

Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von Lithium

I. Bestimmung der Bandstruktur von Lithium mit der Pseudopotentialmethode

Von HELMUT BROSS und ARNO HOLZ

Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **19 a**, 1611–1618 [1964]; eingegangen am 10. Oktober 1964)

Es wird untersucht, welche der bisher entwickelten Verfahren der Elektronentheorie der Metalle geeignet sind, um die Information über die Elektronenstruktur zu liefern, die zur Berechnung des elektrischen Widerstandes bei nichtfreien Leitungselektronen benötigt wird. Die auf GOMBÁS zurückgehende Pseudopotentialmethode scheint hierfür am ehesten brauchbar zu sein, weil mit ihr ohne allzu großen Zeitaufwand die Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}$ und die Elektronenenergien $E_{\mathbf{k}}$ für beliebige Werte von \mathbf{k} ermittelt werden können. Zur Vorbereitung auf eine folgende Berechnung des elektrischen Widerstandes von Lithium wird dieses Verfahren dazu benutzt, um für dieses Metall die Zustandsdichte $N(E)$, die FERMI-Energie ζ und die $E_{\mathbf{k}}$ -Abhängigkeit in der Umgebung der FERMI-Oberfläche zu ermitteln. Außerdem wird für hochsymmetrische Richtungen im \mathbf{k} -Raum die $E_{\mathbf{k}}$ -Abhängigkeit bestimmt und diese mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

1. Einleitung

Verschiedene theoretische Untersuchungen^{1–5} haben ergeben, daß sich in Lithium nur die Leitungselektronen mit kleinen Wellenvektoren wie freie Elektronen verhalten, so daß ihre Wellenfunktion durch eine ebene Welle

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = V_0^{-1/2} \exp\{\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \quad (1.1)$$

(V_0 : Kristallvolumen)
und ihre Energie durch

$$E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (1.2)$$

beschrieben werden können. Für Elektronen mit Energien, die mit der FERMI-Energie vergleichbar sind, gelten die einfachen Beziehungen (1.1) und (1.2) nicht mehr. Insbesondere besitzt die FERMI-Oberfläche keine sphärische Gestalt, sondern ist in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung ausgebuchtet. Für die Berechnung des elektrischen Widerstandes von Li, der im wesentlichen durch die Elektronen mit FERMI-Energie hervorgerufen wird, kann deshalb das früher von einem der Verfasser entwickelte Lösungsverfahren⁶ nicht benutzt werden, das auf der Näherung freier Elektronen beruht und das sich im Fall von Natrium und Kalium gut bewährt hat⁷. In dieser und in der folgenden Mitteilung wollen wir nun dieses Verfahren so verallgemeinern, daß es auch auf Leitungselektronen angewandt werden kann, bei denen die

Näherung freier Elektronen versagt. In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns vor allem mit der Frage, wie wir uns in einem solchen Fall die Informationen über den elektronischen Zustand verschaffen können, die zur numerischen Berechnung des elektrischen Widerstandes benötigt werden.

Die Streuung der Elektronen an den Gitterschwingungen wird vollständig von der Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ beschrieben, die ein Maß für die Zahl der Elektronen ist, die in der Zeiteinheit vom Zustand \mathbf{k} in den Zustand \mathbf{k}' übergehen. Diese Funktion wird im allgemeinen mittels Störungsrechnung erster Ordnung bestimmt und hängt dann u. a. von den Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}$ und $\psi_{\mathbf{k}'}$ ab. Zum elektrischen Widerstand tragen vor allem jene Elektronenübergänge bei, bei denen sowohl der Anfangszustand \mathbf{k} als auch der Endzustand \mathbf{k}' auf der FERMI-Oberfläche liegen. Sonst sind aber die beiden Vektoren \mathbf{k} und \mathbf{k}' nicht weiter ausgezeichnet, so daß die Größe $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ eine Funktion der beiden kontinuierlichen Variablen \mathbf{k} und \mathbf{k}' ist. Zur Berechnung des elektrischen Widerstandes muß also die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}$ und die Elektronenenergie $E_{\mathbf{k}}$ für beliebige Werte von \mathbf{k} bekannt sein, die nur der einschränkenden Bedingung unterworfen sind, daß die Vektoren \mathbf{k} auf der FERMI-Oberfläche endigen. Solange die Näherung freier Elektronen erfüllt ist, bedeutet diese Forderung keine Erschwerung. Auf Grund der bis-

¹ J. CALLAWAY, Phys. Rev. **124**, 1824 [1961].

² F. S. HAM, Phys. Rev. **128**, 82 und 2524 [1962].

³ H. SCHLOSSER u. P. M. MARCUS, Phys. Rev. **131**, 2529 [1963].

⁴ H. STÖHR, Diplomarbeit, Stuttgart 1964.

⁵ H. BROSS u. H. STÖHR, Phys. Letters **8**, 25 [1964].

⁶ H. BROSS, Z. Naturforschg. **14 a**, 560 [1959].

