

# Zur Symmetrie der Wellenfunktionen in Kristallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung

Von JOACHIM ERDMANN

Aus der OSRAM-Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. 15 a, 524—531 [1960]; eingegangen am 29. März 1960)

Zur Berechnung der Energiebänder in Kristallen nach der Blochschen Methode (Methode der festen Bindung) ist die Lösung von Säkular determinanten erforderlich. Für Wellenvektoren, die in der BRILLOUIN-Zone symmetrisch gelegen sind, ergeben sich Aufspaltungen der Determinante in Faktoren entsprechend der Symmetrie der Wellenfunktionen. Es wird gezeigt, wie man mit Hilfe bekannter gruppentheoretischer Verfahren die Aufspaltung der Determinante in Faktoren angeben kann. Die Methode wird auf das Gitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung angewandt.

Zur näherungsweisen Berechnung der Energiebandstruktur von Festkörpern wird gewöhnlich das Potential in der Umgebung eines Atoms kugelsymmetrisch angenommen. Hierdurch ist es möglich, die Einelektronenfunktionen  $\psi_{\mathbf{k}}$  nach Funktionen  $\psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$  zu entwickeln, die in der Umgebung eines Atoms die Symmetrie von Kugelflächenfunktionen besitzen:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}} A_{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Sind die Funktionen  $\psi_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})$  orthogonal zueinander und normiert, so folgt durch Einsetzen von (1) in die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H} \psi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}$$

mit dem HAMILTON-Operator  $\mathcal{H}$  eine Säkulargleichung für die Einelektronenenergie  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$

$$|\mathcal{M}^{(\mathbf{k})} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mathcal{E}| = 0;$$

$$\mathcal{M}_{\mu\nu}^{(\mathbf{k})} = (M_{\mu\nu}^{(\mathbf{k})}); \quad M_{\mu\nu}^{(\mathbf{k})} = M_{\nu\mu}^{(\mathbf{k})*}. \quad (2)$$

Dabei ist

$$M_{\mu\nu}^{(\mathbf{k})} = \int \psi_{\mathbf{k}\mu}^* \mathcal{H} \psi_{\mathbf{k}\nu} d\tau \quad (d\tau = dx dy dz)$$

das Matricelement zwischen den Funktionen  $\psi_{\mathbf{k}\mu}$  und  $\psi_{\mathbf{k}\nu}$ .

$M_{\mu\nu}^{(\mathbf{k})}$  hängt vom Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ab, der in der reduzierten BRILLOUIN-Zone definiert sei. Es ist nützlich zu wissen, welche Vereinfachungen der Matrix  $\mathcal{M}^{(\mathbf{k})}$  sich für bestimmte Symmetrielinien oder -punkte der BRILLOUIN-Zone ergeben. In solchen Fällen ver-

schwindet eine Anzahl von Matricelementen, oder es sind bestimmte Matricelemente voneinander abhängig. Die Säkular determinante läßt sich dann durch geeignetes Vertauschen von Zeilen bzw. Spalten untereinander oder durch geeignetes Addieren oder Subtrahieren von Zeilen oder Spalten so umwandeln, daß der Zerfall in Determinantenfaktoren erkennbar wird. Für Säkularprobleme hoher Ordnung kann das Umwandeln der Determinante recht mühevoll werden. Es ist aber möglich, ihren Zerfall für einen symmetrisch gelegenen Wellenvektor aus der Symmetrie der zugehörigen Wellenfunktionen zu folgern. Das Verfahren wird in den Abschnitten 2 bis 4 erläutert und in Abschnitt 5 auf das Gitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung angewandt. In Abschnitt 1 werden zuvor einige gruppentheoretische Grundlagen zusammengestellt.

Die Berechnung von Einelektronenenergien in Kristallen aus einem Säkularproblem hat vor allem als Interpolationsverfahren bei Anwendung der Blochschen Methode Bedeutung, wie von SLATER und KOSTER gezeigt wurde<sup>1</sup>. Das hier beschriebene Verfahren ist bei der Bearbeitung eines solchen Interpolationsproblems angewandt worden<sup>2</sup>.

## 1. Grundlagen

Die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen in Kristallen sind im Prinzip wohl bekannt<sup>3-8</sup>. Einige grundlegende Erkenntnisse sind folgende:

<sup>1</sup> J. C. SLATER u. G. F. KOSTER, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].

<sup>2</sup> J. ERDMANN, vorgetragen auf der Physikertagung in Berlin, September 1959.

<sup>3</sup> F. BLOCH, Z. Phys. **52**, 555 [1928].

<sup>4</sup> H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. **V/3**, 133 [1929].

<sup>5</sup> E. WIGNER, Nachr. kgl. Ges. Wiss. Gött. 1931, S. 546.

<sup>6</sup> L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI u. E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 [1936].

<sup>7</sup> F. VON DER LAGE u. H. BETHE, Phys. Rev. **71**, 612 [1947].

<sup>8</sup> R. J. ELLIOTT, Phys. Rev. **96**, 280 [1954].



