

# Zur Quantentheorie des elektrischen Restwiderstandes \*

## I. Systeme kleiner Störstellendichte

A. RAUH

Sektion Physik der Universität München, Lehrstuhl Prof. Dr. H. BROSS

(Z. Naturforsch. **21 a**, 170—181 [1969]; eingegangen am 16. Oktober 1968)

For the tensor of electrical conductivity of a crystal with static impurities a convergent series expansion is found in which the individual terms represent the multiple scattering of a quasi particle. The theory is suited to calculate quantum mechanically the residual resistance for both low and high concentration of impurities. For a small concentration and for free electrons the Boltzmann transport equation can be rigorously justified using the exact scattering cross section for the transition probability in the collision term rather than the cross section in the Born approximation.

Zur Berechnung des elektrischen Widerstandes wird die Boltzmannsche Transportgleichung bis heute vielfach angewendet. Die Streuprozesse der Elektronen, die für den Widerstand maßgebend sind, werden im sogen. Stoßterm berücksichtigt. Charakteristisch für diese halbklassische Theorie ist ein Informationsverlust bei der Beschreibung von Mehrfachstreuungen. In der Boltzmann-Gleichung werden nämlich nur solche Mehrfachstreuungen erfaßt, bei denen die Elektronen den Ort der vorausgehenden Störstelle jeweils „vergessen“ haben.

Es sind mehrere Versuche unternommen worden, die Vernachlässigbarkeit dieser Phasenkorrelation quantenmechanisch zu begründen. PAULI<sup>1</sup> nahm an, daß zwischen aufeinanderfolgenden Streuungen jeweils ein Meßprozeß zu denken ist, der eine Phasenmittelung bewirkt. Diese Begründung ist ziemlich problematisch, da solche Meßprozesse in Wirklichkeit nicht durchgeführt werden. Geraume Zeit später konnte VAN HOVE<sup>2</sup> die Boltzmann-Gleichung quantenmechanisch begründen, ohne auf eine wiederholte Phasenmittelung zurückgreifen zu müssen. Allerdings mußte er dabei voraussetzen, daß die Einschaltdauer des elektrischen Feldes mit dem Koppelungsparameter des Störstellenpotentials verknüpft ist — eine ebenfalls nicht unbedenkliche Annahme. Erst 1957 konnten KOHN und LUTTINGER<sup>3</sup> eine physikalisch überprüfbare Annahme zur Begründung der Phasenmittelung bei Mehrfachstreuung angeben. Diese Annahme besteht darin, daß über die Lage jeder Störstelle mit einer Gleichverteilung

gemittelt wird, und zwar unabhängig von den Lagen der übrigen Störstellen.

Die von KOHN und LUTTINGER vorgeschlagene Mittelung kann bei sehr verdünnt vorliegenden Störstellen gerechtfertigt werden, solange keine Ortskorrelation zwischen den einzelnen (im Mittel sehr weit auseinanderliegenden) Störstellen besteht. Bei hoher Störstellendichte dagegen darf über die Lagen der Störstellen nicht mehr unabhängig von den übrigen Störstellen gemittelt werden. Man kann dann nicht mehr erwarten, daß die Phasenkorrelation bei Mehrfachstreuung vernachlässigt werden darf, so daß die Verwendung der Boltzmann-Gleichung bedenklich wird.

Eine für hohe Störstellendichte geeignete Theorie des Restwiderstandes versuchte FUJITA<sup>4</sup> aufzustellen. Sie enthält jedoch die schwerwiegende Annahme, daß die Propagatoren, die die Bewegung des Elektrons zwischen zwei Streuungen beschreiben, von vornherein diagonal sind. MURASE<sup>5</sup> hat die Theorie FUJITAS auf ein zweidimensionales Modell geringer Störstellendichte angewandt; die Voraussetzung diagonaler Propagatoren kann in diesem Fall gerechtfertigt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine konsistente Theorie des elektrischen Restwiderstandes zu entwickeln, die sowohl für kleine wie hohe Störstellendichte geeignet ist. Dabei beschränken wir uns auf ein System nichtwechselwirkender freier Elektronen, die an abgeschirmten, atomaren Fehlstellen gestreut werden. Im Fall kleiner Dichten be-

\* Über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde in Berlin auf der Frühjahrstagung 1968 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft berichtet.

<sup>1</sup> W. PAULI, Festschrift zum 60. Geburtstag Sommerfelds, Leipzig 1928.

<sup>2</sup> L. VAN HOVE, Physica **21**, 517 [1955].

<sup>3</sup> W. KOHN u. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **108**, 590 [1957].

<sup>4</sup> S. FUJITA, Technical Report Nr. 6, Office of Naval Report, Univ. Oregon 1964.

<sup>5</sup> CH. MURASE, J. Phys. Soc. Japan, Vol. **21**, 9, 1737 [1966].



gründen wir die Boltzmann-Gleichung unter Verwendung der von KOHN und LUTTINGER eingeführten Mittelung streng quantenmechanisch. Als wesentliches Resultat erhalten wir dabei, daß die Übergangswahrscheinlichkeit im Stoßterm der Boltzmann-Gleichung nicht in Bornscher Näherung zu nehmen ist, wie dies in den zitierten Arbeiten von PAULI, VAN HOVE und von KOHN und LUTTINGER erfolgt ist, sondern durch den exakten Streuquerschnitt einer Störstelle auszudrücken ist. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet, nachdem LANGER<sup>6</sup> 1960 für den Fall, daß eine Relaxationszeit existiert – was nur unter sehr speziellen Voraussetzungen möglich ist<sup>7</sup> – eine entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit erhalten hat.

Als System hoher Störstellendichte wird im zweiten Teil der Arbeit die Legierung Cu<sub>3</sub>Au untersucht. Insbesondere wird der Einfluß der Nahordnung auf die Phasenkorrelation bei Mehrfachstreuung eingehend behandelt und die Resultate mit den entsprechenden Ergebnissen der Boltzmann-Gleichung verglichen.

### 1. Darstellung des Leitfähigkeitstensors durch die Resolvente

Die lineare Reaktion (response) unseres Elektronensystems auf ein elektrisches Feld ist durch den Leitfähigkeitstensor  $\sigma_{ij}$  bestimmt. Für  $\sigma_{ij}$  verwenden wir eine aus dem Kubo-Formalismus resultierende Darstellung, die auf GREENWOOD<sup>8</sup> zurückgeht.

$$\sigma_{ij} = -2\pi \frac{\hbar}{V} \int_0^\infty dE \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \sum_{m,n} \langle m | I_i | n \rangle \langle n | I_j | m \rangle \delta(E - E_m) \delta(E - E_n). \quad (1)$$

Dabei ist  $I_i$  die  $i$ -te Komponente des Stromoperators,  $f = (1 + e^{(E-\zeta)\beta})^{-1}$  die Fermische Verteilungsfunktion, wobei  $\zeta$  die Fermi-Energie und  $\beta = 1/kT$  der übliche Temperaturfaktor ist.  $|m\rangle$  bzw.  $E_m$  ist ein Eigenzustand bzw. Eigenwert zum Hamilton-Operator  $H$ , der die Wechselwirkung mit dem Störstellenpotential, jedoch nicht mehr diejenige mit dem äußeren elektrischen Feld enthält.  $\delta$  ist die Diracsche Delta-Funktion. Schließlich ist  $V$  das Behältervolumen des Elektronensystems und  $\hbar$  die Plancksche

Konstante dividiert durch  $2\pi$ . In Gl. (1) ist die Spur über die Spinzustände durch einen Faktor 2 bereits berücksichtigt. Mit Hilfe der Darstellung

$$\delta(E - E_m) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{2\pi i} \left[ \frac{1}{E - E_m - i\epsilon} - \frac{1}{E - E_m + i\epsilon} \right] \quad (2)$$

für die  $\delta$ -Funktion und mittels der Resolvente  $R(z) = (z - H)^{-1}$  erhält man

$$\sigma_{ij} = \frac{\hbar}{2\pi V} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty dE \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \text{Spur} \langle I_i [R(E - i\epsilon) - R(E + i\epsilon)] \cdot I_j [R(E - i\epsilon) - R(E + i\epsilon)] \rangle. \quad (3)$$

Gl. (3) wurde bereits auf andere Weise von LANGER<sup>6</sup> abgeleitet.

