

auf die Halbleitereigenschaften von A^{III}B^V-Verbindungen.

Den angeführten Werten gemeinsam ist der Abfall des polaren Anteils von InP nach InAs, dem sich auch die Mischkristalle gut einfügen. Weitergehende Vergleiche zwischen s und E_{ion}/E_F dürften bei der Verschiedenartigkeit der zur Ermittlung dieser Größen beschrittenen Wege nicht möglich sein.

In all den betrachteten Fällen liegen die Eigenschaften der Mischkristalle in der ihrer Zusammensetzung entsprechenden Reihenfolge zwischen denen der Ausgangssubstanzen.

Den Herren Dr. O. G. FOLBERTH und Dr. R. GREMMEL-MAIER bin ich für die Überlassung der Präparate zu Dank verpflichtet, Herrn E. CASSEL für die sorgfältige Bearbeitung der optischen Flächen der Meßproben.

Transporterscheinungen in elastisch anisotropen Metallen*

Von JOACHIM APPEL

Aus der O s r a m - Studiengesellschaft, Augsburg
(Z. Naturforschg. 14 a, 379—393 [1959] ; eingegangen am 30. Januar 1959)

Es werden die elektrischen Transporteigenschaften der Metalle unter Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit und der Dispersion von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der thermischen Gitterwellen untersucht. Der Berechnung der Wechselwirkung von Elektronen und quantisierten Gitterschwingungen wird die Theorie von BLOCH zugrunde gelegt. Jedem Ausbreitungsvektor q im Wellenvektor-Raum der thermischen Gitterwellen werden gerade so viele longitudinale akustische Phononen zugeordnet wie der Kristall nichtäquivalente ausgezeichnete Richtungen hat (n), in denen es reine Longitudinal- und Transversalwellen gibt. Die Übergangswahrscheinlichkeit eines jeden der n möglichen Stoßprozesse hängt von einem Gewichtungsfaktor ab, der eine Funktion von $q/|q|$ ist und der der vollen Symmetrie des q -Raumes Rechnung trägt.

Die sich damit ergebende BLOCHsche Integralgleichung wird nach KOHLER als Variationsprinzip formuliert. Die Störung der Verteilungsfunktion der Elektronen unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes und eines Temperaturgradienten wird nach harmonischen Funktionen entwickelt, die invariant sind unter allen Symmetrioperationen der betreffenden Kristallpunktgruppe. Diese Funktionen bilden für die Winkelabhängigkeit der Störung im k -Raum (k =Ausbreitungsvektor einer Elektronenwelle) ein vollständiges Funktionensystem im Sinne von WEIERSTRASS. Durch die Anwendung der Darstellungstheorie der reinen dreidimensionalen Drehgruppe können die Koeffizienten für die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie für die Thermokraft mit dem RITZschen Verfahren einfach berechnet werden.

Verschiedene Möglichkeiten zur Anwendung, insbesondere auf einige Alkalimetalle, werden diskutiert.

Metalle, die in nichtkubischen Systemen kristallisieren, sind elastisch anisotrop. Die unabhängigen Komponenten des vierstufigen elastischen Tensors, insbesondere deren Anzahl, können mit den Methoden der Gruppentheorie für ein beliebiges Kristallsystem einfach ermittelt werden¹. Das elastische Verhalten von Metallen, die in kubischen Systemen kristallisieren, wird im allgemeinen durch drei unabhängige elastische Konstante c_{11} , c_{12} und c_{44} beschrieben². Gilt die CAUCHY-Relation

$$2c_{44} = c_{11} - c_{12}, \quad (1)$$

so gibt es nur zwei unabhängige elastische Konstanten, der Kristall verhält sich elastisch isotrop.

Kennt man die elastischen Konstanten eines Kristalls, so liefert die phänomenologische Theorie der Elastizität folgende allgemeine Ergebnisse für elastische Wellen mit der Wellenlänge $\lambda \gg a$ (a =kleinste Gitterkonstante):

a) Die ausgezeichneten Richtungen im q -Raum (= 1. BRILLOUIN-Zone im reziproken Gitter), in denen die ebenen elastischen Wellen mit dem reduzierten Wellenvektor q longitudinal oder transversal polarisiert sind³.

b) Die Schallgeschwindigkeiten u_l , u_{t1} und u_{t2} der longitudinalen bzw. transversalen polarisierten Wellen für die ausgezeichneten Richtungen. Die Schallgeschwindigkeiten sind in erster Näherung un-

* Vorgetragen im Tieftemperatur-Ausschuß auf der Deutschen Physikertagung in Essen, Oktober 1958.

¹ K. MÜLLER, Abhandl. d. Braunschweiger Wiss. Ges. 9, 115 [1957]. — H. J. JURETSCHKE, Notes for Physics 8493, Polytechn. Institute of Brooklyn, März 1951; l. c. 2, S. 585. —

W. VOIGT, Lehrbuch d. Kristallphysik, Teubner, Leipzig 1910, S. 569 ff.

² G. LEIBFRIED, Handb. d. Physik VII/1, Berlin 1955, S. 180.

³ F. BORGNIS, Phys. Rev. 98, 1000 [1956].



abhängig von $|q| = q$, d. h. Phasen- gleich Gruppengeschwindigkeit.

Bei kubischen Kristallen, in denen die CAUCHY-Relation (1) gilt, sind alle q -Richtungen ausgezeichnete Richtungen im Sinne von (a). Dieses Ergebnis liegt zusammen mit (b), d. h. $u_1 = u_1$ und $u_{t1} = u_{t2} = u_2$ für alle longitudinalen bzw. transversalen Wellen bekanntlich dem DEBYESchen Modell zur Berechnung der spezifischen Wärme der festen Körper auch für kurze Gitterwellen zugrunde. Die Gittertheorie von BORN und KARMANN⁴ und von BORN und BEGBIE⁵ zeigt, daß die DEBYESche Annahme nur im Grenzfall $\lambda \gg a$ und in elastisch isotropen Festkörpern gilt. Im allgemeinen ist die Phasengeschwindigkeit u einer thermischen Gitterwelle eine Funktion von q . Sie hängt sowohl von der Fortpflanzungsrichtung der Welle im Koordinatenraum⁶ als auch von der Wellenlänge der ebenen Welle ab. Für die ausgezeichneten Richtungen (a) läßt sich $u(q)$, d. h. die Dispersion in analytischer Form angeben.

In den bisherigen Arbeiten zur Theorie der elektrischen Transporteigenschaften von nichtpolaren Festkörpern ist für das Dispersionsspektrum der thermischen Gitterschwingungen das DEBYESche Modell zugrunde gelegt worden. Dann hängt mit den Annahmen von BLOCH über die stationären Energiezustände der Elektronen die zeitliche Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ nur von $|\mathbf{f}' - \mathbf{f}|$ oder dem Winkel ϑ zwischen dem Ausbreitungsvektor \mathbf{f} des Elektrons vor dem Stoß und dem Ausbreitungsvektor \mathbf{q} des beteiligten Phonons ab. Das führt auf eine isotrope Stoßzeit der Elektronen: $\tau(\mathbf{f}) = \tau(|\mathbf{f}|)$, sofern eine solche definiert werden kann. In die quantenmechanische Theorie der Wechselwirkung von Elektronen mit den quantisierten thermischen Gitterschwingungen, den Phononen, geht die Statistik der Phononen ein. Die mittlere Besetzungszahl des Zustandes

$$\hbar w(q) = \hbar u(q) q \quad (2)$$

ist durch die BOSE-EINSTEIN-Statistik gegeben:

$$N_0(q) = 1/(e^{\hbar w/kT} - 1). \quad (3)$$

Die Phasengeschwindigkeit $u(q)$ tritt als Exponentialfaktor auf. Daher hängt $N_0(q)$, die Anregung der thermischen Gitterschwingungen, insbesondere bei tiefen Temperaturen in starkem Maße von q ab. Der entsprechende Einfluß auf die zeitliche Übergangswahrscheinlichkeit und damit auf die Transporteigenschaften soll im folgenden untersucht werden.

In Abschn. I wird ein einfaches Modell für die Wechselwirkung von Elektronen und Phononen unter Berücksichtigung der Richtungsabhängigkeit und der Dispersion der Phasengeschwindigkeit der thermischen Gitterwellen entwickelt. In Abschn. II wird die BLOCHsche Integralgleichung für die Störung der Verteilungsfunktion der Elektronen nach KOHLER⁷ als Variationsprinzip formuliert und dieses mit einem geeigneten Ansatz für die Störung mit einem direkten Verfahren gelöst. In der zur Lösung adäquaten Schreibweise werden in Abschn. III die Transportkoeffizienten bestimmt.

I. Die Wechselwirkung Elektronen – Phononen

1. Das BARDEENSche Matrixelement

Wir legen unserem Modell für die Wechselwirkung von Elektronen und Phononen die BLOCHsche Theorie⁸ zugrunde. In dieser werden grundlegende Näherungen gemacht, wie die adiabatische Näherung und die Vernachlässigung von Phasenbeziehungen zwischen den verschiedenen Eielektronenzuständen – diese entspricht dem Stoßzahlansatz der kinetischen Gastheorie –, die in letzter Zeit eingehend untersucht und dabei für schwache Wechselwirkungen weitgehend gerechtfertigt worden sind*. Mit der DIRACschen Theorie der zeitproportionalen Übergangswahrscheinlichkeiten ist nach BLOCH die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons aus einem Anfangszustand \mathbf{f} in einen Endzustand \mathbf{f}' infolge der Absorption oder Emission eines Phonons im Zustand q pro Zeiteinheit

$$W(\mathbf{f}, \mathbf{f}') = \frac{2}{\hbar^2} |U(\mathbf{f}, \mathbf{f}')|^2 \frac{\sin\left(\frac{E(\mathbf{f}') - E(\mathbf{f})}{\hbar} t\right)}{\frac{E(\mathbf{f}') - E(\mathbf{f})}{\hbar}}. \quad (4)$$

⁴ M. BORN u. TH. V. KARMANN, Phys. Z. **13**, 297 [1912].

⁵ M. BORN u. G. H. BEGBIE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **188**, 179 [1947].

⁶ Der Ausbreitungsvektor \mathbf{f} definiert im Koordinatenraum eine Schar paralleler Ebenen, die Flächen konstanter Phase, auf denen \mathbf{f} senkrecht steht.

⁷ M. KOHLER, Z. Phys. **124**, 772 [1948] und **125**, 679 [1949].

⁸ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handb. d. Physik, Bd. 24, II, Berlin 1933.

* Z. B. A. HAUG, Z. Phys. **146**, 75 [1956]; B. GOODMAN, Phys. Rev. **110**, 888 [1958]; H. KÜMMEL, Z. Phys. **143**, 217 [1955]; D. A. GREENWOOD, Proc. Phys. Soc., Lond. **71**, 585 [1958].