Der HAMILTON-Operator eines Kristallproblems besitzt die Periodizität des Gitters und ist daher vertauschbar mit den Symmetrieelementen der Raumgruppe des Gitters. Die Anwendung der Raumgruppenelemente auf eine Wellenfunktion mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  liefert eine Mannigfaltigkeit von Wellenfunktionen zum gleichen Energiewert, deren Wellenvektoren jedoch im allgemeinen von  $\mathbf{k}$  verschieden sind. Diejenigen Raumgruppenelemente, die  $\psi_{\mathbf{k}}$  in Wellenfunktionen zum gleichen Energiewert und mit dem gleichen Wellenvektor überführen, haben die Eigenschaft, daß ihre Punktanteile bei Ausübung im Wellenzahlraum den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  invariant lassen oder in einen äquivalenten Vektor überführen, der sich von  $\mathbf{k}$  nur durch einen Translationsvektor des reziproken Gitters unterscheidet. Diese speziellen Raumgruppenelemente werden als die Gruppe  $G_{\mathbf{k}}$  des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  bezeichnet<sup>6</sup>, obwohl sie in bestimmten Fällen keine Gruppe bilden (solche Fälle können vorliegen, wenn ein Gitter mit Basis gegeben ist; hierzu sei auf eine Arbeit von DÖRING und ZEHLER verwiesen<sup>9</sup>).  $G_{\mathbf{k}}$  enthält stets die Gruppe der primitiven Translationen. Um die irreduziblen Darstellungen von  $G_{\mathbf{k}}$  zu erhalten, genügt es, wie HERRING ge-

zeigt hat<sup>10</sup>, die Darstellungen der zu  $G_{\mathbf{k}}$  isomorphen Faktorgruppe  $G_{\mathbf{k}}/T_{\mathbf{k}}$  zu berechnen, wobei der Normalteiler  $T_{\mathbf{k}}$  die Gruppe derjenigen primitiven Translationen  $\mathbf{t}$  ist, für die  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) = 1$  gilt.

Jede Wellenfunktion mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  wird bei Anwendung der Elemente von  $G_{\mathbf{k}}$  entsprechend einer der irreduziblen Darstellungen von  $G_{\mathbf{k}}$  transformiert. Die Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}$  muß sich daher als Linearkombination der Basisfunktionen der zugehörigen irreduziblen Darstellung von  $G_{\mathbf{k}}$  schreiben lassen. Der Vergleich mit (1) zeigt, daß die Entwicklung (1) nur dann sinnvoll ist, wenn sich die Basisfunktionen wiederum durch die Funktionen  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  ausdrücken lassen. Dies ist möglich, wenn der winkelabhängige Anteil der Funktion  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  durch eine Kugelflächenfunktion

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \cdot P_l^m(\cos \vartheta) \cdot e^{im\varphi},$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, 1, 2, \dots, l \quad (3)$$

gegeben ist.  $P_l^m(\cos \vartheta)$  ist hierbei eine zugeordnete Kugelfunktion erster Art<sup>11</sup>. Real- und Imaginärteil von  $Y_l^m$  folgen durch Kombination von  $Y_l^m$  und  $Y_l^{-m}$ :

$$Y_l^{mc}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_l^m + Y_l^{-m}) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(l+|m|)!}} \cdot P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \cos m\varphi,$$

$$Y_l^{ms}(\vartheta, \varphi) = -\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_l^m - Y_l^{-m}) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(l+|m|)!}} \cdot P_l^m(\cos \vartheta) \cdot \sin m\varphi. \quad (3a)$$

Die  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  sind die Basisfunktionen der  $(2l+1)$ -dimensionalen Darstellungen der dreidimensionalen Drehspiegelungsgruppe, in der die Punktelemente aller dreidimensionalen Raumgruppen enthalten sind<sup>4</sup>. Hierdurch ist es möglich, daß in Gl. (1) die Entwicklung nach einem als ausreichend angesehenen höchsten Wert von  $l$  abgebrochen werden kann, wobei die Symmetrie der Wellenfunktionen  $\psi_{\mathbf{k}}$  und die Orthogonalität der  $\psi_{\mathbf{k}}$  streng erhalten bleiben. Wegen der vorausgesetzten Normierung der  $\psi_{\mathbf{k}}$  sind in Gl. (3) normierte Kugelflächenfunktionen eingeführt worden.

In einer Elementarzelle mit  $p$  Basisatomen, die durch die Koordinatenvektoren  $\hat{\mathbf{s}}_1, \dots, \hat{\mathbf{s}}_p$  gekennzeichnet sein sollen, ist die Wellenfunktion gegeben durch

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^p A_{li}^{(\mathbf{k})} R_{li}(|\mathbf{r} - \hat{\mathbf{s}}_i|) Y_{li}^m. \quad (4)$$

Die Radialfunktionen  $R_{li}(|\mathbf{r} - \hat{\mathbf{s}}_i|)$  hängen nur vom

Abstand des Aufpunktes vom zugehörigen Basisatom ab.