Für die näherungsweise Berechnung von  $R(z)$  werden wir  $H$  in  $H_0 + \lambda H_1$  zerlegen<sup>9</sup>. Dabei ist  $H_0$  der translationsinvariante Anteil von  $H$ , der zu einer unendlichen Leitfähigkeit führen würde. Der nicht-translationsinvariante Operator  $H_1$  führt im Fall einer endlichen Störstellendichte zu einer endlichen Leitfähigkeit (Dissipation). In einer Störungstheorie, die von  $H_0$  als ungestörtem Operator ausgeht, müssen Terme beliebig hoher Ordnung in  $\lambda$  mitgenommen werden, da bekanntlich<sup>2</sup>  $\sigma_{ij}(\lambda)$  für kleine  $\lambda$  proportional  $\lambda^{-2}$  ist. Der wesentliche Vorteil der Formulierung (3) gegenüber (1) besteht darin, daß die exakten Eigenzustände  $|m\rangle$  des Hamilton-Operators  $H$  nicht berechnet werden müssen und eine dabei notwendige Renormierung<sup>10, 11</sup> vermieden werden kann. Ein weiterer Vorteil der Formulierung (3) ist, daß die störungstheoretische Berechnung der Resolvente zu anschaulichen, in der Sprache der Quasiteilchen interpretierbaren Ergebnissen führen wird.

### 2. Störungstheorie für die Resolvente eines dissipativen Systems

Die Resolvente  $R(z) = (z - H_0 - \lambda H_1)^{-1}$  kann wie folgt in eine Potenzreihe nach dem Parameter  $\lambda$  entwickelt werden:

$$R(z) = d + \lambda d H_1 d + \lambda^2 d H_1 d H_1 d + \dots, \quad (4)$$

<sup>9</sup>  $\lambda$  ist ein Größenordnungsparameter, der später 1 gesetzt wird.

<sup>10</sup> L. VAN HOVE, Physica **21**, 901 [1955].

<sup>11</sup> N. M. HUGENHOLTZ, Physica **23**, 481 [1957].

<sup>6</sup> J. S. LANGER, Phys. Rev. **120**, 3, 714 [1960].

<sup>7</sup> H. BROSS, Festkörperprobleme, Bd. 5, Verlag Vieweg, Braunschweig 1966.

<sup>8</sup> D. A. GREENWOOD, Proc. Phys. Soc. London **71**, 585 [1958].

wobei  $d = (z - H_0)^{-1}$  ist. Die Eigenzustände zu  $H_0$  bezeichnen wir mit  $|\alpha\rangle$  und denken dabei konkret an Impulseigenfunktionen bzw. Bloch-Funktionen. Das Volumen  $V$  soll zunächst endlich sein, so daß die Quantenzahlen  $\alpha$  als diskret betrachtet werden können. Ferner soll der Normierungsfaktor  $1/V$  explizit vor das Zustandssymbol geschrieben werden. Es gilt also

$$\frac{1}{V} \langle \alpha | \alpha' \rangle = \delta_{\alpha, \alpha'}, \quad (5)$$

wobei  $\delta_{\alpha, \alpha'}$  das Kronecker-Symbol ist.

Für positive reelle  $z$  divergiert zunächst die Reihe (4) termweise. Um dies zu verdeutlichen, betrachten wir ein Diagonalmatrixelement  $l$ -ter Ordnung aus (4) :

$$M^{(l)} = \frac{1}{V} \langle \alpha | d(z) H_1 d(z) \dots H_1 d(z) | \alpha \rangle \quad (6 \text{ a})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\alpha_1} \frac{1}{V} \sum_{\alpha_2} \frac{1}{V} \dots \sum_{\alpha_{l-1}} \frac{1}{V} d_{\alpha} \langle \alpha | H_1 | \alpha_1 \rangle d_{\alpha_1} \\ \cdot \langle \alpha_1 | H_1 | \alpha_2 \rangle d_{\alpha_2} \dots \langle \alpha_{l-1} | H_1 | \alpha \rangle d_{\alpha} \quad (6 \text{ b})$$

mit

$$d_{\alpha}(z) = (z - \varepsilon_{\alpha})^{-1} \quad \text{und} \quad H_0 |\alpha\rangle = \varepsilon_{\alpha} |\alpha\rangle. \quad (7)$$

$d(z)$  wird gelegentlich als Propagator des freien Teilchens bezeichnet. In der Darstellung (6 b) sind  $Z^{l-1}$  Summanden enthalten, wenn  $Z$  die Anzahl der möglichen Zustände  $|\alpha\rangle$  ist. Von diesen Summanden betrachten wir den Fall  $|\alpha_1\rangle = |\alpha_2\rangle = \dots = |\alpha_{l-1}\rangle = |\alpha\rangle$  gesondert. Dieser gibt zu  $M^{(l)}$  den Beitrag

$$\frac{d_{\alpha}^{l+1}}{V^l} [\langle \alpha | H_1 | \alpha \rangle]^l. \quad (8)$$

Im folgenden verwenden wir als Störoperator

$$H_1 = \sum_{p=1}^N U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p),$$

wobei  $\mathbf{R}_p$  den Ort einer Fehlstelle angibt. Es wird dabei angenommen, daß nur gleichartige Fehlstellen vorliegen und daß jede Fehlstelle unabhängig von den übrigen durch die Elektronen abgeschirmt wird. Die letzte Voraussetzung ist im hier untersuchten Grenzfall, Störstellendichte  $n \rightarrow 0$ , zulässig. Unter Ausnutzung der Translationssymmetrie von  $H_0$  erhält man

$$\langle \alpha | H_1 | \alpha \rangle = N \langle \alpha | U(\mathbf{r}) | \alpha \rangle. \quad (9)$$

Hieraus folgt für (8)

$$\left( \frac{N}{V} \right)^l d_{\alpha}^{l+1} [ \langle \alpha | U(\mathbf{r}) | \alpha \rangle ]^l. \quad (10)$$

Der Summand (10) ist vom Verhältnis  $n = N/V$  abhängig und verschwindet deshalb für  $V \rightarrow \infty$  nicht. Dieses Ergebnis läßt sich anschaulich dadurch verstehen, daß die von den einzelnen Störstellen ausgehenden Streuwellen in Vorwärtsrichtung nicht destruktiv interferieren. Weiterhin entsteht für  $z = \varepsilon_{\alpha} + i\varepsilon$  im Propagator  $d_{\alpha}(\varepsilon_{\alpha} + i\varepsilon)$  ein Pol, so daß der erste Term aus (10) von der Ordnung  $(1/\varepsilon)^{l+1}$  divergiert. Da  $M^{(l)}$  Diagonalmatrixelemente  $M^{(v)}$  mit  $v < l$  enthält, sind in den restlichen Summanden von (6 b) weitere Polterme  $(1/\varepsilon)^{v+1}$  vorhanden.

Dem Vorgehen VAN HOVES<sup>2</sup> folgend, werden die zu Divergenzen führenden Vorwärtsstreuanteile  $M^{(v)}$  getrennt aufsummiert. Man zerlegt hierzu die Matrixelemente der Resolvente in Diagonal- und Nichtdiagonalglieder (abgekürzt mit Suffix diag bzw. ndiag).

$$\frac{1}{V} \langle \alpha | R(z) | \alpha' \rangle = D_{\alpha} \delta_{\alpha, \alpha'} + \frac{1}{V} \langle \alpha | R(z) | \alpha' \rangle_{\text{ndiag}} \quad (11)$$

oder in Operatorschreibweise

$$R(z) = D(z) + R(z)_{\text{ndiag}}.$$

Ferner hat man für  $R(z)$  die Reihendarstellung (4) eingesetzt und die einzelnen Matrixelemente nach dem Muster von (6 b) durch Einschieben von Zwischenzuständen ausgerechnet zu denken. Die partielle Aufsummation der Vorwärtsstreuanteile führt jetzt zu der folgenden Reihendarstellung<sup>2</sup>

$$\langle \alpha | R(z) | \alpha' \rangle_{\text{ndiag}} = \frac{1}{V} \left[ D_{\alpha} \langle \alpha | H_1 | \alpha' \rangle D_{\alpha'} + \sum_{\alpha_1} \frac{1}{V} D_{\alpha} \langle \alpha | H_1 | \alpha_1 \rangle D_{\alpha_1} \langle \alpha_1 | H_1 | \alpha' \rangle D_{\alpha'} + \dots \right]_{\text{irreduz.}} \\ \text{mit } \alpha \neq \alpha' \quad (12 \text{ a})$$

oder in Operatorschreibweise

$$R(z)_{\text{ndiag}} = [D(z) H_1 D(z) + D(z) H_1 D(z) H_1 D(z) \\ + \dots]_{\text{irreduz. ndiag}}, \quad (12 \text{ b})$$

wobei irreduzibel bedeutet, daß die Zwischenzustände paarweise verschieden sein müssen. Die Darstellung (12) für die Resolvente kann vom mathematischen Standpunkt aus als eine Umordnung der ursprünglichen Reihe (4), die bei endlichem Imaginärteil der Variablen  $z$  ebenfalls konvergiert, angesehen werden. Eine Äquivalenz zwischen (4) und (12) besteht jedoch nur im Grenzfall unendlich großen Volumens<sup>2, 11</sup>. Eine genauere Diskussion dieses Sachverhalts wurde vom Verfasser durchgeführt<sup>12</sup>.