Sind $E(\mathbf{f})$ und $\hbar w(\mathbf{q})$ die stationären Energiezustände von Elektronen und Phononen, so wird im thermischen Gleichgewicht die statistische Besetzung dieser Zustände durch die FERMI-DIRAC- bzw. die BOSE-EINSTEIN-Statistik geregelt:

$$f_0(\mathbf{f}) = \left(\exp \frac{E - \zeta}{kT} + 1 \right)^{-1}, \quad (5)$$

$$N_0(\mathbf{q}) = \left(\exp \frac{\hbar w}{kT} - 1 \right)^{-1}. \quad (6)$$

Die mittlere Besetzungszahl $N_0(\mathbf{q})$ eines Phononenzustandes ist der statische Mittelwert der Oszillatorquantenzahl $n(\mathbf{q})$ der Normalschwingung mit der Energie $\hbar w(n + \frac{1}{2})$. Unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips ist mit (5) und (6) die Über-

gangswahrscheinlichkeit:

$$W(\mathbf{f}, \mathbf{f}') f_0(\mathbf{f}) [1 - f_0(\mathbf{f}')] \equiv V(\mathbf{f}, \mathbf{f}'). \quad (7)$$

Mit dem BLOCHschen Ansatz für das Störpotential $\delta V(\mathbf{r})$ — *nichtstarre* Verschiebung der Gitterbausteine — ist bei Voraussetzung sphärischer Energieflächen $E = (\hbar^2/2m) K^2$ (m = scheinbare Masse, $|\mathbf{f}| = K$) und kugelsymmetrische Eigenfunktionen das Matricelement U nur dann von Null verschieden, wenn die Elektronen mit longitudinalen akustischen Gitterwellen wechselwirken und die Auswahlregel $\mathbf{f}' = \mathbf{f} \pm \mathbf{q} + 2\pi \mathbf{g}$ gilt. \mathbf{g} ist ein Vektor im reziproken Gitter. Wir vernachlässigen die Stoßprozesse $\mathbf{g} \neq 0$, berücksichtigen also die Umklappprozesse nicht. Dann ist das Matricelement:

$$|U(\mathbf{f}, \mathbf{f}')|^2 = \frac{\hbar}{2 \varrho N \Omega} \left(\frac{2C}{3} \right)^2 \frac{q}{u} \begin{cases} n(\mathbf{q}), & \begin{cases} \mathbf{f}' = \mathbf{f} + \mathbf{q}, \\ n' = n - 1, \end{cases} \\ n(\mathbf{q}) + 1, & \begin{cases} \mathbf{f}' = \mathbf{f} - \mathbf{q}, \\ n' = n + 1. \end{cases} \end{cases} \quad (8)$$

ϱ ist die Dichte, N die Anzahl der Atome im Periodizitätsvolumen. Ω ist das Atomvolumen, $\frac{4}{3} \pi r_0^3$. C ist die BLOCHsche Konstante nach der Definition von SOMMERFELD und BETHE, $C = \zeta$.

Im Rahmen der Störungstheorie 1. Ordnung hat BARDEEN⁹ das Matricelement U genauer berechnet. Dabei wird berücksichtigt, daß sich das Störpotential δV aus zwei Anteilen zusammensetzt:

a) aus δV_i , der Störung des Potentialfeldes der Ionen infolge ihrer *starr* Verschiebung, und

b) aus δV_e , der Potentialstörung, die berücksichtigt, daß durch die Potentialänderung δV_i eine neue Verteilung der Valenzelektronen induziert wird.

Die Potentialänderung δV_e kompensiert einen Teil der Potentialänderung δV_i . Die entsprechenden Komponenten des Matricelementes U haben daher entgegengesetztes Vorzeichen. Bei tiefen Temperaturen, wo nur die langen Gitterwellen angeregt sind, stimmen die Ergebnisse von BLOCH und BARDEEN für die elektrische Leitfähigkeit überein. Ein wesentliches Ergebnis der BARDEENschen Arbeit ist, daß U vom Streuwinkel $\vartheta_s = \angle(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ abhängt. Mit

$$v = \sin(\vartheta_s/2) \quad (9)$$

tritt in (8) an die Stelle der Konstanten C die Funk-

tion¹⁰

$$G(v) = \zeta g(v) \frac{1 + \{V_0(r_0) - E_0\} \frac{3v^2}{b\zeta}}{\frac{1}{2} + \frac{1-v^2}{4v} \log \left(\frac{1+v}{1-v} \right) + \frac{2v^2}{b}}, \quad (10)$$

$g(v) = v^{-3} [\sin(18\pi)^{1/3} v - (18\pi)^{1/3} v \cos(18\pi)^{1/3} v]$. Es ist $b = e^2 K_m / \pi \zeta$ mit der üblichen Definition von K_m . $V_0(r)$ besteht aus zwei Anteilen, dem Potential eines positiv geladenen Ions und dem mittleren COULOMB-Potential einer gleichmäßig über die Elementarzelle verschmierten negativen Ladung. E_0 ist die Energie des Grundzustandes, die sich aus der SCHRÖDINGER-Gleichung mit $V_0(r)$ als Potential nach der Methode von WIGNER und SEITZ ergibt. Wesentlich ist, daß in (10) bereits der Energiesatz berücksichtigt ist, der sich erst bei der Integration über den \mathbf{q} -Raum ergibt. Die Energieänderung $\hbar w$ bei einem Stoßprozeß bleibt unberücksichtigt, es ist $v = q/2 K_m$ gesetzt worden. Wegen $\hbar w/E(K) \ll 1$ für $K \simeq K_m$ ist es erlaubt, an dieser Stelle bei der Definition des Streuwinkels ϑ_s die Energieänderung zu vernachlässigen. Bei tiefen Temperaturen sind nur die langen Gitterwellen angeregt, daher ist ϑ_s klein. Im Grenzfall $\vartheta_s \rightarrow 0$ ergibt sich $\lim G(v) = \zeta = C$.

2. Die Symmetrie von $V(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$

Das Matricelement (8) wird mit $C = G(\vartheta_s)$ der folgenden Untersuchung zugrunde gelegt, in der für

⁹ J. BARDEEN, Phys. Rev. **52**, 688 [1937].

¹⁰ H. JONES zeigt, daß diese formale Substitution zu dem richtigen Ergebnis für $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ führt; Handb. d. Phys., Bd. XIX, Berlin 1956.

elastisch anisotrope Metalle die Übergangswahrscheinlichkeit $V(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ berechnet wird. V ist durch die reduzierten Ausbreitungsvektoren

$$\mathbf{f} \begin{cases} K_x = K \sin \Theta \cos \varphi, \\ K_y = K \sin \Theta \sin \varphi, \\ K_z = K \cos \Theta, \end{cases} \quad \mathbf{q} \begin{cases} q_x = q \sin \vartheta \cos \varphi, \\ q_y = q \sin \vartheta \sin \varphi, \\ q_z = q \cos \vartheta \end{cases}$$

bestimmt. \mathbf{f} ist auf ein festes Koordinatensystem und \mathbf{q} auf \mathbf{f} als Polarachse bezogen (Abb. 1) Da die

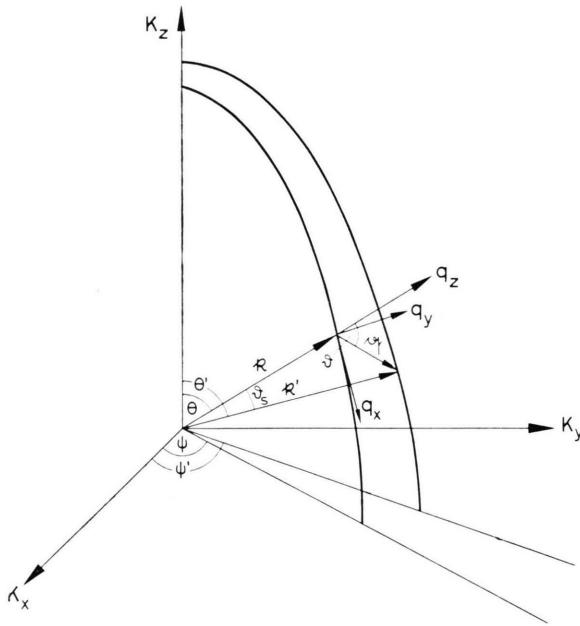


Abb. 1. Die Winkelvariablen der Wellenvektoren.

Phasengeschwindigkeit u von \mathbf{q} abhängt, gilt das selbe auch für V . Es ist nun wenig aussichtsreich, wie man sich bald überzeugen kann, bei tiefen Temperaturen die Blochsche Integralgleichung unter Zugrundelegung einer Übergangswahrscheinlichkeit V zu lösen, in der die Phasengeschwindigkeit u der thermischen Gitterwellen explizit von \mathbf{q} abhängt. Wir suchen einen anderen Weg, der es gestattet, den Einfluß der Richtungsabhängigkeit und der Dispersion von u auf V so zu erfassen, daß die Blochsche Integralgleichung ohne größere Schwierigkeiten als im isotropen Fall, wo V nur von $|\mathbf{q}|$ abhängt, gelöst werden kann.

Unser Modell für V geht von der Tatsache aus, daß zu jeder Kristallpunktgruppe im zugeordneten \mathbf{q} -Raum eine Anzahl von ausgezeichneten Richtungen \mathbf{q}_j ($j=1, 2, 3, \dots$) gehört, in denen es reine Longitudinalwellen gibt. Diese ausgezeichneten Richtungen bilden auf Grund der Kristallsymmetrie \mathbf{q} -Sterne

im \mathbf{q} -Raum. Unabhängig von der Anzahl der äquivalenten \mathbf{q} -Vektoren, die zu einem Stern¹¹ gehören, wird im folgenden angenommen, daß es n Sterne und damit n nichtäquivalente ausgezeichnete Richtungen \mathbf{q}_j ($j=1, 2, \dots, n$) gibt. Für diese Richtungen sei die Dispersion $u_j(\mathbf{q})$ bekannt. Die erste Forderung an die Übergangswahrscheinlichkeit V ist daher, daß sie für $\mathbf{q}=\mathbf{q}_j$ die exakten, durch $u_j(\mathbf{q})$ gegebenen Werte annehmen. Die zweite Forderung ist, daß für $u_1(\mathbf{q})=u_2(\mathbf{q})=\dots=u_n(\mathbf{q})$ die Übergangswahrscheinlichkeit in die des isotropen Modelles, (8), übergeht. Die dritte Forderung ist $V(\mathbf{f}, \mathbf{f}')=V(\mathbf{f}', \mathbf{f})$, damit die mikroskopische Reversibilität der Prozesse gewährleistet ist. Sie ist auf Grund der Kristallsymmetrie von selbst erfüllt.