Zu einem Wellenvektor in allgemeiner Lage in der BRILLOUIN-Zone gehört eine Gruppe  $G_{\mathbf{k}}$ , die nur die Translationsgruppe enthält. Es gibt dann nur eine einzige, eindimensionale irreduzible Darstellung von  $G_{\mathbf{k}}$ , entsprechend einem einzigen Symmetriotyp der Wellenfunktionen. In Gl. (4) sind in diesem Falle im allgemeinen alle Koeffizienten von Null verschieden und voneinander unabhängig. Dagegen verschwinden bestimmte Koeffizienten oder werden voneinander linear abhängig, wenn  $\mathbf{k}$  symmetrisch gelegen ist.  $G_{\mathbf{k}}$  besitzt dann mehrere irreduzible Darstellungen, mindestens aber eine mehrdimensionale (im letzteren Falle ist  $G_{\mathbf{k}}$  bestimmte keine Gruppe, da die identische Darstellung fehlt). Jeder dieser

<sup>9</sup> W. DÖRING u. V. ZEHLER, Ann. Phys., Lpz. 13, 214 [1953].

<sup>10</sup> C. HERRING, J. Franklin Inst. 233, 525 [1942].

<sup>11</sup> JAHNKE-EMDE, Tafeln höherer Funktionen, Leipzig 1948.

Darstellungen entspricht ein Symmetrietyp der Wellenfunktionen.

## 2. Transformation der Wellenfunktionen unter der Gruppe von $\mathbf{f}$

Um die Aufspaltung der Säkular determinante für einen symmetrisch gelegenen Wellenvektor  $\mathbf{f}$  zu bestimmen, muß man die Gruppe  $G_k$  zugrunde legen und für jede Darstellung die in Gl. (4) auftretenden Kugelflächenfunktionen bestimmen. Für die Punktgruppen aller dreidimensionalen Raumgruppen hat ALTMANN<sup>12</sup> die Symmetrie der Kugelflächenfunktionen untersucht und dabei ein Verfahren angewandt, das sich auch auf Raumgruppen von Gittern mit Basis übertragen läßt. Es beruht auf der von WIGNER<sup>13</sup> abgeleiteten Bedingung dafür, daß eine Funktion  $\varphi^{(j)}$  zur irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(j)}(S)$  einer Gruppe von Operatoren  $S$  gehört:

$$\sum_S \chi^{(j)}(S) \cdot S \varphi^{(j)} = \frac{h}{q} \varphi^{(j)}. \quad (5)$$

Dabei ist  $h$  die Ordnung der Gruppe,  $q$  die Dimension der Darstellung und  $\chi^{(j)}(S)$  der Charakter des Elementes  $S$  in der Darstellung  $\Gamma^{(j)}$ . Der Operator  $S$  ist durch folgende Festlegung definiert<sup>14</sup>:

Es sei  $\mathfrak{S}$  eine längenerhaltende Transformation des Koordinatenvektors  $\mathbf{r}' = (x', y', z')$  in den Koordinatenvektor  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ :

$$\mathbf{r} = \mathfrak{S} \mathbf{r}'. \quad (6)$$

Ferner soll gelten  $\mathbf{r}' = \mathfrak{S}^{-1} \mathbf{r}$ . (6 a)

Der Transformation  $\mathfrak{S}$  läßt sich ein Operator  $S$  zuordnen derart, daß

$$S \varphi(\mathbf{r}) = S \varphi(\mathfrak{S} \mathbf{r}') = \varphi(\mathbf{r}'). \quad (7)$$

und damit

$$S_{\alpha\beta\gamma, \mathbf{t}} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = e^{-i\mathbf{t} \cdot \mathbf{r}} \sum_{m'=-l}^{+l} D^{(l)}(\alpha \beta \gamma)_{m', m} Y_l^{m'}(\vartheta, \varphi). \quad (9)$$

Es sei nun  $\tilde{s}_{ij} = \tilde{s}_j - \tilde{s}_i$  eine nichtprimitive Translation, die einen Gitterpunkt aus dem  $i$ -ten in das  $j$ -te Teilgitter überführt. Ferner seien  $\vartheta_i, \varphi_i$  die Winkel-

Setzt man in Gl. (5) für die erzeugende Funktion  $\varphi^{(j)}$  Kugelflächenfunktionen ein, und bedeutet  $S = S_{\alpha\beta\gamma}$  eine Rotation, die mit den EULERSCHEN Winkeln  $\alpha, \beta, \gamma$  verknüpft ist, so gilt

$$S_{\alpha\beta\gamma} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = \sum_{m'=-l}^{+l} D^{(l)}(\alpha \beta \gamma)_{m', m} Y_l^{m'}(\vartheta, \varphi). \quad (8)$$

$D^{(l)}(\alpha \beta \gamma)_{m', m}$  ist das Matrixelement der Rotation in der  $(2l+1)$ -dimensionalen Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe. Bedeutet  $S_{\alpha\beta\gamma}$  dagegen eine Spiegelung, so ist das Matrixelement mit  $(-1)^l$  zu multiplizieren.

