbarkeit der freien Energie nach  $V$  um so früher aufhören, je kleiner  $H$  ist. Wir haben aber bewiesen, daß (31) ein hinreichendes Kriterium für die Entwickelbarkeit ist. Die Größe  $1/\tau$  hat hier die Bedeutung einer Stoßwahrscheinlichkeit. Bei festem  $V$  und abnehmendem  $H$  geht aber diese Stoßwahrscheinlichkeit

<sup>1)</sup> Auch dieses Resultat ist natürlich in Übereinstimmung mit dem Landauschen.



keineswegs gegen  $\infty$ , wie man leicht aus theoretischen Überlegungen, noch leichter aber empirisch aus der Tatsache folgern kann, daß ein schwaches Magnetfeld auch nur eine schwache Änderung des elektrischen Widerstandes bedingt. Folglich ist die durch  $V$  hervorgerufene Störung auch dann noch proportional  $V^2$ , wenn die freie Weglänge bereits kleiner als der Bahnradius ist.

Die Suszeptibilität ist also unabhängig von dem Verhältnis zwischen Bahnradius und freier Weglänge. Die Anwesenheit der Stöße kann vielmehr nur eine Änderung des Wertes der Suszeptibilität und der Feldstärke, bei der die Feldstärkenabhängigkeit der letzteren beginnt, bedingen. Beide Änderungen werden erst dann von der relativen Größe 1 werden, wenn das Verhältnis (31) die Größenordnung 1 bekommt.

In realen Metallen ist dies bei hohen Temperaturen möglicherweise der Fall. Man kann dort die Größe (31) in folgender Weise abschätzen: Für freie Elektronen steht die Stoßwahrscheinlichkeit  $1/\tau$  mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  in dem Zusammenhang:

$$\sigma \sim \frac{ne^2\tau}{m},$$

wo  $n$  die Dichte der Elektronen ist. Hieraus folgt z. B. für Cu bei Zimmertemperatur  $\hbar \frac{1}{\tau} \sim 2 \cdot 10^{-14}$  erg, während  $kT \sim 5 \cdot 10^{-14}$  erg wird. In diesem Falle können wir also nicht mit Sicherheit behaupten, daß die Stöße nur eine vernachlässigbar kleine Änderung bedingen. Wäre der Einfluß der Stöße merklich, so sollte sich dies in einer Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität äußern, da (31) für tiefe Temperaturen, wo der Widerstand erheblich schneller als mit  $T$  abnimmt, sicher klein wird.

Vermutlich ist das jedoch nicht der Fall, da die obige Abschätzung der Stoßwahrscheinlichkeit zu ungünstig ist. Berücksichtigt man, daß die Elektronen nicht ganz frei sind, was sich darin äußert, daß ihre Masse scheinbar größer ist als die freier Elektronen, so ergibt sich aus den experimentellen Daten eine kleinere Stoßwahrscheinlichkeit.

*7. Gebundene Elektronen.* Ein ganz analoges Verfahren läßt sich nun zur Berechnung des Diamagnetismus von Elektronen anwenden, die sich in einem periodischen Potentialfeld befinden.

Hierbei soll, wie früher, die elektrostatische Wechselwirkung der Leitungselektronen untereinander vernachlässigt werden. Ferner wollen wir zur Vereinfachung annehmen, daß der Fall „starker Bindung“ vorliegt, d. h. daß man die Eigenfunktionen der Elektronen näherungsweise aus denen des Einzelatoms zusammensetzen kann. Diese Annahme dürfte zwar einen

nicht realisierbaren Grenzfall darstellen, aber da der entgegengesetzte Grenzfall ganz freier Elektronen bekannt ist, so können wir zwischen ihnen leicht interpolieren.

Ferner schreiben wir die Formeln für den Fall eines einfach kubischen Gitters. Daß das Gitter kubisch ist, spielt dabei für die Resultate keine erhebliche Rolle; dagegen bedürfte der Fall eines nicht einfachen Gitters, d. h. eines Gitters, dessen Basis aus mehreren Atomen besteht, noch besonderer Überlegungen.

Es sei  $V(\mathbf{r})$  das Potential eines Ions, das sich an der Stelle  $\mathbf{r} = 0$  befindet. Für das Atom ist also bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes  $H$  in der  $z$ -Richtung die Schrödingergleichung

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left[ E - V - \frac{ie\hbar}{2mc} H \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \frac{e^2 H^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \right] \psi = 0 \quad (44)$$