<sup>12</sup> A. RAUH, Dissertation, Universität München 1968.

Der Diagonaloperator  $D(z)$  läßt sich ebenfalls durch eine renormierte Reihe darstellen<sup>2</sup>

$$D(z) = d(z) + [D(z) H_1 d(z)]_{\text{irreduz. ndiag.}} + D(z) H_1 D(z) H_1 d(z) + \dots \quad (13)$$

Mit der Abkürzung

$$G(z) = [H_1 + H_1 D(z) H_1 + \dots]_{\text{irreduz. ndiag.}} \quad (14)$$

ergibt sich

$$D(z) = (z - H_0 - G(z))^{-1}. \quad (15)$$

Bei dissipativen Systemen besitzt  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} G_a(E + i\varepsilon)$

mit  $E > 0$  einen endlichen negativen Imaginärteil<sup>2</sup>. Der Propagator  $D_a(E)$  beschreibt deshalb ein Teilchen endlicher Lebensdauer. Da  $D_a(z)$  im physikalischen Bereich ( $z$ : positiv reell) im Gegensatz zu  $d_a(z)$  keinen Pol mehr aufweist, sind die renormierten Reihen (12), (13) und (14) im allgemeinen konvergent. Von Bedeutung ist ferner, daß in der von VAN HOVE aufgestellten Störungstheorie nur Diagonalmatrixelemente des Propagators  $D(z)$  eingehen, ohne daß eine Annahme über die Störstellenverteilung (z. B. die KOHN-LUTTINGER-Mittelung) gemacht werden muß.

Die Darstellung (13) für  $D(z)$  wurde von VAN HOVE<sup>2</sup> und später von CHESTER und THELLUNG<sup>13</sup> sowie VERBOVEN<sup>14</sup> in eine zeitabhängige Störungsrechnung eingebaut. Im Gegensatz zu diesen Autoren werden wir an der zeitunabhängigen Formulierung festhalten, und diese im folgenden noch weiter ausbauen.

Hierzu betrachten wir die Reihendarstellung (14) für  $G(z)$ . Wenn man zunächst die durch „irreduzibel“ geforderte Summationsbeschränkung vernachläßigt, so läßt sich die Reihe durch folgende Integralgleichung erzeugen.

$$T = H_1 + H_1 D(z) T. \quad (16)$$

$T$  besitzt die Struktur einer Streumatrix. Setzt man für  $H_1$  das Störstellenpotential  $\sum_{p=1}^N U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p)$  ein, so läßt sich eine Größe  $T_p$  definieren durch

$$T_p = U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) D(z) T, \quad (17)$$

mit

$$\sum_{p=1}^N T_p = T. \quad (17 \text{ a})$$

<sup>13</sup> G. V. CHESTER u. A. THELLUNG, Proc. Phys. Soc. London **73**, 755 [1954].

<sup>14</sup> E. VERBOVEN, Physica **26**, 1091 [1960].

Zum Potential  $U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p)$  definieren wir nun in Analogie zum Fall freier Teilchen<sup>15</sup> folgende Streumatrix

$$\tilde{t}_p = U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) + \tilde{t}_p D(z) U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p). \quad (18)$$

$\tilde{t}_p$  beinhaltet die Streuung von Teilchen endlicher Lebensdauer an der durch den Ortsvektor  $\mathbf{R}_p$  gekennzeichneten Störstelle. Wir fassen nun (18) als Integralgleichung für das Potential auf und eliminieren in (17)  $U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p)$  zu Gunsten von  $\tilde{t}_p$ . Man erhält nach kurzer Umformung

$$T_p = \tilde{t}_p + \tilde{t}_p D(z) \sum_{p' (\neq p)} T_{p'}. \quad (19)$$

$T_p$  ist cum grano salis die von der Störstelle  $\mathbf{R}_p$  ausgehende Streuwelle. Diese setzt sich additiv zusammen aus der Streuwelle, die von der ursprünglich einfallenden Welle hervorgerufen wird ( $t_p$ ) und der Streuamplitude, deren Einfallsquelle aus den von allen übrigen Störstellen ausgehenden Streuwellen resultiert. Durch Iteration von (19) erhält man, wenn gleichzeitig über  $p$  summiert wird

$$T = \sum_{p=1}^N \tilde{t}_p + \sum_{p \neq p'} \tilde{t}_p D(z) t_{p'} + \sum_{p \neq p' \neq p''} \tilde{t}_p D(z) \tilde{t}_{p'} D(z) \tilde{t}_{p''} + \dots \quad (20)$$

Die einzelnen Terme in (20) beschreiben Einfach-, Zweifach-, Dreifachstreuung usw. eines Quasiteilchens. Matrixelemente, die Mehrfachstreuung an sehr weit auseinanderliegenden Störstellen beinhalten, liefern, wegen der endlichen Lebensdauer des durch  $D(z)$  beschriebenen Quasiteilchens, einen exponentiell kleinen Beitrag. Infolge dieser Eigenschaft ist die Konvergenz der Reihendarstellung (20) sichergestellt. Wenn  $D(z)$  in (20) durch den Propagator  $d(z)$  eines freien Teilchens ersetzt wird, so erhält man einen bereits von GOLDBERGER und WATSON<sup>16</sup> auf andere Weise abgeleiteten Ausdruck für die Mehrfachstreuung. Diese nichtrenormierte Reihendarstellung divergiert jedoch wieder termweise, wenn man bei endlicher Störstellendichte physikalische Werte für  $z$  verwendet.

Wir setzen nun die für  $T$  gefundene Reihendarstellung (20) in den Ausdruck (14) für  $G(z)$  ein und berücksichtigen die Beschränkung auf irreduzible Zwischenzustände. Dabei nützen wir aus, daß

<sup>15</sup> A. MESSIAH, "Quantum Mechanics", North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1965, S. 840.

<sup>16</sup> M. L. GOLDBERGER u. K. M. WATSON, Collision Theory, John Wiley, New York 1965.

diese Beschränkung auf die Berechnung der Streumatrix  $\tilde{t}_p$  [diese ist zunächst in Form der aus (18) resultierenden Iterationsreihe in Formel (20) eingesetzt zu denken] ohne Einfluß ist. Da nämlich  $\tilde{t}_p$  nur von einer einzigen Störstelle abhängt, bilden die in der Reihendarstellung von  $t_p$  wegzulassenden Summanden im Limes  $V \rightarrow \infty$  eine Nullmenge. Die Beschränkung „irreduzibel“ wirkt sich also nur noch auf die zwischen die Streumatrizen  $t_p$  einzuschiebenden Zustände aus. Wir erhalten deshalb für die Resolvente  $R(z)$  bzw. die Energieverschiebung  $G(z)$  Reihendarstellungen, die in anschaulicher Weise die Mehrfachstreuung eines Quasiteilchens beschreiben.

$$R(z)_{\text{ndiag}} = D(z) \left[ \sum_p \tilde{t}_p + \sum_{p \neq p'} \tilde{t}_p D(z) \tilde{t}_{p'} + \dots \right]_{\text{irreduz. ndiag}} D(z), \quad (20)$$

$$G(z) = \left[ \sum_p \tilde{t}_p + \sum_{p \neq p'} \tilde{t}_p D(z) \tilde{t}_{p'} + \dots \right]_{\text{irreduz. diag}}. \quad (21)$$