In Gl. (6) sei nun  $\mathfrak{S}$  eine primitive Translation um den Vektor  $\mathbf{t}$ :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{t}.$$

Der zugeordnete Operator sei  $S = S_{000, \mathbf{t}}$ . Es gilt dann nach Gl. (7)

$$S_{000, \mathbf{t}} \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{t}). \quad (7 a)$$

In einem Kristallgitter ist nach dem BLOCHSchen Theorem eine Einelektronenfunktion  $\varphi_{\mathbf{t}}$  mit dem Wellenvektor  $\mathbf{f}$  von der Form

$$\varphi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r}),$$

wobei  $u_{\mathbf{t}}(\mathbf{r})$  Gitterperiodizität besitzt. Daher folgt aus Gl. (7 a)

$$S_{000, \mathbf{t}} \varphi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{f} \cdot \mathbf{t}} \varphi(\mathbf{r}). \quad (8 a)$$

In Gl. (8 a) kann für  $\varphi$  bis auf den Radialanteil eine der Funktionen  $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$  gesetzt werden.

Für einen Raumgruppenoperator  $S_{\alpha\beta\gamma, \mathbf{t}}$ , der einer orthogonalen Transformation mit nachfolgender primitiver Translation entspricht, gilt

$$S_{\alpha\beta\gamma, \mathbf{t}} = S_{000, \mathbf{t}} \cdot S_{\alpha\beta\gamma}$$

$$S_{\alpha\beta\gamma, \tilde{s}_{ij}} Y_l^m(\vartheta_i, \varphi_i) = S_{000, \tilde{s}_{ij}} \cdot S_{\alpha\beta\gamma} Y_l^m(\vartheta_i, \varphi_i) = \sum_{m'=-l}^{+l} D^{(l)}(\alpha \beta \gamma)_{m', m} Y_l^{m'}(\vartheta_j, \varphi_j). \quad (10)$$

<sup>12</sup> S. L. ALTMANN, Proc. Cambr. Phil. Soc. **53**, 343 [1957].

<sup>13</sup> E. WIGNER, Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die

Quantenmechanik der Atomspektren. Verlag Vieweg, Braunschweig 1931, S. 126.

<sup>14</sup> G. F. KOSTER, Notes on Group Theory, Technical Report No. 8, Massachusetts Inst. of Technology 1956, S. 53.

Ein weiteres Ergebnis erhält man durch Verknüpfung der Gln. (7) und (9):

$$S_{\alpha\beta\gamma, s_i j + t} Y_l^m(\vartheta_i, \varphi_i) = S_{000, t} S_{000, s_i j} S_{\alpha\beta\gamma} Y_l^m(\vartheta_i, \varphi_i) = e^{-i t \cdot t} \cdot \sum_{m'=-l}^{+l} D^{(l)}(\alpha \beta \gamma)_{m', m} Y_l^{m'}(\vartheta_i, \varphi_i). \quad (11)$$

### 3. Bestimmung der einfachsten Basisfunktionen

Um nach Gl. (5) die zur Darstellung  $I^{(j)}$  gehörigen Funktionen zu bestimmen, ausgedrückt durch Kugelflächenfunktionen, hat man nach dem Vorgang von ALTMANN<sup>12</sup> in Gl. (5)  $Y_l^m$  als Erzeugende für alle in Frage kommenden Werte von  $l$  und  $m$  einzusetzen. Es genügt, die Summe über alle Elemente der Faktorgruppe  $G_k/T_k$  zu erstrecken, auf die man sich nach HERRING<sup>10</sup> beschränken kann (s. S. 525). Die Transformierten  $S Y_l^m$  ergeben sich aus den Gln. (8) bis (11).

In den meisten praktischen Fällen werden durch  $Y_l^m$  Kombinationen von  $Y_l^m$  und  $Y_l^{-m}$  erzeugt, wobei sich die Anteile auch auf verschiedene Teilgitter beziehen können. Jede dieser Kombinationen kann für sich allein in der Basis einer Darstellung als eine der Basisfunktionen auftreten. Sie sollen daher hier als die „einfachsten Basisfunktionen“ bezeichnet werden. Da der Index  $l$  der Kugelflächenfunktionen unbegrenzt ist, gibt es zu jeder Darstellung beliebig viele einfachste Basisfunktionen (dagegen ist die Zahl der Funktionen in der Basis einer Darstellung gleich ihrer Dimension). Auf Gl. (4) angewandt bedeutet das Auftreten von kombinierten Kugelflächenfunktionen, daß bestimmte Koeffizienten  $A_{lmi}^{(t)}$  untereinander gleich sind.

Die einfachsten Basisfunktionen sind für alle Punkte einer Symmetrielinie in der BRILLOUIN-Zone die gleichen, wie aus Gl. (5) auf folgende Weise geschlossen werden kann: Die Punktgruppe, die sich  $G_k$  zuordnen läßt, ist für alle auf derselben Symmetrielinie endenden Wellenvektoren die gleiche. Daher rufen nur diejenigen Elemente von  $G_k$ , die mit einer primitiven Translation verbunden sind, beim Übergang von  $\mathbf{f}$  zu  $\mathbf{f} + \delta\mathbf{f}$  Änderungen der Transformierten  $S\varphi^{(j)}$  und der Charaktere  $\chi^{(j)}(S)$  hervor.  $S\varphi^{(j)}$  ist dann mit  $e^{-i t \cdot \delta\mathbf{f}}$ ,  $\chi^{(j)}(S)^*$  mit  $e^{+i t \cdot \delta\mathbf{f}}$  zu multiplizieren. Das Produkt  $\chi^{(j)}(S)^* \cdot S\varphi^{(j)}$  ist also unabhängig von der speziellen Lage des Punktes auf der Symmetrielinie.