anzusetzen. Der tiefste Eigenwert wird in der uns interessierenden Näherung

$$E_1 = E^0 + \chi_a \cdot \frac{H^2}{2}, \quad (45)$$

worin  $E^0$  die Energie ohne Magnetfeld und  $\chi_a$  die — von dem äußersten Elektron herrührende — Suszeptibilität des Atoms ist. Die Eigenfunktion sei  $\varphi_0$ . Wir können sie in dem betrachteten Falle starker Bindung als unabhängig von  $H$  ansehen<sup>1</sup>). Betrachten wir nun das Ion, das sich an der Stelle  $m\mathbf{d}$  befindet ( $m$  habe ganzzahlige Komponenten,  $d$  ist der Atomabstand) und zu dem das Potential  $V(\mathbf{r} - m\mathbf{d})$  gehört, so ist die zugehörige Eigenfunktion nicht einfach  $\varphi_0(\mathbf{r} - m\mathbf{d})$  wie im Falle  $H = 0$ , denn am Orte dieses Atoms ist zwar das Magnetfeld dasselbe, aber das in (44) eingehende Vektorpotential ein anderes als an der Stelle  $\mathbf{r} = 0$ . Wir können aber auch die Gleichung für das  $m$ -te Atom auf die Form (44) bringen, indem wir „umeichen“, d. h. zu dem Vektorpotential den Gradienten einer Funktion  $\lambda(\mathbf{r})$  hinzufügen und dafür die Eigenfunktion mit  $e^{i\lambda}$  multiplizieren. (Bei dieser Transformation bleiben bekanntlich alle physikalischen Größen ungeändert.) Man kann leicht zeigen, daß wir zu diesem Zweck

$$\lambda = \frac{dH}{2\hbar} \cdot (m_x y - m_y x)$$

wählen müssen.  $\varphi(\mathbf{r} - m\mathbf{d})$  ist also eine Lösung der so transformierten Gleichung, d. h. die Lösung der Gleichung (44) für das  $m$ -te Atom wird

$$\varphi_m = e^{-i\alpha(m_x \cdot y - m_y \cdot x)} \varphi_0(\mathbf{r} - m\mathbf{d}) \quad (46)$$

<sup>1</sup>) Die Berücksichtigung des Umstandes, daß  $\varphi_0$  von  $H$  abhängt, würde übrigens im Endresultat nichts Neues liefern.

mit

$$\alpha = \frac{eH}{2\hbar c} \cdot d. \tag{47}$$

Es ist bequem, dies in der folgenden Weise symbolisch zu schreiben: Bedeutet  $p$  den Operator des Impulses, so ist  $e^{-i\mathfrak{p}a}$  bekanntlich die Operation, die  $r$  durch  $r - \hbar\alpha$  ersetzt. Mit Hilfe des Vektors

$$\mathfrak{P} = \frac{d}{\hbar} \left( p + \frac{e}{2c} [r \mathfrak{H}] \right) \tag{48}$$

können wir also statt (46) schreiben:

$$\varphi_m = e^{-i(\mathfrak{P}m)} \varphi_0. \tag{46 a}$$

Wir tragen nun dem Umstand Rechnung, daß das Elektron sich in Wirklichkeit nie unter dem Einfluß nur eines Ions, sondern immer im Felde des ganzen Gitters bewegt. Das führt in bekannter Weise<sup>1)</sup> auf die Gleichung zur Bestimmung der Eigenfunktionen nullter Näherung und der Energie erster Näherung:

$$E a_m = \sum_n U_{mn} a_n. \tag{49}$$

Hierin ist

$$U_{mn} = \int \varphi_m^* \mathbf{E} \varphi_n d\tau = \int \varphi_0^* e^{i\mathfrak{P}m} \mathbf{E} e^{-i\mathfrak{P}n} d\varphi_0 d\tau, \tag{50}$$

worin  $\mathbf{E}$  der Operator der Energie ist. Dieser ist aber mit  $e^{i\mathfrak{P}n}$  vertauschbar:

$$U_{mn} = \int \varphi_0^* e^{i\mathfrak{P}m} e^{-i\mathfrak{P}n} \mathbf{E} \varphi_0 d\tau.$$

Berücksichtigen wir, daß  $\varphi_0$  eine Lösung von (42) zu dem Eigenwert  $E_1$  ist, so bleibt die Gleichung:

$$(E - E_1) a_m \equiv \varepsilon a_m = \sum_n \varepsilon_{mn} a_n \tag{51}$$

mit

$$\varepsilon_{mn} = \int \varphi_0^* e^{i\mathfrak{P}m} e^{-i\mathfrak{P}n} \sum_{\mathfrak{f} \neq 0} V(\mathfrak{r} - \mathfrak{f}d) \varphi_0 d\tau. \tag{52}$$

Wir berücksichtigen nun, daß nach (48):

$$e^{i\mathfrak{P}m} e^{-i\mathfrak{P}n} = e^{i\alpha(m_x n_y - m_y n_x)} e^{i(m-n)\mathfrak{P}} \tag{53}$$

und folglich

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mn} &= e^{i\alpha(m_x n_y - m_y n_x)} \int \varphi_{m-n}^* \sum_{\mathfrak{f} \neq 0} V(\mathfrak{r} - \mathfrak{f}d) \varphi_0 d\tau \\ &\equiv e^{i\alpha(m_x n_y - m_y n_x)} \cdot A(m-n). \end{aligned} \tag{52 a}$$

<sup>1)</sup> F. Bloch, ZS. f. Phys. 52, 555, 1928.

$\varepsilon_{mn}$  kann man nun auch als die Matrixelemente des Operators

$$\varepsilon = \sum_l A(l) e^{i l \mathfrak{R}} \quad (54)$$

auffassen, wenn man den Vektor  $\mathfrak{R}$  durch

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{P} - \frac{e d}{\hbar c} [\mathfrak{r}_0 \mathfrak{H}] \quad (55)$$

definiert, wobei der Operator  $\mathfrak{r}_0$  dadurch gegeben sein soll, daß er die Funktion  $\varphi_m$  überführt in

$$\mathfrak{r}_0 \varphi_m = m d \varphi_m \quad (56)$$

( $\mathfrak{r}_0$  bedeutet also etwa den Ort des Ions, in dessen Nähe sich das Elektron gerade befindet).  $\mathfrak{R}$  ist mit  $e^{i \mathfrak{P} n}$  vertauschbar, d. h. unabhängig davon definiert, in welchen Gitterpunkt man den Koordinatenanfangspunkt legt.

