

Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften von Lithium

II. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes

HELMUT BROSS und ARNO HOLZ

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

(Z. Naturforsch., 20 a, 501—520 [1965]; eingegangen am 5. Dezember 1964)

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes wird untersucht, wobei auf die Näherung freier Elektronen verzichtet wird. Die hierzu benötigten Kenntnisse über die Elektronenstruktur werden mit der Pseudopotentialmethode gewonnen. Außerdem wird die von BARDEEN und PINES entwickelte Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung für den Fall nichtfreier Elektronen verallgemeinert. Das für die Streuung der Elektronen maßgebende Spektrum der Gitterschwingungen wird gitterdynamisch bestimmt. Wenn Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtigt werden, findet man ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentellen Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes. Ihre Vernachlässigung gibt einen um den Faktor 1,5—2 zu kleinen Widerstand.

1. Einleitung

Die Alkalimetalle wurden bisher immer in der Elektronentheorie der Metalle als die typischsten Vertreter für die Näherung freier Elektronen angesehen. Die von BLOCH entwickelte Theorie des elektrischen Widerstandes sollte deshalb bei ihnen am ehesten erfüllt sein. Es war deshalb sehr überraschend, als vor einigen Jahren von BAILYN¹ Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes veröffentlicht wurden, die sich stark vom gemessenen Temperaturverlauf unterscheiden. Die BAILYNSchen Untersuchungen gehen etwas über die Näherung freier Elektronen hinaus, weil für die Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}$ der Ansatz

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \sim \left\{ U_0(r) + i \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{r} f_0(r) \right\} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1.1)$$

gemacht wird; außerdem werden Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtigt. Ein weiterer Fortschritt gegenüber der BLOCHschen Theorie besteht darin, daß das Spektrum der Gitterschwingungen mit einem vereinfachten gitterdynamischen Modell bestimmt und das Transportproblem nicht mit einer Relaxationszeit gelöst wird. Um einen einfachen Ausdruck für den elektrischen Widerstand zu bekommen, hat BAILYN sowohl bei der Übergangswahrscheinlichkeit als auch bei der Lösung des Transportproblems einige Mittelungen durchgeführt, deren Richtigkeit sich schwer nachprüfen läßt. Es ist deshalb denkbar, und unsere Untersuchungen

haben diese Vermutung bestätigt, daß das von ihm gefundene Versagen der Elektronentheorie der Metalle nur scheinbar und durch die verschiedenen groben Mittelungen bedingt ist. Denselben Einwand kann man auch gegen die von COLLINS und ZIMAN^{2, 3} durchgeführten Untersuchungen vorbringen. Auch sie verlassen die übliche Näherung freier Elektronen, indem sie die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}$ durch eine Linearkombination zweier ebener Wellen beschreiben

$$\psi_{\mathbf{k}} \sim \alpha_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \beta_{\mathbf{k}} e^{i (\mathbf{k} + \mathbf{R}^*) \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.2)$$

wobei \mathbf{R}^* der reziproke Gittervektor ist, der durch den dem Vektor \mathbf{k} am nächsten liegenden Teil der ersten BRILLOUIN-Zone hindurchgeht. Die genannten Autoren sind sich bewußt, daß die Darstellung (1.2) wohl eine gute Näherung für besonders ausgezeichnete \mathbf{k} -Richtungen ist, glauben jedoch, daß durch sie auch für beliebige Richtungen von \mathbf{k} der wesentliche Unterschied zur Näherung freier Elektronen erfaßt wird. Zur Vereinfachung der Rechnung wird für das Schwingungsspektrum das DEBYEsche Modell benutzt, bei dem zwischen reinen longitudinalen und transversalen Polarisationszweigen mit verschiedenen Ausbreitungsgeschwindigkeiten unterschieden wird. Die Lösung der BOLTZMANNschen Transportgleichung erfolgt mit einem Variationsverfahren, bei dem jedoch ein sehr einfacher Ansatz für die Vergleichsfunktionen gemacht wird. Die von COLLINS und ZIMAN gefundene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes konnte im Fall von Na-

¹ M. BAILYN, Phys. Rev. **112**, 1587 [1958]; **120**, 381 [1960].

² J. G. COLLINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **263**, 531 [1961].

³ J. G. COLLINS u. J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **264**, 60 [1961].



trium nur dann mit dem experimentellen Verlauf zur Deckung gebracht werden, wenn die Unterschiede zwischen longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten vernachlässigt werden. Dies ist jedoch experimentell nicht gerechtfertigt. Man muß deshalb begründete Zweifel haben, ob der von COLLINS und ZIMAN entwickelte Formalismus richtig ist.

In einer früheren Mitteilung⁴ haben wir kurz über Untersuchungen des elektrischen Widerstandes der Alkalimetalle berichtet, bei denen das gleiche Verfahren benutzt wurde, das früher von einem der Autoren⁵ zur Berechnung des elektrischen Widerstandes von Kupfer verwendet wurde. Es beruht im wesentlichen auf der von BARDEEN⁶ für freie Elektronen durchgeführten selbst-konsistenten Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Außerdem wird das Phononen-Spektrum gitterdynamisch berechnet und das Transportproblem mit einem gut konvergierenden Variationsverfahren gelöst, bei dem die Symmetrie des Problems von vornherein berücksichtigt wird. Im Unterschied zu den vorher erwähnten Arbeiten werden alle Integrale exakt ausgewertet. Im Fall von Na und K finden wir, daß die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von diesem Verfahren gut wiedergegeben wird. Bei Lithium erhalten wir dagegen einen um teilweise eine Zehnerpotenz zu kleinen Widerstand. Diese Diskrepanz wird durch das Versagen der Näherung freier Elektronen bedingt.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Verfahren entwickelt werden, das gestattet, den elektrischen Widerstand auch dann zu bestimmen, wenn die Näherung freier Elektronen nicht erfüllt ist. Der elektrische Widerstand kommt bekanntlich durch die Streuung der Elektronen mit FERMI-Energie zustande. Um die Übergangswahrscheinlichkeit für diese Streuung zu ermitteln, benötigen wir die Wellenfunktion ψ_t für beliebige Richtungen von f . Diese Kenntnis können wir uns am besten mit der Pseudopotentialmethode verschaffen, mit der man ohne allzu großen Zeitaufwand die Wellenfunktion ermitteln kann. Weitere Einzelheiten zu dieser Frage sind in der vorhergehenden Arbeit⁷ beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns zuerst mit der Frage

beschäftigen, wie die Leitungselektronen das durch die thermische Bewegung der Gitterionen entstehende Störpotential abschirmen. Dieser Effekt wurde zum ersten Male von BARDEEN⁶ auf selbst-konsistente Weise behandelt und später von BARDEEN und PINES⁸ so in der Sprache der Feldtheorie formuliert, daß leicht Austausch- und Korrelationseffekte berücksichtigt werden konnten. Der Einfluß dieser Effekte auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung wurde später – teilweise an die Formulierungen von BARDEEN und PINES anknüpfend – von BAILYN⁹, HONE¹⁰ und anderen¹¹ behandelt. Alle diese Untersuchungen beruhen auf der Näherung freier Elektronen und meist auch noch auf der Annahme, daß die Gitterschwingungen in einem Kristall entweder nur rein longitudinal oder rein transversal polarisiert sind. Da diese Näherungen im Fall von Lithium nicht erfüllt sind, wollen wir in Abschnitt 2 die von BARDEEN und PINES entwickelte Methode so verallgemeinern, daß sie auch für nichtfreie Elektronen brauchbar ist. Hierbei werden wir auf eine Integralgleichung für das Matrixelement des selbst-konsistenten Potentials geführt, die sich im allgemeinen Fall nicht lösen läßt. Da, wie in I gezeigt wurde, die Leitungselektronen von Lithium sich nur wenig von der Näherung freier Elektronen unterscheiden, wollen wir diese Integralgleichung in Abschnitt 4 näherungsweise für den Fall nahezu freier Elektronen lösen. Auch die Matrixelemente des reinen Ionenstörpotentials werden in Abschnitt 3 nur für diesen Spezialfall ausgewertet. In Abschnitt 5 wird die BOLTZMANN-Gleichung mit einem gut konvergierenden Variationsverfahren gelöst, bei dem die Symmetrie des Problems von vornherein berücksichtigt wird. Die numerischen Einzelheiten und die Ergebnisse finden sich in Abschnitt 6.

2. Selbskonsistente Behandlung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung für Bloch-Elektronen

Der HAMILTON-Operator eines Festkörpers kann auf die folgende Weise in drei Teile zerlegt werden:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{phon}} + \mathbf{H}_{\text{el}} + \mathbf{H}_{\text{int}}. \quad (2.1)$$

⁴ H. BROSS u. A. HOLZ, phys. stat. sol. **3**, 1141 [1963].

⁵ H. BROSS, Z. Naturforschg. **14 a**, 560 [1959].

⁶ J. BARDEEN, Phys. Rev. **52**, 688 [1937].

⁷

⁷

⁷

⁸ J. BARDEEN u. D. PINES, Phys. Rev. **99**, 1140 [1955].

⁹ M. BAILYN, Phys. Rev. **117**, 974 [1960]; **120**, 381 [1960].

¹⁰ D. HONE, Phys. Rev. **120**, 1600 [1960].

¹¹ H. BROSS in: Moderne Probleme der Metallphysik, herausgeg. von A. SEEGER, Verlag Springer, Berlin 1965.

\mathbf{H}_{phon} ist der HAMILTON-Operator der Gitterschwingungen, der in der harmonischen Näherung durch

$$\mathbf{H}_{\text{phon}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, j} \hbar \omega_{\mathbf{q}}^j \{ a_{\mathbf{q}}^{j+} a_{\mathbf{q}}^j + a_{\mathbf{q}}^j a_{\mathbf{q}}^{j+} \} \quad (2.2)$$

dargestellt werden kann, wobei $\omega_{\mathbf{q}}^j$ die (beobachtbare) Eigenfrequenz der Gitterschwingungen mit Ausbreitungsvektor \mathbf{q} und Polarisation j ist. Für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a_{\mathbf{q}}^{j+}$ und $a_{\mathbf{q}}^j$ gelten die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{q}}^j a_{\mathbf{q}'}^{j+} - a_{\mathbf{q}'}^{j+} a_{\mathbf{q}}^j &= [a_{\mathbf{q}}^j a_{\mathbf{q}'}^{j+}] \\ \Delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^{jj'} &= \begin{cases} 0, & \text{wenn } j \neq j' \text{ und } \mathbf{q} \neq \mathbf{q}' \\ 1, & \text{wenn } j = j' \text{ und } \mathbf{q} = \mathbf{q}' \text{ ist.} \end{cases} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Ausbreitungsvektoren \mathbf{q} der Phononen, die durch zyklische Randbedingungen festgelegt werden, sind reduzierte Vektoren, so daß in Gl. (2.2) nur über die Eigenzustände der ersten BRILLOUIN-Zone summiert wird. Falls im folgenden ein Wellenvektor der Phononen außerhalb der ersten BRILLOUIN-Zone zu liegen kommt, ist er durch Addition eines Gittervektors \mathfrak{R}_l des reziproken Gitters auf die erste Elementarzelle zu reduzieren.

\mathbf{H}_{el} bezeichnet die HAMILTON-Funktion der Leitungselektronen, welche sich im periodischen Potential der Gitterionen bewegen und zwischen denen die COULOMBSche Wechselwirkung vorhanden ist.