### 4. Zerfall der Säkulardeterminante

Jeder Darstellung der Gruppe von  $\mathbf{f}$  entspricht ein Symmetrietyp der Wellenfunktionen und bei Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen ein Säu-

larproblem, dessen Rang gleich der Zahl der linear unabhängigen Koeffizienten in Gl. (4) ist. Der einzigen eindimensionalen Darstellung für einen Wellenvektor in allgemeiner Lage entspricht der maximale Rang  $r = p \cdot \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1)$ , wobei  $p$  die Zahl

der Atome in der Elementarzelle und  $l_{\max}$  der höchste in Gl. (4) berücksichtigte Wert von  $l$  ist. Beim Übergang zu einem symmetrisch gelegenen Wellenvektor können mehrere Darstellungen der Gruppe von  $\mathbf{f}$  auftreten. Sind die zugehörigen einfachsten Basisfunktionen nach Abschnitt 3 bestimmt, so ergibt sich die mit der Darstellung verbundene Säkulardeterminante entsprechend Gl. (2) durch Bildung der Matrixelemente zwischen diesen Funktionen.

Eine besondere Vereinfachung besteht im Falle mehrdimensionaler Darstellungen. In der Basis treten dann mehrere Funktionen auf, die alle zum gleichen Energiewert gehören. Wie BOUCKAERT, SMOLUCHOWSKI und WIGNER<sup>6</sup> gezeigt haben, hängen dann an dem betrachteten Punkt in der BRILLOUIN-Zone entsprechend viele Energiebänder zusammen. Es genügt in diesem Fall, eine einzige Funktion der Basis auszuwählen und diejenigen einfachsten Basisfunktionen im Säkularproblem miteinander zu kombinieren, die den gleichen Platz in der Basis besetzen können. Die zugehörige Determinante tritt so oft auf, wie die Dimension der Darstellung angibt.

Da die einfachsten Basisfunktionen für alle Punkte einer Symmetrielinie die gleichen sind (s. Abschnitt 3), ändert sich an der Form der Säkulardeterminante nichts, wenn man von einem Punkt der Symmetrielinie zu einem benachbarten übergeht. Es genügt daher, die Form der Determinante für den Anfangs- oder Endpunkt der Symmetrielinie zu bestimmen. Hierdurch ergeben sich weitere Vereinfachungen.

### 5. Anwendung auf die Raumgruppe $D_{6h}^4$

Das Gitter mit hexagonal dichtester Kugelpackung (Raumgruppe  $D_{6h}^4$ ) besteht aus zwei gleichen, ineinandergeschobenen einfachen hexagonalen Gittern, die durch einen nichtprimitiven Translationsvektor  $\tau$  ineinander überführbar sind. In einem rechtwink-