Man verifiziert leicht, daß die Matrixelemente von (54) wirklich gerade gleich (52a) werden, sofern man die  $\varphi_m$  als orthogonal auffaßt. In der Näherung, in der (49) zu Recht besteht, ist das aber der Fall. Man verifiziert ebenfalls leicht, daß auch für die höheren Potenzen von (54), die wir später brauchen werden, der Unterschied zwischen (54) und (52a) nur einen relativen Fehler von der Größenordnung der Nichtorthogonalität ausmacht.

Im Grenzfall starker Bindung können wir also die Energie in der folgenden Form schreiben:

$$E = E_1 + \varepsilon,$$

wo  $\varepsilon$  den Operator (54) bedeutet. Im Falle  $H = 0$  wird diese Zerlegung trivial. In diesem Falle werden nämlich wegen  $\alpha = 0$  die einzelnen Komponenten von  $\mathfrak{R}$  miteinander vertauschbar, man kann ihnen gleichzeitig Zahlwerte zuschreiben. Diese sind nichts anderes als die bei Bloch auftretenden  $\xi, \eta, \zeta$ , die auch dort zur Beschreibung des Elektronenzustandes dienen. Der Ausdruck (54) bedeutet dann nichts anderes als die Fourierzerlegung der Energie als Funktion dieser Variablen<sup>1)</sup>.

Wird nun  $H \neq 0$ , so liegen die Verhältnisse analog wie bei freien Elektronen, insofern als sich auch hier die Energie als eine einfache Funktion von nichtvertauschbaren Größen darstellen läßt. Ebenso wie bei gebundenen Elektronen die Blochschen Variablen  $\xi, \eta, \zeta$  in vieler Beziehung analog zum Impuls sind, so wird unser Vektor  $\mathfrak{R}$  analog zu dem durch (37) eingeführten  $\vec{p}$ .

<sup>1)</sup> Bloch hat in l. c. Gleichung (20) speziell angenommen, daß nur diejenigen Fourierkoeffizienten  $\neq 0$  sind, für die  $|l| = 1$ , d. h. daß man nur den Übergang eines Elektrons zum nächsten Nachbaratom in Rechnung stellt. Diese Annahme ist aber für unsere Zwecke zu speziell.

Zum Unterschied von dem Fall freier Elektronen ist jedoch die Funktion selbst nicht genau dieselbe wie ohne Magnetfeld, da die Koeffizienten  $A$  nach (52a) noch von  $H$  abhängen<sup>1)</sup>.

Diese Abhängigkeit ist jedoch klein von zweiter Ordnung. Wenn  $H$  nicht zu groß ist, so kann man nach (46) schreiben:

$$A(l) = \int \varphi^*(\mathbf{r}-l\mathbf{d}) \left[ 1 - i\alpha(l_x y - l_y x) - \frac{\alpha^2}{2}(l_x y - l_y x)^2 \right] \sum' V(\mathbf{r}-\mathbf{r}_d) \varphi_0 d\tau.$$

Die linearen Terme verschwinden aber bei der Integration und die Abweichung in  $A$  wird von der relativen Größenordnung

$$\alpha^2 r^2 l^2 = \left( \frac{e r d}{2 \hbar c} \right)^2 l^2 \cdot H^2 \tag{57}$$

werden, wo  $r$  von der Größenordnung des Atomradius ist.

Um die freie Energie unseres Systems zu berechnen, müssen wir also gemäß (25) die Diagonalsumme des Ausdrucks

$$f(E_1 + \varepsilon)$$

berechnen. Diese Aufgabe ist gegenüber der entsprechenden für freie Elektronen dadurch kompliziert, daß  $\varepsilon$  zwar auch eine Funktion von fast vertauschbaren, statistisch unabhängigen Variablen ist, sich aber nicht additiv aus Funktionen je einer dieser Variablen zusammensetzt. Trotzdem ist ein ganz analoges Verfahren möglich.

Wir betrachten zunächst die Diagonalsumme einer beliebigen Funktion  $g(E)$ , die nach Taylor entwickelbar sei. Auch hier können wir sofort diejenige Diagonalsumme berechnen, die entsteht, wenn man  $g$  durch  $\hat{g}$  ersetzt, d. h. wenn man die Faktoren in der Potenzreihenentwicklung so umordnet, daß immer  $\mathfrak{R}_x$  links von  $\mathfrak{R}_y$  steht. In derselben Weise wie früher läßt sich zeigen, daß

$$\sum_i \hat{g}_{ii} = \sum_{\xi \eta \zeta} g[E_1 + \varepsilon(\xi, \eta, \zeta)], \tag{58}$$

worin

$$\varepsilon(\xi, \eta, \zeta) = \sum_l A(l) e^{i(l_x \xi + l_y \eta + l_z \zeta)}$$

