

tuts der Technischen Hochschule zur Verfügung stellte, Herrn Professor F. Rost vom gleichen Institut für hilfreiche Diskussionen. Dem B und d e r F r e u n d e der Technischen Hochschule München danken wir für die

Bereitstellung von Mitteln zum Aufbau des Massenspektrometers. Auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Über die Existenz der Zener-Emission

Von WALTER FRANZ

Institut für theoretische Physik der Universität Münster
(Z. Naturforsch. 11a, 522—523 [1956]; eingegangen am 18. Mai 1956)

WANNIER¹ gelangte kürzlich auf Grund einer Abänderung der Methode von HOUSTON² zu dem Schluß, daß innere Feldemission aus dem Valenzband (ZENER-Emission) theoretisch nicht existiert. Dieses Ergebnis erscheint physikalisch unglaublich, da nicht einzusehen ist, weshalb eine Elektronenwelle nicht gedämpft die endliche Wegstrecke zurücklegen soll, welche benötigt wird, um aus dem äußeren elektrischen Feld die zu seiner Befreiung nötige Energie aufzunehmen. In der Tat zeigt eine nähere Untersuchung der WANNIERSchen Arbeit, daß der angebliche Beweis für die Nichtexistenz des ZENER-Effekts sich nicht halten läßt.

WANNIER sowohl wie HOUSTON gehen aus von der Ein-elektronen-SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) + e \vec{F} \cdot \vec{r} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \right] \chi(\vec{r}, t) = 0 \quad (1)$$

eines Elektrons im periodischen Gitterpotential $V(\vec{r})$ mit dem zusätzlichen Potential eines homogenen elektrischen Feldes $e \vec{F} \cdot \vec{r}$, welche sie durch Funktionen von folgendem Typus lösen:

$$\chi(\vec{k}, \vec{r}, t) = u(\vec{k}, \vec{r}) \exp \left[i \vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t E(\vec{R}(\tau)) d\tau \right]. \quad (2)$$

\vec{R} ist dabei ein durch das Feld zeitlich veränderter Wellenzahlvektor

$$\vec{R} = \vec{k} - \frac{e \vec{F}}{\hbar} t, \quad (3)$$

und $u(\vec{k}, \vec{r})$ besitzt die Periodizität der Blochschen Wellenfunktionen des Bandelektrons. Während HOUSTON genau die Blochsche Bandfunktion als Anfangszustand zur Zeit $t=0$ annimmt und dadurch unter dem Einfluß des elektrischen Feldes Übergänge in höhere Bänder erhält, weist WANNIER darauf hin, daß man mit Funktionen der Gestalt (2) Gl. (1) exakt lösen kann, wenn man u der Wellengleichung

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{k} - i \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right)^2 + V(\vec{r}) + i e \vec{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{k}} - E(\vec{k}) \right] u(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (4)$$

unterwirft, welche sich von der Blochschen Wellengleichung durch den Feldterm unterscheidet; dabei ergeben sich keine Übergänge in höhere Bänder, die ZENER-Emission würde also nicht existieren.

Da das WANNIERSche Resultat physikalisch unplausibel ist, hat man zu überprüfen, ob die von WANNIER bzw.

HOUSTON benützten nichtstationären Wellenfunktionen überhaupt zur Beschreibung eines vollbesetztes Bandes im homogenen elektrischen Feld geeignet sind. Zu diesem Zweck hat man nach der „besten“ Determinanten-Eigenfunktion des Vielelektronen-Problems zu suchen, deren Einelektronen-Funktionen von der Gestalt (2) sind. Da die Transformation (3) der \vec{k} -Vektoren nur eine zyklische Permutation der Zustände des vollbesetzten Bandes bedeutet, welche die Determinantenfunktion nicht verändert, ist diese von der Gestalt

$$\Psi = |u(\vec{k}_i, \vec{r}_j)| \exp \left[i \vec{k}_i \cdot \vec{r}_j \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E t \right]. \quad (5)$$

Jede Zeile der Determinante gehört zu einem Zustand, welcher durch \vec{k}_i (sowie durch den nicht eigens ange-schriebenen Spin) charakterisiert ist, während die Kolumnen je eine Elektronenkoordinate \vec{r}_j enthalten. Damit k den durch (3) geforderten kontinuierlichen Wertevorrat besitzt, muß man zum Limes unendlich vieler Elektronen übergehen; die Determinante (5) erhält dabei unendlich viele Reihen und Kolumnen und wird hinsichtlich \vec{k}_i kontinuierlich. E ist die zeitlich konstante Gesamtenergie des Bandes.