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum V_0(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

Die Summe über i bzw. j geht über alle N Elektronen, die in dem Volumen V_0 enthalten sind. Die

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \sum E_{\mathbf{k}}^0 c_{\mathbf{k},\sigma}^+ c_{\mathbf{k},\sigma} - \frac{2e^2\pi}{V_0} \sum' \frac{1}{p^2} g(\mathbf{k}' + \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{k}; \mathbf{p}) g(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{k}; -\mathbf{p}) c_{\mathbf{k}' + \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l, \sigma'}^+ c_{\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (2.7)$$

wobei die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Elektronen $c_{\mathbf{k},\sigma}^+$ und $c_{\mathbf{k},\sigma}$ in üblicher Weise definiert sind und den Vertauschungsrelationen für FERMI-Teilchen gehorchen:

$$c_{\mathbf{k},\sigma} c_{\mathbf{k}',\sigma'} + c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma} = 0, \quad c_{\mathbf{k},\sigma}^+ c_{\mathbf{k}',\sigma'} + c_{\mathbf{k}',\sigma'} c_{\mathbf{k},\sigma}^+ = \Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\sigma\sigma'}. \quad (2.8a, b)$$

Weiter haben wir die Abkürzung

$$g(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \mathbf{p}) = N \int \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

eingeführt. In (2.9) ist die Integration über eine Elementarzelle auszuführen. Durch den Strich am zweiten Summationszeichen in Gl. (2.7) soll angedeutet werden, daß der Vektor $\mathbf{p} = 0$ bei der Summation ausgeschlossen werden soll. Die weiter unten abgeleiteten Beziehungen für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung werden besonders einfach, wenn wir an Stelle der HARTREESchen Einelektronenenergie $E_{\mathbf{k}}^0$ die Energie $E_{\mathbf{k}}$ in der HARTREE-FOCK-Näherung einführen. Letztere ist definiert durch

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}^0 - \frac{4e^2\pi}{V_0} \sum' \frac{1}{p^2} g(\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l; \mathbf{p}) g(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{k}; -\mathbf{p}) f(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathfrak{R}_l) \\ + \frac{8e^2\pi}{V_0} \sum' \frac{1}{|\mathfrak{R}_l|^2} g(\mathbf{k}', \mathbf{k}'; \mathfrak{R}_l) g(\mathbf{k}, \mathbf{k}; -\mathfrak{R}_l) f(\mathbf{k}'), \end{aligned} \quad (2.10a)$$

wobei $f(\mathbf{k})$ der Erwartungswert des Teilchenzahloperators für den Zustand \mathbf{k}, σ ist:

$$f(\mathbf{k}) = \overline{c_{\mathbf{k},\sigma}^+ c_{\mathbf{k},\sigma}}. \quad (2.10b)$$

zweite Summe in Gl. (2.4) läuft über alle Gitterionen des Kristalls, die an ihnen durch die Gittervektoren \mathfrak{R}_m bestimmten Gleichgewichtsplätzen befindlich angenommen werden. $V_0(\mathbf{r})$ ist das Potential eines Gitterions. Der Vielteilchenaspekt unseres Problems läßt sich am besten mit der Methode der zweiten Quantelung behandeln. Als Basisfunktionsystem dient der vollständige und orthonormale Satz der BLOCH-Funktionen $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, welche durch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} + \{ \sum V_0(\mathbf{r} - \mathfrak{R}_m) + V_C(\mathbf{r}) \} \psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}^0 \psi_{\mathbf{k}} \quad (2.5)$$

und durch die Periodizitätsforderung

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathfrak{R}_m) = \exp \{ i \mathbf{k} \cdot \mathfrak{R}_m \} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

definiert sind. $V_C(\mathbf{r})$ ist das Potential der gleichmäßig verteilten negativen Ladung, welche die positive Ladung der Gitterionen gerade kompensiert. Um später den Übergang zur Näherung nahezu freier Elektronen leichter durchführen zu können, sind die Ausbreitungsvektoren \mathbf{k} der Elektronen sog. freie Wellenvektoren, deren Wertebereich nicht auf die erste BRILLOUIN-Zone beschränkt ist. In dieser Beschreibung sind sowohl $E_{\mathbf{k}}$ als auch $\psi_{\mathbf{k}}$ keine periodischen Funktionen im \mathbf{k} -Raum; sie dürfen deshalb auch nicht durch Addition von reziproken Gittervektoren auf die erste BRILLOUIN-Zone reduziert werden. Für den HAMILTON-Operator \mathbf{H}_{el} findet man in der Sprache der zweiten Quantelung den Ausdruck

Es wird dann

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = \sum E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^+ c_{\mathbf{k},\sigma} + \mathbf{H}_1 \quad (2.11a)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_1 = & - \frac{2 e^2 \pi}{V_0} \sum \frac{1}{p^2} g(\mathbf{k}' + \mathbf{p} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k}'; \mathbf{p}) g(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k}; -\mathbf{p}) c_{\mathbf{k}' + \mathbf{p} + \mathbf{R}_l, \sigma'}^+ c_{\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{R}_l, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} c_{\mathbf{k}', \sigma'} \\ & + \frac{4 e^2 \pi}{V_0} \sum \left| \frac{1}{p^2} g(\mathbf{k} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}'_l, \mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{R}_l; \mathbf{p}) g(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k}; -\mathbf{p}) f(\mathbf{k} - \mathbf{p} + \mathbf{R}_l) \right. \\ & \left. - \frac{2}{|\mathbf{R}_l|^2} g(\mathbf{k}', \mathbf{k}; -\mathbf{R}_l) g(\mathbf{k} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}'_l, \mathbf{k}; \mathbf{R}_l) f(\mathbf{k}') \right\} c_{\mathbf{k} + \mathbf{R}_l + \mathbf{R}'_l, \sigma} c_{\mathbf{k}, \sigma}. \end{aligned} \quad (2.11b)$$

Der Operator \mathbf{H}_{int} beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen und wird zweckmäßigerweise in die beiden Anteile $\mathbf{H}_{\text{int, el}}$ und $\mathbf{H}_{\text{int, phon}}$ zerlegt. $\mathbf{H}_{\text{int, el}}$ röhrt daher, daß sich die Elektronen nicht im periodischen, sondern in dem durch die Gitterschwingungen gestörten Potential bewegen.

$$\mathbf{H}_{\text{int, el}} = \sum \{V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m - \mathbf{s}_m) - V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\}, \quad (2.12)$$

\mathbf{s}_m ist der Verschiebungsvektor des durch den Gittervektor \mathbf{R}_m festgelegten Gitterpunktes. In den Normalschwingungen des Kristalls läßt sich \mathbf{s}_m durch

$$\mathbf{s}_m = \sum \sqrt{\frac{\hbar}{2NM\omega_q^j}} e_q^j \exp \{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m\} a_q^j + \text{Adj. Operator} \quad (2.13)$$

darstellen. M bezeichnet die Masse eines Gitterions und e_q^j den Polarisationsvektor der Gitterschwingung mit Ausbreitungsvektor \mathbf{q} und Polarisation j . Da die Amplituden der Gitterschwingungen gegenüber dem Gitterabstand klein sind, können wir nach Potenzen von \mathbf{s}_m entwickeln und nach dem ersten nichtverschwindenden Glied abbrechen. In der Darstellung der zweiten Quantelung wird

$$\mathbf{H}_{\text{int, el}} = \sum V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k}) c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} a_q^j + \text{Adj. Operator} \quad (2.14a)$$

mit

$$V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = - \sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_q^j}} e_q^j \cdot \int \psi_{\mathbf{k}'}^* \text{grad } V_0 \psi_{\mathbf{k}} d\tau \cdot A(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}). \quad (2.14b)$$

Das Matrixelement $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, das in der Näherung freier Elektronen nur von der Differenz $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ abhängt, ist ein Maß für die Streuung der Elektronen an dem durch die thermische Bewegung der Gitterionen hervorgerufenen Störpotential. Da die Leitungselektronen der Bewegung der Gitterionen folgen, wird dieses Ionenstörpotential von ihnen teilweise abgeschirmt. Durch die Wechselwirkung der Elektronen und Phononen miteinander wird sich ein effektives selbst-konsistentes Potential¹² einstellen, dessen Matrixelement wir mit $V^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ bezeichnen wollen, und das wir im folgenden bestimmen werden. Dafür ist es zweckmäßig, wenn wir $\mathbf{H}_{\text{int, el}}$ in

$$\mathbf{H}_{\text{int, el}} = \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}_2 = \sum V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k}) c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} a_q^j + \text{Adj. Operator} \quad (2.15a, b)$$

und

$$\mathbf{H}_3 = \sum \{V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k}) - V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k})\} c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} a_q^j + \text{Adj. Operator} \quad (2.15c)$$

zerlegen. Die abschirmende Wirkung der Leitungselektronen wird hierbei durch den Operator \mathbf{H}_3 ausgedrückt.

Der zweite Anteil von dem Wechselwirkungsoperator \mathbf{H}_{int} röhrt daher, daß die beobachtbare Frequenz ω_q^j einer Gitterschwingung außer von der Wechselwirkung der Gitterschwingungen untereinander auch noch von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bestimmt wird. Wenn letztere nicht vorhanden wäre, enthielte der HAMILTON-Operator der Phononen nur die potentielle Energie

$$[\hbar(\Omega_q^j)^2 / (4\omega_q^j)] \{a_q^j + a_{-q}^{j+}\} \{a_{-q}^j + a_q^{j+}\},$$

wobei Ω_q^j die Frequenz ist, die sich durch die Wechselwirkung der Ionen untereinander und mit der sie kompensierenden gleichmäßig verteilten negativen Ladung einstellt. Es tritt deshalb der zusätzliche Operator

$$\mathbf{H}_{\text{int, phon}} = \mathbf{H}_4 = \frac{\hbar[(\Omega_q^j)^2 - (\omega_q^j)^2]}{4\omega_q^j} \{a_q^j + a_{-q}^{j+}\} \{a_{-q}^j + a_q^{j+}\} \text{ auf.} \quad (2.16)$$

¹² Im allgemeinen Fall ist das effektive selbstkonsistente Potential ein k-abhängiger Potentialoperator.

Durch Zusammenfassen der einzelnen Operatoren kann die HAMILTON-Funktion des Gesamtsystems in der Form

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{H}_4 \quad \text{mit} \quad \mathbf{H}_0 = \sum E_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\sigma}^+ c_{\mathbf{k},\sigma} + \sum \hbar \omega_{\mathbf{q}}^j \{a_{\mathbf{q}}^{j+} a_{\mathbf{q}}^j + \frac{1}{2}\} \quad (2.17, 18)$$

geschrieben werden. Die Operatoren \mathbf{H}_0 und \mathbf{H}_1 sind von der Elektron-Phonon-Wechselwirkung unabhängig. \mathbf{H}_2 und \mathbf{H}_3 enthalten die Matrixelemente V^j und V_{ion}^j linear, während \mathbf{H}_4 , wie wir später sehen werden, eine quadratische Funktion dieser Matrixelemente ist.

Durch eine unitäre Transformation, die in diesem Zusammenhang zum ersten Male von FRÖHLICH¹³ angewandt wurde, versuchen wir die Elektron-Phonon-Wechselwirkung weitgehend zu eliminieren. Diese Transformation erfolgt durch einen hermetischen Operator \mathbf{S} , welcher linear von V^j abhängig ist. Die transformierte HAMILTON-Funktion lautet

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \exp \{-i\hbar^{-1}\mathbf{S}\} \mathbf{H} \exp \{i\hbar^{-1}\mathbf{S}\} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \mathbf{H}_4 \\ & + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_0, \mathbf{S}] + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_1, \mathbf{S}] + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_2, \mathbf{S}] + \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_3, \mathbf{S}] - \frac{1}{2\hbar^2} [[\mathbf{H}_0, \mathbf{S}], \mathbf{S}] - \frac{1}{2\hbar^2} [[\mathbf{H}_1, \mathbf{S}], \mathbf{S}], \end{aligned} \quad (2.19)$$

wobei wir alle Kommutatoren, welche die V^j und V_{ion}^j in höherer als zweiter Potenz enthalten, vernachlässigen.

Der neue HAMILTON-Operator $\bar{\mathbf{H}}$ soll die Bewegung eines quantenmechanischen Systems von Quasi-Elektronen und Quasi-Phonen beschreiben, die miteinander nur sehr schwach wechselwirken. Wie wir sehen werden, wird ihre Bewegung nur über Glieder, die von V^j bzw. V_{ion}^j in höherer als zweiter Potenz abhängen, miteinander gekoppelt sein. Dies wird auf folgende Weise erreicht:

1. der Transformationsoperator \mathbf{S} wird durch die Forderung

$$\frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_0, \mathbf{S}] = -\mathbf{H}_2 \quad \text{bestimmt,} \quad (2.20)$$

2. das selbst-konsistente Matrixelement V^j wird so festgelegt, daß näherungsweise

$$\mathbf{H}_3 \approx -\frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_1, \mathbf{S}] \quad \text{gilt,} \quad (2.21)$$

3. der in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Phononen bilineare Anteil des Kommutators

$$\frac{i}{2\hbar} [\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3, \mathbf{S}] = +\frac{i}{2\hbar^2} [[\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1, \mathbf{S}], \mathbf{S}] \quad (2.22)$$

muß den Operator \mathbf{H}_4 kompensieren.