<sup>1)</sup> Sieht man von der Veränderung der  $A$  ab, so ist an sich die Aufgabe: „Man setze in die Funktion  $\varepsilon(\xi, \eta, \zeta)$  an Stelle von  $\xi, \eta, \zeta$  die nicht vertauschbaren Operatoren  $\mathfrak{R}_x \mathfrak{R}_y \mathfrak{R}_z$  ein“ nicht eindeutig bestimmt, da man noch die Reihenfolge der Faktoren festlegen muß. Durch (54) wird hierüber natürlich eindeutig verfügt. Es ist interessant, zu bemerken, daß (54) gerade der von Weyl (ZS. f. Phys. 46, 1, 1927) vorgeschlagenen — jedoch keineswegs allgemein anwendbaren — Vorschrift zur Bestimmung der Reihenfolge von Faktoren entspricht.

eine im allgemeinen noch von  $H$  abhängige Funktion dreier gewöhnlicher ( $c$ -Zahl-) Variabler ist. In (58) ist über alle Eigenwerte von  $\xi, \eta, \zeta$  zu summieren, die etwa in der Weise wie bei Bloch zu bestimmen sind.

Um nun den Unterschied zwischen  $g$  und  $\hat{g}$  zu berechnen, gehen wir in der folgenden Weise vor: Nach Definition ist zunächst:

$$\varepsilon^\mu = \sum_{I_1} \sum_{I_2} \cdots \sum_{I_\mu} A(I_1) A(I_2) \cdots A(I_\mu) e^{i\mathfrak{R}I_1} e^{i\mathfrak{R}I_2} \cdots e^{i\mathfrak{R}I_\mu}.$$

Aus (55) folgt jedoch, daß

$$e^{i\mathfrak{R}I} = e^{-i\alpha d l^x l^y} e^{i l^x \mathfrak{R}_x} e^{i l^y \mathfrak{R}_y} e^{i l^z \mathfrak{R}_z}, \tag{59}$$

d. h.

$$\varepsilon^\mu = \sum A(I_1) A(I_2) \cdots A(I_\mu) e^{-i\alpha d \sum_x l_x^x l_x^y} e^{i\mathfrak{R}_x l_1^x} e^{i\mathfrak{R}_y l_1^y} e^{i\mathfrak{R}_z l_1^z} \dots e^{i\mathfrak{R}_x l_\mu^x} e^{i\mathfrak{R}_y l_\mu^y} e^{i\mathfrak{R}_z l_\mu^z}$$

Bringen wir nun alle Faktoren, die  $\mathfrak{R}_x$  enthalten, nach links, so müssen wir jeden über die vor ihm stehenden Faktoren mit  $\mathfrak{R}_y$  hinwegchieben. Nach der aus (59) folgenden Formel:

$$e^{i m \mathfrak{R}_y} e^{i n \mathfrak{R}_x} = e^{-2 i \alpha d m n} e^{i n \mathfrak{R}_x} e^{i m \mathfrak{R}_y}$$

erhalten wir infolgedessen:

$$\varepsilon^\mu = \sum A(I_1) \cdots A(I_\mu) e^{-i\alpha d \left\{ \sum_x l_x^x l_x^y + 2 \sum_{x < \lambda} l_\lambda^x l_x^y \right\}} e^{i\mathfrak{R}_x \sum_x l_x^x} e^{i\mathfrak{R}_y \sum_x l_x^y} e^{i\mathfrak{R}_z \sum_x l_x^z} \tag{60}$$

Entwickeln wir den ersten Exponentialfaktor nach Potenzen von  $\alpha d$ , so erhalten wir bis zur zweiten Näherung:

$$\varepsilon^\mu = \sum A(I_1) \cdots A(I_\mu) \left\{ 1 - i\alpha d \left[ \sum_x l_x^x l_x^y + 2 \sum_{x < \lambda} l_\lambda^x l_x^y \right] - \frac{\alpha^2 d^2}{2} \left[ \sum_x l_x^x l_x^y + 2 \sum_{x < \lambda} l_\lambda^x l_x^y \right] \left[ \sum_{x'} l_{x'}^x l_{x'}^y + 2 \sum_{x' < \lambda'} l_{\lambda'}^x l_{x'}^y \right] \right\} e^{i\mathfrak{R}_x \sum_x l_x^x} e^{i\mathfrak{R}_y \sum_x l_x^y} e^{i\mathfrak{R}_z \sum_x l_x^z}$$

Hier beachten wir, daß über alle Wertekombinationen der  $I_1, \dots, I_\mu$  zu summieren ist, insbesondere kommen also alle Glieder, die sich nur durch Vertauschungen der  $I$  untereinander unterscheiden, gleich häufig vor. Für alle diese Glieder ist der Exponentialfaktor sowie der Koeffizient  $A(I_1) \dots A(I_\mu)$  gleich. Wir können daher im linearen Glied  $2 \sum_{x < \lambda}$  auch durch  $\sum_{x \neq \lambda}$  ersetzen, so daß der

lineare Teil des ersten Faktors die folgende Form annimmt:

$$-i\alpha d \left[ \sum_x l_x^x \right] \left[ \sum_\lambda l_\lambda^y \right],$$

wobei nun ohne Einschränkung zu summieren ist.