$\mathfrak{f}, C$	$\Gamma^{(f)}$	$l$	$m$	einfachste Basisfunktionen	Beispiele
$0, 0, k_z$ $C_{6v}$	$\Delta_1$	$0 \bmod (+1)$	$0 \bmod (+6)$ $3 \bmod (+6)$	$Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$	$s_1 + s_2, z_1 + z_2, (3z^2 - r^2)_1 + (3z^2 - r^2)_2$
	$\Delta_2$	$0 \bmod (+1)$	$0 \bmod (+6)$ $3 \bmod (+6)$	$Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}$	$s_1 - s_2, z_1 - z_2, (3z^2 - r^2)_1 - (3z^2 - r^2)_2$
	$\Delta_3$	$3 \bmod (+1)$	$3 \bmod (+6)$ $6 \bmod (+6)$	$Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}$	
	$\Delta_4$	$3 \bmod (+1)$	$3 \bmod (+6)$ $6 \bmod (+6)$	$Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$	
	$\Delta_5$	$1 \bmod (+1)$	$1,5 \bmod (+6)$ $2,4 \bmod (+6)$	$(Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}, Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc})$ $(Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms})$	$(y_1 - y_2, x_1 - x_2), (y z_1 - y z_2, x z_1 - x z_2)$ $[(x^2 - y^2)_1 + (x^2 - y^2)_2, x y_1 + x y_2]$
	$\Delta_6$	$1 \bmod (+1)$	$1,5 \bmod (+6)$ $2,4 \bmod (+6)$	$(Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}, Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc})$ $(Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms})$	$(y_1 + y_2, x_1 + x_2), (y z_1 + y z_2, x z_1 + x z_2)$ $[(x^2 - y^2)_1 - (x^2 - y^2)_2, x y_1 - x y_2]$
$k_x, 0, 0$ $k_x, \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, 0$ $C_{2v}$	$T_1$	$0 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$0 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$ $Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$	$s_1 + s_2, (3z^2 - r^2)_1 + (3z^2 - r^2)_2,$ $(x^2 - y^2)_1 + (x^2 - y^2)_2, x y_1 - x y_2$ $x_1 + x_2, y_1 - y_2$
	$T_4$	$0 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$0 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}$ $Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}$	$s_1 - s_2, (3z^2 - r^2)_1 - (3z^2 - r^2)_2,$ $(x^2 - y^2)_1 - (x^2 - y^2)_2, x y_1 + x y_2$ $x_1 - x_2, y_1 + y_2$
	$T_3$	$2 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$ $0 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$ $Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$	$x z_1 + x z_2, y z_1 - y z_2$ $z_1 + z_2$
	$T_2$	$2 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$ $0 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}$ $Y_{l1}^{mc} - Y_{l2}^{mc}, Y_{l1}^{ms} + Y_{l2}^{ms}$	$x z_1 - x z_2, y z_1 + y z_2$ $z_1 - z_2$
$0, k_y, 0$ $C_{2v}$	$\Sigma_1$	$0 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$0 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc}, Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms}, Y_{l2}^{ms}$	$s_1, s_2, (3z^2 - r^2)_1,$ $(3z^2 - r^2)_2, (x^2 - y^2)_1, (x^2 - y^2)_2$ $y_1, y_2$
	$\Sigma_2$	$2 \bmod (+2)$ $3 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc}, Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms}, Y_{l2}^{ms}$	$x z_1, x z_2$
	$\Sigma_3$	$2 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$ $0 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{ms}, Y_{l2}^{ms}$ $Y_{l1}^{mc}, Y_{l2}^{mc}$	$y z_1, y z_2$ $z_1, z_2$
	$\Sigma_4$	$1 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc}, Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms}, Y_{l2}^{ms}$	$x_1, x_2$ $x y_1, x y_2$
$k_x, 0, \frac{\pi}{C}$ $k_x, \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{\pi}{C}$ $C_{2v}$	$S_1$	$0 \bmod (+1)$	$0 \bmod (+1)$	$(Y_{l1}^{mc}, Y_{l2}^{mc})$ $(Y_{l1}^{ms}, Y_{l2}^{ms})$	$(s_1, s_2), (x_1, x_2), (y_1, y_2), (z_1, z_2)$ $(x y_1, x y_2), (x z_1, x z_2), (y z_1, y z_2)$ $[(x^2 - y^2)_1, (x^2 - y^2)_2]$ $[(3z^2 - r^2)_1, (3z^2 - r^2)_2]$
$0, k_y, \frac{\pi}{C}$ $C_{2v}$	$R_1$	$0 \bmod (+2)$	$0 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc}$	$s_1, (3z^2 - r^2)_1, (x^2 - y^2)_1$
		$1 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{ms}$	$y_1$
		$1 \bmod (+2)$	$0 \bmod (+2)$	$Y_{l2}^{mc}$	$z_2$
		$2 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$	$Y_{l2}^{ms}$	$y z_2$
	$R_2$	$1 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$ $3 \bmod (+2)$	$1 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$ $1 \bmod (+2)$ $2 \bmod (+2)$	$Y_{l1}^{mc}$ $Y_{l1}^{ms}$ $Y_{l2}^{mc}$ $Y_{l2}^{ms}$	$x_1$ $x y_1$ $x z_2$
	$R_3$	wie in $R_1$ , aber mit vertauschten Indizes 1 und 2			
	$R_4$	wie in $R_2$ , aber mit vertauschten Indizes 1 und 2			



Tab. 1 gibt die einfachsten Basisfunktionen der Darstellungen solcher Gruppen  $G_k$  an, deren Wellenvektoren zu einem Punkt auf einer Symmetrielinie in der BRILLOUIN-Zone gehören. Die Tabelle enthält in der ersten Spalte den Wellenvektor sowie die zugehörige Punktgruppe. In der zweiten Spalte sind die Darstellungen der Gruppe  $G_k$  in der Bezeichnungsweise von HERRING aufgeführt. In der dritten und vierten Spalte stehen die Parameter  $l$  und  $m$  der vorkommenden einfachsten Basisfunktionen in der Bezeichnungsweise von ALTMANN<sup>12</sup>.  $\text{mod}(+n)$  bedeutet, daß beliebige Vielfache von  $n$  zu der angegebenen Zahl addiert, aber nicht von ihr subtrahiert werden können. Die fünfte Spalte enthält die zu den Darstellungen gehörigen einfachsten Basisfunktionen. Bei den zweidimensionalen Darstellungen ist die Basis als einzeilige Matrix angegeben. In der letzten Spalte stehen die einfachsten Basisfunktionen für  $l=0, 1, 2$ . Nur im Falle der Darstellung  $P_3$  wurde aus Platzgründen davon abgesehen, alle Funktionen anzugeben. Die beiden Indizes 1 und 2 der in der fünften und der letzten Spalte stehenden Funktionen beziehen sich auf die beiden Teilgitter.