Man kann sich leicht überzeugen, daß die Forderung Gl. (2.20) durch den Operator

$$\mathbf{S} = i\hbar \sum \frac{V^j(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}^j} a_{\mathbf{q}}^j c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} + \text{Adj. Operator} \quad (2.23a)$$

mit

$$V^j(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = V^j(\mathbf{k}, \mathbf{k}')^* \quad \text{erfüllt wird.} \quad (2.23b)$$

Eine einfache Zwischenrechnung liefert für den Kommutator $(i/\hbar)[\mathbf{H}_1, \mathbf{S}]$ den Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}_1, \mathbf{S}] = & \frac{4e^2\pi}{V_0} \sum V^j(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{k}) \left[\frac{a_{\mathbf{q}}^j}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}^j} + \frac{a_{\mathbf{q}}^{j+}}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}} - E_{\mathbf{k}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}^j} \right] \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{p^2} g(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}; \mathbf{p}) g(\mathbf{k}'-\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \mathbf{k}'; -\mathbf{p}) c_{\mathbf{k}'-\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \sigma'}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} \right. \\ & - \frac{1}{p^2} g(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}; \mathbf{p}) g(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}; -\mathbf{p}) f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} \\ & \left. + \frac{2}{|\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}|^2} g(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}; \mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}) g(\mathbf{k}'', \mathbf{k}''; -\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}) f_{\mathbf{k}''}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} \right\} + \text{Adj. Operator.} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Er beschreibt die gekoppelte Bewegung zweier Elektronen infolge der COULOMB- und der Elektron-Phonon-Wechselwirkung. In analoger Weise wie bei der Ableitung der HARTREE-FOCKSchen Gleichung verwandeln

¹³ H. FRÖHLICH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **215**, 291 [1952].

wir diesen Operator in einen Einelektronenoperator, indem wir in der Summe Gl. (2.24) nur jene Glieder mitnehmen, die mindestens einen Erzeugungs- und Vernichtungsoperator in der Form eines Teilchenzahloperators $c_{\mathbf{f},\sigma}^+ c_{\mathbf{f},\sigma}$ enthalten. Diesen ersetzen wir näherungsweise durch seinen Mittelwert

$$\overline{c_{\mathbf{f},\sigma}^+ c_{\mathbf{f},\sigma}} = f(\mathbf{f}). \quad (2.25)$$

Mit der Näherung

$$\begin{aligned} & c_{\mathbf{f}'+\mathbf{p}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma'}^+ c_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}-\mathfrak{p}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma}^- c_{\mathbf{f}',\sigma'} c_{\mathbf{f},\sigma} \\ &= A_{\mathbf{f}',\mathbf{f}+\mathbf{q}-\mathfrak{p}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}}^{\sigma',\sigma} f_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}-\mathfrak{p}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} c_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma}^- c_{\mathbf{f},\sigma} + A_{\mathbf{f}',\mathbf{f}-\mathfrak{p}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}}^{\sigma',\sigma} f_{\mathbf{f}} c_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}-\mathfrak{p}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma}^- c_{\mathbf{f}-\mathfrak{p}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma} \\ & - 2 A_{\mathbf{p},\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} f_{\mathbf{f}'} c_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma}^- c_{\mathbf{f},\sigma} - 2 A_{\mathbf{p},\mathfrak{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} f_{\mathbf{f}} c_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma}^- c_{\mathbf{f}',\sigma'} \end{aligned} \quad (2.26)$$

geht der Kommutator $(i/\hbar)[\mathbf{H}_1, \mathbf{S}]$ in einen Ausdruck über, der mit dem Operator \mathbf{H}_3 verglichen werden kann. Die Forderung (2.21) führt zu folgender Integralgleichung für das effektive Matrixelement $V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$

$$\begin{aligned} & V^j(\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{f}) - \frac{4 e^2 \pi}{V_0} \sum \frac{V^j(\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}, \mathbf{f}')}{E_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} - E_{\mathbf{f}'-\mathfrak{p}} - \hbar \omega_q^j} [f_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} - f_{\mathbf{f}'}] \left| \frac{2}{\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} g(\mathbf{f}', \mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}; -\mathbf{q}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}) \right. \\ & \times g(\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{f}; \mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}) - \left. \frac{1}{\mathbf{f}'-\mathbf{f}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}} g(\mathbf{f}', \mathbf{f}; \mathbf{f}'-\mathbf{f}-\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}) g(\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}; -\mathbf{f}'+\mathbf{f}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'}) \right| \\ & = V_{\text{ion}}^j(\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{f}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

die im allgemeinen nicht exakt gelöst werden kann. In der Näherung freier Elektronen wurde die Integralgleichung (2.27) schon früher von BAILYN⁹ und HONE¹⁰ abgeleitet. Wenn wir außerdem noch das von der Austauschwechselwirkung herrührende zweite Glied in der geschweiften Klammer vernachlässigen, bekommen wir die von BARDEEN⁸ zum ersten Male abgeleitete Integralgleichung. Nur in diesem Falle kann ein geschlossener Ausdruck für das effektive Matrixelement $V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ angegeben werden, das wiederum nur von dem Differenzvektor $\mathbf{q} = \mathbf{f}' - \mathbf{f}$ abhängig ist, und aus dem leicht das effektive selbst-konsistente Potential abgeleitet werden kann. Dieser Spezialfall wurde von BROSS¹¹ als Ausgangspunkt für ein Näherungsverfahren benutzt, um auch den Einfluß der Austausch- und Korrelationswechselwirkung bei einem freien Elektronengas zu untersuchen. Im Abschnitt 4 wird ein ähnliches Näherungsverfahren zur Lösung der Integralgleichung (2.27) für den Fall nahezu freier Elektronen benutzt werden.

Der Vollständigkeit halber wollen wir noch auf die Änderung der Frequenz ω_q^j und auf die Änderung der Einelektronen-Energie $E_{\mathbf{f}}$ infolge der Elektron-Phonon-Wechselwirkung eingehen. Zu diesem Zwecke müssen wir die übrigen Kommutatoren von Gl. (2.19) berechnen, die sich wegen Gl. (2.20) und (2.21) näherungsweise zu

$$\frac{i}{2\hbar} [\mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3, \mathbf{S}] = \mathbf{O} + \mathbf{O}' \quad (2.28)$$

zusammenfassen lassen und auf Grund ihrer Struktur in die beiden Operatoren \mathbf{O} und \mathbf{O}' aufgespaltet werden können. Der Operator \mathbf{O} hat die Form eines Zweiteilchenoperators

$$\mathbf{O} = + \frac{1}{2} \sum \frac{V^j(\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{f}) V_{\text{ion}}^j(\mathbf{f}', \mathbf{f}'-\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'})^*}{E_{\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}} - E_{\mathbf{f}} - \hbar \omega_q^j} c_{\mathbf{f}'-\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}'},\sigma'}^+ c_{\mathbf{f}',\sigma'} c_{\mathbf{f}'+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}},\sigma}^- c_{\mathbf{f},\sigma} + \text{Adj. Operator} \quad (2.29)$$

und beschreibt die Wechselwirkung zweier Elektronen, die durch die virtuelle Emission und Absorption eines Phonons zustande kommt. Hierdurch wird die Energie des Grundzustandes des Elektronensystems um

$$(\Delta E)_{\text{el-phon}} = + \frac{1}{2} \sum \frac{V_{\text{ion}}^j(\mathbf{f}, \mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}) V^j(\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}, \mathbf{f}) + \text{Konj. Kompl.}}{E_{\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}} - E_{\mathbf{f}} - \hbar \omega_q^j} [1 - f_{\mathbf{f}+\mathbf{q}+\mathfrak{R}_{\mathbf{l}}}] f_{\mathbf{f}} \text{ geändert.} \quad (2.30)$$

Ein ähnlicher Ausdruck für die Selbstergie wurde auch von FRÖHLICH¹⁴ angegeben. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß in unserem Fall $V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ und $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ nicht nur von dem Differenzvektor $(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$ abhängig sind, und daß wir die Abschirmung des Störpotentials durch die Elektronen berücksichtigt haben. Dies kommt in dem Produkt $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{f}, \mathbf{f}') \cdot V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ zum Ausdruck, während dieser Effekt bei FRÖHLICH durch das Produkt $|V_{\text{ion}}(\mathbf{f}' - \mathbf{f})|^2$ überschätzt wird¹⁵.

¹⁴ H. FRÖHLICH, Phys. Rev. **79**, 845 [1950].

¹⁵ Vgl. auch J. J. QUINN in W. A. HARRISON u. M. B. WEBB, The Fermi Surface, John Wiley & Sons, New York 1960, p. 58.

Die Korrektur der Schallfrequenz durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist in dem Operator \mathbf{O}' enthalten, für den wir zunächst den Ausdruck

$$\mathbf{O}' = -\frac{1}{2} \sum \frac{V^j(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{R}_l, \mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{R}_l} - E_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_q^j} \{ V_{\text{ion}}^{j'} (\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{q}' + \mathbf{R}_l' - \mathbf{R}_l, \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{q}'+\mathbf{R}_l-\mathbf{R}_l', \sigma}^+ c_{\mathbf{k}, \sigma} \\ - V_{\text{ion}}^j (\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{R}_l') c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{R}_l, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}'+\mathbf{R}_l', \sigma} \} a_{\mathbf{q}}^j (a_{-\mathbf{q}'}^j + a_{\mathbf{q}'}^{j'}) \quad (2.31)$$

finden. Für unsere Zwecke sind nur jene Glieder in der Summe wichtig, bei denen $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ und $j = j'$ ist. Die Forderung, daß diese Glieder gerade den Operator \mathbf{H}_4 kompensieren müssen, führt auf die Gleichung

$$(\mathcal{Q}_{\mathbf{q}}^j)^2 - (\omega_{\mathbf{q}}^j)^2 = -\frac{2 \omega_{\mathbf{q}}^j}{\hbar} \sum \frac{V_{\text{ion}}^j (\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l) V^j (\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{R}_l, \mathbf{k})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{R}_l} - E_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}^j} [f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{R}_l} - f_{\mathbf{k}}], \quad (2.32)$$

die in der Näherung freier Elektronen mit der von BARDEEN und PINES⁸ angegebenen Gleichung übereinstimmt. Man beachte jedoch, daß in unserem Falle $V^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ durch eine andere Integralgleichung bestimmt ist.