Nicht ganz so leicht läßt sich das quadratische Glied übersehen. Ist zunächst keine der Zahlen  $x, \lambda$  gleich einer der beiden  $x', \lambda'$ , so kann man genau so wie beim linearen Glied schließen. Es kommen aber auch Terme vor, bei denen z. B.

$\kappa' = \lambda$ . Da man die Reihenfolge der Vektoren  $I_1 \dots I_\mu$  sicher auch umkehren darf, so kann man z. B. statt  $4 \sum_{\substack{\kappa < \lambda \\ \lambda < \lambda'}}$  auch schreiben:

$$2 \left\{ \sum_{\kappa < \lambda < \lambda'} + \sum_{\lambda' < \lambda < \kappa} \right\}.$$

Es ist also hier über alle die Anordnungen zu summieren, in denen der Index  $\lambda$  zwischen  $\kappa$  und  $\lambda'$  liegt. Wie häufig dies vorkommt, ist eine rein kombinatorische Frage. Man zählt leicht ab, daß dies gerade halb so häufig vorkommt, wie der entgegengesetzte Fall. Die betrachtete Summe wird also:

$$\frac{2}{3} \sum_{\kappa \neq \lambda \neq \lambda'}.$$

In ähnlicher Weise kann man sich von allen Einschränkungen bei der Summation befreien und erhält schließlich als Resultat:

$$\begin{aligned} \varepsilon'' &= \sum A(I_1) \dots A(I_\mu) \cdot \left\{ 1 - i\alpha d \sum I_\kappa^x \cdot \sum I_\lambda^y \right. \\ &- \frac{\alpha^2 d^2}{2} \cdot \left[ \left( \sum I_\kappa^x \right)^2 \cdot \left( \sum I_\lambda^y \right)^2 + 2 \binom{\mu}{3} I_1^x I_2^x I_3^y - 4 \binom{\mu}{3} I_1^x I_1^y I_2^x I_3^y + 2 \binom{\mu}{3} I_1^y I_2^x I_3^x \right. \\ &\left. \left. + 2 \binom{\mu}{2} I_1^x I_2^y - 2 \binom{\mu}{2} I_1^x I_1^y I_2^x I_2^y \right] \right\} e^{i\mathfrak{K}_x \sum I^x} e^{i\mathfrak{K}_y \sum I^y} e^{i\mathfrak{K}_z \sum I^z}. \end{aligned}$$

Im linearen Glied dieser Gleichung drücken wir nun wieder  $e^{i\mathfrak{K}_x \sum I^x} \dots e^{i\mathfrak{K}_z \sum I^z}$  durch  $e^{i\mathfrak{K}_{I_1}} \dots e^{i\mathfrak{K}_{I_\mu}}$  aus und erhalten:

$$\begin{aligned} \varepsilon'' &= \sum A(I_1) \dots A(I_\mu) \left\{ 1 - \frac{\alpha^2 d^2}{2} [\dots] \right. \\ &+ \alpha^2 d^2 \cdot \left( \sum I^x \right)^2 \cdot \left( \sum I^y \right)^2 \left. \right\} e^{i\mathfrak{K}_x \sum I^x} e^{i\mathfrak{K}_y \sum I^y} e^{i\mathfrak{K}_z \sum I^z} \\ &- i\alpha d \sum A(I_1) \dots A(I_\mu) \cdot \left( \sum I^x \right) \left( \sum I^y \right) e^{i\mathfrak{K}_{I_1}} e^{i\mathfrak{K}_{I_2}} \dots e^{i\mathfrak{K}_{I_\mu}}. \end{aligned}$$

Diese Gleichung multiplizieren wir nun mit den Taylorkoeffizienten der Funktion  $g$  und summieren. Dabei ergibt das von  $\alpha$  freie Glied gerade die Funktion  $\hat{g}$ . Von dem in  $\alpha$  linearen Glied befreien wir uns genau wie im dritten Abschnitt, indem wir das arithmetische Mittel aus dieser Gleichung und der durch Vertauschen der Reihenfolge von  $\mathfrak{K}_x$  und  $\mathfrak{K}_y$  entstehenden bilden. Bei dieser Vertauschung geht  $\hat{g}$  in eine Funktion über, die wir mit  $\hat{g}^*$  bezeichnen. Ihre Diagonalsumme ist konjugiert komplex zu der von  $\hat{g}$ . Schließlich bemerken wir, daß wir in den mit  $\alpha^2$  multiplizierten Gliedern in unserer Näherung für  $\mathfrak{K}_x \mathfrak{K}_y \mathfrak{K}_z$  einfach ihre Eigenwerte  $\xi \eta \zeta$  einsetzen können.