Die Bestimmung derjenigen Determinanten-Wellenfunktion, welche die Energie des Vielelektronen-Problems zu einem Minimum macht, führt bekanntlich auf die Fockischen Gleichungen. Da wir im Ansatz (5) jedoch durch die Blochsche Periodizitäts-Forderung die Mannigfaltigkeit der Einelektronen-Funktionen eingeschränkt haben, ergeben sich nicht ohne weiteres die Fockischen Gleichungen; durch das Potential des homogenen Feldes wird nämlich die Periodizität zerstört. Der Beitrag dieses Potentials zur Energie ist

$$\int e \vec{F} \cdot \vec{r} \sum_i |u(\vec{k}_i, \vec{r})|^2 d^3r. \quad (6)$$

Als räumliches Volumen legen wir einen großen Periodizitäts-Kubus zugrunde, welcher aus einer ganzen Anzahl von Elementarzellen besteht. Die Schwerpunkte der Elementarzellen mögen bei den Gittervektoren \vec{g} liegen. Wir zerlegen nun in jeder einzelnen Elementarzelle das Potential in folgender Weise:

$$e \vec{F} \cdot \vec{r} = e \vec{F} \cdot \vec{g} + e \vec{F} \cdot (\vec{r} - \vec{g}). \quad (7)$$

Der erste Summand ist ein Stufenpotential, das in jeder Elementarzelle konstant ist; der zweite Summand ergibt ein im Gitter periodisches Sägezahn-Potential. Da die Anzahl der Elektronen einer Elementarzelle fest vorgegeben ist, wird der Beitrag des Stufenpotentials zu (6) von der Wahl der Funktionen u unabhängig. Somit geht das Stufenpotential nicht in die Bestimmung der „besten“ Determinantenfunktion ein. Das Sägezahn-Potential andererseits hat die Periodizität des Gitters,

¹ G. H. WANNIER, Phys. Rev. 100, 1227 [1955].

² W. V. HOUSTON, Phys. Rev. 57, 184 [1940].



läßt daher die Periodizität des Ansatzes (5) unverändert; damit bestimmen sich die Einelektronen-Wellenfunktionen u aus einer Focksschen Gleichung, in welcher das lineare Potential des Feldes durch das Sägezahn-Potential ersetzt ist. Man gelangt nicht zu der WANNIERSCHEN Gl. (4), hat vielmehr an Stelle des dortigen Feldgliedes das periodische Potential $V(r)$ durch das Sägezahn-Potential zu ergänzen. Die besten Einelektronen-Wellenfunktionen (2) sind somit nicht von der WANNIERSCHEN Gestalt, sondern gleichen im wesentlichen den von

HOUSTON benützten; die ZENERSCHEN Übergänge finden statt, die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnen sich nach den Formeln von HOUSTON mit einer unbedeutenden Modifikation. Es bleibt hinzuzufügen, daß der Beitrag des Sägezahn-Potentials zur Gesamtenergie davon abhängt, wo im Raum die Zellengrenzen gelegt werden. Sieht man alle möglichen Lagen der Zellengrenzen als gleichberechtigt an und mittelt über sie, so verschwindet der Beitrag des Sägezahn-Potentials zur Gesamtenergie und man kehrt genau zur Houstonschen Theorie zurück.

Über die Relaxationszeiten und Eigenfunktionen des MAXWELLSCHEN GASES

Von L. WALDMANN

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 11 a, 523—524 [1956]; eingegangen am 8. Mai 1956)

Es werde ein reines, räumlich homogenes Gas betrachtet, dessen Zustand wenig von dem durch die Verteilungsfunktion

$$f^{(0)} = n_0 (\beta/\pi)^{3/2} e^{-\beta c^2}, \quad \beta = m/2 k T_0$$

beschriebenen, thermischen Gleichgewichtszustand abweicht (c Molekulargeschwindigkeit, m Molekülmasse, n_0 Teilchenkonzentration, T_0 Temperatur). Für die Verteilungsfunktion des Gases werde daher gesetzt

$$f(t, c) = f^{(0)} [1 + \Phi(t, c)],$$

wo dann im wesentlichen $\Phi \ll 1$. Für Φ gilt die genäherte (linearisierte) BOLTZMANN-Gleichung

$$f^{(0)} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -n_0^2 I(\Phi). \quad (1)$$

Der linearisierte Stoßoperator I ist bekanntlich¹ durch $n_0^2 I(\Phi) = \int \int \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1) g b db d\varepsilon dc_1$

gegeben ($\Phi_1 = \Phi(c_1)$ usw., c' , c'_1 Geschwindigkeiten nach dem Stoß, $g = |c - c_1|$, b = Stoßparameter, ε = Azimutwinkel von g' um g , $dc_1 = dc_{1x} dc_{1y} dc_{1z}$).