Zur Definition der Übergangswahrscheinlichkeit, die den drei genannten Forderungen genügt, betrachten wir ohne Einschränkung des allgemeinen Falles einen speziellen \mathbf{f} -Vektor, z. B. $\mathbf{f}=\mathbf{K}_z$. Ein Elektron mit dem Quasiimpuls $\hbar \mathbf{K}_z$ kann mit verschiedenen Phononen Stoßprozesse: $\mathbf{K}_z \rightarrow \mathbf{K}_z \pm \mathbf{q}$ erleiden. Dabei gilt nach (8) zunächst der Impulssatz:

$$\mathbf{f}' = \mathbf{K}_z \pm \mathbf{q}. \quad (11a)$$

Der Energiesatz

$$E(\mathbf{f}') = E(\mathbf{K}_z) \pm \hbar u(\mathbf{q}) q \quad (11b)$$

ergibt sich erst später bei der Integration über den \mathbf{q} -Raum. Wir legen nun das folgende Modell zugrunde:

Zu jedem Ausbreitungsvektor \mathbf{q} gibt es so viele verschiedene Phononen $\hbar w_\kappa(\mathbf{q})$, wie der Kristall nichtäquivalente ausgezeichnete Richtungen hat, in denen es reine Longitudinalwellen gibt. Die mittleren Besetzungszahlen der verschiedenen Zustände werden im thermischen Gleichgewicht durch die n Verteilungsfunktionen

$$N_0(w_\kappa) = 1/(e^{\hbar w_\kappa/kT} - 1)$$

geregelt. Der Index $\kappa=1, 2, \dots, n$ zählt die im allgemeinen verschiedenen Vektoren \mathbf{q}_κ in einer festen \mathbf{q} -Richtung ab. Der Index $j=1, 2, \dots, n$ zählt die verschiedenen \mathbf{q} -Sterne des Wellenvektorraumes. Mit diesem Modell sind an Stelle eines Überganges (11a, b), an dem ein Phonon mit dem Wellenvektor \mathbf{q} beteiligt ist, n Übergänge mit den Wellenvektoren \mathbf{q}_κ möglich. Die Vektoren \mathbf{q} und \mathbf{q}_κ unterscheiden sich nur in ihren absoluten Werten um geringe Beträge. Diese Unterschiede würden verschwinden,

¹¹ Stern (=star) im Sinne von L. BOUKAERT, R. SMOLUCHOWSKI u. E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 [1936].

wenn die Energieänderungen bei Stoßprozessen vernachlässigbar wären. Für die n Übergänge $K_z \rightarrow K_z \pm q_\kappa$ gelten die Impulssätze

$$\mathbf{f}_\kappa' = K_z \pm q_\kappa, \quad \frac{q_\kappa}{q} = \frac{q}{q_\kappa} \quad (12a)$$

und, wie sich später zeigt, die Energiesätze

$$E(\mathbf{f}_\kappa') = E(K_z) \pm \hbar u_\kappa(q_\kappa) q_\kappa \quad (12b)$$

Damit sind zu jedem nach (11 a, b) erlaubten q -Vektor die zugehörigen n Ausbreitungsvektoren q_κ eindeutig bestimmt. Die Übergangswahrscheinlichkeit für einen der Stoßprozesse (12 a, b) ist

$$V(K_z, \mathbf{f}_\kappa') = g_\kappa(\vartheta, \varphi) V(|K_z - \mathbf{f}_\kappa'|). \quad (12c)$$

Die Funktionen g_κ müssen den unten genannten Symmetrieanforderungen an die Übergangswahrscheinlichkeit genügen. Da n Übergänge (12) an

Stelle eines Überganges (11) möglich sind, ist die Wahrscheinlichkeit $V(K_z, \mathbf{f}')$ für den Stoßprozeß $K_z \rightarrow K_z \pm q$ formal zu ersetzen durch eine Summe von n Wahrscheinlichkeiten für die Stoßprozesse $K_z \rightarrow K_z \pm q_\kappa$:

$$V(K_z, \mathbf{f}') \triangleq \sum_{\kappa=1}^n V(K_z, \mathbf{f}_\kappa'). \quad (13)$$

Es ist das $\text{sgn} \triangleq$ (entspricht) verwendet, denn (13) kann im allgemeinen nicht als Gleichung im strengen Sinne aufgefaßt werden, weil auf der linken Seite die exakte Funktion $u = u(q)$ steht. Wesentlich ist, daß (13) für die ausgezeichneten Richtungen im q -Raum mit dem Gleichheitszeichen gilt und daß die Symmetrieeigenschaften der linken und rechten Seite hinsichtlich des q -Raumes dieselben sind (s. u.).

Die Wahrscheinlichkeit eines jeden der n Übergänge hängt von den Koeffizienten g_κ ab. Von diesen ist zu verlangen:

$$q_\kappa = q_j = q, \quad : \quad g_{\kappa=j} = 1, \quad g_{\kappa \neq j} = 0, \quad (14a)$$

$$u_1(q) = u_2(q) = \dots = u_n(q), \quad : \quad \sum_{\kappa=1}^n g_\kappa(\vartheta, \varphi) = 1, \quad (14b)$$

$$q_\kappa/q_\kappa = q/q \text{ beliebig} \quad : \quad g_\kappa(\vartheta, \varphi) = g_\kappa(\pi - \vartheta, \varphi + \pi). \quad (14c)$$

Die Funktionen $g_\kappa(\vartheta, \varphi)$, die den obigen Forderungen genügen, müssen außerdem der vollen Kristallsymmetrie Rechnung tragen. Jede Übergangswahrscheinlichkeit muß bei festem Ausbreitungsvektor \mathbf{f} die Symmetrie des q -Raumes, also die der ersten BRILLOUIN-Zone haben.

Dieselbe Symmetrieforderung gilt auch für viele andere physikalische Größen, die von einem reduzierten Wellenvektor \mathbf{f} oder q – beide haben dieselben geometrischen Eigenschaften – abhängen. Insbesondere gilt dieses auch für die stationären Energiezustände $E(\mathbf{f})$ der Elektronen. Im Zusammenhang mit der Berechnung von $E(\mathbf{f})$ für Natrium haben VON DER LAGE und BETHE¹² für kubische Punktgruppen die

harmonischen Funktionen des α -Typs, $H_\lambda(\vartheta, \varphi)$ ermittelt. Später haben BELL¹³ und ALTMANN¹⁴ auch für andere Punktgruppen die harmonischen Funktionen des α -Typs angegeben. Diese Funktionen zeichnen sich unter allen anderen harmonischen Funktionen einer Punktgruppe dadurch aus, daß sie

sich nach der identischen Darstellung der Punktgruppe transformieren. Die Funktionen H_λ sind also invariant bei allen Symmetrieeoperationen des q -Raumes. Sie werden dargestellt durch Linearkombinationen von sphärisch harmonischen Funktionen:

$$H_\lambda(\vartheta, \varphi) = \sum_{\mu} c_{\lambda\mu} (Y_{\lambda}^{\mu} + Y_{\lambda}^{-\mu}). \quad (15)$$

Die Funktionen Y_{λ}^{μ} sind wie bei ALTMANN¹⁴ normiert:

$$Y_{\lambda}^{\mu}(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{2\lambda+1}{4\pi} \frac{(\lambda-|\mu|)!}{(\lambda+|\mu|)!} \right)^{1/2} P_{\lambda}^{\mu}(\cos \vartheta) e^{i\mu\varphi}. \quad (16)$$

Je geringer die Symmetrie eines Gitters ist, desto mehr harmonische Funktionen $H_\lambda(\vartheta, \varphi)$ gibt es in einem festen Bereich der λ -Werte.

Mit (12) schreiben wir die Funktionen $g_\kappa(\vartheta, \varphi)$ als Linearkombinationen von harmonischen Funktionen:

$$g_\kappa = \sum_{\lambda} g_{\kappa\lambda} H_{\lambda}. \quad (17)$$

Dabei ist die Anzahl der berücksichtigten harmonischen Funktionen H_λ gleich der Anzahl der nicht-äquivalenten ausgezeichneten Richtungen im q -Raum¹⁵. Die Konstanten $g_{\kappa\lambda}$ ergeben sich aus den

¹² F. C. VON DER LAGE u. H. A. BETHE, Phys. Rev. **71**, 612 [1949].

¹³ D. G. BELL, Rev. Mod. Phys. **26**, 11 [1954].

¹⁴ S. L. ALTMANN, Camb. Phil. Soc. **53**, 343 [1956].

Gln. (14). Allgemein gilt mit (17), daß (14 a) und (14 b) nicht nur verträglich sind, sondern (14 b) bereits in (14 a) enthalten ist.

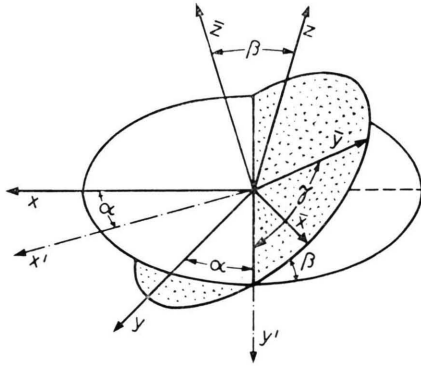


Abb. 2. Die EULERSchen Winkel: α Drehung um z -Achse, β Drehung um y' -Achse, γ Drehung um z -Achse.

Mit (14) und (17) sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für eine feste Richtung, $\mathbf{f} = K_z$, bekannt. Sie werden für einen beliebigen \mathbf{f} -Vektor durch Anwendung einer geeigneten Koordinatentransformation auf die Funktionen $g_\kappa(\vartheta, \varphi)$ erhalten. Eine solche Transformation wird zweckmäßig durch die in Abb. 2 angegebenen EULERSchen Winkel beschrieben. Definiert man den Vektor \mathbf{f} durch sphärische Polarkoordinaten und setzt man

$$\alpha = \varphi, \quad \beta = \Theta \quad \text{und} \quad \gamma = 0,$$

so wird der Vektor $\mathbf{f}(0, 0, K)$ in den Vektor $\mathbf{f}(K_x, K_y, K_z)$ übergeführt ($K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$). Die lineare Beziehung zwischen der alten Funktion $g_\kappa(\vartheta, \varphi)$ und der neuen Funktion $\Re(\varphi, \Theta, 0) g_\kappa(\vartheta, \varphi)$ wird durch die Darstellungskoeffizienten¹⁶

$$\mathfrak{D}^{(\lambda)}[\Re(\alpha, \beta, \gamma)]_{\mu'\mu} = i^{|\mu'|+|\mu|} i^{|\mu|+|\mu|} e^{i\mu'\alpha} e^{i\mu\gamma} \cdot \sum_{\nu} (-1)^{\nu} \frac{[(\lambda+\mu)! (\lambda-\mu)! (\lambda+\mu')! (\lambda-\mu')!]}{[(\lambda-\mu'-\nu)! (\lambda+\mu-\nu)! \nu! (\nu-\mu-\mu')!]} \cos^{2\lambda+\mu-\mu'-2\nu} \frac{\beta}{2} \sin^{2\nu+\mu'-\mu} \frac{\beta}{2} \quad (18)$$

der $(2\lambda+1)$ -dimensionalen Darstellung $\mathfrak{D}^{(\lambda)}$ der dreidimensionalen reinen Drehgruppe gegeben. Unter den Operationen \Re transformieren sich die Funktionen Y_{λ}^{μ} gemäß:

$$\Re Y_{\lambda}^{\mu} = \sum_{\mu'=-\lambda}^{+\lambda} \mathfrak{D}_{\mu'\mu}^{(\lambda)} Y_{\lambda}^{\mu'}. \quad (19)$$

Mit (13) bis (19) erhält man

$$V(\mathbf{f}, \mathbf{f}') \triangleq \sum_{\kappa \lambda \mu} g_{\kappa \lambda} c_{\lambda \mu} \sum_{\mu'} \{ \mathfrak{D}^{(\lambda)}[\Re(\varphi, \Theta, 0)]_{\mu'\mu} + \mathfrak{D}_{\mu'-\mu}^{(\lambda)} \} Y_{\lambda}^{\mu'}(\vartheta, \varphi) V(|\mathbf{f} - \mathbf{f}'|). \quad (20)$$

Diese Beziehung besagt, daß die rechte Seite als Summe der Wahrscheinlichkeiten für n Stoßprozesse $\mathbf{f}' = \mathbf{f} \pm \mathbf{q}_{\kappa}$ in der BLOCHSchen Integralgleichung an die Stelle von $V(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ tritt. Die Voraussetzungen für (20) sind:

sphärische Energieflächen: $E = (\hbar^2/2m) K^2$, Vernachlässigung der Abweichungen der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht: $N = N_0$, Vernachlässigung von Umklappprozessen: $\vartheta_{\text{sz}} < 79^\circ$.