⁷ H. BROSS u. A. HOLZ, phys. stat. sol. **3**, 1141 [1963].



her bei Bandrechnungen gemachten Erfahrungen ist nicht zu erwarten, daß, wenn diese Näherung versagt, ein allgemeiner Ausdruck für die Wellenfunktion angegeben werden kann, der von den kontinuierlichen Variablen \mathbf{f} abhängig ist. Wir können deshalb die Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ nur für diskrete Werte von \mathbf{f} und \mathbf{f}' ermitteln und in dem Zwischengebiet durch ein passendes Verfahren interpolieren. Die Genauigkeit dieses Vorgehens hängt natürlich stark von der Zahl der Stützstellen \mathbf{f} und \mathbf{f}' ab, in denen wir $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ berechnen. Es genügt deshalb nicht, die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{f}}$ und die Energie $E_{\mathbf{f}}$ für hochsymmetrische \mathbf{f} -Richtungen und die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ zu bestimmen, sondern wir müssen auch beliebige Richtungen von \mathbf{f} in Betracht ziehen. Nahezu alle bisher entwickelten Verfahren zur Untersuchung der Bandstruktur von Festkörpern gestatten in einem vernünftigen Zeitaufwand nur $\psi_{\mathbf{f}}$ und $E_{\mathbf{f}}$ für hochsymmetrische \mathbf{f} -Richtungen zu ermitteln. Sie sind deshalb für unsere Zwecke nicht geeignet. Um den elektrischen Widerstand eines Metalls berechnen zu können, benötigen wir ein Verfahren, das in relativ kurzer Zeit für jeden beliebigen Wert von \mathbf{f} sowohl $\psi_{\mathbf{f}}$ als auch $E_{\mathbf{f}}$ liefert. Diese Forderung wird am ehesten durch die sog. Pseudopotentialmethode erfüllt. Hierbei handelt es sich um ein Interpolationsverfahren, bei dem die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{f}}$ und die Energie $E_{\mathbf{f}}$ für einen beliebigen Wellenvektor \mathbf{f} aus den entsprechenden Größen für hochsymmetrische Richtungen ermittelt werden, die durch genauere bandtheoretische Untersuchungen erhalten worden sind. Wie die Untersuchungen von CORNWELL⁸ zeigen, ist die Pseudopotentialmethode bei solchen Metallen ein gutes Näherungsverfahren, deren Leitungselektronen sich nahezu wie freie Elektronen verhalten. Für die Alkalimetalle ist diese Forderung am ehesten erfüllt, bei den Edelmetallen ist infolge der Wechselwirkung mit den d-Elektronen dieses Interpolationsverfahren nicht brauchbar.

Auf die theoretischen Einzelheiten der Pseudopotentialmethode werden wir in Ziff. 2 eingehen. In Ziffer 3 werden wir die auf GOMBÁS⁹ zurückgehende Formulierung dieses Verfahrens benutzen, um die

⁸ J. F. CORNWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **261**, 551 [1961].

⁹ P. GOMBÁS, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **1**, 285 [1952], sowie Handbuch der Physik (FLÜGGE) XXXIV, S. 109, Verlag Springer, Berlin 1956. Dort sind auch ältere Arbeiten zu diesem Thema zitiert.

¹⁰ J. C. PHILLIPS, Phys. Rev. **112**, 685 [1958].

Bandstruktur, die Zustandsdichte und die FERMI-Energie von Lithium zu bestimmen. Außerdem werden wir die Ergebnisse unseres Näherungsverfahrens mit denjenigen genauerer Bandrechnungen vergleichen.

2. Grundsätzliches zur Pseudopotentialmethode

Unter dem Begriff Pseudopotentialmethode haben sich in der Literatur zwei völlig verschiedene Verfahren zur näherungsweisen Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung eingebürgert^{9–11}. Beiden Methoden ist gemeinsam, daß man durch ein abstoßendes, nichtklassisches Potential die Orthogonalität der Wellenfunktionen der Valenzelektronen auf denjenigen der Rumpfelektronen zu ersetzen sucht. Für unsere Zwecke hat sich die von GOMBÁS⁹ entwickelte Methode als am besten geeignet erwiesen. Ihre Brauchbarkeit wurde von ANTONČÍK¹² und CORNWELL⁸ bei ähnlichen Problemen nachgewiesen. Gerade in dem uns interessierenden Fall von Li konnte der zuletzt genannte Autor mit der Pseudopotentialmethode gute Übereinstimmung mit den Zahlenwerten der Energie in hochsymmetrischen Punkten im \mathbf{f} -Raum erzielen, die durch genauere bandtheoretische Rechnungen erhalten worden sind.

Zur Ableitung des Zusatzpotentials V_R behandelt GOMBÁS die Elektronen des Atomrumpfes statistisch, die Valenzelektronen dagegen quantenmechanisch. Er zeigt dann, daß einem (zunächst im Vakuum befindlichen) Elektron mit der Nebenquantenzahl l mindestens die Energie

$$V_l^{\text{Rep}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi D_l}{2(2l+1)} \right)^2 + \frac{1}{2r^2} \right] \quad (2.1)$$

($D_l = 4\pi r^2 \rho_l$: radiale Dichte der Elektronen des Atomrumpfes mit Nebenquantenzahl l) zugeführt werden muß¹³, um es an den Ort r innerhalb des Atomrumpfes zu bringen. Diese Energiezufuhr kann man sich anschaulich dadurch erklären, daß die Rumpfelektronen infolge des PAULI-Prinzips auf die Valenzelektronen eine abstoßende Kraft ausüben, welche durch das Potential V_l^{Rep} beschrieben wird, für das sich in der angelsächsischen Literatur auch der Begriff *repulsive-potential* eingebürgert hat.