3. Berechnung des Ionen-Matrix-Elementes $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$

Bei Untersuchungen von Transporterscheinungen in Metallen hat es sich eingebürgert, die Größe $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ mit der sog. WIGNER-SEITZ-Näherung zu bestimmen, bei der die Atompolyeder durch gleich große Kugeln ersetzt werden und bei der weiter die Verteilung der Elektronen innerhalb der Kugeln radialsymmetrisch angenommen wird. Diese Näherung ist nur für einwertige Metalle und auch dann nur brauchbar, wenn die FERMI-Oberfläche nicht die erste BRILLOUIN-Zone berührt. Wie aus unseren Bandrechnungen zu entnehmen ist, scheint sie im Fall des Lithiums gerade noch erlaubt zu sein und soll deshalb auch bei den folgenden Untersuchungen benutzt werden. Innerhalb der WIGNER-SEITZ-Kugel unterscheidet sich dann $V_{\text{ion}}(\mathbf{r})$ vom Gesamtpotential $V(\mathbf{r})$, das in der SCHRÖDINGER-Gleichung (2.5) auftritt, um das Potential einer gleichmäßig verteilten negativen Ladung:

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (e^2/r_s^3) (3r_s^2 - r^2). \quad (3.1)$$

Für $r > r_s$ ist

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -e^2/r. \quad (3.2)$$

Wir können deshalb $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ auf folgende Weise in Teilintegrale zerlegen:

$$V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}^j}} e_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}^j \cdot \left\{ \int_0^{r_s} \psi_{\mathbf{k}'}^* \text{grad} V \psi_{\mathbf{k}} d\tau + \frac{e^2}{r_s^3} \int_0^{r_s} \psi_{\mathbf{k}'}^* \mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}} d\tau + e^2 \int_{r_s}^{\infty} \psi_{\mathbf{k}'}^* \frac{\mathbf{r}}{r^3} \psi_{\mathbf{k}} d\tau \right\}. \quad (3.3)$$

Das erste Integral läßt sich, da zum elektrischen Widerstand nur die Übergänge mit $E_{\mathbf{k}'} \approx E_{\mathbf{k}}$ beitragen, in bekannter Weise¹⁶ in ein Oberflächenintegral zerlegen. Zur Auswertung der verbleibenden Integrale wird für die Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}$ die Entwicklung

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum a(\mathbf{k}, \mathbf{R}_l) \exp \{i(\mathbf{k} + \mathbf{R}_l) \cdot \mathbf{r}\} \quad (3.4)$$

benutzt, die von vornherein die BLOCHSche Symmetrieforderung (2.6) erfüllt. Nach einer einfachen Zwischenrechnung findet man

$$V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \frac{i}{n} \sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_{\mathbf{k}}^j}} e_{\mathbf{k}}^j \sum a(\mathbf{k}', \mathbf{R}_l')^* a(\mathbf{k}, \mathbf{R}_l) \Delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{q}) \\ \cdot \left\{ \frac{\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_l'}{2} \frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{k} + \mathbf{R}_l)^2 - (\mathbf{k}' + \mathbf{R}_l')^2] + 4\pi e^2 n \frac{\mathbf{q} + \mathbf{R}_l' - \mathbf{R}_l}{|\mathbf{q} + \mathbf{R}_l' - \mathbf{R}_l|^2} \right\} g(|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_l' - \mathbf{q}|), \quad (3.5a)$$

wobei folgende Abkürzungen verwendet wurden

$$n^{-1} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (\text{Volumen einer WIGNER-SEITZ-Zelle}) \quad (3.5b)$$

$$g(x) = 3[\sin(r_s x) - (r_s x) \cos(r_s x)]/(r_s x)^3. \quad (3.5c)$$

¹⁶ J. M. ZIMAN, Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford 1960, p. 184.

In der Näherung freier Elektronen geht (3.5) in den von BARDEEN⁶ abgeleiteten Ausdruck über, wenn in diesem der Parameter $[V_0(r_s) - E_0]$ Null gesetzt wird. Wie aus Gl. (3.5) zu ersehen ist, besteht der wesentliche Unterschied zur Näherung freier Elektronen vor allem darin, daß das Matrixelement $V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ nicht nur von dem Differenzvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ abhängig ist. Als weiteren wichtigen physikalischen Unterschied bemerken wir, daß nun auch eine Wechselwirkung der Elektronen mit transversal polarisierten Gitterschwingungen auftritt.

4. Näherungsweise Berechnung des effektiven Matrixelements für die Elektron-Phonon-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt und im Anhang wollen wir uns mit der näherungsweisen Lösung der Integralgleichung (2.27) für den Spezialfall nahezu freier Elektronen beschäftigen. Unter dem Begriff nahezu freier Elektronen versteht man solche Elektronen in einem Festkörper, bei denen der periodische Anteil der Wellenfunktionen $\psi_{\mathbf{k}}$ räumlich wenig veränderlich ist. In der Entwicklung (3.4) ist also das Glied $a(\mathbf{k}, 0)$ wesentlich größer als alle übrigen $a(\mathbf{k}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}})$ mit $\mathfrak{R}_{\mathbf{k}} \neq 0$, wenn \mathbf{k} ein freier Wellenvektor ist. Und zwar wollen wir im folgenden annehmen, daß die quadratischen Glieder der $a(\mathbf{k}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} \neq 0)$ vernachlässigt werden können. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, ist diese Näherung im Fall von Li gut erfüllt. Der Entwicklungs-koeffizient $a(\mathbf{k}, 0)$ ergibt sich aus der Normierungsforderung der Wellenfunktion

$$|a(\mathbf{k}, 0)| = V_0^{-\frac{1}{2}}. \quad (4.1)$$

Zur Lösung der Integralgleichung (2.27) müssen die Ausdrücke $g(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}})$ bekannt sein. Aus Gl. (2.7), in der diese Größen zum ersten Male eingeführt worden sind, entnehmen wir, daß immer $\mathfrak{p} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}$ ist. Für eine solche Kombination der Argumente können die $g(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \mathfrak{p})$ leicht unter Benützung der Entwicklung (3.4) berechnet werden. Es wird

$$g(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}) = V_0 \sum a(\mathbf{k}', \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'})^* a(\mathbf{k}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) = A_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}}} + [1 - A_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}}}] \sqrt{V_0} [a(\mathbf{k}', \mathfrak{R}_{\mathbf{k}})^* + a(\mathbf{k}, -\mathfrak{R}_{\mathbf{k}})], \quad (4.2)$$

wobei wir in der zweiten Hälfte der Gleichung quadratische Glieder in den $a(\mathbf{k}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} \neq 0)$ vernachlässigt haben.

Mit den linearen Integraloperatoren

$$\mathcal{L}_0\{\chi(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} = -\frac{8 e^2 \pi}{V_0} \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}|^2} \sum \frac{f(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}) - f(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \chi(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}'), \quad (4.3a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_1\{\chi(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} &= -\frac{8 e^2 \pi}{V_0} \sum \frac{f(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) - f(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \cdot \frac{\chi(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}, \mathbf{k}')}{|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}|^2} \\ &\quad \cdot \{g(\mathbf{k}', \mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}; -\mathbf{q} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) g(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}; \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) - A_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}''}} A_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}''} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}}\} \\ &\approx -\frac{8 e^2 \pi}{\sqrt{V_0}} \sum_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} \neq \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}} \frac{f(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) - f(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \chi(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}, \mathbf{k}') \\ &\quad \cdot \left\{ \frac{a(\mathbf{k}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) + a(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'})^*}{|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}|^2} + \frac{a(\mathbf{k}', \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}})^* + a(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'})}{|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}|^2} \right\}, \end{aligned} \quad (4.3b)$$

$$\mathcal{L}_2\{\chi(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} = \frac{4 e^2 \pi}{V_0} \sum \frac{f(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}) - f(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \frac{\chi(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2}, \quad (4.3c)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_3\{\chi(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} &= \frac{4 e^2 \pi}{V_0} \sum \frac{f(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) - f(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \frac{\chi(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}, \mathbf{k}')}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}|^2} \{g(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) \\ &\quad \cdot g(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}; \mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) - A_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}}, A_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}}\} \\ &\approx \frac{4 e^2 \pi}{\sqrt{V_0}} \sum_{\mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} \neq \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}} \frac{f(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) - f(\mathbf{k}')}{E_{\mathbf{k}'} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}'} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}} \chi(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}, \mathbf{k}') \\ &\quad \cdot \left\{ \frac{a(\mathbf{k}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}} - \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}) + a(\mathbf{k}', \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'})^*}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}} + \frac{a(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'})^* + a(\mathbf{k}' + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'}, \mathfrak{R}_{\mathbf{k}'})^*}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2} \right\} \end{aligned} \quad (4.3d)$$

läßt sich die Integralgleichung (2.27) in der Form

$$\begin{aligned} V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) + \mathcal{L}_0\{V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} + \mathcal{L}_1\{V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} + \mathcal{L}_2\{V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} \\ + \mathcal{L}_3\{V^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k})\} = V_{\text{ion}}^j(\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

schreiben. Hierbei wird durch die Operatoren \mathcal{L}_0 und \mathcal{L}_1 die COULOMBSche Abschirmung des Störpotentials durch die Leitungselektronen berücksichtigt. Der Einfluß der Austauschwechselwirkung auf die Abschirmung ist in den Operatoren \mathcal{L}_2 und \mathcal{L}_3 enthalten. Aus Zweckmäßigkeitssgründen haben wir immer jene Anteile – nämlich die Operatoren \mathcal{L}_0 und \mathcal{L}_2 – abgespaltet, die schon in der Näherung freier Elektronen auftreten. In dem uns interessierenden Fall nahezu freier Elektronen können deshalb die Glieder \mathcal{L}_1 bzw. \mathcal{L}_3 als klein gegenüber \mathcal{L}_0 bzw. \mathcal{L}_2 angesehen werden. Weiter wurde in einer früher durchgeföhrten Untersuchung¹¹ für ein freies Elektronengas gezeigt, daß der Einfluß der Austauschwechselwirkung auf die Abschirmung wesentlich geringer als derjenige der COULOMB-Wechselwirkung ist. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei nahezu freien Elektronen zu erwarten. Zur Lösung der Integralgleichung (4.4) scheint deshalb ein Iterationsverfahren angebracht, bei dem die Operatoren \mathcal{L}_1 und \mathcal{L}_2 als kleine Störung von \mathcal{L}_0 angesehen werden, was wir durch den (gedachten) Störparameter λ beschreiben wollen. Das Glied \mathcal{L}_3 soll um den Faktor λ^2 kleiner als \mathcal{L}_0 sein. Nach einer umfangreichen Zwischenrechnung, die im Anhang skizziert wird, findet man für das gesuchte Matrixelement $V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ den Ausdruck

$$\begin{aligned} V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f}) = & S_A(\mathbf{f}', \mathbf{f}) \{ S_B^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \\ & + \sum_{\mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}} V V_0 [a(\mathbf{f}, -\mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}) + a(\mathbf{f}', \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'})^*] S_B^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}) V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f} - \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}) \\ & + \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar V_0}{2 N M \omega^j_{\mathbf{f}' - \mathbf{f}}}} \sum (v_{\mathbf{f}' - \mathbf{f}} \cdot \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}) \frac{\hbar^2}{2 m} [(k^2 - |\mathbf{f}' + \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}|^2) a(\mathbf{f}', \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'})^* \\ & - (|\mathbf{f} + \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}|^2 - k^2) a(\mathbf{f}, -\mathfrak{R}_{\mathbf{f}'})] g(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathfrak{R}_{\mathbf{f}'}) \}. \end{aligned} \quad (4.5)$$

$V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$ ist das Ionenmatrixelement in der Näherung freier Elektronen. Wie aus Gl. (A 5) ersichtlich ist, ist es nur von dem Differenzvektor $(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$ abhängig. Der BARDEENSche Abschirmfaktor $S_B^j(q)$ ist durch

$$S_B^j(q) = \left\{ 1 - \frac{8 e^2 \pi}{V_0} \frac{1}{q^2} \sum \frac{f(\mathbf{f}' + q) - f(\mathbf{f}')}{E_{\mathbf{f}' + q} - E_{\mathbf{f}'} - \hbar \omega^j_q} \right\}^{-1} \quad (4.6)$$

definiert. Der Einfluß der Austauschwechselwirkung ist in dem Faktor

$$S_A(\mathbf{f}', \mathbf{f}) = 1 - \mathcal{L}_2\{1\} + S_B(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \mathcal{L}_0\{\mathcal{L}_2(1)\} \quad (4.7)$$

enthalten. Die Ausdrücke $\mathcal{L}_2\{1\}$ bzw. $\mathcal{L}_0\{\mathcal{L}_2(1)\}$ erhält man aus Gl. (4.3), indem man $\chi(\mathbf{f} + q + \mathfrak{R}_{\mathbf{f}}, \mathbf{f})$ durch 1 bzw. $\mathcal{L}_2\{1\}$ und $q + \mathfrak{R}_{\mathbf{f}}$ durch $(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$ ersetzt. Die Auswertung der hierbei auftretenden Integrale ist wegen des Faktors $|\mathbf{f}'' - \mathbf{f}|^2$ zunächst nicht möglich. Dieses singuläre Verhalten wird durch die Vernachlässigung der Korrelationswechselwirkung der Elektronen bedingt. Nach einem Vorschlag von HONE¹⁰ läßt sich diese Wechselwirkung näherungsweise dadurch berücksichtigen, daß wir $|\mathbf{f}'' - \mathbf{f}|^2$ durch $[\mathbf{f}'' - \mathbf{f}|^2 + k_s^2]$ ersetzen, wobei k_s größtenteils mit der Größe k_c vergleichbar ist, die von BOHM und PINES^{17, 18} eingeführt wurde. Die genaue $k_s - k_c$ -Abhängigkeit ist in einer früheren Mitteilung¹¹ angegeben worden, in der auch die Auswertung der einzelnen Integrale ausführlich beschrieben wurde. Im Gegensatz zu dem BARDEENschen Abschirmfaktor $S_B(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$ ist S_A zunächst von

den Vektoren \mathbf{f} und \mathbf{f}' , die den Anfangs- und Endzustand bei einem Elektronenübergang bezeichnen, abhängig. Nur bei solchen Übergängen, bei denen die Energie der Elektronen sich nicht ändert, ist S_A nur eine Funktion von $|\mathbf{f}' - \mathbf{f}|$. Wegen der Kleinheit der Energie der Phononen im Vergleich zu der Elektronenenergie können wir die Erhaltung der Elektronenenergie bei elektrischen Transporterscheinungen immer als erfüllt annehmen. Der Verlauf von $S_A(|\mathbf{f}' - \mathbf{f}|)$ für verschiedene Elektronendichten und effektive Massen wurde in der vorläufigen Mitteilung⁴ dargestellt. Aus ihr entnehmen wir, daß der Faktor $S_A(|\mathbf{f}' - \mathbf{f}|)$ immer größer als 1 ist¹⁹. Das bedeutet, daß die Austausch- und Korrelationswechselwirkung der COULOMBSchen Abschirmung des Störpotentials entgegenwirkt und die Streuung der Elektronen erhöht.