II. Die Blochsche Integralgleichung

1. Das KOHLERSche Variationsprinzip

Mit dem Ansatz

$$f = f_0 - \Phi(\mathbf{f}) (\partial f_0 / \partial E) \quad (21)$$

für die gestörte Verteilungsfunktion f der Elektronen ist die BLOCHSche Integralgleichung für die Störung Φ gegeben durch:

$$\left[\left(e \mathfrak{F} - T \text{grad} \frac{\zeta}{T}, \mathbf{v} \right) - \frac{E}{T} (\mathbf{v} \text{grad} T) \right] \frac{\partial f_0}{\partial E} = L(\Phi). \quad (22)$$

¹⁵ Im Prinzip denselben Ansatz hat W. V. HOUSTON (Rev. Mod. Phys. **20**, 161 [1948]) für die Anzahl der Normalschwingungen $F(w)$ im Frequenzbereich w bis $w+dw$ und im räumlichen Winkелеlement gemacht. Davon ausgehend haben verschiedene Autoren $F(w)$ und die spezifische Wärme für kubische Kristalle berechnet; s. z. B. D. D. BETTS, A. B. BHATIA u. M. WYMAN, Phys. Rev. **104**, 37 [1956].

¹⁶ Mit der Definition der EULERSchen Winkel nach Abb. 2 und der Normierung (17) für die sphärisch harmonischen Funktionen ergeben sich die Koeffizienten der Darstellung $\mathfrak{D}^{(\lambda)}$ in der Form (18). E. WIGNERS Normierung der Darstellungskoeffizienten geht auf die Definition der Winkel-Variablen im Linkssystem zurück.

L ist der in üblicher Weise definierte Integraloperator:

$$L(\Phi) = \frac{N\Omega}{8\pi^3 kT} \int V(\mathbf{f}, \mathbf{f}') [\Phi(\mathbf{f}) - \Phi(\mathbf{f}')] d\mathbf{f}'. \quad (23)$$

\mathcal{E} ist das äußere elektrische Feld, $-|e|$ ist die Ladung des Elektrons und v dessen Geschwindigkeit:

$$v = \frac{1}{h} \text{grad} E.$$

v hat mit unserer Voraussetzung über die stationären Energiezustände $E(\mathbf{f})$ die Komponenten $v_x = (\hbar/m) K_x$ usw. Damit kann (22) in der einfachen Form

$$\sum_{\xi=x,y,z} \frac{\hbar}{m} K_{\xi} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(e F_{\xi} + T \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\xi}{T} \right) + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) = L(\Phi) \quad (22a)$$

geschrieben werden. Es wird im folgenden die wesentliche Voraussetzung gemacht, daß das äußere elektrische Feld und der Temperaturgradient in z -Richtung orientiert sind. Diese Annahme bedeutet in elastisch anisotropen Metallen, die in kubischen Systemen kristallisieren, keine Einschränkung. In diesem Fall reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Komponenten der Tensoren 2. Stufe, durch die die Transportkoeffizienten definiert werden, auf je eine Komponente. Alle anderen Metalle haben eine Symmetrieachse, die mit der z -Richtung des Koordinatenraumes zusammenfallen möge. Wir berechnen danach nur die Tensorkomponente mit dem Indexpaar zz , z. B. die Komponente σ_{zz} der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma \equiv \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}.$$

Alle anderen Tensorkomponenten, insbesondere auch Symmetriebeziehungen zwischen abhängigen Komponenten, können mit geringem Mehraufwand, wie jeweils an geeigneter Stelle gezeigt wird, aus dieser Arbeit ermittelt werden. Hier wird nur der Übersicht wegen zunächst auf die allgemeine Darstellung verzichtet. Da L ein linearer Operator ist, zerfällt mit dem Ansatz

$$\Phi = \frac{\hbar}{m} \left(e F_z + T \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\xi}{T} \right) \right) \Phi_1 + \frac{\hbar}{m} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \Phi_2 \quad (24)$$

die Integralgleichung in zwei Gleichungen:

$$L(\Phi_i) = K_z E^{i-1} \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (i=1, 2). \quad (25)$$

Nach KOHLER¹⁷, der (22) in ein Variationsprinzip umgeformt hat, haben die Lösungen Φ_i von (25) unter allen geeigneten Vergleichsfunktionen¹⁸ die Eigenschaft, daß sie die Funktionen

$$(\Phi_i, \Phi_i) \equiv \int \Phi_i L(\Phi_i) \frac{d\mathbf{f}}{4\pi^3} \quad (i=1, 2) \quad (26)$$

zum Maximum machen unter den Nebenbedingungen

$$(\Phi_i, \Phi_i) = \int \Phi_i E^{i-1} K_z \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{d\mathbf{f}}{4\pi^3} \quad (i=1, 2). \quad (27)$$

KOHLER konnte zeigen, daß bis auf den Faktor $1/T$ die Funktion (Φ, Φ) die Entropievermehrung durch Stöße pro sec und pro cm^3 darstellt¹⁹. Die Aufstellung des Extremalprinzips geht von der mikroskopischen Reversibilität der Stoßprozesse aus. Diese beiden Punkte lassen die Schwierigkeiten erkennen, die mit der Formulierung des Transportproblems im Magnetfeld verknüpft sind²⁰.

2. Die Lösung des Variationsproblems

a) Der Lösungsansatz

Das Variationsproblem (26) und (27) wird mit dem RITZschen Verfahren gelöst. Zu diesem Zweck werden die Störfunktionen nach einem vollständigen Funktionensystem entwickelt. Für die Winkelabhängigkeit bieten sich nach VAN DER LAGE und BETHE sofort die harmonischen Funktionen des α -Typs an. Diese bilden ein vollständiges Funktionensystem im Sinne von WEIERSTRASS²¹ für alle Funktionen, die invariant sind unter den Symmetrioperationen der zugehörigen Kristallpunktgruppe. Die Entwicklung nach harmonischen Funktionen des α -Typs bietet im Prinzip denselben Vorteil, den die genannten Autoren bei der Berechnung der Eigenfunktionen für die stationären Energiezustände der Elektronen eines Alkalimetalles im Rahmen der verbesserten Zellulär-Methode ausgenutzt haben. Es sind nur verhältnismäßig wenige Entwicklungskoeffizienten notwendig, um die Winkelabhängigkeit der Funktionen Φ_i im \mathbf{f} -Raum zu kennen. Wir machen den Ansatz:

¹⁷ M. KOHLER, I. c. 7.

¹⁸ A. H. WILSON, Theory of Metals, University Press, Cambridge 1954, S. 300 ff.

¹⁹ Für das verallgemeinerte Variationsprinzip, $N \neq N_0$ hat D. DORN, Z. Naturforschg. **12a**, 739 [1957] den entsprechenden Beweis geliefert.

²⁰ J. ZIMAN, Canad. J. Phys. **34**, 1256 [1956]. — G. E. TAUBER, Canad. J. Phys. **36**, 1308 [1958].

²¹ Herrn Dr. A. B. BHATTIA danke ich für eine persönliche Mitteilung zur Klärung dieses Punktes.

$$\Phi_i(\mathbf{f}) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (K_x c_{nl}^{(i)} + K_y b_{nl}^{(i)} + K_z a_{nl}^{(i)}) \eta^n H_l, \quad (i=1, 2), \quad \eta = (E - \zeta)/kT. \quad (28)$$

Wir haben angenommen, daß in nichtkubischen Kristallen die z -Achse mit der Symmetrieachse zusammenfällt. Daher gilt allgemein $b_{nl}^{(i)} = c_{nl}^{(i)}$. Mit der – in kubischen Metallen nicht einschränkenden – Voraussetzung, daß die äußeren Felder in z -Richtung orientiert sind, ist $b_{nl}^{(i)} = c_{nl}^{(i)} = 0$. Nur die Zahlen $a_{nl}^{(i)}$ werden dann als die zu variierenden Parameter betrachtet. Ihr endgültiger Wert hängt von der Anzahl der tatsächlich berücksichtigten Reihenglieder ab. Die Glieder können nach „Sätzen“ so geordnet werden, daß in dem Glied $\eta^n H_p$, wobei die Funktionen H_p die nach natürlichen Zahlen $p=0, 1, 2, 3$ geordneten Funktionen H_l sind, die Summe $(n+p)$ konstant ist. Das ist eine Ordnungsvorschrift. Die Zahl $(n+p)$ nimmt von Satz zu Satz ebenso wie die Anzahl der Reihenglieder eines Satzes um 1 zu. Über die Konvergenz der Vergleichsfunktionen $\Phi_i^{(n+p)}$ – die Entwicklung (28) wird nach dem $(n+p)$ -ten Satz abgebrochen – gegen die richtigen Funktionen lassen sich keine allgemeinen Aussagen machen. Bei einem speziellen Beispiel scheint die Konvergenz gut zu sein.

Bemerkt sei an dieser Stelle noch, daß die obige Ordnungsvorschrift, bei der von Satz zu Satz sowohl die Energieabhängigkeit als auch die Winkelabhängigkeit der Vergleichsfunktionen verbessert wird, nicht immer die zweckmäßigste ist. Die magnetische Widerstandsänderung ist z. B. ein Effekt, der in kubischen Metallen auch durch die Richtungsunabhängigkeit der Funktion Φ_1/K_z verursacht sein kann.

Zur Formulierung des Extremalprinzips unter Berücksichtigung von (28) werden die Definitionen getroffen:

$$\alpha_r^{(i)} = \int E^{i-1} \eta^n H_l K_z^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{df}{4\pi^3} \quad (i=1, 2) \quad (29)$$

und

$$d_{rs} = \int (\eta^n K_l) L(\eta^{n*} H_{l*}) K_z^2 \frac{df}{4\pi^3} \quad (30)$$

Der Buchstabe r steht an Stelle des Index-Paares n, l und der Buchstabe s an Stelle von n^*, l^* . Es läßt sich

leicht zeigen, daß die Matrix (d_{rs}) symmetrisch ist.