In der Tabelle wurde nach Möglichkeit von der reellen Schreibweise der Basisfunktionen Gebrauch gemacht. Im einfachsten Falle wird z. B. bei Anwendung von Gl.(5) durch  $Y_l^m$  eine Funktion  $Y_{li}^m \pm Y_{li}^{-m}$  erzeugt ( $i=1, 2$ ). Nach Gl. (3 a) ist dies bis auf Zahlenfaktoren gleich  $Y_{li}^{mc}$  oder  $Y_{li}^{ms}$ . In anderen Fällen gehören zur Darstellung die einfachsten Basisfunktionen  $Y_{l1}^m + Y_{l2}^{-m}$  und  $Y_{l1}^{-m} + Y_{l2}^m$ , erzeugt durch  $Y_{l1}^m$  bzw.  $Y_{l1}^{-m}$ . Dann kann man auch  $Y_{l1}^{mc} + Y_{l2}^{mc}$

und  $Y_{l1}^{ms} - Y_{l2}^{ms}$  als einfachste Basisfunktionen in reeller Schreibweise wählen. In den zweidimensionalen Darstellungen bedeutet der Übergang von der Basis  $(Y_l^m, Y_l^{-m})$  zur Basis  $(Y_l^{mc}, Y_l^{ms})$  die Anwendung einer Ähnlichkeitstransformation  $T^{-1} D T$  auf die Darstellung  $D$  nach Gl. (12). Dabei ist

$$T = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}.$$

Für die Darstellungen  $P_1$  und  $P_2$  lassen sich keine reellen Basisfunktionen angeben. Zur Darstellung  $P_3$  gehören sowohl reelle als auch komplexe einfachste Basisfunktionen.

Um ein Beispiel zur Anwendung der Tabelle zu geben, sei nach den Determinanten gefragt, die zu den Darstellungen der Gruppe des Punktes  $P$  ( $4\pi/3 a, 0, k_z$ ) gehören. Es sollen die Kugelfunktionen für  $l=0$  und  $l=1$  berücksichtigt werden. Für das Matricelement zwischen zwei Funktionen  $g$  und  $h$  soll die Abkürzung  $(g/h)$  gelten. Man erhält dann für die Darstellung  $P_1$

$$((x_1 + x_2) + i(y_1 - y_2)/(x_1 + x_2) + i(y_1 - y_2)) - \varepsilon = 0,$$

ebenso für  $P_2$

$$((x_1 - x_2) + i(y_1 + y_2)/(x_1 - x_2) + i(y_1 + y_2)) - \varepsilon = 0.$$

Für die zweidimensionale Darstellung  $P_3$  erhält man zwei dreireihige Determinanten, von den nur eine berechnet zu werden braucht, da die andere die gleichen Energiewerte liefert (s. Abschnitt 4). Die beiden Determinanten sind

$$\begin{vmatrix} ((s_1 + s_2)/(s_1 + s_2)) - \varepsilon & ((s_1 + s_2)/(z_1 + z_2)) & ((s_1 + s_2)/(x_1 + x_2) - i(y_1 - y_2)) \\ ((z_1 - z_2)/(s_1 + s_2)) & ((z_1 + z_2)/(z_1 + z_2)) - \varepsilon & ((z_1 + z_2)/(x_1 + x_2) - i(y_1 - y_2)) \\ ((x_1 + x_2) - i(y_1 - y_2)/(s_1 + s_2)) & ((x_1 + x_2) - i(y_1 - y_2)/(z_1 + z_2)) & ((x_1 + x_2) - i(y_1 - y_2)/(x_1 + x_2) - i(y_1 - y_2)) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

und

$$\begin{vmatrix} ((s_1 - s_2)/(s_1 - s_2)) - \varepsilon & ((s_1 - s_2)/(z_1 - z_2)) & ((s_1 - s_2)/(x_1 - x_2) - i(y_1 + y_2)) \\ ((z_1 - z_2)/(s_1 - s_2)) & ((z_1 - z_2)/(z_1 - z_2)) - \varepsilon & ((z_1 - z_2)/(x_1 - x_2) - i(y_1 + y_2)) \\ ((x_1 - x_2) - i(y_1 + y_2)/(s_1 - s_2)) & ((x_1 - x_2) - i(y_1 + y_2)/(z_1 - z_2)) & ((x_1 - x_2) - i(y_1 + y_2)/(x_1 - x_2) - i(y_1 + y_2)) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

MIASEK<sup>15</sup> hat die Matricelemente zwischen den reellen Kugelflächenfunktionen für die Raumgruppe  $D_{6h}^4$  in Abhängigkeit vom Wellenvektor in allgemeiner Form berechnet. Für den Punkt  $P$  erhält man die Beziehungen

$$\begin{aligned} (s_1/s_1) &= (s_2/s_2); (x_j/x_j) = (y_j/y_j); j=1, 2; \\ (x_1/x_1) &= (x_2/x_2); (y_1/y_1) = (y_2/y_2); (z_1/z_1) = (z_2/z_2); \\ (s_j/s_k) &= (s_j/x_j) = (s_j/y_j) = (s_j/z_j) = (s_j/z_k) = 0; j, k=1, 2; \\ (x_j/y_j) &= (x_j/z_j) = (y_j/z_j) = 0; j=1, 2; \\ (s_1/x_2) &= (s_2/x_1) = -i(s_1/y_2) = i(s_2/y_1); \\ (x_1/y_2) &= (y_1/x_2); (x_1/z_2) = (z_1/x_2); (y_1/z_2) = (z_1/y_2); \\ (x_1/y_2) &= i(y_1/y_2) = -i(x_1/x_2); (x_1/z_2) = -i(y_1/z_2). \end{aligned}$$

<sup>15</sup> M. MIASEK, Phys. Rev. **107**, 92 [1957].