¹¹ J. C. PHILLIPS U. L. KLEINMANN, Phys. Rev. **116**, 287 [1959].
¹² E. ANTONČÍK, J. Phys. Chem. Sol. **10**, 314 [1959].

¹³ Von der bei diesem Vorgang außerdem noch auftretenden trivialen Änderung der potentiellen Energie können wir hier absehen.

Die aus dem PAULI-Prinzip folgende Forderung, daß die Valenzelektronen nicht die Quantenzustände der Elektronen des Atomrumpfes besetzen dürfen, kann man also durch das Zusatzpotential V_l^{Rep} ersetzen. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Potentialoperator

$$V(\mathbf{r}) + \sum_{l, \mathfrak{R}_i} V_l^{\text{Rep}}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_i), \quad (2.2)$$

wobei $V(\mathbf{r})$ das periodische Potential bezeichnet und die Summe über alle besetzten Nebenquantenzahlen und alle Gitterpunkte auszuführen ist, in guter Näherung auf den Wellenfunktionen der Rumpfelektronen orthogonal sind. Wie aus Gl. (2.1) ersichtlich ist, bleibt im Zusatzpotential ein Glied für solche Nebenquantenzahlen übrig, die gar nicht mit Rumpfelektronen besetzt sind. Nach GOMBÁS ist in diesem Fall dieses Glied einfach zu vernachlässigen. $V_l^{\text{Rep}}(\mathbf{r})$ ist also immer gleich Null, wenn D_l verschwindet.

Der Vollständigkeit halber wollen wir kurz auch auf die von PHILLIPS^{10, 11} entwickelte Pseudopotentialmethode eingehen, die den Vorteil hat, daß sie streng quantenmechanisch begründet werden kann. Dieses Verfahren knüpft an die OPW-Methode von HERRING¹⁴ an, bei der die Wellenfunktionen der Valenzelektronen durch

$$\psi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{\nu} a_{\nu}(\mathfrak{k}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

dargestellt werden, wobei $\chi_{\nu}(\mathbf{r})$ die Wellenfunktion eines Rumpfelektrons bezeichnet, das sich im Quantenzustand ν befindet. Die Orthogonalität von $\psi_{\mathfrak{k}}$ auf den Wellenfunktionen der Rumpfelektronen $\chi_{\nu}(\mathbf{r})$ wird durch die Glieder der Summe bei passender Wahl der Koeffizienten $a_{\nu}(\mathfrak{k})$ erreicht, so daß man erwarten kann, daß $\varphi_{\mathfrak{k}}(\mathbf{r})$ in der Umgebung der Atomkerne örtlich nur langsam veränderlich ist¹⁵. Durch Einsetzen von Gl. (2.3) in die SCHRÖDINGER-Gleichung kann man eine Differentialgleichung für die Funktion $\varphi_{\mathfrak{k}}$ ableiten, die sich von der SCHRÖDINGER-Gleichung durch ein Zusatzpotential unterscheidet, das von der geforderten Orthogonalität der Wellenfunktion herröhrt. Dieses Zusatzpotential ist zunächst ein auf die Funktion $\varphi_{\mathfrak{k}}$ wirkender Integral-

¹⁴ C. HERRING, Phys. Rev. **57**, 1169 [1940].

¹⁵ Von W. KOHN (vgl. M. H. COHEN u. V. HEINE, Phys. Rev. **122**, 1821 [1961]) wurde darauf hingewiesen, daß die $\varphi_{\mathfrak{k}}$ nur bis auf eine Linearkombination der Atomfunktionen χ_{ν} bestimmt sind. Man kann sie deshalb immer so wählen, daß $\varphi_{\mathfrak{k}}$ nur wenig ortsveränderlich ist.

¹⁶ Dieses Verfahren ist deshalb nur für solche Festkörper anwendbar, bei denen der Atomrumpf gegenüber dem inter-

operator, der durch passende Annahme über den Verlauf der Funktion $\varphi_{\mathfrak{k}}$ in der Umgebung der Atomkerne¹⁶ in einen von der Nebenquantenzahl l und nur vom Ort abhängigen Potentialoperator verwandelt werden kann.