Die Umformung des Variationsprinzips (26) mit der Nebenbedingung (27) in eine gewöhnliche Extremalaufgabe der Differentialrechnung erfolgt analog zum isotropen Fall²². Mit (28) ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für die Unbekannten $a_s^{(i)}$:

$$\sum_s d_{rs} a_s^{(i)} - \alpha_r^{(i)} = 0 \quad (i=1, 2); \quad (31)$$

r durchläuft alle Index-Paare.

b) Die Größen $\alpha_r^{(i)}$ und d_{rs}

Bei beliebiger Kristallsymmetrie ist $\mathbf{f}=0$ bzw. $\mathbf{q}=0$ Inversionszentrum der ersten BRILLOUIN-Zone. Das liegt in der Kristall-Symmetrie oder/und in derjenigen, die sich aus der Zeitinversion ergibt, begründet und hat zur Folge, daß bei den harmonischen Funktionen des α -Typs die Zahlen m bzw. μ nur gerade Zahlen sein können.

Die Größen $\alpha_r^{(i)}$ kann man sofort angeben. Es ist

$$\alpha_r^{(i)} = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \alpha_n^{(i)} \alpha_l \quad (i=1, 2). \quad (32)$$

Dabei ist

$$\alpha_n^{(i)} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^{i+1/2} \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \eta^n d\eta \quad (i=1, 2),$$

$$\alpha_l = \frac{1}{4\pi^3} \sum_m \frac{2cm}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_l^m(\cos \Theta) \cos m\psi \cdot \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta d\psi. \quad (34)$$

Die P_l^m sind die normierten zugeordneten LEGENDRE'schen Funktionen:

$$Y_l^m(\Theta, \psi) = \frac{P_l^m(\cos \Theta)}{\sqrt{2\pi}} e^{im\psi}.$$

Man findet²³:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{l=0} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\pi^5} \right)^{1/2} c_{00} \\ \alpha_{l=2} &= \frac{2}{15} \left(\frac{5}{\pi^5} \right)^{1/2} c_{20} \end{aligned} \right\} m=0. \quad (35)$$

Alle anderen α_l verschwinden. Etwas mehr Aufwand erfordert die Berechnung der Größen d_{rs} . Zunächst ergibt sich mit

$$\left. \begin{aligned} K_z' &= K_z + q_z \cos \Theta - q_x \sin \Theta = \cos \Theta (K + q \cos \vartheta) - q \sin \Theta \sin \vartheta \cos \varphi \\ Y_l^m(\Theta', \psi') &= \sum_{m'=-l}^{+l} \mathfrak{D}^{(l)}[\mathfrak{R}(\psi, \Theta, 0)]_{m'm} Y_l^{m'}(\vartheta_s, \varphi) \end{aligned} \right\} \mathbf{q} = \mathbf{q}_*, \quad (36)$$

²² A. H. WILSON, l. c. 18.

²³ E. T. WHITTAKER u. A. N. WATSON, Modern Analysis, University Press, Cambridge 1952, S. 310, Example 1.

für den Integraloperator

$$\begin{aligned}
 L(K_z \eta^n H_l) = & - \frac{1}{8 \pi^3 \varrho k T \hbar} \left(\frac{2}{3} \zeta \right) \sum_{\kappa, \lambda, \mu} g_{\kappa \lambda} c_{\lambda \mu} \int \sum_{\mu'} \{ \mathfrak{D}^{(\lambda)} [\mathfrak{R}(\psi, \Theta, 0)]_{\mu' \mu} + \mathfrak{D}_{\mu' - \mu}^{(\lambda)} \} Y_{\lambda \mu'}(\vartheta, \varphi) G^2(\vartheta_s) \\
 & \cdot \left(\frac{q^2}{w} N_0(q) [f_0(\mathfrak{f}) (1 - f_0(\mathfrak{f} + q)) \Omega(E(\mathfrak{f}) - E(\mathfrak{f} + q) + \hbar w) \right. \\
 & \quad \left. + f_0(\mathfrak{f} + q) (1 - f_0(\mathfrak{f})) \Omega(E(\mathfrak{f}) - E(\mathfrak{f} + q) - \hbar w) \right] \\
 & \cdot \left[(\cos \Theta (K + q \cos \vartheta) - q \sin \Theta \sin \vartheta \cos \varphi) \eta^n (\mathfrak{f} + q) \sum_m c_{lm} \sum_{m'=-l}^{+l} \{ \mathfrak{D}^{(l)} [\mathfrak{R}(\psi, \Theta, 0)]_{m' m} + \mathfrak{D}_{m' - m}^{(l)} \} Y_{l m'}(\vartheta_s, \varphi) \right. \\
 & \quad \left. - K \cos \Theta \eta^n \sum_m c_{lm} (Y_l^m(\Theta, \psi) + Y_l^{-m}(\Theta, \psi)) \right] \Bigg|_{q=q_{\kappa}} dq_{\kappa}.
 \end{aligned} \quad (37)$$

Dabei ist $dq_{\kappa} = q_{\kappa}^2 dq_{\kappa} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Die Funktion $\Omega(x)$ ist bei WILSON²² definiert. Sie hat für hinreichend große Zeiten t den Charakter einer δ -Funktion und wird durch Integration über den Winkel $\vartheta = \angle(q, \mathfrak{f}) = \angle(q_{\kappa}, \mathfrak{f})$ eliminiert. Aus dieser Integration ergeben sich die Energiesätze (12 b). Damit ist

$$\cos \vartheta = \cos \vartheta_{\kappa} = - \frac{1}{2} \left(\frac{q_{\kappa}}{K} \pm \frac{K}{q_{\kappa}} \frac{\hbar w(q_{\kappa})}{E} \right). \quad (38)$$

Im Gegensatz zu ϑ ist der Streuwinkel $\vartheta_s = \angle(\mathfrak{f}, \mathfrak{f}_{\kappa}')$ nicht derselbe für die n verschiedenen Übergänge:

$$\cos \vartheta_{s\kappa} = 1 - \frac{q_{\kappa}^2}{K^2} \frac{\sin^2 \delta}{1 + \frac{\hbar w(q_{\kappa})}{E}}. \quad (39)$$

Zur Integration von (37) über den Azimutwinkel φ benutzen wir die Identität

$$\begin{aligned}
 \sum_{m'=\pm m} \{ \mathfrak{D}^{(l)} [\mathfrak{R}(\psi, \Theta, 0)]_{m' m} + \mathfrak{D}_{m' - m}^{(l)} \} Y_{l m'}(\vartheta, \varphi) \\
 = \left(d^{(l)}(\Theta)_{m' m} \frac{\cos(m\psi + m'\varphi)}{\sin(m\psi + m'\varphi)} + d^{(l)}(\Theta)_{m' - m} \frac{\cos(m\psi - m'\varphi)}{\sin(m\psi - m'\varphi)} \right) \frac{2 \bar{P}_{l m'}(\cos \vartheta)}{\sqrt{2} \pi}, \quad m + m' = 0, 2, 4, \dots, \\
 1, 3, 5, \dots
 \end{aligned} \quad (40)$$

Zur Abkürzung ist $\mathfrak{D}^{(l)} [\mathfrak{R}(0, \Theta, 0)]_{m' m} = d^{(l)}(\Theta)_{m' m}$ gesetzt, und es sind die Symmetriebeziehungen berücksichtigt:

$$d_{m' - m}^{(l)} = (-1)^{m+m'} d_{-m' m}^{(l)}, \quad d_{m' m}^{(l)} = (-1)^{m+m'} d_{-m' - m}^{(l)}. \quad (41)$$

Eine andere Identität, die im folgenden angewandt wird, ist

$$Y_l^m(\Theta, \psi) + Y_l^{-m}(\Theta, \psi) = \{ \mathfrak{D}^{(l)} [\mathfrak{R}(\psi, \Theta, 0)]_{0m} + \mathfrak{D}_{0-m}^{(l)} \} \frac{\bar{P}_l^0(1)}{\sqrt{2} \pi}. \quad (42)$$

Das Ergebnis der Integration über φ ist mit (40) bis (42):

$$\begin{aligned}
 L(K_z \eta^n H_l) = & - \frac{1}{8 \pi^3 \varrho k T \hbar} \left(\frac{2}{3} \zeta \right)^2 \frac{\hbar \pi}{dE/dK} \sum_{\kappa, \lambda, \mu} g_{\kappa \lambda} c_{\lambda \mu} \int_{-q_m}^{+q_m} \frac{G^2(\vartheta_{s\kappa})}{u_{\kappa} (1 + e^{-\eta}) (1 + e^{\eta + \hbar w_{\kappa}/kT}) |1 - e^{-\hbar w_{\kappa}/kT}|} \\
 & \cdot \sum_m c_{lm} \left(\{ d_{0\mu}^{(\lambda)} + d_{0-\mu}^{(\lambda)} \} \cos \mu \psi \bar{P}_\lambda^0(\cos \vartheta_{\kappa}) \{ d_{0m}^{(l)} + d_{0-m}^{(l)} \} \cos m \psi \right. \\
 & \quad \cdot \left[(K + q \cos \vartheta) \cos \Theta \left(\eta + \frac{\hbar w_{\kappa}}{kT} \right)^n \bar{P}_l^0(\cos \vartheta_{s\kappa}) - \cos \Theta \eta^n \bar{P}_l^0(1) \right] \\
 & \quad \left. + 2 \sum_{\mu', m'=\mu'} \left[\cos(\mu - m) \psi \{ d_{\mu' \mu}^{(\lambda)} d_{m' m}^{(l)} + d_{\mu' - \mu}^{(\lambda)} d_{m' - m}^{(l)} \} + (-1)^{\mu'} \cos(\mu + m) \psi \{ d_{\mu' \mu}^{(\lambda)} d_{m' - m}^{(l)} + d_{\mu' - \mu}^{(\lambda)} d_{m' m}^{(l)} \} \right] \right. \\
 & \quad \cdot P_{\lambda}^{\mu'}(\cos \vartheta_{\kappa}) P_{l}^{\mu'}(\cos \vartheta_{s\kappa}) (K + q \cos \vartheta) \cos \Theta \left(\eta + \frac{\hbar w_{\kappa}}{kT} \right)^n + F(\Theta, \psi, \vartheta_{\kappa}, \vartheta_{s\kappa}) \Bigg] q^2 dq. \quad (43)
 \end{aligned}$$

Dabei ist folgendes berücksichtigt:

1. In (43) sind bereits die beiden Integrale zusammengezogen, die bei der Integration der Funktionen $\Omega(\dots + \hbar w_\kappa)$ und $\Omega(\dots - \hbar w_\kappa)$ über den Polarwinkel auftreten. Das ist, wie JOHNSON²⁴ im einzelnen gezeigt hat, in der Schreibweise von (43) formal erlaubt, wenn für die Variablen q_κ negative Werte zugelassen werden und wenn für $\cos \vartheta_\kappa$ diejenigen Werte eingesetzt werden, die Absorptionsprozessen entsprechen.