Nun sei die spezielle Zeitabhängigkeit

$$\Phi(t, c) = e^{-\omega t} \psi(c)$$

angenommen. Für $\psi(c)$ gilt dann nach (1)

$$n_0^2 I(\psi) = \omega f^{(0)} \psi. \quad (2)$$

Das ist eine Eigenwertgleichung, denn ψ darf für $c \rightarrow \infty$ nicht zu stark anwachsen, damit $f^{(0)}(1 + \psi)$ eine physikalisch sinnvolle Verteilungsfunktion darstellt. Die Eigenwerte ω sind die reziproken Relaxationszeiten des Gases. Für zwei Eigenfunktionen $\psi_N, \psi_{N'}$ zu verschiedenen Eigenwerten beweist man leicht die Orthogonalitätsrelation

$$\int \psi_N \psi_{N'} f^{(0)} dc = 0.$$

Für MAXWELLSCHE Moleküle, d. s. punktförmige Zentren, die sich mit der Kraft proportional r^{-5} abstoßen (r = Abstand), kann man sämtliche Eigenfunktionen

¹ s. z. B. S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge 1939, S. 110.

und Eigenwerte explizit angeben. Der folgende Weg führt dazu. Es seien die Funktionen

$$\Phi_l(\beta c^2, s) = (1-s)^{-3/2-l} e^{-\beta c^2 s/(1-s)}$$

betrachtet. Es läßt sich zeigen, daß

$$\begin{aligned} &n_0 I[\Phi_0(\beta c^2, s)] \\ &= f^{(0)} \int_0^\infty [\Phi_0(\beta c^2, s) \\ &\quad + 1 - \Phi_0(\beta c^2, s') - \Phi_0(\beta c^2, s_1')] 2\pi g b db, \end{aligned} \quad (3)$$

wo $s' = s \sin^2 \Theta$, $s_1' = s \cos^2 \Theta$

und $\Theta = \pi/2 - \chi/2$, $\chi = \angle(g g')$.

Nun ist bekanntlich Φ_l die erzeugende Funktion der SONINESCHEN Polynome $S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}$; es gilt²

$$S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}(x) = \frac{1}{r!} \left(\frac{\partial}{\partial s} \right)^r \Phi_l(x, s) \Big|_{s=0}.$$

Somit entnimmt man aus (3), indem man beiderseits die Differentiation $(\partial/\partial s)^r|_{s=0}$ ausführt,

$$n_0^2 I[S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}(\beta c^2)] = \omega_{0r} f^{(0)} S_{\frac{1}{2}}^{(r)}(\beta c^2), \quad (4)$$

wobei $\omega_{00} = 0$,

$$\omega_{0r} = n_0 2\pi \int_0^\infty (1 - \sin^{2r} \Theta - \cos^{2r} \Theta) g b db, \quad r > 0. \quad (5)$$

Damit hat man alle kugelsymmetrischen Eigenfunktionen im Sinn von (2) des MAXWELLSCHEN GASES und die zugehörigen Eigenwerte. — Um die nichtkugelsymmetrischen Eigenfunktionen zu finden, berechnet man zunächst $I[e^{-\beta(c-v)^2 \cdot s/(c-v)}]$, wo v eine beliebige feste Geschwindigkeit ist, entwickelt dann nach Kugelfunktionen und läßt schließlich $v \rightarrow 0$ gehen. Man erhält so als Verallgemeinerung von (3)

$$\begin{aligned} &n_0^2 I[S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}(\beta c^2) c^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi)] \\ &= \omega_{lr} f^{(0)} S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}(\beta c^2) c^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (6)$$

worin ϑ, φ Polarwinkel von c und Y_{lm} die Kugelflächenfunktionen sind. Für die Eigenwerte gilt

$$\begin{aligned} \omega_{lr} = n_0 \cdot 2\pi \int_0^\infty &[1 - \sin^{l+2r} \Theta P_l(\sin \Theta) \\ &- \cos^{l+2r} \Theta P_l(\cos \Theta)] g b db \end{aligned} \quad (7)$$

(P_l = LEGENDRESCHES Polynom). Wieder begegnet man also den von BURNETT³ in die Gastheorie eingeführten

² vgl. CHAPMAN u. COWLING, l. c.¹, S. 123.

³ D. BURNETT, Proc. London Math. Soc. 39, 385 [1935].