Beiden Pseudopotentialverfahren ist also gemeinsam, daß von den Nebenquantenzahlen abhängige Potentialoperatoren auftreten, die sich jedoch in ihrer Ortsabhängigkeit voneinander unterscheiden. Bei den numerischen Rechnungen ist dieser Unterschied aus folgendem Grund nicht wesentlich: In beiden Formulierungen läßt man meist im Pseudopotential eine Reihe von Parametern offen (Näheres siehe das folgende Beispiel von Li), die durch die Forderung festgelegt werden, daß das Pseudopotentialverfahren für besonders ausgezeichnete Richtungen des Wellenvektors \mathfrak{k} dieselben Energiewerte wie eine genauere Rechnung liefert. Dieses Verfahren dient also nur zur Interpolation für dazwischenliegende \mathfrak{k} -Werte. Es ist deshalb zu erwarten, daß beide von verschiedenen Potentialansätzen ausgehenden Verfahren zu wenig verschiedenen Energiewerten führen, und daß diese sich auch nicht sehr von den entsprechenden Werten genaueren Rechnungen unterscheiden werden. Diese Vermutung wird durch eine Reihe von Beispielen^{8, 10–12, 17} bestätigt. Was die Wellenfunktionen anbetrifft, ist der Unterschied der beiden Verfahren größer. Wie aus Gl. (2.3) ersichtlich ist, setzt sich in der Formulierung von PHILLIPS die wirkliche Wellenfunktion $\psi_{\mathfrak{k}}$ aus der Funktion $\varphi_{\mathfrak{k}}$, die mit der Pseudopotentialmethode berechnet wurde, und aus der passend gewählten Linearkombination von Atomfunktionen $\chi_{\nu}(\mathbf{r})$ zusammen. Wenn man sich also außer für die Energie auch für die Wellenfunktionen interessiert, müssen auch die Funktionen $\chi_{\nu}(\mathbf{r})$ und die Koeffizienten $a_{\nu}(\mathfrak{k})$ bekannt sein, was natürlich eine sehr große Erschwerung bedeutet. In diesem Fall hat die Pseudopotentialmethode keinen Vorzug gegenüber der OPW-Methode.

Beim Verfahren nach GOMBÁS bekommt man von vornherein nur örtlich langsam veränderliche Funktionen, die sich natürlich in der Umgebung der

atomaren Abstand als klein angesehen werden kann. Bei den Edelmetallen mit ihren großen Atomrumpfen ist es nicht gut brauchbar, was durch die Untersuchungen von J. F. CORNWELL (Phil. Mag. (8) **6**, 727 [1961]) bestätigt wird.

¹⁷ E. ANTONČÍK, Czech. J. Phys. **7**, 118 [1957] und **10**, 22 [1960].

Atomkerne sehr stark von dem wirklichen Verlauf der Wellenfunktionen unterscheiden. Dagegen wird in größerem Abstand von den Atomkernen die wirkliche Wellenfunktion gut approximiert werden. Diese genäherte Darstellung für $\psi_{\mathbf{f}}(\mathbf{r})$ reicht im allgemeinen bei jenen Problemen aus, die nur von dem integralen Verlauf der Wellenfunktionen abhängig sind, weil der Hauptbeitrag zum Integral von dem äußeren Bereich des Atompolyeders herröhrt. Aus diesem Grunde haben wir zur Berechnung des elektrischen Widerstandes das Verfahren von GOMBÁS benutzt.

Zur näherungsweisen Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Gesamtpotential

$$V(\mathbf{r}) + \sum_{l, \mathfrak{R}_i} V_l^{\text{Rep}}(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_i)$$

wird man zweckmäßigerweise das Variationsverfahren anwenden, bei dem man den Erwartungswert der Energie minimalisiert und außerdem noch beachtet, daß die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{f}}$ normiert sein muß. Hierzu wird $\psi_{\mathbf{f}}$ durch eine Reihe von ebenen Wellen

$$\psi_{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathfrak{R}_j} a(\mathbf{f}, \mathfrak{R}_j) \exp \{i(\mathbf{f} + \mathfrak{R}_j) \cdot \mathbf{r}\} \quad (2.4)$$

dargestellt, wodurch die BLOCHSche Symmetrieforderung von vornherein erfüllt wird. Die Summe geht nur über wenige Gittervektoren \mathfrak{R}_j des reziproken Gitters, so daß die auf diese Weise dargestellte Funktion örtlich nicht stark veränderlich ist. Für die Entwicklungskoeffizienten $a(\mathbf{f}, \mathfrak{R}_j)$ liefert das Variationsverfahren das lineare homogene Gleichungssystem

$$\left[\frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} - E_{\mathbf{f}} \right] a(\mathbf{f}, \mathfrak{R}_j) + \sum_{\mathfrak{R}_j'} \{ V(\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_j') + V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}_j, \mathfrak{R}_j') \} a(\mathbf{f}, \mathfrak{R}_j') = 0, \quad (2.5)$$

wobei die FOURIER-Koeffizienten des Kristallpotentials durch

$$V(\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_j') = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) \exp \{i(\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_j') \cdot \mathbf{r}\} d\tau_r \quad (2.6)$$

definiert sind. Die Integration in Gl. (2.6) geht über eine Elementarzelle mit dem Volumen Ω . Das Matrixelement $V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}_j, \mathfrak{R}_j')$ wird dadurch berechnet, daß

¹⁸ Vgl. z. B. A. SOMMERFELD, Partielle Differentialgleichungen der Physik, Band VI, S. 146, Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1947.