2. Die obere Grenze q_m der Variablen q — in (43) ist der Index κ fortgelassen — ist durch den Radius einer Kugel gegeben, deren Volumen gleich dem der BRILLOUIN-ZONE ist.

3. In der runden Klammer stehen unter der Summe über μ' Glieder, die als Faktor denjenigen Anteil von K_z' haben, der durch Projektion von $(\mathbf{f} + \mathbf{q}_z)$ auf die z -Achse des \mathbf{f} -Raumes entsteht. Da die Zahlen μ und m aus Symmetriegründen gerade Zahlen sind, verschwinden bei der Integration die Glieder mit dem Index $m' \neq \mu'$. Bei den von Null verschiedenen Gliedern sind daher die Zahlen $\mu' - \mu$ und $m' - m$ entweder beide gerade oder beide un-

gerade. Die untere Grenze der Zahlen $\mu' = m'$ ist 1. Die obere Grenze ist im allgemeinen durch die Zahl l gegeben, denn in praktischen Fällen werden bei der Entwicklung der Störung Φ nach den harmonischen Funktionen H_l nicht mehr l -Werte auftreten, als λ -Werte bei der Darstellung der Funktionen g_κ durch die harmonischen Funktionen H_λ .

4. Die Funktion F ist das Ergebnis der Integration über Glieder, die als Faktor den Anteil von K_z' haben, der die Projektion von \mathbf{q}_x auf die z -Achse darstellt ($\mathbf{q}_y \perp z$ -Achse). Die Funktion F spielt, wie unten gezeigt wird, bei der Bildung der Größen d_{rs} keine Rolle.

Nach der Berechnung des Operators L führt ein zweiter Schritt direkt zu den gesuchten Größen d_{rs} . In (31) lassen sich die Winkelintegrationen leicht ausführen. Dabei ergibt sich zunächst

$$\int_0^{2\pi} F(\psi) \cos m \psi d\psi = 0. \quad (44)$$

Von Null verschieden können die folgenden Integrale sein:

$$\Omega_0(\lambda, \mu, l m, l^* m^*) = \frac{8}{P_\lambda^0(1) P_l^0(1)} \int_0^{2\pi} \cos \mu \psi \cos m \psi \cos m^* \psi d\psi \int_0^\pi P_\lambda^\mu P_l^m P_l^{m^*} \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta, \quad (45 a)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{\mu'}(\lambda, \mu, l m, l^* m^*) &= 4 \int_0^{2\pi} \cos(\mu - m^*) \psi \cos m \psi d\psi \int_0^\pi \{d_{\mu'\mu}^{(\lambda)} d_{\mu' m^*}^{(l^*)} + d_{\mu'-\mu}^{(\lambda)} d_{\mu'-m^*}^{(l^*)}\} P_l^m \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta \\ &+ 4(-1)^{\mu'} \int_0^{2\pi} \cos(\mu + m^*) \psi \cos m \psi d\psi \int_0^\pi \{d_{\mu'-\mu}^{(\lambda)} d_{\mu' m^*}^{(l^*)} + d_{\mu'\mu}^{(\lambda)} d_{\mu'-m^*}^{(l^*)}\} P_l^m \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta. \end{aligned} \quad (45 b)$$

Die Berechnung der Integrale vereinfacht sich dadurch, daß allgemein gilt $\Omega_{\mu'} = 0$, wenn μ' eine ungerade Zahl ist. Alle Indizes, die von den sphärisch harmonischen Funktionen und ihren Darstellungskoeffizienten herrühren, sind also gerade Zahlen. Mit (45 a, b) findet man die gesuchten Größen in der einfachen Form

$$\begin{aligned} d_{rs} = \sum_{\kappa=1}^n d_{rs}^{(\kappa)} \quad \text{mit} \quad d_{rs}^{(\kappa)} &= A_\kappa \sum_{\lambda} g_{\kappa\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\Theta_\kappa/T}^{+\Theta_\kappa/T} h(\eta, z) \\ &\cdot \left[\left((1 + \gamma \eta) \eta^{n^*} P_l^0(1) - \left(1 + \gamma \eta + \frac{\gamma}{2} z - \frac{\beta^2}{2} z^2 \right) (\eta + z)^{n^*} P_l^0(\cos \vartheta_s) \right) I_0 P_\lambda^0(\cos \vartheta) - \right. \\ &\left. - \left(1 + \gamma \eta + \frac{\gamma}{2} z - \frac{\beta^2}{2} z^2 \right) (\eta + z)^{n^*} \sum_{\mu'} I_{\mu'} P_\lambda^{\mu'}(\cos \vartheta) \bar{P}_l^{m^*}(\cos \vartheta_s) \right] z^2 dz \eta^n d\eta, \\ h(\eta, z) &\equiv \frac{u_{\kappa 0}^4}{u^3(z) v(z)} \frac{G^2(\vartheta_s)}{(1 + e^{-\eta}) (1 + e^{\eta+z}) |1 - e^{-z}|}. \end{aligned} \quad (46)$$

Es sind übliche Definitionen getroffen:

$$\begin{aligned} z_\kappa &= \frac{\hbar w_\kappa}{k T}, \quad \Theta_\kappa = \frac{\hbar w_\kappa(q_m)}{k}, \quad \gamma = \frac{k T}{\xi}, \quad \beta_\kappa^2 = \frac{(k T)^2}{2 m \xi u^2(z_\kappa)}; \\ A_\kappa &= \frac{2}{(2\pi)^{11/2}} \frac{m^3 \xi (k T)^3}{\varrho \hbar^9 u_{\kappa 0}^4} \left(\frac{2}{3} \xi \right)^2, \quad u_{\kappa 0} = \lim_{q \rightarrow 0} u_\kappa. \end{aligned} \quad (47)$$

²⁴ l. c. ¹⁰.

Der Index κ , der stets die Werte $1, 2, \dots, n$ annimmt, ist an den Variablen z_κ und an allen Veränderlichen, die von z_κ abhängen, in (46) fortgelassen. Die Integrale über die Winkelvariablen sind zu einem einfachen Ausdruck zusammengezogen:

$$I_{\mu'}(\lambda l l^*) = \sum_{\mu m m^*} c_{\lambda \mu} c_{l m} c_{l^* m^*} \Omega(\lambda \mu, l m, l^* m^*) \quad (\mu' = 0, 2, 4, \dots). \quad (47)$$

Für den Winkel ϑ_κ zwischen den Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} und \mathbf{q}_κ und die Streuwinkel $\vartheta_{s\kappa}$ sind unter strenger Berücksichtigung des Energiesatzes die folgenden Werte einzusetzen:

$$\cos^2 \vartheta_\kappa = \frac{\zeta}{E} \left(\frac{\beta_\kappa^2 z_\kappa^2}{4} - \frac{\gamma z_\kappa}{2} + \delta_\kappa \right) \quad (48)$$

$$\cos^2 \vartheta_{s\kappa} = 1 - \frac{\beta_\kappa^2 z_\kappa^2}{E/\zeta + \gamma z_\kappa} \sin^2 \vartheta_\kappa, \quad \delta_\kappa = \frac{m u^2(z_\kappa)}{2 \zeta}. \quad (49)$$

In der Funktion $h(\eta, z)$ tritt neben der Phasengeschwindigkeit die *Gruppengeschwindigkeit* $v(z)$ auf. Der Grund hierfür ist, daß unter Berücksichtigung der Dispersion die Anzahl der \mathbf{q} -Vektoren innerhalb des Raumwinkелеlementes und bezogen auf die Volumeneinheit des Ortsraumes gegeben ist durch

$$q^2 dq \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = g(w) dw \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (50)$$

Dabei ist

$$g(w) = \frac{w^2}{u^2 v} \quad (51)$$

die Frequenzverteilung der longitudinalen Gitterwellen.

Es bleibt noch zu untersuchen, wie Phasen- und Gruppengeschwindigkeit und damit die Frequenzverteilung sowie die BARDEENSche Funktion in Abhängigkeit von z darzustellen sind. Sofern es möglich ist, diese Funktionen bzw. ihre Kehrwerte durch Potenzreihen-Entwicklungen nach z anzugeben, lassen sich die Integrale über z auf bekannte, zum Teil tabellierte Integrale zurückführen. Die BARDEENSche Funktion wird mit hinreichender Genauigkeit durch die beiden ersten Glieder einer Entwicklung nach z^2 approximiert. Wir setzen

$$G^2 = 1 - c \frac{\beta_\kappa^2 z_\kappa^2}{4}. \quad (52)$$

Die Konstante c wird im Prinzip ebenso bestimmt

wie in einer Arbeit von ZIMAN²⁵ die Konstante λ .

Die Dispersion der longitudinalen Gitterwellen und ihre Frequenzverteilung konnten mit mathematischen Methoden bis jetzt für keinen Kristall exakt bestimmt werden. Nur für die lineare Kette sind Dispersion und Frequenzverteilung bekannt. Wir können die entsprechenden Ergebnisse hier nicht als Modell für den dreidimensionalen Fall zugrunde legen, weil die Frequenzverteilung am Ende des Spektrums wegen $v(q_m) = 0$ eine Singularität aufweist. Für den dreidimensionalen Kristall ist nach VAN HOVE²⁶ die gesamte Frequenzverteilung aller Normalschwingungen eine stetige Funktion. Hier wird angenommen, daß in den \mathbf{q}_κ -Räumen die Frequenzverteilungen durch stetige Funktionen approximiert werden können. Dann gilt dasselbe für u^{-1} und v^{-1} . Werden also die Dispersionen durch Reihenentwicklungen der Form

$$w_\kappa(q) = u_{\kappa_0} (q + c_3^{(\kappa)} q^3 + \dots + c_{2n+1}^{(\kappa)} q^{2n+1}) \quad (53)$$

dargestellt, so können mit bekannten Methoden der Reihenlehre

$$1/u_\kappa(q) = q/w_\kappa(q) \quad \text{und} \quad 1/v_\kappa(q) = 1/[dw_\kappa(q)/dq]$$

als gerade Funktionen angenähert werden. Setzt man

$$q = \frac{u_\kappa(q_m)}{\Theta_\kappa/T} \frac{q_m}{u(z_\kappa)},$$

so erhält man $u(z_\kappa)$ durch Iteration.

Zum Schluß dieses Abschnittes sollen für praktische Fälle die Größen d_{rs} , deren Berechnung die meiste Arbeit verursacht, in geeigneter Weise formuliert werden. Mit

$$K_0^{(\kappa)}(\lambda l l^*, n n^*) = \int_{-\infty - \Theta_\kappa/T}^{+\infty + \Theta_\kappa/T} h(\eta, z) \cdot \left[(1 + \gamma \eta) \eta^{n^*} P_{l^*}^0(1) - \left(1 + \gamma \eta + \frac{\gamma}{2} z - \frac{\beta^2}{2} z^2 \right) (\eta + z)^{n^*} P_{l^*}^0(\cos \vartheta_s) \right] P_\lambda^0(\cos \vartheta) z^2 dz \eta^n d\eta, \quad (54 a)$$

²⁵ J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **226**, 436 [1954].