Auf diese Weise erhalten wir:

$$\begin{aligned} g - \frac{1}{2} \hat{g} - \frac{1}{2} \hat{g}^* &= -\frac{\alpha^2 d^2}{2} \left\{ \frac{1}{3} \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)^2 - 2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta} \right] g''' \right. \\ &\left. + \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \right] g'' \right\}. \quad (61) \end{aligned}$$

Die Bildung der Diagonalsumme besteht jetzt aus einer Integration über  $\xi\eta\zeta$ . Da hierbei über das Gebiet

$$-\pi < \xi, \eta, \zeta < +\pi$$

zu integrieren ist, und alle auftretenden Funktionen nur von  $e^{i\xi}$ ,  $e^{i\eta}$ ,  $e^{i\zeta}$  abhängen, so verschwinden bei der Integration alle Terme, die Ableitungen nach  $\xi$ ,  $\eta$  oder  $\zeta$  sind. Die Diagonalsumme von (61) ist also identisch mit der Diagonalsumme von:

$$-\frac{\alpha^2 d^2}{6} \left\{ \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \right\} g''. \quad (61')$$

Die Formel (61') gilt für jede Funktion  $g$ , die nach Taylor entwickelbar ist, insbesondere gilt sie daher auch für die Exponentialfunktion und wegen ihrer Linearität auch für die nach Fourier zerlegbare Funktion  $f$ . Die uns interessierende Diagonalsumme von  $f$  wird daher — vorbehaltlich der Feststellung der Gültigkeitsgrenze:

$$\sum_i f_{ii} = \sum_{\xi\eta\zeta} \left\{ f(E_1 + \varepsilon(\xi, \eta, \zeta)) - \frac{\alpha^2 d^2}{6} \left[ \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \right] f''(E_1 + \varepsilon(\xi, \eta, \zeta)) \right\}. \quad (61'')$$

Hierin können wir im letzten Term die Funktion  $\varepsilon$  auch durch  $\varepsilon_0$ , die Energiefunktion für  $H = 0$  ersetzen. Die Diagonalsumme hängt also aus drei Gründen von  $H$  ab. Erstens ist  $E_1$  nach (45) feldabhängig. Dies gibt zur Suszeptibilität den Beitrag

$$\chi_1 = N\chi_a, \quad (62a)$$

der in diesem Modell trivialerweise zu erwarten war. Zweitens hängt im ersten Term  $\varepsilon$  von  $H$  ab, mit

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 H^2$$

kommt daher in der freien Energie der Zusatzterm:

$$H^2 \cdot \sum_{\xi\eta\zeta} \varepsilon_1(\xi, \eta, \zeta) f'(E^0 + \varepsilon_0(\xi, \eta, \zeta)),$$

d. h. die Suszeptibilität

$$\chi_2 = 2 \sum \varepsilon_1(\varepsilon, \eta, \zeta) f'(E^0 + \varepsilon_0(\varepsilon, \eta, \zeta)). \quad (62b)$$

Schließlich kommt der ganze letzte Term von (61'') nur vom Magnetfeld her, er gibt zur Suszeptibilität den Beitrag:

$$\chi_3 = \frac{1}{3} \frac{\alpha^2}{H^2} d^2 \cdot \sum_{\xi\eta\zeta} \left[ \frac{\partial^3 \varepsilon_0}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial \eta^2} - \left( \frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \right] f''[E^0 + \varepsilon_0(\varepsilon, \eta, \zeta)]. \quad (62c)$$

Die diamagnetische Suszeptibilität setzt sich also aus drei Bestandteilen zusammen, von denen der erste nur von der Bindung herrührt und



in unserer Näherung gleich dem Diamagnetismus der einzelnen Atome ist. Der letzte ist analog zu dem Diamagnetismus freier Elektronen [setzt man für  $\varepsilon_0$  speziell  $\frac{1}{2 \cdot m} \left(\frac{\hbar}{d}\right)^2 \cdot (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$  ein, was freien Elektronen entsprechen würde, so geht (62c) in (42) über],  $\chi_2$  ist ein gemischtes Glied, zu dem sowohl beim Einzelatom wie bei freien Elektronen die Analogie fehlt.

Um eine grobe Abschätzung der Größenverhältnisse zu bekommen, bemerken wir, daß

$$\chi_a \sim \frac{e^2}{4 m c^2} r^3$$

so daß  $\chi_1$  einer Volumenssuszeptibilität von

$$\frac{e^2 n}{4 m c^2} r^3$$

entspricht. Hierin ist  $n$  die Zahl der Atome pro Volumeneinheit,  $r$  eine Größe von der Ordnung des Atomradius. Um  $\chi_2$  abzuschätzen, bemerken wir, daß im wesentlichen

$$f' = \begin{cases} 1 & E < E_0, \\ 0 & E > E_0 \end{cases}$$

ist. Man hat also den Mittelwert des Ausdrucks  $\varepsilon_1 - \varepsilon_0$  über das Gebiet

$$0 < \varepsilon_0 < E_0$$

zu nehmen. Mit Beachtung von (57) wird die Größenordnung daher:

$$\chi_2 \sim \frac{e^2 r^2 d^3 l^3}{2 \hbar^2 c^2} E_0.$$

Wäre  $l = 1^1)$  und  $E_0$  gleich der Nullpunktsenergie eines Gases von freien Elektronen mit der Dichte  $1/d^3$ , so würde  $\chi_2 \sim \chi_1$  werden. In Wirklichkeit treffen diese Annahmen beide nicht zu, der erste Unterschied bedingt eine Vergrößerung, der andere eine Verkleinerung von  $\chi_2$ . Das Vorzeichen von  $\chi_2$  ist zuweilen positiv (paramagnetisch), doch hat dies wohl physikalisch nichts zu sagen, da wohl immer entweder  $\chi_1$  oder  $\chi_3$  größer als  $\chi_2$  sein wird.