¹⁹ R. GÁSPÁR, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **2**, 31 [1952].

man die ebenen Wellen in bekannter Weise¹⁸ nach Kugelwellen entwickelt¹⁹, die auch durch die Nebenquantenzahlen l gekennzeichnet sind. Hierdurch kann die l -Abhängigkeit des Pseudopotentials einfach berücksichtigt werden.

$$V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}_j, \mathfrak{R}_j') = 4\pi \sum_l (2l+1) P_l(\Theta_{jj'}) \frac{1}{\Omega} \cdot \int_0^\infty V_l^{\text{Rep}}(r) j_l(k_j r) j_l(k_{j'} r) r^2 dr. \quad (2.7)$$

$P_l(x)$ ist ein LEGENDRESches Polynom l -ten Grades und $\Theta_{jj'}$ der Winkel zwischen den beiden Vektoren $\mathbf{f}_j = \mathbf{f} + \mathfrak{R}_j$ und $\mathbf{f}_{j'} = \mathbf{f} + \mathfrak{R}_{j'}$. Die sphärischen BESSEL-Funktionen $j_l(x)$ sind in folgender Weise mit den BESSEL-Funktionen halbzahligter Indizes verknüpft:

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x). \quad (2.8)$$

Im Spezialfall von Li wird nur $j_0(x) = (\sin x)/x$ benötigt. Die Energieniveaus $E_{\mathbf{f}}$ sind durch die Säkulardeterminante

$$| V(\mathfrak{R}_j - \mathfrak{R}_{j'}) + V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}_j, \mathfrak{R}_{j'}) + \left(\frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} - E_{\mathbf{f}} \right) \Delta_{jj'} | = 0 \quad (2.9)$$

bestimmt. $\Delta_{jj'}$ ist das KRONECKER-Symbol, das den Wert 1 hat, wenn $j = j'$ ist, und das sonst Null ist.

Für einen besonders ausgezeichneten Punkt im \mathbf{f} -Raum wird man die ebenen Wellen in Gl. (2.4) zu solchen Linearkombinationen zusammenfassen, daß sie gegenüber einer Symmetrieroberung der Punktgruppe von \mathbf{f} sich wie die Basisfunktionen einer irreduziblen Darstellung dieser Gruppe transformieren. Die Punktgruppe von \mathbf{f} umfaßt alle Symmetrieroberungen der Punktgruppe des jeweiligen Kristalls, welche den Vektor \mathbf{f} invariant lassen. Durch diese Maßnahme wird erreicht, daß die Säkulardeterminante (2.9) in Produkte von Determinanten niedriger Ranges zerfällt, deren Eigenwerte sich leichter ermitteln lassen. Die zur Aufstellung dieser Linearkombinationen nötigen gruppentheoretischen Überlegungen sind schon ausführlich diskutiert worden²⁰, so daß wir darauf nicht weiter eingehen wollen.

²⁰ Vgl. G. F. KOSTER, Solid State Physics (ed. F. SEITZ u. D. TURNBULL), Vol. 5, p. 174, Academic Press, New York 1957, oder H. JONES, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1960.

3. Berechnung des elektronischen Zustandes von Li mit der Pseudopotentialmethode

a) Die Potentialterme $V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}^j, \mathfrak{R}^{j'})$ und $V(\mathfrak{R}^j - \mathfrak{R}^{j'})$

Der Atomrumpf von Li ist aus zwei 1s-Elektronen mit entgegengesetztem Spin aufgebaut, deren Aufenthalts wahrscheinlichkeit nur in der Umgebung der Atomkerne wesentlich von Null verschieden ist. Beim Zusammenbau des Kristalls aus den freien Li^+ -Atomen wird deshalb ihre Wellenfunktion nur wenig gestört werden, so daß wir auch im Kristall die 1s-Elektronen durch die Wellenfunktion des freien Ions beschreiben können, für die von FOCK und PETRASK²¹ der folgende analytische Ausdruck angegeben wurde

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}) = \sqrt{\mu^3/\pi} \cdot e^{-\mu r}. \quad (3.1)$$

Der Zahlenwert von μ wird in unserem Fall durch Anpassen an den Energiewert des Γ_1 -Zustandes der Valenzelektronen von Li bestimmt²². Wie wir noch sehen werden, unterscheidet sich der auf diese Weise gefundene Zahlenwert nur wenig von demjenigen des freien Atoms. Aus der Darstellung (3.1) läßt sich leicht die Ladungsdichte der Rumpfelektronen

$$V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}^j, \mathfrak{R}^{j'}) = \frac{\pi}{\Omega} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{k_j k_{j'}} \left\{ \frac{3\pi^2}{8} \mu \left[f_1 \left(\frac{k_j - k_{j'}}{4\mu} \right) - f_1 \left(\frac{k_j + k_{j'}}{4\mu} \right) \right] + \frac{1}{r_0} [f_2(k_j + k_{j'}) - f_2(k_j - k_{j'})] \right\}. \quad (3.3 \text{ a})$$

Hierbei wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$$f_1(x) = \frac{\cos[5 \arctg x]}{(1+x^2)^{5/2}} = \frac{1-10x^2+5x^4}{(1+x^2)^5}, \quad (3.3 \text{ b})$$

$$f_2(x) = \cos x + x \operatorname{Si}(x), \quad (3.3 \text{ c})$$

$$\operatorname{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt \quad (\text{Integralsinus}). \quad (3.3 \text{ d})$$

Bemerkenswert ist, daß $V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}^j, \mathfrak{R}^{j'})$ im Unterschied zu $V(\mathfrak{R}^j - \mathfrak{R}^{j'})$ von den Vektoren \mathfrak{R}^j und $\mathfrak{R}^{j'}$ allein abhängig ist.