¹⁷ D. BOHM u. D. PINES, Phys. Rev. **92**, 609 [1953].

¹⁸ D. PINES, Phys. Rev. **92**, 626 [1953]; sowie SEITZ-TURNBULL, Solid State Physics, Academic Press, New York 1955, Vol. 1, p. 368.

¹⁹ Man beachte jedoch, daß im Unterschied zu BAILYN¹ für $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$ S_A den Wert 1 annimmt.

Die einzelnen Glieder in der geschweiften Klammer von Gl. (4.5) haben folgende Bedeutung: Der erste Term röhrt von dem abgeschirmten Störpotential in der Näherung freier Elektronen her. Die in $a(\mathbf{f}, \mathfrak{F}_l)$ linearen Glieder stellen jenen Beitrag des Störpotentials zum Matrixelement dar, der erst in der Näherung nahezu freier Elektronen auftritt. Wichtig ist, daß die Ionen-Matrix-Elemente $V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathfrak{F}_l)$ mit dem zugehörigen Abschirmfaktor $S_B(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathfrak{F}_l)$ multipliziert werden, wodurch ihr Beitrag zur Übergangswahrscheinlichkeit — insbesondere an den Stellen $\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathfrak{F}_l \approx 0$, wo $V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f}' - \mathbf{f} + \mathfrak{F}_l)$ allein divergiert — verringert wird. Ein ähnlicher Ausdruck für das Matrixelement $V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ wurde ohne Beweis auch von COLLINS² angegeben. Der wesentliche Unterschied zu unseren Überlegungen liegt vor allem darin, daß COLLINS die Wellenfunktionen nur aus einer Linearkombination zweier ebener Wellen [siehe Gl. (1.2)] zusammensetzt. Er betont jedoch selbst, daß durch diesen Ansatz der langsam veränderliche Teil der Wellenfunktion schlecht erfaßt wird.

5. Lösung der Boltzmannschen Transportgleichung für Bloch-Elektronen

Durch die unitäre Transformation \mathbf{S} haben wir in Abschnitt 2 eine neue HAMILTON-Funktion $\bar{\mathbf{H}}$ eingeführt, die ein quantenmechanisches System von nicht gekoppelten „Quasielektronen“ und „Quasiphononen“ beschreibt. Die Wellenfunktion Ψ dieses Systems wird sich deshalb als ein Produkt der Wellenfunktionen von Elektronen und Phononen darstellen lassen. Um die wirkliche Wellenfunktion zu bekommen, müssen wir die unitäre Transformation rückgängig machen. Dies geschieht durch

$$\Psi = \exp(i\hbar^{-1}\mathbf{S})\Psi' = \Psi' + \frac{i}{\hbar}\mathbf{S}\bar{\Psi}'. \quad (5.1)$$

Aus der auf diese Weise definierten Funktion Ψ kann leicht die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit berechnet werden, daß ein Elektron durch die Gitterschwingungen vom Zustand \mathbf{f} in den Zustand \mathbf{f}' gestreut wird. Wie bei der zeitabhängigen Störungsrechnung findet man

$$W(\mathbf{f}, \mathbf{f}') = \frac{2\pi}{\hbar}|V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})|^2 \{N_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j \delta(E_{\mathbf{f}'} - E_{\mathbf{f}} - \hbar\omega_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j) + (N_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j + 1) \delta(E_{\mathbf{f}'} - E_{\mathbf{f}} + \hbar\omega_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j)\}, \quad (5.2)$$

²⁰ Vgl. z. B. H. BROSS u. A. SEAGER, J. Phys. Chem. Solids **4**, 161 [1958].

wobei δ die DIRACSche δ -Funktion und $N_{\mathbf{q}}^j$ die mittlere Besetzungszahl der Phononen

$$N_{\mathbf{q}}^j = [\exp\{\hbar\omega_0^j/(kT)\} - 1]^{-1} \quad (5.3)$$

bezeichnet.

Der elektrische Widerstand ist durch die Lösungen $\mathfrak{X}(\mathbf{f})$ der linearisierten BOLTZMANN-Gleichung²⁰

$$\mathcal{L}\{\mathfrak{X}(\mathbf{f})\} = \hbar^{-1} \text{grad}_{\mathbf{f}} f_0 \quad (5.4a)$$

bestimmt. $\mathfrak{X}(\mathbf{f})$ ist eine nur von \mathbf{f} abhängige Vektorfunktion. Der lineare Integraloperator \mathcal{L} ist durch

$$\mathcal{L}\{\chi(\mathbf{f})\} = \sum \frac{\partial f_0}{\partial E_{\mathbf{f}}} \frac{f_0(\mathbf{f}')}{f_0(\mathbf{f})} W(\mathbf{f}, \mathbf{f}') [\chi(\mathbf{f}) - \chi(\mathbf{f}')] \quad (5.4b)$$

definiert.

Wie wir aus Gl. (4.5) entnehmen können, ist $V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})$ und damit auch $W(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$ sowohl von dem Vektor \mathbf{f} als auch von dem Vektor \mathbf{f}' allein und nicht nur von dem Differenzvektor $(\mathbf{f}' - \mathbf{f})$ abhängig. Die Streuung der Elektronen durch die Gitterschwingungen ist also anisotrop. Außerdem ist sie unelastisch, weil sich die Energie von Anfangs- und Endzustand um die Energie des beteiligten Phonons unterscheidet. Die Integralgleichung (5.4a) kann nicht exakt aufgelöst werden. Für ihre näherungsweise Auflösung hat sich bisher ein auf KOHLER²¹ zurückgehendes Variationsverfahren sehr bewährt, bei dem der Ausdruck

$$Q = \sum \mathfrak{X}(\mathbf{f}) \cdot \mathcal{L}\{\mathfrak{X}(\mathbf{f})\} - \frac{2}{\hbar} \sum \mathfrak{X}(\mathbf{f}) \cdot \text{grad}_{\mathbf{f}} f_0 \quad (5.5)$$

zu einem Extremum gemacht wird. Mit dem Punkt wird die skalare Verknüpfung der beiden Vektoren bezeichnet. Um diese Extremalforderung zu erfüllen, benutzen wir das RITZsche Verfahren, bei dem $\mathfrak{X}(\mathbf{f})$ durch eine Folge von Vergleichsfunktionen angenähert wird. Bei der Auswahl der Vergleichsfunktionen müssen zwei Dinge beachtet werden: Zunächst muß es ein vollständiger Funktionensatz sein und außerdem muß er das richtige Symmetrieverhalten besitzen. Bei dem von uns betrachteten Problem des elektrischen Widerstandes von Li handelt es sich um einen kubisch-raumzentrierten Kristall, dessen Punktgruppe 48 Symmetrioperationen enthält, die den Kristall in sich selbst überführen. Bei einer solchen Deckoperation darf sich die durch ein elektrisches Feld \mathfrak{E} hervorgerufene Änderung der Verteilungsfunktion $\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{X}(\mathbf{f})$ nicht ändern, wenn sowohl \mathfrak{E}

²¹ M. KOHLER, Z. Phys. **125**, 679 [1948].

als auch \mathbf{f} einer kubischen Deckoperation unterworfen werden. Die Funktion $\mathfrak{X}(\mathbf{f})$ und damit auch alle Vergleichsfunktionen müssen also der Beziehung

$$\sum_{j=1}^3 D_{ij} X_j(\mathbf{f}) = X_i(\mathbf{D} \cdot \mathbf{f}) \quad (5.6)$$

genügen, wenn eine Deckoperation durch die Matrix \mathbf{D} bezeichnet wird. Ein vollständiges, dieser Symmetrieforderung genügendes Funktionensystem sind die kubischen Vektorfunktionen $\mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0)$, die früher definiert worden sind^{22, 23}. Für das Ritzsche Verfahren benutzen wir die Vergleichsfunktionen

$$\mathfrak{Y}(\mathbf{f}) = \sum_{L=0}^{L_0} \sum_{l=1}^{L+1} Y(L, l) \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0), \quad (5.7)$$

wobei die Annäherung an die wirkliche Verteilungsfunktion $\mathfrak{X}(\mathbf{f})$ um so besser wird, je größer L_0 ist. Der Ansatz (5.7) für die Vektorfunktion $\mathfrak{Y}(\mathbf{f})$ ist schon etwas speziell, weil die Energieabhängigkeit völlig vernachlässigt wird. Diese Näherung ist, wie von HÄCKER²⁴ gezeigt wurde, bei elektrischen Trans-

porterscheinungen erlaubt und kann zu einem Fehler im elektrischen Widerstand von 5% führen, weil dieser vorwiegend durch die Streuung der Elektronen mit FERMI-Energie zustande kommt. Die Entwicklungskoeffizienten $Y(L, l)$ lassen sich leicht durch die Extremalforderung (5.5) bestimmen, die zu dem linearen Gleichungssystem

$$\sum_{l'} Y(L', l') M_{ll'}^{LL'} = N_l^L \quad (5.8)$$

führt. N_l^L ist die Abkürzung für den Ausdruck

$$\begin{aligned} N_l^L &= -\frac{2}{(2\pi)^3 \hbar} \int \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}_0) \operatorname{grad}_{\mathbf{f}} f_0 d\tau_{\mathbf{f}} \\ &\approx \frac{2}{(2\pi)^3 \hbar} \int \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}_0) \frac{\operatorname{grad}_{\mathbf{f}} E_{\mathbf{f}}}{|\operatorname{grad}_{\mathbf{f}} E_{\mathbf{f}}|} dS_{\mathbf{f}}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

der sich nach SOMMERFELD²⁵ bei stark entarteten Elektronen in ein Integral über die FERMI-Oberfläche umformen lässt. Die Koeffizienten $M_{ll'}^{LL'}$ des linearen Gleichungssystems sind durch das Doppelintegral

$$\begin{aligned} M_{ll'}^{LL'} &= \frac{-2}{(2\pi)^3} \int \mathfrak{R}^{(L, l)} \cdot \mathcal{L}\{\mathfrak{R}^{(L', l')}\} d\tau_{\mathbf{f}} \\ &= \frac{-2 V_0}{(2\pi)^6} \int \frac{\partial f_0}{\partial E_{\mathbf{f}}} \frac{f_0(\mathbf{f}')}{f_0(\mathbf{f})} W(\mathbf{f}, \mathbf{f}') \{ \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0) \cdot \mathfrak{R}^{(L', l')}(\mathbf{f}'^0) - \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0) \cdot \mathfrak{R}^{(L', l')}(\mathbf{f}'^0) \} d\tau_{\mathbf{f}} d\tau_{\mathbf{f}'} \end{aligned} \quad (5.10)$$

bestimmt. Unter Benützung von (5.2) kann dieser Ausdruck in bekannter Weise²⁵ auch in Oberflächenintegrale über die FERMI-Oberfläche verwandelt werden. Gl. (5.10) geht dann über in

$$\begin{aligned} M_{ll'}^{LL'} &= + \frac{V_0}{(2\pi)^5} \frac{1}{K T} \int \omega_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j \left| \frac{V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})}{\sin \{\hbar \omega_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j / (2 K T)\}} \right|^2 [\mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0) \cdot \mathfrak{R}^{(L', l')}(\mathbf{f}^0) \\ &\quad - \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0) \cdot \mathfrak{R}^{(L', l')}(\mathbf{f}'^0)] \frac{dS_{\mathbf{f}}}{|\operatorname{grad} E_{\mathbf{f}}|} \frac{dS_{\mathbf{f}'}}{|\operatorname{grad} E_{\mathbf{f}'}|}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Wenn die Entwicklungskoeffizienten $Y(L, l)$ bekannt sind, kann die elektrische Leitfähigkeit aus der Beziehung²⁶