Für das Vorzeichen von  $\chi_3$  bedenken wir, daß  $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta}\right)^2$  im wesentlichen die Krümmung der Fläche  $\varepsilon$  als Funktion von  $\xi, \eta$  bei konstantem  $\zeta$  bedeutet. Dieser Ausdruck ist über das Gebiet zu mitteln, wo  $f' \neq 0$ , d. h. im wesentlichen über das Gebiet, wo  $\varepsilon_0 = E_0$ . Es kann

<sup>1)</sup> D. h. würden nur die nächsten Nachbarn eine Rolle spielen.

nun leicht vorkommen, daß diese Krümmung an einzelnen Punkten der Fläche negativ wird<sup>1)</sup>. Bedenken wir aber, daß die Krümmung sicher positiv ist, wenn — bei beliebigem  $\zeta$  —  $\xi$  und  $\eta$  klein sind, so sieht man, daß es mindestens sehr unwahrscheinlich ist, daß der Mittelwert dieses Ausdrucks negativ wird. Man kann es jedoch nicht allgemein beweisen, daß bei einem besonders komplizierten Verlauf von  $\varepsilon_0$  nicht auch einmal  $\chi_3$  einen Beitrag im paramagnetischen Sinne ergeben kann.

Was die Größe von  $\chi_3$  betrifft, so bemerken wir zunächst, daß es im Gegensatz zu freien Elektronen keinen Zusammenhang mit der Größe des Spinparamagnetismus hat, da dieser allein durch die ersten Ableitungen der Funktion  $\varepsilon_0$  bestimmt ist<sup>2)</sup>. Das Landausche Resultat, daß der Diamagnetismus gerade gleich einem Drittel des Paramagnetismus ist, gilt daher nur im Spezialfall freier Elektronen.

Nehmen wir als einfachsten Fall an, daß die Funktion  $\varepsilon$  langsam variabel ist, so daß in der Fourierentwicklung vor allem die Glieder mit  $|l| = 1$  eine Rolle spielen, so ergibt sich für die Größe von  $\chi_3$ :

$$\chi_3 \sim \frac{n e^2 d^4}{4 \hbar^2 c^2} E_m,$$

wobei  $E_m$  die Breite des Energiebereichs bedeutet, den die Werte von  $\varepsilon_0$  ausfüllen. (Ist die Zahl der Elektronen ungefähr gleich der der Atome, so wird dies identisch mit  $E_0$ .)

Insbesondere sehen wir: Sobald  $\varepsilon_0(\xi, \eta, \zeta)$  eine langsam veränderliche Funktion ist, sind  $\chi_2$  und  $\chi_3$  kleiner als  $\chi_1$ . Sie sind insbesondere relativ um so kleiner, je kleiner die mögliche Translationsenergie, d. h. je fester die Bindung der Elektronen ist. Die diamagnetische Suszeptibilität wird also hier im wesentlichen durch  $\chi_1$  gegeben, d. h. sie ist etwa gleich der eines entsprechenden Isolators. Für die meisten Metalle entspricht dies den Tatsachen.

Es kann aber vorkommen, daß  $\varepsilon_0$  eine kompliziertere Funktion ist, und dann wird insbesondere  $\chi_3$  groß werden, weil (62c) besonders empfindlich gegen die Form von  $\varepsilon_0$  ist. In diesem Falle kann die Suszeptibilität viel größer werden. Es liegt nahe, hier die Aufklärung für das anomale Verhalten von Wismut zu vermuten.

<sup>1)</sup> Vgl. die Diskussion der möglichen Formen der Energiefläche bei R. Peierls, Ann. d. Phys. **12**, 154, 1932.

<sup>2)</sup> F. Bloch, ZS. f. Phys. **53**, 216, 1932; vgl. auch R. Peierls, Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften **11**, 281, 1932.

In jedem Falle ergibt sich hier die Suszeptibilität als temperatur-unabhängig, solange das Elektronengas völlig entartet ist ( $kT \ll E_0$ ). Auch dies stimmt mit der Erfahrung überein:

8. *Feldabhängigkeit der Suszeptibilität.* Bezüglich der Frage, wie weit die Suszeptibilität feldunabhängig ist, liegen die Verhältnisse genau wie bei freien Elektronen. Wenn wir bei unserer Entwicklung nach Potenzen von  $H$  noch höhere Glieder mitgenommen hätten, so würde die so entstehende Reihe noch bis zu ziemlich hohen Feldstärken konvergieren, obwohl sie dann schon nicht mehr wirklich die freie Energie darstellt. Die Begrenzung des Verfahrens kommt auch hier, wie im Falle freier Elektronen, aus der Forderung, daß die Korrektur (61'), angewandt auf die einzelnen Glieder der Fourierreihe von  $f(E)$ , klein sein soll.

Das führt auf die Bedingung:

$$\alpha^2 d^2 \left[ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} - \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi \partial \eta} \right)^2 \right] \ll (kT)^2. \tag{63}$$

Nehmen wir zunächst wieder  $\varepsilon$  als langsam veränderlich an, so wird hieraus

$$\alpha d E_m \ll kT.$$

Dann wird also das Kriterium dasselbe wie für freie Elektronen, bzw. noch um so viel günstiger, wie die Translationsenergie  $E_m$  kleiner ist als die Nullpunktsenergie eines Fermigas mit der Dichte  $1/d^3$ .