Die FOURIER-Koeffizienten des Kristallpotentials $V(\mathbf{r})$ wurden von CALLAWAY¹ übernommen, der $V(\mathbf{r})$ aus dem halbempirischen SEITZ-Potential²³ des freien Li^+ -Ions und aus dem Potential einer Ladungsverteilung zusammengesetzt hat, bei dem je eine positive Elementarladung an den Gitterpunkten des k_{rz} -Gitters lokalisiert und bei dem die dazu entgegen-

und daraus weiter das Pseudopotential berechnen. Für den einzigen nichtverschwindenden Potentialterm finden wir

$$V_0^{\text{Rep}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 16\pi^2 \mu^6 r^4 e^{-4\mu r} + \frac{1}{2r^2} \right\}. \quad (3.2)$$

Wie aus Gl. (2.7) ersichtlich, muß bei der Berechnung von $V^{\text{Rep}}(\mathfrak{R}^j, \mathfrak{R}^{j'})$ die r -Integration von Null bis Unendlich ausgeführt werden. Bei dem ersten Glied von V_0^{Rep} in Gl. (3.2) tritt wegen des exponentiellen Abfalls der Ladungsdichte keine weitere Schwierigkeit auf. Im Falle $k_j = k_{j'} = 0$ divergiert jedoch das mit dem Glied $1/r^2$ gebildete Integral. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß das Pseudopotential, das von GOMBÁS für ein Atom abgeleitet wurde, für Kristalle eine etwas andere Form hat. Auf diese Frage wollen wir hier jedoch nicht weiter eingehen und – genauso wie ANTONČÍK¹² – über eine WIGNER–SEITZ-Kugel, deren Radius mit r_0 bezeichnet wird, integrieren. Der hierdurch entstehende Fehler wird durch das Anpassen der Energie für den Γ_1 -Zustand sicher teilweise eliminiert. Eine einfache Zwischenrechnung, bei der nur elementare Integrale auftreten, ergibt folgenden Ausdruck für das Matrixelement des Störpotentials:

gesetzte negative Ladung über das Kristallvolumen gleichmäßig verteilt ist. Das auf diese Weise zusammengesetzte Potential hat das richtige Symmetrieverhalten, ist aber nicht sphärisch symmetrisch, was jedoch bei diesem Formalismus keine zusätzliche Er schwerung bedeutet.

b) Die Elektronenstruktur von Li

Bei der in der folgenden Mitteilung näher beschriebenen Berechnung des elektrischen Widerstandes von Li benötigen wir die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{f}}$ und die Energie $E_{\mathbf{f}}$ an sehr vielen allgemeinen Punkten im \mathbf{f} -Raum. Damit der Rechenaufwand nicht zu groß wird, beschränken wir uns in der Summe Gl. (2.4) auf die Gittervektoren zu nächsten Nachbarn im reziproken Gitter. In dem zum kubisch raumzentrierten reziproken Gitter gibt es 12 solche nächsten Nachbarn, so daß insgesamt 13 unbekannte

²² In der Bezeichnung der irreduziblen Darstellungen folgen wir L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI u. E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 [1936].

²³ F. SEITZ, Phys. Rev. **47**, 400 [1935].

²¹ V. FOCK u. M. J. PETRASK, Phys. Z. Sowjet-Union **6**, 385 [1934].

Koeffizienten $a(\mathbf{k}, \mathcal{N}^j)$ bestimmt werden müssen. Die zugehörige Säkulardeterminante 13. Ordnung läßt sich mittels elektronischer Rechenmaschine in einem angemessenen Zeitaufwand lösen. Wie schon erwähnt wurde, kann in speziellen Punkten des \mathbf{k} -Raumes durch gruppentheoretische Überlegungen diese Determinante in Produkte von Determinanten zerlegt werden, so daß manchmal nur eine Determinante 2. Ranges aufgelöst werden muß. Der Wert des Parameters μ wird durch Anpassen an den tiefsten Energiewert des Γ_1 -Zustandes bestimmt, der von

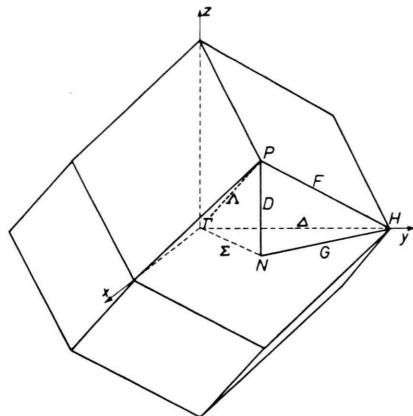


Abb. 1. Die erste BRILLOUIN-Zone für ein kubisch-raumzentriertes Gitter.

GLASSER und CALLAWAY²⁴ berechnet wurde, und ergibt sich zu $\mu = 3,13 a_0^{-1}$ (a_0 : BOHRscher Wasserstoffradius), während der von FOCK und PETRASK²¹ gefundene Wert $\mu = 2,694 a_0^{-1}$ ist.