### 3. Berechnung des Quasiteilchenpropagators

$D(z)$  kann mit Hilfe von (15) und (21) iterativ berechnet werden, wobei man als Entwicklungspараметer zweckmäßigerweise die Störstellendichte  $n$

Um die Brauchbarkeit der 1. Näherung für  $D_a(z)$  auch für endliche (natürlich nicht zu hohe) Störstellendichten sicherzustellen, schätzen wir die  $n^2$ -Terme von  $G_a(z)$  für das Modell freier Elektronen ab. Man erhält zwei Korrekturen. Die eine stammt von der  $n$ -Abhängigkeit der renormierten Streumatrix  $\tilde{t}_p$ , die andere von der Vielfachstreuung an jeweils zwei verschiedenen Störstellen  $p$  und  $p'$ . Im zweiten Fall erhält man:

$$G_k^{(2a)} = \frac{1}{V} \sum_{p \neq p'} \langle \mathbf{k} | t_p d(z) t_{p'} + t_p d(z) t_{p'} d(z) t_p + \dots | \mathbf{k} \rangle_{\text{irreduz.}}, \quad (27)$$

wobei  $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$  eine Impulseigenfunktion darstellt. Die ersten beiden Terme von (27) lauten explizit unter Verwendung von (24)

$$\text{a}) \quad \frac{1}{V^2} \sum_{p \neq p'} \sum_{\mathbf{k}_1 (\pm \mathbf{k})} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) d_{\mathbf{k}_1}(z) t(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}) \exp\{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_1) (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'})\}, \quad (28)$$

$$\text{b}) \quad \frac{1}{V^3} \sum_{p \neq p'} \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} \begin{bmatrix} \mathbf{k}_1 \mp \mathbf{k} \\ \mathbf{k}_2 \mp \mathbf{k} \end{bmatrix} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) d_{\mathbf{k}_1}(z) t(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) d_{\mathbf{k}_2}(z) t(\mathbf{k}_2, \mathbf{k}) \exp\{-i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'})\}.$$

Die Beschränkung auf irreduzible Zwischenzustände in (28) bedeutet, daß gewisse Vorwärtsstreuanteile wegzulassen sind. Wir werden die beiden Matrixelemente (28) zunächst ohne Summationsbeschränkungen berechnen. „Verbotene“ Vorwärtsstreuanteile können am Ende der Rechnungen leicht identifiziert und eliminiert werden. Die „ $k$ “-Summationen erfolgen nach Standardmethoden<sup>17</sup>. Man geht zur Fourier-Transformierten der Streumatrix über, nämlich  $t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) = \int t(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp\{i \mathbf{k}_1 \mathbf{r}\} d^3 \mathbf{r}$ , und nützt aus, daß der mittlere Abstand zweier Störstellen  $|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|$  sehr groß gegen die mittlere Reichweite des Potentials  $U(\mathbf{r})$  ist. Man erhält in erster Näherung

<sup>17</sup> A. MESSIAH, Quantum Mechanics, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1965, S. 854.

verwenden wird. Eine  $n$ -Abhängigkeit tritt jeweils durch die Störstellensummation  $\sum_{p=1}^N$  auf, ferner implizit im Quasiteilchenpropagator  $D(z)$  bzw. der renormierten Streumatrix  $t_p$ . In niederster Näherung bzgl. der Störstellendichte gilt nun

$$G_\alpha^{(1)}(z) = \frac{1}{V} \sum_{p=1}^N \langle \alpha | t_p | \alpha \rangle. \quad (22)$$

Dabei ist  $t_p$  die Streumatrix eines freien Teilchens und genügt der Integralgleichung

$$t_p = U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) d(z) t_p. \quad (23)$$

Mit dem speziellen Potential  $U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) = U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$  [siehe Ausführungen zu Formel (9)] ergibt sich

$$\langle \alpha | t_p | \alpha' \rangle = \langle \alpha | t | \alpha' \rangle \exp\{-i(\mathbf{k}_\alpha - \mathbf{k}_{\alpha'}) \mathbf{R}_p\}, \quad (24)$$

wobei  $t$  die Streumatrix bzgl. der im Nullpunkt befindlichen Störstelle bedeutet und  $\mathbf{k}_\alpha$  die Eigenfunktionen des Translationsoperators klassifiziert. Für die Energieverschiebung und den Quasiteilchenpropagator erhält man jetzt in erster Näherung

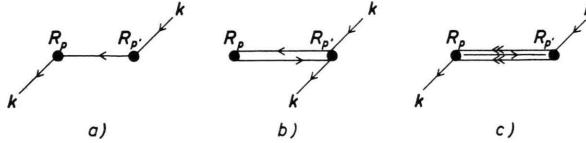
$$G_\alpha^{(1)}(z) = n \langle \alpha | t | \alpha' \rangle = n t(\alpha, \alpha; z), \quad (25)$$

$$D_\alpha^{(1)}(z) = (z - \varepsilon_\alpha - n t(\alpha, \alpha; z))^{-1}. \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \text{a)} & -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{V} \sum'_{p \neq p'} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_z^{pp'}) t(\mathbf{k}_z^{pp'}, \mathbf{k}) \exp\{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'})\} \frac{\exp\{ik_z|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|}, \\ \text{b)} & \frac{1}{V} \sum'_{p \neq p'} t(\mathbf{k}, -\mathbf{k}_z^{pp'}) t(-\mathbf{k}_z^{pp'}, \mathbf{k}_z^{pp'}) t(\mathbf{k}_z^{pp'}, \mathbf{k}) \left( -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{\exp\{ik_z|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|} \right)^2. \end{aligned} \quad (29)$$

Dabei bedeutet

$$k_z = \sqrt{\frac{2mz}{\hbar^2}} \quad \text{und} \quad \mathbf{k}_z^{pp'} = k_z \frac{\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|}.$$



Bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit benötigt man für  $k$  und  $k_z$  nur Werte in der Umgebung der Fermi-Kante. Die zu (29)a bzw. (29)b gehörigen Streuprozesse sind in der Abb. a und b skizziert. (Die Formeln sind von rechts nach links zu lesen.) An den Punkten  $\mathbf{R}_p$  bzw.  $\mathbf{R}_{p'}$  findet jeweils ein Streuakt statt, der mathematisch durch eine Streumatrix beschrieben wird. Die Ein- und Ausgänge erhalten den Phasenfaktor  $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{R}_p\}$ ,  $\exp\{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{p'}\}$  bzw.  $\exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_p\}$ ,  $\exp\{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_{p'}\}$ . Verbindungslien zwischen zwei Störstellen werden durch den Propagator  $-\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\exp\{ik_z|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|}$  dargestellt. Um die

Beschränkung auf irreduzible Zwischenzustände zu berücksichtigen, darf in den Ausdrücken (29) nur derart über  $p$  und  $p'$  summiert werden, daß an keiner Störstelle Vorrwärtsstreuung auftritt, d. h. in den Streuprozessen der Abb. a und b darf der Differenzvektor  $\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}$  nicht parallel zur Einfallsrichtung  $\mathbf{k}$  sein.

Dies ist in (29) durch einen Strich an den beiden Summationszeichen angedeutet. Der Streuprozeß in Abb. c sowie die übrigen Mehrfachstreuungen, die in  $G_k^{(2a)}$  von (27) enthalten sind, müssen innerhalb unserer Näherungsrechnung ausgeschlossen werden, da jeweils mindestens zwei gleiche Zwischenzustände (in Abb. c durch Doppelpfeile hervorgehoben) auftreten.