Aber dieses Kriterium ist genau so empfindlich gegen den Verlauf der Funktion  $\varepsilon$ , wie die Suszeptibilität selbst. Wenn also  $\varepsilon$  einen komplizierteren Verlauf hat, so kann das Aufhören unseres Näherungsverfahrens schon entsprechend früher eintreten. Nun hört in Wirklichkeit die Feld-unabhängigkeit der Suszeptibilität von Bi bei tiefen Temperaturen schon sehr früh auf<sup>1)</sup>, was daher sehr dafür spricht, daß die hier geschilderten Verhältnisse in Bi wirklich vorliegen, wie wir schon am Schlusse des vorigen Abschnitts vermuteten. Um dies jedoch genauer zu bestätigen, ist eine genauere Diskussion des sehr komplizierten Feldverlaufs für starke Magnetfelder erforderlich, auf die wir in einer späteren Note eingehen werden.

9. *Vergleichen.* Wie wir schon erwähnten, ist es unerheblich, daß wir gerade ein kubisches Gitter benutzt haben, der einzige Unterschied im Falle eines nichtkubischen Gitters wäre, daß die Suszeptibilität von der Richtung von  $H$  zu den Kristallachsen abhängt<sup>2)</sup>. Im übrigen würde man aber eine Formel vom gleichen Typus erhalten.

<sup>1)</sup> W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Proc. Amsterdam **33**, 1106, 1930; Comm. Leiden 212a.

<sup>2)</sup> In einem kubischen Gitter ist dies bekanntlich aus Symmetriegründen unmöglich.

Wesentlicher ist die Annahme, daß es sich um ein einfaches Gitter handelt. Ist dies nicht mehr der Fall, so muß man mit der Anwendung der vorliegenden Überlegungen vorsichtig sein, da sie in diesem Falle nicht streng begründet sind, und dieser Fall noch einer besonderen Untersuchung bedarf.

Außerdem gelten unsere Formeln wörtlich nur für stark gebundene Elektronen. Es ist aber zu erwarten, daß auch im Falle schwächer gebundener Elektronen die Suszeptibilität unter anderem den Term (62c) enthält, so daß ihre Empfindlichkeit gegen den Verlauf der Energiefunktion auch dann bestehen bleibt. Ferner wird richtig bleiben, daß im Falle eines langsam veränderlichen  $\varepsilon$  die Suszeptibilität gleich der eines entsprechenden Isolators wird.

Schließlich hatten wir angenommen, daß nur *ein* Zustand des Einzelatoms eine Rolle spielt, während in Wirklichkeit die Leitungselektronen fast immer über mehrere derartige Zustände (mehrere „Bänder“) verteilt sind. Auch dies kann noch zu Komplikationen Anlaß geben. Insbesondere kann auf diese Weise bereits dann der Verlauf der Funktion  $\varepsilon$  sehr kompliziert werden, wenn es noch zulässig ist, nur den Übergang eines Elektrons zum nächsten Nachbaratom zu berücksichtigen<sup>1)</sup>.

*10. Zusammenfassung.* Mit Hilfe einer der klassischen Rechnung nachgebildeten und für nicht zu tiefe Temperaturen allgemein anwendbaren Methode zur Auswertung der Zustandssumme konnten wir folgende Resultate gewinnen:

Der Diamagnetismus eines Elektronengases wird durch die Zusammenstöße, denen die Elektronen ausgesetzt sind, nur dann merklich beeinflusst, wenn die zu der „Stoßfrequenz“  $1/\tau$  gehörige Energie  $\hbar/\tau$  größer als  $kT$  ist. Auch in diesem Falle wird jedoch die Feldunabhängigkeit der Suszeptibilität in schwachen Feldern nicht berührt. Insbesondere spielt es für die Suszeptibilität keine Rolle, ob die freie Weglänge kleiner oder größer als der Bahnradius ist.

Der Diamagnetismus von Elektronen im Kristallgitter zeigt außer einem Term, der von der Bewegung des Elektrons um das Atom herrührt, und wie beim freien Atom als Präzession der Elektronenbahn interpretiert werden kann, Terme, die dem Landauschen Diamagnetismus freier Elektronen entsprechen. Sie sind als typische Quanteneffekte keiner anschaulichen Interpretation fähig.

<sup>1)</sup> Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **74**, 1, 1932.

Diese Terme enthalten Quadrate der zweiten Ableitungen der Energiefunktion, die die Bewegung der Elektronen im Kristallgitter beschreibt [s. Gleichung (62c)]. Es sind daher insbesondere Fälle möglich, in denen dieser Diamagnetismus erheblich größer wird als der eines Gases von freien Elektronen. In diesem Falle beginnt die anomale Abhängigkeit des Momentes von der Feldstärke, die bei freien Elektronen erst für  $\mu H \sim kT$  eintritt, schon entsprechend früher.

Dieses Ergebnis ist möglicherweise mit dem anomalen magnetischen Verhalten von Wismut in Verbindung zu bringen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich begonnen und im Physikalischen Institut der Universität Rom beendet. Der Verfasser ist Herrn Prof. Pauli und Dr. Landau für interessante Diskussionen, der Rockefeller-Foundation für die Ermöglichung des Aufenthalts in Rom zu großem Dank verpflichtet.

November 1932.

---