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 \sum L Y(L, l) N_l^L \text{ bestimmt werden.} \quad (5.12)$$

Für die praktische Rechnung ist es zweckmäßig, die Integration in (5.11) nicht auf der FERMI-Oberfläche, sondern auf der Oberfläche der Einheitskugel auszuführen. Es entsteht dadurch ein Ausdruck der Form

$$M_{ll'}^{LL'} = \int F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0) [\mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0) \cdot \mathfrak{R}^{(L', l')}(\mathbf{f}^0) - \mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0) \cdot \mathfrak{R}^{(L', l')}(\mathbf{f}'^0)] d\omega_{\mathbf{f}} d\omega_{\mathbf{f}'} \quad (5.13a)$$

mit

$$F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0) = - \frac{1}{9(2\pi)^5} \frac{V_0}{k T} \left\{ \left| \frac{V^j(\mathbf{f}', \mathbf{f})}{\sin \{\hbar \omega_{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}^j / (2 k T)\}} \right|^2 \frac{\partial k^3}{\partial E_{\mathbf{f}}} \frac{\partial k^3}{\partial E_{\mathbf{f}'}} \right\}, \quad (5.13b)$$

²² H. Bross, Z. Naturforschg. **15a**, 859 [1960].

²³ Kubische Vektorfunktionen $\mathfrak{R}^{(L, l)}(\mathbf{f}^0)$ sind solche Linear kombinationen von Kugelflächenfunktionen l -ter Ordnung, die so ausgewählt sind, daß $k^{L-1} \mathbf{k} \cdot \mathfrak{R}^{(L, l)} = k^L K^L$ eine homogene Funktion L -ter Ordnung ist, die gegen eine kubische Deckoperation invariant ist.

²⁴ W. HÄCKER, Diplomarbeit, Stuttgart 1961.

²⁵ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, Handbuch der Physik. Bd. XXIV/2, Verlag Springer, Berlin 1933.

²⁶ Diesen Ausdruck findet man durch Einsetzen der Vergleichsfunktion (5.7) in die Beziehung für die elektrische Stromdichte, wobei noch berücksichtigt ist, daß in einem kubischen Medium das Integral $\int K_j^{(L, l)} \frac{\partial E}{\partial k_i} \frac{dS_{\mathbf{f}}}{|\operatorname{grad} E_{\mathbf{f}}|}$ nur dann nicht verschwindet, wenn $i=j$ ist.

wobei die Größen in der geschweiften Klammer für $E_f = E_{f'} = \zeta$ zu nehmen sind. Zur Berechnung von $M_{l'l'}^{LL'}$ muß also $F(f'^0, f^0)$ als kontinuierliche Funktion von f^0 und f'^0 bekannt sein. Dies ist jedoch nicht möglich, weil mit jedem Verfahren der Bandtheorie nur die Wellenfunktion in diskreten f -Werten berechnet werden kann. Wir versuchen deshalb einen geschlossenen Ausdruck für $F(f'^0, f^0)$ zu konstruieren, der zwischen den berechneten f -Richtungen interpoliert. Auf den ersten Blick scheint dies wegen der verschiedenen Funktionen, die hierfür in Frage kommen, äußerst schwierig zu sein, da $F(f'^0, f^0)$ eine Funktion von vier Variablen ist. Diese Vielfalt läßt sich jedoch durch Symmetrieverlegungen wesentlich verringern. Die in Gl. (5.13b) eingeführte Funktion besitzt nämlich die Eigenschaft, daß sie ihren Wert nicht ändert, wenn sowohl f^0 als auch f'^0 einer kubischen Deckoperation unterworfen wird. Es gilt also

$$F(\mathbf{D} \cdot f'^0, \mathbf{D} \cdot f^0) = F(f'^0, f^0). \quad (5.14)$$

Diese Symmetrieeigenschaft müssen natürlich auch die zur Interpolation verwandten Funktionen besitzen. Wir entwickeln deshalb die Funktion $F(f'^0, f^0)$ nach dem vollständigen Funktionensatz der bikubisch-sphärischen Harmonischen $B_{ll'}^{(L,+)}(f'^0, f^0)$ ²⁷, die wir schon früher bei einem ähnlichen Problem²⁸ benutzt haben:

$$F(f'^0, f^0) = \sum F_{ll'}^L B_{ll'}^{(L,+)}(f'^0, f^0). \quad (5.15)$$

Da $F(f'^0, f^0)$ bei der Permutation der Vektoren f^0 und f'^0 seinen Wert nicht ändert, treten in (5.13) nur die symmetrischen Funktionen $B_{ll'}^{(L,+)}$ auf, die auch dieses Verhalten bei der Permutation zeigen. Auf die Auswahl der Funktionen $B_{ll'}^{(L,+)}$ im speziellen Fall des Lithiums und auf die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $F_{ll'}^L$ werden wir im nächsten Abschnitt eingehen.

Auch der in der geschweiften Klammer von Gl. (5.13a) stehende Ausdruck $\Re^{(L,l)}(f^0) \cdot \Re^{(L',l')}(f'^0)$ besitzt das Symmetrieverhalten (5.14) und kann deshalb nach bikubisch-sphärischen Harmonischen entwickelt werden. Da er jedoch gegenüber einer Permutation von f^0 und f'^0 kein definiertes Verhalten hat, treten auch die asymmetrischen Funk-

tionen $B_{ll'}^{(L,-)}$ auf, die bei einer Permutation ihr Vorzeichen wechseln.

$$\begin{aligned} \Re^{(L,l)}(f^0) \cdot \Re^{(L',l')}(f'^0) &= \sum c(L, l; L', l' | L'') \\ &\cdot \{B_{ll'}^{(L'',+)}(f^0, f'^0) + B_{ll'}^{(L'',-)}(f^0, f'^0)\} \end{aligned} \quad (5.16)$$

Die durch diese Identität definierten Koeffizienten $c(L, l; L', l' | L)$ sind reine Zahlen. Ihre Werte sind, soweit sie für dieses Problem benötigt werden, in Tab. 1 angegeben. Unter Benützung der Integral-

L	l	L'	l'	L''				
				0	4	6	8	10
0	1	0	1	1				
0	1	4	3		1			
0	1	4	5		1			
0	1	6	5			1		
4	3	4	3	$\frac{3}{7}$	$\frac{9}{22}$	$\frac{25}{154}$		
4	3	4	5		$\frac{18}{143}$	$\frac{2}{11}$	$\frac{9}{13}$	
4	3	6	5		$\frac{150}{143}$	$-\frac{7}{22}$	$\frac{7}{26}$	
4	5	4	5	$\frac{12}{35}$	$\frac{252}{715}$	$\frac{64}{385}$	$\frac{9}{65}$	
4	5	6	5		$\frac{24}{143}$	$-\frac{28}{187}$	$\frac{98}{247}$	$\frac{189}{323}$
6	5	6	5	$\frac{4}{3}$	$-\frac{196}{143}$	$-\frac{40}{561}$	$\frac{735}{494}$	$-\frac{245}{646}$

Tab. 1. Zahlenwerte für die in Gl. (5.16) definierten Entwicklungskoeffizienten $c(L, l; L', l' | L'')$.

eigenschaften der bikubisch-sphärischen Harmonischen findet man weiter

$$M_{ll'}^{LL'} = \sum c(L, l; L', l' | L'') \{ F_{L''0}^{L''} \int (B_{L''0}^{(L'',+)})^2 d\omega d\omega' - F_{ll'}^{L''} \int (B_{ll'}^{(L'',+)})^2 d\omega d\omega' \}. \quad (5.17)$$

Die Zahlenwerte der über die Einheitskugel auszuführenden doppelten Oberflächenintegrale

$$\int (B_{ll'}^{(L'',+)})^2 d\omega d\omega'$$

sind früher²⁷ schon berechnet worden.

Zum Schluß gehen wir kurz auf die Vereinfachung des Formalismus in der Näherung freier Elektronen ein. Sie kommt dadurch zustande, daß der Ausdruck $F(f'^0, f^0)$ nur von der Differenz der Einheitsvektoren f'^0 und f^0 abhängt. Drücken wir diesen Differenzvektor $p = f'^0 - f^0$ durch sphärische Polarkoordinaten aus, so läßt sich die Richtungsabhängigkeit durch die kubischen Harmonischen $K^L(p^0)$

²⁷ Die bikubisch-sphärischen Harmonischen $B_{ll'}^L(k^0, k'^0) = B_{ll'}^L(\vartheta\varphi; \vartheta', \varphi')$ sind Funktionen der beiden Variablenpaare ϑ, φ und ϑ', φ' . Sie sind invariant gegenüber allen Symmetrioperatoren der Oktaedergruppe und werden durch Linearkombinationen von Kugelflächenfunktionen

der Ordnung l bzw. l' dargestellt. Sie sind so normiert, daß $B_{ll'}^{(L,+)}(k^0, k'^0) = K^L(k^0)$ ist. Weitere Eigenschaften dieser Funktionen wurden früher schon abgeleitet. — H. BROSS, Z. Naturforschg. **14a**, 892 [1959].

²⁸ H. BROSS, Z. Naturforschg. **14a**, 560 [1959].

beschreiben. Da es sehr wenig kubische Harmonische mit niedrigem Index L gibt, ist der Rechenaufwand wesentlich kleiner. Außerdem kann die Interpolation der Winkelabhängigkeit unabhängig von der Interpolation der p -Abhängigkeit durchgeführt werden.

6. Numerische Durchführung und Vergleich der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes mit den experimentellen Ergebnissen

Wie schon in früheren Untersuchungen^{4, 28} gezeigt wurde, wird die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes nur dann von der Theorie gut wiedergegeben, wenn wir ein realistisches Spektrum für die Gitterschwingungen zugrunde legen. Es genügt keinesfalls, wenn man das Spektrum näherungsweise mit der Elastizitätstheorie berechnet, selbst wenn man die Theorie für ein kubisches Medium benutzt. Wir haben deshalb auch in der vorliegenden Untersuchung das Spektrum mit der Gitterdynamik berechnet, bei der von vornherein die Periodizität von ω_q^j und e_q^j im q -Raum berücksichtigt wird, so daß die Unterscheidung von Normal- und Umklappprozessen wegfällt, welche die Lösung der Boltzmannschen Transportgleichung bei einem

anderen Vorgehen so erschwert. In der Gitterdynamik wird angenommen, daß zwischen den einzelnen Gitterionen rücktreibende Kräfte bei der Auslenkung aus der Ruhelage auftreten. Die Kopplungskonstanten für diese rücktreibenden Kräfte lassen sich mit dem heutigen Stand der Elektronentheorie der Metalle nur experimentell bestimmen. Aber leider sind solche Untersuchungen im Fall des Lithiums bisher noch nicht durchgeführt worden. In einer früheren Mitteilung²⁹ haben wir ein Verfahren beschrieben, mit dem man bei einem kubisch-raumzentrierten Kristall die Kopplungskonstanten näherungsweise aus den drei elastischen Konstanten und aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme ermitteln kann. Die bei Na gefundene Übereinstimmung des mit diesem Verfahren berechneten Schwingungsspektrums mit demjenigen, das experimentell mittels der Streuung thermischer Neutronen ermittelt wurde, läßt hoffen, daß auch die für Lithium gefundenen Zahlenwerte größtenteils richtig sind.