Die Störstellensumme in (29) wird nun mittels der von Kohn und Luttinger angegebenen Mittelung durchgeführt. Dabei wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte, eine Störstelle an einem beliebigen Raumpunkt vorzufinden, konstant ist. Man ersetzt also  $\sum_p$  durch  $N \int d^3\mathbf{R}_p/V$ , wobei  $N$  die Anzahl der Störstellen ist. Zur Physik dieser Mittelungsvorschrift ist folgendes zu sagen: Eine konstante Wahrscheinlichkeitsdichte ist nur dann gerechtfertigt, wenn keine Korrelation zwischen den Störstellen gegeben ist, was bei einem sehr verdünnt vorliegenden Fehlstellensystem vorausgesetzt werden darf. Daß die Summe über die verschiedenen Lagen  $\mathbf{R}_p$ , die bei gegebener Metallprobe eindeutig festliegen, durch einen Ensemblemittelwert ersetzt werden darf, kann man auf folgende Weise einsehen: Die beliebig große Metallprobe ist in sehr viele Makroblöcke eingeteilt zu denken, so daß das Ensemble durch diese Makroblöcke dargestellt wird und die Mittelung in Wirklichkeit über einen Makroblock geht. Die explizite Berechnung der Störstellensumme (29) ist im Anhang durchgeführt. Man erhält für  $k_z |\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}| \gg 1$  in 1. Näherung

$$G_k^{(2a)}(\zeta) = -\frac{n^2}{4\zeta} t^2(\mathbf{k}_\zeta, -\mathbf{k}_\zeta) - n^2 \frac{2\pi}{ik_\zeta} t(\mathbf{k}_\zeta, -\mathbf{k}_\zeta) \sum_{l=0}^{\infty} f_l^2(\zeta) \frac{(-1)^l}{2l+1}. \quad (30)$$

Dabei ist  $\mathbf{k}_\zeta$  ein Wellenvektor auf der Fermi-Kugel und  $f_l(\zeta)$  die Streuamplitude zum Drehimpuls  $l$  und zur Fermi-Energie  $\zeta$ ;  $f_l$  ist exakt definiert durch

$$t(\mathbf{k}_\zeta, \mathbf{k}'_\zeta; \zeta) = -\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi f(\vartheta) = -\frac{\hbar^2}{2m} 4\pi \sum_l f_l P_l(\cos \vartheta) \quad \text{mit} \quad \vartheta \not\propto \mathbf{k}_\zeta \cdot \mathbf{k}'_\zeta.$$

Als zweiten Korrekturterm zur Selbstenergie  $G_k^{(1)}(z)$ , der in der  $n$ -Abhängigkeit der Streumatrix  $\tilde{t}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; z)$  seinen Ursprung hat, erhält man

$$G_k^{(2b)}(z) = n^2 \left[ \frac{\partial}{\partial n} \tilde{t}(\mathbf{k}, \mathbf{k}; z) \right]_{n=0}. \quad (31)$$

Dieser Ausdruck läßt sich mittels der Integralgleichung  $\tilde{t} = U(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) D(z) \tilde{t}$  durch die Ableitung des Propagators  $D(z)$  ausdrücken. Es ergibt sich

$$G_{\mathbf{k}}^{(2b)}(z) = n^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_1} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1; z) \left[ \frac{\partial D_{\mathbf{k}_1}^{(1)}(z)}{\partial n} \right]_{n=0} t(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}; z). \quad (32)$$

Eine elementare Berechnung von (32) ist möglich, wenn  $\mathbf{k}$  auf der Energieschale  $z$  endigt und ein Kastenpotential vorausgesetzt wird. Die Streumatrix kann dann mittels der Relation

$$t(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}; z) = \langle \mathbf{k}_1 | U(\mathbf{r}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle, \quad (33)$$

wobei  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die Streuwellenfunktion zum Potential  $U(\mathbf{r})$  ist, exakt durch die Streuphasen  $\eta_l(\varepsilon_k)$  ausgedrückt werden. Die restliche  $k_1$ -Summation läßt sich – mit einem Aufwand – ebenfalls elementar ausführen<sup>12</sup>. Es ergibt sich Größenordnungsmäßig

$$G_{\mathbf{k}\zeta}^{(2b)}(\zeta) \approx 2\pi n^2 t(\mathbf{k}_{\zeta}, \mathbf{k}_{\zeta}; \zeta + i0) t(\mathbf{k}_{\zeta}, \mathbf{k}_{\zeta}; \zeta + i0) \frac{1}{v_0}, \quad (34)$$

wobei  $v_0$  die Potentialstärke von  $U(\mathbf{r})$  ist. In (34) wurden Terme komplizierterer Struktur vernachlässigt, nachdem festgestellt wurde, daß sie für Daten von Na im schlimmsten Fall die gleiche Größenordnung wie der hier angegebene Term erreichen.

Für das Verhältnis der  $n^2$ -Terme zur ersten Näherung  $G_k^{(1)}$  [Formel (25)] erhält man schließlich

$$|G_{\mathbf{k}\zeta}^{(2a)}(\zeta)/G_{\mathbf{k}\zeta}^{(1)}(\zeta)| \approx n |t(\mathbf{k}_{\zeta}, \mathbf{k}_{\zeta})|/\zeta \approx \Delta\zeta/\zeta. \quad (35)$$

Dabei bezeichnet  $\Delta\zeta$  die durch die Stöße bedingte Energieunschärfe der Elektronen an der Fermi-Kante. Ferner ergibt sich

$$|G_{\mathbf{k}\zeta}^{(2b)}(\zeta)/G_{\mathbf{k}\zeta}^{(1)}(\zeta)| \approx n |t(\mathbf{k}_{\zeta}, \mathbf{k}_{\zeta})|/v_0 \approx \Delta\zeta/v_0. \quad (36)$$

Die Potentialstärke  $v_0$  ist bei einem Kastenpotential nicht unmittelbar gegeben. Man kann sie jedoch aus der leicht zugänglichen Potentialreichweite  $r_s$  ( $\approx$  Gitterkonstante) mittels der Friedelschen Summenregel<sup>18</sup>, die die Abschirmung durch die freien Elektronen berücksichtigt, berechnen. Für Na z. B. erhält man eine  $v_0$  von der Größenordnung der Fermi-Energie.

Das Verhältnis  $\Delta\zeta/\zeta$  ist auch bei Legierungen, die als Systeme hoher Störstellendichte anzusehen sind, klein gegenüber 1. Eine grobe Abschätzung erhält man, wenn man  $\Delta\zeta$  über die Unschärferelation mit der mittleren freien Flugzeit  $\tau$  eines Elektrons in Beziehung setzt und  $\tau$  aus den gemessenen Werten für den Restwiderstand  $\varrho = \frac{m}{e^2 n} \frac{1}{\tau}$  berechnet.

#### 4. Herleitung der Boltzmannschen Transportgleichung im Grenzfall sehr kleiner Störstellendichte

Wir verwenden weiterhin das Modell des vorangehenden Abschnitts: freie, nicht wechselwirkende Elektronen, die an lokalisierten Störstellen gestreut werden. Ein Vergleich mit dem quantenmechanischen Ausdruck (3) für  $\sigma_{ij}$  legt es nahe, eine „spektrale“ Leitfähigkeit  $\sigma_{ij}(E)$  wie folgt zu definieren:

$$\sigma_{ij} = - \int_0^\infty dE \frac{\partial f}{\partial E} \sigma_{ij}(E). \quad (37)$$

Mit den bereits von LANGER<sup>6</sup> für den isotropen Fall eingeführten Abkürzungen

$$\begin{aligned} a) \quad K_{ij}^{++} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{V^2} \langle \mathbf{k} | R(E+i0) | \mathbf{k}' \rangle k_i k_j' \langle \mathbf{k}' | R(E+i0) | \mathbf{k} \rangle, \\ b) \quad K_{ij}^{\pm -} &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{1}{V^2} \langle \mathbf{k} | R(E+i0) | \mathbf{k}' \rangle k_i k_j' \langle \mathbf{k}' | R(E-i0) | \mathbf{k} \rangle \end{aligned} \quad (38)$$

<sup>18</sup> H. BROSS, Elektronentheorie der Metalle, enthalten in: A. SEEGER, Moderne Probleme der Metallphysik, Springer-Verlag, Berlin 1965.

erhält man, wenn Gl. (3) mittels der Relation  $R(z^*) = R^+(z)$  etwas umgeformt und  $\langle \mathbf{k} | I_i | \mathbf{k} \rangle = V \frac{e \hbar \mathbf{k}}{m} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$  benutzt wird,

$$\sigma_{ij}(E) = - \frac{\hbar^3}{\pi} \frac{e^2}{m^2} (\text{Realt } K_{ij}^{++} - K_{ij}^{+-}). \quad (39)$$

Für die „ $K$ “-Funktion hat LANGER<sup>6</sup> eine Bethe-Salpeter-Gleichung angegeben, die eine einfache Gestalt annimmt, wenn man für  $n \rightarrow 0$  über die Lagen der einzelnen Störstellen mittelt und eine Relaxationszeit voraussetzt. Die zuletzt genannte Annahme werden wir nicht verwenden. Ferner werden wir die „ $K$ “-Funktionen nicht durch eine Integralgleichung, sondern durch die für  $R(z)$  angegebenen Reihen (20) und (21) darstellen.