²⁶ L. VAN HOVE, Phys. Rev. **89**, 1189 [1953]. — M. BLACKMAN, Handb. d. Physik, Berlin 1955, S. 345 ff.

$$K_{\mu'}^{(\kappa)}(\lambda l^*, n n^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\Theta_{\kappa}/T}^{+\Theta_{\kappa}/T} h(\eta, z) \cdot \left(1 + \gamma \eta + \frac{\gamma'}{2} z - \frac{\beta^2}{2} z^2\right) (\eta + z)^n \bar{P}_{\lambda}^{\mu'}(\cos \vartheta) \bar{P}_{l^*}^{\mu'}(\cos \vartheta_s) z^2 dz \eta^n d\eta \quad (\mu' = 2, 4, \dots) \quad (54 \text{ b})$$

$$\text{ist} \quad d_{rs}^{(\kappa)} = A_{\kappa} \sum_{\lambda} g_{\kappa\lambda} \sum_{\mu'} K_{\mu'}^{(\kappa)}(\lambda l^*, n n^*) I_{\mu'}(\lambda l l^*) . \quad (55)$$

Nachdem die Größen d_{rs} und α_{rs} bekannt sind, können die zz -Komponenten der Tensoren zweiter Stufe, durch die die Transportkoeffizienten definiert werden, angegeben werden. Bei elastisch anisotropen Metallen, die in kubischen Systemen kristallisieren, kann man damit als skalare Größen die elektrische Leitfähigkeit, die elektronische Wärmeleitfähigkeit und die differentielle Thermokraft berechnen. Bei Metallen, die nicht in kubischen Systemen kristallisieren, findet man alle anderen unabhängigen Tensorkomponenten, wenn außer den Größen $\alpha_{rs} \equiv \alpha_{rs}^{(z)}$ und $d_{rs} \equiv d_{rs}^{(z)}$ auch die entsprechenden Größen $\alpha_{rs}^{(x)} = \alpha_{rs}^{(y)}$ und $d_{rs}^{(x)} = d_{rs}^{(y)}$ berechnet sind. Damit kennt man die Koeffizienten der Gleichungssysteme für die Unbekannten $c_{nl}^{(i)} = b_{nl}^{(i)}$ und findet, wie in dem folgenden Abschnitt III gezeigt wird, leicht *alle* unabhängigen Tensorkomponenten.

III. Die Transportkoeffizienten

1. Darstellung der Tensorkomponenten durch unendliche Determinanten

Die elektrische Stromdichte $\mathfrak{J}(J_1, J_2, J_3)$ und die Wärmestromdichte $\mathfrak{W}(W_1, W_2, W_3)$ werden in der bekannten Form geschrieben:

$$J_p = \sum_{q=1}^3 \left[S_{11}^{(pq)} \left(e^2 F_q + e T \frac{\partial}{\partial x_q} \left(\frac{z}{T} \right) \right) + S_{12}^{(pq)} \frac{e}{T} \frac{\partial T}{\partial x_q} \right], \quad (54)$$

$$W_p = \sum_{q=1}^3 \left[S_{21}^{(pq)} \left(-e F_q - T \frac{\partial}{\partial x_q} \left(\frac{z}{T} \right) \right) - S_{22}^{(pq)} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_q} \right]. \quad (55)$$

Die Funktionen $S_{j,j}^{(pq)}$ ($j=1, 2$) sind bis auf einfache Faktoren die Tensorkomponenten der elektrischen Leitfähigkeit und der elektronischen Wärmeleitfähigkeit. Es ist

$$S_{ij}^{(pq)} = \frac{1}{4\pi^3} \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \sum_{n,l} a_{nl}^{(i)} \int P_j(E) \eta^n H_l K_p K_q d\mathfrak{f} \quad (i, j = 1, 2), \quad (p = 1, 2, 3; q = 3); \quad (56 \text{ a})$$

$$S_{ij}^{(pq)} = \frac{1}{4\pi^3} \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \sum_{n,l} b_{nl}^{(i)} \int P_j(E) \eta^n H_l K_p K_q d\mathfrak{f} \quad (i, j = 1, 2), \quad (p = 1, 2, 3; q = 1, 2); \quad (56 \text{ b})$$

$$P_j(E) = E^{j-1} \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (j = 1, 2) .$$

Wir haben vorausgesetzt, daß die z -Achse des \mathfrak{f} -Raumes Symmetrieachse ist. Dasselbe gilt dann für den Koordinatenraum. Diese Voraussetzung geht auf die Tatsache zurück, daß bis jetzt bei Metallen und Halbleitern nur solche Kristallpunktgruppen festgestellt sind, in denen stets Drehungen um die z -Achse als Gruppenelemente auftreten. Daraus folgt, daß in (56 a, b) nur solche harmonischen Funktionen des α -Typs $H_l(\Theta, \psi)$ auftreten werden, für die gilt:

$$S_{ij}^{(pq)} = \begin{cases} 0, & p \neq q, \\ \neq 0, & p = q. \end{cases} \quad (57)$$

Die Leitfähigkeitstensoren haben, wie MEISSNER und KOHLER²⁷ im einzelnen gezeigt haben, keine rotatorischen Anteile. Aus den ONSAGERSchen Symmetriebeziehungen²⁸ für die Überlagerung von thermo-

²⁷ W. MEISSNER u. M. KOHLER, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 11, 2, Akad. Verlagsges., Leipzig 1935.

²⁸ L. ONSAGER, Phys. Rev. 37, 405 [1931].

dynamisch irreversiblen Prozessen, die hier durch die Komponenten des elektrischen *oder* des Wärmestromes dargestellt werden, würde nur folgen

$$S_{ij}^{(p,p)} = S_{ij}^{(q,p)} \quad (j=1,2), \quad (58)$$

$$(p,q=1,2,3).$$

Diese Symmetriebeziehung läßt sich an Metallen nicht experimentell verifizieren. Dazu müßten an geeigneten dielektrischen Kristallen die Komponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors, der die Gitterleitfähigkeit beschreibt, gemessen werden²⁹. Die weiteren ONSAGERSchen Symmetriebeziehungen, die für die Überlagerung von *verschiedenen* thermodynamisch irreversiblen Prozessen gelten und die daher auch in isotropen Metallen von Bedeutung sind, lauten

$$S_{ij}^{(p,p)} = S_{ji}^{(p,p)} \quad (i,j=1,2), \quad (59)$$

$$(p=1,2,3).$$

Der Beweis dieser Beziehung erfolgt ähnlich wie im isotropen Fall, weil die Größen $\alpha_{nl}^{(i)}$ als Produkt $\alpha_n^{(i)} \alpha_l$ geschrieben werden können. Es ist zu beachten, daß immer dann, wenn bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit $N=N_0$ als Verteilungsfunktion der Phononen gesetzt ist, bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit des Gitters über die Verteilungsfunktion der Elektronen die Voraussetzung $f=f_0$ gemacht werden muß. Nur beide Vernachlässigungen sind miteinander konsistent und führen zu den Symmetriebeziehungen (60). Die Verallgemeinerung von (60), die sich ergibt, wenn konsequent die elektrische Stromdichte mit $N=N_0$ und die gesamte Wärmestromdichte mit $f=f_0$ berechnet werden, findet man in einer Arbeit von SONDHEIMER³⁰.

Zur Bestimmung der $(zz=33)$ -Komponenten der Transportgrößen braucht man nur die Funktionen $S_{ij}^{(zz)}$. Nach (56 a) ist

$$S_{ij}^{(zz)} \equiv S_{ij} = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \sum_{n,l} \alpha_{nl}^{(j)} \alpha_{nl}^{(i)}. \quad (60)$$

Es erleichtert im folgenden die Übersicht, wenn wieder der Buchstabe r an Stelle des Index-Paares (nl) und s an Stelle des Paares (n^*l^*) eingeführt werden. Ordnet man außerdem die l -Werte mit zunehmender Größe nach den natürlichen Zahlen p , so kann man zur Berechnung der elektrischen Trans-

portgrößen die folgende Zuordnung treffen:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Satz } & \begin{cases} r=0 : n=0, p=0, \\ s=0 : n^*=0, p=0; \end{cases} \\ 2. \text{ Satz } & \begin{cases} r=1 : n=1, p=0, \\ s=1 : n^*=1, p^*=0, \\ r=2 : n=0, p=1, \\ s=2 : n=0, p=1. \end{cases} \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Mit dieser Indizierung liefert die Auflösung des unendlichen Gleichungssystems (31) die Unbekannten

$$a_r^{(i)} = A_r^{(i)} / A \quad (i=1,2). \quad (61)$$

Dabei ist $A = \det(d_{rs})$ und die $A_r^{(i)}$ sind die CRAMERSchen Determinanten des Gleichungssystems. Mit (59) ist

$$S_{ij} = - \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \frac{A_{ij}}{A} \quad (i,j=1,2), \quad (62)$$

wenn A_{ij} die Determinante ist, die aus A durch Änderung mit den Größen $\alpha_r^{(i)}$ als Spalte und den Größen $\alpha_r^{(j)}$ als Zeile entsteht.

Setzt man die Beziehung (60) für die Funktionen S_{ij} in die Gleichungen für den Strom- und Energietransport ein, so findet man die Transportgrößen in der gewohnten Form.

Als elektrische Leitfähigkeit erhält man

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{J_z}{F_z}\right)_{\frac{\partial T}{\partial z}=0} = - \left(\frac{e\hbar}{m}\right)^2 \frac{A_{11}}{A}. \quad (63)$$

Für elektronische Wärmeleitfähigkeit ergibt sich

$$\kappa_{zz} = - \left(\frac{W_z}{\partial T / \partial z}\right)_{J_z=0} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \frac{A_{11} A_{22} - A_{12}^2}{A A_{11}}. \quad (64)$$

Die differentielle Thermokraft ist

$$\varepsilon_{zz} = \left(F_z + \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)_{J_z=0} = - \frac{1}{e T} \frac{A_{12} - \zeta A_{11}}{A_{11}}. \quad (65)$$

2. Näherungen

Es ist charakteristisch für die Variationsrechnung, daß bei Anwendung von direkten Methoden nur eine beschränkte Anzahl von den Gliedern eines vollständigen Funktionensystems berücksichtigt werden kann. Wie gut durch eine endliche Anzahl von Funktionen eines vollständigen Systems die gesuchte Lösung approximiert wird, hängt wesentlich von der Wahl des Systems ab. Im Hinblick darauf wurden die harmonischen Funktionen der Kristallpunktgruppen, die zur identischen Darstellung gehören, als vollständige Funktionensysteme für die Winkel-

²⁹ Nach W. VOIGT¹, S. 402 ff., könnten in einigen wenigen Kristallen rotatorische Effekte beträchtlich sein. Neuere experimentelle Untersuchungen hierzu scheinen nicht vorzuliegen.