Die Berechnung der Frequenzen ω_q^j und der Polarisationsvektoren e_q^j erfolgt in üblicher Weise³⁰ aus dem homogenen Gleichungssystem

$$M \cdot \omega^2 e_q = \mathbf{T}(q) \cdot e_q, \quad (6.1)$$

wobei die Komponenten der Matrix $T_{ij}(q)$ bei einem kubisch-raumzentrierten Kristall durch

$$T_{11}(q) = -4 \alpha \left\{ \sin^2 \frac{a}{4} (q_1 + q_2 + q_3) + \sin^2 \frac{a}{4} (-q_1 + q_2 + q_3) + \sin^2 \frac{a}{4} (q_1 - q_2 + q_3) \right. \\ \left. + \sin^2 \frac{a}{4} (q_1 + q_2 - q_3) \right\} - 4 \alpha' \sin^2 \frac{a}{2} q_1 - 4 \beta' \left\{ \sin^2 \frac{a}{2} q_2 + \sin^2 \frac{a}{2} q_3 \right\} \quad (6.2a)$$

und $T_{12}(q) = -4 \beta \left\{ \sin^2 \frac{a}{4} (q_1 + q_2 + q_3) - \sin^2 \frac{a}{2} (-q_1 + q_2 + q_3) \right. \\ \left. - \sin^2 \frac{a}{4} (q_1 - q_2 + q_3) + \sin^2 \frac{a}{4} (q_1 + q_2 - q_3) \right\}$ (6.2b)

gegeben sind, wenn wir nur eine Wechselwirkung mit Nachbarn erster und zweiter Ordnung annehmen. Die übrigen Elemente von \mathbf{T} erhält man aus (6.2) durch zyklische Vertauschung. Bei der numerischen Rechnung haben wir folgende Zahlenwerte für die Kopplungskonstanten benutzt:

$$\alpha = 2850 \text{ dyn/cm}, \quad \alpha' = -163 \text{ dyn/cm}$$

und

$$\beta = 2210 \text{ dyn/cm}, \quad \beta' = -515 \text{ dyn/cm}.$$

²⁹ H. BROSS u. A. HOLZ, Z. Naturforschg. **18a**, 765 [1963].

Die mit diesen Werten berechneten Dispersionskurven ω_q^j für verschiedene Symmetrierichtungen sind in der früheren Veröffentlichung²⁹ dargestellt.

Der elektrische Widerstand ist durch die Funktion $F(f^0, f^0)$ vollständig bestimmt, die außer von dem Schwingungsspektrum vor allem auch von den elektronischen Daten von Li abhängig ist. Im wesentlichen handelt es sich um die Zahlenwerte der Koeffizienten $a(f, \Omega_l)$, um die FERMI-Energie, um den Betrag der Wellenvektoren der Elektronen mit

³⁰ Vgl. z. B. G. LEIBFRIED, in Handbuch der Physik, Bd. VII/1, Verlag Springer, Berlin 1955.

FERMI-Energie und um dessen Ableitung nach der Energie. Alle diese Größen wurden mit dem im Teil I beschriebenen Pseudopotentialverfahren ermittelt. Damit wir den Verlauf von $F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0)$ möglichst gut durch einen geschlossenen Ausdruck interpolieren können, wäre es wünschenswert, wenn wir $F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0)$ an möglichst vielen \mathbf{f}'^0 und \mathbf{f}^0 Punkten auf der FERMI-Oberfläche bestimmen würden. Hier sind uns aber aus Zeitgründen — selbst bei einer elektronischen Rechenmaschine — sehr bald Grenzen gesetzt. Wir haben deshalb versucht, den Rechenaufwand durch Symmetrieverlegungen zu verringern. Zunächst laufen in $F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0)$ beide Vektoren \mathbf{f}'^0 und \mathbf{f}^0 unabhängig voneinander über alle Raumrichtungen. Mit einer Deckoperation \mathbf{D} läßt sich aber ein Vektor \mathbf{f}^0 immer so drehen, daß er innerhalb des Elementarbereichs der ersten BRILLOUIN-Zone liegt, der 1/48 ihres Volumen umfaßt. Wegen der Beziehung (5.14) ändert sich der Wert von $F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0)$ hierbei nicht, wenn wir gleichzeitig auch den anderen Vektor mittransformieren. Innerhalb des Elementarbereichs wurden 10 verschiedene \mathbf{f}^0 -Richtungen angenommen. Für den Vektor \mathbf{f}'^0 , dessen Wertebereich den ganzen Raumwinkel umfaßt, wurden alle Richtungen zugelassen, die durch Anwendung der 48 Symmetriegerungen der kubischen Gruppe auf die 10 Richtungen des Elementarbereichs erzeugt werden. Durch diese Auswahl der Richtungen ist gewährleistet, daß wir mit der Information über den elektronischen Zustand auskommen, die wir uns schon für die Richtungen des Elementarbereichs verschafft haben, da die Größen k und $\partial k / \partial E_t$ invariant gegenüber Decktransformationen sind, und die Entwicklungskoeffizienten $a(\mathbf{f}, \mathfrak{A}_l)$ der Beziehung

$$a(\mathbf{D} \cdot \mathbf{f}, \mathfrak{A}_l) = a(\mathbf{f}, \mathbf{D}^{-1} \cdot \mathfrak{A}_l) \quad (6.3)$$

gehören. Im ganzen haben wir damit 4800 verschiedene Übergänge zwischen den einzelnen Elektronenzuständen betrachtet. Aus den zu diesen Übergängen gehörigen 4800 Zahlenwerten $F(\mathbf{f}'^0, \mathbf{f}^0)$ werden die Entwicklungskoeffizienten $F_{ll'}^L$ mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, bei der der Ausdruck

$$\sum_{i,j} \{F(\mathbf{f}'^0_i, \mathbf{f}^0_j) - \sum L' B_{ll'}^{(L,+)}(\mathbf{f}^0_j; \mathbf{f}'^0_i)\}^2$$

in bezug auf die $F_{ll'}^L$ zu einem Extremum gemacht wird. Hierbei entsteht ein lineares Gleichungssystem für die $F_{ll'}^L$, das sich nur unter großem Zeitaufwand auflösen läßt. Wir haben deshalb bei der Interpo-

lation (5.15) nur jene Funktionen $B_{ll'}^{(L,+)}$ mitgenommen, die für die Berechnung der Matrixelemente $M_{ll'}^{LL'}$ benötigt werden. Wenn wir als Vergleichsfunktionen nur die Vektorfunktionen $\mathfrak{A}^{(0,1)}$ und $\mathfrak{A}^{(4,3)}$ zulassen, sind es die folgenden 10 Funktionen:

$$B_{00}^{(0)}, B_{11}^{(0)}, B_{22}^{(0)}, B_{33}^{(0)}, B_{44}^{(0)}, \\ B_{04}^{(4,+)}, B_{13}^{(4,+)}, B_{22}^{(4,+)}, B_{06}^{(6,+)}, B_{33}^{(6,+)}$$

wobei die Anisotropie des Streumechanismus durch die Funktionen $L=4$ und 6 ausgedrückt wird.

Aus den so gefundenen Entwicklungskoeffizienten $F_{ll'}^L$ und den in Tab. 1 angegebenen Zahlenwerten für die $c(L, l; L', l' | L'')$ können die Größen $M_{ll'}^{LL'}$ nach Gl. (5.17) leicht berechnet werden. Da bei unserem Vorgehen die Dispersion der Frequenzen ω_q^j streng berücksichtigt wird, kann kein geschlossener Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der $M_{ll'}^{LL'}$ und damit auch für den elektrischen Widerstand angegeben werden. Wir haben deshalb die $M_{ll'}^{LL'}$ für 10 verschiedene Temperaturen im Bereich 9° bis 430° K berechnet. Die zwischen diesen Punkten interpolierende Kurve ist in Abb. 1 dargestellt.

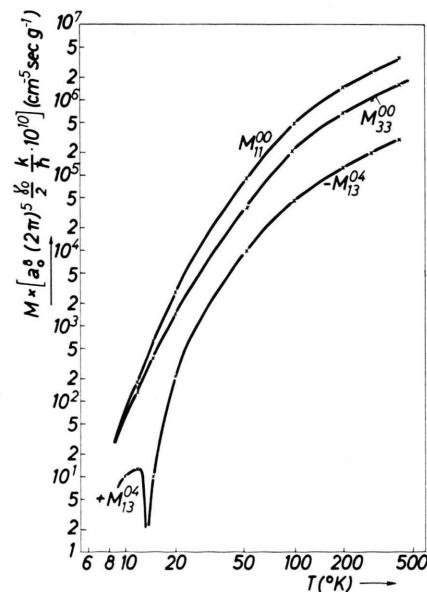


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Matrixelemente $M_{ll'}^{LL'}$.

Die Zahlenwerte für die Größen N_l^L können aus der in I angegebenen Darstellung für den Betrag des Vektors $k(E, \mathbf{f}^0)$ ermittelt werden. Für die in unserem Fall benötigten Werte findet man

$$N_1^0 = 1,184 \cdot 10^{42} a_B^{-2}, \quad N_3^4 = -1,088 \cdot 10^{40} a_B^{-2}$$

$a_B = 5,292 \cdot 10^{-9}$ cm (Bohrscher Wasserstoffradius).

Durch Auflösen des Gleichungssystems (5.8) ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten $Y(L, l)$ und daraus mit Gl. (5.12) die elektrische Leitfähigkeit. Die auf diese Weise gefundene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ist in Abb. 2 durch die obere strichpunktierte Kurve dargestellt. Um den Einfluß der Austausch- und Korrelationswechselwirkung auf den elektrischen Widerstand zu untersuchen, haben wir diese beiden Effekte

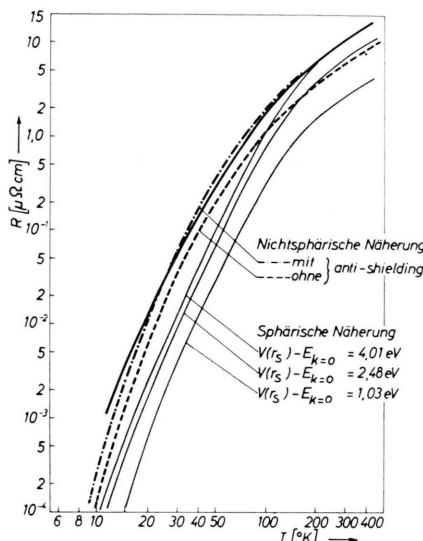


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Lithium
— exp. Kurve; —·—·— theoretische Kurven).

bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit einmal auch vernachlässigt, indem wir die Funktion $S_A(|\mathbf{f} - \mathbf{f}'|)$ in Gl. (4.5) durch 1 ersetzt haben. Dies führt zu dem durch die gestrichelte Kurve dargestellten Widerstand. Zum Vergleich ist in Abb. 2 der experimentell ermittelte Temperaturverlauf des elektrischen Widerstandes durch die dick ausgezogene Kurve dargestellt. Im ganzen Temperaturbereich von 10° bis 400° K und über einen Widerstandsbereich von 4 Zehnerpotenzen finden wir gute

Übereinstimmung zwischen der experimentellen und der theoretischen Kurve, bei der die Austausch- und Korrelationswechselwirkung berücksichtigt wurde. Die Vernachlässigung dieser Effekte gibt einen um den Faktor 1,5 bis 2 zu kleinen Widerstand.

In der Abbildung haben wir außerdem noch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in der Näherung freier Elektronen eingezeichnet. In diesem Fall kann die Übergangswahrscheinlichkeit aus den von BARDEEN angegebenen Beziehungen ermittelt werden, wobei die Größe $[V(r_s) - E_0]$ als freier Parameter angesehen werden kann. Aus der Abbildung ist deutlich sichtbar, daß wir für keinen physikalisch realistischen Wert dieses Parameters über den ganzen Temperaturbereich eine Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve erreichen können. Dieses Ergebnis steht qualitativ in Einklang mit Überlegungen von COHEN und HEINE³¹, die auf Grund von verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Lithiums vorausgesagt haben, daß von allen Alkalimetallen Lithium am meisten von der Näherung freier Elektronen abweicht. Im Unterschied zu diesen Autoren, die eine offene FERMIOberfläche für Li angenommen haben, zeigen die vorliegenden Untersuchungen, daß der im Vergleich zu den anderen Alkalien anomal hohe Widerstand des Lithiums schon mit einer geschlossenen, aber nicht-sphärischen FERMIOberfläche erklärt werden kann. Ergänzend sei jedoch bemerkt, daß die sowohl bei Li als auch bei Na und K gefundene gute Übereinstimmung der theoretisch vorhergesagten Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes mit dem experimentell gemessenen vor allem dadurch erreicht wurde, daß wir das Spektrum der Phononen gitterdynamisch berechnet und die BOLTZMANNSCHE Transportgleichung mit einem gut konvergierenden Näherungsverfahren gelöst haben.