Der Quasiteilchenpropagator  $D_k(E)$  kann im Limes  $n \rightarrow 0$  in die Form [s. Formel (26)]

$$D_k(E) = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{k_p - k} \frac{1}{k_p + k} \quad (40)$$

gebracht werden, wobei  $\pm k_p$  diejenigen Nullstellen von  $k_E^2 - k^2 - (2m/\hbar^2)n t(\mathbf{k}, \mathbf{k}; E)$  sind, die für  $n \rightarrow 0$  in  $\pm k_E$  ( $\hbar^2 k_E^2 / 2m = E$ ) übergehen. Für  $k_p$  ergibt sich explizit, wenn man das optische Theorem für den Imaginärteil von  $t(\mathbf{k}, \mathbf{k}; E)$  verwendet

$$\text{Realt } k_p = k_E + O(n); \quad \text{Imag}(-k_p) = z = \frac{1}{2}n \Sigma(\mathbf{k}_E) + O(n^2). \quad (41)$$

Dabei ist  $\Sigma(\mathbf{k}_E)$  der Gesamtstreuquerschnitt zum Einfalls-Wellenvektor  $\mathbf{k}_E$ . Mit  $D_k(E)$  kann jetzt wie mit einer freien Green-Funktion gerechnet werden:

$$S_{kE}(\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \exp\{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'})\} D_{\mathbf{k}}(E) \stackrel{n \rightarrow 0}{=} - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{\exp\{i k_E |\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|} \frac{\exp\{-z |\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}{\exp\{-z |\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}. \quad (42)$$

$z$  darf nicht vernachlässigt werden, da sonst von vornherein eine unendliche Leitfähigkeit entstehen würde. Die Summation über die Zwischenzustände in den Matrixelementen der Resolvente  $R(z)$  [Formel (20)] können jetzt mit den zu (29) führenden Methoden durchgeführt werden. Berücksichtigt man ferner, daß für  $n \rightarrow 0$  die renormierte Streumatrix  $t$  durch die Streumatrix  $t$  eines freien Teilchens ersetzt werden darf, sowie die Invarianz gegenüber Zeitumkehr  $\langle \mathbf{k} | R(E) | \mathbf{k}' \rangle = \langle -\mathbf{k}' | R(E) | -\mathbf{k} \rangle$ , so erhält man folgende Ausdrücke für die „ $K$ “-Funktionen

$$K_{ij}^{++ \text{ diag}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}}^2(E) k_i k_j \quad (43 \text{ a})$$

$$\text{allgemeiner Term von } K_{ij}^{++ \text{ ndiag}} = \frac{1}{V^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} D_{\mathbf{k}}^2 D_{\mathbf{k}'}^2 k_i k_j' \left[ \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_l} \exp\{-i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\alpha_1}\} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_E^{\alpha_1 \alpha_2}) S_{kE}(\mathbf{R}_{\alpha_1} - \mathbf{R}_{\alpha_2}) \dots t(\mathbf{k}_E^{\alpha_{l-1} \alpha_l}, \mathbf{k}') \exp\{i \mathbf{k}' \mathbf{R}_{\alpha_l}\} \right]_{\text{irreduz.}} \quad (43 \text{ b})$$

$$\left[ \sum_{\beta_1 \neq \beta_2 \neq \dots \neq \beta_m} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\beta_1}\} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_E^{\beta_1 \beta_2}) S_{kE}(\mathbf{R}_{\beta_1} - \mathbf{R}_{\beta_2}) \dots t(\mathbf{k}_E^{\beta_{m-1} \beta_m}, \mathbf{k}') \exp\{-i \mathbf{k}' \mathbf{R}_{\beta_m}\} \right]_{\text{irreduz.}} \\ K_{ij}^{+- \text{ diag}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} D_{\mathbf{k}}(E) D_{\mathbf{k}}^*(E) k_i k_j; \quad (44 \text{ a})$$

$$\text{allgemeiner Term von } K_{ij}^{+- \text{ ndiag}} = \frac{1}{V^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} |D_{\mathbf{k}}|^2 |D_{\mathbf{k}'}|^2 k_i k_j' \left[ \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_l} \exp\{-i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\alpha_1}\} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_E^{\alpha_1 \alpha_2}) S_{kE}(\mathbf{R}_{\alpha_1} - \mathbf{R}_{\alpha_2}) \dots t(\mathbf{k}_E^{\alpha_{l-1} \alpha_l}, \mathbf{k}') \exp\{i \mathbf{k}' \mathbf{R}_{\alpha_l}\} \right]_{\text{irreduz.}} \quad (44 \text{ b})$$

$$\left[ \sum_{\beta_1 \neq \beta_2 \neq \dots \neq \beta_m} \exp\{i \mathbf{k} \mathbf{R}_{\beta_1}\} t^*(\mathbf{k}, \mathbf{k}_E^{\beta_1 \beta_2}) S_{kE}^*(\mathbf{R}_{\beta_1} - \mathbf{R}_{\beta_2}) \dots t^*(\mathbf{k}_E^{\beta_{m-1} \beta_m}, \mathbf{k}') \exp\{-i \mathbf{k}' \mathbf{R}_{\beta_m}\} \right]_{\text{irreduz.}}.$$

Der Term (44 b) beinhaltet im wesentlichen die Interferenz einer  $l$ -fach gestreuten Welle mit einer  $m$ -fach gestreuten Welle. Wir zeigen nun, daß diejenigen Terme aus (44 b), die die Interferenz einer Streuwelle

mit sich selbst darstellen (inkohärenter Anteil) und die von der Streuung an paarweise verschiedenen Störstellen herrühren, proportional  $1/\varkappa$  bzw.  $1/n$  sind. Hierzu nützen wir aus, daß  $|D_k(E)|^2$  bezüglich einer Integration über  $k$  im Limes  $n \rightarrow 0$  durch

$$|D_k(E)|^2 \xrightarrow{n \rightarrow 0} \frac{\pi m}{k_E \hbar^2 \varkappa} \delta(E - \varepsilon_k) \quad (45)$$

ersetzt werden kann<sup>6</sup>. Dies ist nur dann erlaubt, wenn der gesamte Integrand ( $|D_k(E)|^2$  ist proportional  $1/k^4$  für  $k \rightarrow \infty$ ) im Unendlichen hinreichend rasch verschwindet. Alle in (44 b) auftretenden Wellenvektoren liegen somit auf der gleichen Energieschale E. Ferner ist im Fall  $n \rightarrow 0$  von Vorteil, daß die Elimination der Vorwärtsstreuanteile (Beschränkung auf irreduzible Summanden) ohne Einfluß ist. Dies wurde an einigen Beispielen verifiziert. Man kann sich davon auch durch folgende anschauliche Überlegung überzeugen: Die von einer Störstelle in einer bestimmten Richtung  $\mathbf{k}$  gestreute Intensität ist proportional  $1/V$ ; da nun die Propagatoren  $S_k$  winkelunabhängig sind, existieren keine Vorzugsrichtungen, in denen die Intensität im Limes  $V \rightarrow \infty$  durch günstige Interferenz endlich werden könnte. Schließlich berücksichtigen wir, daß die Winkelabhängigkeit der Streumatrizen  $t(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  sich auf die  $n$ -Abhängigkeit der Ausdrücke (44 b) nicht auswirkt und deshalb beim Aufsuchen der im Limes  $n \rightarrow 0$  divergierenden Terme vernachlässigt werden kann. Die inkohärenten Interferenzterme, die durch  $\alpha_i = \beta_i$  gekennzeichnet sind, weisen nun folgende Störstellenabhängigkeit auf:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V} \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_l} |S_{kE}(\mathbf{R}_{\alpha_1} - \mathbf{R}_{\alpha_2})|^2 |S_{kE}(\mathbf{R}_{\alpha_2} - \mathbf{R}_{\alpha_3})|^2 \dots |S_{kE}(\mathbf{R}_{\alpha_{l-1}} - \mathbf{R}_{\alpha_l})|^2 \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \dots \neq \alpha_l} \left( -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{l-1} \frac{\exp\{-2\varkappa|\mathbf{R}_{\alpha_1} - \mathbf{R}_{\alpha_2}|\}}{|\mathbf{R}_{\alpha_1} - \mathbf{R}_{\alpha_2}|} \dots \frac{\exp\{-2\varkappa|\mathbf{R}_{\alpha_{l-1}} - \mathbf{R}_{\alpha_l}|\}}{|\mathbf{R}_{\alpha_{l-1}} - \mathbf{R}_{\alpha_l}|}. \end{aligned} \quad (46)$$