³⁰ E. H. SONDHEIMER, PROC. ROY. SOC., LOND. A **234**, 391 [1956].

abhängigkeit der Störungen $\Phi(\mathbf{f})$ gewählt. Der Übergang zu einer endlichen Anzahl von Gliedern in der Darstellung von Φ bedeutet, daß die unendlichen Determinanten A_{ij} und A durch solche mit beschränkter Zeilenzahl ersetzt werden.

$$A_{ij}^{(m)} = \begin{vmatrix} 0 & \alpha_0^{(j)} & \cdot & \cdot & \cdot & \alpha_{m-1}^{(j)} \\ \alpha_0^{(i)} & d_{00} & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \alpha_{m-1}^{(i)} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{m-1, m-1} \end{vmatrix},$$

$$A = \begin{vmatrix} d_{00} & d_{01} & \cdot & \cdot & \cdot & d_{0, m-1} \\ d_{10} & d_{11} & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ d_{m-1, 0} & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{m-1, m-1} \end{vmatrix}.$$

Über die Konvergenz dieser Näherung lassen sich keine allgemeinen Aussagen machen. Nur im Falle der elektrischen Leitfähigkeit konnte KOHLER zeigen, daß aufeinanderfolgende Näherungen konvergieren. Über die Konvergenz der Effekte zweiter Ordnung, auch über das Vorzeichen der Differenz von zwei aufeinanderfolgenden Näherungen können keine allgemeinen Aussagen gemacht werden. Ausführliche Rechnungen von SONDHEIMER³¹ — dort findet man auch vereinfachende Determinanten-Regeln — ergaben im isotropen Fall rasche Konvergenz für die Wärmeleitfähigkeit.

3. Bemerkung über Gültigkeitsbereich und Anwendungen

Die hier durchgeführte Rechnung soll zeigen, wie mit geeigneten Methoden der Einfluß der Dispersion und der Richtungsabhängigkeit von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der thermischen Gitterwellen auf die elektrischen Transporteigenschaften der Metalle untersucht werden kann. Zu diesem Zweck wurde ein einfaches Modell für die zeitliche Übergangswahrscheinlichkeit $V(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ zugrunde gelegt, das der Symmetrie des Wellenvektor-Raumes unter strenger Berücksichtigung von Energie- und Impulssatz Rechnung trägt. Es wurden wesentliche Voraussetzungen der BLOCHschen Theorie übernommen. Dazu gehören insbesondere die Annahmen über die stationären Energieeigenwerte und die zugehörigen Eigenfunktionen, die BLOCH-Funktionen der Elektronen, und die sich damit ergebende Aussage, daß

die Elektronen nur an longitudinalen akustischen Gitterwellen gestreut werden.

Die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht und Umklappprozesse wurden vernachlässigt. Der Einfluß, den die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht auf die Transportgrößen hat, ist in mehreren Arbeiten³² eingehend untersucht worden. Dabei scheint man einschneidende Voraussetzungen über die Phononen-Phononen-Wechselwirkung nicht umgehen zu können. Es wird angenommen, daß diese Wechselwirkung durch eine freie Weglänge beschrieben werden kann, deren Abhängigkeit vom Ausbreitungsvektor \mathbf{q} (und der Polarisation) nicht bekannt ist. Der Rechnung wird daher eine mittlere freie Weglänge zugrundegelegt. Damit ergibt sich, daß nur im Falle der differentiellen Thermokraft im Bereich tiefer Temperaturen ein deutlicher Einfluß zu erwarten ist. Aber selbst im Falle der Thermokraft ist nicht erwiesen, daß die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht mit Ausnahme tiefster Temperaturen, $T \lesssim 4^\circ\text{K}$, von Einfluß auf die gemessenen Größen ist. Die auch bei höheren Temperaturen, z. B. $T \simeq 70^\circ\text{K}$ gemessene Thermokraft von einwertigen Metallen, wie Natrium, kann sicher nicht durch die Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht erklärt werden. Vielmehr ist anzunehmen, daß bei diesen Temperaturen vornehmlich die thermische Driftbewegung der Elektronen für den Wert der Thermokraft maßgebend ist. Dabei gehen wir von der Überlegung aus, daß bei einwertigen Metallen ähnlich wie bei Halbleitern ein Extremwert in der T -Abhängigkeit der Thermokraft zu erwarten ist, sofern die Abweichung der Gitterwellen vom Gleichgewicht eine wesentliche Rolle spielt. Umklappprozesse ändern daran nichts, weil die einen positiven Thermokraftanteil verursachen³³. Dieser wird erst von den Temperaturen ab meßbar sein, die in hinreichendem Maße das Auftreten von U-Prozessen erlauben, und dann den negativen Thermokraftanteil, der auf Normalprozesse zurückgeht, reduzieren.

Im Gegensatz zur Abweichung der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht können Umklappprozesse für den Leitungsmechanismus wesentlich sein. Welche Rolle die Umklappprozesse spielen, ist

³¹ E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A 203, 75 [1956].

³² D. DORN, Z. Naturforschg. 12a, 739 [1957]. — I. I. HANNA u. E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A 239, 247 [1957]. — M. TSUJI, Memoirs of the Faculty of Science, Kyusyu University, Ser. B, Vol. 2, 121 [1958];

Verfasser hat u. a. den Korrekturterm an der elektronischen Thermokraft berechnet. — M. BAILYN, Phys. Rev. Letters 1, 426 [1958].

³³ D. K. C. MACDONALD, W. B. PEARSON u. I. M. TEMPLETON, Proc. Roy. Soc., Lond. 248, 107 [1958].

zur Zeit nicht endgültig geklärt, weil für Stoßprozesse dieser Art exakte Rechnungen sehr schwierig sind³⁴. Es ist anzunehmen, daß bei tiefen Temperaturen unter den Voraussetzungen der Bloch'schen Theorie über die stationären Zustände der Elektronen die Normalprozesse den Leitungsmechanismus wesentlich bestimmen. Sollte sich herausstellen, daß diese Annahme nicht zutrifft und Umklappprozesse nicht nur bei hohen, sondern auch bei tiefen Temperaturen für Transportprozesse in einwertigen Metallen von Bedeutung sind, so können mit unseren Rechnungen zumindest die anderen wesentlichen Effekte berücksichtigt werden.

Als Anwendungsbeispiele der hier durchgeführten Untersuchung eignen sich besonders die Alkalimetalle. Beim Natrium und Kalium sind die Flächen konstanter Energie im k -Raum auch in der Nachbarschaft der FERMI-Energie nahezu sphärisch. Es ist daher erlaubt, mit einem freien Elektronengas zu rechnen. Andererseits ist gerade dieses nach der Theorie von FUCHS³⁵ die Ursache für die große elastische Anisotropie der Alkalimetalle. Die damit verknüpfte Richtungsabhängigkeit von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der thermischen Gitterwellen hat die Anisotropie der Störung Φ zur Folge. Welchen Einfluß diese Anisotropie und die Dispersion der thermischen Gitterschwingungen auf die elektrischen Transporteigenschaften der Alkalimetalle, insbesondere auf die Effekte zweiter Ordnung haben, kann nur mit ausführlichen Rechnungen entschieden werden. Dabei ergibt sich, daß im Falle der Wärmeleitfähigkeit der Einfluß der Dispersion bei hohen Temperaturen von gleicher Größenordnung wie der von Umklappprozessen ist. Auf die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei Berücksichtigung der Dispersion der thermischen Gitterwellen hat bereits KLEMENS³⁶ hingewiesen. Die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen ist noch größer als KLEMENS annimmt, weil bei Berücksichtigung der Dispersion auch die Gruppengeschwindigkeit in die Frequenzverteilung³⁷ eingeht [Gln. (50)].

Setzt man formal

$$\Phi_1(\mathbf{k}) = K_z \tau(\mathbf{k}),$$

so können mit der in dieser Weise definierten „Stoßzeit“ die galvanomagnetischen Effekte in schwachen magnetischen Feldern untersucht werden. Dann könnte auf exakter Grundlage entschieden werden, ob im Falle des Natriums eine geringe Bindungsanisotropie oder/und die Stoßzeitanisotropie maßgeblich die magnetische Widerstandsänderung ver-

ursachen. Diese Frage wurde in einer Arbeit von GARCIA-MOLINER³⁸, in welcher experimentelle Ergebnisse von JUSTI³⁹ zugrundegelegt werden, ohne Beweis zugunsten der Bindungsanisotropie entschieden. Das kann richtig sein. Es sind jedoch weitere Untersuchungen, insbesondere experimentelle (z. B. im Hinblick auf eine Gültigkeit der KOHLER'schen Regel) notwendig, um diese Frage zu beantworten. Neben der magnetischen Widerstandsänderung interessieren der Wert und die Temperaturabhängigkeit der HALL-Konstanten. Die T -Abhängigkeit der Störung Φ liefert eine mögliche Erklärung für die T -Abhängigkeit der HALL-Konstanten von einwertigen Metallen. Eine endliche Bindungsanisotropie würde über die T -Abhängigkeit von Φ den Effekt vergrößern⁴⁰. Ist die Stoßzeitanisotropie die primäre Ursache für die T -Abhängigkeit der HALL-Konstanten, so sollte die KOHLER'sche Regel für die magnetische Widerstandsänderung nicht gelten.

Schließlich ist die Anwendung unserer Untersuchungen auf hexagonale Metalle evident, denn das Zweibändermodell bedeutet keine Einschränkung. Im Prinzip ist für hexagonale Metalle, wie auch aus einer Arbeit von BAROODY⁴¹ hervorgeht, die Berechnung der Größen d_{rs} einfacher als für kubische, weil wegen der geringeren Gittersymmetrie die auftretenden l -Werte kleiner sind und damit die zugehörigen harmonischen Funktionen eine einfachere Form haben. Nur darf hier die wesentliche Voraussetzung, wonach die Flächen konstanter Energie und die zugehörigen Eigenfunktionen, die gitterperiodischen Faktoren der BLOCH-Funktionen, sphärische Symmetrie haben, nicht beibehalten werden⁴¹. Die Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit der Eigenfunktionen im Ortsraum, die vom Ausbreitungsvektor \mathbf{k} abhängt, führt zur Wechselwirkung der Elektronen mit „transversalen“ akustischen Gitterwellen. Die entsprechenden BLOCH'schen Konstanten sind bis jetzt nicht berechnet worden.

Für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit in der O s r a m-Studiengesellschaft Augsburg danke ich Herrn Prof. KRAUTZ. Für einige interessante Diskussionen bin ich Dr. SCHULTZ zu Dank verpflichtet.

³⁴ J. M. ZIMAN, l. c. ²⁵.

³⁵ K. FUCHS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **153**, 622 [1936] u. **147**, 444 [1936].

³⁶ P. G. KLEMENS, Handb. d. Physik XIV, Berlin 1956, S. 243.

³⁷ L. BRILLOUIN, Wave Propagation in Periodic Structures, Dover Publications 1953, S. 160.

³⁸ F. GARCIA-MOLINER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **249**, 73 [1959].

³⁹ E. JUSTI, Ann. Phys., Lpz., 6. Folge- **3**, 183 [1948].

⁴⁰ L. DAVIS, Phys. Rev. **56**, 93 [1939].

⁴¹ E. M. BAROODY, Phys. Rev. **58**, 793 [1940].