Die Verfasser danken Herrn Prof. U. DEHLINGER für sein entgegenkommendes Interesse an der vorliegenden Arbeit, Herrn Dipl.-Phys. H. STÖHR für anregende Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Anhang

In diesem Abschnitt wollen wir uns mit der iterativen Lösung der Integralgleichung (4.4) für den Fall beschäftigen, daß die Operatoren \mathcal{L}_1 und \mathcal{L}_2 um einen (gedachten) Störparameter λ kleiner als \mathcal{L}_0 und daß der Operator \mathcal{L}_3 um λ^2 kleiner als \mathcal{L}_0 angesehen werden kann. Das gesuchte Matrixelement $V^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{A}_l, \mathbf{f})$ entwickeln wir auch nach diesem Größenordnungsparameter.

$$V^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{A}_l, \mathbf{f}) = \sum \lambda^n V_n^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{A}_l, \mathbf{f}) . \quad (\text{A } 1)$$

³¹ M. H. COHEN u. V. HEINE, Advan. Phys. 7, 395 [1958].

Da λ beliebig klein sein kann, ergibt sich folgendes System von Integralgleichungen

$$V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) + \mathcal{L}_0\{V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} = V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}), \quad (\text{A } 2)$$

$$\begin{aligned} V_1^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) + \mathcal{L}_0\{V_1^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} \\ = V_{\text{ion},1}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) - \mathcal{L}_1\{V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} - \mathcal{L}_2\{V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\}, \end{aligned} \quad (\text{A } 3)$$

$$\begin{aligned} V_n^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) + \mathcal{L}_0\{V_n^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} \\ = -\mathcal{L}_1\{V_{n-1}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} - \mathcal{L}_2\{V_{n-1}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} - \mathcal{L}_3\{V_{n-2}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} \quad \text{für } n \geq 2. \end{aligned} \quad (\text{A } 4)$$

Hierbei haben wir, damit die verschiedenen Näherungslösungen V_n^j in sich konsistent sind, auch das Matrixelement des Ionenpotentials nach dem Störparameter λ entwickelt. Der Ausdruck $V_{\text{ion},0}^j$ ist jener Teil von V_{ion}^j , der schon in der Näherung freier Elektronen von Null verschieden und nur von dem Differenzvektor $\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l$ abhängig ist. $V_{\text{ion},1}^j$ enthält die Entwicklungskoeffizienten $a(\mathbf{f}, \mathfrak{R}_l)$ linear. Alle übrigen Glieder können in der Näherung nahezu freier Elektronen vernachlässigt werden. Aus Gl. (3.5) ergeben sich die folgenden Darstellungen:

$$V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) = i 4 \pi e^2 n \sqrt{\frac{\hbar}{2 N M \omega_q^j}} \frac{(\mathbf{e}_q^j \cdot (\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l))}{|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l|^2} g(|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l|) \equiv V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l), \quad (\text{A } 5)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{ion},1}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) &= \sum \overline{V V_0} [a(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathfrak{R}_{l'})^* + a(\mathbf{f}, -\mathfrak{R}_{l'})] V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'}) \\ &\quad + \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar V_0}{2 N M \omega_q^j}} \sum (e_q^j \cdot \mathfrak{R}_{l'}) g(|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'}|) \\ &\quad \cdot \frac{\hbar^2}{2 m} \{ (k^2 - |\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'}|^2) a(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathfrak{R}_{l'})^* - (|\mathbf{f} + \mathfrak{R}_{l'}|^2 - |\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l|^2) a(\mathbf{f}, -\mathfrak{R}_{l'}) \}. \end{aligned} \quad (\text{A } 6)$$

Die verschiedenen Näherungslösungen V_n^j sind alle durch eine inhomogene Integralgleichung der Form

$$\chi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) + \mathcal{L}_0\{\chi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} = \varphi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) \quad (\text{A } 7)$$

bestimmt. Wegen der speziellen Form des Kerns dieser Integralgleichung kann sofort die exakte Lösung angegeben werden. Diese lautet

$$\chi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) = \varphi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) - S_B(\mathbf{f} + \mathfrak{R}_l) \mathcal{L}_0\{\varphi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\} \quad (\text{A } 8a)$$

$$\text{mit} \quad S_B(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l) = [1 + \mathcal{L}_0\{1\}]^{-1}. \quad (\text{A } 8b)$$

$\mathcal{L}_0\{1\}$ ist eine Funktion von $|\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l|$, die man mit Gl. (4.3a) erhält, wenn man $\chi(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})$ durch 1 ersetzt.

Wir beginnen nun das System der Integralgleichungen (A 2 – 4) iterativ zu lösen. Für die nullte Näherung ergibt sich

$$V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) = S_B(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l) V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l), \quad (\text{A } 9)$$

weil $V_{\text{ion},0}^j$ von \mathbf{f} unabhängig ist. Dies ist der von BARDEEN für freie Elektronen abgeleitete Ausdruck. Durch Einsetzen von (A 9) in die rechte Seite von (A 3) bekommen wir das Inhomogenglied der Integralgleichung für die erste Näherung. Hierbei ergibt sich, daß der Ausdruck $-\mathcal{L}_1\{V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})\}$ u. a. Glieder enthält, die die größten Glieder von $V_{\text{ion},1}^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f})$ gerade so kompensieren, daß nur ein „abgeschirmtes“ Ionenmatrixelement der Form

$$S_B(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'}) V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'})$$

übrigbleibt. Wegen des singulären Verhaltens von $V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q})$ bei $q = 0$ ist dieses Ergebnis sehr wichtig. Die Berechnung von V_1^j ist mit Gl. (A 8) leicht durchzuführen. Für die Summe der beiden ersten Näherungen ergibt sich

$$\begin{aligned} V_0^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) + V_1^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathbf{f}) \\ = [1 - \mathcal{L}_2\{1\} + S_B(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l) \mathcal{L}_0\{\mathcal{L}_2(1)\}] S_B^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l) V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l) \\ + \sum_{\mathfrak{R}_{l'} \neq 0} \overline{V V_0} [a(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathfrak{R}_l, \mathfrak{R}_{l'})^* + a(\mathbf{f}, -\mathfrak{R}_{l'})] S_B^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'}) V_{\text{ion},0}^j(\mathbf{q} + \mathfrak{R}_l + \mathfrak{R}_{l'}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar V_0}{2 N M \omega_q^j}} \sum_{\Re_l' \neq 0} (\mathbf{e}_q^j \cdot \mathbf{\hat{R}}_{l'}) g(|\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l + \mathbf{\hat{R}}_{l'}|) \frac{\hbar^2}{2m} \{ (k'^2 - |\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l + \mathbf{\hat{R}}_{l'}|^2) a(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, \mathbf{\hat{R}}_{l'})^* \\
& \quad - (|\mathbf{f} + \mathbf{\hat{R}}_{l'}|^2 - |\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l|^2) a(\mathbf{f}, -\mathbf{\hat{R}}_{l'}) \} \\
& + \frac{8 e^2 \pi S_B^j (\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l)}{\sqrt{V_0} |\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l|^2} \sum_{\Re_l' \neq 0} S_B^j (\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l + \mathbf{\hat{R}}_{l'}) V_{\text{ion},0}^j (\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l + \mathbf{\hat{R}}_{l'}) \\
& \quad \cdot \left[\sum_{\mathbf{f}'} \frac{f(\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l) - f(\mathbf{f}')}{E_{\mathbf{f}'} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l - E_{\mathbf{f}'} - \hbar \omega_q^j} [a(\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, \mathbf{\hat{R}}_{l'})^* + a(\mathbf{f}', -\mathbf{\hat{R}}_{l'})] \right. \\
& \quad \left. + \sum_{\mathbf{f}'} \frac{f(\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_{l'}) - f(\mathbf{f}')}{E_{\mathbf{f}'} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l - E_{\mathbf{f}'} - \hbar \omega_q^j} [a(\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, -\mathbf{\hat{R}}_{l'}) + a(\mathbf{f}', \mathbf{\hat{R}}_{l'})^*] \right] \\
& + i \frac{4 e^2 \pi S_B^j (\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l)}{\sqrt{V_0} |\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l|^2} \sqrt{\frac{\hbar}{2 N M \omega_q^j}} \sum_{\Re_l' \neq 0} (\mathbf{e}_q^j \cdot \mathbf{\hat{R}}_{l'}) g(|\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l + \mathbf{\hat{R}}_{l'}|) \\
& \quad \cdot \sum_{\mathbf{f}'} \frac{f(\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_{l'}) - f(\mathbf{f}')}{E_{\mathbf{f}'} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l - E_{\mathbf{f}'} - \hbar \omega_q^j} \frac{\hbar^2}{2m} \{ (k'^2 - |\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l + \mathbf{\hat{R}}_{l'}|^2) a(\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, \mathbf{\hat{R}}_{l'})^* \\
& \quad - (|\mathbf{f}' + \mathbf{\hat{R}}_{l'}|^2 - |\mathbf{f}' + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l|^2) a(\mathbf{f}', -\mathbf{\hat{R}}_{l'}) \}.
\end{aligned} \tag{A 10}$$

Diesen Ausdruck müßten wir zur Berechnung der zweiten Näherung V_0^j benützen, bei der der Einfluß der Austauschwechselwirkung berücksichtigt wird, der nicht in der Näherung freier Elektronen enthalten ist. Dieses Vorgehen würde zu einem sehr komplizierten Ausdruck für V_2^j führen. Da andererseits zu erwarten ist, daß durch diesen Teil der Austauschwechselwirkung der Wert des Matrixelementes V^j wenig beeinflußt wird, berücksichtigen wir ihn näherungsweise dadurch, daß wir die in $a(\mathbf{f}, \mathbf{\hat{R}}_l)$ linearen Glieder mit dem Faktor

$$S_A(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, \mathbf{f}) = 1 - \mathcal{L}_2\{1\} + S_B(\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l) \mathcal{L}_0\{\mathcal{L}_2(1)\}$$

multiplizieren, der der Austauschwechselwirkung in der Näherung freier Elektronen Rechnung trägt. Der auf diese Weise erhaltene Ausdruck für $V^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, \mathbf{f})$ ist aber immer noch für die weiteren Untersuchungen viel zu kompliziert, weil er Integrationen über die Koeffizienten $a(\mathbf{f}, \mathbf{\hat{R}}_l)$ enthält, die mit der Pseudopotentialmethode nur in diskreten \mathbf{f} -Werten bestimmt werden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß der Beitrag dieser Glieder zu $V^j(\mathbf{f} + \mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l, \mathbf{f})$ aus zwei Gründen sehr klein ist. Zunächst ist bei all diesen Gliedern der Faktor $|\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l|^{-2}$, der an bestimmten Stellen des reziproken Gitters singulär werden kann, immer mit dem Abschirmfaktor $S_B(\mathbf{q} + \mathbf{\hat{R}}_l)$ multipliziert, durch den dieser Pol zweiter Ordnung gerade kompensiert wird. Weiter sind, wie unsere Bandrechnung gezeigt hat, die Koeffizienten $a(\mathbf{f}, \mathbf{\hat{R}}_l)$ stark \mathbf{f} -abhängig, so daß sich die einzelnen Beiträge bei der \mathbf{f} -Integration gegenseitig wegheben. Es wird deshalb erlaubt sein, alle Glieder zu vernachlässigen, bei denen über \mathbf{f} integriert wird. Durch alle diese Vernachlässigungen werden wir zu dem in Gl. (4.5) angegebenen Ausdruck geführt.