Hierin haben sich die imaginären Phasen  $i k_E |\mathbf{R}_{\alpha_i} - \mathbf{R}_{\alpha_{i+1}}|$  vollständig kompensiert. Aus der Summe (46) betrachten wir nun nur diejenigen Summanden, in denen die Störstellen  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_l$  paarweise verschieden sind und berechnen diese Untermenge durch Mittelung über die Lage jeder Störstelle gemäß der weiter oben angegebenen Vorschrift. Man erhält für (46) unter Vernachlässigung von Termen der Größenordnung  $1/V$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V} \sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_l \\ \text{paarw. versch.}}} \dots = \frac{N}{V} (N-1) \int \frac{d^3 \mathbf{R}_{\alpha_2}}{V} (N-2) \int \frac{d^3 \mathbf{R}_{\alpha_3}}{V} \dots (N-l) \int \frac{d^3 \mathbf{R}_{\alpha_l}}{V} \dots \\ &= \left( -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{l-1} \left( \frac{2\pi}{\varkappa} \right)^{l-1} n^l. \end{aligned} \quad (47)$$

Da  $\varkappa$  nach Formel (41) proportional  $n$  und die in den Termen (44 b) noch auszuführende Summation  $\sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} |D_{\mathbf{k}}|^2 |D_{\mathbf{k}'}|^2 \dots$  wegen (45) proportional  $1/\varkappa^2$  ist, divergieren die inkohärenten Interferenzterme mit paarweise verschiedenen Störstellen (im Limes  $n \rightarrow 0$ ) wie behauptet von der Ordnung  $1/n$ . Zur Diskussion der übrigen Terme aus (44 b) klassifizieren wir die Summen über  $\mathbf{R}_{\alpha_i}$  nach der Anzahl  $l$  der verschiedenen Störstellen, über die gemäß der Kohn-Luttinger-Mittelung unabhängig zu integrieren ist. In den kohärenten Termen werden im Gegensatz zu (46) nicht alle imaginären Phasen kompensiert. Bei der Integration über die  $l$  unabhängigen Störstellen treten dann ein oder mehr Koeffizienten  $\varkappa$  additiv neben  $k_E \approx k_z$  auf und führen zu Termen, die proportional  $(1/\varkappa)^{l-1}$  mit  $l' \leq l-1$  sind. Das bedeutet, daß die kohärenten Terme im Limes  $n \rightarrow 0$  endlich oder Null sind. Ebenfalls vernachlässigbar sind diejenigen inkohärenten Terme von (46), in denen nicht alle Störstellen paarweise verschieden sind. An Stelle von Integralen der Form  $\int d^3 \mathbf{R} e^{-\varkappa R}/R^2$  tritt hier mindestens ein Integral des Typs  $\int d^3 \mathbf{R} e^{-\varkappa R}/R^\nu$  mit  $\nu \geq 3$  auf, das im Limes  $\varkappa \rightarrow 0$  weniger singulär ist<sup>19</sup>.

Die zu  $1/n$  proportionalen Streuterme fassen wir in der „vierstelligen“ Funktion  $S(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$  zusammen, in der die Summationen über die Zwischenzustände und über die Störstellen wieder rückgängig

<sup>19</sup> Die untere Grenze von  $R$  ist ungleich Null, da  $R$  nach Herkunft den Abstand zweier verschiedener Störstellen bedeutet.

gemacht worden sind

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) &= \sum_{[\alpha_i \text{ paarw. versch.}]} \langle t_{\alpha_1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) t_{\alpha_1}^*(\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) \\ &\quad + \sum_{\mathbf{k}_5, \mathbf{k}_6} \frac{1}{V^2} t_{\alpha_1}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_5) D_{\mathbf{k}_5}(E) t_{\alpha_2}(\mathbf{k}_5, \mathbf{k}_2) t_{\alpha_2}^*(\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_6) D_{\mathbf{k}_6}^*(E) t_{\alpha_2}^*(\mathbf{k}_6, \mathbf{k}_4) + \dots \rangle. \end{aligned} \quad (48)$$

Es gilt dann

$$K_{ij}^{+ \text{ndiag}} \stackrel{n \rightarrow 0}{=} \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_i k_j' |D_{\mathbf{k}}(E)|^2 |D_{\mathbf{k}'}(E)|^2 S(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{k}, \mathbf{k}') + O(1). \quad (49)$$

Die Terme (43 b) aus  $K_{ij}^{+ \text{ndiag}}$  sind im Limes  $n \rightarrow 0$  konvergent und deshalb vernachlässigbar. Dies folgt sofort aus der Tatsache, daß  $\int d^3k D_k^2$  im Limes  $n \rightarrow 0$  endlich ist, im Gegensatz zu  $\int d^3k |D_k|^2$  [vgl. (45)]. Es sind jetzt noch die Diagonalterme  $K_{ij}^{+ \text{diag}}$  und  $K_{ij}^{- \text{diag}}$  zu untersuchen, die nach (39) in folgender Form zu  $\sigma_{ij}(E)$  beitragen:

$$\text{Realt } K_{ij}^{+ \text{diag}} - K_{ij}^{- \text{diag}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} k_i k_j (\text{Realt } D_{\mathbf{k}}^2 - |D_{\mathbf{k}}|^2). \quad (50)$$

Da für  $k \rightarrow \infty$  [ $\text{Realt } D_{\mathbf{k}}^2 - |D_{\mathbf{k}}|^2 \sim 1/k^6$ ] ist, stammt im Limes  $\varepsilon \rightarrow 0$  der einzige singuläre Bestandteil aus der Umgebung  $k \approx k_E$  des Terms  $|D_{\mathbf{k}}|^2$ . Der Ausdruck (50) darf deshalb durch  $-\sum_{\mathbf{k}} k_i k_j |D_{\mathbf{k}}|^2$  ersetzt werden, wobei  $|D_{\mathbf{k}}|^2$  durch (45) darzustellen ist. Der Diagonalteil liefert also einen weiteren „ $1/n$ “-Term, so daß gilt:

$$\sigma_{ij}(E) \stackrel{n \rightarrow 0}{=} \frac{\hbar^3}{\pi} \frac{e^2}{m^2} \left[ \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} k_i k_j |D_{\mathbf{k}}|^2 + \frac{1}{V^3} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} k_i k_j' |D_{\mathbf{k}}|^2 |D_{\mathbf{k}'}|^2 S(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{k}, \mathbf{k}') + O(1) \right] \quad (51)$$

Um zur Boltzmann-Gleichung zu kommen, müssen wir den Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeits-tensor  $\sigma_{ij}(E)$  und der sogen. Verteilungsfunktion  $\Phi_j$  herstellen. Es gilt<sup>20</sup>

$$\sigma_{ij} = - \frac{2 \hbar e^2}{m (2 \pi)^3} \int d^3\mathbf{k} k_i \Phi_j(\mathbf{k}) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}}, \quad (52)$$

wobei  $f$  die Fermi-Verteilung darstellt. Eine Umformung ergibt

$$\sigma_{ij} = - \frac{2 \hbar e^2}{m (2 \pi)^3} \int_0^\infty dE \frac{\partial f}{\partial E} \int d^3\mathbf{k} k_i \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \Phi_j(\mathbf{k}). \quad (53)$$

Vergleicht man den Ausdruck (53) mit (51) und berücksichtigt die Definition (37) für  $\sigma_{ij}(E)$ , so erhält man

$$\delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \Phi_j(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2 \pi m} |D_{\mathbf{k}}(E)|^2 \left\langle k_j + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{V} |D_{\mathbf{k}'}(E)|^2 k_j' S(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{k}, \mathbf{k}') \right\rangle. \quad (54)$$

Wir zeigen, daß die durch (54) gegebene Verteilungsfunktion der linearisierten Boltzmann-Gleichung in der Form<sup>21</sup>

$$\mathcal{L}(\Phi_j(\mathbf{k})) = \frac{\hbar}{m} k_j \quad \text{mit} \quad \mathcal{L}(\Phi_j(\mathbf{k})) = \sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\Phi_j(\mathbf{k}) - \Phi_j(\mathbf{k}')) \quad (55)$$

genügt, wobei  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  eine geeignete Übergangswahrscheinlichkeit ist. Hierzu gehen wir von der zu (48) angegebenen unendlichen Reihe für  $S(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2; \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$  aus und führen in den einzelnen Termen die Kohn-Luttinger-Mittelung über die Lagen der Störstellen durch, wobei die Relation (24) verwendet wird. Man erhält, wenn Terme von der Größenordnung  $1/V$  [s. (47)] vernachlässigt werden,

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; \mathbf{k}, \mathbf{k}') = S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = n |t(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 + \sum_{\mathbf{k}_1} \frac{1}{V} n |t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1)|^2 |D_{\mathbf{k}_1}(E)|^2 n |t(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}')|^2 + \dots . \quad (56)$$

<sup>20</sup> A. H. WILSON, The Theory of Metals, University Press, Cambridge 1954.