Ferner gelten die durch die HERMITEZITÄT der Säkularmatrix [s. Gl. (2)] bedingten Beziehungen.

Damit ergibt sich für

$$\begin{aligned} P_1 & (x_1/x_1) + 2(x_1/x_2) - \varepsilon = 0, \\ P_2 & (x_1/x_1) - 2(x_1/x_2) - \varepsilon = 0, \\ P_3 & \begin{vmatrix} (s_1/s_1) - \varepsilon & -2i(s_1/x_2) & 0 \\ 2i(s_1/x_2) & 2(x_1/x_1) - \varepsilon & 2i(x_1/z_2) \\ 0 & -2i(x_1/z_2) & (z_1/z_1) - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{zweimal}). \end{aligned}$$

Die gleichen Determinanten erhält man auch, wenn man das Säkularproblem vom Rang 8 für s- und p-

Funktionen mit den von MIASEK berechneten Matrixelementen ansetzt und die Determinante durch Vertauschen von Zeilen bzw. Spalten vereinfacht. Es ist dann auch notwendig, Zeilen und Spalten in passender Weise mit  $i$  bzw.  $-i$  zu multiplizieren, um den Zerfall der Determinante in Faktoren zu erreichen. Dies entspricht der Einführung von komplexen Basisfunktionen, wie in Tab. 1 angegeben.

Herrn Prof. Dr. E. KRAUTZ danke ich herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

## Zur Theorie des metallischen Silbers

Von P. GOMBÁS

Aus dem Physikalischen Institut der Universität für Technische Wissenschaften, Budapest

(Z. Naturforsch. 15 a, 531—535 [1960]; eingegangen am 17. März 1960)

Auf Grund eines vom Verfasser in mehreren früheren Arbeiten ausgearbeiteten Metallmodells wird die Bindung des metallischen Silbers behandelt und die Gitterkonstante, Gitterenergie, Sublimationsenergie und Kompressibilität, sowie die Druck—Dichte- und die Druck—Kompressibilität-Beziehung des metallischen Silbers am absoluten Nullpunkt der Temperatur berechnet. Die Resultate stimmen mit den empirischen gut überein, wobei hervorzuheben ist, daß in die Berechnungen keinerlei empirische oder halbempirische Parameter einbezogen wurden. Ein wesentlicher Unterschied im Verhältnis zu den Alkalimetallen ist, daß bei den Edelmetallen die Wechselwirkung der benachbarten Ionen im Gitter nicht vernachlässigt werden kann; die aus dieser Wechselwirkung resultierende Abstoßungsenergie spielt für Edelmetalle eine wesentliche Rolle.

In mehreren früheren Arbeiten<sup>1</sup> wurde vom Verfasser für Alkali-, Erdalkali- und Edelmetalle ein Metallmodell entwickelt, mit dem man ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter die Bindung dieser Metalle erklären kann und das weiterhin die Herleitung einiger wichtiger Beziehungen, sowie die Berechnung der wichtigsten struktunempfindlichen Metallkonstanten ermöglicht. Das Metallmodell wird aus dem Gitter der positiven Metallionen und aus dem Gas der freien Metallelektronen (Valenzelektronen) aufgebaut. Das Wesentliche ist, daß die Metallelektronen von den statistisch behandelten Rumpfelektronen gesondert in Betracht gezogen werden und ihr Verhalten in einem modifizierten Potentialfeld der Metallionen bestimmt wird.

Dieses modifizierte Potential setzt sich aus dem elektrostatischen Potential des Rumpfes und einem nicht-klassischen Zusatzpotential, und zwar aus einem

Abstoßungspotential zusammen, das eine Folge des PAULISCHEN Besetzungsverbotes der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände ist. Für dieses Zusatzpotential wurden vom Verfasser<sup>2</sup> zwei Ausdrücke von verschiedener Form hergeleitet. Während bei dem einfacheren ersteren die Rumpfelektronen global in Betracht gezogen werden, beruht die genauere zweite Form auf einer Gruppierung der Rumpfelektronen nach der Nebenquantenzahl und führt im Falle eines Valenzelektrons mit der Nebenquantenzahl  $l$  zu folgendem Ausdruck

$$G_l = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2 - \frac{1}{4} e a_0 \frac{1}{r^2}, \quad (1)$$

wo  $D_l$  die radiale Elektronendichte der Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$ ,  $r$  die Entfernung vom Kern,  $e$  die positive Elementarladung und  $a_0$  den ersten BOHRschen Wasserstoffradius bezeichnen. Wie vom Verfasser in einer vorangehen-

<sup>1</sup> Man vgl. hierzu P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, S. 299 ff., Springer-Verlag, Wien 1949, wo auch ausführliche weitere Literaturangaben zu finden sind, sowie P. GOMBÁS, Acta Phys., Hung. 1, 301 [1952].

<sup>2</sup> P. GOMBÁS, Z. Phys. 118, 164 [1941], sowie Acta Phys., Hung. 1, 285 [1952]. Man vgl. auch den Beitrag von P. GOMBÁS in Flügge's Handb. d. Phys. 36, 168 ff., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.