Die mit diesem Parameter berechneten Energiewerte für einige spezielle Punkte der BRILLOUIN-Zone, deren Lage im reziproken Gitter aus Abb. 1 zu entnehmen ist, sind in Tab. 1 angegeben. Zum Vergleich sind außerdem die von GLASSER und CALLAWAY²⁴ sowie die von CALLAWAY¹ mit der OPW-Methode, die von HAM² mit der Methode der GREENSchen Funktionen und die von SCHLOSSER und MARCUS²⁵ mit der APW-Methode berechneten Energiewerte aufgeführt. Im Hinblick auf die Einfachheit des benutzten Verfahrens ist die Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anderen Autoren befriedigend, so daß anzunehmen ist, daß die Pseudopotentialmethode auch für andere \mathbf{k} -Werte brauchbare Ergebnisse liefert. Zu erwähnen ist noch, daß die Energien der p- und d-Zustände überhaupt nicht angepaßt worden sind, weil der Atomrumpf von Li nur s-Elektronen enthält.

In Abb. 2 ist der Verlauf der $E_{\mathbf{k}}$ -Kurve entlang der $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung und zum Vergleich auch die Funktion $\hbar^2 k^2 / 2m$ dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß erst in der Umgebung der Oberfläche der ersten BRILLOUIN-Zone

Irreduzible Darstellung	vorliegende Arbeit	nach GLASSER und CALLAWAY	nach CALLAWAY	nach HAM	nach SCHLOSSER und MARCUS
S-Zustände					
Γ_1	-0,686	-0,686	-0,682	-0,683	-0,683
N_1	-0,202	-0,176	-0,1801	-0,203	-0,195
P_1	+0,133	+0,330	-	+0,129	+0,163
H_1	+0,525	+0,571	-	$\sim +0,47$	-
P-Zustände					
N_1'	-0,404	-0,404	-0,408	-0,412	-0,410
P_4	-0,168	-0,189	-0,177	-0,188	-0,184
H_{15}	+0,002	-0,092	$\sim -0,01$	-0,055	-0,046
N_3'	+0,386	+0,274	-	+0,250	-
N_4'	+0,475	+0,475	-	+0,363	-
Γ_{15}	+0,728	+0,617	-	+0,506	-
D-Zustände					
H_{12}	+0,205	+0,227	-	0,153	+0,163
FERMI-Energie ζ	-0,412	-	-0,433	-0,431	-0,429
$N(\zeta) \cdot 10^{-24}$ (cm ⁻³ Ryd ⁻¹)	+0,281	-	-	+0,312	+0,321
Gitterabstand (Å)	6,63	6,5183	6,5183	6,597	6,5183

Tab. 1. Energiewerte (in Rydberg) für Symmetriepunkte der ersten BRILLOUIN-Zone, sowie FERMI-Energie, Zustandsdichte und Gitterkonstanten von Lithium.

²⁴ M. L. GLASSER u. J. CALLAWAY, Phys. Rev. **109**, 1541 [1958].

²⁵ H. SCHLOSSER u. P. M. MARCUS, Phys. Rev. **131**, 2529 [1963].

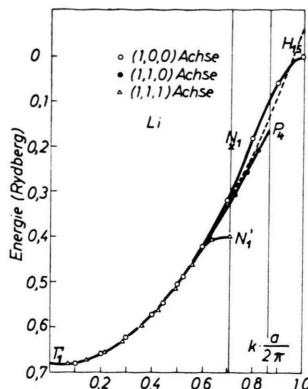


Abb. 2. Verlauf der E_f -Kurven längs der $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen.

In der Abb. werden mit \triangle die Energiewerte der $\langle 110 \rangle$ -Richtung, mit \bullet die Werte der $\langle 111 \rangle$ -Richtung bezeichnet.

eine wesentliche Abweichung von der Näherung freier Elektronen auftritt. Da, wie wir gleich sehen werden, die FERMI-Oberfläche in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung den Begrenzungsfächen der ersten BRILLOUIN-Zone sehr nahe kommt, spielt diese Abweichung bei vielen physikalischen Eigenschaften eine große Rolle.

Im Unterschied zu anderen Autoren¹, welche die Zustandsdichte $N(E)$ nur aus der E_f -Abhängigkeit längs hochsymmetrischer Richtungen ermittelt haben, haben wir auch die E_f -Werte von allgemeinen Punkten berücksichtigt. Wegen der kubischen Symmetrie kann man sich auf 1/48 der ersten BRILLOUIN-Zone beschränken, das von den Punkten Γ PNH begrenzt ist. Innerhalb dieses Gebietes haben wir die Energie entlang von 10 verschiedenen Richtungen für je 12 Werte von $|\mathbf{f}|$ berechnet. Um einen analytischen Ausdruck für die f -Abhängigkeit von E zu bekommen, der sich für die Bestimmung der FERMI-Energie und der Zustandsdichte als zweckmäßig erweist, sind wir auf die folgende Weise vorgegangen: Der Wellenvektor \mathbf{f} wird durch die sphärischen Polarkoordinaten ϑ, φ und den Betrag des Vektors \mathbf{f} festgelegt. Infolge der kubischen Symmetrie des Problems lässt sich die Energie nach den sog. kubischen sphärischen Harmonischen K^L entwickeln