<sup>21</sup> H. BROSS, J. Chem. Solids 4, 3, 661 [1958].

Definiert man den „Vertexteil“  $\tilde{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = n |t(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2$ , so ist die Reihe (56) folgender Integralgleichung äquivalent

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \tilde{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + \sum_{\mathbf{k}_1} \tilde{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_1) |D_{\mathbf{k}_1}(E)|^2 S(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'). \quad (57)$$

Infolge der Mittelung über die Lagen der Störstellen, die zur Herleitung der Boltzmann-Gleichung notwendig ist, ist in der Funktion  $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  die Information über die Ortskonfiguration der Störstellen verloren gegangen. Zur Herleitung der Boltzmann-Gleichung multiplizieren wir nun Gl. (54) mit  $\tilde{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  und summieren über  $\mathbf{k}'$ . Wenn man die rechte Seite der Gleichung mittels der Integralgleichung (57) vereinfacht, so erhält man

$$\begin{aligned} a) \quad & \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{V} \tilde{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \Phi_j(\mathbf{k}') = \frac{\hbar^2}{2 \pi m} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{V} |D_{\mathbf{k}'}(E)|^2 k'_j S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \\ b) \quad & = \frac{\delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}})}{|D_{\mathbf{k}}(E)|^2} \Phi_j(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2}{2 \pi m} k_j. \end{aligned} \quad (58)$$

$|D_{\mathbf{k}}(E)|^2$  ist für kleine Störstellendichte  $n$  durch (45) zu ersetzen. Da beide in (58)b auftretenden Delta-Funktionen durch denselben Limes-Prozeß entstanden gedacht werden können, dürfen sie gegeneinander gekürzt werden. Setzt man für  $\varkappa$  den Wert aus (41) ein und definiert die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{V} \tilde{W}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}'}), \text{ so ergibt sich}$$

$$\sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \Phi_j(\mathbf{k}') = \frac{n \hbar k_E}{m} \Sigma(\mathbf{k}_E) \Phi_j(\mathbf{k}) - \frac{\hbar}{m} k_j. \quad (59)$$

Wegen

$$\sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k}' |t(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2 \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) = n \frac{\hbar}{m} \Sigma(\mathbf{k}_E) \quad (60)$$

erhält man schließlich

$$\sum_{\mathbf{k}'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\Phi_j(\mathbf{k}) - \Phi_j(\mathbf{k}')) = \frac{\hbar}{m} k_j. \quad (61)$$

Das ist genau die Boltzmann-Gleichung mit einer Übergangswahrscheinlichkeit, die aus dem exakten Streuquerschnitt einer Störstelle resultiert.

Herrn Professor Dr. H. BROSS möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die fördernden Diskussionen herzlich danken.

## Anhang

Zuerst berechnen wir den Term der Zweifachstreuung

$$\frac{1}{V} \sum'_{p \neq p'} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_z^{pp'}) t(\mathbf{k}_z^{pp'}, \mathbf{k}) \exp\{-i \mathbf{k}(\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'})\} \left( -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\exp\{i k_z |\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|\}}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}|} \right). \quad (1)$$

Die Störstellensummation führen wir zunächst ohne Beschränkung durch unter Verwendung der Kohn-Luttinger-Mittelung

$$\sum_{p \neq p'} \rightarrow n^2 \int d^3 \mathbf{R}_p \int d^3 \mathbf{R}_{p'} \stackrel{V \rightarrow \infty}{=} n^2 \int d^3 \mathbf{R}_p \int d^3 (\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_{p'}). \quad (2)$$

Man erhält

$$n^2 \int d\Omega_{\mathbf{R}} R^2 dR t(\mathbf{k}, \mathbf{k}_z^R) t(\mathbf{k}_z^R, \mathbf{k}) \exp\{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\} \frac{e^{ik_z R}}{R} \left( -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \right). \quad (3)$$

Wir setzen  $k_z = k_z^R$  und benutzen die Näherung  $k_z^R R \gg 1$ . Den Winkel zwischen  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{R}$  bezeichnen wir mit  $\vartheta$ . Durch fortgesetzte partielle Integration nach der Variablen  $\cos \vartheta$  kann man eine Potenzreihe nach

Potenzen  $1/k_z R$  erzeugen<sup>22</sup>

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} d \cos \vartheta \exp\{i k_z R \cos \vartheta\} F(\vartheta, \varphi, R) &= \int_{-1}^{+1} d \cos \vartheta F(\vartheta, \varphi, R) \frac{1}{i k_z R} \frac{d}{d \cos \vartheta} \exp\{i k_z R \cos \vartheta\} \\ &= F(\vartheta, \varphi, R) \frac{1}{i k_z R} \exp\{i k_z R \cos \vartheta\} \Big|_{\vartheta=\pi}^{\vartheta=0} + O\left(\frac{1}{(k_z R)^2}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Mit dieser Methode erhält man für (3) in erster Näherung

$$\begin{aligned} 2 \pi n^2 \int_0^\infty dR \frac{1}{i k_z} &\left[ t\left(\mathbf{k}, k_z \frac{\mathbf{k}}{k}\right) t\left(k_z \frac{\mathbf{k}}{k}, \mathbf{k}\right) \exp\{-i R(k - k_z)\} \right. \\ &\left. - t\left(\mathbf{k}, -k_z \frac{\mathbf{k}}{k}\right) t\left(-k_z \frac{\mathbf{k}}{k}, \mathbf{k}\right) \exp\{i R(k + k_z)\} \right] \left(-\frac{1}{4} \frac{2m}{\hbar^2}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

Wir setzen nun  $k = k_z$  und unterdrücken den ersten Term, der Vorwärtsstreuung beschreibt. Es ergibt sich

$$-\frac{n^2}{4} t^2(\mathbf{k}_z, -\mathbf{k}_z) \frac{1}{\zeta}. \quad (6)$$

Der Dreifachstreuterm (29)b lautet unter Verwendung von (2)

$$n^2 \left(-\frac{1}{4} \frac{2m}{\hbar^2}\right)^2 t(\mathbf{k}_z, -\mathbf{k}_z) \int d\Omega_R R^2 dR t(\mathbf{k}, -\mathbf{k}_z^R) t(\mathbf{k}_z^R, \mathbf{k}) \cdot e^{2ik_z R} / R^2. \quad (7)$$

Setzt man wieder  $k_z = k = k_z$  und benutzt  $-\frac{1}{4} \frac{2m}{\hbar^2} t(\mathbf{k}, \mathbf{k}^R) = f(\vartheta) = \sum f_l P_l(\cos \vartheta)$ , so erhält man

$$-n^2 \frac{2\pi}{i k_z} t(\mathbf{k}_z, -\mathbf{k}_z) \sum_{l=0}^{\infty} f_l^2(\zeta) (-1)^l \frac{1}{2l+1}. \quad (8)$$

Die Störstellenpaare, die zur Vorwärtsstreuung Anlaß geben, bilden beim Term (7) Nullmengen und bedürfen deshalb keiner Sonderbehandlung.

<sup>22</sup> W. KOHN u. S. H. VOSKO, Phys. Rev. **119**, 912 [1960].