$$E_f = E(k, \vartheta, \varphi) = \sum_L E^L(k) K^L(\vartheta, \varphi), \quad (3.4)$$

wobei wir in unserem Fall bis $L = 10$ gegangen sind. Darstellungen für die benötigten K^L finden sich bei BROSS²⁶ angegeben. Die Entwicklungskoeffizienten $E^L(k)$ wurden mit der Methode der kleinsten Qua-

drate ermittelt und dann intervallweise nach Ausgleichsparabeln zweiter Ordnung entwickelt. Die auf diese Weise gefundene analytische Darstellung gestattet nun leicht, die Länge des Vektors \mathbf{f} für eine vorgegebene Richtung und Energie E anzugeben. Bei geschlossenen Äquienegieflächen lässt sich diese Abhängigkeit infolge der kubischen Symmetrie in der Form

$$k = k(E, \vartheta, \varphi) = \sum_L k^L(E) K^L(\vartheta, \varphi) \quad (3.5)$$

schreiben. Mit dieser Funktion kann leicht die Zahl der Quantenzustände $Z(E)$ mit Energien kleiner als E bestimmt werden. Es ist

$$Z(E) = \frac{1}{12 \pi^3} \int k^3(E, \vartheta, \varphi) d\omega_f, \quad (3.6)$$

wenn $d\omega_f$ das Oberflächenelement auf der Einheitskugel ist. Bei offenen Äquienegieflächen ist das Integral in Gl. (3.6) über solche Raumwinkel zu nehmen, für die $k(E, \vartheta, \varphi)$ angegeben werden kann. Die FERMI-Energie ist durch $Z(\zeta) = 2$ festgelegt. Differenzierung von $Z(E)$ nach E liefert die Zustandsdichte $N(E)$. Die von uns erhaltenen Zahlenwerte für ζ und $N(\zeta)$ sind in Tab. I zusammen mit den entsprechenden Werten anderer Autoren angegeben. Als analytische Darstellung für die FERMI-Oberfläche von Li ergab sich der Ausdruck

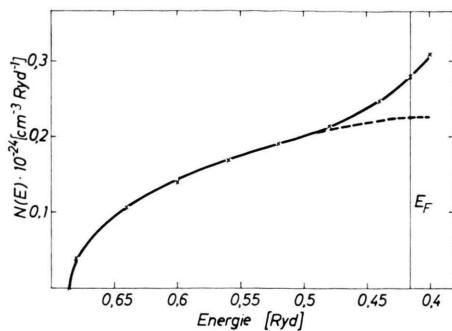
$$\begin{aligned} k_F(\vartheta, \varphi) = k(E_F, \vartheta, \varphi) &= 0,587 K^0(\vartheta, \varphi) \\ &- 0,0095 K^4(\vartheta, \varphi) - 0,0066 K^6(\vartheta, \varphi) \\ &+ 0,0046 K^8(\vartheta, \varphi) - 0,0001 K^{10}(\vartheta, \varphi), \end{aligned} \quad (3.7)$$

aus dem leicht zu errechnen ist, daß die FERMI-Oberfläche von Li in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung ausgebuchtet ist; und zwar ist in dieser Richtung k_F um 5% größer als in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung. Eine Berührung mit der Oberfläche der ersten BRILLOUIN-Zone tritt in Einklang mit CALLAWAY¹, HAM², SCHLOSSER und MARCUS²⁵ nicht auf. Für die weiteren Untersuchungen geben wir noch die analytische Darstellung für die $E-f$ -Abhängigkeit in der Umgebung der FERMI-Oberfläche an:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{f}) = & (-1,344 + 2,264 k - 1,152 k^2) K^0(\vartheta, \varphi) \\ & + (-0,485 - 1,702 k + 1,515 k^2) K^4(\vartheta, \varphi) \\ & + (-0,610 - 2,126 k + 1,865 k^2) K^6(\vartheta, \varphi) \\ & + (-0,434 + 1,510 k - 1,320 k^2) K^8(\vartheta, \varphi) \\ & + (-0,030 - 0,103 k + 0,089 k^2) K^{10}(\vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Der Verlauf der Zustandsdichte $N(E)$ ist in Abb. 3 dargestellt. Bei kleinen Werten der Energie E hat

²⁶ H. BROSS, Z. Naturforschg. **15 a**, 859 [1960].

Abb. 3. Die Zustandsdichte $N(E)$ von Lithium.

$N(E)$ den gleichen Verlauf wie die Zustandsdichte eines freien Elektronengases mit der Masse $m^* = 1,27 m$ (gestrichelte Kurve). In der Umgebung der FERMI-Energie weicht $N(E)$ deutlich vom $E^{1/2}$ -Gesetz ab. Die bei der Energie des N_1' -Zustandes zu erwartende Spitze in der Zustandsdichte, die durch den in diesem Punkt verschwindenden Gradienten der Energie bedingt ist, tritt bei unseren Untersuchungen nicht auf, weil keine der 10 Richtungen von \mathbf{f} , für die wir $E(\mathbf{f})$ berechnet haben, mit der $\langle 110 \rangle$ -Richtung zusammenfällt.